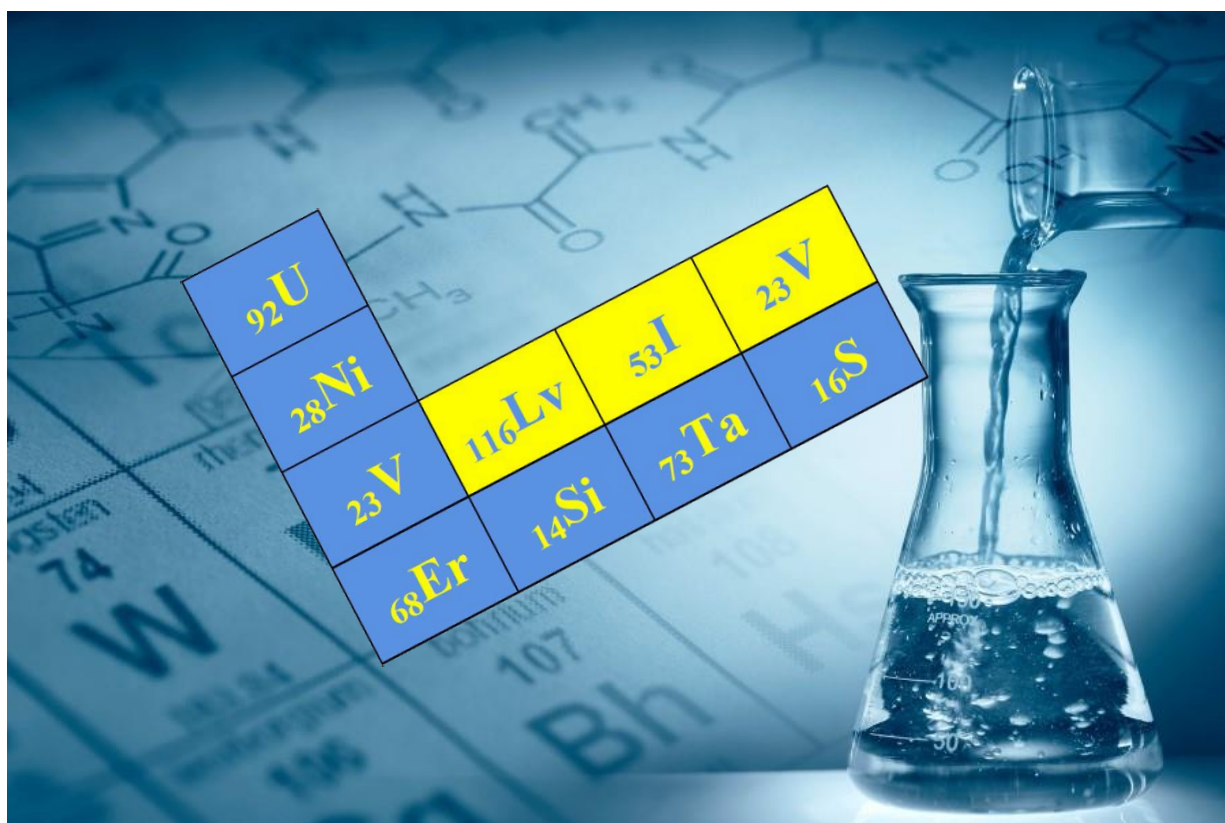


ХVІІІ НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2021»

присвячена 360-річчю Львівського Університету



Львівська
міська
рада



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ІМЕНІ ШЕВЧЕНКА
ХІМІЧНА КОМІСІЯ
ЛЬВІВСЬКЕ КОНФЕРЕНЦІЙНЕ БЮРО



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ХVІІІ НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
«ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2021»

присвячена 360-річчю Львівського Університету

31 травня – 2 червня 2021 року

ЛЬВІВ – 2021

Збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021 року – Львів: Видавництво від А до Я, 2021. – 260 с.

В збірнику опубліковані матеріали фундаментальних і прикладних наукових досліджень в галузі неорганічної, аналітичної, органічної, біоорганічної, медичної, фізичної хімії, хімії довкілля, хімічної технології, хімічного матеріалознавства та наноструктурованих систем.

За зміст тез відповідальність несуть автори.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СЕКЦІЙ:

П – пленарні доповіді;

У – усні доповіді;

О – органічна, біоорганічна та медична хімія;

Ф – фізична хімія;

М – хімічне матеріалознавство та наноструктуровані системи;

Н – неорганічна хімія;

А – аналітична хімія;

Д – хімія довкілля;

Т – хімічна технологія.

З – заочна участь

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Гладишевський Р.Є. – проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка, співголова оргкомітету;
Дмитрів Г.С. – декан хімічного факультету, співголова оргкомітету;
Мартяк Р.Л. – заступник декана хімічного факультету, секретар оргкомітету;
Зелінська О.Я. – заступник декана хімічного факультету;
Дубенська Л.О. – завідувач кафедри аналітичної хімії;
Обушак М.Д. – завідувач кафедри органічної хімії;
Решетняк О.В. – завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Яремко З.М. – завідувач кафедри безпеки життєдіяльності;
Дутка В.С. – професор кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Каличак Я.М. – професор кафедри аналітичної хімії;
Котур Б.Я. – професор кафедри неорганічної хімії;
Матійчук В.С. – професор кафедри органічної хімії;
Миськів М.Г. – професор кафедри неорганічної хімії;
Павлюк В.В. – професор кафедри неорганічної хімії;
Аксіментьєва О.І. – головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Бабіжецький В.С. – провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;
Походило Н.Т. – провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії;
Сливка Ю.І. – провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;
Бойчишин Л.М. – доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Герцик О.М. – доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Жак О.В. – доцент кафедри аналітичної хімії;
Ковалишин Я.С. – доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Ковбуз М.О. – старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Марчук І.Є. – старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Багдай С.Р. – завідувач лабораторії кафедри аналітичної хімії;
Ничипорук Г.П. – завідувач обчислювальної лабораторії кафедри неорганічної хімії;
Бодаковська Ю.В. – інженер кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Хрущук Х.І. – аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Лопачак М.М. – голова Наукового товариства студентів, аспірантів, докторантів та молодих вчених хімічного факультету.

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ TiM_2 , $M = Al, Sb$

**Василь Кордан, Олена Жишківич, Тетяна Федак,
Іван Тарасюк, Оксана Зелінська, Володимир Павлюк**

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua*

Інтерметалічні сполуки з p -елементами III-V груп демонструють унікальні електротранспортні та електрохімічні властивості, тому користуються популярністю при синтезі та розробці нових матеріалів.

Синтез сплавів у подвійних системах $Ti-\{Al, Sb\}$ проводили методом електродугового сплавлення пресованої шихти металів з подальшим гомогенізаційним відпалом у вакуумованих кварцових ампулах при 400 °С. Морфологію поверхні електродів вивчили з використанням електронних мікроскопів Tescan VEGA3 LMU та РЕММА-102-02. Склад зразків встановлювали рентгенографічно та за допомогою рентгенфлуоресцентної та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Електрохімічний синтез Li -вмісних фаз та дослідження характеристик досліджуваних сплавів на основі $TiAl_2$ (СТ $HfGa_2$, ПГ $I4_1/amd$) і $TiSb_2$ (СТ $CuAl_2$, ПГ $I4/mcm$) як електродів проводили у прототипі хімічного джерела електричної енергії ("Swagelok-cell", гальваностатичні умови за густини струму 0,5 mA/cm^2).

Зміна параметрів елементарної комірки для $TiAl_2$ та Li -вмісного твердого розчину: $a = 3,9736(4) \rightarrow 3,992(2) \text{ \AA}$, $c = 24,270(4) \rightarrow 24,36(2) \text{ \AA}$, $V = 383,21(8) \rightarrow 388,5(4) \text{ \AA}^3$. Збільшення параметрів комірки узгоджується з включенням атомів Li у структуру, а також частковим заміщенням атомів Al ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$) на Li ($r_{Li} = 1,52 \text{ \AA}$). Утворення твердого розчину $Li_{x+y}TiSb_{2-y}$ характеризується зменшенням параметрів комірки: $a = 6,6583(4) \rightarrow 6,631(1) \text{ \AA}$, $c = 5,8071(7) \rightarrow 5,778(2) \text{ \AA}$, $V = 257,10(4) \rightarrow 254,1(1) \text{ \AA}^3$. Для Sb -вмісного інтерметаліда ($r_{Sb} = 1,59 \text{ \AA}$) процес заміщення відбувається активніше, ніж включення, тому навіть при включенні деякої кількості атомів Li у структуру спостерігається зменшення параметрів комірки.

Заряд/розрядні криві під час електрохімічного літування об'ємних електродів мають подібний характер (наприклад, наявність двох і більше плато). Починаючи з 10-го циклу поверхня електрода покривається продуктами побічних реакцій на основі електролізу, а також глибокими тріщинами. Після 25-ти циклів електроди характеризуються однорідною пористою поверхнею. Зі збільшенням пористості зростає здатність до інтеркаляції літію в об'єм електрода. Рентгенофазовий аналіз показав утворення бінарних фаз літію з p -елементами. Електрохімічні процеси для інтерметалідів $TiAl_2$ та $TiSb_2$ включають послідовні стадії включення Li у структуру та подальше часткове заміщення атомів Al чи Sb на Li .

Робота виконана у рамках проекту 0121U107937.

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ РЕАКЦІЇ, ЩО ПЕРЕМІКАЮТЬСЯ

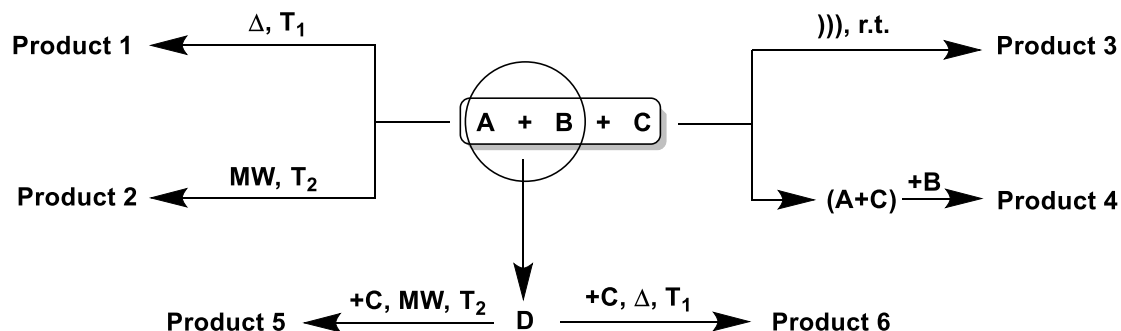
Валентин Чебанов^{1,2}, Сергій Десенко¹

¹ ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, пр. Науки 60

² Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи 4
e-mail: chebanov@isc.kh.ua

Хімія молекулярного різноманіття (Diversity-Oriented Synthesis, DOS) є одним з сучасних напрямів органічної хімії, який стрімко розвивається і сфокусований на створенні нових синтетичних стратегій і підходів, а також на вирішенні медично- та фармацевтично-орієнтованих задач, одержанні бібліотек структурно складних сполук для подальшого скринінгу їх властивостей. Серед існуючих методів органічного синтезу, багатокомпонентні реакції є такими, що повністю відповідають принципам DOS і дозволяють легко створювати молекулярне різноманіття за рахунок варіювання молекулярного скелету, замісників та стереохімії. Зручним інструментом DOS є розроблена нами стратегія хемокерованих багатокомпонентних гетероциклізацій [1].

В даній доповіді ми представляємо наші основні результати, які стосуються використання зазначеної стратегії для керування хемо- і регіоселективністю багатокомпонентних реакцій, що перемикаються, на основі взаємодії метиленактивних сполук, карбонільних сполук та аміноазолів. Показані основні принципи, на яких базується стратегія, переваги використання неklasичних методів активації (мікрохвильове випромінювання та ультразвук), а також дані приклади її застосування для широко спектру гетероциклізацій.



[1] Деякі глави монографій і огляди: (a) Chebanov V.A., Gura K.A., Desenko S.M. in book: *Topics Heterocyclic Chemistry*, Springer, **2010**, 23, 41–84; (b) Chebanov V.A., Desenko S.M. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2012**, 48, 566 – 583; (c) Sedash Yu.V., Gorobets N.Yu., Chebanov V.A., Konovalova I.S., Shishkin O.V., Desenko S.M. *RSC Advances*, **2012**, 2, 6719 – 6728; (d) Sakhno Ya.I., Murlykina M.V., Morozova A.D., Kozyryev A.V., Chebanov V.A. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, **2015**, 3 (2), 1-20; (e) Tkachenko V.V., Chebanov V.A. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2016**, 52, 11, 866-886; (f) Murlykina M.V., Morozova A.D., Zviagin I.M., Sakhno Ya.I., Desenko S.M., Chebanov V.A. *Frontiers in Chemistry*, **2018**, 6, article 527; (g) Chebanov V.A., Desenko S.M., Lipson V.V., Gorobets N.Yu. in book: *Multicomponent Reactions towards Heterocycles. Concepts and Applications*, Wiley-VCH, **2021**, (accepted)

ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК ТИПУ $A_3B_2X_9$, ТА $A_2B_1V_2X_6$ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Ігор Барчій, Оксана Зубака, Іванна Стерчо, Олександр Кохан,
Артем Погодін, Євген Переш, Анатолій Федорчук**

¹Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, 88000 Ужгород, Україна

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені

С.З. Гжицького, вул. Пекарська 50, 79010 Львів, Україна

e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Одним із основних методів генерації сонячної енергії є використання фотогальванічних або сонячних елементів. В якості потенційних сполук для фотоелектроніки запропоновано використовувати К-, Cs-, Rb-вмісні галогені дні перовскіти типу $A_3B_2X_9$, подвійні перовскіти типу $A_2B_1V_2X_6$, та вакантно-упорядковані перовскіти типу A_2BX_6 (де А–К, Rb, Cs, В–Sb, Bi, Te, X–Br, I).

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, МСА) із залученням математичного моделювання вивчено фазові рівноваги у взаємних системах $K_2TeI_6 + Rb_2TeBr_6 \leftrightarrow K_2TeBr_6 + Rb_2TeI_6$ (1), $Cs_3Sb_2Br_9 - Cs_2TeI_6 \leftrightarrow Cs_3Sb_2I_9 - Cs_2TeBr_6$ (2) з гетеровалентними катіон-катіонним $K \rightarrow Rb$, аніон-аніонним $Br \rightarrow I$ та ізовалентним $Sb \rightarrow Te$ заміщеннями. У взаємній системі 1 квазібінарним перерізом є система евтектичного типу $K_2TeBr_6 - Rb_2TeI_6$ з утворенням граничних твердих розчинів. Завдяки утворенню неперервних рядів твердих розчинів у системі $Cs_2TeBr_6 - Cs_2TeI_6$ взаємна система 2 веде себе як квазіпотрійна $Cs_3Sb_2Br_9 - Cs_3Sb_2I_9 - Cs_2TeBr_6 - xI_x$ (відбувається новаріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \beta' + \gamma$, температура 737 К, склад 26 мол.% $Cs_3Sb_2Br_9$, 32 мол.% $Cs_3Sb_2I_9$, 19 мол.% Cs_2TeBr_6 , мол.% Cs_2TeI_6).

У межах ідеалізованої моделі твердих сфер (правило Гольдшмідта) дано оцінку кристалографічної стійкості сполук $K_2TeBr_6(I_6)$, $Rb_2TeBr_6(I_6)$, $Cs_3Sb_2Br_9(I_9)$ та $Cs_2TeBr_6(I_6)$ з перовскітною структурою. З використанням кількісних критеріїв Воздвиженського показано на можливість утворення протяжних областей граничних твердих розчинів на основі перовскітних сполук, що дозволяє цілеспрямовано одержувати матеріали із наперед заданими оптичними властивостями.

З позицій ТКП та МО розглянуто будову комплексних октаедричних іонів $[SbX_6]^{3-}$, $[TeX_6]^{2-}$ (X – галоген), які характеризується sp^3d^2 гібридизацією електронних орбіталей центрального атома. Іон Te^{4+} з більш високим ступенем окиснення ніж Sb^{3+} за рахунок більшої різниці зарядів та меншого за розміром (радіуси іонів в кристалах $r_{iон} Te^{4+} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{iон} Sb^{3+} = 0.60 \text{ \AA}$) утворює менш віддалені до атомів галогену d -орбітали, тому зв'язки $Te-X$ іону $[TeX_6]^{2-}$ більш щільні по відношенню до $Sb-X$ іону $[SbX_6]^{3-}$.

Ab initio квантово-хімічні розрахунки електронної структури з використання метода теорії функціоналу густини (DFT) показали, що всі досліджувані сполуки (окрім $Cs_3Sb_2Br_9$) відносяться до непрямозонних напівпровідників з шириною забороненої зони $E_g = 2.39 \text{ eV}$ (K_2TeBr_6), $E_g = 1.74 \text{ eV}$ (K_2TeI_6), $E_g = 2.07 \text{ eV}$ (Rb_2TeBr_6), $E_g = 1.72 \text{ eV}$ (Rb_2TeI_6), $E_g = 2.24 \text{ eV}$ (Cs_2TeBr_6), $E_g = 1.43 \text{ eV}$ (Cs_2TeI_6), $E_g = 2.18 \text{ eV}$ ($Cs_3Sb_2Br_9$), $E_g = 1.87 \text{ eV}$ ($Cs_3Sb_2I_9$) та $E_g = 1.35 \text{ eV}$ (TP $Cs_2TeBr_3I_3$). Оптична заборонена зона (E_g) для сполук типу A_2TeX_6 формується переходами $Br 4p$ ($I 5p$) \rightarrow $Te 5p$ або $Te 5s \rightarrow Te 5p$, для сполук типу $A_3Sb_2X_9$ $Br 4p \rightarrow Sb 5p$ та $I 5p \rightarrow Sb 5p$ (або $Sb 5s \rightarrow Sb 5p$). За результатами дослідження RF-спектрів Cs-вмісних перовскітних сполук встановлено, що максимальне співвідношення між інтенсивностями спектрів випромінювання та поглинання I_{rad}/I_{ab} складає 3.61 для $Cs_3Sb_2Br_9$ та 3.31 для $Cs_3Sb_2I_9$, що вказує на перспективу їх використання в якості функціональних матеріалів для елементів сонячних панелей.

РЕАКЦІЇ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ У СИНТЕЗІ НОВИХ БОРООРГАНІЧНИХ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ

Олександр Гришук, Олександр Ляшук, Євген Юров,
Олександр Демчук, Олександр Григоренко

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60, 01601 Київ, Україна

² ТОВ НВП «Єнамін», вул. Червоноткацька, 78, 02094 Київ, Україна
e-mail: gregor@univ.kiev.ua

Боронові кислоти та їх похідні останнім часом стали одними з найбільш популярних будівельних блоків в органічному синтезі та медичній хімії. Це пов'язано з їх визначним місцем в утворенні зв'язків Карбон – Карбон та Карбон – гетероатом за такими вже добре відомими перетвореннями, як реакції Сузуки, Чена-Лемата радикального «фоторедокс»-сполучення. Втім, згадані методи переважно відпрацьовані для ароматичних та ненасичених бороорганічних похідних, у той час як насичені відповідники останніх почали активно досліджуватися лише в останні роки. При цьому невеликі циклічні sp^3 -збагачені обмежені будівельні блоки є перспективними для створення лікарських засобів в рамках концепції лідер-орієнтованого синтезу. З огляду на це, боронові похідні (в першу чергу естери боронових кислот та трифлуороборати) на основі насичених карбо-та гетероциклічних систем є особливо привабливими.

Одним з найпотужніших інструментів для побудови насичених карбо-та гетероциклів є реакції циклоприєднання. Введення у перетворення такого типу алкенілборонових похідних може бути перспективним методом синтезу циклічних бороорганічних сполук – похідних перелічених циклічних систем. На сьогодні добре вивченими у даному класі є реакції [4+2] циклоприєднання (Дільса – Альдера), а також [2+1] циклоприєднання за участі найпростіших синтетичних еквівалентів карбену [1]. У доповіді будуть представлені наукові результати групи авторів щодо синтезу боровмісних похідних циклопропану, циклобутану та піролідину за реакціями [2+1], [2+2] та [3+2] циклоприєднання, відповідно [2–4].

- [1] Grygorenko, O. O. et al. *Synthesis* **2020**, 52, 2761–2780
- [2] Hryshchuk, O. V. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5428–5439
- [3] Hryshchuk, O. V. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 15, 2217–2224
- [4] Demchuk, O.P. et al. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 5927–5940

УСНІ ДОПОВІДІ

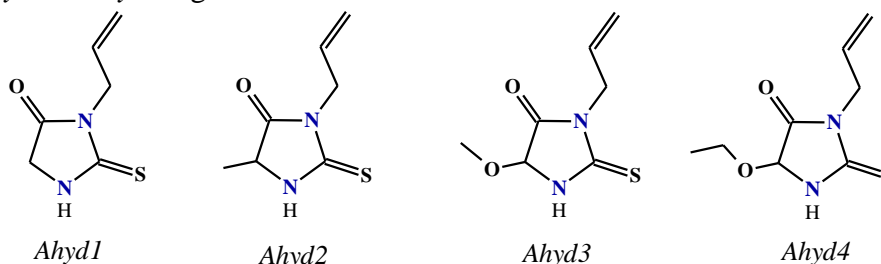
THE COORDINATION BEHAVIOURS OF ALLYL DERIVATIVES OF 2-THIOHYDANTOINS REGARDING TO COPPER(I) AND SILVER(I)

Yurii Slyvka¹, Andrii Fedorchuk², Marian Mys'kiv¹

¹*Department of Inorganic Chemistry,
Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences,
Radzikowskiego 152, PL-31342 Krakow, Poland
e-mail: yurii.slyvka@lnu.edu.ua*

2-Thioxoimidazolidin-4-one (namely 2-thiohydantoin) derivatives possess valuable pharmaceutical properties such as anticarcinogenic, antimutagenic, antimicrobial, anticonvulsant etc. Despite the huge advances in synthesis and possible application of 2-thiohydantoin derivatives, the data concerning their use as ligands in coordination compounds still remains quite limited and only two metal-olefin π -compounds with pseudothiohydantoin derivatives were known in literature. In order to examine coordinating behavior of N-allylic substituted thiohydantoins regarding to Cu(I) & Ag(I), from viewpoint of crystal engineering, we synthesized and structurally characterized a number of complexes based on *Ahyd1* – *Ahyd4* ligands:



Crystals of the most copper(I) π -coordination compounds were obtained by means of alternating current electrochemical technique starting from alcohol (or acetonitrile) solutions of copper(II) salts and ligand *Ahyd*. According to the single-crystal X-ray studies crystallographically independent *Ahyd1* molecules in the structures of copper(I) arylsulfonate π -complexes $[\text{Cu}_2(\text{Hath})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2$ & $[\text{Cu}_2(\text{Hath})_4](p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are attached to the metal ion in different mode: one of them possesses a bidentate chelate function and is coordinated to Cu(I) ion by the exocyclic S atom and by the C=C bond of the allyl group, while the other one is bind to copper(I) through S atom only. Unexpected oxidative C-H alcohol functionalization of *Ahyd1* to *Ahyd3* & *Ahyd4* during electrochemically assisted CuCl π -complex formation with Fe(III)/Cu(0) source of Cu(I) was observed. Derived in such a way π -complexes with *Ahyd3* & *Ahyd4* are built in a form of dimeric $[\text{Cu}_2(\text{Ahyd})_2\text{Cl}_2]$ fragments in which both *R*- and *S*- isomers of the ligand are presented. In the last compounds, Cu(I) ions have a trigonal-pyramidal coordination formed with two bridge Cl atoms and two coordination sites of ligand molecules, namely thiogroup S atom and C=C double bond of the allyl group. Crystalline silver(I) coordination compounds have been obtained using silver(I) salts and the organic ligand *Ahyd1* or *Ahyd2* [1]. Three independent Ag(I) atoms in $[\text{Ag}_2(\text{Ahyd1})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2] \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ crystal adopt exclusively different coordination environment: tetragonal pyramidal, seesaw and distorted tetrahedral. In crystal of $[\text{Ag}_2(\text{Ahyd1})(\text{Ahyd1-H})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ with partially deprotonated *Ahyd* ligand metal ions coordination polyhedra are characterized by seesaw and distorted tetrahedral arrangements. Thiohydantoin molecules in these structures are attached to Ag(I) only through S-atom.

1. A.A. Fedorchuk, Yu.I. Slyvka, V. Kinzhybalov, T. Lis, M.G. Mys'kiv, *Inorg. Chim. Acta.* 484 (2019) 79–86.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У АГРОПРОДУКЦІЇ

Кирило Цимбалюк¹, Ольга Снурнікова¹, Костянтин Мельник¹, Євген Фадєєв¹, Алла Єгорова², Валерій Антонович²

¹Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, 65009
Одеса, Україна,

²Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога,
86, 65080 Одеса, Україна,
e-mail: kiorgg@yahoo.com

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) відносяться до стійких органічних забрудників («*Persistent organic pollutants, POPs*»), які здатні накопичуватися у навколишньому середовищі та, завдяки високій розчинності у ліпідах, включатися до харчових ланцюжків. Зокрема, сільськогосподарські культури з високим вмістом жиру (наприклад, насіння соняшнику, рапс, соя, кукурудза) здатні до біоаккумуляції ПАВ з ґрунтів. Оскільки більшість ПАВ виявляють канцерогенну, мутагенну, гепатотоксичну, тератогенну та біостимуляторну дію на організм, їх допустимий вміст регулюється як у самих культурах, так і продуктах їх переробки (олії, жмихи, шроти). Оскільки, значна частка валового внутрішнього продукту в Україні припадає на вирощування, переробку та експорт агропродукції як сировини для виробництва кормів та продуктів харчування, розробка методів контролю показників безпеки, зокрема вмісту ПАВ, є актуальним завданням.

Екстракцію ПАВ з агропродукції для кількісного аналізу проводили в апараті Сокслета. Встановлено, що використання бінарних сумішей «гексан-дихлорметан» в якості екстрагенту дозволяє досягти прийнятних коефіцієнтів повернення як для «легких» (до трьох бензольних кілець), так і «важких» ПАВ. При цьому оптимальний час екстракції ПАВ складає 6 годин для зразків ріпаку, соняшнику та льону і 8 годин для кукурудзи та сої.

В даному дослідженні очистку екстрактів проводили методом колонкової рідинної хроматографії з використанням сорбенту – оксиду алюмінію, який містить 5 мас.% води. Даний сорбент є ефективним для очищення проб агропродукції від коекстрактивних сполук матриці, переважну частину яких складають ліпіди, фосфоліпіди, жирні кислоти, фітостерини, пігменти та інші ліпофільні сполуки. Об'єм аліквоти екстракту, що відбирається для очищення визначений експериментально для досліджуваних проб агропродукції, виходячи з ємності хроматографічної колонки.

Інжекція в PTV-режимі є ефективною при інжектванні ПАВ, оскільки температурна програма інжектора зменшує втрати від випаровування більш низькокиплячих сполук та розклад висококиплячих аналітів, а також поліпшує фокусування на вході аналітичної колонки. Встановлено, що початкова температура інжектору є суттєвою для аналітичної чутливості при визначенні «легких» ПАВ з двома та трьома кільцями.

Градувальні залежності є лінійними в діапазоні концентрацій 0.5-100 нг/мл, що відповідає межах кількісного визначення індивідуальних ПАВ від 0.371 до 0.842 мкг/кг для різних культур. При цьому, результати хромато-мас-спектрометричних вимірювань вказують на відсутність суттєвих «матричних ефектів» при аналізі зразків агропродукції з застосуванням запропонованої комбінації підготовки зразків та аналізу методом PTV-GC-MS.

ПОСТСИНТЕЗОВА ОБРОБКА НАНОЧАСТИНОК AgInS₂
Юрій Халавка,¹ Наталія Доскалюк,¹ Юрій Баб'юк,¹ Олександра Пиптюк,¹
Андрій Готинчан,¹ Окрепка Галина,^{1,2} Анастасія Сачко,³
Оксана Попадинець,⁴ Василь Перцович⁴

*1. Кафедра загальної хімії та хімічного матеріалознавства,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58002 Чернівці, Україна
e-mail: u.khalavka@chnu.edu.ua*

*2. Кафедра медичної хімії, Буковинський державний медичний університет,
вул. Театральна, 2, 58002 Чернівці, Україна*

*3. Кафедра хімічного аналізу, безпеки та експертизи харчової продукції,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58002 Чернівці, Україна*

*4. Кафедра анатомії людини, Івано-Франківський національний медичний університет,
майдан Шептицького 21, 76018 Івано-Франківськ, Україна*

На відміну від добре вивчених II-VI квантових точок, перовскітів чи Індій фосфіду, тернарні I-III-VI напівпровідникові нанокристали, зокрема AgInS₂, є низько-токсичними матеріалами із високою ефективністю поглинання і фотолюмінесценції та можуть бути синтезовані у водному розчині, що полегшує створення пристроїв на їх основі. Актуальним завданням при цьому залишається вивчення впливу постсинтезової обробки з метою підвищення квантового виходу фотолюмінесценції та фотостабільності таких частинок.

Суттєвий вплив на оптичні властивості нанокристалів AgInS₂ створює співвідношення вихідних прекурсорів Індію та Аргентуму. Показано, що збільшення вмісту Індію призводить до безперервного високоенергетичного зсуву краю поглинання, що вказує на збільшення ширини забороненої зони. Цей ефект пов'язаний зі зменшенням енергії стелі валентної зони через зменшення кількості 4d орбіталей Аргентуму, що беруть участь у її формуванні. Порівняння адсорбційних спектрів колоїдів AgInS₂ та Ag₂S доводить, що довгий низькоенергетичний "хвіст" поглинання в частинках з більшим вмістом Ag спричинений антиструктурними дефектами Ag_{In}.

Досліджено фотостабільність колоїдних розчинів нанокристалів AgInS₂ в умовах інтенсивного опромінення твердотільним діодним лазером із довжиною хвилі 405 нм. Показано, що збільшення вмісту доданого Індію призводить до суттєвого зростання фотостабільності колоїдів - інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції залишалась незмінною протягом мінімум однієї години опромінення для квантових точок зі співвідношенням [In]/[Ag] = 7 і вище, тоді як інтенсивність ФЛ нанокристалів, синтезованих в умовах стехіометричного співвідношення катіонів, зменшувалась на 70%.

Термообробка наночастинок в присутності йонів цинку призводить до помітного підвищення інтенсивності фотолюмінесценції та відсутнього гіпсохромного зсуву її максимуму. Причиною цього явища є часткова пасивація поверхні та утворення додаткових випромінювальних рівнів. Проте такі частинки в умовах високоінтенсивного опромінювання світлом із довжиною хвилі 460 нм незворотно втрачають інтенсивність фотолюмінесценції подібно до частинок AgInS₂. Таку поведінку слід враховувати під час дизайну та створення флуоресцентних міток та систем світлодіодної підсвітки моніторів на основі цих наночастинок.

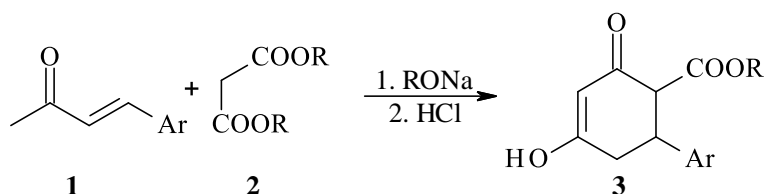
ESTERS OF 4-HYDROXY-2-OXO-6-ARYLCYCLOHEXENE-2-CARBOXYLIC ACID: SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY

Dmitriy Levashov, Ludmila Shemchuk, Volodymyr Goryachiy, Leonid Shemchuk

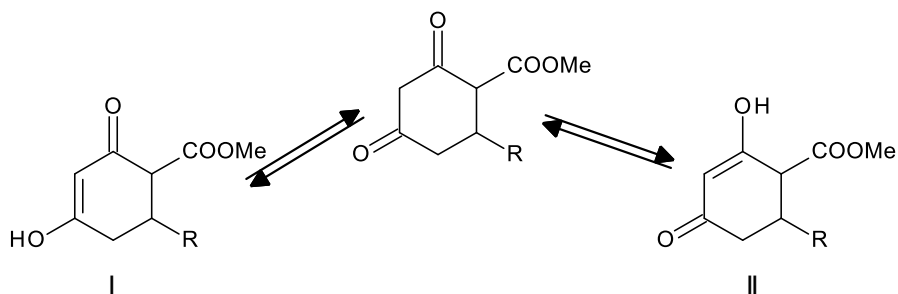
*Organic chemistry department,
National University of Pharmacy,
53, Pushkinskastr, 61002, Kharkiv, Ukraine
e-mail: ldv.orgchem@gmail.com*

Esters of 4-hydroxy-2-oxo-6-arylcyclohexene-2-carboxylic acid are important starting materials for the preparation of various biologically active substances. Despite this, the literature data on their structure are incomplete which causes the relevance of its study.

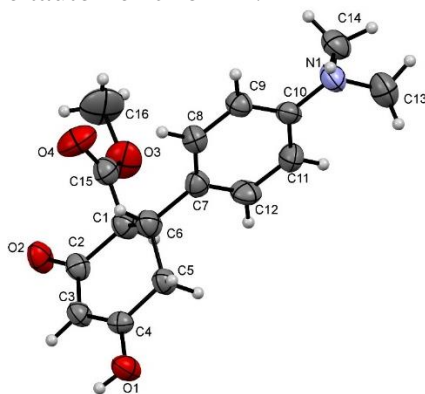
Esters of 4-hydroxy-2-oxo-6-arylcyclohexene-2-carboxylic acid (3) were obtained by interaction between arylidene acetones (1) and dimethyl malonate (2) (in the presence of sodium alcoholate in alcohol solution).



One of the important aspects of the studies conducted is to establish the structure of the synthesized compounds. The starting esters (3) can exist in three tautomeric forms. The literature data on their structure are ambiguous: in some publications one of the tautomeric forms is used in the schemes, in some - another form. The search (carried out using the Cambridge Structural Database) showed that X-ray structural studies were not carried out for these compounds.



The use of Single Crystal X-ray diffraction made it possible to approve that in the crystalline state the esters are in the tautomeric form I.



SYNTHESIS OF VERTICALLY ALIGNED MESOPOROUS SILICA THIN FILMS FUNCTIONALIZED WITH METAL IONS INSIDE PORES

Andrii Fedorchuk, Łukasz Laskowski

Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences,

PL-31342 Krakow, Poland

e-mail: andrii.fedorchuk@ifj.edu.pl

In this thesis, we are presenting the method of synthesis of the modified silica thin films with vertically aligned mesopores with a diameter of 2 nm (Fig 1). Proposed modification technique enables placing of the functional anionic groups, suitable for metal ions sorption, using the co-condensation procedure of the two types of silica source – ordinary TEOS (tetraethyl orthosilicate) and triethoxysilane derivatives at the stage of electrochemically assisted self-assembly film synthesis with further hydrolysis of the incorporated groups and chemical passivation of silica walls with trimethylsilyl chloride.

To confirm the efficiency of the fabrication procedure, obtained materials were electrochemically studied as well as direct observation of the obtained film structure was done using transition electron microscopy. It was shown, that fine tuning of the amount of metal ions adsorbed in pores is possible.

The obtained material can be a starting point of further modification aimed to obtain extremely small nanoparticles or nanowires, which, thanks to the nature of the silica matrix nature, will be in fine ordering.

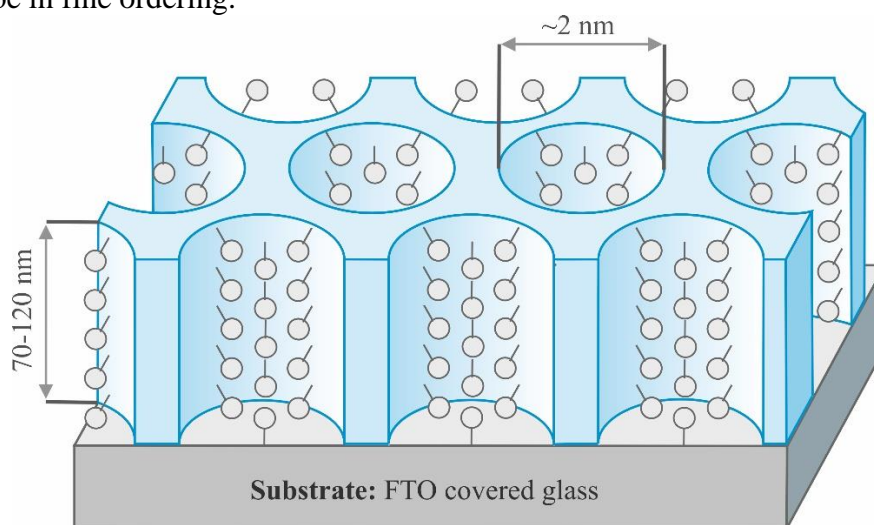


Fig. 1. Vertically aligned mesoporous silica thin film functionalized with functional groups inside pores

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

Оксана Герцик¹, Тетяна Гула¹, Мирослава Ковбуз¹, Наталія Пандяк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Ген. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна,
e-mail: pandyakn@ukr.net

Змінювати властивості аморфних металевих сплавів (АМС) можна не тільки шляхом зміни елементного складу та кількісного вмісту компонентів, але й шляхом модифікації різними чинниками, зокрема, низькотемпературною обробкою ($T=77\text{ K}$).

За допомогою енергодисперсійного мікроаналізу встановлено елементний склад $\text{Fe}_{80,0}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (АМС-1); $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ (АМС-2); $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (АМС-3) та $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{26}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{1,6}\text{W}_{0,3}\text{Si}_3\text{B}_{2,9}$ (АМС-4) до і після термообробки. Вміст металічних елементів на поверхні АМС-3 і АМС-4 зростає, а поверхня АМС-2 збіднюється ними.

Оцінка мікротвердості зразків, які знаходились під впливом низьких температур показала, що охолодження АМС-2 та АМС-3 сприяє підвищенню мікротвердості таких сплавів, для багатокомпонентного АМС-4 зміна має нелінійний характер (табл.).

Рентгенівське дослідження зразків АМС Fe-Si-B-(Me), охолоджених до $T = 77\text{ K}$, показало, що у випадку такої низькотемпературної обробки відсутні суттєві зміни структури.

Таблиця. Мікротвердість (H_v) зразків аморфних сплавів після охолодження ($T=77\text{K}$)

АМС	Мікротвердість, $H_v \cdot 10^9\text{ Па}$				
	Тривалість охолодження, год				
	-	0,5	1,0	2,0	3,0
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	10,03	11,70	11,47	11,65	11,30
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$	12,96	14,87	17,39	14,36	12,83
$\text{Fe}_{59,0}\text{Ni}_{26,0}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{1,6}\text{W}_{0,3}\text{Si}_3\text{B}_{2,9}$	8,78	10,25	8,40	10,53	8,18

Низькотемпературна обробка аморфних сплавів на основі Fe чинить різний вплив на їхні електрохімічні параметри, зокрема, в 0,5 М водному розчині NaCl. Для контактної поверхні зразка триваліше перебування АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ при $T = 77\text{ K}$ (2,0 та 3,0 год) сприяє її пасивації у агресивному середовищі NaCl в умовах повторного циклічного сканування потенціалу. У випадку зовнішньої поверхні сплаву, навпаки, триваліше охолодження руйнує захисні поверхневі шари, тоді як недовготривале перебування (0,5 та 1,0 год) у рідкому азоті знижує струми корозії сплаву і при цьому потенціали корозії стають додатнішими, що свідчить про підвищення тривкості до розчинення після низькотемпературної модифікації. За результатами оцінки тривкості АМС $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{26}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{1,6}\text{W}_{0,3}\text{Si}_3\text{B}_{2,9}$ у 0,5 М водному розчині NaCl методом ЦВА в умовах багаторазового примусового сканування потенціалу в інтервалі $(-1,5 \div +0,5)\text{ В}$ простежується зниження тривкості до розчинення зразків, що зумовлює зсув потенціалів корозії в катодний бік та збільшення струмів корозії. Значення струмів корозії АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ зі збільшенням тривалості охолодження зразків змінюються нелінійно.

HEMOSTATIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYURETHANE FOAM AND SILICA OR ALUMINIUM OXIDE NANOPARTICLES

Igor Gerashchenko, Andrii Kravchenko, Lidiya Shtanova, Natalia Guzenko, Oksana Kravchenko, Igor Komarov, Petro Yanchuk, Olga Tsymbalyuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str, Kyiv 03164 Ukraine,
e-mail: kravchenkoandrew7@gmail.com*

Uncontrolled massive bleeding often causes death both in civilian life and on battlefields, so the creation of new effective hemostatic agents is in line with an important unmet medical need nowadays. The ability of nanoparticles to induce blood clotting makes it possible to use them as therapeutic agents in conditions involving the hemorrhagic shock. **Aim.** To develop new topical hemostatic agents based on nanoscale silica and nanoscale aluminum oxide and study their hemostatic effect. **Methods.** The study was performed in rats using a model of parenchymal bleeding from the liver. The bleeding was stopped by the test samples made of polyurethane foam (PUF) without filler, PUF filled with nanosized silica (PUF+SiO₂) or aluminum oxide (PUF+Al₂O₃). Commercially available hemostatic Celox™ was used for comparison. Blood loss was measured in grams within 15 min, every 3 min, until the complete bleeding termination. In addition, the composites were studied by microscopy, and their water absorptive, osmotic and protein-sorption activities against gelatin and human serum albumin were examined in *in vitro* experiments. **Results.** Comparison of the results between the treated animal groups showed that Celox™ stopped the bleeding at 14.1±1.4 min (p <0.001), that is faster by 58.5% (p <0.001) than the bleeding time in the non-treated control animals (34.0±1.2 min), while in the groups treated by PUF, PUF+SiO₂ and PUF+Al₂O₃ the bleeding time was 20.1±1.9 min (p <0.001), 12.6±0.7 min (p <0.001) and 10.2±0.7 min (p <0.001), respectively by 40%, 62%, 68.2% shorter than the control value. That is, the sample of PUF+Al₂O₃, compared to all other hemostatics studied, completely stopped the parenchymal bleeding most rapidly. It turned out that the sample with a silica content of 5 % demonstrated the highest osmotic activity and water absorption. The obtained isotherms revealed that when adsorbed on the surface of the dispersed oxides, proteins are almost completely extracted from the solutions at low concentrations. The isotherm of gelatin adsorption on highly dispersed silica BioSil is well described by the Langmuir equation. The adsorption of gelatin on the nanoscale silica after wetting with water and subsequent drying was reduced by more than 2-fold (from 359 mg/g to 157 mg/g). **Conclusions.** PUF-based composites containing nanosized SiO₂ and Al₂O₃ oxides, as well as PUF themselves, have a pronounced hemostatic effect on parenchymal bleeding from the liver. The PUF+SiO₂ and PUF+Al₂O₃ samples are more efficient than the commercially available chitosan-based Celox™, in terms of a number of the studied parameters. In particular, the PUF+Al₂O₃, completely stopped parenchymal bleeding almost 1.5 times faster than the Celox™. In general, the tested composites, unlike the Celox™, are characterized by moderate adhesion to the tissues of the liver and do not damage them when detached from the wound. In addition, the samples based on PUF and nanosized SiO₂ or Al₂O₃ have significant osmotic and water-absorbing activity. The hemostatic properties of these composite materials are facilitated by the porous structure of the PUF, absorption of the liquid component, and the adsorption of blood proteins, which primarily affects the secondary hemostasis, namely the concentrating and plasma coagulation factors.

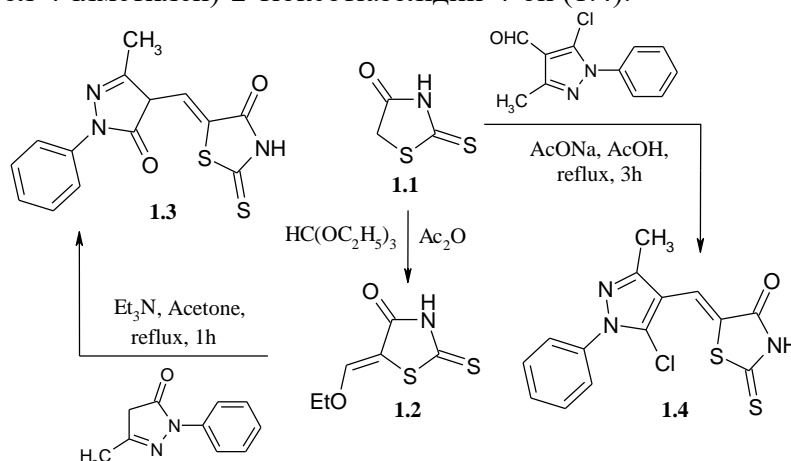
СИНТЕЗ НОВИХ ПІРАЗОЛІЗАМІЩЕНИХ 5-ЕН-4-ТІАЗОЛІДИНОНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК

Ігор Юшин¹, Роман Лесик¹

¹Львівський національний медичний університет
імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 69, Львів, 79010, Україна
e-mail: igor.yushyn@gmail.com

Ядро тіазолідинону є потужним біофорним фрагментом для раціонального дизайну «лікоподібних молекул» як прототипів інноваційних лікарських засобів. Сучасні дослідження фармакологічного потенціалу 4-тіазолідинонів, як відомої групи біологічно-активних сполук, дозволили встановити, що в поєднанні з піразолоновим фрагментом спектр фармакологічної активності значно розширюється та реалізується за рахунок афінитету до біологічних мішеней, які беруть участь у біохімічних процесах канцерогенезу (TNF- α -TNFR α -1, JSP-1) та запальних процесах (COX-2/5-LOX).

Вихідними сполуками для синтезу цільових піразолін (піразол)-тіазолідинонів було обрано 5-етоксиметилен-2-тіоксотіазолідин-4-он (1.2), який при взаємодії з відповідним метиленактивним 5-метил-2-феніл-2,4-дигідропіразол-3-оном утворив 5-(3-метил-5-оксо-1-феніл-4,5-дигідро-1H-піразол-4-ілметилен)-2-тіоксотіазолідин-4-он (1.3) та 2-тіоксотіазолідин-4-он (1.1), який в умовах реакції Кньюенагеля з 5-хлоро-3-метил-1-феніл-1H-піразол-4-карбальдегідом дозволив одержати 5-(5-хлоро-3-метил-1-феніл-1H-піразол-4-ілметилен)-2-тіоксотіазолідин-4-он (1.4).



Структура синтезованих сполук підтверджена методами хромато-мас-спектрометрії, ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії і рентгено-структурним аналізом. Протипухлинна активність синтезованих сполук вивчається за міжнародною програмою Developmental Therapeutics Program (DTP) в Національному інституті раку США та в Інституті біології клітини НАН України.

СИСТЕМА Er-Ag-Al: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ АЛЮМІНІДІВ

Ольга Жак, Олена Дащинич, Оксана Каричорт

Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
email: olha.zhak@lnu.edu.ua

Тернарні інтерметаліди за участю рідкісноземельних (РЗМ), перехідних металів та *p*-елементів є потенційним джерелом нових матеріалів з цікавими фізичними властивостями. Серед них особливе місце в різноманітних галузях промисловості, техніки і транспорту посідають сплави на основі алюмінію, насамперед завдяки їхній легкості, міцності, пластичності та високій корозійній стійкості.

В останні роки в літературі з'явилися цікаві дані щодо синтезу нових тернарних алюмінідів РЗМ та аргентуму і вивчення їхніх фізичних властивостей. Зокрема, досліджено кристалічну структуру і магнітні властивості алюмінідів $Gd_8Ag_{19,5}Al_{45,2}$ та $Ho_8Ag_{21,2}Al_{43,3}$ (структура типу (СТ) $Yb_8Cu_{17}Al_{49}$) та виявлено антиферромагнітне упорядкування за температур, відповідно, 46,5 та 15 К, а у разі сполуки з Ho простежено метамагнітний фазовий перехід [1].

Метою нашої роботи був синтез нових тернарних алюмінідів аргентуму та ербію, вивчення їхньої кристалічної структури та фазових рівноваг у потрійній системі Er-Ag-Al, яка сьогодні є однією з найменш вивчених серед споріднених систем *Ln*-Ag-Al з важкими рідкісноземельними металами. Так, донедавна у цій системі було відомо про існування лише трьох тернарних алюмінідів: $ErAg_{2,5}Al_{2,5}$ (СТ $DyAg_{2,4}Al_{2,6}$), $Er_8Ag_{17}Al_{49}$ (СТ $Yb_8Cu_{17}Al_{49}$) та $Er_{1,75}Ag_{8,1}Al_{9,2}$ (СТ Th_2Ni_{17}), причому для жодного з них не вивчено розподілу атомів у кристалографічних позиціях. Порівняно недавно виявлено існування нової сполуки еквімолярного складу $ErAgAl$ (СТ KHg_2) та вивчено її магнітні властивості [2, 3], а у праці [4] повідомлено про дослідження магнетокалоричного ефекту у цій сполуці. Слід зазначити, що у споріднених потрійних системах *Ln*-Ag-Al, де *Ln* = Y, Gd, Tb і Dy, під час систематичного дослідження взаємодії компонентів виявлено існування від шести до восьми тернарних алюмінідів РЗМ та аргентуму.

За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізу синтезованих нами зразків підтверджено існування за температури 600 °C раніше відомих тернарних алюмінідів $ErAg_{2,5}Al_{2,5}$, $Er_8Ag_{17}Al_{49}$, $Er_{1,75}Ag_{8,1}Al_{9,2}$ та $ErAgAl$, для двох останніх сполук повністю досліджено їхню кристалічну структуру, уточнені складі описуються формулами $Er_{1,61}Ag_{8,53}Al_{9,08}$ (ПГ $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 0,92323(3)$, $c = 0,91263(3)$ нм) та $ErAg_{0,95}Al_{1,05}$ (ПГ $Imma$, $a = 0,45464(2)$, $b = 0,70158(2)$, $c = 0,78499(2)$ нм). Окрім того, уперше синтезовано два нових алюмініди та вивчено їхню кристалічну структуру рентгеноструктурним методом полікристала: $ErAg_{5,35}Al_{6,45}$ (СТ $ThMn_{12}$, ПГ $I4/mmm$, $a = 0,91170(2)$, $c = 0,54544(2)$ нм) та $ErAg_{0,77}Al_{2,23}$ (СТ $PuNi_3$, ПГ $R-3m$, $a = 0,55049(1)$, $c = 2,61415(6)$ нм). Побудовано частину діаграми фазових рівноваг системи Er-Ag-Al в багатій алюмінієм ділянці за температури 600° C.

[1] Yu. Tyvanchuk, B. Stelmakhovych, T. Krachan et al., *Phase Transition*, 92(12) (2019) 1127-1135.

[2] K.G. Suresh, S.K. Dhar, A.K. Nigam, *J. Magn. Magn. Mater.* 288 (2005) 452-459.

[3] J. Heimann, D. Dunikowski, *J. Alloys Compd.* 423 (2006) 43-46

[4] H. Bouhani, H. Zaari, A. El Kenz et al., *Results in Physics* 10 (2018) 849-855

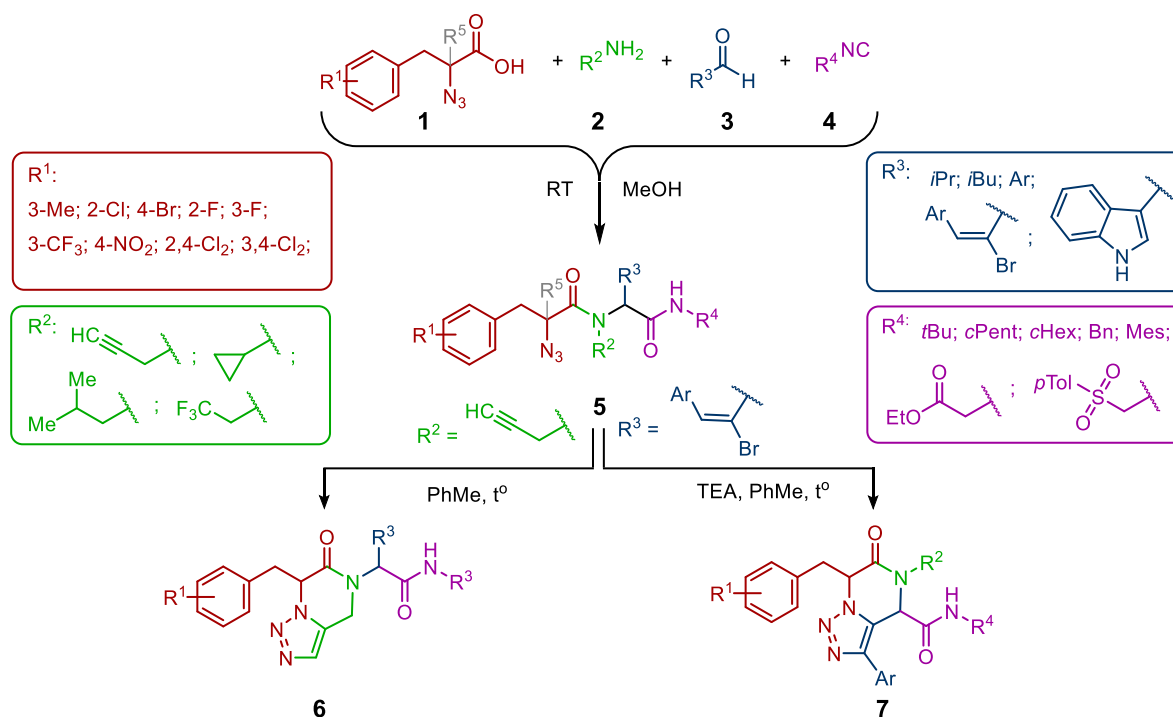
ТАНДЕМ РЕАКЦІЇ УГІ ТА ЦИКЛІЗАЦІЇ Х'ЮСГЕНА В СИНТЕЗІ “ЗШИТИХ” ПЕПТИДОМІМЕТИКІВ

Микола Турпичак, Назарій Походило, Микола Обушак

*Кафедра органічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005,
e-mail: turpichakmykola@gmail.com*

Відома впродовж останніх 80 років чотирикомпонентна реакція Угі залишається одним із найпотужніших інструментів, що забезпечує швидкий і прямий синтез лінійних дипептидів. Інтерес до пептидоміметиків як фармакологічних речовин зростає і спонукає до активного дослідження та застосування реакції Угі. Так, у 2019 році у США затверджений протираковий препарат івосиденіб (ivosidenib), що є першою лікарською речовиною, отриманою з використанням реакції Угі.

Раніше 3-арил-2-азидопропанові кислоти **1**, структурно близькі до протеїногенної амінокислоти фенілаланіну, в реакції Угі використовували мало. Враховуючи це, ми розробили із застосуванням реакції Меєрвейна зручний метод синтезу 3-арил-2-азидопропанових кислот **1** та дослідили їх у реакції Угі з різноманітними амінами **2**, альдегідами **3** та ізонітрилами **4**. Одержані з високими виходами відповідні лінійні пептидоміметици **5** містили угруповання, зокрема азидогрупу та диполярофіли, що дозволяло їх “зшивання” за допомогою 1,3-диполярної циклізації Х'юсгена. Для прикладу, одержано нові похідні гетероциклічних систем 4,5-дигідро-[1,2,3]триазоло[1,5-*a*]піразин-6(7*H*)-ону **6** та **7** з виходами, близькими до кількісних.



ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ 1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛУ

О. Федішин^{а,б}, О. Тимошук^а, Я. Базель^б

^а - *Кафедра аналітичної хімії. Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна*

^б - *Кафедра аналітичної хімії. Кошицький університет імені Павла Йозефа Шафаріка, вул. Шробарова 2, м. Кошице, Словацька Республіка
e-mail: orest.fedyshyn@lnu.edu.ua*

Цілеспрямоване моделювання структури нових аналітичних реагентів-комплексантів із наперед запланованими аналітичними характеристиками та їх впровадження у повсякденну практику є одним із пріоритетних завдань сучасної аналітичної хімії. В аналітичній хімії широко використовують хелатні комплексні сполуки іонів металів із органічними лігандами, які містять функціональні групи із донорними атомами N, O, S.

Останнім часом серед спектрофотометричних реагентів добре зарекомендували себе похідні тіазолу, а саме тіазоліазонафтолові барвники. Головним недоліком такого типу реагентів є низька вибірковість аналітичних реакцій через високу спорідненість багатьох іонів металів до утворення міцних координаційних зв'язків за азо- групою та іншими гетероциклічними електронодонорними центрами. Синтетичні можливості органічної хімії дозволяють модифікувати структуру реагентів через прищеплення функціональних груп, які забезпечать вибірковість аналітичних реакцій, зокрема завдяки створенню стеричних перешкод іонам супутніх елементів, перетворюючи планарну будову реагенту в об'ємну.

1-[5-бензил-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-ол (BnTAN) добре зарекомендував себе в аналітичній хімії. BnTAN утворює комплексні сполуки з великою кількістю іонів перехідних металів (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pd(II), та Hg(II)) Зважаючи на це, було досліджено 3-нітро, 4 метил та 4-метокси похідні BnTANу.

Спектрофотометричні дослідження показали, що введення нітро групи спричинює перехід реагенту у протоновану форму за менш жорсткіших умов, що в свою чергу, дозволяє зменшити час пробопідготовки для визначення Pd(II). 4-метокси похідне виявилось селективним реагентом для Cu(II).

Дослідження люмінесцентних властивостей показало наявність нових максимумів у 3-нітро, та 4-метокси похідних на спектрах люмінесценції.

За допомогою вольтамперометричних досліджень було розроблено нові методики визначення перехідних металів, які були апробовані на реальних об'єктах.

ФРАКТАЛЬНА РОЗМІРНІСТЬ ПОВЕРХНІ ТЕРМІЧНО ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Абакумов О.О., Бичко І. Б., А.І. Трипольський, Стрижак П.Є.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028, Київ, Україна
e-mail: abakumov0aa@gmail.com*

Відновлений оксид графену (ВОГ) застосовують в гетерогенному каталізі, сенсориці, створенні покриттів та ін. Визначення фрактальної розмірності (D_f) ВОГ є важливою теоретичною та практичною проблемою, оскільки D_f матеріалу дозволяє кількісно враховувати шорсткість в поверхневих процесах. Відомо, що термічна обробка ВОГ спричинює видалення функціональних груп, що може призводити до утворення нових дефектів, наявність яких змінює планарність та D_f поверхні.

Таким чином, дана робота присвячена встановленню D_f після перебування ВОГ в умовах термічної обробки. Зразок ВОГ синтезували шляхом відновлення оксиду графену гідрозин-гідратом. Отриманий ВОГ просушували за 110°C до постійної маси. Зразок марковано ВОГ-110. Матеріал ВОГ-110 витримували за температури 400°C та 800°C в атмосфері водню протягом 1 години; отримані порошки марковано ВОГ-400 та ВОГ-800, відповідно. Зразки охарактеризували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), раманівською та рентгено-фотоелектронною (РФЕС) спектроскопією, рентгенофазовим та елементним аналізом, а також адсорбцією-десорбцією азоту за 77 К. Величину D_f отримували шляхом аналізу ізотерми та СЕМ зображень.

Таблиця 1.

Зразок	D_f		
	Адсорбційні дані (0,4–1,0 нм)	СЕМ	
		(0,03–15 мкм)	(0,3–150 мкм)
ВОГ-110	2,53	2,50	2,52
ВОГ-400	2,62	2,52	2,53
ВОГ-800	2,58	2,52	2,60

Аналіз отриманих даних показує, що термічна обробка ВОГ за підвищених температур призводить до зміни розміру частинок, зменшення мольного співвідношення О/С та N/С в діапазоні 0,20–0,03 та 0,06–0,02, відповідно, що вказує на видалення функціональних груп внаслідок термічної обробки в інтервалі 100–800°C. Зразки ВОГ-110–ВОГ-800 характеризуються близьким вмістом дефектів. Аналіз даних Таблиці 1 показує, що термічна обробка ВОГ не здійснює суттєвого впливу на D_f ВОГ.

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН СТОСОВНО Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

**Христина Влад¹, Олег Верещагін², Михайло Яцишин¹,
Наталія Пандяк³, Олександр Решетняк¹**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: kristinavlad1998@gmail.com

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина,
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com

³Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057. Львів, Україна
e-mail: pandyakn@ukr.net

Очищення вод різного походження від важких металів і хрому, зокрема, є одним із важливих напрямків сучасних прикладних досліджень. Відомо, що Cr(VI) є в 500 разів токсичнішим ніж Cr(III), а в природних водах він може бути наявним у вигляді оксіаніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- і CrO_4^{2-}) [1]. Основними джерелами забруднення природних вод сполуками хрому є стічні води багатьох виробництв.

Для видалення іонів Cr(VI) та Cr(III) із стічних вод використовують природні та синтетичні аміновмісні полімери [1]. Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів (ЕПП) і є речовиною з високим вмістом аміно ($-\text{N}(\text{H})-$) та іміно ($-\text{N}=\text{}$) груп в полімерній молекулі, а також її кінцевих ($-\text{NH}_2$) груп, які є основними адсорбційними центрами іонів Cr(VI). Для розширення меж адсорбційного застосування, його наносять на целюлозу (Цел) – волокнистий полімер з високими хімічними і механічними властивостям. Композити ПАН з Цел можуть бути цікавими матеріалами для утилізації сполук хрому з вод різного походження.

Зразки композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) отримували *in situ* за наявності суспензії мікрофібрилярної целюлози у водних розчинах HCl. Вміст у полімеризаційних розчинах Цел становив 1,25, 2,5, 5,0 і 10,0 г, а вміст Ан – 2,5 г.

Адсорбційні властивості композитів Цел/ПАН, в яких ПАН перебував у допованому HCl стані в процесі синтезу, досліджували в статичних умовах на модельних водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ за різних вихідних концентрацій Cr(VI) 50–500 мг/л. Маса адсорбента становила 0,1 г, об'єм розчину адсорбтиву – 10 мл. Визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) у розчинах проводили спектрофотометрично в межах 350–600 нм (Cadas 100).

Встановлено, що зі зменшенням вмісту ПАН в композиті Цел/ПАН адсорбція іонів Cr(VI) також зменшується. Однак це зменшення не є критичною величиною. А такі композити можуть бути використані для адсорбції хрому із водних розчинів.

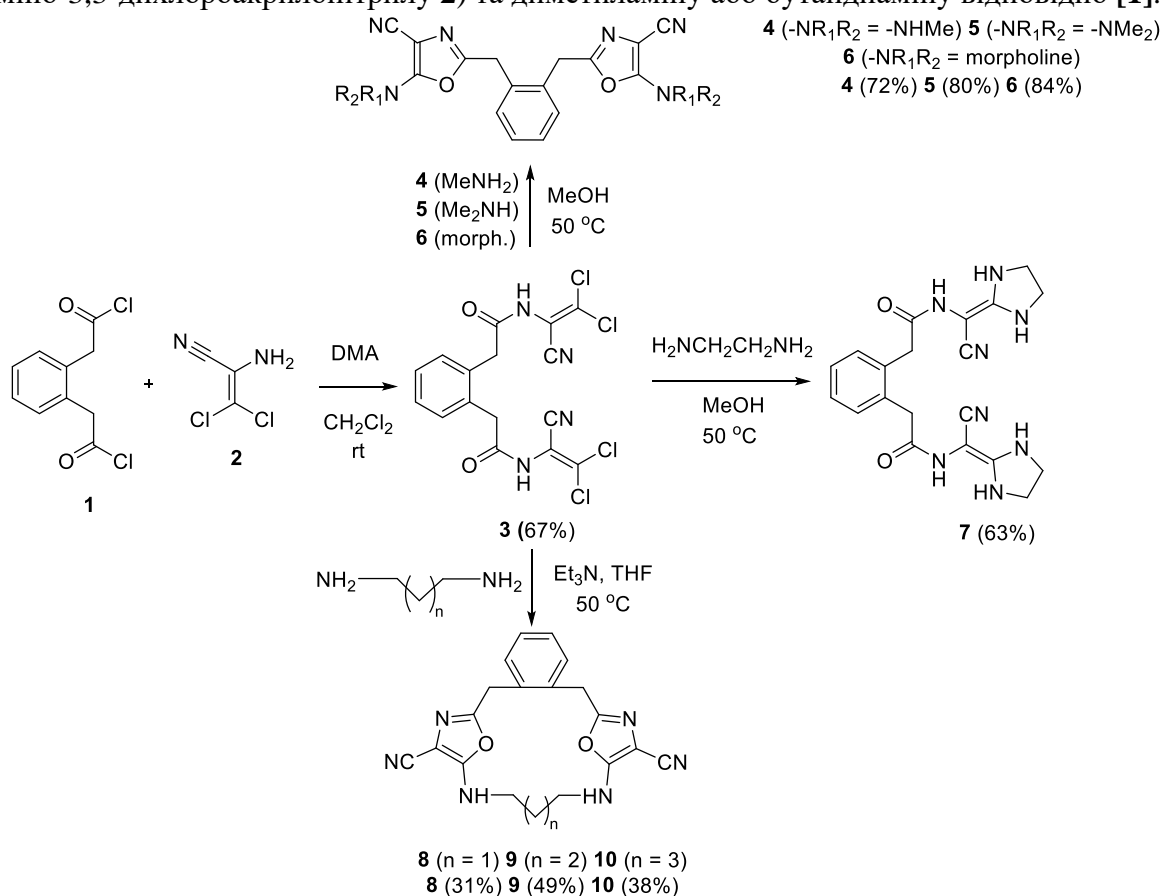
[1]. Qiu B., Xu C., Sun D. *et al.* Polyaniline coating with various substrates for hexavalentchromium removal // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 334. P. 7–14.

ЗАСТОСУВАННЯ 2-АМІНО-3,3-ДИХЛОРОАКРИЛОНІТРИЛУ ДЛЯ СИНТЕЗУ АЦИКЛІЧНИХ І МАКРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК ІЗ ДВОМА ОКСАЗОЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Мержиєвський Д.О., Шабликін О.В., Броварець В.С.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України
вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна
e-mail: daniilmer19@gmail.com*

Раніше нами було синтезовано бісоксазолну похідну **5** та макроциклічну сполуку **9** із бісакрилонітрилу **3** (отриманго із дихлорангідриду о-фенілендіоцтової кислоти **1** і 2-аміно-3,3-дихлороакрилонітрилу **2**) та диметиламіну або бутандіаміну відповідно [1].



Нами розширена сфера застосування цих реакцій і було синтезовано бісоксазоли **4** і **6** та макроциклічні сполуки **8** та **10**. Дані сполуки були отримані обробкою проміжного бісакрилонітрилу **3** відповідними амінами. При взаємодії етилендіаміну з реагентом **3** була отримана немакроциклічна похідна, а ациклічний продукт – бісакрилонітрил **7**.

[1] Dopov. Nac. akad. Nauk Ukr. 2020, 11:71-77.

ADSORPTION OF As(V) IONS ON La(III)-MODIFIED SORBENT CONTAINING IRON OXIDE

Sebastian Dudek, Dorota Kolodyńska

*Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry,
Maria Curie-Skłodowska University, M. Curie Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland*

e-mail: sebastian.dudek@poczta.umcs.lublin.pl

Arsenic is one of the major pollutants and a global problem due to its toxicity and harmful effects on human health. In this study, the iron oxide sorbent with quaternary ammonium groups was modified with lanthanum(III) ions to remove arsenate(V) from aqueous solution. SEM, nitrogen adsorption-desorption method, FTIR and XPS were employed to characterize the ion exchanger and investigate the adsorption of As(V) ions on Ferrix A33E-La(III) (A33E-La(III) in short). The previous adsorption of lanthanide(III) ions improved the arsenic(V) removal efficiency of Ferrix A33E significantly. The maximum sorption capacity towards As(V) ions increased from 34.41 to 53.33 mg/g (by 55%). At the initial As(V) concentration 25, 50 and 100 mg/dm³ A33E-La(III) was characterized by better sorption capacities. The chemisorption of As(V) ions was spontaneous and exothermic. Even after 3 cycles of adsorption-desorption, A33E-La(III) had still larger As(V) adsorption than that of unmodified A33E. It turned out that the presence of lanthanum(III) ions on the surface of the ion exchanger plays a key role in the successful adsorption of As(V). This process can lead to a significant reduction in the amount of arsenic in the environment.

МЕХАНІЗМ ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОІМІДАЗОЛІВ НА Р.К.Е.

Катерина Плотнікова, Лілія Дубенська, Олександра Блищак

*Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: katerina27pl@gmail.com*

Похідні нітроімідазолу становлять важливу групу високоактивних антимікробних препаратів системної дії для лікування інфекцій людини і тварин, викликаних анаеробними бактеріями, а також групи захворювань, викликаних найпростішими.

Нітроімідазоли електрохімічно активні речовини за рахунок, нітрогрупи, здатної до відновлення. Однією з причин інтересу до електрохімії нітросполук є те, що численні нітросполуки є фармацевтичними препаратами, які у живих організмах метаболізують, здебільшого, через окисно-відновні процеси. Вважають, що між процесами перенесення електронів, які відбуваються на електроді та в клітинах живого організму, існує певна подібність. Знання окисно-відновних властивостей нітроімідазолів дає змогу оцінити і прогнозувати шляхи їхнього метаболізму під час редокс-реакцій *in vivo*, а також їхню фармакологічну активність. Тому для дослідження властивостей біологічно активних молекул доцільно використовувати метод вольтамперометрії.

Встановлено, що залежність $-E$ від рН відновлення нітроімідазолів на р.к.е. є лінійною в діапазоні 7,0 до 10,0 одиниць рН, що дає змогу оцінити кількість протонів, що бере участь в електрохімічній реакції.

З кількісних параметрів полярограми було обчислено кількість електронів n , які беруть участь у електродному процесі (Табл.1).

Таблиця 1. Результати розрахунків кількості електронів n та іонів H^+ (zH^+), що беруть участь у електрохімічному процесі відновлення нітроімідазолів при рН=9,6.

Нітроімідазол	n	m_{H^+}	m_{H^+}/n
Метронідазол	2,6	1,3	0,5
Диметридазол	2,1	0,5	0,2
Іпронідазол	2,4	0,8	0,3
Орнідазол	2,7	0,9	0,3

Для порівняння квантових характеристик трьох досліджених нітроімідазолів була розрахована енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) та нижньої вакантної молекулярної орбіталі (LUMO) методом DFT з використанням гібридного функціоналу нустини B3LYP та використовуючи базис 6-31G (d,p) у програмі Gaussian 09.

Для нітроімідазолів значення енергії рівнів LUMO знаходиться в інтервалі від -2,2 до - 2,4 еВ. Дана енергія пов'язана зі спорідненістю молекули до електрона, тому вони добре відновлюються на р.к.е. Крім того, значення енергії рівнів НОМО (близько -6,9 еВ) пояснює відсутність процесу електрохімічного окиснення нітроімідазолів.

Розраховані квантові характеристики приблизно рівні для всіх досліджених нітроімідазолів, що може вказувати на те, що їх відновлення відбувається за одним механізмом.

СИНТЕЗ СТЕРЕОІЗОМЕРНО ЧИСТИХ АЛІФАТИЧНИХ СУЛЬФОНАМІДІВ

Андріашвілі Владислав, ЖершСергій, Григоренко Олександр, ТолмачовАндрій

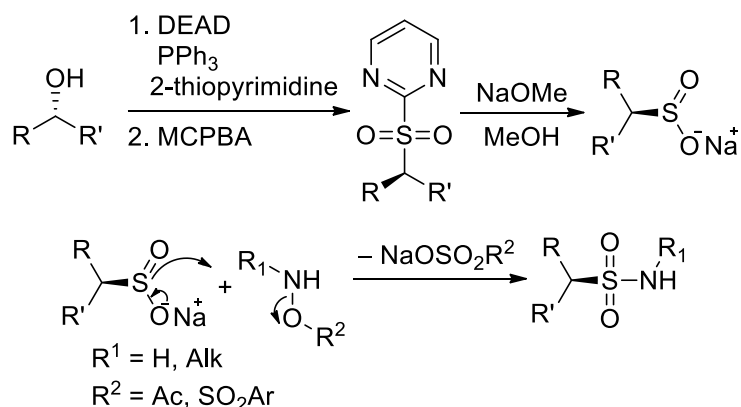
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
01601, Київ, Україна,

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

e-mail: vladyslavandri@gmail.com

Сульфонаміди є важливим класом органічних сполук, які широко застосовують в дизайні лікарських засобів. Вони є важливими неklasичними ізотерами амідного зв'язку, добре імітують перехідний стан при гідролізі амиду, але при цьому не піддаються дії ензимів в клітині, за рахунок чого вони стійкі *in vivo*. У той же час сульфонаміди, як і аміди, здатні до утворення водневих зв'язків. Такі їх характеристики призвели до широкого використання сполук на основі сульфонамідів у дизайні лікарських засобів. У літературі, однак, є доволі мала кількість прикладів синтезу стереоізомерно чистих аліфатичних сульфонамідів. Зазвичай для синтезу сульфонамідів використовують реакцію сульфонілхлоридів з відповідними амінами, але за рахунок утворення проміжного сульфену дані реакції не є стереоселективними.

У представленій роботі було розроблено метод синтезу монозаміщених сульфонамідів за допомогою заміщених гідроксиламін-*O*-сульфонових кислот та доведено, що дана реакція є стереоселективною. Було оптимізовано умови отримання різноманітних гідроксиламін-*O*-сульфонових кислот, перевірена можливість введення їх в реакцію з широким колом сульфінатів і вивчено вплив будови субстратів на вихід даної реакції. У результаті було отримано невелику бібліотеку стереоізомерно чистих сульфонамідів, які в подальшому можуть бути використані як будівельні блоки для синтезу та розробки біологічно активних сполук.



ЗАЛЕЖНІСТЬ БУДОВИ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu^+ З МАЛЕЇНОВОЮ ТА ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ ВІД РІВНЯ КИСЛОТНОСТІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ

Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.

*Кафедра фізичної, органічної та неорганічної хімії,
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49000
Дніпро, Україна
e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua*

У попередній роботі [1] з використанням квантово-хімічних методів дослідження були запропоновані модельні структури π -ацидоаквакомплексів Купруму(I) з малеїною або фумаровою кислотами. Виявлено, що іони Cu^+ з малеїною (МК) та фумаровою (ФК) кислотою можуть утримувати у внутрішній координаційній сфері до трьох молекул води, тобто $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}^z]^{1+z}$, де L – молекулярні та дисоційовані форми малеїнової та фумарової кислоти (H_2M , H_2F , HM^- , HF^- , M^{2-} , F^{2-}). Як відомо, склад комплексних сполук залежить від рівня кислотності розчину. Тому в даній роботі за допомогою програми Mathcad були побудовані та проаналізовані іонні діаграми для комплексів Cu^+ з малеїною та фумаровою кислотами у водному розчині, до яких співставлялися відповідні модельні структури координаційних сполук.

В системі « Cu^+ –МК– H_2O » π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ можуть утворюватись та існувати в сильнокислому середовищі, починаючи з $\text{pH} \approx 0$ до $\text{pH} \approx 3$. При $\text{pH} \approx 1$ у водному розчині знаходиться в однаковій кількості π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$. Максимальна кількість (майже 100%) комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$ спостерігається при $\text{pH} \approx 4$. Комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{M}^{2-})]^-$ починають утворюватись після $\text{pH} \approx 4$.

В системі « Cu^+ –ФК– H_2O » π -ацидоаквакомплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ можуть існувати в межах pH від 0 до 4,5. При $\text{pH} \approx 3,5$ комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HF}^-)]^0$ складають $\approx 70\%$ по відношенню до інших форм комплексів Cu^+ з ФК. Існування комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^{2-})]^-$ є можливим за умови $\text{pH} > 3$. При $\text{pH} \approx 3$ комплекси $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{HF}]^0$ мають співвідношення 1:1. Встановлено, що кількість аквакомплексів для обох систем не перевищує 1,4 % від загальної кількості інших форм комплексів Cu^+ з ФК та МК.

Зазначено, що кількість π -ацидоаквакомплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{F})]^+$ по відношенню до $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{M})]^+$ у водному розчині при однакових умовах є значно більшою. Іонні рівноваги систем « Cu^+ –МК– H_2O » та « Cu^+ –ФК– H_2O » суттєво відрізняються одна від одної, через присутність внутрішньо-водневого зв'язку між атомом Гідрогену однієї карбоксильної групи та атомом Оксигену іншої. В результаті чого, на іонній діаграмі « Cu^+ –МК– H_2O » можна спостерігати значно ширше плато для аніонів HM^- та π -ацидоаквакомплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HM}^-)]^0$, ніж на іонній діаграмі системи « Cu^+ –ФК– H_2O ». Слід зазначити, що при $\text{pH} > 5$ в іонних рівновагах починають приймати участь аніони OH^- . Розрахунки іонного складу таких систем можуть стати предметом наступних досліджень.

1. V.F. Vargalyuk, Y.S. Osokin, V.A. Polonsky, V.N. Glushkov, Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution, J. Chem. Technol. 27 (2019) 148–157.

РЕАКЦІЯ АЗОСПОЛУЧЕННЯ В АНАЛІЗІ β -ЛАКТАМНИХ ТА ТЕТРАЦИКЛІНОВИХ АНТИБІОТИКІВ

О.І. Костів, О.Я. Коркуна

*Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет
імені Івана Франка, 79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;
e-mail: oksana.kostiw@lnu.edu.ua*

Для контролю якості антибактеріальних препаратів використовують різні аналітичні методи, зокрема хроматографію, спектрофотометрію та вольтамперометрію. Однак більшість відомих методик мають ряд обмежень через тривалість і складність виконання аналітичних операцій, низьку селективність та малодоступність реагентів.

Ми розробили спектрофотометричні (СФ) методики визначення деяких найпоширеніших бета-лактамних та тетрациклінових антибіотиків: цефтріаксону, цефтазидиму, амоксициліну та окситетрацикліну з використанням реакції азосполучення, в якій досліджувані антибіотики виступали як діазоскладові та азоскладові залежно від їх будови ($\epsilon \sim 10^3 - 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). На основі встановлених оптимальних умов реакцій розроблено методики, метрологічні характеристики яких наведено в табл.1. На основі отриманих дериватів досліджуваних антибіотиків (азосполук) також розроблені вольтамперометричні методики визначення амоксициліну із сульфаніламідом та цефтріаксону за продуктом власного азосполучення.

Таблиця 1. Метрологічні характеристики СФ визначення антибіотиків

Реагент	Лінійність C_A , мкг/мл	Рівняння графіка, C_A мкг/мл	$C_{\text{мін}}$, мкг/мл	C_H , мкг/мл	R
Амоксицилін					
СА	1,3 – 32,9	$\Delta A_{445} = -0,071 + 0,059 \cdot C$	0,44	1,32	0,9987
СТЗ	0,7 – 27,4	$\Delta A_{448} = 0,043 + 0,056 \cdot C$	0,25	0,76	0,9990
Окситетрациклін					
Фуксин	5,0 – 42,2	$\Delta A_{440} = 0,003 + 0,023 \cdot C$	1,46	4,38	0,9989
ДНСК	12,4-198,6	$\Delta A_{470} = 0,011 + 0,006 \cdot C$	5,12	15,37	0,9994
Цефтазидим					
8-Окс	3,8 – 191,3	$\Delta A_{553} = 0,052 + 0,009 \cdot C$	0,99	2,97	0,9983
Рез	2,75 – 185,5	$\Delta A_{519} = 0,027 + 0,007 \cdot C$	0,84	2,54	0,9993
2-Мет	0,32 – 191,3	$\Delta A_{516} = 0,062 + 0,005 \cdot C$	0,09	0,28	0,9987
Цефтріаксон					
8-Окс	0,2 – 49,2	$\Delta A_{550} = 0,083 + 0,028 \cdot C$	0,04	0,12	0,9993
	49,2 – 94,4	$\Delta A_{550} = 0,868 + 0,012 \cdot C$			
2-Мет	0,21 – 51,3	$\Delta A_{516} = 0,093 + 0,019 \cdot C$	0,24	0,72	0,9995

Розроблені методики селективні щодо допоміжних та діючих речовин, які можуть входити у склад лікарських препаратів, є чутливими, простими, доступними та експресними й успішно апробовані при аналізі однокомпонентних та багатокомпонентних лікарських форм та ветеринарних препаратів.

**ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУКИ З АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ:
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МІКРОМОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ,
КАТАЛІТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ**

**Олександра Марійчак, Олена Поповська, Каріна Борисюк, Георгій Розанцев,
Сергій Радіо**

*НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем»
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна
e-mail: o.marijchak@donnu.edu.ua*

Гетерополісполуки з аніоном зі структурою Пікока–Уіклі $A_n[X(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$ (X – гетероатом, X = Y, La–Lu, Th, U; A – катіон) привертають увагу дослідників з огляду на потенційне застосування. Сполуки з гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніоном проявляють каталітичні, магнітні, люмінесцентні, противірусні властивості та використовуються світовими виробниками побутової техніки в сучасній техніці та електроніці.

У роботі представлено підсумки досліджень фазоутворення у водних розчинах $Ln(NO_3)_3-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$ з різною кислотністю $Z = v(HNO_3) / v(Na_2WO_4)$:

1. Розроблено умови синтезу $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$ (Ln = Y, La–Lu) з підкислених до $Z=0.80$ розчинів висолуванням дією 2-пропанону, ацетонітрилу, ДМФА, ДМСО. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії показано приналежність аніону до структури Пікока–Уіклі. Однофазність солей підтверджено збіжністю дифрактограм монокристалів і порошоків $Na_9[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$, а також рівномірним контрастом поверхні в режимі зворотно розсіяних електронів і рівномірним розподілом Ln, Na, W, O в режимі характеристичного рентгенівського випромінювання.

2. Проаналізовано вплив Ln-гетероатома на структурні параметри в $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$. Аналіз параметрів кристалічної будови показав, що зміни в складі катіонної підґратки й різна кількість молекул структурної H_2O не впливають на значення величини довжин зв'язків (W=O_t, W–O_b(W), W–O_c, W–O–(Ln)) та валентних кутів (W–O_{b,c,b(eq)}–W) у гетерополіаніоні.

3. Досліджено кінетичну дію $Na_9[X(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$ ($X^{3+} = Y^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$) в реакціях окиснення синтетичного барвника хромового темно-синього та в реакції окиснення кумолу в ацетонітрилі молекулярним киснем. Показано, що гетерополісполуки з аніоном зі структурою Пікока–Уіклі можуть бути використані для уповільнення радикально-ланцюгових процесів окислення органічних сполук.

4. Дослідження магнітних властивостей дозволило встановити, що сіль $Na_9[Tm(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$ виявляє найбільше значення енергетичного бар'єру серед відомих Tm(III)-вмісних SMM, а магнітні властивості $Na_9[Yb(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$ досліджено вперше.

MOLECULAR DYNAMICS STUDIES OF NaTFSI/LiTFSI IN ETHYLENE CARBONATE AND ITS DERIVATIVES

Piotr Wróbel, Piotr Kubisiak, Andrzej Eilmes

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Cracow,
Gronostajowa 2, 30-387 Cracow, Poland
e-mail: piotr.wrobel@doctoral.uj.edu.pl*

In recent years, electrolytes for batteries based on elements more common than lithium, such as sodium or magnesium were intensively studied. Among the popular experimental methods used to describe such systems are vibrational spectroscopies (Raman and IR) and neutron diffraction measurements. Results obtained from them are supplemented by quantum chemical calculations (QC) and molecular dynamics (MD) simulations which allow us to gather information about strength of interactions and structure of solvation shells. One of systems described in the literature are LiTFSI and NaTFSI solutions in ethylene carbonate (EC) and its mono- and difluorinated derivatives (F1EC and F2EC respectively). In our recent work we performed classical and ab initio MD simulations to examine trends observed with change of the cation or increasing degree of solvent fluorination.

From standard QC calculations we obtained supplementary data about binding energies and vibrational frequencies of isolated molecules in vacuum or placed in polarizable continuous solvent model (PCM). Results show that solvent binding to lithium cation is stronger than binding to sodium ion and also that binding energy decreases with growing degree of solvent fluorination.

Classical MD simulations provided information about electrolyte structure: average distances between metal cations and coordinating oxygen atoms and ion coordination numbers. In addition, results obtained from calculations for mixed solvent (EC and F1EC in 1:1 ratio) indicate that coordination with EC is preferred over interaction with F1EC which agrees with experimental data.

From ab initio MD simulations we obtained infrared spectra. We observed systematic blue shift of modes at about 1800 cm^{-1} and 950 cm^{-1} with increasing degree of solvent fluorination and changes in the spectra of electrolytes. Comparison with QC results and Fourier transforms of individual geometrical parameters confirmed that the shifts of C=O stretching and ring breathing modes are related to cation-solvent interactions.

This research was supported by the Polish National Science Centre grant no. UMO-2016/21/B/ST4/02110.

ПАРАМЕТРИ РЕАКТИВНОСТІ У РЕАКЦІЯХ ПЕРЕНОСУ Н-АТОМА ВІД С-Н ЗВ'ЯЗКІВ БЕНЗИЛОВИХ СПИРТІВ ДО N-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Ольга Куш^{1,2}, Ірина Гордєєва¹, Михайло Компанець²,
Йосип Опейда³, Олександр Шендрик¹

¹Кафедра біофізичної хімії і нанобіотехнологій,
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Харківське шосе 50, 02160 Київ, Україна

³Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ,
вул. Наукова, 3А, 79060 Львів, Україна
e-mail: i.Hordieeva@donnu.edu.ua

Реакції переносу Н-атома (НАТ) від С-Н зв'язків органічних сполук до нітрокисільних радикалів є ключовими в процесах селективного окиснення субстратів молекулярним киснем при використанні органічних NOH-каталізаторів. У роботі досліджено кінетику та визначено константи швидкості НАТ реакцій (k_H , $M^{-1} \times s^{-1}$) між нітрокисільними радикалами різної структури та *para*-заміщеними бензиловими спиртами. Арилзаміщені фталімід-*N*-окисільні радикали (PINOs), бензотріазол-*N*-окисільний радикал (BTNO) і радикал віолурової кислоти (VA) генерували шляхом окиснення відповідних *N*-гідроксисполук фенілїоддіацетатом ($PhI(OAc)_2$) в ацетонітрилі за температури 30 °С. Отримано хороші кореляції Гаммета в координатах $\log k_H^X/k_H$ vs. σ^+ для семи серій реакцій нітрокисільних радикалів різної структури та *para*-заміщених бензилових спиртів. Методом, заснованим на теорії функціоналу густини (DFT), досліджено електронну будову нітрокисільних радикалів, розраховано і проаналізовано розподіл спінової заселеності за Маллікеном на атомах Оксигену та Нітрогену в $>N-O^\bullet$ фрагменті нітрокисільних радикалів.

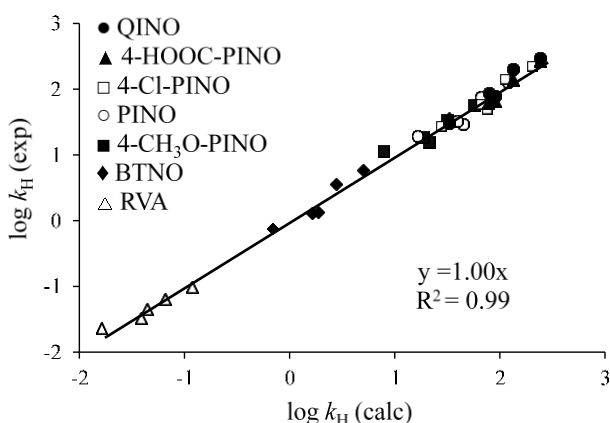
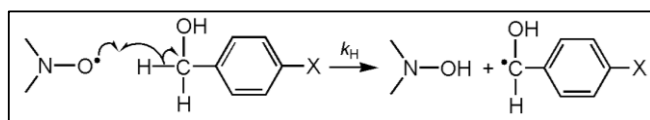


Рис. Порівняння експериментальних констант швидкості НАТ реакцій з розрахованими за трипараметричним регресійним рівнянням

$$(0.55 \pm 0.05) \times \sigma^+ - (10.13 \pm 0.35) \times SP_N + (20.36 \pm 0.83) \times SP_O \quad [1].$$

[1] Kushch O. V., Hordieeva I. O., Kompanets M. O., Zosenko O. O., Opeida I. A. Shendrik A. N. Hydrogen atom transfer from benzyl alcohols to *N*-oxyl radicals. Reactivity parameters. *J. Org. Chem.*, 2021, 86 (5), P. 3792–3799.

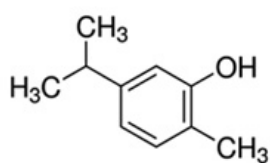
Для кількісної оцінки факторів, що визначають реакційну здатність *N*-окисільних радикалів та бензилових спиртів у НАТ реакціях, проведено багатофакторний регресійний аналіз, який спирається на двовимірний масив з 35 реакцій, величини констант швидкості яких охоплюють чотири порядки. Запропоноване регресійне трипараметричне рівняння прогнозує константи швидкості реакцій з високою точністю, використовуючи три незалежні параметри: σ^+ -константи замісників Браун-Окамото у молекулах спирту та спінові заселеності на атомах Оксигену (SP_O) та Нітрогену (SP_N) у $>N-O^\bullet$ фрагменті нітрокисільних радикалів: $\log k_H = (8.99 \pm 0.54) -$

TERPENOIDS AS REPRESENTATIVES OF SMALL MOLECULES CHEMISTRY

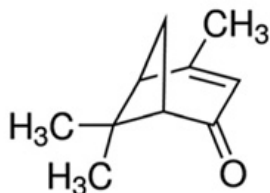
Mariia Nesterkina, Iryna Kravchenko

*Department of Organic and Pharmaceutical Technologies, Odessa National Polytechnic University, Boulevard of Shevchenko 1, 65044 Odessa, Ukraine
e-mail: mashaneutron@gmail.com*

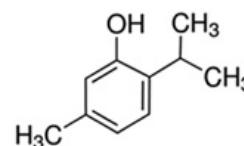
Small molecule medicinal chemistry covers all areas of application for low molecular weight organic compounds including lipids, monosaccharides, second messengers, other natural products and metabolites, as well as drugs and other xenobiotics. These molecules are relatively simple chemical compounds with molecular mass of less than 900 daltons. This feature determines their pharmacological activity, stability, and permeability through the membranes that is especially important when developing drugs to treat disorders of central nervous system (CNS). In this case, the blood-brain barrier (BBB) should be crossed by non-polar molecules with masses less than 600 Da. Among natural substances, terpenoids deserve special attention as the oldest and widespread group of small molecular compounds synthesized by plants.



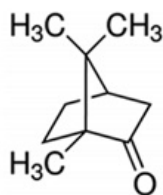
Carvacrol



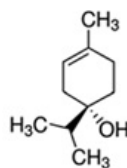
Verbenone



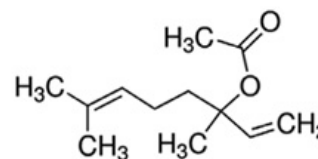
Thymol



Camphor



Terpinen-4-ol



Linalyl acetate

Terpenes have a wide range of medicinal uses among which anti-inflammatory, antioxidant, anticancer, antiseptic, antiplasmodial, pain-relief, digestive, diuretic, and many other properties. Bearing in mind the interactions of natural terpenoids with the GABAergic system, they might be applied against such disorders like anxiety, insomnia, convulsion, and cognitive deficits. Currently, spectrum of activity for terpenoids as anticancer agents is the most explored area, for example, monoterpenes such as carveol and sobrerol have shown activity against human mammary carcinomas whereas carvone reduced pulmonary adenoma and forestomach tumor formation. Other terpenoids such as menthol, camphor, carvacrol, and 1,8-cineol can regulate the activity of transient receptor potential (TRP) ion channels in different ways causing their analgesic effect. Regarding antiviral action, monoterpene derivatives cineol and borneol have also been shown to be potent anti-herpes simplex virus-1 (anti-HSV-1) agents.

Special attention is focused on skin penetration-enhancing activity of terpenoids, namely, their possibility to improve transdermal drug delivery. These compounds may reversibly disturb the lipid arrangement in the intercellular region of the stratum corneum – the outermost layer of the skin. Thus, hydrophilic compounds might be chemically attached to terpenoid's scaffold aiming to penetrate biological membranes and, consequently, demonstrate their pharmacological effect.

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО ТИПУ $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ У СИСТЕМАХ Ln-Pd-P , де $\text{Ln} = \text{Dy, Tb, Ho, Er}$

Оксана Каричорт, Ольга Жак

*Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
email: Oksana.Karychort@lnu.edu.ua*

Потрійні системи, що містять в своєму складі рідкісноземельний метал (R , Ln), перехідний метал та фосфор, є досить перспективними для пошуку нових сполук, вивчення їхньої кристалічної структури та фізичних властивостей. Зокрема, тернарні фосфіди складу $\text{Ln}_5\text{Ru}_{19}\text{P}_{12}$ були синтезовані у системах Ln-Ru-P , де $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ та Yb [1]. Утворені сполуки кристалізуються у гексагональній структурі типу $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ [2], який є похідним заміщення від типу $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ [3]. Вивчення магнітних властивостей цих сполук засвідчило, що за низьких температур у структурі тернарних фосфідів $\text{Ln}_5\text{Ru}_{19}\text{P}_{12}$, де $\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$ та Er , наявні магнітні впорядкування. Ми припустили, що сполуки зі структурою $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ можуть утворюватися й у системах з іншими перехідними металами. Метою нашої роботи був пошук тернарних фосфідів зі структурою $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ у системах Ln-Pd-P , де Ln — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи.

Для синтезу зразків порошки вихідних компонентів змішували у стехіометричних співвідношеннях та пресували у металевій пресформі під тиском ~ 5 МПа. Спресовані таблетки запаювали у вакуумовані кварцеві ампули і спікали у муфельній печі, поступово нагріваючи до 1070 К, витримували протягом 5-7 діб за цієї температури, після чого повільно охолоджували разом з пічкою. Для кращої гомогенізації зразки повторно перетирали, знову пресували, поміщали у кварцеві ампули, запаювали та спікали за температури 870 К. Тривалість гомогенізаційного відпалювання при 870 К становила не менше 1000 годин з подальшим гартуванням в холодній воді, не розбиваючи ампул. Дифрактограми порошку для проведення рентгенівського фазового і структурного аналізів отримували за допомогою дифрактометра STOE STADI P ($\text{CuK}\alpha_1$ випромінювання). Усі обчислення виконували за допомогою комплексу програм для структурного аналізу WinCSD.

У досліджених зразках вперше виявлено утворення чотирьох нових тернарних фосфідів, які кристалізуються у гексагональній структурі типу $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ (просторова група $P-62m$), уточнено параметри їхніх елементарних комірок та рентгеноструктурним методом полікристала вивчено розподіл атомів у кристалічній структурі для двох синтезованих фосфідів:

$\text{Tb}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$, $a = 1,31127(6)$ нм, $c = 0,39715(2)$ нм, $R_1 = 0,0632$; $R_p = 0,0734$; $wR_p = 0,1016$;

$\text{Ho}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$, $a = 1,31342(4)$ нм, $c = 0,39839(2)$ нм, $R_1 = 0,0652$; $R_p = 0,0821$; $wR_p = 0,1159$;

$\text{Dy}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$ $a = 1,30470(2)$ нм, $c = 0,39900(1)$ нм;

$\text{Er}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$ $a = 1,30920(1)$ нм, $c = 0,39819(4)$ нм.

Сполуки $\text{Tb}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$, $\text{Dy}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$, $\text{Ho}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$ та $\text{Er}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$ є першими представниками структурного типу $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ серед тернарних фосфідів рідкісноземельних металів і паладію.

[1] V. Ghetta, P. Chaudouet, R. Madar et al., *J. Less-Common Met.* 146 (1989) 299-307.

[2] J.Y. Pivan, R. Guerin, M. Sergent, *Inorg. Chim. Acta* 109 (1985), 221-224.

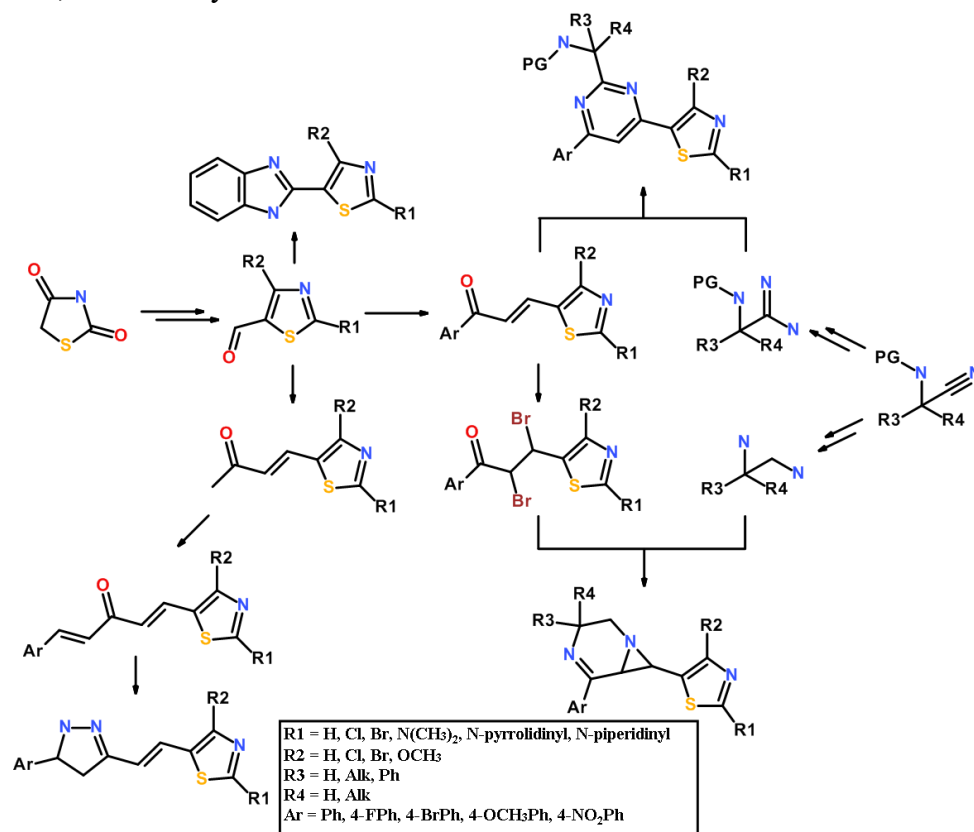
[3] E. Ganglberger, *Monatsh. Chem.* 99 (1968) 566-574.

ХІМІЯ 2,4-ДИЗАМЩЕНИХ ПОХІДНИХ 5-ФОРМІЛТІАЗОЛУ Олексій Коломойцев, Володимир Котляр, Дмитро Тарасенко

Кафедра хімічного матеріалознавства,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
м-н Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: o.o.kolomoitsev@karazin.ua

Тіазольний цикл є структурним елементом багатьох сполук, що мають як перспективну, так і доказову фунгіцидну, бактерицидну та противірусну дії. Багато перспективних матеріалів та сполук можуть бути функціоналізовано за рахунок введення тіазольного компонента до їх складу. Серед них є фотореактивні матеріали [1], зручні білдинг-блоки [2], комплексоутворювачі [3] та перспективні біологічно активні сполуки [4].

Виходячи з вищевказаного нами було поставлено ряд синтетичних задач із методології одержання сполук для досягнення мети із вивчення хімії тіазолу. Так, нами було розроблено низку синтетичних підходів та оптимізовано умови до одержання нових сполук, що містять тіазольний цикл та мають цікаві властивості, як з боку фізико-хімії, так і з боку біологічних властивостей.



1. Kotlyar, V. M.; Kolomoitsev, O. O.; Nikolaievskiy, D. V. et al. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1180*, 741.
2. Kolomoitsev, O. O.; Kotliar, V. M.; Tarasenko et al. *Monatsch. Chem.* **2020**, *151*(5), 765.
3. Kolomoitsev, O. O.; Kotlyar, V. M.; Tarasenko, D. O et al. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2020**, *1*.
4. Kolomoitsev, O. O.; Gladkov, E. S.; Kotlyar, V. M. et al. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56* (10), 1329.

ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ РУХОМИХ ФАЗ НА ПЕНТАФЛУОРОФЕНІЛЬНІЙ НЕРУХОМІЙ ФАЗІ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОБЕЗПЕЧНОСТІ МЕТОДИК КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Олександр Сиротчук, Ірина Дідух

*ДП «Центральна лабораторія аналізу якості лікарських препаратів та медичної продукції», вул. Кудрявська 10-Г, 04053 Київ, Україна
e-mail: syrotchuk@gmail.com*

Використання органічних розчинників в якості компонентів рухомої фази при кількісному визначенні органічних молекул методом вискоєфективної рідинної хроматографії є перспективним напрямком зменшення токсичності відходів і небезпеки для здоров'я працівників. Особливо це питання актуальне для фармацевтичних підприємств, де має місце постійний контроль якості кожної виробленої партії продукції, а метод ВЕРХ є основним для здійснення такого контролю.

В ході дослідження перевірено вплив типу органічного розчинника – ацетонітрилу або етанолу та вмісту розчинника в рухомій фазі на фактор утримування кофеїну з використанням нерухомих фаз на основі силікагелю модифікованого октадецильними (Discovery HS C18) або пентафлуорофенільними (Discovery F5) групами.

Таблиця. Вплив розчинника на фактор утримування (k) кофеїну на колонках Discovery HS C18 250×4.6 (5мкм) і Discovery F5 250×4.6 (5мкм).

Вміст CH ₃ CN в воді (об./об.)	k кофеїну (Discovery HS C18)	k кофеїну (Discovery F5)	Вміст C ₂ H ₅ OH в воді (об./об.)	k кофеїну (Discovery HS C18)	k кофеїну (Discovery F5)
5%	21.72	21.12	5%	21.25	36.08
10%	4.60	6.28	10%	5.31	12.98
15%	1.67	2.31	15%	2.17	6.07
20%	0.81	1.34	20%	1.12	3.32
30%	0.32	0.65	30%	0.42	1.32
40%	0.16	0.44	40%	0.22	0.71
50%	0.08	0.33	50%	0.13	0.48

Показано, що k кофеїну на обох колонках мають практично близькі значення при використанні ацетонітрилу в рухомій фазі. При застосуванні етанолу, як компоненту рухомої фази, k кофеїну на Discovery F5 значно перевищує аналогічні значення на Discovery HS C18. Відомо, що ацетонітрил за рахунок наявності π-електронів деактивує π-π взаємодію пентафлуорофенільних груп з π-електронами молекули кофеїну. Натомість, етанол такого ефекту не створює, що забезпечує краще утримування кофеїну на Discovery F5. Це говорить про те, що етанол є перспективним в якості екобезпечного розчинника в комбінації з пентафлуорофенільною фазою, яка забезпечує альтернативні механізми утримування порівняно з октадецильною нерухомою фазою.

СОРБЦІЯ Lu(III) НА ЗАКАРПАТСЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ

Е. Стечинська¹, В. Василечко^{1,2}, М. Спринський³, Б. Бушевський³

¹*Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,*

²*Кафедра харчових технологій, Львівський торговельно-економічний університет, вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна*

³*Кафедра хімії навколишнього середовища та біоаналітики, Університет Миколая Коперника, вул. Гагаріна, 11, 87-100 Торунь, Польща
e-mail: milliast10@gmail.com*

Лантаноїди (Ln), зокрема Lu(III), широко застосовують у сучасних технологіях завдяки їхнім унікальним фізичним, хімічним, магнітним, оптичним та каталітичним властивостям. Ці елементи мають вирішальне значення для технологій, допомагають досягти багато технологічних переваг, таких як економія споживання енергії, мініатюризація, експресність, довговічність і термостабільність, починаючи від мобільних телефонів і телевізорів, до світлодіодних лампочок, вітрогенераторів аж до потужних постійних магнітів.

Викиди цих важких металів становлять загрозу забрудненню навколишнього середовища. Ln проявляють токсичну дію на живі організми, що може становити серйозну небезпеку для здоров'я людини. Для вирішення такої екологічної проблеми особливу увагу приділяють пошуку ефективних та недорогих сорбентів.

Перспективними сорбентами для вилучення Ln є природні цеоліти. В статичних умовах методом твердофазової екстракції досліджено сорбційні властивості природної та Na-форми клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Lu(III). Концентрацію Lu(III) в розчинах визначали методом індуктивно-зв'язаної плазми з мас-спектрометричним детектуванням. Ефективність сорбції цього лантаноїду суттєво залежить від кислотності середовища. Досліджено вплив параметрів сорбції (часу та початкової концентрації металу) на сорбційну здатність природного та модифікованого клиноптилоліту. Сорбція Lu(III) має іонообмінну природу і складається з трьох стадій, адсорбції на поверхні мікрокристалів, стадії інверсії (сорбція-десорбція) та помірної сорбції у внутрішніх частинах мікрокристала.

Експериментальні дані кінетики сорбції іонів Lu(III) було описано за допомогою моделей нульового, псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса.

Встановлено, що процес сорбції іонів лютецію як на природній так і на Na-формі клиноптилоліту описується рівнянням псевдодругого порядку та протікає у змішано-дифузійному механізмі.

Максимальна сорбційна ємність, яку було досягнуто за 1 год при 298 К, для природної та Na-форми цеоліту стосовно іонів Lu³⁺ відповідно становлять 38.80 і 39.25 мг/г при початковій концентрації 100 мг/л.

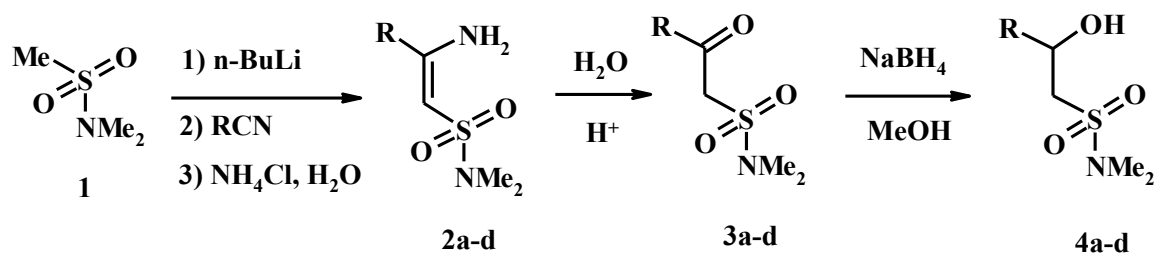
INTERACTION OF SULFONAMIDES AND NITRILES AS VERSATILE PATHWAY TO 3-KETOSULFONAMIDES AND 3-HYDROXYSULFONAMIDES

Ivan Huzhva, Aleksey Vashchenko, Elena Shvets, Maksim Kolosov

*Department of organic chemistry, School of Chemistry,
V.N.Karazin Kharkiv National university,
Svobody sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine
e-mail: vanyaguzhva2016@gmail.com*

N,N-Disubstituted 3-ketosulfonamides and 3-hydroxysulfonamides are usable building blocks in organic synthesis. For instance, utility of *N,N*-disubstituted 3-ketosulfonamides was demonstrated in various reactions [1a–c]. The latter usually may be synthesized: a) starting from *N,N*-disubstituted sulfonamides type **1** and esters via Claisen condensation [2a]; b) by lithiation of *N,N*-disubstituted sulfonamides type **1** following action of aldehydes [2b] and c) by reaction of corresponding sulfochlorides and amines [2c].

Here we propose an alternative synthetic pathway for obtaining target compounds type **3** and **4** starting from *N,N*-disubstituted sulfonamide **1** and nitriles (the latter in some cases are more available comparing with another derivatives – aldehydes, esters etc.). Moreover, intermediate push-pull enamines type **2** are promising building-blocks for reactions with various electrophile and nucleophile reagents.



R = Ph (a), MeC₆H₄ (b), 4-MeOC₆H₄ (c), 4-ClC₆H₄ (c), cyclobutyl (d)

The yields of all the mentioned processes vary in the range of 60–80%.

Obtained compounds **2** exist in DMSO-*d*₆ in enamine form, whereas ¹H NMR spectra of compounds **3** testify to the existence of keto-form.

Interestingly, that enamines **2** are rather stable in water even in the presence of NH₄Cl, and their hydrolysis occurs only under action of diluted H₂SO₄.

The structures of all compounds were confirmed by NMR-spectroscopy and mass-spectrometry.

[1] (a) Popov, I. O.; Popova, M. V.; Omelian, T. V.; Dobrydnev, A. V.; Konovalova, I. S.; Shishkina, S. V.; Grygorenko, O. O.; Volovenko, Yu. M. *ChemistrySelect* **2021**, 6, 3033–3039; (b) Kolosov, M. A.; Al-Ogaili, M. J. K.; Kulyk, O. G.; Orlov, V. D. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2015**, 51, 691–694; (c) Shvets, E. H.; Pidvorotnia, A. V.; Kulyk, O. G.; Mazepa, A. V.; Kolosov, M. A. *Synth. Commun* **2021**, 51, 114–122.

[2] (a) Hys, V. Y.; Milokhov, D. S.; Volovenko, O. B.; Konovalova, I. S.; Shishkina, S. V.; Volovenko, Y. M. *Synthesis* **2020**, 52, 2857–2869; (b) Mladenova, M.; Biserkova,

СЕЛЕКТИВНЕ РОЗПІЗНАВАННЯ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНИХ АНІОНІВ 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Афанасенко Е. В., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А.

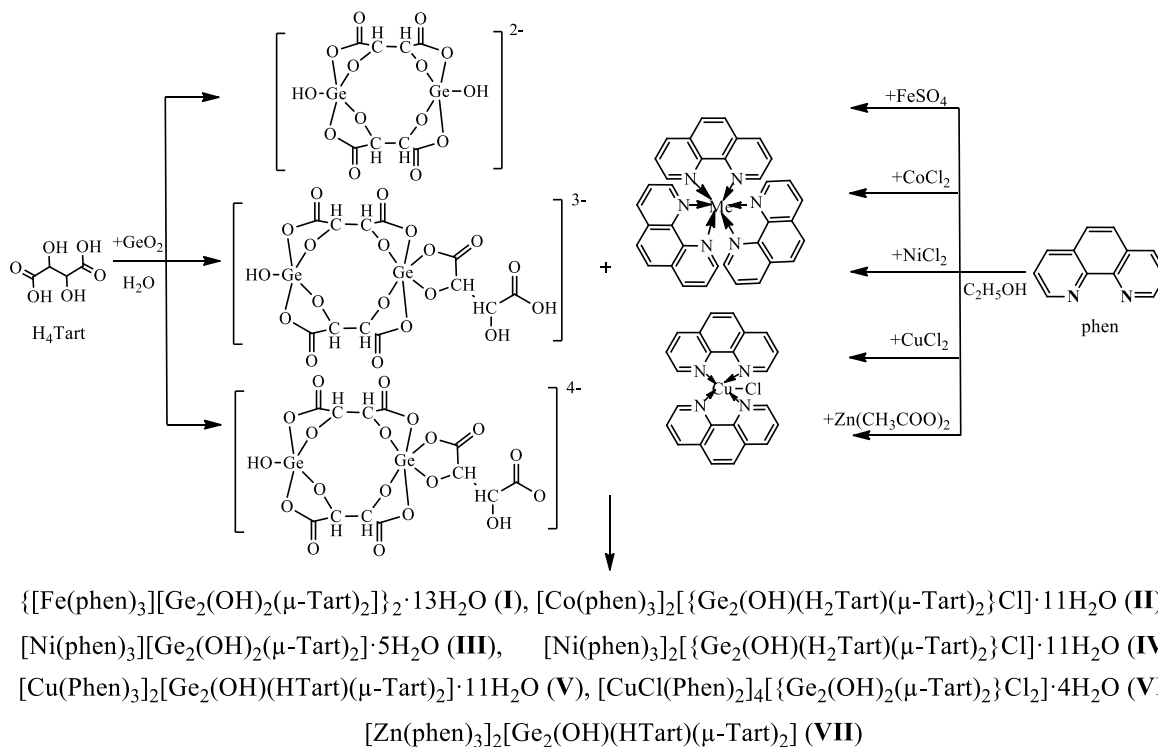
Кафедра прикладної хімії та хімічної освіти, Одеський національний університет ім.

І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна

e-mail: afanasenkoelionora@gmail.com

Поєднання біологічно активних юнітів як окремих деталей хімічного конструктора, зв'язаних між собою різними типами взаємодій, в складі нових супрамолекулярних архітектур відкриває широкі перспективи для створення на їх основі фармацевтичних препаратів, харчових добавок та стимуляторів росту рослин з подальшим впровадженням у медицину та сільське господарство.

Розроблено нову стратегію поєднання есенціального Ge (IV), «металів життя» Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та двох типів біолігандів: хелатуючої полідентатної тартратної кислоти та бідентатного гетероциклічного 1,10-фенантроліну, в складі супрамолекулярних солей з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами *d*-металів і тартратогерманатними аніонами. Виявлено, що взаємодія GeO₂ з тартратною кислотою призводить до утворення різних тартратогерманатних аніонів [Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]²⁻, [Ge₂(OH)(H₂Tart)(μ-Tart)₂]³⁻, [Ge₂(OH)(HTart)(μ-Tart)₂]⁴⁻, що одночасно існують у розчині. Їх селективно зв'язують окремо синтезовані комплементарні комплексні катіони-рецептори спільної будови [Me(phen)₃]²⁺ (Схема).



Спостерігається вплив комплексних катіонів на формування супрамолекулярних ансамблів I-VII: так, [Fe(phen)₃]²⁺, [Co(phen)₃]²⁺ та [Zn(phen)₃]²⁺ селективно зв'язуються з певним аніоном, а [Ni(phen)₃]²⁺ - з [Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]²⁻ та [Ge₂(OH)(H₂Tart)(μ-Tart)₂]³⁻. Особливістю Cu(II) є утворення одночасно двох катіонів: [Cu(phen)₃]²⁺ та

$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$, кожен з яких розпізнає один з аніонів: $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ або $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$, відповідно.

У29

ДИЗАЙН СТРУКТУРИ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Ni-RE

Лідія Бойчишин

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів Україна
e-mail: lidiya.boichyshyn@lnu.edu.ua*

Аморфні металеві сплави вже зайняли свою нішу практичного використання в різних галузях промисловості через можливість управління структурою, а відповідно і властивостями. Особливістю структури АМС є її метастабільність. Тому будь-яка модифікація (температура відпалу, магнітні поля, сумісна дія цих чинників тощо) приводить до формування нанокompatитів металева аморфна матриця-нанокристали основного компонента або його інтерметалічні сполуки. Важливим аспектом в формуванні нанокристаличних композитів є оптимальні умови модифікації та можливість їх відтворення в промислових умовах. Як встановлено, не тільки природа та склад нанокристалив визначають фізико-хімічні властивості АМС, але й склад та розміри межі поділу фаз нанокристал-аморфна металева матриця. Дослідження проведено із групою сплавів на основі алюмінію системи Al-Ni/Fe-RE, де RE-Y, Gd, Dy. Проведено дизайн структури внаслідок термічної обробки за температур фазових переходів визначених за результатами диференціальної скануючої калориметрії. Як видно із рисунку, внаслідок відпалу при 558 K утворюється нанокристал неправильної форми розміром біля 12 нм, а межа поділу фаз товщиною >3,0 нм має неупорядкований характер.

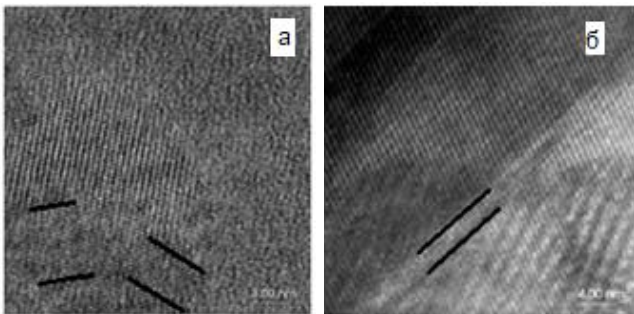


Рисунок - HRTEM-зображення стрічки аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ відпаленого протягом 1 год при 558 ± 5 K (а) та при 645 ± 5 K (б). Збільшення на фото.

Відпал при вищих температурах приводить до формування вужчої межі поділу фаз розміром 1,5-2,0 нм між нанокристалами орієнтованими в різному напрямку.

У результаті цих досліджень запропоновано правила вибору легуючих додатків для прогнозування формування аморфних-кристаличних систем з межами зерен різних типів. В основному вони ґрунтувалися на двох міркуваннях: 1. полегшення сегрегації легуючих елементів до межі поділу; 2. зниження енергії утворення аморфно/нанокристаличного композиту.

АДСОРБЦІЯ ХРОМУ КОМПОЗИТАМИ ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ/ПОЛІАНІЛІН

**Марія Сидорко¹, Михайло Яцишин¹, Анатолій Зелінський¹,
Наталія Думанчук²**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: sydorkomaria98@gmail.com

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dymanchuk@ukr.net

Важливим способом утилізації сполук хрому з вод різного походження є адсорбційні методи [1]. Для посилення адсорбційних властивостей стосовно Cr(VI) та Cr(III) часто використовують композити на основі різних матеріалів із поліаніліном. Серед таких матеріалів – природні мінерали (мінеральні глини). Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів з великою кількістю аміно (–N(H)–) та іміно (–N=) груп, які є основними адсорбційними центрами іонів хрому [1].

Адсорбційні властивості композитів природний мінерал/поліанілін, допований сульфатною кислотою (ПМ/ПАН-СК) в процесі синтезу, досліджували на модельних водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ в статичних умовах з концентрацією іонів Cr(VI) 200 мг/л. Природними мінералами вибрані: каолін (Кн), глауконіт (Гл) та цеоліт (Цт). Підготовку мінералів та синтез композитів проводили за раніше описаною методикою [2]. Співвідношення ПМ : ПАН в композитах, визначене за результатами термічного аналізу, становить ~1. Визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) у розчинах проводили спектрофотометрично за піком при 350 нм (Cadas 100) [2]. Вміст адсорбента становив 0,1 г, а об'єм розчину адсорбтиву – 10 мл. Визначення загального вмісту хрому після адсорбції у розчинах фільтратів та сухих адсорбентах проводили енергодисперсійним X-RED флюорисцентним аналізом (Elvax Pro).

За допомогою розрахунків на основі експериментальних даних встановлена кінетична модель перебігу адсорбційного процесу за реакції псевдодругого порядку [2]. Розглянуті відповідні залежності та параметри адсорбції іонів Cr(VI) на комозитах ПМ/ПАН-СК. За допомогою енергодисперсійного X-RED флюорисцентного аналізу показано, що хром відсутній у розчинах після адсорбції. Практична вся кількість хрому зосереджена в адсорбентах.

[1]. Renu, Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review // J. Water Reuse Desal. 2017. V. 7(4). P. 387–419.

[2]. Сидорко М., Нестерівська С., Яцишин М., Макогон В., Думанчук Н., Решетняк О. Властивості композитів природний мінерал/поліанілін, допований сульфатною кислотою. Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. 2020. Вип.. 61(2). С. 321–334.

THE DEVELOPMENT OF PERSPECTIVE TECHNOLOGIES OF HIGH EFFICIENT HYDROGEL MEDICAL BANDAGES FORMATION

**Bogdan Berezhnyy¹, Oleksandr Grytsenko¹, Oleg Suberlyak¹,
Nataliia Baran¹, Mykola Kushnirchuk²**

¹ *Department of Chemical Technology of Plastics Processing, Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera str., 79013 Lviv, Ukraine*

² *Department of General Surgery, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Ogienko str., 5, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bersebog@gmail.com*

The new technology of formation of hydrogel dressings for medical purposes, containing particles of silver was developed. To obtain metal-containing composite hydrogels, we proposed a high-tech single-stage method, which involves polymerization of polymer-monomer compositions based on polyvinylpyrrolidone and 2-hydroxyethylmethacrylate with simultaneous chemical reduction of silver ions from its nitrate by ethanol. It was found by the thermometric research that the temperature conditions needed for chemical reduction of silver ions are achieved due to the heat, which is released at the exothermic polymerization reaction. The temporal and temperature parameters of polymerization depending on the composition of the original polymer-monomer composition, the content of solvent and of the initiator, and silver nitrate concentration were determined. They include the initial temperature of polymerization, maximum exothermic temperature, the time of reaching the maximum exothermic temperature, and duration of effect gel. The synthesis is technologically simple and is executed without complicated apparatus design. The authors proposed a new technology of formation of hydrogel films with the use of the centrifugal method. Polymerization with silver deposition occurs in the centrifugal form simultaneously with film formation, which allows obtaining the materials with predictable properties that have a uniform distribution of the filler with equal thickness and high quality surfaces in the polymer matrix.

High elasticity, strength, sorption capacity, bactericidal and antifungal properties of the obtained materials make them effective to use as hydrogel dressings for medical purposes. A unique porous structure, combined with the existence of hydrophilic functional groups ensures swelling of a polymer matrix in water and high permeability for dissolved low molecular substances. This, in turn, determines the suitability of the obtained hydrogel dressings for the preparation treatment by introducing medicines through the material by the transdermal method. The medical-biological studies of the resulting film products were carried out under the laboratory conditions at the Department of Microbiology of Danylo Halytskyi Lviv National Medical University. The antibacterial and antifungal properties of the obtained silver-filled hydrogel films were proved on the example of the test cultures of bacteria *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus viridans* and diploid fungus *Candida albicans*. Based on the obtained silver-filled films, we developed hydrogel medical dressings, clinical testing of which was successfully carried out at the surgical department of the Lviv hospital at ZT PAT "Ukrainian Railway" in the treatment of venous ulcers of lower limbs. It was established that the use of the silver-filled hydrogel films improves the treatment results, accelerates cleaning, granulation and healing trophic ulcers and, as a result, reduces the duration of patients staying

at hospital. Due to its unique properties, the developed materials can be also used for the treatment of burn and post-operative wounds.

У32

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ ІОНІВ ХРОМУ ЗРАЗКАМИ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН-ФОСФАТНА КИСЛОТА

**Соломія Нестерівська, Вікторія Макогон, Михайло Яцишин,
Олександр Решетняк**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: solomiia.nesterivska@gmail.com*

Питання очищення стічних вод багатьох виробництв від важких металів є актуальною науковою та прикладною проблемою сьогодення. Серед важких металів високотоксичним забруднювачем довкілля і зокрема вод різного походження є сполуки хрому. Їхня наявність у природних водах має в основному антропогенне походження, а сам Cr(VI), який є основним джерелом іонів Cr(VI) та Cr(III) входить у двадцятку найбільш небезпечних важких металів і є високо канцерогенним та мутагенним.

Альтернативою багатьом існуючим методам утилізації Cr(VI), може бути використання адсорбційних методів видалення сполук хрому аміновмісними полімерами, зокрема, поліаніліном.

Метою нашого дослідження є встановлення ефективності використання зразків композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН), в яких ПАН допований H_3PO_4 в процесі синтезу, в якості адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів різної концентрації. А також дослідження кінетичних закономірностей адсорбції Cr(VI) композитами Гл/ПАН.

Зразки Гл/ПАН отримували за методикою описаною в праці [1]. Отриманий ПАН перебував у композиті у формі емеральдинової солі, утвореної під час синтезу [1]. Розчин адсорбату спеціально не підкислювали.

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах за температури 20 ± 1 °C. Наважку адсорбента масою 0,1 г заливали 10 мл розчинів Cr(VI) і впродовж певного проміжку часу відбирали проби і фотометрували. Концентрацію Cr(VI) в розчині визначали за градуальною кривою.

Показано, що композити Гл/ПАН практично повністю адсорбують іони Cr(VI) в широких межах їхньої концентрації. Дослідження показали, що кінетичні залежності, отримані за двома різними моделями показують гарну збіжність експериментальних даних з рівняннями кінетики для різних вихідних концентрацій Cr(VI). Однак, значення параметрів рівняння псевдо-другого порядку разом з коефіцієнтами кореляції, краще підходить для опису процесу адсорбції. Розраховані величини адсорбції Cr(VI) також дуже добре узгоджуються з експериментальними даними.

1. Nesterivska S., Makogon V., Yatsyshyn Y. [et al.]. Properties of the composites made of glauconite and polyaniline in aqueous solutions of phosphoric acid // Chem. Chem. Technol. 2020. V. 14(4). P. 487–495.

ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ АКРИЛОВОГО МОНОМЕРУ НА ОСНОВІ ВИСОКООЛЕЇНОВОЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

**Богдан Домніч, Василина Кір'янчук, Зоряна Демчук,
Ольга Будішевська, Станіслав Воронов**

*Кафедра органічної хімії,
Національний університет "Львівська політехніка",
пл. Святого Юра 2, 79000, Львів, Україна
e-mail: dbogdan2507@gmail.com*

Проблема вичерпання сировини нафтохімічного походження, погіршення екологічної ситуації, несприятливі економічні та політичні чинники все більше актуалізують питання пошуку альтернативного поновлюваного ресурсу для хімічного синтезу. Цікавим об'єктом для дослідження є рослинні олії, які завдяки великому асортименту, різноманіттю складу та практично невичерпним ресурсам відновлення можуть бути використані у хімічних технологіях багатьох галузей. Найбільшу увагу з метою використання у хімічному синтезі привертає високоолеїнова соняшникова олія (ВСО), що володіє високим вмістом олеїнової кислоти, на рівні з оливковою олією та навіть вище. Передбачається, що наявність фрагментів мономерів на основі ВСО у полімерних матеріалах покращить їх оптичні (блиск), фізичні (гнучкість, адгезія) та хімічні (стійкість до дії води та хімічних речовин) властивості.

У даній роботі було синтезовано вінільний мономер на основі ВСО українського виробництва. Мономер одержували шляхом перестерифікації олії N-гідроксиетилакриламідом у тетрагідрофурані. Для характеристики його ступеня ненасиченості було визначено йодне число мономеру (105г/100г). Також було визначено показник заломлення (1,472), водорозчинність ($1 \cdot 10^{-3}\%$) та густину мономеру ($0,941 \text{ кг/м}^3$). За допомогою методів ІЧ та ПМР-спектроскопії досліджено структуру синтезованого мономеру та підтверджено присутність акрилоїламідного фрагменту та ацилів вищих карбонових кислот у молекулі мономеру.

Для встановлення здатності мономеру на основі ВСО до вільнорадикальних реакцій було проведено його гомополімеризацію у розчині. Синтез гомополімеру проводили вільнорадикальною полімеризацією мономеру в толуені при температурі 75°C протягом 4 годин. Середньочислова молекулярна маса гомополімеру становить 19000 (ступінь полідисперсності 1,5).

З використанням мініемulsionної полімеризації мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії одержані стабільні водні дисперсії полімерів з середньочисловою молекулярною масою 33000 та середнім діаметром частинок 104 нм. Конверсія становить близько 70-78%. Вміст сухого залишку 20%.

Для гомополімерів на основі мономеру з ВСО визначено температуру розкладу (243°C), температуру склування ($-85,46^\circ\text{C}$) та ступінь гідрофобності (контактний кут змочування 101°).

Таким чином, завдяки особливостям структури, мономер з високоолеїнової соняшникової олії та його полімери є перспективними матеріалами для одержання у промисловості адгезивів, покриттів, лаків, пластифікаторів з регульованими фізико-механічними властивостями.

ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК СРІБЛА У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ РАМНОЛІПІДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Артур Мазур

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет «Львівська політехніка»,
пл. Святого Юра. 9, 79005 Львів, Україна
e-mail: artur.s.mazur@lpnu.ua*

Електроліз – один з перспективних методів одержання колоїдних «розчинів» наночастинок срібла (AgNPs). Найперспективнішим з електрохімічних методів можна вважати метод, що ґрунтується на використанні розчинних анодів, оскільки він здатен забезпечити стабільність головного параметру синтезу AgNPs – концентрації йонів Ag^+ . Це дає змогу не лише відмовитись від речовини-відновника, а й уникнути застосування солей срібла. Тому такий електрохімічний синтез AgNPs можна віднести до «зелених» методів [1]. Метою роботи є вивчення закономірностей формування AgNPs електрохімічним методом, стабілізованих ПАР природного походження – рамноліпідом (RL).

Досліджено вплив тривалості електролізу, концентрації стабілізатора та температури реакційного середовища на швидкість утворення та геометрію AgNPs. Встановлено, що під час електролізу приріст максимуму оптичної густини майже не відхиляється від середнього значення довжини поглинутого світла (338 нм) (рисунок). Це вказує на однотипність наночастинок за формою, що також доводиться аналізом ТЕМ-зображень. Також виявлено, що приріст максимуму оптичної густини збільшується з певним прискоренням (рисунок). Це свідчить про приріст концентрації AgNPs за схожим патерном, що може бути зумовлено збільшенням центрів нуклеації в процесі синтезу.

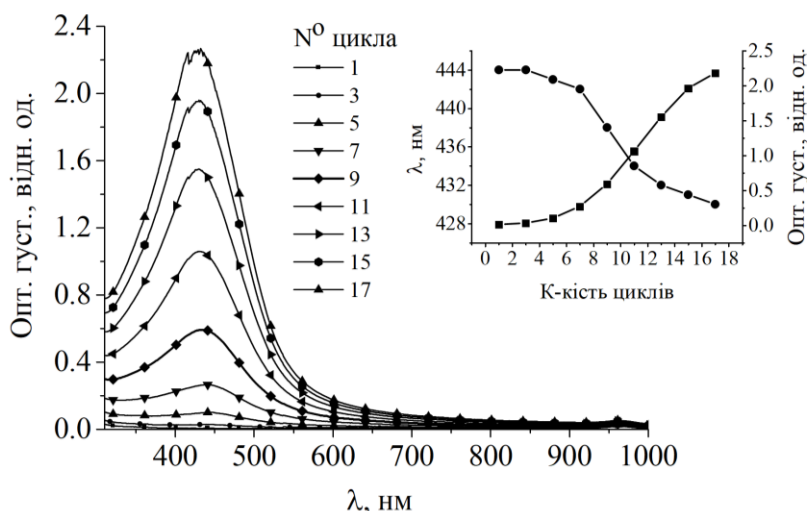


Рисунок. Зміна оптичної густини р-ну AgNPs ($C_{RL} = 1$ г/л, $t = 50$ °C) за збільшення кількості циклів ЦВА та графік взаємовідношення опт. густ. р-ну до довжини хвилі.

Електрохімічно сформовані AgNPs є сферичними з діаметром 4...12 нм.

Виявлено антимікробну активність синтезованих AgNPs щодо фітопатогенів *Xanthomonas campestris* та *Agrobacterium tumefaciens*.

[1]. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity / D.T. Thuc, T.Q. Huy, L.H. Hoang et al. // Mater. Lett. –2016. – V. 181. – P. 173-177.

У35

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ НА РОЗРІЗІ HoNi₂-HoNi₄In

Юлія Малецька, Марія Дзевенко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: Yuliia.Maletska@lnu.edu.ua*

Дослідження взаємодії компонентів у системі Ho-Ni-In призвело до виявлення десяти тернарних сполук [1]. Серед них сполука HoNi₄In (просторова група *F-43m*, $a=7,004 \text{ \AA}$, яка належить до структурного типу MgCu₄Sn [2], близько спорідненого до кубічної фази Лавеса типу MgCu₂. З іншого боку до типу MgCu₂ належить бінарна сполука HoNi₂ (просторова група *Fd-3m*, $a=7,1462 \text{ \AA}$) [3]. Отож, можливою є зустрічна розчинність між цими двома сполуками на розрізі 66,67 ат.% Ni. Мета цього дослідження – встановлення границь цього твердого розчину.

Полікристалічні зразки масою ~1 г складу Ho₃₀Ni_{66,67}In_{3,3} та Ho₂₄Ni_{66,67}In_{9,3} виготовлено шляхом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів у атмосфері очищеного аргону. Сплави відпалено у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 870 К впродовж 60 діб і загартовано у холодну воду разом з ампулою.

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури сполук виконано за допомогою програми FullProf [4] на основі порошкових рентгенограм (дифрактометр STOE STADI P, CuK_{α1}-випромінювання, геометрія на пропускання, інтервал $6 \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок 0.015° , 250 с/крок).

Рентгенофазовий аналіз наведених зразків показав, що обидва зразки є практично однофазними, а результати попереднього уточнення такі: СТ MgCu₂, ПГ *Fd-3m*, $a = 7,1182(4) \text{ \AA}$ та $R_{\text{Bragg}} = 2,56\%$, $R_{\text{F}} = 4,67\%$ для зразка Ho₃₀Ni_{66,67}In_{3,3}; СТ MgCu₂, ПГ *Fd-3m*, $a = 7,0784(4) \text{ \AA}$ та $R_{\text{Bragg}} = 2,50\%$, $R_{\text{F}} = 2,95\%$ для зразка Ho₂₄Ni_{66,67}In_{9,3} з розташуванням атомів Ni в положення (16d) $5/8 \ 5/8 \ 5/8$ та атомів статистичної суміші Ho/In у положення (8a) 0 0 0. Співвідношення гольмію та індію у статистичній суміші практично відповідає номінальному складу. Отже, параметри комірки у зразку Ho₃₀Ni_{66,67}In_{3,3} є дещо меншими за відповідні параметри комірки бінарної сполуки HoNi₂ (СТ MgCu₂, ПГ *Fd-3m*, $a = 7,1462 \text{ \AA}$), а параметри комірки у зразку Ho₂₄Ni_{66,67}In_{9,3} є, відповідно, більшими за параметри комірки тернарної сполуки HoNi₄In (СТ MgCu₄Sn, ПГ *F-43m*, $a = 7,004 \text{ \AA}$). Ці дані вказують на існування неперервної зустрічної розчинності між сполуками HoNi₂ та HoNi₄In, в межах якої відбувається зменшення параметрів комірки при переході від бінарної сполуки до тернарної за рахунок заміщення більших за розміром атомів гольмію на менші атоми індію.

Подібна зустрічна розчинність зустрічається у раніше досліджених споріднених системах за участю диспрозію, тербію, ербію та тулію, та відсутня у системах з гадолінієм та ітрієм. В останніх двох ситемах бінарні сполуки GdNi₂ та YNi₂ практично не розчиняють третій компонент, а тернарні сполуки утворюють невелику область гомогенності.

- [1] Ya.M. Kalychak, V.I. Zaremba, R. Pöttgen et al. Rare Earth – Transition Metal – Intermetals – Synthesis, Phase Relations, Crystal Chemistry, Chemical Bonding and Physical Properties. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2005. – V. 34, Ch. 218. – P. 1–133.
[2] V.I. Zaremba, V.M. Baranyak, Ya.M. Kalychak. Visn. Lviv. Univ. Ser. Khim. –1984. – Vol. 25. – P. 18–19.

[3] R.C. Mansey, G.V. Rainor, I.R. Harris. J. Less-Common Met. –1968. –V.14. – P. 329-336.

[4] J. Rodriguez–Carvajal, Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter 26 (2001) P. 12–19.

У36

СЕКЦІЯ АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ N-ОКСИДУ НІКОТИНУ У СЕЧІ Ольга Душна, Лілія Дубенська

*Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна
e-mail: olha.dushna@lnu.edu.ua*

Нікотин – піридиновий алкалоїд, який міститься в листі родини пасльонових, а також сигаретах, сигарах та в заправках до електронних сигарет. Як речовина нікотин токсичний і викликає параліч нервової системи. Багаторазове вживання нікотину викликає фізичну і психічну залежність, довготривале вживання призводить до гіперглікемії, артеріальної гіпертонії, тахікардії, серцевої недостатності та інфаркту міокарда. У терапевтичному лікуванні нікотин використовують у препаратах для лікування тютюнозалежності. Ці препарати існують у формі спреїв, льодяників, жувальних гумок, пластирів та інгаляторів. Відомо також використання нікотину для лікування хвороб Альцгеймера та Паркінсона. В організм людини нікотин потрапляє через вживання тютюнових виробів, а також через шкіру. Смертельною дозою для дорослої людини є 40-60 мг, а для дітей 10 мг. Тютюнопаління, вживання нікотину через паління тютюну у формі сигарет, широко визнане як провідна причина захворюваності і смертності.

В організмі людини нікотин метаболізує до декількох метаболітів. Під дією печінкових ферментів утворюються два основних метаболіти – котинін та N-оксид нікотину. Під дією CYP2A6 нікотин метаболізує до котиніну, а під дією FMO (N-оксидуючий фермент) до N-оксиду нікотину. Встановлено, що в курця за 24 год виводиться сечею 1,39 мг котиніну та 0,56 мг N-оксиду нікотину.

Ми розробили методику полярографічного визначення N-оксиду нікотину. N-оксид нікотину отримували синтетично окисненням субстанції нікотину калій пероксимоносульфатом у середовищі універсальної буферної суміші. Оптимальним для окиснення є рН 9,3. Для кількісного виходу продукту тривалість окиснення повинна становити не менше 10 хв за температури 40 °С.

Для забезпечення найбільших струмів відновлення N-оксиду нікотину рН розчину повинно бути в межах 4–5. На полярограмах відновлення N-оксиду нікотину простежується три піки: за потенціалу –0,78 В відновлюється N-оксид нікотину. Нечіткі піки за потенціалів –1,1 В та – 1,3 В відповідають відновленню нікотину, що узгоджується з даними літератури [1].

В обраних оптимальних умовах було побудовано градувальний графік. На залежності струму відновлення від концентрації N-оксиду нікотину простежується дві лінійні ділянки: $1,6 \cdot 10^{-7} - 9,4 \cdot 10^{-7}$ М ($R= 0,99546$) та $9,4 \cdot 10^{-7} - 4,0 \cdot 10^{-5}$ М ($R= 0,99927$). Межа виявлення (LOD) становить $1,3 \cdot 10^{-7}$ М, а межа визначення (LOQ) – $3,9 \cdot 10^{-7}$ М. Розроблену методику було апробовано під час аналізу спрею для ротової порожнини «Нікоретте» виробництва корпорації «Макніл АБ» (Швеція), а також способом «уведено-знайдено» зразків сечі людини. Межі лінійності визначення N-оксиду нікотину в сечі становлять $2,0 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-5}$ М ($R= 0,99975$). Мінімальну кількість N-оксиду нікотину, яку можна визначити таким методом, становить 0,23 мг в 1 мл сечі.

[1] Karthika A. Electrochemical sensing of nicotine using CuWO₄ decorated reduced graphene oxide immobilized glassy carbon electrode/ A. Karthika, P. Karuppasamy, S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan // Ultrasonics Sonochemistry, 2019, Vol. 55, P. 196-206.

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ
ПІРАЗОЛІЛАЗОНАФТОЛУ У СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ Cu(II)**
**Христина Шкумбатюк, Любомир Шевчук, Марта Марчишин, Наталія Саїк,
Петро Ридчук**

*Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: Khrystyna.Shkumbatiuk@lnu.edu.ua*

Широке використання сполук Cu(II) у бактерицидних, фунгіцидних препаратах, стимуляторах росту та несучості у курей може призвести до його надлишкових кількостей у продуктах харчування. Хоча купрум є біогенним мікроелементом, проте перевищення його допустимого вмісту в організмі людини може спричинити цілий ряд захворювань. Тому аналітичний контроль вмісту Cu(II) в різноманітних об'єктах довкілля, насамперед продуктах харчування, а також кормах тварин залишається одним з актуальних завдань аналітичної хімії. Найбільш зручним для вирішення цього завдання є спектрофотометричний метод аналізу, який поєднав у собі такі характеристики як висока чутливість та експресність визначення, а також відносна простота проведення аналізу. Значно покращити хіміко-аналітичні характеристики спектрофотометричного визначення Cu(II) можна шляхом використання чутливих та селективних органічних аналітичних реагентів.

Як нові аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення Cu(II) запропоновані похідні піразолілазонафтолу: 1-(1-метил-1H-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МΠΑАН) та 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1H-піразол-4-етилкарбоксилат (КЕМПААН). Встановлено, що обидва піразолілазореагенти взаємодіють з Cu(II) в інтервалі рН від 1,0 до 10,0. Також виявлено, що максимальний вихід забарвленої сполуки з МПААН простежується в межах рН 3,0 – 9,0, натомість максимум оптичної густини комплексу Cu(II) з КЕМПААН простежується за рН 6,0 – 7,0, при цьому залежність оптичної густини комплексу від рН характеризується також плато в інтервалі рН 3,0 – 5,0, що може вказувати на існування двох забарвлених комплексів за різного значення кислотності середовища. Дослідження складу комплексів в оптимальних умовах спектрофотометричного визначення показали, що аналітичною формою при визначенні Cu(II) з МПААН є комплекс складу 1:1, натомість з КЕМПААН Cu(II) утворює комплексну сполуку складу 1:2 (рис. 1).

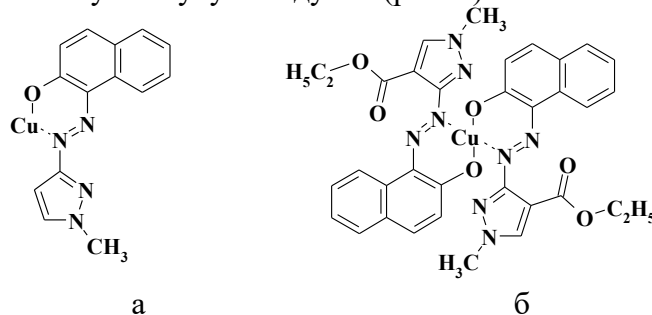


Рис. 1. Гіпотетичні структурні формули комплексних сполук Cu(II) з МПААН (а) та КЕМПААН (б).

На основі проведених досліджень запропоновані високочутливі методики спектрофотометричного визначення Cu(II) з використанням МПААН (LOD = 29 нг/мл) та КЕМПААН (LOD = 23 нг/мл). Лінійність аналітичного сигналу для обидвох методик перевищує один концентраційний порядок.

**UPLC-ESI-MS/MS DETERMINATION OF MELOXICAM RESIDUES
IN ANIMAL MUSCLE TISSUES**
Mariana Rydchuk, Serhiy Plotycya, Dmytro Yanovych, Zvenyslava Zasadna

*National Reference Laboratory of Veterinary Drug Residues Control,
State Scientific Research Control Institute of Veterinary Medicinal Products
and Feed Additives, Donetska Str. 11, 79019 Lviv, Ukraine
e-mail: mariana.rydchuk@gmail.com*

Meloxicam is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) with analgesic and antipyretic effect. It is used in human and veterinary medicine to treat diseases of dogs, cats, cattle, horses, etc. Meloxicam suppresses biosynthesis of prostaglandins, mediators of inflammation. After absorption, it is protein bound on 97-99%, mainly by albumin, and has a relatively long half-life period (> 12 h). As NSAIDs are used for the treatment of animals, so in accordance with Council Directive 96/23/EC, meloxicam residues in foodstuffs should be monitored for potential health risks to consumers. According to the Order of the Ministry of Health of Ukraine of 23.12.2019 No. 2646, the MRLs of meloxicam in milk, muscle and parenchymal organs of productive animals are 15, 20 and 65 µg/kg, respectively.

The main purpose of the research was to develop a technique for the determination of meloxicam residues in tissue samples of muscular organs of target animals to establish the withdrawal period of drugs on its basis. We have proposed the highly sensitive and selective UPLC-ESI-MS/MS method using Waters ACQUITY UPLC H-Class liquid chromatography system with a tandem quadrupole mass spectrometric detector Xevo TQ-S Micro equipped with a column ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 µm, 50 mm × 2.1 mm). Mobile phase – 0.1% HCOOH in methanol and 0.1% HCOOH in water; separation mode – gradient; time of analysis – 4.5 min; retention time – 3.21 min.

MRM Parameters for UPLC-MS/MS Determination of Meloxicam in Muscle Tissues

Ionization Mode	Precursor Ion, m/z	Product Ion, m/z	Cone Voltage, V	Collision Energy, V
ES-	350.0	145.9	20	20
		286.0		12
ES+	352.0	114.9	25	20
		140.0		20
		184.0		15

We have developed a simple and effective sample preparation method for muscle tissue. The first step was acid hydrolysis of homogenized tissues in HCl acid medium in ultrasonic bath at 50 °C to release protein-bound meloxicam molecules. Extraction of the analyte with ethyl acetate was carried out after neutralization with buffer solution. Meloxicam is a weak acid (pK_a ~ 4.1), so we have compared the extraction efficiency at pH 4 and 7.5, because under such conditions the degree of its binding to protein matrix components, as well as the content of dissolved proteins, transferred into organic phase, may differ. The obtained extract was dried on a rotary evaporator; the residue was degreased with hexane and reconstituted in mobile phase. Due to the high sensitivity and selectivity of MS/MS detector, the assay on meloxicam can be performed using both ES+ and ES- modes. So it is possible to choose the best conditions for the analytical signal obtaining, taking into account the specifics of a particular matrix, viz. the influence of its components on S/N ratio and on the ion suppression or enhancement. According to the obtained results, the developed UPLC-MS/MS method for meloxicam residues determination in the muscles of target animals, using extraction from both weakly acidic and neutral media, allows quantify from 0.1 µg/kg of meloxicam, and it is promising to assay parenchymal organs and blood. Thus, this technique is universal, requires less time consuming sample preparation and a small amount of organic reagents; it is suitable for the control of meloxicam residues in food of animal origin, and for clinical researches.

**МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ІОНІТІВ БРОМІДОМ
6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИ-2-ФЕНІЛХРОМЕНІЛІО**
Олена Гузенко, Олександр Чеботарьов, Олена Жуковецька,
Денис Снігур, Юлія Захарова

*Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
e-mail: guzenko@onu.edu.ua*

Однією з задач сучасної аналітичної хімії є розробка простих методик сорбційно-спектроскопічного визначення слідових кількостей речовин. При виборі твердофазних реагентів необхідно враховувати такі властивості сорбентів як тип і природа матриці, наявність різних функціональних груп, загальна обмінна ємність тощо. В якості модифікаторів поверхні використовують комплексоутворюючі реагенти, наприклад похідні 6,7- та 7,8-дигідроксibenзопірилію, які зарекомендували себе при спектрофотометричному визначенні іонів полівалентних елементів.

Метою даної роботи є встановлення особливостей сорбційного вилучення бромиду 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілхроменилію (КДХ) органополімерними сорбентами (КУ-2-8, АВ-17-8) у статичному режимі.

Дослідження особливостей формування адсорбційних шарів при модифікації іонітів проводили при варіюванні: рН (3÷7), початкової концентрації КДХ ($1 \cdot 10^{-5}$ ÷ $14 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і попередньо оптимізованих масі та діаметрі зерен іонітів, а також часу контакту фаз. Залишкову концентрацію КДХ в рівноважних розчинах контролювали спектрофотометрично.

На підставі отриманих ізотерм сорбції (L-тип) можна зробити висновки про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту та можливе формування полішарів на поверхні сорбенту. При збільшенні початкової концентрації речовини у розчині, може відбуватися переорієнтація молекул сорбата відносно поверхні сорбенту, що збільшує кількість адсорбційних центрів, які приймають участь у іонообмінному процесі, унаслідок чого кількість адсорбованої речовини збільшується.

Досліджено десорбцію КДХ з поверхні модифікованих іонітів водою, розчинами кислот та лугів та показано, що ступінь десорбції не перевищує 10-15%, що свідчить про міцне утримування реагенту на поверхні сорбенту.

Таким чином, встановлені оптимальні умови сорбційного модифікування поверхні органополімерних іонітів з КДХ, при яких ступінь вилучення перевищує 90%, а результати щодо десорбції КДХ розчинами лугів та кислот, дозволяють стверджувати про можливість використання отриманих модифікованих іонітів в якості твердофазних реагентів в аналітичній практиці.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БАРВНИКА E129 НА МОДИФІКОВАНОМУ КАТІОННИМИ ПАР ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Костянтин Плюта, Денис Снігур, Олександр Чеботарьов

*Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
email: alexch@ukr.net*

Спеціальний червоний AG (E129) – один з харчових азобарвників, який має червоний колір і широко використовується для фарбування кондитерських виробів, алкогольних та безалкогольних напоїв. Незважаючи на відсутність однозначних даних про небезпеку азобарвників, їх канцерогенність та мутагенність, останнім часом все більше досліджень показало, що надмірне використання синтетичних азобарвників може призвести до гіперактивності у дітей та інших негативних проявів. Тому розробка нових швидких, простих та надійних методів для контролю якості продуктів харчування є актуальним та перспективним завданням.

Метою цієї роботи є розробка нової вольтамперометричної методики визначення барвника E129 за допомогою вугільно-пастового електрода модифікованого катіонним ПАР - цетилпіридиній хлоридом.

Вивчено електрохімічну поведінку барвника E129 на модифікованому і не модифікованому вугільно-пастових електродах та встановлено вплив таких параметрів як рН розчину, швидкість розгортки потенціалу та час накопичення на струм окиснення спеціального червоного AG.

На циклічній вольтамперограмі барвник E129 на немодифікованому електроді має лише один незворотний пік окиснення при 980 мВ, що може вказувати на деструкцію його молекули під час окиснення. Слід зазначити, що на модифікованому електроді барвник E129 також має один незворотний пік окиснення при 950 мВ, а сила струму після 1 хв накопичення збільшується в 5,6 разів. Показано, що залежність потенціалу піку окиснення від рН середовища описується наступним рівнянням: $E_{pa} = -27.2pH + 1007$, а співвідношення протонів та електронів, які беруть участь у процесі окиснення становить 1:2, при цьому максимальна сила струму спостерігається при рН 2. Залежності швидкості розгортки потенціалу від сили струму окиснення барвника на модифікованому електроді мають лінійний характер, що вказує на адсорбційну природу струму окиснення. Виходячи з цього можна припустити, що ефект підвищення чутливості визначення на модифікованому електроді досягається завдяки адсорбції молекул барвника за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених центрів кПАР та аніонної форми молекули барвника. Для підвищення чутливості були оптимізовані такі параметри як час накопичення ($t=300$ с) та потенціал накопичення ($E=300$ мВ).

Кількісне визначення барвнику E129 проводили вольтамперометрично з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу. Градувальний графік лінійний в межах концентрацій барвника 40-200 нМ, а межі виявлення (LOD) та кількісного визначення (LOQ) відповідно складають 5 та 15 нМ. Розроблена методика була апробована при аналізі жувальних цукерок та показала коефіцієнт повернення (Recovery) у межах 90-110% та відносне стандарте відхилення (RSD) у межах 3-6 %.

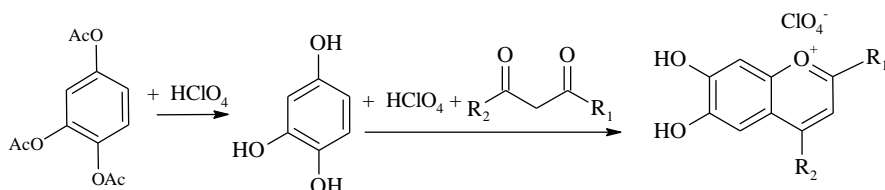
**ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ХРОМУ(VI) З ПОХІДНИМИ ПЕРХЛОРАТУ
6,7-ДИГІДРОКСИБЕНОПІРИЛІО У РОЗЧИНАХ**
Ангеліна Демчук, Денис Снігур, Олександр Чеботарьов, Олена Гузенко

*Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
e-mail: alexch@ukr.net*

Одним із перспективних напрямків розвитку методів контролю за вмістом токсичних елементів у водах різних категорій, є створення комбінованих екстракційно-(сорбційно)-спектроскопічних методик їх визначення. Серед аналітичних реагентів уваги заслуговують похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які зарекомендували себе для спектрофотометричного визначення ряду полівалентних елементів, а їх взаємодія з Хромом(III, VI) детально не досліджена.

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

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



Комплексоутворення Cr(VI) з ДОХ досліджували спектрофотометрично з використанням широко поширених методів: насичення за лігандом та металом, відношення нахилів Гарвея-Меннінга, метод зсуву рівноваги, метод Толмачова, метод Комаря, метод відносного виходу (Старика-Барбанеля). Крім того, стехіометрію було підтверджено методом мас-спектрометрії з іонізацією бомбардуванням швидкими атомами (FAB-MS). Результати представлені в таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Cr(VI) з ДОХ

Реагент	pH _{опт}	М:R	λ _{макс} , нм	ε · 10 ⁻⁴	K _{нест}
ДМДОХ (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	1,8	1:2 (2:4)*	435	1,0	2,5 · 10 ⁻⁹
МФДОХ (R ₁ = C ₆ H ₅ , R ₂ = CH ₃)	2,0	1:2 (2:4)*	455	1,5	7,4 · 10 ⁻⁹
ДФДОХ (R ₁ =R ₂ =C ₆ H ₅)	2,2	1:1 (2:2)*	460	1,7	1,2 · 10 ⁻¹⁰

* наведено склад димеру за методом Старика-Барбанеля

Аналіз даних таблиці вказує на те, що введення фенільних замісників в положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагменту призводить до зміщення комплексоутворення в менш кислу область, посилення контрастності реакцій і збільшення молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Варто відзначити вплив розмірів замісників у положеннях 2 та 4 бензопірилієвого циклу. Так, комплекс з ДМДОХ легко димеризується, утворюючи сполуку складу 2:4, для МФДОХ димеризація протікає повільніше, а у випадку з ДФДОХ – утворюється комплекс складу 1:1, що викликано стеричними перешкодами, які також впливають і на можливість димеризації. Комплекси електронейтральні, про що свідчить можливість їх екстракційного вилучення хлороформом та відкриває можливості для використання цих сполук для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Хрому(VI).

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ АМІБЕНУ МЕТОДОМ ВЕРХ З АЗОДЕРИВАЦІЮ

Іван Мага

*Закарпатська регіональна державна лабораторія ветеринарної медицини,
м. Ужгород, вул. Минайська, 49, ivan_maga@outlook.com*

Сільськогосподарське виробництво в сучасних умовах неможливо без застосування пестицидів. Штучно створені біоценози (агроценози), можуть функціонувати із заданою продуктивністю тільки за умови постійної підтримки в певних межах параметрів середовища. Сучасна служба захисту рослин від шкідників і хвороб базується переважно на застосуванні пестицидів хімічного синтезу. На думку дослідників, лише 10% пестицидів потрапляє в призначену мету, решта «летить повз», забруднюючи природу і знищуючи інші організми, і тільки 1% безпосередньо забезпечує токсичний ефект. Тому негативні наслідки, пов'язані з пестицидами, обумовлені головним чином руйнуванням біогеоценозів, в яких саме існування і чисельність окремих видів живих організмів тісно пов'язані між собою. При цьому зростає ймовірність віддалених наслідків, зумовлених патологічною і генетичною дією ряду препаратів на біоту. Залишкові кількості пестицидів акумулюються і біоконцентруються в харчових (трофічних) ланцюгах. Має місце винос залишкових кількостей пестицидів за межі оброблюваної території. Світова практика застосування пестицидів свідчить про те, що вони несуть в собі потенційну небезпеку. В зв'язку з цим, розробка нових, та вдосконалення відомих методів контролю пестицидів є актуальним завданням.

В даному повідомленні наведено вивчення умов та розробка методики визначення амібену (А) методом високоефективної рідинної хроматографії з використанням реакції азодеривації. А - 3-аміно-2,5-дихлоробензойна кислота, застосовується в досходовий період для боротьби з бур'янами на посівах сої, кукурудзи, гороху, моркви, льону. Направлене післясходове обприскування проводять на посівах цибулі, капусти, тютюну, томатів та інших культур. Амібен ефективно пригнічує такі бур'яни: мокрицю, грічишку, редьку дику, мишій, просо куряче, вівсюг, щиріцю колосисту, лободу білу та інші.

Проводили реакцію азодеривації А. В якості реагенту використовували 4-нітродіазофенілдіазонію у вигляді тетрафтороборатної солі. Досліджено вплив концентрації реагента, кінетику реакції, встановлено оптимальний час утворення азодеривату. Досліджено вилучення азодеривату А різними екстрагентами. Препаративно виділено азодериват А, його будову досліджено методом ІЧ-спектроскопії. Методом електронної спектроскопії записані спектри в різних екстрагентах. Досліджено умови визначення азодеривату А методом високоефективної рідинної хроматографії. Використовували метод зворотно-фазової хроматографії. В якості рухомої фази використовували суміш ацетонітрил-вода. Підібрано оптимальну швидкість подачі елюента. На основі одержаних даних розроблено методику хроматографічного визначення А методом ВЕРХ. Проведено хроматографічне визначення А в модельних розчинах. Зроблена метрологічна обробка одержаних даних.

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОБОПІДГОТОВКИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ДІОКСИНІВ ТА ПОЛІХЛОРОВАНИХ БІФЕНІЛІВ В АГРОПРОДУКЦІЇ МЕТОДОМ ГХ-МС
Євген Фадєєв, Ольга Снурнікова, Кирило Цимбалюк

*Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, 65009
Одеса, Україна,
e-mail: Yevhenfadieiev@gmail.com*

Діоксини і поліхлоровані біфеніли (ПХБ) є класом стійких органічних забруднювачів, які знайдено майже в кожному компоненті глобальної екосистеми, включаючи повітря, ґрунти, донні відкладення, рибу, жирові тканини людини, домашніх і диких тварин, продукти сільського господарства. До групи діоксинів і ПХБ відносяться 75 поліхлорованих дибензо-пара-діоксинів (ПХДД), 135 поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ) і 209 ПХБ, з яких тільки 35 конгенерів підлягають контролю в сільсько-господарській та продовольчій сировині, харчових продуктах і тваринних кормах.

Відомі методики визначення вмісту діоксинів в різних матрицях, заснованих на різних схемах пробопідготовки (EPA US № 1613, 1668, 8280, 8290, EN 16215 тощо). Пробопідготовка зазвичай містить три стадії: екстракцію, очищення екстракту і концентрування елюатів після хроматографічних колонок. Внаслідок високої гідрофобності діоксинів вони накопичуються і знаходяться в основному в ліпофільних матрицях або в ліпопрофільних частинах матриць, в зв'язку з чим для їх вилучення використовували гідрофобні органічні розчинники або їх суміші. Встановлено, що для екстракції як з агропродукції, так і з продуктів тваринного походження найкраще вилучення демонструє суміш хлористий метилен-гексан. Показано, що для вилучення ПХДД/Ф та ПХБ з агропродукції оптимальною є екстракція Рендала, що характеризується значно меншим часом (до 3 годин) порівняно з Сокслет-системами та не потребує дорогого обладнання (як у випадку прискореної екстракції під тиском).

На стадії очищення екстрактів використовують багатоступеневу послідовну очистку з використанням колонок, заповнених силікагелем (модифікованим сірчаною кислотою та гідроксидом калію), оксидом алюмінію, флоризилом, активованим вугіллям або сорбентами для гель-проникної хроматографії. Ручне колонкове розділення порівняли з автоматичними системами пробопідготовки DexTech (LCTech, Німеччина) та EZprep (FMS, США). Для концентрування елюатів після хроматографічного розділення використовували випаровування органічних розчинників за допомогою ротаційного випаровувача або системи Кудерна Даніша. В першому випадку елюат випаровували до об'єму 1 мл і переносили у віалу, після чого продовжували випарення до досягнення об'єму 10-50 мкл. Альтернативною традиційному концентруванню органічних розчинників є випарні системи Turbo Var (FMS) та D-EVA (LCTech). Показано, що такі системи дозволяють одночасно швидко упарювати багато проб в вакуумі або з азотною продувкою без руйнування цільових компонентів, але спостерігається незначне зниження ступеню вилучення (на 10-15 % у порівнянні з традиційним випаровуванням).

ОПТИМІЗАЦІЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ПЕСТИЦИДІВ У АГРОПРОДУКЦІЇ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ **Ольга Снурнікова, Тетяна Москаленко, Кирило Цимбалюк, Костянтин Мельник**

*Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, 65009
Одеса, Україна,
e-mail: olgasnurnikova@gmail.com*

За даними Всесвітньої Організації Здоров'я в світі використовується біля 1000 найменувань пестицидів для захисту агропродукції від шкідників. В залежності від токсичності та виду продукції для пестицидів встановлені максимально допустимі залишкові рівні («*Maximum residue limit, MRL*»), які регулюються національними (ДСТУ) та міжнародними (наприклад, EU Regulation (EC) No 396/2005) нормативними документами. Значення *MRL* для пестицидів періодично переглядаються та зменшуються, що вимагає від лабораторій оперативної реалізації методів, які забезпечують необхідну чутливість. Наприклад, в регуляції ЄС 1085 від 2020 року були встановлені максимально допустимі залишкові рівні для хлорпірифосу та хлорпірифос-метилу в зернових 0.01 мг/кг, які в рази менші від попередніх значень (Reg. (EU) 2018/686) 0.5 та 0.05 мг/кг, відповідно.

На даний час «золотим стандартом» визначення залишкових кількостей пестицидів являються методи газової (ГХ) та рідинної (ВЕРХ) хроматографії з тандемним мас-спектрометричним детектуванням (МС/МС). ВЕРХ-МС/МС та ГХ-МС/МС у поєднанні з підготовкою проби методом QuEChERS («*quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*») забезпечують необхідні рівні чутливості для визначення залишкових кількостей більшості пестицидів у агропродукції відповідно до міжнародних вимог. Однак очистка методом QuEChERS (EN15662:2017) не може бути застосована для визначення групи кислотних гербіцидів («*acidic herbicides*»). Для даного класу сполук необхідна розробка окремого методу визначення. Крім того, широкий ринок матеріалів для методу QuEChERS відкриває можливості оптимізації методу визначення пестицидів за рахунок використання найбільш ефективних матеріалів. Це є актуальним завданням як з метою розширення переліку пестицидів, що визначаються, так і зменшення частоти поточного обслуговування аналітичного обладнання.

Іншою актуальною проблемою є визначення пестицидів у органічній агропродукції. Для органічних культур встановлені максимально допустимі рівні 0.01 мг/кг для всіх пестицидів. Тому зменшення меж кількісного визначення («*limits of quantitation, LOQ*») є пріоритетною задачею для лабораторії, що співпрацюють з виробниками органічної продукції та сертифікаційними органами.

Досліджено ефективність використання сорбентів різних типів (PSA, C18, GCB, Z-ser та Z-ser+) та їх комбінацій для очистки екстрактів пестицидів з агрокультур. Встановлено, що для очистки проб зернових культур оптимальною є комбінація сорбентів PSA та C18, для олійних культур – комбінований сорбент Z-ser+ на основі модифікованого оксиду цирконію.

Розроблено метод QuEChERS для визначення пестицидів в олії, в тому числі хлорпірифосу та хлорпірифос-метилу з *LOQ* 0.05 мг/кг.

Розроблено модифікований метод QuEChERS для визначення групи кислотних гербіцидів («*acidic herbicides*») в зернових та олійних культурах та продуктах їх переробки.

DEVELOPMENT OF SAMPLE PREPARATION OF SOLID FERTILIZERS FOR DETERMINATION OF MICROELEMENTS BY ICP-OES METHOD

Taras Mandzii, Kyrylo Tsymbaliuk, Konstantin Melnyk

*Testing center «BUREAU VERITAS» Udilniy line, 1, Odesa, Ukraine, 65001
e-mail:mandziitaras@gmail.com*

Mankind's many years of struggle with hunger have led to the search for alternative ways to increase yields, namely the use of mineral fertilizers. This is of great importance not only for the direct supply of food to mankind, but also for the expansion of the fodder base of domestic animals, which makes it possible to effectively combat food shortages in different parts of the world.

To achieve a high yield, it is important to use not only classical fertilizers of N-P-K composition, but also complex ones that contain microelements such as: Mg, B, Mo, Zn, Fe, Mn, Cu, etc. Their content may vary depending on the type of soil, crops grown and cost. The composition of solid complex fertilizers includes many substances with different solubility, which causes different rates of element assimilation by plant cultures, so an important task is to determine the trace elements.

The inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) method, which is characterized by good sensitivity, high selectivity, expressiveness and precision, is well suited for this purpose, which allows to simultaneously determine the required elements in a wide range of concentrations.

Despite the fact that the literature does not describe the methods of sample preparation, which created a high degree of coverage of all investigated elements from such warehouse samples, so to implement this approach it is necessary to develop a convenient and universal method of trial support. None of the available methods provide a high extraction rate of a wide group of elements with objects consisting of components with different solubility (nitrates, sulfates, carbonates, phosphates, silicates, organic compounds, etc.). During this work, a method of sequential treatment of samples was used for heating with initially concentrated nitric acid (65%), which allows the use of compounds that are easily oxidized and organic substances, and transferred to a solution of sulfites and carbonates. Next, the sample is treated with concentrated hydrochloric acid and heated until the discontinuation of nitrogen oxides elimination, which promotes the transition to a solution of sparingly soluble phosphates.

This method makes it possible to detect trace elements, including in bound form, which are part of solid fertilizers, both small and large quantities, without provoking additional operating systems. Working solutions obtained in this way can be used to determine these analytes by other methods.

**ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕДУРИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДАМИ АТОМНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ**
Станіслав Лєвшов, Кирило Цимбалюк, Костянтин Мельник

*Випробувальний центр ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», Удільний провулок, 1, 65009
Одеса, Україна,
e-mail: stanislavlievshov@gmail.com*

Визначення мікрокількостей токсичних елементів в харчових продуктах і сировині для харчової промисловості є актуальною проблемою прикладної аналітичної спектроскопії. Останні досягнення в області аналітичного приладобудування і розробки експресних методів прободготовки дозволили помітно скоротити тривалість елементного аналізу, а також істотно знизити межі кількісного визначення таких елементів як Cd, Pb, Hg, As і ін.

Оптимізація методу мікрохвильового розкладання зразків (прилад SEM MARS Xpress 230/60) в порівнянні з традиційними методами сухої, "вологої" мінералізації та кислотної екстрації дозволяє скоротити тривалість розкладання проб рослинного походження (зернові, олійні, зерно-бобові культури та олії) до 1,5 годин при використанні мінімальної кількості зразка.

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією (ААС-ЕТА, прилад Shimadzu AA-7000) дозволяє домогтися максимальної чутливості при визначенні залишкових кількостей Pb (0,50 нг/мл) і Cd (0,10 нг/мл) в таких складних органічних матрицях як шроти і макухи. Показано вплив конструкції та покриття графітової трубки на чутливість і збіжність результатів вимірювань.

Метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-АЕС, прилад PerkinElmer, Optima 8000) дозволяє проводити мультиелементний аналіз мінералізованих зразків на вміст залишкових кількостей елементів Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn і ін. (0,010 мкг/мл). Аналіз олій методом ІЗП-АЕС на вміст залишків Pb, Cd, Cu, Fe, Ni та ін. (0,01 мг/кг) не вимагає мінералізації проб, а також використання модифікаторів, як у випадку ААС-ЕТА. Показано, що збіжність результатів вимірювань може бути поліпшена при роботі за методом добавок.

Показано, що визначення Hg в агропродукції методом «холодної пари» не вимагає заміни кислоти-окислювача після мікрохвильового розкладання. Межа кількісного визначення 0,1 нг/мл.

Правильність результатів вимірювань контролювали шляхом використання стандартних зразків складу з атестованим вмістом елементів.

VOLTAMMETRY OF ROBENIDINE ON AMALGAM ELECTRODE

Sophia Ivakh, Liliya Dubenska

*Department of Analytical Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mephodia Str. 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: Sofiia.Ivakh@lnu.edu.ua*

The overuse and/or improper application of veterinary drugs can result in high residual drug levels in tissue and food of animal origin. The presence of coccidiostats residue is a major contributor to the development of chemoresistance, which is a major concern for human and animal health worldwide. Robenidine (ROB) is a special feed additive that is added to prevent animal's coccidiosis. Eleven different coccidiostats have been authorised for use in the EU, ROB is one of them. The reliable methods are needed to detect and quantify ROB residues in the feed and products of animal origin. We want to propose a voltammetric method, which combines high selectivity and sensitivity, relatively inexpensive instrumentation, a short time of analysis and possible automation as well. Therefore, the purpose of our study was to investigate the electrochemical process in solutions of ROB on silver solid amalgam electrode (AgSAE). AgSAEs represent non-toxic alternative to the traditional mercury electrodes due to outstanding properties such as a wide negative potential window, a low noise, an easy construction and a regeneration of an electrode surface.

The voltammetric measurements were carried out by MTech POL-20 using differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV). The reduction of ROB on m-AgSAE by DPV and SWV gives one cathodic peak at the potentials -0.82 V and -0.92 V, respectively (Fig. 1). Preparation of silver solid amalgam electrode modified by mercury meniscus (m-AgSAE) was as follows: at the beginning of each working day or in the case of a pause in measurements longer than 1 h, an electrochemical activation was applied by imposition of -2.2 V for 300 s in 0.20 mol L⁻¹ KCl. Before each measurement, the surface of m-AgSAE was electrochemically regenerated ($E_{\text{reg}} = -1.1$ V, $t_{\text{reg}} = 60$ s) directly in the working solution.

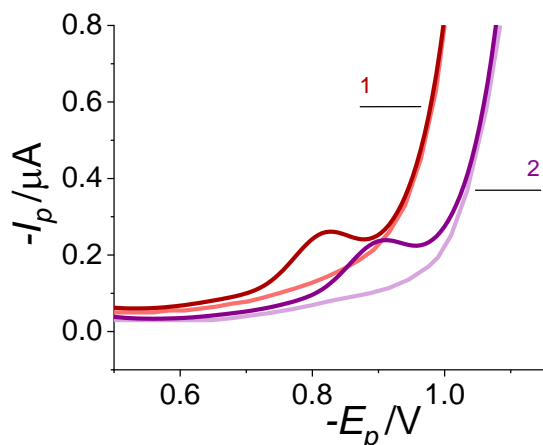


Fig. 1. Voltammograms of 5.1×10^{-6} mol L⁻¹ ROB solutions in HCl + 30 % MeOH ($C_{\text{HCl}} = 0.08$ mol L⁻¹) on m-AgSAE using DPV (1) and SWV (2); blank measurements lighter colors, respectively.

Pulse amplitude 100 mV, pulse width 50 ms, sampling time 50 ms, accumulation potential -0.10 V, and accumulation time 125 s.

The previously optimized experimental parameters were employed to record the corresponding analytical curves for ROB by DPV and SWV. The calibration curves with different values of the concentration of the ROB solutions were constructed. The linear dependence of reduction current vs. concentration were obtained in range from 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ to 1.2×10^{-5} mol L⁻¹. The detection limits are 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ and 1.2×10^{-7} mol L⁻¹, the quantitation limits are 3.5×10^{-7} mol L⁻¹ and 4.0×10^{-7} mol L⁻¹ using DPV and SWV, respectively. Correlation coefficients of calibration curves are 0.9992 and 0.9995 by DPV and SWV, respectively.

СЕКЦІЯ ХІМІЯ ДОВКІЛЛЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

ORGANO – MODIFIED SAPONITE FOR REDUCING OF VEHICLE EXHAUST GAS EMISSIONS

A. O. Blagodir, A. Y. Ganzyuk

Department of Chemistry, Khmelnytsky National University,
11 Institutaska Str., Khmelnytsky 29016, Ukraine
e-mail: alla.ganzyuk@gmail.com

The toxic exhaust gases emitted from motor engines have led to serious concerns about urban air quality. Air pollution prevention is an extremely important on a global scale. In this work successfully developed a method for obtaining of the hydrophobic sorption materials for motor fuels processes within further reduction of exhaust gas emissions from motor engines is proposed. The iron-rich saponite used in this study was collected from the Tashkiv deposit of Ukraine. The samples were fractionated to <100 μm particle size obtained by careful aqueous decantation of the raw saponite clay. Polysiloxane and polydimethylsiloxane emulsions were used for the modification of the raw saponite mineral. Infrared spectroscopy (IR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) as well as fluorescent analysis of elemental composition (XRF) were used to characterize structural features and physicochemical properties of organo-modified saponite clay samples. The main characteristics of fuels treated by modified saponite sorbents were estimated by chromatography methods. The detailed hydrocarbon analysis of treated motor fuels was made. The Infrakar Vehicle Emissions Analyser was used to measure the effects of using the treated motor fuels on vehicle emissions. The results of this study have shown, that modification of saponite with polyorganosiloxanes caused increasing of the interlayer basal spacing and formation of the hydrophobic monolayer on the surface of clay that is insoluble in fuels. The existence of different types of hydroxyl groups associated with dioctahedral and trioctahedral sheets of organo-modified saponite were revealed by spectroscopic studies. After processing of fuels by hydrophobic sorption materials due to the detailed hydrocarbon analysis the molar content of paraffins, aromatics and isoparaffins increased and content of naphthenes and olefins decreased. It was determined that using of organo-modified saponite for the motor fuel treatment provide to reduce CO emissions from 4,89 to 0,17 %, CO₂ – from 11,19 to 8,67 %. In the same time the octane number of treated fuels increased from 91,47 to 102,42. It was established that application of organo-modified saponite clays in processes of motor fuels allows to solve the problem of reducing the carbon oxide emissions of motor vehicles in atmosphere. The recent results of the research allow us to recommend the obtained sorbent materials as an efficient filtering charge for receiving high-quality, high-octane and low-toxic fuels.

**СОРБЦІЯ ФЕРУМУ НА ПРИРОДНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ
СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ТА ЙОГО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМАХ**
Степан Мільович, Станіслав Кремса, Іванна Стерчо

*Кафедра фізичної і колоїдної хімії
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua*

Здоров'я населення завжди корелює з якістю навколишнього середовища, тому забезпечення якості питної води має бути питанням національної безпеки будь-якої держави.

У багатьох куточках світу існує проблема надлишкового вмісту Феруму у природних водах. Високий вміст Феруму в організмі людини є не менш небезпечним, ніж його нестача. При надлишку Феруму можуть виникати порушення функцій організму: хвороби центральної нервової системи, атеросклероз, ішемічна хвороба серця тощо. Крім того, надлишковий вміст Феруму призводить до естетичного дискомфорту при використанні таких вод (забруднення сантехніки).

Для вилучення Феруму у процесах водопідготовки запропоновано багато методів які можна поділити на реагентні та безреагентні [1]. Іонний обмін, як безреагентний метод, має ряд переваг: можливість регенерації сорбенту, ефективність, тощо. Поряд з перевагами, іонний обмін має і ряд недоліків, головним з яких є використання дорогих іонообмінників [3-7]. Усунення недоліків іонного обміну та збереження його переваг можливе за рахунок впровадження у процесах водопідготовки дешевих іонообмінників, що можна реалізувати через використання природних цеолітів. Клиноптилоліт один з найпоширеніших цеолітів, а Сокирницьке родовище клиноптилоліту – одне з найбільших у Європі.

Ферум у водах знаходиться в основному у двох ступенях окиснення +2 та +3. Попередні дослідження [2] проведені напівемпіричним методом GFN2-хТВ, вказують, що при сорбції Феруму на природному клиноптилоліті (кальцієва форма) енергетично вигідною є лише реакція іонного обміну за участю Fe^{3+} . При використанні модифікованого клиноптилоліту (натрієва форма) іонообмінна сорбція можлива як для Fe^{2+} , так і для Fe^{3+} . Тому метою роботи було дослідження сорбції Феруму та вплив окиснювачів (H_2O_2) на даний процес.

Сорбцію Феруму проводили з модельних розчинів у статичних умовах при співвідношенні клиноптилоліт:розчин рівним 1:20, вихідна концентрація 56 мг/л. Вміст Феруму визначали комплексометрично з сульфосаліциловою кислотою. Модельні розчини готували розчиненням відновленого заліза у хлоридній кислоті. Модифікацію клиноптилоліту проводили обробкою розчином 1М розчином NaCl при 90°C протягом 8 годин на водяній бані.

Результати свідчать, що натрієва форма клиноптилоліту проявляє кращі сорбційні властивості. Величина сорбції на натрієвій формі клиноптилоліту (Z-Na) на 65% перевищує даний показник для природного клиноптилоліту Z-0 і складає $A(Fe_{зар})$ 0,53 мг/г та 0,32 мг/г сорбенту відповідно. В той же час, додавання окиснювача (H_2O_2) дозволяє збільшити величину сорбції на природному клиноптилоліті, переважаючим обмінним іоном у якому є Ca^{2+} , до значення $A(Fe_{зар}) = 0,59$ мг/г сорбенту, що підтверджує термодинамічні розрахунки [2].

1. Khatria N, Tyagia S., Rawtanib D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2017, 19. 291–304.

2. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. Термодинамічні розрахунки іонообмінної сорбції іонів феруму на клиноптилоліті. *Наук. вісник УжНУ. Серія «Хімія»*. 2020, 43(1), С. 61-65.

**СЕКЦІЯ ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА
НАНОСТРУКТУРОВАНІ СИСТЕМИ**

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

INTERACTIONS IN MnCl₂ – Na₂S – L-CYSTEINE AQUA SYSTEM
Viktoriia Pylypko, Petro Fochuk

*Department of General Chemistry and Material Science,
 Yuriy Fed'kovich Chernivtsi National University,
 Kotsyubinsky str., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine
 e-mail: v.pylypko@chnu.edu.ua*

Nanosized MnS have received much attention due to its potential use in a variety of applications such as energy storage, photocatalysis and biomedical applications.

Three MnS polymorphs are known, green α -MnS (zinc blende structure), pink metastable beta (β) and pink γ -MnS (wurtzite structure). According to [1] initial precipitates formed upon mixing of MnCl₂ and Na₂S aqueous solutions at ambient temperature are nanocrystalline and are composed of γ -MnS and α -MnS mixture .

The goal of this paper is to synthesize MnS nanoparticles (NPs) stabilized by amino acid L-cysteine. Aqua solutions of 0.005M Na₂S and 0.005M [Mn(L-cys)_n]²⁺ complexes (where a coordination number $n = 2; 4$ and 6) were mixed with [Mn²⁺]:[S²⁻] = 1:1 ratio at ambient temperature. Control Mn(OH)₂ colloid was prepared using the same [Mn²⁺] followed by light pink color occurrence. Characterization of the products was performed by UV-visible absorbance spectra, photoluminescence (PL) with an excitation wavelength of 360 nm measurements and Atomic Force Measurements (AFM).

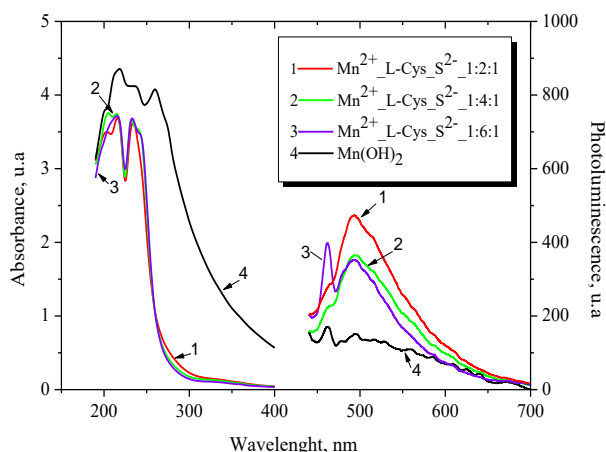


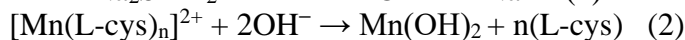
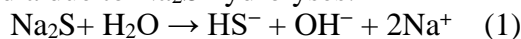
Fig.1. The UV-vis absorbance (left) and PL (right) spectra of MnS/L-cys solutions (1-3 graphs) and Mn(OH)₂ colloid (curve 4).

Fig.1 demonstrates that the UV-vis spectra at $n = 2$ and 4 coincided and are bimodal while their PL spectra show only one peak. Higher $n = 6$ provided the bimodality in both type spectra. Increasing of n from 2 to 6 doesn't reflect in the absorbance spectra view. Comparison of the MnS/L-cys and Mn(OH)₂ UV-vis absorbance spectra showed coincide of the λ_{max} value that complicates the products identification based on this data.

one of which is similar to observed in the pure Mn(OH)₂ solution.

The AFM studies gave possibility to reveal presence in the MnS/L-cys system of nanosized species with two different structure

Mn(OH)₂ forming in the MnCl₂ – Na₂S – L-cys aqua system can be treated as result of basicity of the reaction media due to Na₂S hydrolyses:



that confirmed by $\text{pH} \gg 7$ in the system. Thus the MnS/L-cys and Mn(OH)₂ nanoparticles occurred simultaneously and at $n = 6$ yield of Mn(OH)₂ is higher than at $n = 2$ and 4 .

[1]. F. M. Michel, M. A. A. Schoonen, X. V. Zhang, S. T. Martin, and J. B. Parise. Hydrothermal Synthesis of Pure α -Phase Manganese (II) Sulfide without the Use of Organic Reagents. // Chem. Mater. - 2006.- Vol.18.- P.1726-1736

СИНТЕЗ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА І МІДІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНЬОЇ АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ

Лілія Базиляк¹, Андрій Киця^{1,2}, Ірина Балашова¹,
Тетяна Покинсьброда¹, Віктор Лисяк¹, Олена Карпенко¹

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3^А, 79060 Львів, Україна

²ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua

Методом спектрофотометрії досліджено кінетику «зеленого» синтезу наночастинок срібла відновленням іонів Ag⁺ рамноліпідним біокомплексом (РБК) (Рис. 1), який є біогенною поверхнево-активною речовиною, а саме – продуктом біосинтезу *Pseudomonas sp.* PS-17), і виконує одночасно роль як відновника іонів срібла, так і стабілізатора одержуваних наночастинок. Встановлено, що реакція відбувається без помітного індукційного періоду (Рис. 1, вставка), що вказує на наявність в реакційній суміші гетерогенних домішок, які є центрами кристалізації наночастинок срібла (AgNPs).

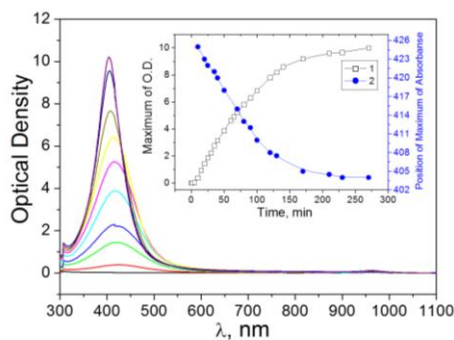


Рис. 1. Спектри поглинання AgNPs.

Вставка. 1 – кінетична крива накопичення AgNPs;
2 – зміна положення максимуму поглинання в часі

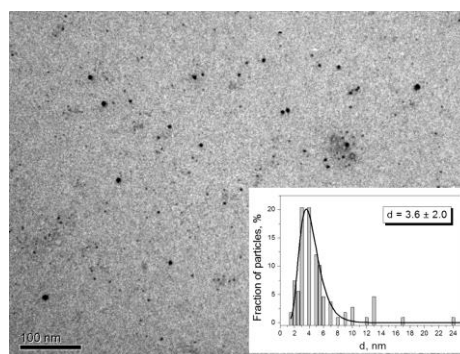


Рис. 2. TEM-зображення AgNPs.

Вставка. Гістограма розподілу AgNPs за розмірами

З використанням TEM встановлено (Рис. 2), що середній розмір отриманих AgNPs становить 3,6 нм (Рис. 2, вставка). Досліджено вплив концентрації РБК на властивості одержуваних наночастинок оксиду міді (CuO-NPs). З використанням SEM та XRD-методу (Рис. 3) встановлено, що CuO-NPs осідають у вигляді агломератів неправильної форми розміром ~ 50 нм, які складаються з кристалітів розміром 5–12 нм, при чому розмір кристалітів зменшується з ростом концентрації стабілізатора.

Препарат	Мінімальна бактерицидна концентрація, МБК, мкг/мл
РБК	1000
AgNPs	2
AgNPs/ РБК	0.3
CuO-NPs	400
CuO-NPs/ РБК	20

Досліджено антимікробну активність отриманих колоїдних розчинів AgNPs та CuO-NPs. Виявлений синергізм антимікробної дії біосурфактанта і неорганічної складової відносно окремих грам-негативних бактерій (*Agrobacterium tumefaciens*), який ймовірно, викликаний високою сумісністю РБК з клітинною мембраною, що, відповідно, полегшує взаємодію срібла з клітиною мікроорганізму.

Робота виконана за часткової фінансової підтримки НФДУ (грант № 2020.02/0309)

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІКО-МЕХАНІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ ПОВЕРХНІ
Cd_{1-x}Mn_xTe РОЗЧИНАМИ I₂ – ДМФА – ЕГ
Я.І Нечесний, В.Г. Іваніцька, П.М. Фочук

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
e-mail: nechessnyu.yaroslav@chnu.edu.ua*

Для хімічної обробки поверхні кристалів Cd_{1-x}Mn_xTe перспективним є застосування травильних композицій на основі молекулярного йоду (I₂). Такі травники володіють незначними швидкостями травлення, характеризуються меншою токсичністю та вищою стабільністю у порівнянні із травниками на основі бромю. Для покращення основних технологічних характеристик травників до їх складу часто вводять в'язкий компонент, що дає можливість додаткового зменшення як швидкості травлення, так і швидкості хіміко-механічного полірування (ХМП). Метою даної роботи є вивчення впливу в'язкого компонента (етиленгліколю (ЕГ)) на технологічні характеристики травильної композиції, сформованої на основі розчину йоду у диметилформаміді (ДМФА), а також розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій I₂ – ДМФА – ЕГ, створення методик та режимів ХМП.

Для дослідження використовували неорієнтовані монокристалічні зразки Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te (8×8×2 мм³), вирізані зі злитків, вирощених методом Бріджмена. Процес ХМП проводили на скляному полірувальнику з використанням хімічно-резистивного матеріалу "Pillon". Травильний розчин подавали на полірувальник крапельним методом за допомогою ділильної лійки із вмонтованим дозатором. Як базовий розчин (БР) у роботі використано 15%-й розчин йоду у ДМФА. Для вивчення впливу в'язкого компоненту на процес ХМП Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te у БР поступово додавали ЕГ. Розчин, у якому вміст ЕГ був максимальним відповідав складу 20 об.% БР – 80 об.% ЕГ.

Встановлено, що швидкість ХМП Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te у БР складає ~40 мкм/хв, а введення ЕГ до його складу призводить до поступового її зменшення до 5-8 мкм/хв для розчину із вмістом в'язкого компоненту 80 об. %. Збільшення вмісту ЕГ у складі травника до 40 об.% призводить не лише до зменшення швидкості травлення, але також і до покращення якісних характеристик поверхні напівпровідника, що підтверджено профілографічними вимірюваннями (рис. 1а).

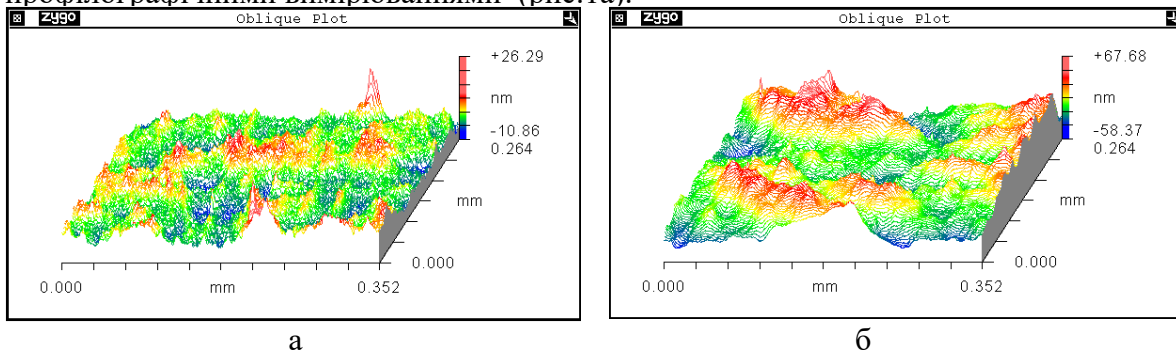


Рис. 1. Тривимірне зображення фрагмента поверхні Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te, обробленої розчином I₂ – ДМФА – ЕГ із вмістом ЕГ 30 об. % (а) та 60 об. % (б).

Шорсткість поверхні зразка Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te, полірованого БР, і розчинами БР із додаванням ЕГ, у яких вміст ЕГ не перевищував 40 об.%, знаходилась в межах 10-25 нм. Хіміко-механічне полірування Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te розчинами, у яких вміст ЕГ був більшим за 40 об. % призводило до одержання поверхні із більшими значеннями шорсткості, величина R_z у цьому випадку зростала до 40-50 нм (рис. 1б).

REGULARITIES OF PHASE TRANSITIONS IN CsPbBr₃

Andrii Kanak, Liliia Kanak, Oleg Kopach, Petro Fochuk

*Department of General Chemistry and Chemistry of Materials,
Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Str. Kotsyubynsky, 58012, Chernivtsi, Ukraine
e-mail: a.kanak@chnu.edu.ua*

In recent years, all-inorganic cesium lead halide perovskite CsPbBr₃ has attracted considerable attention as a promising material for high-energy radiation detectors, photovoltaic and optoelectronic devices. To obtain large single crystals from a melt, it is vital to understand the regularities' melting and crystallization processes.

In this work, the solid-liquid and liquid-solid phase transitions were studied by differential thermal analysis (DTA). Measurements were carried on the self-constructed DTA-setup with S-type thermocouples at different heating/cooling rates (1, 5, and 10 °C/min) in the range of 450-590 °C. The crystalline CsPbBr₃ was synthesized from CsBr and PbBr₂ by the mechanochemical method with further fusion in quartz ampoule at 640-650 °C.

We recorded an additional-endothermic effect on thermograms during CsPbBr₃ melting (Fig.1a). Based on this, the thesis of a two-stage melting mechanism of CsPbBr₃ perovskite with an initial stage of fragmentation of the crystalline structure and subsequent dissolution of crystalline phase residues is proposed.

We observed that crystallization temperature depends on the temperature to which the CsPbBr₃ melt was heated. (Fig. 1b) A critical temperature ($T_{critical}$) was determined for each heating rate during the sample heating. When the sample was heated below $T_{critical}$ the crystallization occurred at a higher temperature than the melting point. If the sample was heated to a temperature higher than this $T_{critical}$, the melt crystallizes with supercooling. After heating to critical temperatures, the crystallization temperature values were in a range from ~540 °C to ~552 °C depending on heating/cooling rates. We believe that such crystallization features are closely related to the melt structure, which changes during the sample heating. According to the Kissinger equation, the activation energies of melting and crystallization processes of CsPbBr₃ were determined as 1440 kJ/mol and 1600 kJ/mol, respectively.

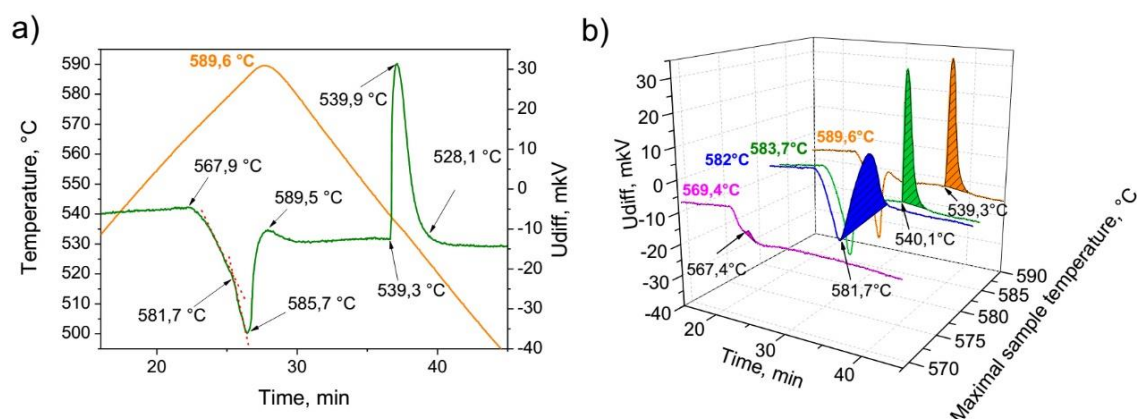


Figure 1. Melting/crystallization thermograms of CsPbBr₃ with heating rates: a) – with additional-endothermic effect; b) –at different sample superheating degrees.

This study demonstrates the influence of heating and cooling conditions on the melting and crystallization phase transitions of CsPbBr₃. That is very important to understand the fundamental principles of the crystal growth process and the fabrication of high-quality crystalline material.

APPLICATION OF PLASMA-ELECTROLYTE OXIDIZING FOR SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTIC MATERIALS ON Ti ALLOYS

Mykola Sakhnenko, Hanna Karakurkchi, Serhii Indykov

Department of Physical Chemistry,

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,

Kyrpychova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

e-mail: anyutikukr@gmail.com

The use of nanostructured materials creates the prerequisites for an effective solution the problems of cleaning gaseous and water media from industrial and anthropogenic pollutants. The redox reactions on the surface of coatings based on TiO_2 decompose pollution to environmentally friendly components. A stimulating factor in these processes is photocatalysis, which occurs under the influence of radiation in the visible and ultraviolet ranges. The use of TiO_2 -based systems for photocatalysis is evidenced by its high photoactivity and mobility of nonequilibrium charge carriers, photocorrosion stability, biological inertness and high hydrophilicity, which increase sharply under UV irradiation. Therefore, scientific and practical interest in the development of photocatalytic systems based on titanium dioxide is very relevant and due to the prospects of creating on this basis highly efficient technologies for reagent-free purification of gaseous and aquatic environments, including dual-use.

Plasma electrolytic oxidizing (PEO) is an effective method of obtaining such catalytic systems. The peculiarity of the method is in the electrochemical oxidation of the surface of a metal or alloy under the action of electric, microarc and arc discharges. The use of electrolytes of different composition and varying conditions for titanium alloys PEO treatment allows obtaining coatings doped with different oxides, which will increase the photocatalytic activity. Such mixed oxide systems differ with high adhesion to metal substrate and have developed surface. On the surface relief protrusions of coatings there are a significant number of active catalytic centers. They are oxides of doped metals, differing in physical and chemical properties and affinity for oxygen. Refractory metals are promising dopants for the functional PEO-systems. Incorporation of tungsten oxides to the hetero-oxide coatings during the PEO increases the activity of the synthesized catalytic system $\text{Ti} | \text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$, which determines the prospects of its use in catalysis and photocatalysis. In this regard, the task of developing of a method for producing catalytic heterooxide systems based on TiO_2 with refractory metals and the study of their properties. This will contribute to the development of new and promising technical solutions for the chemical technologies.

The formation of oxide systems $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ was carried out on titanium alloy VT1-0 by PEO in the galvanostatic mode at current density of 1.0 A/dm^2 . PEO performed in a thermostatic cell in aqueous electrolyte solution based on pyrophosphates, borates and acetates of alkali metals with addition of tungstates.

The kinetic regularities of the PEO-process of VT1-0 in a working electrolyte have been studied. It is shown that during 30 min a uniform coating of $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ is formed. The data of micro X-ray spectral analysis and the scanning electron microscopy show inclusion of electrolyte components remelts into TiO_2 matrix. Analysis of the chemical composition of the obtained heterooxide layer indicates a differentiated distribution of the refractory component on the surface. On the picks of the clusters of the coating it is higher than in the valleys matrix and varies within 2.5-7.5 wt.%. Varying the concentration of tungstate in solution and increasing the current density make it possible to obtain coatings of different dopant content, which also differ in relief.

The synthesized heterooxide coating will have high photocatalytic activity in the neutralization of toxic agents.

**STUDIES OF THE MECHANISM OF HYDROLYSIS OF
MAGNESIUM HYDRIDE IN MgCl₂ SOLUTIONS**
Andriy Kytsya^{1,2}, Vasyl Berezovets¹, Ihor Zavaliy¹, Volodymyr Yartys³

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute NAS of Ukraine,
5 Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: zavaliy@iopm.lviv.ua*

²*Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,
3a Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

³*Institute for Energy Technology,
P.O. Box 40, N-2027 Kjeller, Norway
e-mail: volodymyr.yartys@ife.no*

Hydrolysis of MgH₂ is a promising technology of hydrogen generation suitable for its use in different environment friendly processes and particularly important for applications in portable hydrogen energy systems. However, despite of a high thermodynamic driving force of the reaction $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ ($\Delta G_{298}^0 = -323$ kJ/mol), hydrolysis of magnesium hydride stops at its low conversion level of ~20 % because of the formation of an insoluble passivating layer of Mg(OH)₂ covering the surface of MgH₂. To prevent the passivation process and to break the passivation layer, various salts of hydrochloric acid were used as additives intensifying the hydrolysis. The best promoting effect is observed for the salts of weak alkalis (Mg²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺ etc.) and hydrochloric acid. Earlier it was observed [1] that addition of such promoters leads to a decrease of the pH of the solutions. Furthermore, in [2] a strong correlation between the basicity constant (pK₁) of the added metal ions and a conversion extent of MgH₂ hydrolysis was observed. Nevertheless, observed significant decrease of the pH of the reaction mixtures cannot be explained by hydrolysis of chlorides ($\text{MeCl}_n + n\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_n + n\text{HCl}$) only, while unexpectedly high efficiency of MgCl₂ additives was noticed. That is why we performed a systematic study of the hydrolysis of magnesium hydride in MgCl₂ solutions. Influence of small content of MgCl₂ on the conversion of MgH₂ during the hydrolysis as well as on pH of the reaction mixture and structure and composition of obtained precipitates was studied. We found that: 1) the size of crystallites of the formed Mg(OH)₂ increased with increasing MgCl₂ concentration; 2) pH of the solutions and conversion of MgH₂ hydrolysis reaction linearly depend on the logarithm of MgCl₂ concentration. Based on the results of the studies of the kinetics, XRD of the products and changes of the pH, the mechanism of the hydrolysis of MgH₂ in the presence of chlorides was proposed. Such mechanism includes formation of a buffer solution (MgCl₂ + Mg(OH)₂) controlling the pH of the reaction mixture and leading to a decrease of the supersaturation coefficient of the solution by Mg(OH)₂ and to the increase in the size of the critical nuclei and crystallinity of the precipitates causing a formation of inhomogeneous passivation film on the surface of MgH₂ and increasing efficiency of the hydrolysis process.

This work received financial support from the NATO SPS program via the project G5233 "Portable energy supply".

[1]. M. Tegel, *et al.* Int. J. Hydrogen Energy, **42** (2017) 2167. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.084>

[2]. Verbovytskyi, Y.V., Berezovets, V.V., Kytsya, A.R. Zavaliy I.Yu. Mater. Sci., **56**, (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00390-5>

ВПЛИВ ХРОМОСИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА КИСЛОТНУ КОРОЗІЮ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ 20

К. В. Янцевич¹, І. С. Погребова

¹ *Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,
вул. Боженко, 11, 03150 Київ, Україна
Національний технічний університет України «КПІ» імені І. Сікорського
проспект Перемоги 37, корп.4, 03056 Київ, Україна*

Одночасне насичення сталей кремнієм та хромом проводять з метою підвищення твердості, зносостійкості, жаростійкості та корозійної стійкості у різних агресивних середовищах[1].

В роботі було досліджено вплив процесу хромосиліціювання на корозію та електрохімічну поведінку сталі 20 у різних розчинах кислот.

Для нанесення покриттів використовували новий, захищений патентами України на винахід [2] способом, який дозволяє отримати щільні, рівномірні покриття достатньої товщини за 4-6 годин. Хромосиліцидні покриття наносили на поверхню вуглецевої сталі 20 в замкненому реакційному просторі при пониженому тиску активної газової фази, для формування якої використовували раціональні кількості кремнію та хрому, а також чотирихлористий вуглець, як активатор. Джерелом вуглецю слугувало днище, площею 0,06 м², виготовлене з графіту. Процес здійснювали при 1323 К впродовж 6 годин. Корозійні та електрохімічні дослідження проводили у 5, 10% розчинах сірчаної, 10% соляної, фосфорної, оцтової кислотах, а також у 10, 20 % нітратної кислоти при температурі 18-20 °С. Час корозійних іспитів в залежності від природи агресивного середовища складав від 24 - 576 годин. Поляризаційні криві знімали на потенціостаті П-5848 М прямим та зворотнім ходом у потенціостатичному режимі зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с.

Проведені дослідження показали, що комплексне насичення сталі 20 кремнієм та хромом призводить до зменшення швидкості корозії у досліджених розчинах. викликають зміни кінетичних характеристик парціальних реакцій корозійного процесу. підвищують схильність сталі до пасивації. Корозійно – електрохімічна поведінка сталі та сталі з покриттям залежить від природи агресивного середовища, часу експозиції зразків у розчинах, наявності інгібіторів корозії. Так, гравіметричні іспити на протязі 24 годин у розчинах 10 % H₂SO₄, HCl, CH₃COOH, H₃PO₄, HNO₃ кислоти гальмують швидкість корозії сталі 20, відповідно, у 2,1; 2,8; 4,2; 8,0; 28,0 раз, а ступінь захисту відповідає 54,0%, 56,0%, 76,3%, 87,2%? 98,7% Підвищення часу експозиції (до 336 годин) у розчинах кислот призводить до підвищення захисної дії покриттів. При більш тривалих корозійних іспитах (більше 576 годин) в хромосиліцидному покритті утворюються мікропори, скрізь яких агресивне середовище потрапляє до матриці металу. Це призводить до утворення гальванічної пари покриття – основний метал, підвищенню швидкості корозії сталі та подальшому відшаруванню покриття. Подальше підвищення захисної дії хромосиліцидних покриттів можливо за рахунок введення у агресивне середовище ПАР або за рахунок високотемпературного окислення.

[1]. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1978. - 208 с.

[2]. Спосіб нанесення карбідних покриттів. Патент України на винахід 50193 А. /Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Лоскутова Т.В. Янцевич К.В., Нестеренко Ю.В.; власник НТУУ «КПІ»; заявл. 16.11.2001; опубл. 15.10.2002, Бюл. № 1

СЕКЦІЯ НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

КРИСТАЛІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ π -КОМПЛЕКСІВ 3,4-ДИФЕНІЛ-5-АЛІЛСУЛЬФАНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З ІОННИМИ СОЛЯМИ Cu(I)

Андрій Федько, Юрій Сливка, Мар'ян Миськів

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: andrii.fedko@lnu.edu.ua

Похідні 1,2,4-триазолу є добре відомими лігандами, що успішно використовуються як тектони в кристалічній інженерії, зокрема, їхні алільні похідні, що проявляють π -координацію щодо Cu(I) [1]. В цій роботі досліджено координаційні можливості 3,4-дифеніл-5-алілсульфаніл-1,2,4-триазолу (**L**) при взаємодії з солями Cu(I). Методом зміннострумного електрохімічного синтезу отримано три комплекси у вигляді якісних монокристалів, а також проведено їхній рентгеноструктурний аналіз, включаючи сам ліганд (табл.1, рис. 1-4). Для сполук **2** і **3** досліджено генерацію 3-ї оптичної гармоніки.

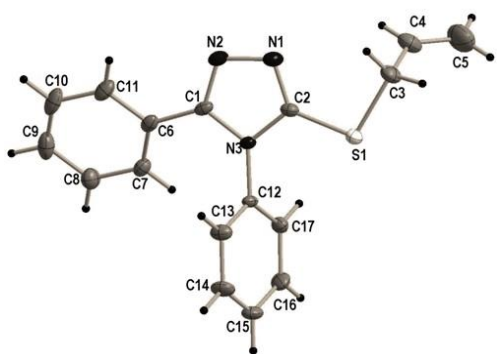


Рис.1. Структура **L**.

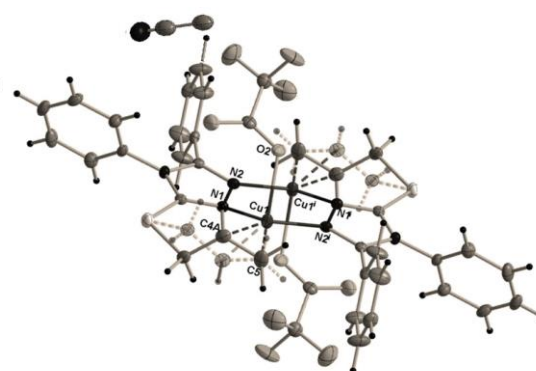


Рис.2. Координація Cu(I) в **2**.

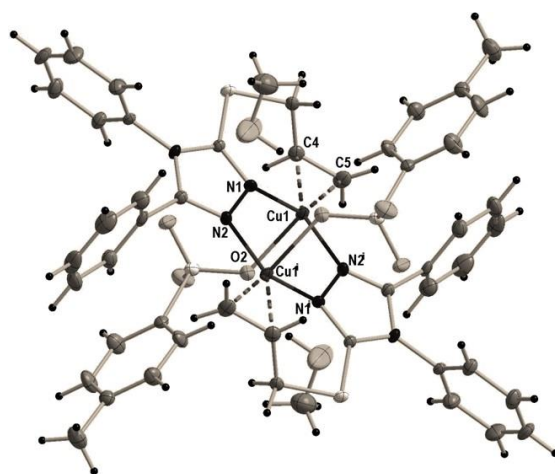


Рис.3. Координація Cu(I) в **3**.

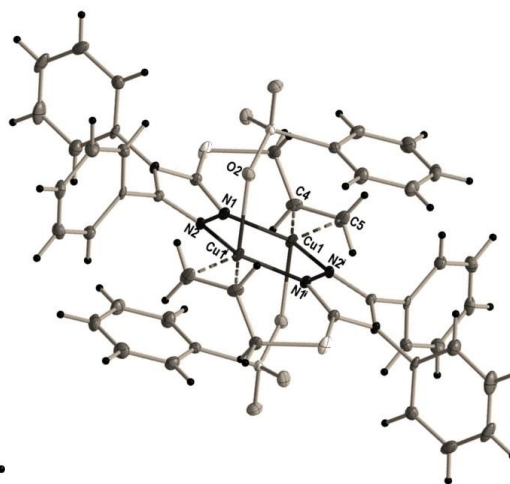


Рис.4. Координація Cu(I) в **4**.

Табл. 1. Деякі кристалографічні дані отриманих сполук

№	Склад	Пр. гр.	$V, \text{Å}^3$	Z	Координація
1	L	$P-1$	755.81(9)	2	-
2	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$P2_1/n$	1956.22(10)	2	π, σ
3	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$P-1$	1213.72(15)	1	π, σ
4	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]$	$P2_1/n$	2116.90(13)	2	π, σ

1. O.R. Hordiichuk, V.V. Kinzhybalo, E.A. Goreshnik, Y.I. Slyvka, M.S. Krawczyk, M.G. Mys'kiv, *J. Organomet. Chem.* 838 (2017) 1–8.

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF Zr AND Hf PHTHALOCYANINES WITH DEHYDROACETIC ACID DERIVATIVES AS OUT-OF-PLANE LIGANDS

**S.V. Chernii^{1,2}, M.Yu. Losytskyi^{1,2}, I.M. Tretyakova¹, V.I. Pekhnyo¹,
A.S. Starukhin³, A.V. Gorski⁴, V.Ya. Chernii¹**

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine; chernii.sv@gmail.com*

²*Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

³*B. I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

⁴*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland*

Phthalocyanines are intensively studied as multi-functional compounds beneficial for applications in modern technology as well as in medicine. Phthalocyanines are promising photosensitizers for photodynamic therapy because of their intense absorption at about 680 nm and their ability to generate singlet oxygen via a type II mechanism. In mammalian cells, photodynamic treatment with phthalocyanines resulted in damage to plasma membranes and DNA, and distortion of energy metabolism. Phthalocyanines with out-of-plane ligands are also able to inhibit or redirect amyloid fibril formation.

The aim of this work is to study the photophysical properties of the pair of Zr and Hf phthalocyanines bearing dehydroacetic acid derivatives as out-of-plane ligands. The absorption of both Zr and Hf complexes and fluorescence emission spectra of Zr complex were studied in toluene. In the absorption spectra of studied phthalocyanines, bands corresponding to the absorption of the phthalocyanine fragment (Soret band with a maximum at 336 nm and Q-band with a maximum at 692 nm) are observed. The out-of-plane ligand's absorption band was also detected in the phthalocyanine complexes spectra with the maximum at 477 nm (Fig. 1).

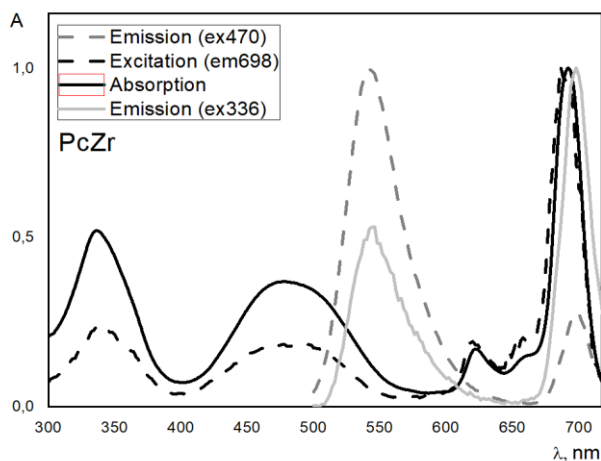


Fig. 1 Absorption and fluorescence spectra of Zr phthalocyanine complex bearing dehydroacetic acid derivatives as out-of-plane ligands in toluene. All spectra are normalized to 1.

The fluorescence is characterized by a maximum close to 700 nm, which corresponds to the phthalocyanine macrocycle emission, while the fluorescence of dehydroacetic acid derivative ligand is observed at 542 nm. At the same time, the fluorescence excitation spectrum of phthalocyanine macrocycle emission (at 698 nm) points to the excitation energy transfer inside the Zr complex from its out-of-plane ligand to the phthalocyanine macrocycle.

This project has received funding from the Joint competition of scientific projects of NAS Ukraine and NAS of Belarus "Multichromophore phthalocyanine complexes for use as photosensitizers and efficient photoconverters" N 07-03-20/21.

СИСТЕМИ $\text{HoNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$)

Галина Ничипорук, Богдан Галятовський, Мирослава Горяча, Василь Заремба

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $\text{HoNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{HoNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при 870 К у повному концентраційному інтервалі.

Зразки для дослідження синтезовано електродуговим сплавленням компактних металів в атмосфері аргону і відпалено впродовж місяця в муфельній печі. Фазові та структурні дослідження проведено рентгенівським методом порошку (дифрактометри ДРОН 2.0М, $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання та Stoe Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання) і, частково, методом локального рентгеноспектрального аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

У системі $\text{HoNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ за температури дослідження простежується повне заміщення атомів індію атомами алюмінію з утворенням необмеженого твердого розчину зі структурою типу ZrNiAl [1], ПГ $P-62m$, $a = 0,74343(4)–0,69959(6)$ нм; $c = 0,37472(3)–0,38289(4)$ нм; $V = 0,17936(2)–0,16229(3)$ нм³.

У системі $\text{HoNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ відбувається часткове заміщення атомів індію атомами галію, і навпаки, з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності зі структурами вихідних сполук: $\text{HoNiIn}_{1,0-0,4}\text{Ga}_{0-0,6}$ (СТ ZrNiAl [1], ПГ $P-62m$, $a = 0,74343(4)–0,72453(6)$ нм; $c = 0,37472(3)–0,37013(4)$ нм; $V = 0,17936(2)–0,16826(3)$ нм³); $\text{HoNiGa}_{1,0-0,8}\text{In}_{0-0,2}$ (СТ HoNiGa [2], ПГ $Pnma$, $a = 0,68226(4)–0,68261(9)$ нм; $b = 0,42790(2)–0,42894(5)$ нм; $c = 0,73296(4)–0,73915(9)$ нм; $V = 0,21398(2)–0,21642(5)$ нм³).

Кристалічну структуру фази $\text{HoNiIn}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}$ уточнено методом порошку в рамках моделі типу ZrNiAl при $a = 0,72773(10)$ нм; $c = 0,37020(5)$ нм; $V = 0,16979(4)$ нм³; $R_{\text{Bragg}} = 0,0788$ зі статистичним $(\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,41})$ заповненням ПСТ 3g (ПГ $P-62m$).

Для ряду досліджених раніше систем $\text{RNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{RNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$) [3] простежуються подібні закономірності щодо протяжності і кристалічних структур твердих розчинів з аналогічним характером зміни параметрів елементарних комірок.

[1] П.І. Крип'якевич, В.В. Марків, Е.М. Мельник, Кристалічна структура сполук ZrNiAl , ZrCuGa та їх аналогів, *Доп. АН УРСР, Сер. А.* (1967) 750–753.

[2] Я.П. Ярмолюк, Ю.М. Гринь, Є.І. Гладишевський, Кристалічна структура сполук RGaNi ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$), *Доп. АН УРСР, Сер. А.* 9 (1979) 771–775.

[3] М.М. Горяча, Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук REIn та REIn_2 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $T = \text{Ni}, \text{Cu}$), Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів. 2020. 22 с.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{4,33}\text{In}_{5,67}$

**Наталія Домініук^{1,2}, Галина Ничипорук¹, Ігор Муць¹, Райнер Пьоттген²,
Василь Заремба¹**

¹Кафедра неорганічної хімії,

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

²Інститут неорганічної хімії, Університет м. Мюнстер,
Корренштрассе, 30, D 48149, Мюнстер, Німеччина
e-mail: nataliia.dominiuk@lnu.edu.ua

Сполуки зі структурою типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ [1] (надструктура до типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ [2]) існують у більшості систем $R\text{-Ge-In}$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er та Y}$). Також відомо про дещо інший склад надструктур до типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ зі стехіометрією $R_{11}\text{Ge}_8\text{In}_2$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$).

Проведене нами повне структурне дослідження сполуки $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{4,33}\text{In}_{5,67}$ доповнює ряд ізоструктурних сполук до типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$.

Монокристали синтезували з використанням спеціальної термічної обробки попередньо виплавленого зразка. Сплав помістили у танталовий контейнер, який запаляли у вакуумовану ампулу і помістили в муфельну піч з автоматичним регулюванням температури. Ампулу нагріли до 1275 К, витримали за цієї температури 5 год., тоді поступово охолодили до 1000 К, потім – до 700 К, і, згодом – до кімнатної температури протягом 10 год. Отримані монокристали неправильної форми з характерним металевим блиском протестували методом Лауе (прецизійна камера, MoK -випромінювання), встановили їхню тетрагональну сингонію і, за результатами EDX аналізу, визначили склад – $\text{Dy}_{0,54}\text{Ge}_{0,20}\text{In}_{0,26}$ (скануючий електронний мікроскоп *Leica 420i*). Масив експериментальних відбиттів *hkl* одержали на автоматичному дифрактометрі *Stoe IPDS-II* ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання).

Структуру розв'язано і уточнено в анізотропному наближенні у рамках моделі структурного типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ із використанням пакету програм *SHELX-97* [3] (ПГ *I4/mmm*, $Z = 4$, $a = 1,14329(16)$ нм, $c = 1,6168(3)$ нм, $R_1 = 0,0592$, $wR_2 = 0,0341$, 927 відбиттів *hkl*, 42 уточнених параметри).

Робота виконана у рамках грантів Міністерства освіти і науки України і стипендії фонду DAAD (Німеччина).

- [1] Ю.Б. Тиванчук, Х.Ю. Міліянчук, В.І. Заремба, А. Степень-Дамм, Я.М. Каличак, Взаємодія компонентів в системах $\text{Sm}\text{-}\{\text{Si,Ge}\}\text{-In}$ при 870 К, *Укр. хім. журн.* 67(11) (2001) 15–18.
- [2] G.S. Smith, Q. Johnson, A.G. Tharp, The crystal structure of $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, *Acta Crystallogr.* 23 (1967). 640–644.
- [3] G.M. Sheldrick, *SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany, 1997.

ENHANCED ARSENIC(V) REMOVAL BY COMMERCIALY AVAILABLE ION EXCHANGER MODIFIED WITH LANTHANUM(III) IONS

Sebastian Dudek, Dorota Kolodyńska

*Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry,
Maria Curie-Skłodowska University, M. Curie Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland
e-mail: sebastian.dudek@poczta.umcs.lublin.pl*

Arsenic has long been recognized as a toxin and carcinogen. Chronic exposure to arsenic may occur through natural sources such as weathering reactions, volcanic emissions as well as human activities like mining. Of the various risks, exposure to arsenic through contaminated drinking water is probably the greatest threat to human health. Therefore, it requires to look into the problem of arsenic(V) adsorption more intensely to find out an appropriate adsorbent with affinity to arsenate(V) ions. The commercially available adsorbent containing inbuilt iron nanooxide molecules of the goethite structure, Purolite Arsen X^{np} (X^{np} in short), was chosen to this study. Modification of this sorbent with lanthanum(III) ions lead to obtaining the new material X^{np}-La(III). The modification process itself was tested for optimal pH, kinetics, and equilibrium adsorption isotherm study. The sorbent characteristics were made using, among others, SEM, FTIR, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. Then, several tests were conducted to compare the adsorption properties of the modified and unmodified material. It was found that X^{np}-La(III) was able to completely remove arsenate(V) from water with an initial concentration of up to 50 mg/dm³. Without modification, it was not possible to reach the WHO recommended 10 µg/dm³ arsenic limit even at an initial concentration of 25 mg/dm³. Moreover, the maximum sorption capacity increased threefold after modification. Such La(III)-based adsorbent can be successfully applied in wastewater purification and used many times after proper regeneration what leads to cost reduction.

ВПЛИВ РІЗНИХ АНІОНІВ СОЛЕЙ Cu(II), Zn(II) НА БУДОВУ БІС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

**Ольга Бучко¹, Олена Чебаненко¹, Олена Марцинка¹, Інна Сейфулліна¹,
Світлана Шишкіна^{2,3}, Вікторія Дьяконенко²**

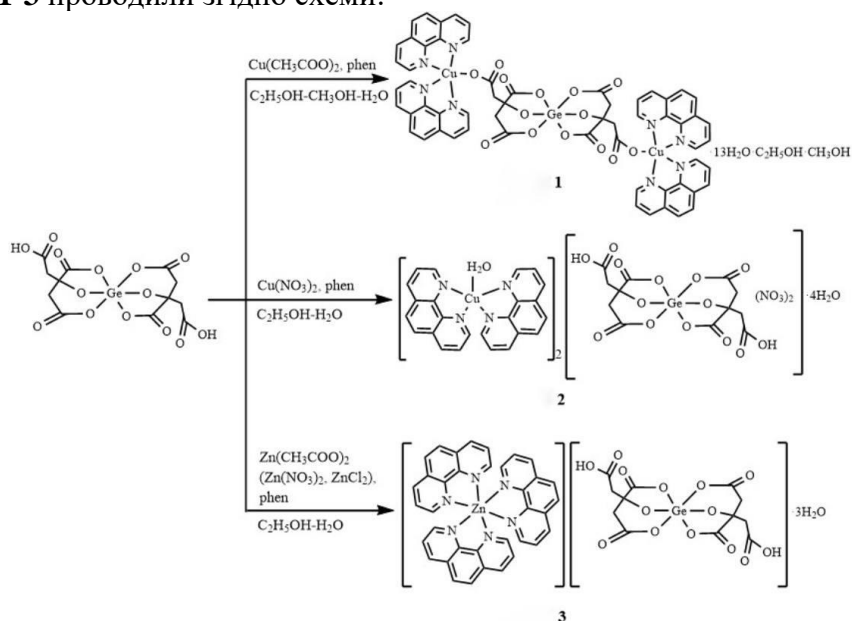
¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна,

²НТК «Інститут монокристалів» НАН України,

³Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
e-mail: olyapirozhok94@gmail.com

В межах систематичного дослідження комплексоутворення германію(IV) з гідросикарбонowymi кислотами авторами був синтезований широкий ряд біс(цитрат)германатів різних типів. Показано, що гомо- та гетерометалічні координаційні сполуки германію з лимонною кислотою (H₄Cit) виявляють антигіпоксичну, імуностимулюючу, антиоксидантну, нейротропну активність і позитивно впливають на кровообіг. Особливий інтерес привертають різнометально-змішанолігандні комплекси на основі бідентатних нітрогенвмісних молекул, таких як 1,10-фенантролін.

Синтезовано та охарактеризовано сукупністю методів дослідження, включаючи РСА, ряд біс(цитрато)германатних комплексів з Cu(II), Zn(II) та 1,10-фенантролін (phen): Cu(phen)₂Ge(Cit)₂Cu(phen)₂·13H₂O·C₂H₅OH·CH₃OH (1), [Cu(H₂O)(phen)₂]₂{[Ge(HCit)₂](NO₃)₂}·4H₂O (2), [Zn(phen)₃][Ge(HCit)₂]·3H₂O (3). Синтез комплексів 1-3 проводили згідно схеми:



Встановлено, що використання різних солей CuX₂ (де X = CH₃COO⁻ (1), NO₃⁻ (2)) призводить до утворення комплексів різної будови. Так, сполука 1 є трьохядерним комплексом, де фрагмент [Ge(Cit)₂] зв'язаний одночасно з двома катіонами Cu²⁺. На відміну від 1, сполука 2 є комплексом катіон-аніонного типу. Заряд двох катіонів [Cu(H₂O)(phen)₂]²⁺ компенсується аніонами: одним [Ge(HCit)₂]²⁻ та двома NO₃⁻.

Типово, що описана картина не має місця у випадку сполуки 3. Незалежно від аніону солі цинку (CH₃COO⁻, NO₃⁻) утворюється комплексна сполука з біс(цитрато)германатним аніоном [Ge(HCit)₂]²⁻ і октаедричним комплексним катіоном [Zn(phen)₃]²⁺.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{CeIr}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{In}$
Назар Заремба^{1,2}, Романа Перун¹, Мирослава Горяча¹,
Галина Ничипорук¹, Василь Заремба¹

¹Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
²Факультет хімії, Технічний університет Мюнхена,
Ліхтенбергштрассе. 4, D-85747 Гархінг, Німеччина
e-mail: romana.perun@lnu.edu.ua

Сполуки еквіатомного складу CeTIn ($T = \text{Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, Au}$) [1] кристалізуються в структурному типі ZrNiAl [2] і мають цікаві фізичні властивості. Останні дослідження, присвячені можливості заміщення d -металу германієм у деяких з цих сполук, вказали на утворення обмежених твердих розчинів та суттєвий вплив на поведінку магнітних та транспортних властивостей. Нами підтверджено заміщення атомів іридію атомами германію у системі $\text{CeIr}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ структурними дослідженнями сполуки $\text{CeIr}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{In}$.

Монокристали для структурних досліджень синтезували з використанням спеціальної термічної обробки попередньо виплавленого зразка складу $\text{CeIr}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{In}$, який помістили у танталовий контейнер і вакуумували у кварцеву ампулу. У подальшому ампулу помістили у муфельну піч з автоматичним регулюванням температури, нагріли до 1325 К, витримали за цієї температури 3 год., тоді поступово охолодили до 875 К впродовж 20 год. і, далі, протягом 20 год. – до кімнатної температури. Отримані монокристали неправильної форми з характерним металевим блиском протестували методом Лауе (Мо $K\alpha$ -випромінювання) і встановили їхню гексагональну сингонію. Для відібраного монокристалу за результатами EDX аналізу визначили його склад – $\text{Ce}_{0,32}\text{Ir}_{0,27}\text{Ge}_{0,06}\text{In}_{0,35}$ (скануючий електронний мікроскоп Jeol SEM 5900LV). Масив експериментальних відбиттів hkl одержали на автоматичному дифрактометрі Stoe IPDS-2T (Мо $K\alpha$ -випромінювання).

Структуру розв'язано і уточнено в анізотропному наближенні у рамках моделі структурного типу ZrNiAl із використанням пакету програм SHELX-97 [3]: $\text{CeIr}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{In}$, ПГ $P-62m$, $Z = 3$, $a = 0,75197(11)$ нм, $c = 0,41112(8)$ нм, $R_1 = 0,023$, $wR_2 = 0,0558$, 324 відбиттів hkl , 15 уточнених параметрів. Заміщення атомів іридію атомами германію з утворенням статистики (0,818 Ir/0,182 Ge) відбувається в положенні $2c/3$ $1/3$ 0 , що добре корелює з даними уточнення кристалічних структур сполук $\text{CePd}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}\text{In}$ та $\text{CeRh}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{In}$ [4, 5].

- [1] Ya.M. Kalychak, V.I. Zaremba, R. Pöttgen, M. Lukachuk, R.-D. Hoffmann, Rare Earth-Transition Metal-Indides, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier; Amsterdam. 2005. Vol. 34. Chapter 218. P. 1–133.
- [2] П.І. Крип'якевич, В.Я. Марків, Е.В. Мельник, Кристалічні структури сполук ZrNiAl , ZrCuGa і їх аналогів, *Доп. АН УРСР. Сер. А* 8 (1967) 750–753.
- [3] G.M. Sheldrick, SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [4] D. Gnida, N. Dominyuk, V. Zaremba, D. Kaczorowski, Influence of nonmagnetic disorder on specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system $\text{CePd}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 681–686.
- [5] Wiśniewski P., Zaremba V., Ślebarski A., Kaczorowski D. Electronic properties of $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$; evolution from an intermediate-valence to a localized $4f$ - state // *Intermetallics*. 2015. Vol. 56. P. 101–106.

СТРУКТУРНІ, ТЕРМОДИНАМІЧНІ, ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Юрій Стадник¹, Віталій Ромака², Андрій Горинь¹,
Любов Ромака¹, Павло Клизуб¹, Володимир Пашкевич³

¹Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

²Інститут досліджень твердого тіла, Дрезден, Німеччина

³Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

e-mail: stadnyku@gmail.com

Досліджено структурні, енергетичні та кінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ ($x=0-0.10$) в інтервалі температур $T=80-400$ К. Моделюванням зміни значень вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) встановлено енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення до концентрації Sc $x=0.10$ (рис., а). За більших концентрацій Sc, $x>0.10$, має місце розшарування (спіноїдальний розпад фази).

Для перевірки існування неперервного твердого розчину заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (сполуки ErNiSb і ScNiSb належать до стр. типу MgAgAs) розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ у рамках теорії функціонала густини DFT у діапазоні $x=0-1.0$ (рис. б, крива 1). Для порівняння з розрахованими значеннями періоду $a(x)$ на рис. б, крива 2, також наведено експериментальні результати значення періоду комірки a для сполук ErNiSb та ScNiSb [1]. Встановлено, що розрахована та експериментально отримана залежності періоду $a(x)$ $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є практично паралельними, що підтверджує коректність використаних інструментів та отриманих результатів моделювання.

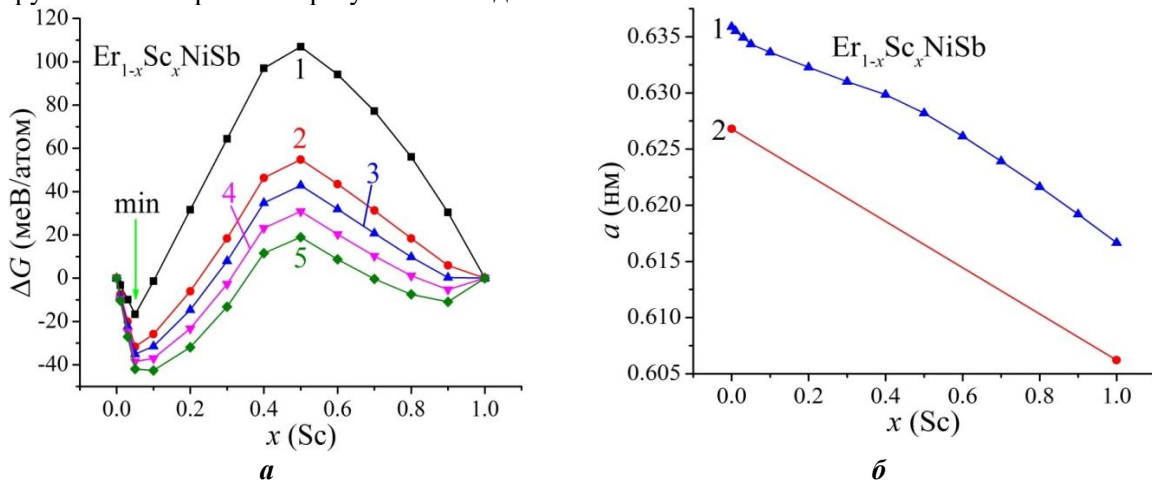


Рис. Зміна значень термодинамічного потенціалу Гібса $\Delta G(x)$ за різних температур: 1–0 К, 2 – 873 К, 3 – 1073 К, 4 – 1273 К, 5 – 1473 К (а) та періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$: 1 – розрахунок, 2 – експеримент

Показано, що у структурі сполуки ErNiSb присутні вакансії у позиціях $4a$ та $4c$ атомів Er та Ni відповідно, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. Число вакансій у позиції $4a$ вдвічі менше, ніж у позиції $4c$. Ця пропорція збережена і для $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Уведення до структури сполуки ErNiSb домішкових атомів Sc шляхом заміщення атомів Er супроводжується одночасно як заміщенням атомів Er, так і зайняттям ними вакансій у позиції $4a$. При цьому атоми Ni займають вакансії у позиції $4c$, що може супроводжуватися процесом упорядкування структури $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$. Зайняття атомами Sc та Ni вакансій приводить до збільшення концентрації вільних електронів, росту ступеню компенсації напівпровідника, що змінює положення рівня Фермі та механізми електропровідності.

[1] I. Wolanska, K. Synoradzki, K. Ciesielski, K. Zaleski, P. Skokowski, D. Kaczorowski, *Mater. Chem. Phys.* 227 (2019) 29–35.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Gd-Cr-Ge ПРИ 1070 К

Марія Коник¹, Любов Ромака¹, Юрій Стадник¹, Віталій Ромака²

¹*Кафедра неорганічної хімії*

*Львівський національний університет імені І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,*

²*Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden, Гельмгольцштрассе, 20,
01069 Дрезден, Німеччина*

e-mail: mariya.konyk@lnu.edu.ua

Серед потрійних систем $R-M-Ge$ (R – рідкісноземельний метал, M – d -метал) діаграми фазових рівноваг систем за участю хрому побудовані для $R = Nd, Y$ і Er [1-3], для інших рідкісноземельних елементів досліджували структурні та фізичні характеристики окремих тернарних сполук складів RCr_6Ge_6 , $RCrGe_3$, $RCr_{1-x}Ge_2$.

Для побудови діаграми фазових рівноваг потрійної системи $Gd-Cr-Ge$ виготовлено 33 потрійних і 12 подвійних сплавів, гомогенізованих при 1070 К впродовж 700 годин. Контроль сплавів після відпалювання проводили методами рентгенівського фазового (ДРОН-4.0, FeK_{α} -випромінювання), рентгеноспектрального (електронний мікроскоп TESKAN VEGA 3 LMU, оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією) та рентгенофлуоресцентного (аналізатор ElvaX Pro) аналізів.

Згідно проведеного аналізу експериментальних даних в системі $Gd-Cr-Ge$ за температури 1070 К утворюються три тернарні сполуки, кристалографічні характеристики яких наведені в таблиці. За результатами структурних досліджень сполука $GdCr_6Ge_6$ належить до структурного типу $SmMn_6Sn_6$, який є частково розупорядкованим варіантом структурного типу $HfFe_6Ge_6$. За результатами рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів для германіду $GdCr_{1-x}Ge_2$ встановлено існування невеликої області гомогенності обмеженої складами $GdCr_{0,27}Ge_2$ і $GdCr_{0,31}Ge_2$. Уточнення кристалічної структури за масивом порошкових дифракційних даних (автоматичний дифрактометр STOE STADI P, $Cu K_{\alpha 1}$ -випромінювання, графітовий монохроматор) проведено при складі $GdCr_{0,31}Ge_2$ ($R_{Bragg} = 0,0413$; $R_f = 0,0510$). Утворення і склад сполуки $Gd_{117}Cr_{52}Ge_{112}$ встановлено вперше. Розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем $Cr-Ge$ і $Gd-Ge$ не перевищує 1-2 ат. % за умов дослідження.

Кристалографічні характеристики сполук системи $Gd-Cr-Ge$

Сполука	ПГ	СТ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$GdCr_6Ge_6$	<i>P6/mmm</i>	$SmMn_6Sn_6$	0,51797(2)	–	0,82901(4)
$GdCr_{1-x}Ge_2$	<i>Cmcm</i>	$CeNiSi_2$	0,41569(1)- 0,41593(8)	1,60895(6)- 1,60738(3)	0,40318(1)- 0,40305(8)
$Gd_{117}Cr_{52}Ge_{112}$	<i>Fm-3m</i>	$Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}$	2,8971(6)	–	–

[1] P.S. Salamakha, Y.M. Prots, *J. Alloys Compd.* 215, 51 (1994).

[2] М. Коник, Л. Ромака, Л. Оровчік, В. В. Ромака, Ю. Стадник, *Вісник Львів. унів. Сер. хім.* 60(1), 38 (2019).

[3] М. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V., Romaka, R Serkiz, A. Horyn, *Phys. Chem. Solid State* 20(4), 376 (2019).

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

TiCo_{1-x}Mn_xSb

Андрій Горинь¹, Володимир Ромака², Юрій Стадник¹,

Любов Ромака¹, Марія Рокоманюк²

¹Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

e-mail: andriy.horun@lnu.edu.ua

Одним із способів отримання та оптимізації параметрів термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера зі структурою типу MgAgAs є генерування структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи. Продовжуючи вивчення впливу легування напівпровідників зі структурою MgAgAs (*n*-ZrNiSn, *n*-TiNiSn, *n*-HfNiSn, *p*-TiCoSb) на зміну структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик, досліджено твердий розчин TiCo_{1-x}Mn_xSb, отриманий шляхом легування вихідної сполуки *p*-TiCoSb атомами Mn. Згідно попередніх досліджень [1] у структурі сполуки TiCoSb одночасно присутні вакансії (~1%) у позиції 4*a* атомів Ti, що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а у забороненій зоні ε_g з'являється відповідна акцепторна зона ε_A . Окрім того, у тетраедричних пустотах структури TiCoSb міститься ~1% додаткових атомів Co*, що генерує структурні дефекти донорної природи та відповідну донорну зону ε_D . Структурні дослідження зразків твердого розчину TiCo_{1-x}Mn_xSb показують упорядкованість кристалічної структури, а заміщення у позиції 4*c* атомів Co ($3d^74s^2$) на Mn ($3d^54s^2$) повинно генерувати структурні дефекти акцепторної природи (Mn має менше 3*d*-електронів, ніж Co).

На температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ зразків TiCo_{1-x}Mn_xSb за найменшої концентрації атомів Mn, $x=0,01$, присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за цих температур уточнюють його положення – на відстані ~6 меВ від рівня протікання зони провідності ε_c . При цьому електрони є основними носіями струму. Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ TiCo_{0,99}Mn_{0,01}Sb за всіх температур, коли згідно розрахунків DOS концентрації акцепторів та донорів є близькими, а напівпровідник є максимально компенсованим, можна пояснити більшою концентрацією неконтрольованих донорів. Однак, і за більшої концентрації домішкових атомів Mn у TiCo_{0,98}Mn_{0,02}Sb знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від'ємним, однак стрімко збільшується значення питомого опору $\rho(x,T)$, а рівень Фермі ε_F заглибився у заборонену зону на відстань ~30 меВ. Стрімке збільшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ на ділянці концентрацій $x=0,01-0,02$ вказує, що у напівпровіднику TiCo_{1-x}Mn_xSb генеруються акцептори при заміщенні атомів Co на Mn, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ засвідчують що, або у напівпровіднику присутня значна концентрація донорів, більша за число уведених акцепторів ($x=0,02$), або у кристалі одночасно генеруються дефекти акцепторної та донорної природи.

За результатами виконаних досліджень твердого розчину TiCo_{1-x}Mn_xSb встановлено, що введення у TiCoSb домішкових атомів Mn може одночасно генерувати у напівпровіднику акцепторну зону ε_A (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони ε_D^1 та ε_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у TiCo_{1-x}Mn_xSb концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі ε_F та механізми електропровідності.

[1] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Л.П. Ромака, О.П. Гук, В.В. Ромака, М.М. Микійчук, А.М. Горинь, Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. 612 с.

PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF Lu–Fe–Sn TERNARY SYSTEM AT 670 K

Lyubov Romaka¹, Yuriy Stadnyk¹, Vitaliy Romaka², Ivanna Romaniv¹

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com*

The R–Fe–Sn ternary phase equilibrium diagrams have already been established for La, Pr, Nd, Sm, Y, Gd, Dy, Ho, and Er [1-3]. Two ($R = \text{La, Pr, Nd}$) or three ($R = \text{Sm}$) intermediate phases ($R\text{Fe}_x\text{Sn}_2$, $R_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ and SmFe_6Sn_6) were observed in the systems with light rare earths, whereas for R -Fe-Sn systems, where R are heavy rare earth elements, the existence one ternary phase only, $R\text{Fe}_6\text{Sn}_6$, crystallizing with various superstructures of the hexagonal YCo_6Ge_6 -type, was found. However, complete investigation of the Er-Fe-Sn phase diagram allowed to establish at high Sn content other ternary $\text{Er}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ phase with cubic $\text{Tb}_4(\text{Tb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ structure type [3]. Study of the Er-Fe-Sn ternary system at 670 K and 770 K indicated an important influence of heat treatment for this ternary phase which was found only at 670 K [3].

The phase equilibria in the Lu-Fe-Sn ternary system at 670 K were determined using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry over the whole concentration range. At the temperature of annealing the Lu-Fe-Sn system is characterized by formation of four ternary compounds: LuFe_6Sn_6 (MgFe_6Ge_6 -type, space group $P6/mmm$, $a = 0.53741(6)$, $c = 0.8875(1)$ nm), $\text{Lu}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ ($\text{Tb}_4(\text{Tb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ -type, space group $Fm-3m$, $a = 1.35324(5)$ nm), $\text{Lu}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Sn}_{112}$ ($\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ -type, space group $Fm-3m$, $a = 2.9425(8)$ nm) and LuFe_xSn_2 (CeNiSi_2 -type, space group $Cmcm$, $a = 0.4328(2)$ - $0.4362(2)$, $b = 1.5968(7)$ - $1.6026(8)$, $c = 0.4227(3)$ - $0.4294(2)$ nm). $\text{Lu}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Sn}_{112}$ stannide is the first representative of the $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ structure type with giant unit cell in the R -Fe-Sn systems. With regard on the low melting temperature of Sn and high Sn content (62 at. %) the $\text{Lu}_5\text{Fe}_6\text{Sn}_{18}$ compound was checked using the differential scanning calorimetric analysis (NETZSCH STA449C Jupiter device). It was established that this compound is stable up to ~820 K, above this temperature it decomposes.

Intercalation of Fe atoms in the square pyramidal sites of the LuSn_2 structure (ZrSi_2 -type) results in the formation of the LuFe_xSn_2 ternary phase (CeNiSi_2 structure type, space group $Cmcm$). Solubility of Sn in the LuFe_2 (MgCu_2 -type) binary extends up to 5 at. %. No significant solubility of the third component in the other binary compounds was observed under used in our work conditions.

[1] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, Stannides of rare earths and transition metals (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p. [in Ukrain].

[2] L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, A. Horpenyuk, Phase equilibria in Ho-Fe-Sn ternary system at 670 K, *Phys. Chem. Solid State* 21(2) (2020) 272-278.

[3] L. Romaka, V.V. Romaka, P. Demchenko, R. Serkiz, Peculiarity of component interaction in Er-Fe-Sn ternary system at 670 K and 770 K, *J. Alloys Compd.* 507 (2010) 67-71.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК RE_2Zn_{17}
($RE - Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$)

Іванна Арсениук, Богдан Стельмахович

Кафедра аналітичної хімії

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

e-mail: ivankaarseniuk21@gmail.com

Методами рентгеноструктурного і рентгенофазового аналізів повторно досліджено кристалічну структуру бінарних сполук RE_2Zn_{17} ($RE - Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) із структурою типу Th_2Zn_{17} , просторова група $R-3m$.

При систематичному дослідженні фазових рівноваг у системах $RE-Zn-Al$ нами встановлено, що бінарні сполуки RE_2Zn_{17} розчиняють незначні кількості (до 0,05 мол. част.) таких металів як алюміній і галій, утворюючи тверді розчини заміщення. Проте, також відомо про утворення споріднених тернарних сполук з гексагональною структурою типу Th_2Ni_{17} при дуже близьких до граничних складів твердих розчинів [1]. Метою наших досліджень є уточнення кристалічної структури бінарних сполук RE_2Zn_{17} ($RE - Y, Tb - Lu$).

Зразки для дослідження синтезували методом двохкратного спікання порошків вихідних компонентів, спресованих у таблетки, у попередньо вакуумованих і заповнених очищеним аргоном кварцевих ампулах за температури 420-450⁰ С, з наступним гомогенізувальним відпалюванням протягом 250 год при 550⁰ С. Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами порошку ($Cu K\alpha$, $Fe K\alpha$ – випромінювання), уточнення кристалічних структур здійснювали за масивами дифракційних даних, отриманих на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (модифікована схема юстування Гіньє, $Cu K\alpha_1$ випромінювання, увігнутий Ge (111) монохроматор, крок сканування 0,015^o). Склад синтезованих зразків підтверджували методами рентгенівського спектрального аналізу (рентгенофлуоресцентний аналізатор Elvax Pro). Всі розрахунки здійснювали за комплексом програм структурного аналізу WinCSD [1].

У результаті проведених досліджень встановлено, що кристалічна структура сполук RE_2Zn_{17} відрізняється від «класичного» структурного типу Th_2Zn_{17} розміщенням атомів меншого розміру (Zn) в каналах по осі 0Z: кристалографічна позиція $6c\ 0\ 0\ z$ ($z \cong 0,1$) частково заповнена атомами цинку, а надлишок електронної густини свідчить про наявність атомів цинку у позиції $3a\ 0\ 0\ 0$, яка вирізняє структуру досліджених сполук від структурного типу Th_2Zn_{17} .

Автори висловлюють подяку пров. наук. співр. Демченку П. і наук. спів. Зелінському А. за допомогу при проведенні експериментів з рентгенівської дифракції і рентгенівської спектроскопії.

[1] Б. Стельмахович Граничні склади твердих розчинів алюмінію в бінарних сполуках системи Er-Zn, *Вісник Львів. університету. Сер. Хім.* 54(1) (2013) 64-69.

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

ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНИ У СКЛАДІ ЙОННИХ ПАР ЗА НИЗЬКОЇ КИСЛОТНОСТІ

Дуванова Е.С., Рисіч А.В., Кордиш О. М., Радіо С.В., Розанцев Г.М.

Кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії,

*Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21000,
Вінниця, Україна*

e-mail: e.ivantsova@donnu.edu.ua

Дослідження стану йонів у підкисленому розчині ортовольфрамату натрію показало наявність у рівновазі йонів $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, для яких розраховано значення термодинамічних констант lgK^0 .

В даній роботі показано, як впливає присутність катіонів M^{2+} (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) на такий стан йонів в підкисленому до необхідного значення кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) розчині WO_4^{2-} .

Для цього проведено рН-потенціометричне титрування розчину WO_4^{2-} , за $Z = 1,00$ та $Z = 1,17$ (у випадку Cu^{2+}), що містить катіони M^{2+} у мольному співвідношенні $C(M^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1 : 6$, з кроком $\Delta Z = 0,02$ кислотою або лугом в інтервалах кислотності $Z \sim 1,0 - 1,75$ і $Z \sim 1,0 - 0,75$, відповідно. Йонну силу I (моль/л) в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості 2 моль/л розчину $NaNO_3$ (ч.д.а.).

Моделювання за результатами титрування в програмі CLINP 2.1 показало, що очікувані при цій кислотності гетерополіаніони Андерсона, за реакцією $M^{2+} + 6WO_4^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons [M(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$ не утворилися. Тому під час створення моделі враховувалося, з одного боку, утворення ізополівольфрамат-аніонів, а з іншого – наявність зв'язаних з ними катіонів M^{2+} без утворення гетерогенної системи.

З'ясувалося, що найкраще стан таких розчинів описує модель, яка містить йонні пари $[MOH^+, W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $[M^{2+}, W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$, $[M^{2+}, HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$, $[M^{2+}, H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{6-}$, $[M^{2+}, H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{5-}$, що може пояснити збереження гомогенності розчинів при досить високому вмісті вільних йонів M^{2+} і WO_4^{2-} . Моделі мають достатньо низькі значення критеріальною функції (Criterion function) $CF < 50,00$, непогані глобальні критерії адекватності $\chi^2_{\text{експ.}} \ll \chi^2_{f, \alpha=0.05}$ і не є надлишковими.

Отримані під час моделювання значення логарифмів концентраційних констант утворення йонних пар при відповідних значеннях йонної сили були використані для розрахунку логарифмів термодинамічних констант lgK^0 методом Пітцера шляхом екстраполяції залежності $lgK_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л.

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРУМ(I) БРОМІДНОГО π -КОМПЛЕКСУ $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(L)_2]$ (ДЕ $L = \text{N}-[(2Z)-5-(\text{БРОМОМЕТИЛ})-3\text{-АЛІЛ}-1,3\text{-ТІАЗОЛІДИН}-2\text{-ІЛІДЕН}]\text{АНІЛІН}$)

Артем Янчак, Юрій Сливка, Мар'ян Миськів

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

e-mail: artemyanchak27@gmail.com

Оскільки тіокарбамід утворює стійкий до окиснення комплексний катіон з $\text{Cu(I)} - [\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$, можна було очікувати, що тіокарбамідний фрагмент в заміщених тіосечовинах здатен виступати σ -донорним центром зв'язування Cu(I) . Виходячи із фенілзотіоціанату та діаліламіну нами було синтезовано сполуку *a* (Рис.) як новий ліганд для синтезу π -комплексів Cu(I) .

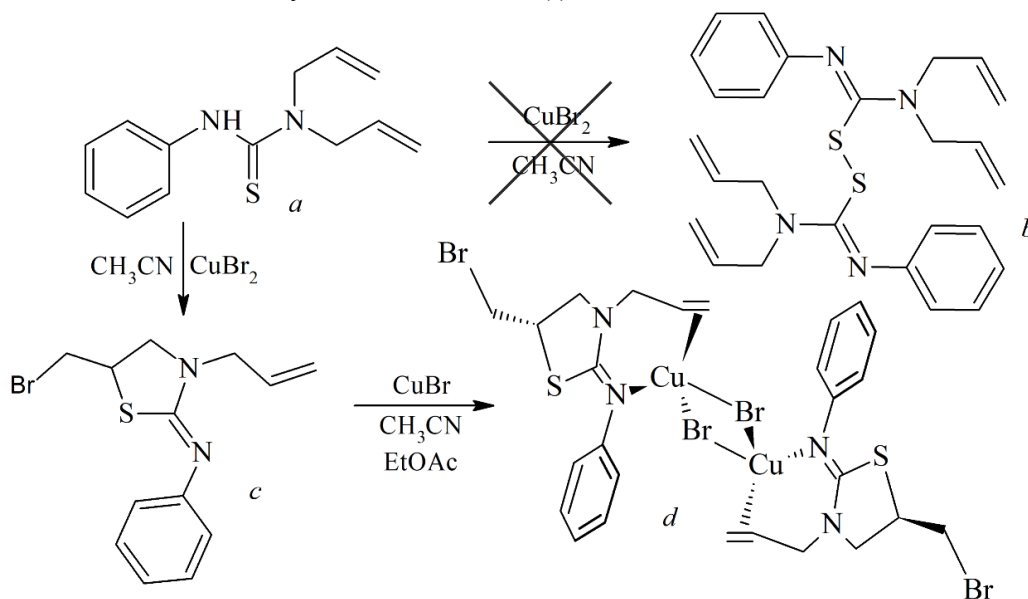


Рис. Структури речовин (*a – d*).

Перші спроби одержання координаційних сполук із новим лігандом супроводжувались швидким знебарвленням розчинів солей Cu(II) , що початково було пояснено одноелектронним окисненням сполуки *a*, аналогічним до реакції незаміщеного тіокарбаміду з водними розчинами солей Cu(II) . Натомість, подальші дослідження виявили, що в присутності CuBr_2 та діалілфенілтіосечовини (*a*) в ацетонітрилі *in situ* утворюється $\text{N}-[(2Z)-5-(\text{бромометил})-3\text{-аліл}-1,3\text{-тіазолідин}-2\text{-іліден}]\text{анілін}$ (*c*), котрий з CuBr утворює π -комплекс *d*.

Кристалізація *d* здійснювалась повільною дифузійною парою етилацетату в реакційну суміш з купрум(II) бромідом та *a* в ацетонітрилі за кімнатної температури протягом декількох діб і проходила з хорошим виходом. Структуру *d* встановлено рентгенівським методом монокристалу.

Сполука *d* кристалізується в просторовій групі $Pbca$ ромбічної сингонії, $V=3064,3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Атоми Cu(I) , які формують плоскі цикли $\{\text{Cu}_2\text{Br}_2\}$ (схожі на описані для інших π -комплексів купруму [1]), утворюють водночас хелатні цикли, координуючи олефіновий фрагмент та іміновий атом нітрогену молекул *c*.

1. Andrii Fedorchuk, Evgeny Goreshnik, Yurii Slyvka, Marian Mys'kiv // Acta Chimica Slovenica. – 2020. – Vol. 67. – P. 1148-1154. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.6045>

ПЕРШІ π -КОМПЛЕКСИ Cu(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ АДЕНІНУ: СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Олексій Павлюк¹, Юрій Сливка¹, Євген Горешнік², Мар'ян Миськів¹

¹ Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Інститут Йозефа Стефана,
вул. Ямова, 39, SI-1000 Любляна, Словенія
e-mail: pavalex@gmail.com

Взаємодією солей купруму(II) та моно- чи диалілільного похідного аденіну в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу добуто π -координаційні сполуки складу $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}_2\text{Br}_3]$ (I), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6]$ (II) та $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ (III).

Для синтезованих сполук встановлено кристалічну структуру методом монокристалу (MoK_α або CuK_α , графітовий монохроматор, дифрактометри Rigaku Oxford Diffraction New Gemini/Atlas або KUMA-КМ4/CCD).

У кристалічній структурі сполуки $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}_2\text{Br}_3]$ (I) частина атомів купруму(I) знаходяться у плоско-тригональному координаційному оточенні з C=C зв'язку алільної групи N-аліладенінію (Cu-C – 2,04-2,06 Å, Cu-m – 1,93 Å), атома нітрогену п'ятичленного гетероциклічного ядра того ж катіону (Cu-N – 1,98 Å) та атома бромиду (Cu-Br – 2,32 Å). Друга половина атомів металу формує деформоване тетраедричне оточення з атомів бромиду (Cu-Br – 2,46-2,50 Å). Місткова функція двох атомів галогену формує димери складу $\{\text{Cu}_2\text{Br}_6\}$, третій атом бромиду сполучає їх з поліедром π -координованого металу з утворенням топологічних блоків $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}_2\text{Br}_3\}_2$.

Катіон N-аліладенінію бере участь в утворенні кристалічної структури $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6]$ (II) за рахунок координації трьох центрів. Атом нітрогену та подвійний зв'язок алільної групи координуються з одним купрумом(I), а другий атом нітрогену координований сусіднім Cu(I). Чергування гетероциклічних ядер та атомів купруму(I) призводить до утворення нескінченних топологічних одиниць $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu})^{2+}\}_n$ в порожнинах між якими знаходяться аніони SiF_6^{2-} та молекули кристалізаційної води.

В свою чергу, в структурі сполуки $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ (III) половина атомів металу знаходяться в тригонально-пласкому координаційному оточенні з нітрогену п'ятичленного кільця гетероциклічного ліганду та двох атомів галогену (Cu-N – 2,02 Å, Cu-Cl – 2,18-2,27 Å), решта – формують тетраедричне координаційне оточення зі C=C зв'язку алільної групи та трьох атомів хлору (Cu-C – 2,10-2,13 Å, Cu-Cl – 2,35-2,47 Å). Місткова функція катіону ліганду та трьох атомів хлору призводить до утворення топологічних блоків $\{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_2$.

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГАЛОГЕНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ ТІОМОРФОЛІНУ

Альона Луба¹, Олексій Павлюк¹, Євген Горешнік², Мар'ян Миськів¹

¹Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут Йозефа Стефана,
вул. Ямова, 39, SI-1000 Любляна, Словенія
e-mail: pavalex@gmail.com

В умовах зміннострумного електрохімічного синтезу, виходячи з відповідного купрум(II) галогеніду та моно- чи діалілільного похідного тіоморфоліну, добуто кристали комплексів $[C_7H_{14}NSCu_2Cl_3]$ (I), $[C_7H_{14}NSCuBr_2]$ (II), $[C_{10}H_{18}NSCuCl_2]$ (III), $[C_{10}H_{18}NSCu(Cl_{0,96}Br_{1,04})_2]$ (IV).

Для синтезованих сполук встановлено кристалічну структуру методом монокристалу (MoK α або CuK α , графітовий монохроматор, дифрактометр Rigaku Oxford Diffraction New Gemini, Dual, Atlas).

У кристалічній структурі сполуки $[C_7H_{14}NSCu_2Cl_3]$ (I) частина атомів купруму(I) знаходяться у деформованому тетраедричному оточенні з C=C зв'язку алільної групи N-алілтїоморфолінію (Cu-C – 2,067-2,092 Å, Cu-m – 1,957-1,967 Å) та трьох атомів хлору (Cu-Cl – 2,272-2,845 Å). Інші атоми металу утворюють деформоване тетраедричне оточення з атомів сульфуру молекул ліганду (Cu-S – 2,253-2,265 Å) і трьох атомів хлору (Cu-Cl – 2,323-2,437 Å). Місткова функція атомів галогену та координування атомів сульфуру та C=C зв'язку алільної групи ліганду з кристалографічно відмінними атомами металу, призводять до утворення в структурі нескінченних полімерних ланцюгів складу $\{C_7H_{14}NSCu_2Cl_3\}_n$.

Структура сполуки $[C_7H_{14}NSCuBr_2]$ (II) топологічно значно простіша. Атоми купруму(I) координують лише атом сульфуру ліганду (Cu-S – 2,293 Å) та атоми бромю (Cu-Br – 2,404-2,572 Å). Місткова функція останніх спричинює утворення в структурі димерних топологічних блоків складу $[C_7H_{14}NSCuBr_2]_2$.

Характер побудови ізоструктурних сполук $[C_{10}H_{18}NSCuCl_2]$ (III) та $[C_{10}H_{18}NSCu(Cl_{0,96}Br_{1,04})_2]$ (IV) теж доволі простий. До координаційного оточення атома купруму входять атом сульфуру катіону N,N-діалілтїоморфолінію та три атоми галогену (Cu-S – 2,283-2,289 Å, Cu-Hal – 2,282-2,521 Å). Місткова функція Hal⁻ призводить до утворення димерних утворень $[C_{10}H_{18}NSCuHal_2]_2$, котрі в тривимірному каркасі додатково поєднуються водневими зв'язками C–H...Hal. Обидві алільні групи ліганду не беруть участі в утворення зв'язків Cu–(C=C), на відміну від π -комплексу Cu(I) з N-алілтїоморфолінієм [1] та N-алілтїоморфолінієм.

1. E. A. Goresnik, M. G. Mys'kiv, *J. Chem. Cryst.* Vol. 40, No 4 (2010) 381–383.

NEW CUBIC DISORDERED PHASE of $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$)

**Nazar Pavlyuk^{1,2}, Grygoriy Dmytriv¹, Wojciech Cieselski²,
Volodymyr Pavlyuk^{1,2}**

¹*Department of Inorganic Chemistry Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Street 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute of Chemistry, Jan Dlugosz University in Czestochowa, al. Armii Krajowej 13/15,
42-200 Czestochowa, Poland
e-mail: nazar.pavlyuk@gmail.com*

The existence of new $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$) compound was obtained during the investigation of the multicomponent Mg-Ni-Ge system. This disordered phase crystallizes as a related structure to cubic $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$ type [1] (space group $Fm-3m$, $a = 11.5036(6)$ Å).

Intensity data from single crystal were collected using an Xcalibur diffractometer from Oxford Diffraction, equipped with the Sapphire2 CCD detector, Mo- $K\alpha_1$ -radiation. The phase content of alloy was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). The mole ratio of elements was determined by EPMA.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2) for $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ are presented in Table:

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ.
Mg1	24 <i>e</i>	0.2960 (3)	1/2	0	0.0038 (6)*	0.94(1)
Ni1	32 <i>f</i>	0.33129 (5)	0.66871 (5)	0.16871 (5)	0.0054 (4)	1.00
Ni2	32 <i>f</i>	0.38139 (6)	0.38139 (6)	0.38139 (6)	0.0057 (4)	1.00
Ni3	4 <i>a</i>	1/2	1/2	0	0.011*	0.05(1)
Ge1	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.0047 (6)	1.00
Ge2	24 <i>d</i>	1/4	1/2	1/4	0.0049 (4)	1.00
Ge3	24 <i>e</i>	0.2960 (3)	1/2	0	0.0038 (6)*	0.06(1)

The $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$) structure can be described as composite structure which consist two sub-cell $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16}\text{Ge}_7$ (A) and $\text{Ni}_{17}\text{Ge}_{12}$ (B). In the average structure the ratio of these sub-cells is A:B=(95:5).

[1]. G. Nagorsen, H. Witte, Die Kristallstruktur des $\text{Mg}_6\text{Si}_7\text{Cu}_{16}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 144-149.

This work was supported by DAAD, Germany (Nr 91774331)

СИНТЕЗ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД СПЛАВІВ Tb₂Ni_{7-x-y}Li_xMg_y
Віталій Нитка, Василь Кордан, Іван Тарасюк, Володимир Павлюк

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет
імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів
e-mail: vitalii.nytka@lnu.edu.ua*

Тверді розчини зі структурою похідною від CaCu₅ характеризуються придатними пустотами для включення невеликих атомів (H, C, N). Ця властивість притаманна гідрогенсорбційним матеріалам. Проводячи хімічний тюнінг шляхом легування *s*- та *p*-елементами можна покращити сорбційні та електрохімічні характеристики електродів.

Синтез двокомпонентного сплаву Tb₂₂Ni₇₈ та потрібних Tb₂₂Ni_{78-2x}Li_xMg_x, (*x* = 1, 2, 4 і 5) проводили методом кількарязового електродугового сплавлення пресованої шихти на основі чистих компонентів (5 % надлишок Li та Mg). Склад зразків дослідили рентгенографічно (ДРОН-2.0М, Fe *Kα*-випромінювання), рентгенофлуоресцентною (ElvaX Pro) та енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU, Oxford Instruments Aztec ONE система з детектором X-Max^{N20}).

Фазовий аналіз сплавів показав, що, завдяки поліморфізму, поруч із очікуваною фазою зі стехіометрією 2:7 на основі α -Tb₂Ni₇ (СТ Ce₂Ni₇, ПГ *P6₃/mmc*) присутні сліди фази на основі β -Tb₂Ni₇ (СТ Gd₂Co₇, ПГ *R-3m*). Твердий розчин Tb₂Ni_{7-x-y}Li_xMg_y знаходиться у рівновазі з фазою зі структурою CaCu₅ (ПГ *P6/mmm*), яка також характеризується розчинністю Li та Mg. Зі збільшенням вмісту Li та Mg у сплавах параметри комірки монотонно зростають: *a* = 4,9498(3) → 4,9588(4) Å, *c* = 24,126(3) → 24,152(5) Å, *V* = 511,93(7) → 514,34(10) Å³. У зразках із вмістом Li та Mg більшим, ніж 3 ат. %, простежуємо слідові кількості фази зі стехіометрією 1:3 (СТ PuNi₃, ПГ *R-3m*).

Варто зазначити, що усі ці спостережені фази є кристалохімічно спорідненими та мають подібні укладки шарів атомів, дифракційні картини характеризуються наявністю піків в одних областях кутів 2θ , тому для правильної інтерпретації результатів ми брали до уваги склади фаз згідно зі спектральними методами аналізу. Наприклад, у зразку Tb₂₂Ni₆₈Li₅Mg₅ склад основної фази був Tb_{21,5(6)}Ni_{71,8(6)}Mg_{6,7(8)}, склад фази зі структурою CaCu₅ – Tb_{17,2(4)}Ni_{78,4(6)}Mg_{4,4(7)}, склад фази зі структурою PuNi₃ – Tb_{26,6(7)}Ni_{66,5(7)}Mg_{6,9(8)}.

Робота виконана у рамках проекту 0121U107937.

ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ВЕРМІКУЛІТУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ

Тетяна Кіосе, Тетяна Ракитська, Анна Назар, Юлія Попруга

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

вул. Дворянська 2, 65082, Одеса, Україна, e-mail: kiosetatyana@gmail.com

Для очистки повітря від діоксиду сульфуру (SO_2) широко використовують природні сорбенти, однак, в більшості випадках вони не забезпечують зниження вмісту SO_2 до гранично-припустимої концентрації (ГПК = 10 мг/м^3). Поглинальні властивості природних сорбентів, а таким чином, їхні захисні властивості, що визначаються часом захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$), можна покращити шляхом їхньої хімічної модифікації. В якості вихідних природних сорбентів використовували комерційний вермікулит науково-виробничого підприємства «Укрвермікулит»: вихідний природний концентрат (П-Верм) та спучений при температурі $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (С-Верм). Хімічне модифікування сорбентів здійснювали методом імпрегнування розчином купрум(II) хлориду за вологоємністю. Вологі зразки сушили в термошафі у повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Через реактор із зразками хемосорбційно-каталітичних композицій пропускали газоповітряну суміш (ГПС) з вмістом діоксиду сульфуру 150 мг/м^3 з об'ємною витратою 1 л/хв. та лінійною швидкістю ГПС $4,2 \text{ см/с.}$ На рис. подані результати дослідження динаміки поглинання SO_2 зразками вихідних та модифікованих купрум(II) хлоридом природного (рис.1) та спученого (рис. 2) вермікуліту.

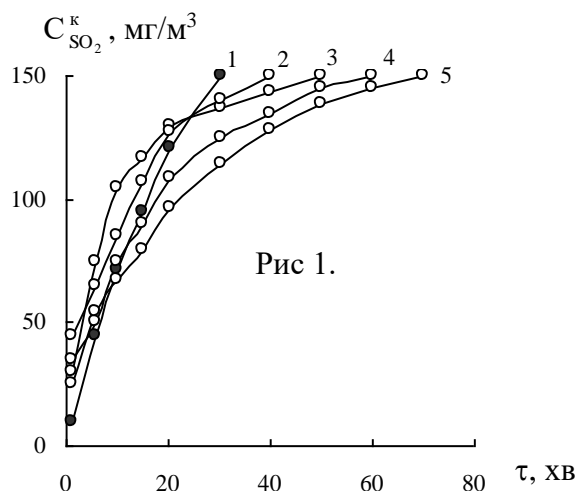


Рис 1.

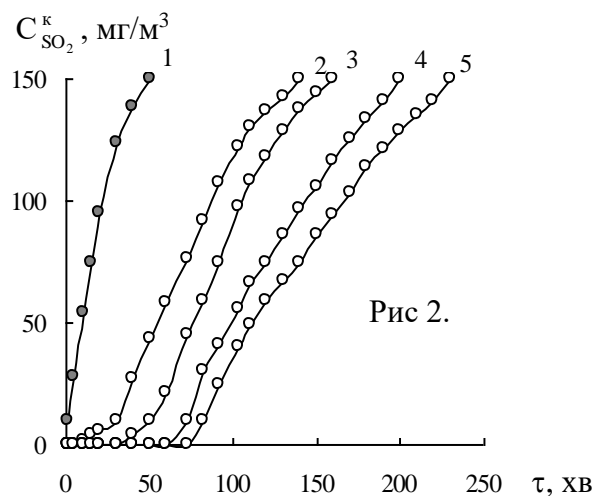


Рис 2.

Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі в присутності композицій на основі купрум(II) хлориду, закріплених на природному (П-Верм) (рис. 1) та спученому (С-Верм) (рис. 2) вермікуліті: $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,2; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7.

З отриманих даних можна зробити висновок, що за умови $C_{\text{SO}_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$ природний концентрат та спучений вермікуліт (криві 1, рис. 1,2) не виявляють захисні властивості. Зі збільшенням C_{CuCl_2} від $1,2 \cdot 10^{-5}$ до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г час захисної дії для хемосорбційно-каталітичних композицій на основі купрум(II) хлориду, у порівнянні з природним вермікулітом, змінюється незначно (рис. 1), тоді як для композицій $\text{CuCl}_2/\text{C-Верм}$ навпаки, $\tau_{\text{ГПК}}$ зростає у порівнянні з вихідним спученим вермікулітом і досягає 80 хв при $C_{\text{CuCl}_2} = 11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г (крива 5, рис. 2).

НЕПЕРЕРВНИЙ РЯД ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{NdSi}_x\text{Ge}_{2-x}$: СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ Ольга Кушнірчук, Зіновія Шпирка, Андрій Горинь

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olga.kushnirchuk.99@ukr.net

У системі Nd–Si–Ge при 870 К на перерізі, що відповідає бінарним дисиліцидам і дигерманідам неодиму, утворюється НРТР $\text{NdSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ з доволі широкою областю гомогенності [1]. В області цього твердого розчину спостерігаємо неперервну зміну структур типів $\alpha\text{-GdSi}_2 / \alpha\text{-ThSi}_2$.

Методом порошку (дифрактометр ДРОН-4,0; $\text{FeK}\alpha$ -випромінювання) здійснено повне структурне уточнення індивідуальних фаз у зразках складів $\text{Nd}_{0,40}\text{Si}_{0,40}\text{Ge}_{0,20}$ (уточнений склад $\text{NdSi}_{1,24(1)}\text{Ge}_{0,76(1)}$, СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, ПГ $I4_1/amd$, СП $tI12$, $a = 0,42184(1)$, $c = 1,40927(3)$ нм, $V = 0,251$ нм³, $R_B = 4,26$; $R_p = 2,85$; $R_{wp} = 4,41$; $R_{exp} = 2,66$) та $\text{Nd}_{0,37}\text{Si}_{0,20}\text{Ge}_{0,43}$ (уточнений склад $\text{NdSi}_{0,71(1)}\text{Ge}_{1,29(1)}$, СТ $\alpha\text{-GdSi}_2$, ПГ $Imma$, СП $oI12$, $a = 0,41715(1)$, $b = 0,42050(1)$, $c = 1,38613(4)$ нм, $V = 0,243$ нм³, $R_B = 8,41$; $R_p = 4,92$; $R_{wp} = 7,61$; $R_{exp} = 4,95$).

За допомогою методів СЕМ (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU) та ЕДРС (енергодисперсійний рентгенівський мікроаналізатор Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-Max^{N20}) визначено якісний і кількісний елементний склад фаз з області НРТР $\text{NdSi}_x\text{Ge}_{2-x}$, методом РФС отримано рентгенофлуоресцентні спектри.

Досліджено температурні залежності диференціальної термо-е.р.с. $S(T)$ для зразків складів $\text{NdSi}_{0,21}\text{Ge}_{1,79}$ та $\text{NdSi}_{1,42}\text{Ge}_{0,58}$ в інтервалі температур 80–390 К. Для зразка $\text{NdSi}_{1,42}\text{Ge}_{0,58}$ виміряно температурну залежність питомого електроопору $\rho(T)$ у температурному інтервалі 170–290 К. Малі від'ємні значення диференціальної термо-е.р.с. для обох зразків, а також поступове зростання питомого електроопору з температурою та невеликі його значення для зразка $\text{NdSi}_{1,42}\text{Ge}_{0,58}$, доводять, що для досліджених зразків характерний металічний тип провідності. Лінійний хід температурної залежності $\rho(T)$ зразка $\text{NdSi}_{1,42}\text{Ge}_{0,58}$ свідчить про переважаючий фононний механізм розсіювання, обумовлений розсіюванням електронів на теплових коливаннях атомів кристалічної ґратки.

[1] Z. Shpyrka, O. Soludchuk, N. German, V. Pavlyuk Shpyrka, The system Nd–Si–Ge at 870 K, *Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Comp.* Lviv, 2019. P. 69.

УТОЧНЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ НА ПЕРЕРІЗІ $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$

Андріана Іванушко, Зіновія Шпирка, Павло Демченко

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна

e-mail: andriana.ivanushko@lnu.edu.com

На перерізі $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$ авторами праці [1] знайдено нову тернарну сполуку змінного складу $\text{Sc}_{0,33-0,36}\text{Sm}_{0,67-0,64}\text{Ge}_2$. Наша мета – уточнити фазові рівноваги на перерізі та встановити кристалічну структуру тернарної сполуки. Сплави синтезували з чистих металів електродуговим сплавленням в атмосфері аргону, гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при 600°C впродовж одного місяця.

На основі дигерманіду SmGe_2 (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) утворюється обмежений твердий розчин заміщення протяжністю $\sim 0,10$ ат. частки Sc. Розчинність самарію в сполуці ScGe_2 (СТ ZrSi_2) становить 0,07 ат. часток.

Зразок складу $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ з області гомогенності тернарної сполуки дослідили на дифрактометрі STOE Stadi P ($\text{CuK}\alpha_1$ випромінювання). Зразок неодноразний, містить основну фазу $\text{Sc}_{0,25}\text{Sm}_{0,75}\text{Ge}_{1,86}$ (СТ TbGe_2 , СП $oS24$, ПГ $Cmmm$, $a = 0,4102(4)$, $b = 2,9608(6)$, $c = 0,3999(6)$ нм) та $\text{Sc}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Ge}_2$ (СТ ZrSi_2 , СП $oS12$, ПГ $Cmcm$, $a = 0,3941(4)$, $b = 1,5203(2)$, $c = 0,3827(3)$ нм). Зразки $\text{Sc}_{0,12}\text{Sm}_{0,22}\text{Ge}_{0,66}$ і $\text{Sc}_{0,135}\text{Sm}_{0,205}\text{Ge}_{0,66}$ також неодноразні та містять 62,7 % і 67,2 % основної фази структурного типу TbGe_2 , відповідно.

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри
зміщення атомів у структурах фаз $\text{Sc}_{0,25}\text{Sm}_{0,75}\text{Ge}_{1,86}$ та $\text{Sc}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Ge}_2$

АТОМИ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	U, Å ²
$\text{Sc}_{0,25}\text{Sm}_{0,75}\text{Ge}_{1,86}$ (СТ TbGe_2) *R1 = R2 = (0,75Sm+0,25Sc)						
Ge1	2a	1	0	0	0	0,0127
Ge2	2c	1	1/2	0	1/2	0,0127
Ge3	4i	1	0	0,1623(8)	0	0,0127
Ge4	4i	0,72	0	0,2431(10)	0	0,0127
Ge5	4j	1	0	0,1058(8)	1/2	0,0127
*R1	4i	0,75	0	0,4255(5)	0	0,0127
*R2	4j	0,75	0	0,3115(5)	1/2	0,0127
$\text{Sc}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Ge}_2$ (СТ ZrSi_2)						
Ge1	4c	1	0	0,0529(4)	1/4	0,0127
Ge2	4c	1	0	0,7524(4)	1/4	0,0127
Sc	4c	0,75	0	0,3969(5)	1/4	0,0127
Sm	4c	0,25	0	0,3969(5)	1/4	0,0127

[1] З. М. Шпирка, Структурні особливості тернарних германідів на перерізах $R\text{Ge}_2 - R\text{Ge}_2$, Зб. наук. праць XVIII конф. неорг. хім. Харків, 2011. С. 210.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ ФАЗИ TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1}
Ірина Стецьків, Василь Кордан, Іван Тарасюк, Володимир Павлюк

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет
імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів
e-mail: ira.stetskiv95@gmail.com*

Відкриття здатності металів, сплавів та інтерметалічних сполук на їхній основі до оборотного накопичення водню зумовило розробку енергоефективного, надійного та безпечного способу його зберігання й транспортування. Дуже перспективним є використання гідридоутворюючих сплавів як анодних матеріалів у лужних нікель-металогідридних акумуляторах. Серед найбільш придатних матеріалів для цього є сполуки АВ₅ (А – рідкісноземельний метал або їхня суміш, відома як *mischmetal*; В – перехідний метал) і АВ₂ (фази Лавеса). Сплави можуть бути леговані іншими елементами для поліпшення стійкості матеріалу або для регулювання рівноважного тиску і температури, необхідних для процесів гідрування-дегідрування. Метою нашої роботи є дослідження впливу допування бінарного інтерметаліду TbCo₅ Силіцієм та Літієм на електрохімічні властивості синтезованої фази.

Зразок синтезовано методом електродугового сплавлення шихти чистих компонентів (Li брали у надлишку). Сплав піддавали відпалу для гомогенізації впродовж 1 місяця за температури 400 °С у вакуумованій кварцевій ампулі у муфельній електропечі МП-60 і гартували в холодній воді, не розбиваючи ампулу. На основі даних рентгенофазового аналізу (порошковий дифрактометр ДРОН-2,0М, FeK α -випромінювання) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (растровий електронний мікроскоп РЕММА-102-02 з елементним аналізатором) до та після електрохімічного гідрування визначено, що зразок TbCo_{4,5}Si_{0,4}Li_{0,1} є однофазним і містить лише очікувану фазу зі структурою типу CaCu₅ (просторова група *R $\bar{6}$ /mmm*, символ Пірсона *hP6*). Електрохімічне гідрування проводили у двоелектродному прототипі хімічних джерел енергії Swagelok cell в гальваностатичному режимі (гальваностат МТехG410-2). Процеси заряду і розряду відбувалися при значенні сили струму 1,0 мА, загальна кількість циклів заряд-розряду дорівнювала 50. На заряд-розрядних кривих присутні кілька плато, що свідчить про специфічну взаємодію поверхні сплаву з електролітом. На дифрактограмі сплаву після гідрування не виявлено рефлексів новоутворених фаз, профілі піків дещо розширилися, що вказує на часткову аморфізацію анодного матеріалу. Параметри комірки змінилися від $a = 4,9324(3)$, $c = 3,9746(3)$ Å (вихідний сплав) до $a = 4,986(2)$, $c = 3,973(2)$ Å (після наводнення), об'єм комірки зріс від 83,74(1) до 85,54(6) Å³, що підтверджує втілення водню у структуру. Кількість деінтеркальованого водню за умов дослідження становить приблизно 0,19 Н/ф.о.

РОЗЧИННІСТЬ Eu У СПОЛУЦІ BaPdGa ТА ЇЇ КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Анатолій Зелінський¹, Ольга Січевич², Лев Аксельруд^{1,2}

¹Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany
e-mail: anatoliy.zelinskiy@lnu.edu.ua

Дані про існування сполуки BaPdGa та її кристалічну структуру вперше було повідомлено в [1]. Згідно даних [2] кристалічна структура сполуки належить до структурного типу LaIrSi (пр. група $P2_13$). У зв'язку з останніми повідомленнями у праці [3], а також загальними симетрійними умовами, в сполуках даного типу можливе існування скірміонів – квазічастинок, які роблять ці речовини важливими квантовими матеріалами.

Зразки для дослідження синтезували з чистих металів електродуговим сплавленням в атмосфері аргону і гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 600° С впродовж 1 місяця. Для визначення елементного складу фаз у відполірованих сплавах використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням растрового електронного мікроскопа TESCAN VEGA3, обладнаного детектором Oxford Instruments X-Max^{N20}.

Кристалічну структуру сполуки BaPdGa досліджено методом порошку за масивом рентгенівських дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі HZG-4A (CuK α випромінювання). Аналогічно досліджувались зразки Ba_{1-x}Eu_xPdGa з $x \leq 0,05$.

Підтверджено існування сполуки BaPdGa зі структурою типу LaIrSi та встановлено розчинність Європію у цій сполуці, яка зумовлена заміщенням барію на Європій. Параметри комірки (пр. група $P2_13$) зменшуються від 6,8629(5) до 6,8584(4) Å, так як металічний радіус Європію менший за радіус барію. В 4-компонентній системі Ba-Eu-Pd-Ga сполука Ba_{1-x}Eu_xPdGa є у рівновазі з новими сполуками BaPd₃Ga₂ та EuPd₃Ga₂, для яких нами виконано перший етап структурного дослідження.

1. R. Giedigkeit, Strukturelle Ordnung und Unordnung in binären und ternären Verbindungen des Galliums mit Ytterbium und Palladium, Dissertation, Dresden 2007.
2. B. Chevalier, P. Lejay, A. Cole, M. Vlasse, J. Etourneau, Crystal Structure, Superconducting and magnetic properties of new ternary silicides LaRhSi, LaIrSi and NdIrSi, *J. Solid State Commun.* 41(11) (1982) 801-804.
3. Masashi Kakihana, Dai Aoki, Ai Nakamura, Fuminori Honda, Miho Nakashima, Yasushi Amako, Tetsuya Takeuchi, Hisatomo Harima, Masato Hedo, Takao Nakama, and Yoshichika Ōnuki, Unique Magnetic Phases in the Skyrmion Lattice and Fermi Surface Properties in Cubic Chiral Antiferromagnet EuPtSi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88(9) (2019) 094705.

Робота виконана у рамках держбюджетної теми 0120U102043.

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО ТИПУ $Y_3NiAl_3Ge_2$
Юлія Пляцко, Наталія Семусьо, Світлана Пукас, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
 Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
 e-mail: nataliya.semuso@lnu.edu.ua*

На сьогодні структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ (символ Пірсона $hP9$, просторова група $P-62m$, $Z = 1$ [1]) має 40 представників у системах $R-T-Al-Ge$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$; $T = Mn, Fe, Co, Ni$), існування 32 з них встановлено нами [2-5]. Ми продовжили дослідження, здійснили пошук ізоструктурних сполук в інших почвірних системах, цього разу з купрумом $R-Cu-Al-Ge$ та встановили існування ще 9 інтерметалідів.

Сплави складу $R_{33,3}Cu_{11,1}Al_{33,4}Ge_{22,2}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) синтезовано сплавленням компонентів в електродуговій печі та гомогенізовано при $600^\circ C$ впродовж 1800 год. Для зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння $Fe K\alpha$) та STOE STADI P (проміння $Cu K\alpha_1$). Уточнення кристалічної структури проведено методом Рітвельда. Сплави виявилися однофазними та містять сполуки $R_3CuAl_3Ge_2$. Параметри елементарної комірки ізоструктурних сполук закономірно зменшуються зі зменшенням атомного радіуса рідкісноземельного металу від Gd до Lu (виняток – сполука з Yb). Параметри елементарної комірки сполуки з Yb не вкладаються в загальну закономірність, що може бути пояснено валентним станом Yb (II).

Параметри елементарних комірок сполук $R_3CuAl_3Ge_2$

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Y_3CuAl_3Ge_2$	7,0019(9)	4,1666(6)	176,91(4)
$Gd_3CuAl_3Ge_2$	7,04421(8)	4,20448(4)	180,674(6)
$Tb_3CuAl_3Ge_2$	7,0093(7)	4,1806(5)	177,88(7)
$Dy_3CuAl_3Ge_2$	6,9837(9)	4,1677(6)	176,03(4)
$Ho_3CuAl_3Ge_2$	6,95612(8)	4,14524(5)	173,706(6)
$Er_3CuAl_3Ge_2$	6,92304(9)	4,13082(6)	171,459(7)
$Tm_3CuAl_3Ge_2$	6,9183(6)	4,1144(4)	170,54(3)
$Yb_3CuAl_3Ge_2$	6,9210(9)	4,2131(6)	174,77(7)
$Lu_3CuAl_3Ge_2$	6,8899(8)	4,0917(6)	168,22(4)

Гексагональна структура типу $Y_3NiAl_3Ge_2$ належить до структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру (атомів Ni та Ge), тоді як атоми більшого розміру (атоми Y та Al) формують тригональні призми. Цю структуру можна розглядати як каркас із колон тригональних призм складу GeY_6 , утворених за рахунок спільних основ, які зв'язані між собою спільними ребрами бокових граней. У гексагональних каналах цього каркасу розміщені ізольовані колони, утворені за рахунок з'єднаних основами тригональних призм складу $NiAl_6$.

- [1] J.T. Zhao, E. Parthé, *Acta Crystallogr. C* 46 (1990) 2273-2276.
- [2] N. Semuso, S. Pukas, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii, *Solid State Phenom.* 289 (2019) 21-27.
- [3] Н. Семусьо, Ю. Луцишин, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладішевський, *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 55 (2014) 135-141.
- [4] Н. Семусьо, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладішевський, *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 59 (2018) 90-97.
- [5] Н. Семусьо, Ю. Луцишин, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладішевський, *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 57 (2016) 89-96.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Hf–Re–Al

Ліана Зінко, Оксана Мацелко, Галина Ничипорук, Роман Гладишевський

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 7905 Львів, Україна
e-mail: liana.zinko@lnu.edu.ua*

Потрійні системи за участю двох перехідних металів і *p*-елементів досліджують вже більше 50 років. У вивчених системах $T^{\text{IV}}-T^{\text{VII}}-M^{\text{III}}$ встановлено існування незначної (1–3) кількості тернарних сполук [1].

Взаємодію компонентів у системі Hf–Re–Al при температурі 1000 °C ми дослідили методами рентгенівського фазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією.

Синтез зразків провели сплавленням шихти металів високої чистоти в електродуговій печі з подальшим гомогенізуючим відпалом впродовж одного тижня. Перед сплавленням порошковий реній пресували у вигляді таблеток. Фазовий аналіз сплавів виконали на основі масивів дифракційних даних, одержаних на порошкових дифрактометрах ДРОН 2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Загальний склад зразків та окремих фаз, зокрема для встановлення розчинності третього компонента у бінарних фазах, дослідили також за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС; скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

За умов дослідження у системі Hf–Re–Al встановили існування двох протяжних твердих розчинів $\text{HfRe}_{2,00-0,94}\text{Al}_{0-1,06}$ і $\text{HfRe}_{0-0,32}\text{Al}_{2,00-1,68}$ зі структурою типу MgZn_2 , а також виявили нову тернарну сполуку складу $\text{Hf}_5\text{Re}_{1,36}\text{Al}_{2,64}$ (СТ Hf_5CuSn_3 [2], $a = 8,082(1)$, $c = 5,689(1)$ Å із статистичним заповненням (0,62 Al / 0,38 Re) ПСТ 6g і (0,22 Re / 0,78 Al) ПСТ 2b просторової групи $P6_3/mmc$.

Це перша тернарна сполука зі структурою типу Hf_5CuSn_3 , виявлена серед систем $T^{\text{IV}}-T^{\text{VII}}-M^{\text{III}}$.

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2019/2020, ASM International, Materials Park, 2019.

[2] W. Reger, H. Nowotny, F. Benesovsky, Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls, *Monatsh. Chem.* 96 (1965) 232-241.

СИСТЕМА CaO–Nd₂O₃–Mn₂O₃ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1200°C

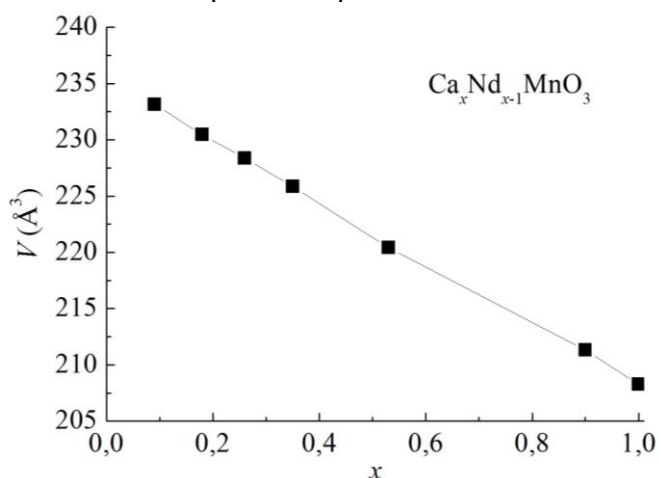
Оксана Заремба, Ольга Котик, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oksana.zaremba@lnu.edu.ua

Сполуки у системах, що містять лужноземельний, рідкісноземельний, перехідний метал та кисень, активно вивчають з огляду на різноманітність притаманних для них фізичних властивостей та широкий спектр їхнього практичного застосування. У літературі [1] повідомляється про утворення багатокомпонентних сполук у всіх системах CaO–R₂O₃–Mn₂O₃ (R – рідкісноземельний метал, за виключенням скандію та прометію), тоді як відомості про діаграми фазових рівноваг цих систем практично відсутні. Метою цієї роботи було вивчення діаграми стану системи CaO–Nd₂O₃–Mn₂O₃ за температури 1200°C.

Полікристалічні зразки синтезували методом твердофазної реакції. Вихідними компонентами були дрібнодисперсні порошки кальцій карбонату, неодим(III) оксиду та манган(III) оксиду високої чистоти. Синтез проводили у дві стадії. Спочатку стехіометричні кількості реагентів перетирали та нагрівали у муфельній печі впродовж доби при температурі 1000°C з метою розкладу карбонату. Потім отримані суміші знову перетирали, пресували у таблетки (маса ~ 0,5 г) та спікали у трубчастій печі впродовж 8 год при температурі 1200°C. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, які проводили на основі дифракційних даних (проміння Fe K α), були основними методами дослідження.

Діаграму фазових рівноваг системи CaO–Nd₂O₃–Mn₂O₃ побудовано за результатами дослідження трьох десятків керамічних зразків. Показано, що при температурі 1200°C в обмежуючій системі CaO–Nd₂O₃ сполуки відсутні, тоді як у системі CaO–Mn₂O₃ існують сполуки Ca₂MnO₄ (власний структурний тип, *tI56*, *I4₁/acd*), CaMnO₃ (структурний тип GdFeO₃, *oP20*, *Pnma*) та CaMn₂O₄ (власний структурний тип, *oP28*, *Pbcm*), а в обмежуючій системі Nd₂O₃–Mn₂O₃ – лише сполука NdMnO₃ зі структурою деформованого перовскіту GdFeO₃. На перетині CaMnO₃–NdMnO₃ системи CaO–Nd₂O₃–Mn₂O₃ утворюється неперервний ряд твердих розчинів, об'єм елементарної комірки в межах якого плавно змінюється (рис).



Також у системі CaO–Nd₂O₃–Mn₂O₃ при температурі 1200°C підтверджено існування сполуки Ca₂Nd₂MnO₇ (власний структурний тип, *hR168*, *R-3*, *a* = 11,110(2), *c* = 17,307(4) Å, *R_p* = 3,37, *R_{wp}* = 4,23).

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2019/20, ASM International, Materials Park, OH, 2019.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Ru}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Ge}_5$

**Богдан Коротошин, Наталія Муць,
Ярослав Токайчук, Лев Аксельруд, Роман Гладишевський**
Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdan.korotoshyn@lnu.edu.ua

З метою пошуку нових сполук у потрійній системі Ru-Mo-Ge ми синтезували зразок складу $\text{Ru}_{17}\text{Mo}_{21}\text{Ge}_{62}$ методом електродугового сплавлення шихти чистих компонентів ($\text{Ru} \geq 99,9$ мас.%, $\text{Mo} \geq 99,8$ мас.%, $\text{Ge} \geq 99,98$ мас.%) з подальшою гомогенізацією за температури 600°C впродовж 70 днів. Масив рентгенівських дифракційних даних від полікристалічного зразка отримано на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Рентгеноспектральний аналіз проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU.

За результатами рентгенофазового аналізу основною фазою (80,4(6) мас.%) у зразку $\text{Ru}_{17}\text{Mo}_{21}\text{Ge}_{62}$ є нова тернарна сполука $\text{Ru}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Ge}_5$. Уточнення її кристалічної структури проводили в моделі бінарного типу Ir_3Ga_5 (символ Пірсона $tP32$, просторова група $P-4n2$) [1]: положення атомів галію займають атоми германію, а положення атомів іридію – статистична суміш атомів рутенію та молібдену ($T = \text{Ru}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}$). За результатами локального рентгеноспектрального аналізу склад фази $\text{Ru}_{21(3)}\text{Mo}_{20(3)}\text{Ge}_{59(1)}$ ($\text{Ru}_{1,5(1)}\text{Mo}_{1,5(1)}\text{Ge}_{5,0(1)}$).

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Ru}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Ge}_5$ (структурний тип Ir_3Ga_5 , $a = 5,8699(5)$, $c = 14,2543(13)$ Å)

Атом	Правильна система точок	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
$(\text{Ru}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})$	$4h$	0	1/2	0,5827(7)	0,93(3)
$(\text{Ru}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})$	$4e$	0	0	0,3271(5)	0,93(3)
$(\text{Ru}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})$	$2c$	0	1/2	1/4	0,93(3)
$(\text{Ru}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})$	$2a$	0	0	0	0,93(3)
Ge1	$8i$	0,2214(13)	0,3564(10)	0,0597(5)	0,80(4)
Ge2	$8i$	0,3481(15)	0,3056(10)	0,6445(5)	0,80(4)
Ge3	$4f$	0,3416(13)	0,1584(13)	1/4	0,80(4)

[1] H. Völlenkle, A. Wittmann, H. Nowotny, Die Kristallstrukturen von $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ und Ir_3Ga_5 , *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 176-183.

СИСТЕМА Gd–Si–Sb ПРИ 600°C
Роман Данкевич, Ярослав Токайчук, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: roman.dankevych@lnu.edu.ua*

Методами рентгенівського фазового, структурного та спектрального аналізів 22 сплавів досліджено взаємодію компонентів і вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C у повному концентраційному інтервалі.

Сплави синтезували електродувомим сплавленням наважок металів в атмосфері аргону та гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 1 місяця. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз здійснювали за дифрактограмами, отриманими при кімнатній температурі на дифрактометрах ДРОН-2М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Уточнення параметрів профілю рентгенограми та параметрів кристалічної структури ідентифікованих фаз здійснювали методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite. Склади індивідуальних фаз у зразках встановлювали локальним рентгеноспектральним аналізом, проведеним на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детекторами вторинних електронів та зворотно розсіяних електронів.

У подвійних системах Gd–Si і Gd–Sb підтверджено існування при 600°C дев'яти бінарних сполук: GdSi₂ (структурний тип α -ThSi₂), GdSi_{1,4} (GdSi_{1,4}), GdSi (FeB), Gd₅Si₄ (Gd₅Si₄), Gd₅Si₃ (Mn₅Si₃), Gd₂Sb₅ (Dy₂Sb₅), GdSb (NaCl), Gd₄Sb₃ (Th₃P₄) і Gd₅Sb₃ (Mn₅Si₃). Між ізоструктурними сполуками Gd₅Si₃ і Gd₅Sb₃ (структурний тип Mn₅Si₃, символ Пірсона $hP16$, просторова група $P6_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Інші бінарні сполуки розчиняють < 5 ат. % третього компонента.

У системі Gd–Si–Sb при 600°C підтверджено існування двох тернарних сполук змінного складу на ізоконцентраті 55,5 ат. % Gd [1]: Gd₅Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7} (структурний тип Sm₅Ge₄, символ Пірсона $oP36$, просторова група $Pnma$) і Gd₅Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0} (структурний тип Eu₅As₄, символ Пірсона $oS36$, просторова група $Cmce$).

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C характеризується 13 однофазними, 24 двофазними і 12 трифазними областями. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (8) характеризується бінарний моностабід GdSb зі структурою типу NaCl.

[1] V.O. Svitlyk, Y.Y.J. Cheung, Y.A., Mozharivskyj, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2558-2566.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$
Тарас Деленко, Ярослав Токайчук, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: taras.delenko@lnu.edu.ua*

У потрібній системі Dy–Ga–Ge підтверджено існування при 600°C тернарної сполуки приблизного складу $\text{DyGa}_{0,15}\text{Ge}_{1,85}$ [1]. Параметри структури визначено рентгенівським дифракційним методом порошку за дифрактограмою зразка $\text{Dy}_{33,3}\text{Ga}_5\text{Ge}_{61,7}$, синтезованого електродуговим сплавленням металів в атмосфері аргону та гомогенізованого при 600°C впродовж 1 місяця. Дифрактограму сплаву отримано при кімнатній температурі на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$). Уточнення параметрів профілю рентгенограми та параметрів кристалічної структури фаз здійснено методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite. Склади сполук встановлено локальним рентгеноспектральним аналізом, проведеним на електронному мікроскопі PEMMA-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Кристалічна структура сполуки уточненого складу $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ належить до структурного типу $\text{PrGe}_{1,91}$ (символ Пірсона $oS36$, просторова група $Cmmm$) [2], який є похідним структурного типу TbGe_2 ($oS24$, $Cmmm$) [3]. Особливістю опису структури (таблиця) є розщеплені позиції атомів Ge: положення $2a$ просторової групи $Cmmm$ у структурі типу TbGe_2 замінене на $4k$ з КЗП = 0,5, а положення $2c$ – на $4h$ з КЗП = 0,5; додано одну позицію $8p$ для моделювання неупорядкування атомів в одній з позицій $4i$, враховуючи, що $\text{КЗП}(8p) \leq 0,5$, а $2\text{КЗП}(8p) + \text{КЗП}(4i) \leq 1$.

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ (структурний тип $\text{PrGe}_{1,91}$, символ Пірсона $oS36$, просторова група $Cmmm$, $a = 4,0902(9)$, $b = 29,910(6)$, $c = 3,9938(8)$ Å, $R_B = 0,0819$, $R_F = 0,0776$; $M = 0,06\text{Ga} + 0,94\text{Ge}$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Dy1	$4j$	0	0,3101(2)	1/2	1	0,46(9)
Dy2	$4i$	0	0,4237(2)	0	1	0,46(9)
M1	$8p$	0,129(14)	0,261(3)	0	0,16(2)	1,82(19)
M2	$4k$	0	0	0,059(8)	0,5	1,82(19)
M3	$4j$	0	0,1077(5)	1/2	1	1,82(19)
M4	$4i$	0	0,1686(5)	0	1	1,82(19)
M5	$4i$	0	0,2343(14)	0	0,54(4)	1,82(19)
M6	$4h$	0,542(11)	0	1/2	0,5	1,82(19)

Структурний тип $\text{PrGe}_{1,91}$ належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих з фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 .

- [1] С. Пукас, А. Мельник, В. Куприсюк, Р. Гладішевський, *Зб. наук. праць ІХ Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2003", Львів (2003) Н36.*
[2] I. Savysyuk, N. Semuso, R. Gladyshevskii, *Chem. Met. Alloys* 10 (2017) 69-75.
[3] P. Schobinger Papamantellos, D.B. De Mooij, K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 144 (1988) 265-274.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$

Данило Марискевич, Ярослав Токайчук, Лев Аксельруд, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: danylo.maryskevych@lnu.edu.com*

У потрійній системі Zr–Al–Ge при 600°C знайдено нову тернарну сполуку $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$. Її кристалічну структуру визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу. Кристал у вигляді пластинки відібрано зі сплаву $Zr_{33,3}Al_{10}Ge_{56,7}$, синтезованого електродуговим сплавлянням металів в атмосфері аргону та гомогенізованого при 600°C впродовж 1 місяця. Масив рентгенівських дифракційних даних отримано при кімнатній температурі на дифрактометрі Rigaku AFC7, оснащеному детектором Mercuru CCD (графітовий монохроматор, проміння Mo K α , $\lambda = 0,71073$ Å). Дані було скоректовано на поглинання за допомогою процедури *multi-scan*. Склад тернарної сполуки підтверджено локальним рентгеноспектральним аналізом, проведеним на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детекторами вторинних електронів та зворотно розсіяних електронів.

Кристалічну структуру визначено прямими методами в центросиметричній просторовій групі $I4_1/amd$; координати, коефіцієнти заповнення позицій та параметри зміщення атомів (табл.) уточнено повноматричним методом найменших квадратів, використовуючи пакет програм WinCSD. Структура тернарної сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ (символ Пірсона $tI32$, просторова група $I4_1/amd$) є близькоспоріденою до структури типу $(Zr_{0,75}Al_{0,25})(Al_{0,38}Si_{0,62})_2$ ($tI24$, $I4_1/amd$) [1]. Особливістю опису структури сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ є розщеплення позиції $8e$ на дві позиції $8e$. Наявність додаткової ПСТ і часткове впорядкування атомів відрізняє визначену структуру від структури типу $(Zr_{0,75}Al_{0,25})(Al_{0,38}Si_{0,62})_2$. Обидві структури є похідними структурного типу $ZrSi_2$ і належать до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих з фрагментів структурних типів AlB_2 та CaF_2 .

Координати, коефіцієнти заповнення позицій і параметри зміщення атомів (Å²) у структурі сполуки $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ (символ Пірсона $tI32$, просторова група $I4_1/amd$, $a = 3,8013(2)$, $c = 29,893(3)$ Å, $R = 0,0311$, $wR = 0,0320$)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}
Zr	$8e$	0	1/4	0,19867(4)	0,47(3)
M^1	$4b$	0	1/4	3/8	0,67(4)
Ge1 ²	$8e$	0	1/4	0,02789(6)	0,35(4)
Ge2 ²	$8e$	0	1/4	0,0364(1)	0,26(12)
Ge3	$4a$	0	3/4	1/8	0,69(3)

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Zr	0,34(5)	0,27(5)	0,81(4)	0	0	0
M^1	0,50(6)	0,50(6)	1,02(9)	0	0	0
Ge1 ²	0,39(8)	0,31(8)	0,36(6)	0	0	0
Ge2 ²	0,3(2)	0,2(2)	0,24(12)	0	0	0
Ge3	0,51(4)	0,51(4)	1,05(7)	0	0	0

Примітки: ¹ $M = 0,461(9)Al + 0,539(9)Ge$; ² $K3П(Ge1) + K3П(Ge2) = 1$

[1] A. Raman, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 56 (1965) 44-52.

**ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ФАЗИ $Ce_{3-x}Y_xSi_2$
ЗА ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ $600^\circ C$**

Вікторія Чайка, Христина Міліянчук, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: viktoriia.chaika@lnu.edu.ua*

Сполука Ce_3Si_2 кристалізується у структурному типі U_3Si_2 (символ Пірсона $tP10$, просторова група $P4/mbm$, $U1 (4h) (x, x+1/2, 1/2)$, $Si (4g) (x, x+1/2, 0)$, $U2 (2a) (0, 0, 0)$) [1]. Особливістю структурного U_3Si_2 є два нееквівалентні положення атома більшого розміру (Ce у випадку Ce_3Si_2), що дає змогу регулювати фізичні властивості сполук через елементні заміщення, зокрема у випадку змінної валентності, проміжної валентності чи Кондо ефекту, притаманних сполукам Ce. З літератури відомо про утворення протяжних твердих розчинів у системі Ce–Y–Si, граничний склад твердого розчину $Ce_{3-x}Y_xSi_2 - x = 1,25$ [2]. Для Ce_2YSi_2 було запропоновано кристалічну структуру типу Mo_2FeB_2 – впорядкованої тернарної похідної структурного типу U_3Si_2 . Метою роботи є встановлення впливу заміщення атомів Ce на атоми Y у Ce_3Si_2 та уточнення кристалічної структури фази $Ce_{3-x}Y_xSi_2$ методом Рітвельда.

Сплави синтезовані методом електродугового сплавлення металів у атмосфері аргону, відпал за $T = 600^\circ C$ тривав 930 год. Склад сплавів підтверджено методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи здійснені на основі масивів дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$).

Сплави складу $Ce_{3-x}Y_xSi_2$ ($x = 0, 0,3, 0,6, 1$), відпалені за $T = 600^\circ C$, містили фазу зі структурою типу U_3Si_2 як основну і домішкові фази $Ce_{5-x}Y_xSi_4$ (структурний тип Zr_5Si_4) та $Ce_{5-x}Y_xSi_3$ (структурний тип Cr_5B_3). Склад сплаву $Ce_{1,5}Y_{1,5}Si_2$ лежить за межами області гомогенності фази $Ce_{3-x}Y_xSi_2$, а також містить фазу $Y_{5-x}Ce_xSi_3$ зі структурою типу Mn_5Si_3 . Об'єм елементарної комірки фази зі структурою типу U_3Si_2 закономірно зменшується під час заміщення атомів Ce на атоми Y, причому параметр a лінійно зменшується, тоді як параметр c збільшується.

Результати рентгеноструктурного аналізу фази зі структурою типу U_3Si_2 наведено у таблиці. Визначений склад фази – $Ce_{2,29(4)}Y_{0,71(4)}Si_2$. Атоми Y займають положення у шарі, що містить атоми металу та атоми Si ($z = 0$), а шар з атомів Ce ($z = 1/2$) не зазнає змін. Запропонована модель передбачає, що не більше третини атомів Ce можна замістити на атоми Y у структурі сполуки Ce_3Si_2 .

$a = 7,655(2) \text{ \AA}, c = 4,405(1) \text{ \AA}, V = 258,1(1) \text{ \AA}^3, R_B = 6,04 \%, R_p = 5,44 \%$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$B (\text{ \AA}^2)$
Ce	$4h$	0,1779(3)	0,6779(3)	1/2	0,6(1)
Si	$4g$	0,3882(11)	0,8882(11)	0	0,3(4)
M	$2a$	0	0	0	1,1(3)
$M = 0,71(4) Y + 0,29(4) Ce$					

[1] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2018/19, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

[2] О. И. Бодак, Е. И. Гладышевский, Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы: Справочник. – Львов: Вища школа, 1985. 328 с.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$

Василь Кордан, Оксана Заремба, Павло Демченко

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua

Сполука $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ належить до родини перовскітів, дослідження яких є актуальним, зважаючи на багатоманіття їхнього прикладного використання. Вона характеризується ромбічною структурою типу GdFeO_3 (СП *oP20*, ПГ *Rnma*).

Керамічний зразок синтезували з відповідних кількостей порошків CaCO_3 , Nd_2O_3 та Mn_2O_3 методом твердофазної реакції у дві стадії при температурах 1000 та 1200°C, відповідно. Масиви рентгенівських порошкових даних вихідного та Li-вмісного зразка отримані на дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Склад зразка до та після електрохімічного включення літію контролювали з використанням рентгенфлуоресцентної (спектрометр ElvaX Pro) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan VEGA3 LMU; аналізатор Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20). Електрохімічне літування проводили у гальваностатичних умовах у 2-електродному прототипі хімічного джерела електричної енергії “Swagelok-cell” за густин струму 0,5-1,0 mA/cm^2 . Досліджений зразок виконував роль катода, як анод використали пластинку металічного літію (99,8 мас. %) діаметром 2 мм; електролітом слугував 1М розчин солі $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші апротонних розчинників диметилкарбонату та етиленкарбонату (1:1).

Склад зразка $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$, визначений згідно спектральних методів, добре корелював з номінальним складом. Включення літію у порожнечі оксидної фази відбувається під час процесів розряду за потенціалів 3,4-1,1 В. Склад твердого розчину включення становить $\text{Li}_{0,057}\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ (1,14 ат. % Li). Варто зазначити, що електрод на основі $\text{Li}_{0,057}\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ не демонструє значної здатності до делітування: < 0,01 Li/ф.о.; основні причини цього – щільна кристалічна структура та пасивація зерен катодного матеріалу інтерфазою на основі електроліту. Модифікуючи склад електрода можна покращити електрохімічні характеристики. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи (рис.) показали утворення фази зі збільшеними параметрами елементарної комірки (об’єм до літування / після літування 219,64(5) / 220,20(8) \AA^3), а також появу аморфного гало (продукти поверхневої взаємодії електрода та електроліту).

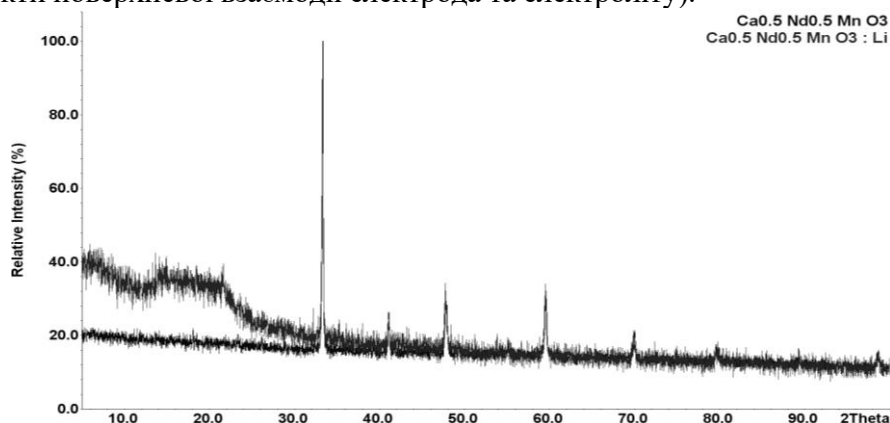


Рисунок – Дифракційні профілі зразка $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ до (нижній) та після (верхній) літування

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК Li_2CuGa та LiCu_2Ga

Зайцева Катерина, Григорій Дмитрів

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kateryna.zaitseva@lnu.edu.ua

Сплави літію надалі залишаються перспективними матеріалами для анодів хімічних джерел струму, тому пошук нових літійвмісних інтерметалічних фаз та вивчення їхньої кристалічної структури були завданням нашого дослідження.

В продовження дослідження системи Li-Cu-Ga було синтезовано два сплави складів Li_2CuGa та LiCu_2Ga . Сплави синтезували в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону із наважок чистих компонентів (вміст основного компонента: літій ≥ 99.8 мас.%, купрум та галій ≥ 99.99 мас.%). Сплави гомогенізували за температури 200°C впродовж двох місяців у танталових контейнерах, запаяних у евакуйовані кварцеві ампули. Після відпалу сплави зберігали під шаром очищеної та зневодненої парафінової олії. Рентгенівські порошкові дифрактограми синтезованих сплавів отримані на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0 М (Fe $K\alpha$ випромінювання).

За порівнянням отриманих дифрактограм з раніше вивченими сплавами було зроблено припущення, що сполуки Li_2CuGa та LiCu_2Ga будуть ізоструктурними з фазами Li_2AgIn та LiAg_2In . На основі цих моделей проведено уточнення кристалічної структури методом Рітвельда: Li_2CuGa , (стр. тип Li_2AgSb , пр. гр. $F-43m$, $a = 6.0942(7)$ Å; $R_{\text{Br}} = 0.0789$, $R_{\text{F}} = 0.0482$); LiAg_2In (стр. тип Cu_2MnAl , пр. гр. $Fm-3m$, $a = 5.8964(8)$ Å; $R_{\text{Br}} = 0.0711$, $R_{\text{F}} = 0.0311$) Координати атомів у сполуках Li_2CuGa та LiCu_2Ga наведені в таблицях.

Li_2CuGa

Атом	ПСТ	x	y	z
Li1	$4a$	0	0	0
Li2	$4c$	1/4	1/4	1/4
Cu	$4b$	1/2	1/2	1/2
Ga	$4d$	3/4	3/4	3/4

LiCu_2Ga

Атом	ПСТ	x	y	z
Li	$4b$	1/2	1/2	1/2
Cu	$8c$	1/4	1/4	1/4
Ga	$4a$	0	0	0

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$
Наталія Чорна¹, Оксана Зелінська¹, Григорій Дмитрів¹, Анатолій Зелінський¹,
Василь Кордан¹, Володимир Павлюк¹, Артур Мар²

¹*Кафедра неорганічної хімії,*

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

²*Кафедра хімії, Університет Альберти,*

T6G 2G2 м. Едмонтон, Канада

e-mail: chorna.nata15@gmail.com

Під час дослідження фазових рівноваг у системі La–Mn–Zn на основі бінарного інтерметаліда LaZn зі структурою типу CsCl виявлено існування твердого розчину заміщення $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x$ невеликої протяжності (до 4,4 ат. % Mn) [1, 2]. При більшому вмісті Mn (~20 ат. %) знайдено тернарну сполуку з подібною структурою.

Монокристали для більш прецизійних структурних досліджень відібрано зі сплаву складу $\text{La}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Zn}_{20}$, синтез якого здійснювали методом спікання порошків металів у вакуумованій кварцевій ампулі при 900 °С з наступним повільним охолодженням до 500 °С, двотижневим відпалюванням при цій температурі та гартуванням у холодній воді. Масив експериментальних інтенсивностей рефлексів одержували методом рентгенівської дифракції монокристалу на дифрактометрі Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD (Mo $K\alpha$ -випромінювання, ω -сканування, $5,40 < \theta < 32,70^\circ$). Уточнення кристалічної структури сполуки проводили методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для 36 незалежних рефлексів за допомогою програми SHELXL-97 [3] до факторів розбіжності $R_1 = 0,0098$, $wR_2 = 0,0193$ для монокристалу $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$ та $R_1 = 0,0170$, $wR_2 = 0,0334$ для монокристалу $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$.

Результати експерименту підтвердили, що виявлена тернарна сполука кристалізується в структурному типі CsCl (ПГ $Pm\bar{3}m$, СП $cP2$). Параметри елементарної комірки становлять: $a = 3,7741(3)$ Å для складу $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$ та $a = 3,7785(4)$ Å для складу $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$. У структурі сполуки атоми La займають положення $1b$ ($1/2$ $1/2$ $1/2$), атоми статистичної суміші (Zn,Mn) займають положення $1a$ (0 0 0). Ізотропні параметри теплового зміщення атомів La становлять $U_{\text{екв}} = 0,0186(1)$ Å² для $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$ та $U_{\text{екв}} = 0,0186(3)$ Å² для $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$. Закономірно, що ізотропний параметр теплового зміщення атомів статистичної суміші характеризується більшими значеннями: $U_{\text{екв}} = 0,0232(2)$ Å² для $\text{LaMn}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}$ та $U_{\text{екв}} = 0,0233(4)$ Å² для $\text{LaMn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}$. Координаційними многогранниками для усіх сортів атомів у структурному типі CsCl є ромбододекаедри (КЧ = 14).

Робота виконана в рамках проекту 0121U107937.

- [1] N.O. Chorna, V.M. Kordan, O.Ya. Zelinska, A.V. Zelinskyu, V.V. Pavlyuk, *IV International (XIV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Current Chemical Problems" (CCP-2021)*, Vinnytsia, 2021, С. 72.
- [2] Н. Чорна, В. Кордан, О. Зелінська, А. Зелінський, І. Ковальські, Р. Серкіз, В. Павлюк, *Сімнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання–2019»*, Львів, 2019, С. У9.
- [3] Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL (2015). *Acta Cryst.* C71, P. 3-8.

НОВИЙ ІНТЕРМЕТАЛІД ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $\text{Sm}_2\text{Ni}_{1,27}\text{Al}_4\text{Si}_{6,73}$
Світлана Пукас, Роман Гладішевський

*Кафедра неорганічної хімії,
 Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
 e-mail: svitlana.pukas@lnu.edu.ua*

У роботі [1] повідомляється про існування сполуки складу $\text{Sm}_2\text{Ni}_{1,27}\text{Al}_4\text{Si}_{6,73}$, кристалічну структуру якої визначено методом монокристалу та встановлено, що вона належить до власного типу ($tP28$, $P4/nmm$). Метою нашого дослідження був пошук нової сполуки, ізоструктурної до $\text{Sm}_2\text{Ni}_{1,27}\text{Al}_4\text{Si}_{6,73}$, у системі Gd–Ni–Al–Si.

Сплавленням компонентів синтезовано зразок складу $\text{Gd}_{0,143}\text{Ni}_{0,091}\text{Al}_{0,285}\text{Si}_{0,481}$, гомогенізовано його при 600°C впродовж 720 год та знято масив рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі STOE STADI P (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$). Уточнення параметрів кристалічної структури проведено методом Рітвельда. Сплав виявився двофазним і містив, крім основної фази, сполуки зі структурою типу $\text{Sm}_2\text{Ni}_{1,27}\text{Al}_4\text{Si}_{6,73}$, незначну кількість простої речовини Si. Уточнення параметрів структури нового тетрагонального інтерметаліду проведено, виходячи із моделі структурного типу. Спостерігається дещо відмінне співвідношення атомів Ni та Si, що перебувають у статистиці; склад сполуки описується формулою $\text{Gd}_2\text{Ni}_{1,52}\text{Al}_4\text{Si}_{6,48}$.

Координати і параметри зміщення атомів та коефіцієнти заповнення позицій
 у структурі сполуки $\text{Gd}_2\text{Ni}_{1,52}\text{Al}_4\text{Si}_{6,48}$, $a = 5,74336(4)$, $c = 14,7931(6)$ Å

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd	$4f$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,2651(3)	1	0,84(2)
Ni	$2a$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	1	0,97(3)
Al	$8j$	0,004(4)	0,004(4)	0,091(2)	1	1,25(9)
Si1	$2c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,645(1)	0,48(2)	1,09(7)
Ni1	$2c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,645(1)	0,52(2)	1,09(7)
Si2	$2c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,818(2)	1	1,09(7)
Si3	$2c$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,231(3)	1	1,09(7)
Si4	$8j$	0,037(3)	0,037(3)	0,425(1)	1	1,09(7)

Структура $\text{Sm}_2\text{Ni}_{1,27}\text{Al}_4\text{Si}_{6,73}$ належить до родини структур з кубічною координацією атомів найменшого розміру (атомів Ni), що відповідає класу № 8 класифікації П.І. Крип'якевича. Атоми Ni розташовані в центрах кубів, утворених атомами Al. Кожен куб NiAl_8 з'єднаний з чотирма іншими за рахунок спільних ребер. В результаті формується шар, товщина якого відповідає довжині сторони одного куба. У структурі $\text{Sm}_2\text{Ni}(\text{Ni}_{0,27}\text{Si}_{0,73})\text{Al}_4\text{Si}_6$ вздовж кристалографічного напрямку [001] шари кубів Al_8 розділені двома шарами квадратних антипризм складу Si_8 , центрованих атомами Sm. Додаткові атоми Si або Ni у статистичному невпорядкуванні розташовані в порожнинах (тетрагональних пірамідах) всередині шарів із антипризм.

[1] X.Z. Chen, S. Sportouch, B. Sieve, P.W. Brazis, C.R. Kannewurf, J.A. Cowen, R. Patschke, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3202-3211.

INVESTIGATION OF TERNARY LAVES PHASES $\text{Co}_2\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x$ ($x = 0 - 0.5$)
N.L. Gulay¹, Ya.M. Kalychak², R. Pöttgen¹

¹*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster,
Corrensstrasse 30, 48149 Münster, Germany*

²*Department of Analytical Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mephodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: nhulai@uni-muenster.de*

The family of Laves phases (MgCu_2 , MgZn_2 and MgNi_2 structure types) includes numerous compounds, which have been intensively studied not only with respect to phase analysis, but also due to the variety of physical properties.

During the phase analytical studies of Sc-Co-In system we have already reported existence of the solid solution $\text{Co}_2\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x$ ($x = 0 - 0.26$) of MgCu_2 structure type [1]. In that case, close values of scandium and indium atomic radii allowed the formation of the substitutional solid solution based on binary ScCo_2 . However, our recent studies discovered that higher indium content leads to a switch in the structure type forming the coloring variant of MgNi_2 prototype. This interesting phenomenon will be a topic of a current report.

The samples were synthesized by arc-melting appropriate amounts of Sc, In and Co, respectively and studied by powder X-ray diffraction. Single crystal X-ray diffraction studies allowed to refine the structure of $\text{Co}_2\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x$ ($x = 0.37 - 0.5$) in $P6_3mc$ space group (Fig.). For $\text{Sc}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{Co}_2$: $a=488.61(4)$, $c=1599.54(12)$ pm, $wR2=0.0389$.

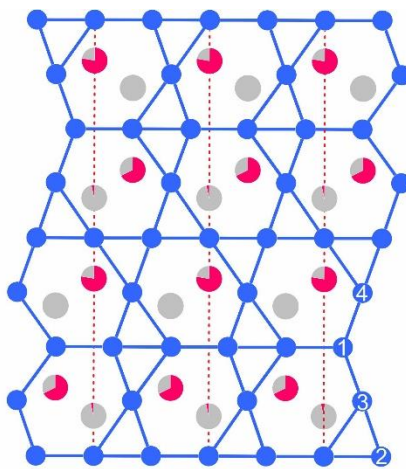


Fig. Projection of the structure of the Laves phase $\text{Sc}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{Co}_2$ ($P6_3mc$ space group). Scandium, indium and cobalt atoms are drawn as medium grey, magenta, and blue circles, respectively. The crystallographically independent cobalt sites are emphasized.

For more details on this study, please follow to our recent publication [2] at <https://doi.org/10.1002/zaac.202000362>.

[1] N. Gulay, M. Daszkiewicz, Yu. Tyvanchuk, Ya. Kalychak, Crystal structure of the $\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_2\text{In}_x$ ($x=0-0.26$) solid solution, *Visn. Lviv univ., Ser. Chem.* 58(1) (2018) 63-68.

[2] N. L. Gulay, Ya. M. Kalychak, R. Pöttgen, Ternary Laves phases $\text{Sc}_{0.22(1)}\text{Ta}_{0.78(1)}\text{Fe}_2$ and $\text{Sc}_{0.63(1)}\text{In}_{0.37(1)}\text{Co}_2$ – coloring variants of the MgZn_2 and MgNi_2 type, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 647 (2021) 75–80.

**СЕКЦІЯ ОРГАНІЧНА, БІООРГАНІЧНА
ТА МЕДИЧНА ХІМІЯ
СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ**

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 5-АМІНОМЕТИЛІДЕНТІАЗОЛО[3,2-*b*][1,2,4]ТРИАЗОЛ-6(5*H*)-ОНІВ

Сергій Голота^{1,2,3}, Сергій Комихов^{4,5}, Ігор Сороневич³, Інна Демчук¹, Григорій Семенців¹, Анджей Гзеля⁶, Роман Лесик¹

¹Кафедра фармацевтичної органічної і біоорганічної хімії, Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, Пекарська 69, 79010 Львів, Україна

²Кафедра органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, Воли 13, 43025 Луцьк, Україна

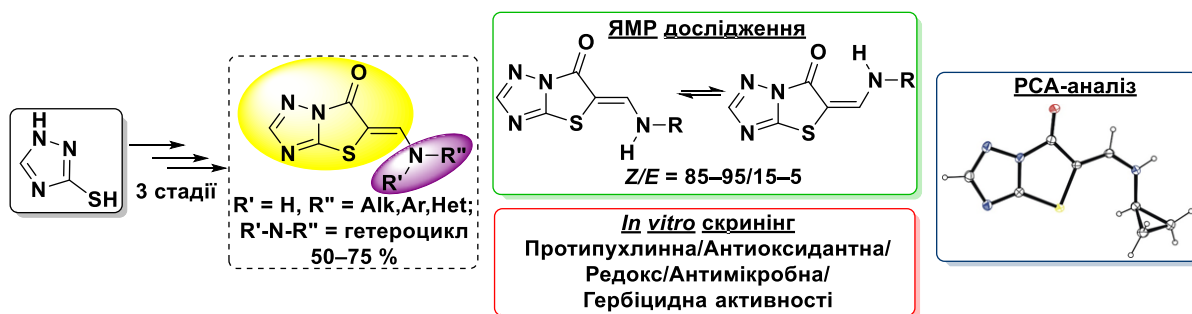
³Кафедра фармацевтичної хімії, фармакогнозії та ботаніки, Львівський медичний інститут, В.Поліщука 76, 79000 Львів, Україна

⁴Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, Науки 60, 61072 Харків, Україна

⁵Кафедра прикладної хімії, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Свободи 4, 61022 Харків, Україна

⁶Кафедра органічної хімії, Познанський медичний університет, Грюнвальдська 6, 60-780 Познань, Польща
e-mail: golota_serg@yahoo.com

Протягом останніх десятиліть похідні 5-ен-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-6(5*H*)-онів привертають увагу медичних хіміків як потенційне джерело біологічно активних “малих молекул” з широким фармакологічним профілем. В роботі запропоновано зручний та варіабельний трьохстадійний підхід до синтезу фармакологічно привабливих 5-амінометиліден-тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-6(5*H*)-онів[1,2]. Будова продуктів та перебіг реакцій дослідженні та підтверджені методами ЯМР (¹H, ¹³C, 2D) спектроскопії, хромато-мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу. На основі спектральних досліджень встановлено існування *Z/E*-ізомерії для синтезованих сполук в розчині.



Для синтезованих сполук проведений *in vitro* скринінг протипухлинної (NCI 60 celllinescreening), антиоксидантної (DPPHтест), редокс (метод циклічної вольтаметрії), антимікробної (*Lactobacillusplantarum*, *Escherichiacoli*, *Candidaalbicans*) та гербіцидної (*Agrostisstolonifera*) активностей. Ідентифіковано сполуки-хіти з антирадикальними властивостями та проведено аналіз залежностей “структура-активність”.

1.Holota S., Shylych Ya., Derkach H. et al ,2018, *Molbank*, 2018 (4), M1022

2.Holota S., Komykhov S., Sysak S. et al, 2021, *Molecules*, 26 (4), 1162

ОДЕРЖАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАРБУЗОВОГО ПЕКТИНУ З ВІТЧИЗНЯНОЇ СИРОВИНИ

Марія Баран, Тетяна Ткаченко, Віталій Євдокименко, Дмитро Каменських, Євгеній Шелудько, Олександр Павлюк, Володимир Кашковський

*Відділ органічного та нафтохімічного синтезу,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
e-mail: ttv13ttv@gmail.com, vay.77@ukr.net, kash54vik@gmail.com*

Створення вітчизняного виробництва харчових продуктів оздоровчого, лікувального і профілактичного призначення на основі місцевої та нетрадиційної сировини є справою державної важливості. Виробництво пектинових речовин є одним із перспективних напрямків переробки рослинної сировини. В Україні є сировинна база для виробництва пектинів, але через дефіцит енергоресурсів та енергоємність вітчизняний пектин в країні практично не випускається.

Шляхом водної екстракції, описаної раніше [1], одержано зразок гарбузового пектину. Структуру та морфологію гарбузового пектину досліджено різними фізико-хімічними методами: низько температурною адсорбцією-десорбцією азоту, рентгенівською дифрактометриєю (XRD), інфрачервоним спектральним аналізом із Фур'є перетворенням (FTIR-ATR) у режимі неповного відбивання, атомно-силовою мікроскопією (AFM), рентгено-флюорисцентною спектроскопією (XRF) термогравіметричним аналізом (TGA) разом зі скануючою калориметрією (DSC).

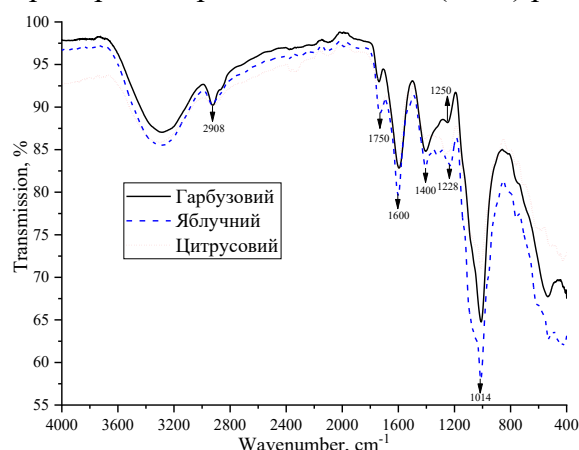


Рис. 1 FTIR-ATR спектри пектинів

У FTIR-ATR спектрах гарбузового пектину присутні характерні смуги поглинання при 1014, 1028 см⁻¹, які відповідають кільцевим коливанням піранозного циклу та фрагменту С-О піранозного кільця відповідно (Рис. 1). Характерною ознакою водорозчинних пектинів є наявність смуг поглинання, які відповідають симетричним та асиметричним коливанням іонізованої карбоксильної групи при 1400 та 1600 см⁻¹, та при 1750 см⁻¹, які характерні для карбонілу естерифікованої групи. Смуги поглинання при 2908 см⁻¹ відповідають валентним коливанням С-Н, 1228 см⁻¹ деформаційним коливанням δ ОН, а 1250 см⁻¹ валентним коливанням С-О. Широка смуга при 3200-3400 см⁻¹ відноситься до валентних коливань асоційованих ОН-груп. Інші смуги поглинання практично співпадають зі смугами для водорозчинного пектину (Рис. 1) [1, 2]. Згідно з даними АФМ рельєф поверхні складається з добре сформованих частинок, які об'єднані у агрегати. Аналіз перетину свідчить про наявність наночастинок розміром 5,2-26,0 нм які утворені молекулами пектину після випаровування водного розчину. Згідно гістограми перепад висот та западин складає від - 50 до + 58 нм. Загальна шорсткість при цьому становить R_a = 11,0 нм.

1. М. Біленко, Є. Шелудько, В. Євдокименко, Т. Ткаченко, Д. Каменських, М. Аксиленко, В. Кашковський // ВІСНИК ЛЬВІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ. СЕРІЯ ХІМІЧНА. – 2020. – Том 61, №2. – С. 433-444. <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6102.433>.

2. Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Wiley: New York. 1958, 433 p.

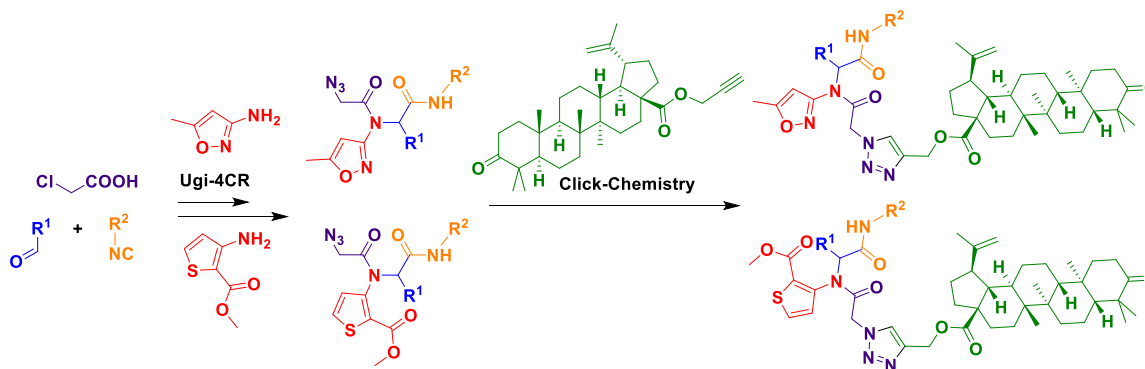
СИНТЕЗ НОВИХ МОЛЕКУЛ-ГІБРИДІВ КЛІК ВЗАЄМОДІЄЮ ПРОПАРГІЛОВОГО ЕСТЕРУ БЕТУЛОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ УГІ

**Коломієць О.В.^{1,2}, Семененко О.М.¹, Павловська Т.Л.^{1,2}, Санін Е.В.¹,
Мурликіна М.В.^{1,2}, Чебанов В.А.^{1,2}**

¹ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, просп. Науки 60, Харків, 61072
²Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, Харків, 61022
e-mail: s.kolomietss2017@gmail.com

Рослинна група пентациклічних тритерпеноїдів лупану (бетулін, бетулінова та бетулонова кислоти) є одним із важливих класів природних сполук і використовуються як структурне ядро для відкриття нових біологічно активних речовин [1]. Ці вторинні метаболіти мають широкий спектр біологічної активності, наприклад протизапальну та противірусну (анти-ВІЛ) дію. Також відомо, що бетулонова кислота є протипухлинним агентом [2]. Тому розробка нових гібридних молекул, які мають як тритерпеноїдне ядро, так і інші фрагменти синтетичних фармакофорів, є актуальним напрямом. Серед різних біологічно активних фрагментів нашу увагу привернули похідні амініофену та аміноізоксазолу, оскільки вони входять у низку сполук кандидатів у ліки широкого спектру дії [3,4].

Нами одержано серію нових сполук-гібридів, що містять 1,2,3-триазольний лінкер, отриманий шляхом “клік”-реакції між пропаргіловим ефіром бетулонової кислоти та новими структурно-складними органічними азидами. Синтезовані кон’югати поєднують в собі фрагменти різних класів біологічно активних речовин, що робить їх цільовими сполуками множинної фармакологічної дії.



Література: ¹Chem. Sustainable Dev. 2005, 13, 1-29; ²MedChemComm 2015, 6(1), 230–238; ³European Journal of Medicinal Chemistry 2017, 140, 465–493; ⁴Bioorganic & Medicinal Chemistry 2018, 26 (12), 3065–3075.

ОСОБЛИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЙ АМІНОАЗОЛІВ ТА АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ З α -КЕТОГЛУТАРОВОЮ КИСЛОТОЮ У СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ ПІРОЛОНУ

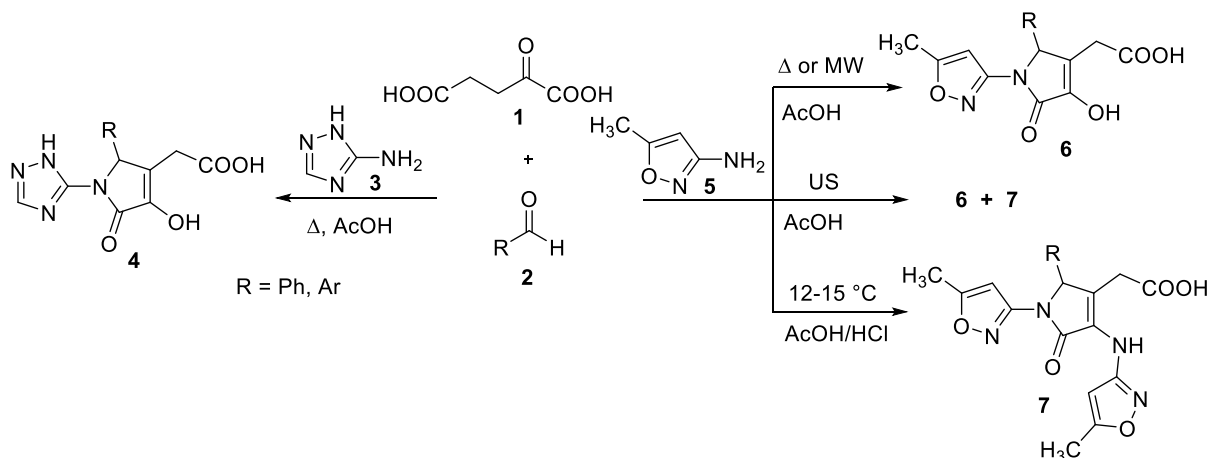
Яна Сахно¹, Олександр Радченко¹, Валентин Чебанов^{1,2}

¹ ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, пр. Науки 60

² Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи 4
email: sakhno@isc.kh.ua

Піролони та їх похідні – це клас сполук, який має широкий спектр біологічної активності. Раніше нами був синтезований та вивчений представник класу піролонів, який показав високу активність проти вірусу грипу А/Н1N1 та низьку цитотоксичність [1] - сполука була одержана на основі багатокомпонентної реакції (БКР) за участю 5-аміно-1,2,4-триазолу, 2-метоксибензальдегіду та піровиноградної кислоти. Заміна піровиноградної кислоти на α -кетоглутарову у БКР аміноазолів з ароматичними альдегідами дозволяє отримувати піролони з вільною карбоксильною групою [2], що дає можливість для проведення подальших модифікацій таких піролонів під певні фармакологічні потреби.

Нами розроблені методи управління спрямованістю багатокомпонентних реакцій α -кетоглутарової кислоти **1**, ароматичних альдегідів **2** та 3-аміно-1,2,4-триазолу **3** або 3-аміно-5-метилізоксазолу **5** з використанням неklasичних методів активації (мікрохвильового та ультразвукового опромінення), зміни температурного режиму, а також кислотності середовища, що дозволило отримати піролони **4**, **6** та енаміни **7**.



Література:

[1] M. Murlykina, Y. Sakhno, S. Desenko, S. Shishkina, O. Shishkin, D. Sysoiev, M. Kornet, D. Schols, Ja.Goeman ., J. VanderEycken, E. VanderEycken, V. Chebanov // *European Journal of Organic Chemistry* **20**, 4481-4492 (2015).

[2] Y. Sakhno, O. Radchenko, E. Muravyova, S. Sirko, S. Shishkina, V. Musatov, S. Desenko, V. Chebanov // *Chem. Heterocycl. Compd.* **57(3)**, 261–265, (2021).

БЕЗКАТАЛІЗНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ 1,2,3-ТРИАЗОЛОБЕНЗОДІАЗЕПІНІВ НА ОСНОВІ ТАНДЕМА РЕАКЦІЙ УГІ І ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЗИД-АЛКІНОВОГО ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Марина Мазур, Олексій Желавський, Євген Звягін, Валентин Чебанов

Відділ органічної та біоорганічної хімії

НТК «Інститут монокристалів» НАНУ проспект Науки, 60 61072 Харків, Україна

email: mazur.m.a47@gmail.com

На даний момент значна кількість ліків, таких як алпрозолам, діазепам, клоразепат та ін., які використовуються для лікування захворювань центральної нервової системи, містять бензодіазепіни, зокрема 1,2,4-триазолобензодіазепіни. Але головною проблемою залишається складний синтез таких сполук, тоді як синтез ізостеричних 1,2,3-триазолобензодіазепінів є простішим і доступнішим завдяки можливості застосування багатокомпонентних і клік-реакцій. Похідні 1,2,3-триазолобензодіазепіна в деяких випадках виявляють навіть більш високу активність, наприклад протисудомну, у порівнянні зі стандартним лікарським засобом діазепамом [1]. Таким чином, розробка ефективного шляху синтезу 1,2,3-триазолобензодіазепінів є актуальною проблемою.

Одним з найбільш перспективних шляхів синтезу 1,2,3-триазолобензодіазепінів є тандем реакції Угі / внутрішньо молекулярного азид-алкінового циклоприєднання (рис. 1). Для реалізації даного підходу на першій стадії досліджень нами отримані різноманітні продукти реакції Угі **5** з високими (до 85-90%) виходами. На другій стадії синтезу, незважаючи на загальноприйнятий підхід проведення каталітичного азид-алкінового циклоприєднання, нами розроблена універсальна процедура синтезу сполук **6** без використання каталізатора [2]. Ми запропонували методику внутрішньо молекулярного азид-алкінового циклоприєднання як для нетермінальних алкінів (виходи до 77%), так і для термінальних (кількісні виходи).

На даний момент деякі представники ряду сполук **6** досліджуються на наявність психотропної активності.

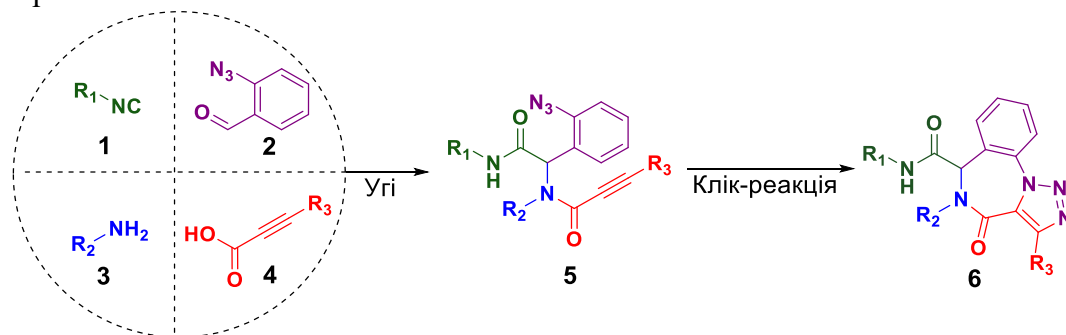


Рис. 1 Тандемреакції Угі / внутрішньомолекулярного азид-алкінового циклоприєднання для синтезу 1,2,3-триазолобензодіазепінів

Література:

- [1] Shafie, A.; Mohammadi-Khanaposhtani, M.; Asadi, M.; Rahimi, N.; Ranjbar, P.R.; Ghasemi, J.B.; Larijani, B.; Mahdavi, M.; Shafaroodi, H.; Dehpour, A. R. *Mol. Diversity* **24**, 179–189 (2020).
- [2] Mazur, M.O.; Zhelavskiy, O.S.; Zviagin, E.M.; Shishkina, S.V.; Musatov, V.I.; Kolosov, M.A.; Shvets, E.H.; Andryushchenko, A.Yu.; Chebanov, V.A. *Beilstein J. Org. Chem* **17**, 678–687 (2021).

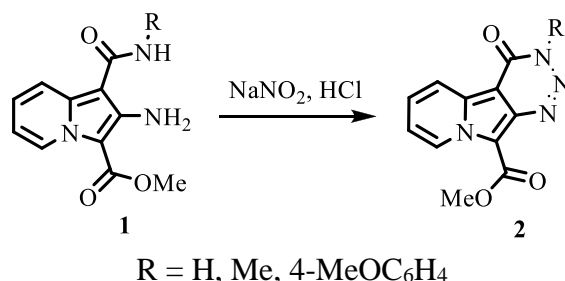
СИНТЕЗ НОВОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОЇ СИСТЕМИ – МЕТИЛ 4-ОКСО-3,4-ДИГІДРО-[1,2,3]ТРИАЗИНО[5,4-*a*]ІНДОЛІЗИН-10- КАРБОКСИЛАТУ

Наталія Твердохліб¹, Костянтин Кондратюк²

¹Кафедра лабораторної діагностики, хімії та біохімії
Луганський національний університет імені Тараса Шевченка
пл. Гоголя, 1, 92703 Старобільськ, Луганська обл., Україна

²Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАНУ
вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна
e-mail: tverdokhleb.natali@gmail.com

Одним із напрямів дослідження у хімії гетероциклічних сполук є розробка методів синтезу конденсованих п'яти- і шестичленних азотовмісних гетероциклів, які привертають увагу завдяки широкому спектру їхньої біологічної активності. Гетероциклічні конденсовані сполуки з 1,2,3-триазиновим фрагментом інтенсивно вивчаються і широко застосовуються у медицині та фармацевтиці, а також у фотохімії та агрохімії [1]. Разом з тим, структурне кільце індолізину міститься у багатьох алкалоїдах (наприклад, Lentiginosine, Swainsonine, Castanospermine та ін.), та сполуки такого типу також інтенсивно вивчаються [2]. З метою поєднання в одній молекулі індолізинового та 1,2,3-триазинового фрагментів нами розроблено метод синтезу метил 4-оксо-3,4-дигідро-[1,2,3]триазино[5,4-*a*]індолізин-10-карбоксилатів **2**. При дії на індолізини **1** натрій нітриту в кислому середовищі відбувається утворення сполук **2** з хорошими виходами. Синтезовані сполуки **2** є першими представниками невідомої раніше системи з ядром [1,2,3]триазино[5,4-*a*]індолізину.



Контроль чистоти отриманих сполук здійснювався за допомогою ТШХ. Структуру отриманих речовин підтверджено за допомогою спектральних методів (¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії).

[1]. *a* Biosci. Biotechnol. Biochem., 2018, **82**, 372–382. *b* Biosci. Biotechnol. Biochem., 2018, **82**, 752–758. *c* Curr. Org. Synth., 2017, **14**, 972–998. *d* Curr. Org. Synth., 2018, **22**, 2717–2751.

[2]. *a* J. Org. Chem., 2002, **67**, 4630–4633. *b* Nat. Prod. Rep., 2005, **22**, 603–626.

ОЦІНКА АНТИВІРУСНОЇ АКТИВНОСТІ КОНДЕНСОВАНИХ ПОХІДНИХ ПІРАНО[4,3-*b*]ХРОМЕН-4 α -ОЛІВ

Світлана Бондаренко¹, Надія Жолобак², Михайло Фрасинюк^{1,3}

¹Національний університет харчових технологій, Володимирська, 68, Київ 01601, Україна

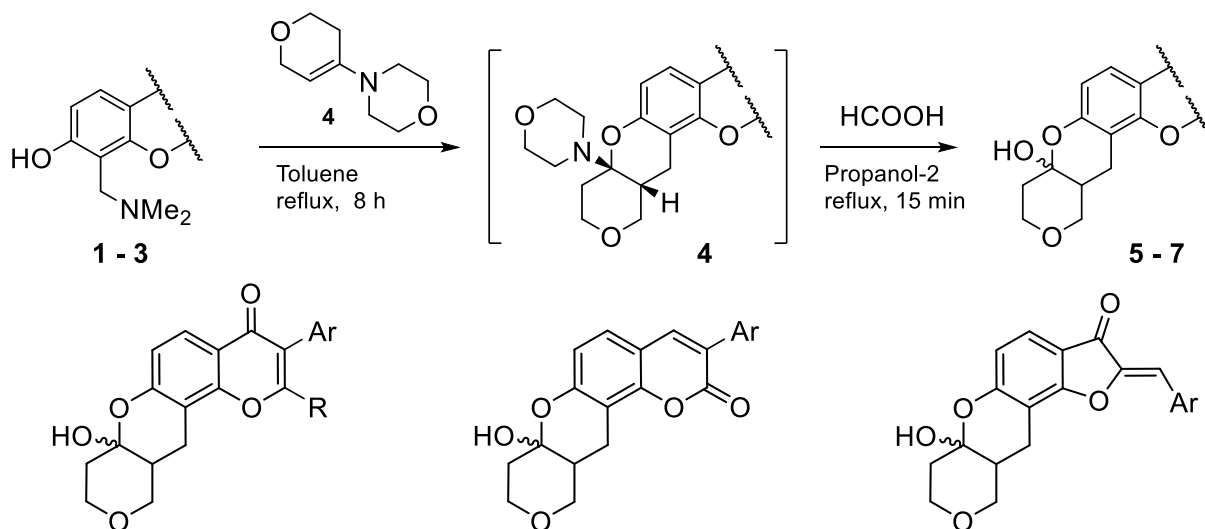
²Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Заболотного, 154, Київ 03143, Україна

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Мурманська, 1, Київ 02094, Україна
e-mail: svitlana.bondarenko@ukr.net

За останні десятиріччя зросло використання в медичній практиці антивірусних препаратів, що призвело до розвитку їх неефективності щодо вірусу-мішені. Більше того, майже всі антивірусні препарати мають потенційні побічні ефекти. Зважаючи на це, пошук нових антивірусних агентів є актуальним завданням.

Реакція Дільса-Альдера є важливим інструментом для одержання карбо- й гетероциклічних сполук. Враховуючи здатність основ Манніха фенольних сполук (в тому числі природних) до генерування *орто*-хінонметидів, нами розроблено метод синтезу нових похідних пірано[4,3-*b*]хромен-4 α -олів на основі реакції циклоприєднання.

Взаємодією 4-(3,6-дигідро-2*H*-піран-4-іл)морфоліну **4** з термічно генерованими з основ Манніха 7-гідроксиізофлавонів, 7-гідроксикумаринів, 3-арил-7-гідроксикумаринів й 6-гідроксиауронів *орто*-хінонметидами в умовах реакції Дільса-Альдера з оберненими електронними вимогами та подальшою обробкою мурашиною кислотою отримані конденсовані похідні пірано[4,3-*b*]хромен-4 α -олів **5–7**.



Проведена оцінка цитотоксичності синтезованих сполук та їх впливу на реплікацію вірусу везикулярного стоматиту дозволила виявити перспективні похідні флавоноїдів, які виявляють активність при концентрації 1 μ M.

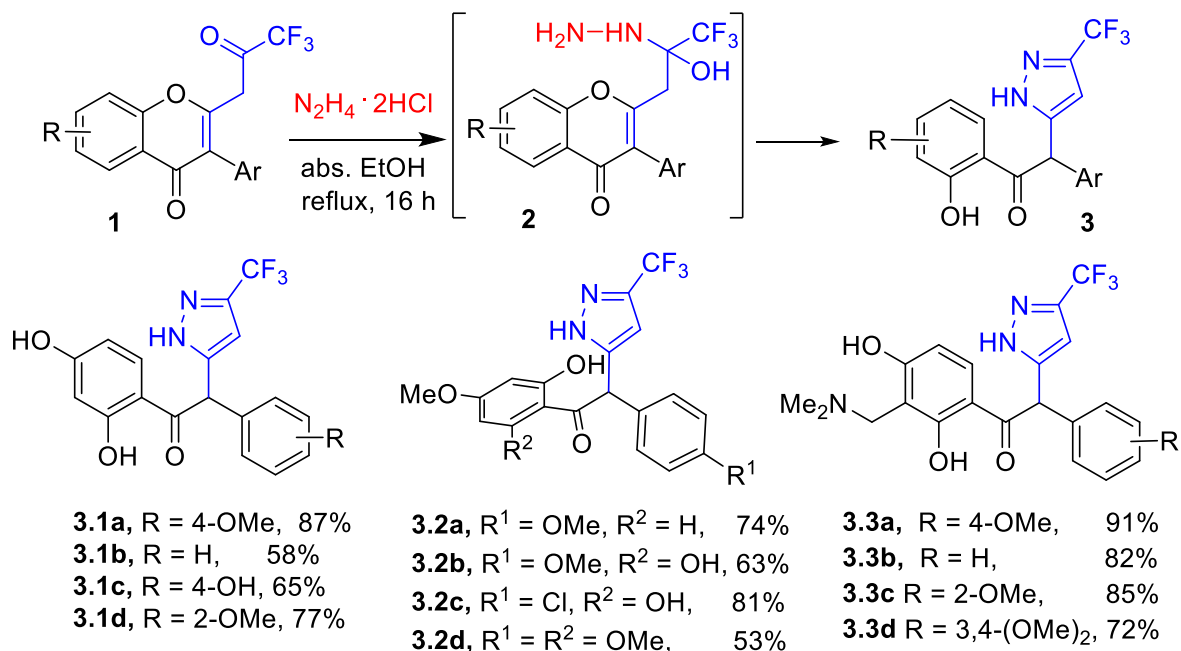
ХЕМОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ 3-ТРИФЛУОРМЕТИЛ ПІРАЗОЛ- ДЕЗОКСИБЕНЗОЇН ГІБРИДІВ

Ірина Білецька, Костянтин Кондратюк, Михайло Фрасинюк

*Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,
вулиця Мурманська, 1, Київ, 02000
e-mail: biletskairyna28@gmail.com*

Розробка простих методів синтезу 3-трифлуорметилпіразолів є актуальною областю досліджень, завдяки їх широкому спектру унікальної фізіологічної активності. Так, вони проявляють різноманітну біологічну дію та складають основу ряду фармакологічних засобів [1].

Нами розроблено простий метод синтезу α -(3(5)-трифлуорметилпіразол-5(3)-іл)-2-гідроксидезоксibenзоїнів **3** шляхом хемоселективної реакції 2-трифлуорацетонілхромонів **1** з гідрaziном дигідрохлоридом.



Досліджено, що дана реакція протікає через ініційовану кислотою нуклеофільну атаку гідразину по трифлуорацетонільній групі з утворенням сполук **2** (або їх гідразонів), і подальшу внутрішньомолекулярну атаку по С-2 атому хронону, що веде до розкриття піронового кільця з наступною циклізацією до піразолів **3** [2].

Розроблені умови реакції дозволили отримати полігідроксипіразоли **3.2b**, **3.2c** з «флюороглюциновим» фрагментом, тоді як відомий синтез споріднених 3-(2,4,6-тригідроксифеніл)піразолів зазвичай вимагає захисту гідроксильних груп в хрононах та подальше зняття захисту з піразолів [3]. Більше того, реакція нетолерантних до дії нуклеофілів основ Манніха ізофлавонів в розроблених умовах привела до утворення піразолів **3.3a-d**.

- (a) Wang, D.-J., et al., *J. Fluorine Chem.* 2010,131, 584-586;(b) Kusunoki, N., et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 2005,314, 796-803;(c) Ahlström, M. M., et al., *J. Med. Chem.*
- Biletska, I. M., et al., *J. Fluorine Chem.* 2021,242, 109698.
- Cui, C.-Y., et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2018,28, 1545-1549.

СИНТЕЗ КОН'ЮГАТІВ ЦИТИЗИН-ТІЕНОПРИМІДИНОН ШЛЯХОМ ТРАНСАНЕЛЮВАННЯ 1Н-ТЕТРАЗОЛІВ: КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ДОКІНГ-ДОСЛІДЖЕННЯ ТА СКРИНІНГ ПРОТИПУХЛИННОЇ АКТИВНОСТІ

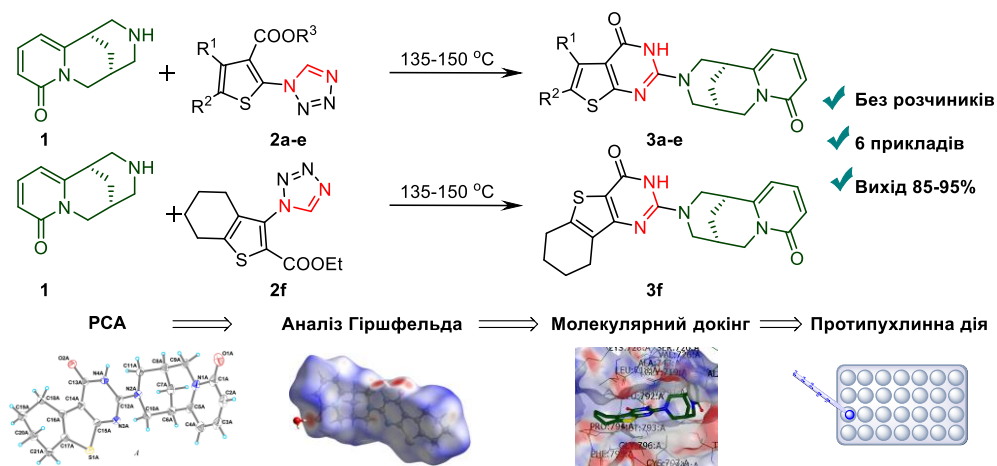
**Назарій Походило¹, Ольга Шийка¹, Юрій Сливка², Євген Горешнік³,
Микола Обушак¹**

¹Кафедра органічної хімії, ²Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,

³Кафедра неорганічної хімії та технологій, Інститут Йозефа Стефана, вул. Ямова, 39, SI-1000 Любляна, Словенія,
e-mail: nazariy.pokhodylo@lnu.edu.ua

Останнім часом науковий інтерес до вивчення природного алкалоїду цитизину, який зустрічається у кількох рослин родів *Laburnum* та *Cytisus*, значно зріс. Це привело до зростання кількості опублікованих робіт щодо його модифікації, властивостей та навіть тотального синтезу. Це пов'язано з тим, що цитизин є привабливою мішенню для відкриття ліків, оскільки він є добре відомим агоністом нікотинових ацетилхолінових рецепторів (nAChR) і використовується як лікарський засіб при відмові від куріння. Новим перспективним напрямом потенційного хіміотерапевтичного застосування цитизину є протипухлинні дослідження. Встановлено, що цитизин індукує апоптоз у клітинах НерG2 мітохондріальним шляхом. Виявлено також, що кон'юговані з цитизином ізофлавоноїди зменшують проліферацію клітин раку товстої кишки PC-3 та LS174T шляхом інгібування пероксисомного біфункціонального ферменту. Проведено скринінг і низки інших похідних цитизину.

Нами вперше було успішно використано природний продукт цитизин **1** як реагент для термоактивованого трансанелювання 1Н-тетразолів **2**, та одержано з високим виходом (85-95%) серію раніше невідомих кон'югатів цитизин-тієнопіримідинон **3** [1]. Реакцію проводили без розчинника шляхом сплавлення при температурі 130-155°C еквімолярних кількостей реагентів протягом 20–30 хв. Кон'югати аналізували за допомогою ЯМР спектроскопії. Структура сполуки **3c** була доведена за допомогою монокристалічного рентгенівського дифракційного аналізу. Міжмолекулярні взаємодії сполуки **3c** вивчені за допомогою аналізу поверхонь Гіршфельда. Проведено дослідження молекулярного докінгу та первинний скринінг протипухлинної активності вибраних синтезованих кон'югатів.



[1] Pokhodylo N.T., Shyika O.Y., Slyvka Y.I. *et al.* Solvent-free synthesis of cytosine-thienopyrimidinone conjugates via transannulation of 1H-tetrazoles: crystal and molecular structure, docking studies and screening for anticancer activity. *J. Mol. Struct.* (2021) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130487>

ПЕРВИННИЙ СКРИНІНГ 1-АРИЛ-5-ЗАМІЩЕНИХ-1H-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОКСАМІДІВ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ ПРОТИМІКРОБНИХ ЗАСОБІВ

**Назарій Походило¹, Назар Манько², Наталія Фінюк², Ольга Ключівська²,
Василь Матійчук¹, Микола Обушак¹, Ростислав Стойка²**

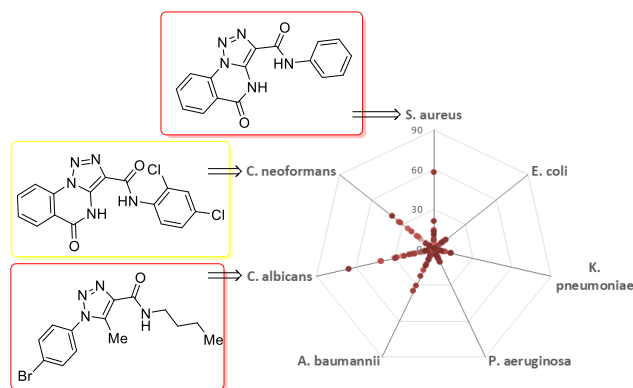
¹Кафедра органічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова, 14/16, 79005 Львів, Україна

e-mail: nazariy.pokhodylo@lnu.edu.ua

Зростання стійкості патогенних мікроорганізмів до наявних на сьогодні антибіотиків є надзвичайно серйозною проблемою, і для її вирішення актуальним завданням є відкриття нових терапевтичних засобів та їх цілей. Варто зазначити, що формування стійкості до антибіотиків є результатом природного відбору. Одним із механізмів, відповідальних за формування набутої стійкості до антибіотиків, є механізм реакції на пошкодження ДНК бактерій, відомий як реакція SOS, інгібування якого є потенційним способом блокування формування стійкості до антибіотиків. Недавно низка сполук, що містять 1,2,3-триазол-4-карбоксамідний фрагмент, наприклад GSK1010702A показали хороші результати в інгібуванні реакції SOS. Крім того, серія нових 1-(2,6-дифторбензил)-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів, були активними як проти грам-позитивних та грамнегативних штамів бактерій так і грибків. Триазолкарбоксамідний аналог N-кумаролтірамін був сильнодіючою сполукою проти грамнегативного штаму *Pseudoalteromonas ulvae* TC14, а низка триазолкарбоксамідів – інгібіторами сукцинатдегідрогенази з хорошою фунгіцидною активністю, особливо щодо *Sclerotinia sclerotiorum*. У зв'язку з цим, дослідження 1,2,3-триазол-4-карбоксамідів є перспективними для скринінгу їх антимікробної активності.

За допомогою опосередкованих основам клік реакцій азидів з метиленактивними сполуками нами одержано три серії нових 1H-1,2,3-триазол-4-карбоксамідів: 1-арил-5-заміщений-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксаміди, 1-арил-5-аміно-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксаміди та [1,2,3]триазоло[1,5-a]хіназолін-3-карбоксаміди. Проведений скринінг їх антимікробної активності щодо первинних збудників: грампозитивні та грамнегативні штами бактерій *Escherichiacoli*, *Klebsiellapneumonia*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonasaeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, а також штама грибів *Cryptococcus neoformans var. grubii* та *Candida albicans*, відбірано сполуки, що виявляли помірну або хорошу активність та здійснено аналіз структура активність. Для п'яти найбільш активних сполук вивчали залежність доза-активність та їх цитотоксичність до кератиноцитів людини (клітинна лінія HaCaT).



СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ 5-ТІОФЕН-2-ІЛ-1Н-ТЕТРАЗОЛІВ НА ОСНОВІ 2-АМІНО-5-АРИЛТІОФЕН-2-КАРБОНІТРИЛІВ

Максим Шегедін, Оксана Барабаш, Марія Остап'юк, Юрій Остап'юк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів
e-mail: maksymshhedyn@gmail.com, y.ostapiuk@gmail.com*

Лікарські засоби на основі гетероциклічних сполук широко використовують у медичній практиці. Серед гетероциклічних сполук вагому нішу займають похідні тіофену, що пов'язано з біозостерністю тіофенового циклу до бензенового, а 5-заміщений тетразолний каркас є біозостерним до карбоксильної групи. Так тіофеновий та тетразолний цикли є фрагментом багатьох фармацевтичних препаратів (артикаїн, протіофат, оліцеридин, валсартан, цефотіам та інші) і біологічно активних сполук, дослідження яких тривають, а також знаходять застосування як оптичні матеріали та в органоелектроніці.

Раніше ми показали зручність синтезу 2-заміщених 5-арил-3-амінотіофенів на основі продуктів бромоарилування 2-хлороакрилонітрилу **Ошибка! Неизвестный аргумент ключа..** Такий підхід робить доступними, зокрема, нітрили 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонових кислот. Серед підходів до конструювання тетразолного циклу, виділяється [3+2]циклоприсєднання азидо-танітрильної груп, що дозволяє отримувати 5-заміщені 1Н-тетразоли. Використання в такій реакції 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонітрилів дозволило б отримувати похідні тіофенілтетразолів.

Нам вдалося реалізувати такий синтез. Взаємодією 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонітрилів з амоній азидом в середовищі ДМФА при нагріванні, в інертній атмосфері. Так ми отримали низку нових 2-(1Н-тетразол-5-іл) заміщених 5-арил-3-амінотіофенів з високими виходами, з широким спектром доступних арильних замісників в 5-положенні тіофенового циклу та перспективних для дослідження біологічної активності.

Також ми дослідили синтетичні можливості отриманих нами тіофенілтетразолів, які завдяки наявності аміногрупи та тетразолного циклу, можуть виступати як біфункційні реагенти для отримання тіофенвмісних полігетероциклічних сполук. Зокрема, ми показали можливість їх використання для синтезу заміщених 2-(5-*R*-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-5-арилтіофен-3-амінів.

[1] Sviatoslav Batsyts, Maksym Shehedyn, Evgeny Goreshnik, Mykola Obushak, Andreas Schmidt, and Yurii Ostapiuk 2-Bromo-2-chloro-3-arylpropanenitriles as C-3 Synthons for the Synthesis of Functionalized 3-Aminothiophenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 48, 7842.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦИКЛОКАРБОНАТІВ ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ АКРИЛАТІВ ТА ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

**Наталія Бусько, Володимир Грищенко, Антоніна Баранцова,
Наталія Гудзенко, Ярослава Кочетова**

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ-160. Харківське шосе, 48.
e-mail: natbusko@gmail.com*

Поєднання властивостей полімерів з епоксидними та уретановими групами дасть можливість створювати полімерні матеріали з поліпшеними адгезійними і пружнодеформаційними властивостями, що розширить сфери їх застосування. Тому метою роботи було дослідження закономірностей синтезу циклокарбонатів на основі кополімерів акрилату з вініловим мономером і вивчення їх властивостей.

Розроблено метод синтезу кополімерів гліцидилметакрилату та стиролу (КП ГМА/Ст) при різних мольних співвідношеннях мономерів ГМА/Ст = 1/10, 1/20 та 1/50. Синтез проводили методом термоініційованої радикальної полімеризації з використанням азо-біс-ізобутиронітрилу в якості ініціатору. В одержаних кополімерах методом потенціометричного титрування визначали кількість епоксидних груп: КП ГМА/Ст=1/10 – 8,96 % ЕГ, 1/20 – 4,42 % ЕГ, 1/50 – 4,32 % ЕГ. Проведено дослідження будови синтезованих кополімерів методом ІЧ-спектроскопії.

На основі кополімеру гліцидилметакрилату та стиролу одержаного при мольному співвідношенні 1/50 синтезовано епоксициклокарбонат (ЕЦК). Реакцію проводили в автоклаві за температури 120°C при пропусканні вуглекислого газу. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процес утворення циклокарбонатних груп в часі по зростанню смуги поглинань циклокарбонатних груп з максимумом 1802 см⁻¹ та смуг поглинань в області поглинань С-О-С груп. Кількість епоксидних (1,7 %) та циклокарбонатних (2,3 %) груп у синтезованому ЕЦК визначені методом потенціометричного титрування

Дослідження релаксаційних переходів в отриманих кополімерах та епоксициклокарбонату КП ГМА/Ст=1/50 методом диференційної скануючої калориметрії на калориметрі Q2000 ("TA Instruments", США) показало, що загальним для кривих теплоємності при першому прогріві є присутність ендотермічних піків плавлення у всіх зразках, що свідчить про наявність у них кристалічної фази. Після першого прогріву кристалічні фази порушуються і на термограмах другого прогріву всі зразки мають тільки аморфні релаксаційні переходи. У зразку ЕЦК ГМА/Ст=1/50 температура склування нижче ніж у кополімера.

Методом термогравіметрії (ТГ) досліджено термостабільність синтезованих кополімерів АГН/Ст та епоксициклокарбонату КП ГМА/Ст=1/50. Всі речовини, що було досліджено, характеризуються трьома стадіями втрати маси. Для всіх кополімерів ГМА/Ст та для ЕЦК початок втрати мас, тобто початковий розклад молекул, і максимальне значення першої стадії приблизно однакові. Для другої стадії, при якій втрачається найбільша кількість маси, найбільша T_{max2} для ЕЦК, тобто він починає розкладатися при вищій температурі ніж кополімери. Всі значення максимальної втрати маси вищі ніж 350 °С, що важливо для подальшого використання цих речовин.

Синтезований ЕЦК буде використаний в синтезі епоксиполіуретану.

2-ГІДРОКСИФЕНІЛЕНАМІНОКЕТОНИ В СИНТЕЗІ КОНДЕНСОВАНИХ ПІРАНОКУМАРИНІВ ТА 8-ХРОМОН-3-ІЛМЕТИЛ ЗАМІЩЕНИХ КУМАРИНІВ

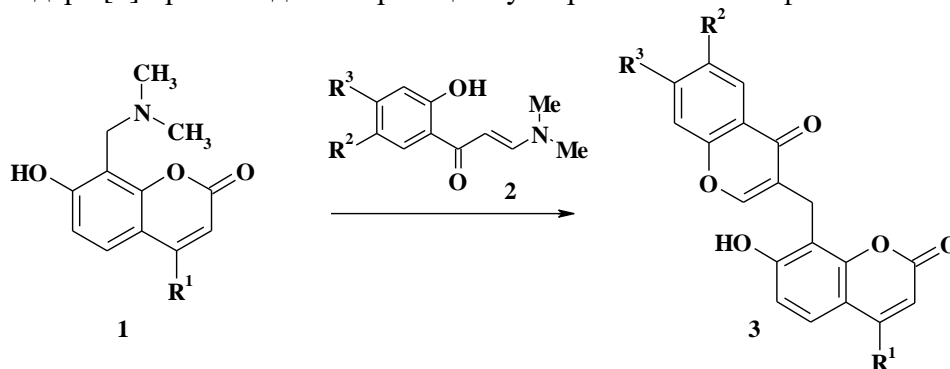
Наталія Мишко^{1,2}, Лілія Дронько², Галина Мруг¹, Михайло Фрасинюк¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАНУ,
вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна

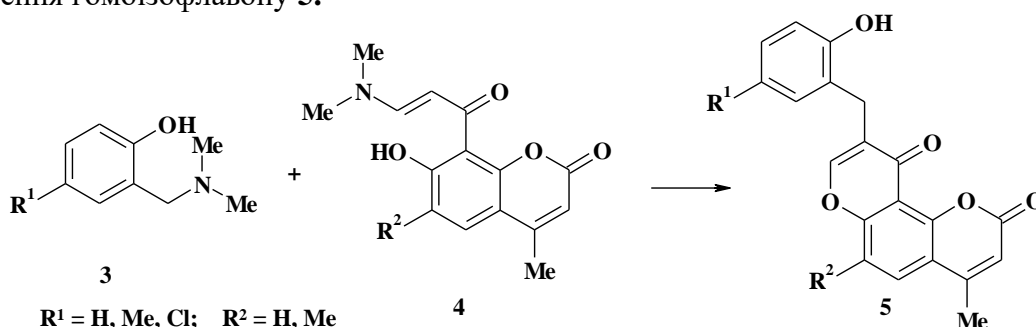
²Національний університет харчових технологій,
вул. Володимирська, 68, 01601, Київ, Україна
e-mail: nataliamyshko2802@gmail.com

Кумарини наразі є перспективними об'єктами медичної хімії, завдяки їх цінним фармакологічним властивостям та широким можливостям застосування в дизайні біологічно активних сполук. З огляду на це, нами досліджена можливість використання 3-(2-гідроксифеніл)енамінокетонів для синтезу конденсованих піранокумаринів та 8-хромон-3-ілметил заміщених кумаринів в умовах оберненої за електронними вимогами реакції Дільса-Альдера.

Показано, що при взаємодії 3-(2-гідроксифеніл)енамінокетонів **2** з основами Манніха 7-гідроксикумаринів **1** в умовах оберненої за електронними вимогами реакції Дільса-Альдера [1] протікає доміно-реакція з утворенням гомоізофлавонів **3**.



Досліджено взаємодію основ Манніха фенолів **3** з хроменопохідними 2-гідроксифеніленамінокетонів **4**. Показано, що результатом реакції Дільса-Альдера є утворення гомоізофлавону **5**.



Запропонований підхід дозволив синтезувати похідні 7-гідрокси-8-[(4-оксо-4*H*-хромен-3-іл)метил]-2*H*-хромен-2-ону **3** та 7-(2-гідроксибензил)-10-метил-2*H*,6*H*-пірано[3,2-*g*]хромен-2,6-діону **5**, будова яких була однозначно підтверджена 2D ЯМР-методами.

1. Mrug, G. P., et al., *J. Org. Chem.* **2019**,84, 7138-7147.

РОЗРОБКА ПІДХОДІВ ДО СИНТЕЗУ 2-(ПІРАЗОЛІЛМЕТИЛЕН)БЕНЗОФУРАН-3(2H)-ОНІВ

Андрій Мишко¹, Галина Мруг¹, Костянтин Кондратюк¹, Світлана Бондаренко²

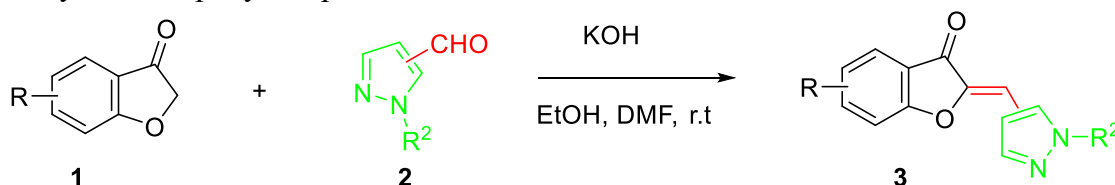
¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря, НАНУ, вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна

² Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, 01601, Київ, Україна

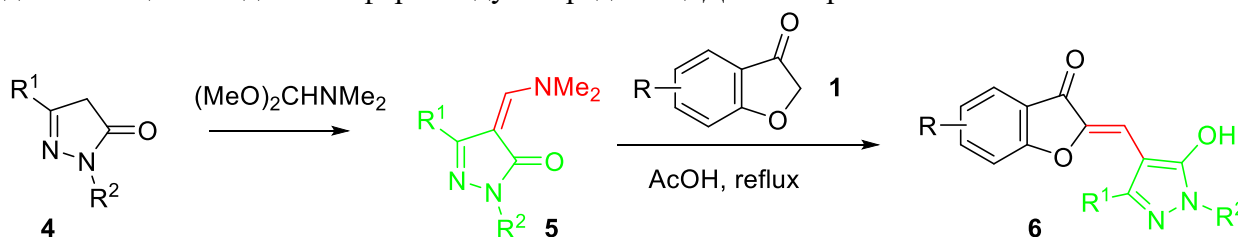
e-mail: mishkoandrew@gmail.com

Завдяки цінним фармакологічним властивостям ауронів та їх синтетичних аналогів, дослідження направлені на розробку ефективних методів їх синтезу та забезпечення структурної різноманітності є перспективним шляхом пошуку потенційних біологічно активних сполук. До того ж, заміна ароматичного кільця в молекулі ауруну на гетероцикл має важливе значення в дизайні лікарських засобів [1].

Цільові гетероаурони **3** були синтезовані конденсацією бензофуран-3(2H)-онів **1** з піразоліальдегідами **2** під дією різних реагентів як кислотної, так і основної природи. Найбільш придатними умовами конденсації виявилось використання 50%-вого водного розчину KOH й проведення реакції в суміші ДМФА-EtOH при кімнатній температурі. Використання суміші розчинників замість чистого спирту, який зазвичай використовують в таких умовах, забезпечує гомогенність реакційної суміші та підвищує вихід продуктів реакції.



Для синтезу 3(5)-гідрокси-4-піразолілметилбензофуранонів **6** даний метод виявився непридатним, оскільки 3(5)-гідрокси-4-формілпіразоли є важкодоступними [2]. Для синтезу сполук **6** нами запропонована конденсація бензофуранонів **1** із диметиламінометил-2,4-дигідропіразол-3-онами **5**, що містять замасковану карбонільну групу, які були отримані взаємодією 2,4-дигідропіразол-3-онів **4** з диметилацеталемдиметилформаміду в середовищі ДМФА при кип'ятінні



1. (a) Xie, Y., et al., *Sci. Rep.* **2019**, 9, 6439; (b) Bursavich, M. G., et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 2586-2590; (c) Nakano, H., et al., *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 5151-5164.

2. Janin, Yves L., et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 1763-1769.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ЧУТЛИВИХ ДО В'ЯЗКОСТІ СКВАРАЇНОВИХ БАРВНИКІВ

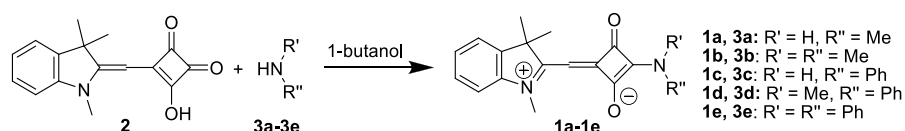
Ростислав Свояков, Ольга Колосова, Анатолій Татарець

ДНУ "НТК "Інститут монокристалів" НАН України
пр. Науки 60, Харків 61072, Україна;
e-mail: rostyslavsvoiyakov@gmail.com

В'язкість відіграє провідну роль у біологічних системах, таких як, наприклад, фосфоліпідні двошарові мембрани. Тому вивчення в'язкості є важливим завданням для медико-біологічних досліджень, а також клінічної діагностики. Останнім часом велика увага приділяється так званим флуоресцентним молекулярним ротаторам (ФМР), які демонструють залежність випромінювання флуоресценції від в'язкості середовища. Існує багато флуорофорів, квантовий вихід яких чутливий до в'язкості, але лише обмежена кількість серед них може бути використана в якості зондів в'язкості.

Метою цього дослідження є створення нових чутливих до в'язкості флуоресцентних барвників на основі похідних квадратної кислоти та з'ясування їх перспективності в якості зондів в'язкості.

Серію несиметричних сквараїнових барвників **1a-1e** було одержано при нагріванні 3-гідрокси-4-((1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)метил)циклобут-3-ен-1,2-діона (**2**) з відповідними первинними та вторинними амінами **3a-3e** в 1-бутанолі.



Отримані барвники поглинають світло в області 463–530 нм та флуоресціюють при 485–605 нм. Вплив структури флуорофору, зокрема замісників в аміногрупі R' і R'', на спектральні властивості отриманих сквараїнів **1a-1e** було досліджено у розчинниках різної полярності та в'язкості. В'язкість розчинника має значно суттєвіший вплив на квантові виходи барвників **1a-1e**, ніж полярність, а саме, зі збільшенням в'язкості вони зростають досягаючи максимальних значень 38–60% у гліцерині, найбільш в'язкому розчиннику серед тих, що були використані у дослідженні (Рис. 1). При вимірюванні спектрів флуоресценції сквараїнів **1a-1e** у присутності бичачого сироваткового альбуміну (BSA) також спостерігається збільшення квантових виходів отриманих комплексів барвників з протеїном, яке є більш значним у випадку сполук **1c, 1d** та **1e**, які містять фенільні замісники.

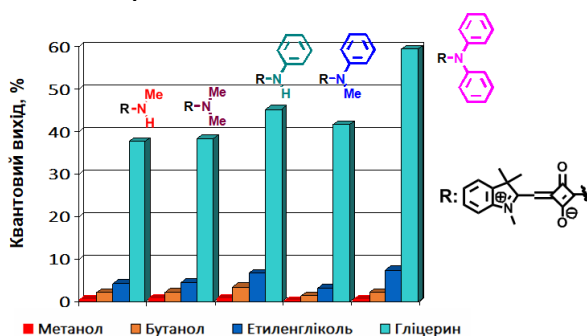


Рис. 1. Квантові виходи барвників **1a-1e** у спиртах з різною в'язкістю.

Таким чином, сквараїни **1a-1e** демонструють збільшення квантових виходів в 55–210 раз при переході від метанолу до гліцерину, а також чутливість до присутності протеїнів, що робить їх перспективними для випробування в якості чутливих до в'язкості зондів в медико-біологічних дослідженнях.

Робота виконана за підтримки НАН України, проєкт №0121U108887.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ПРОТОЛІТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

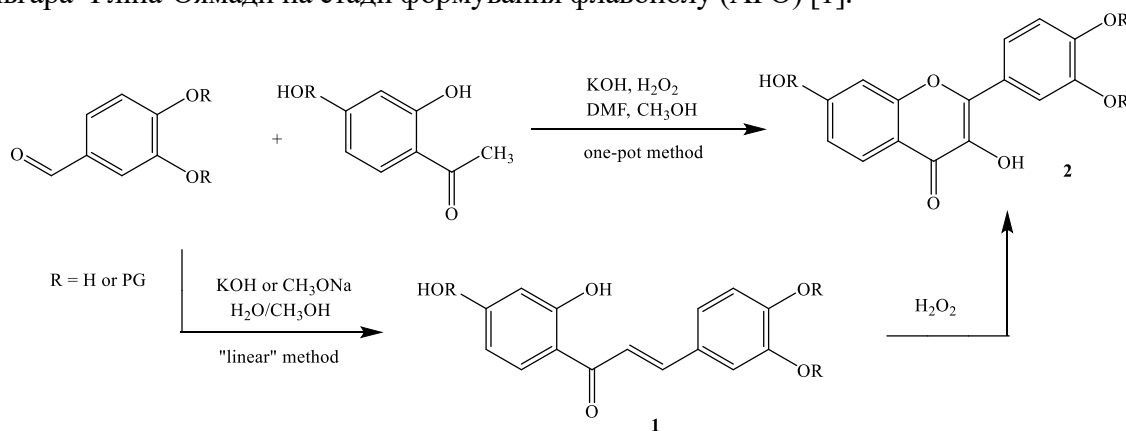
Гладков Є.С., Демидов О.О., Манвелян А.А., Рошаль О.Д.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
НДІ хімії та хімічний факультет,
e-mail: eugenekladkov@gmail.com

Флавоноїди є відомими природними речовинами – вторинними метаболітами рослин та грибів. Ці сполуки мають значні антиоксидантні, канцеростатичні, протизапальні та Р-вітамінні властивості, завдяки чому знаходять широке використання у медицині. Крім того, деякі флавоноїди є металохромами та металофлуорохромами, тому їх достатньо часто використовують в аналітичній хімії в якості індикаторів на іони металів у неводних розчинах та у змішаних середовищах. Відомо, що в залежності від рН розчинів аналітичні сигнали флавоноїдів, а саме зсув смуг поглинання та випромінювання у електронних спектрах, а також інтенсивність флуоресценції їх металокомплексів, суттєво змінюються. Однак взаємовплив рівноваг між протолітичними формами флавонолів і їх комплексоутворенням досі суттєво не вивчалися.

В даній роботі описано синтез модельних сполук для дослідження вищезгаданих взаємодій та результати експериментів щодо комплексоутворення іонів Mg^{2+} в нейтральній та аніонній формах полігідроксифлавонолів.

Для синтезу цільових флавонолів може бути використана як лінійна стратегія синтезу з виділенням та очисткою проміжного ненасиченого кетону (1), так і багатокомпонентна одно-реакторна стратегія (2) в обох випадках з використанням реакції Альгара-Фліна-Оямади на стадії формування флавонолу (AFO) [1].



В синтезі флавонолів нами було використано захист гідроксильних груп (PG) вихідних реагентів бензильними фрагментами (Вп-захист). Видалення захисних Вп-груп на останній стадії синтезу здійснювали відновленням бензилзаміщених флавонолів воднем.

Аналіз взаємовпливу комплексоутворіння та протолітичних рівноваг показав, що в залежності від рН та концентрації іонів металів флавоноли можуть змінювати центри комплексоутворення, що суттєво впливає на спектральні властивості кінцевих комплексів. Були отримані константи комплексоутворення та спектральні характеристики комплексів Mg^{2+} з деякими 3,3',4'-тригідрокси- і 3,7,3',4'-тетрагідроксифлавонами та частково бензильованими модельними сполуками на їх основі.

[1] Serdiuk I.E., Roshal A.D., RSC Adv, 2015, 5, P. 102091-102203.

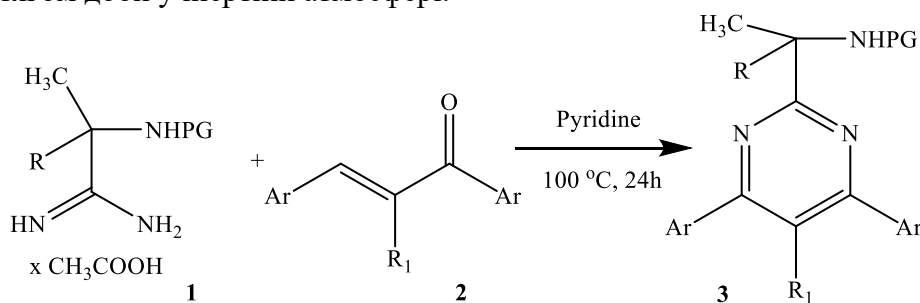
ВИКОРИСТАННЯ α -АМІНОАМІДИНІВ У СИНТЕЗІ НОВИХ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНІВ

Сніжко А.Д., Стоянова В.С., Оніпко О.О., Гладков Є.С., Рошаль О.Д.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, НДІ хімії та хімічний факультет, пл. Свободи 4,
Enamine Ltd., Україна, Київ, вул. Червоноткацька 67
e-mail: arseniysnigko@ukr.net

Сполуки, що є похідними піримідину, досить широко розповсюджені у природі та входять до складу таких важливих для живих організмів речовин, як нуклеїнові кислоти. Крім того, велика кількість структурно подібних сполук використовується у медичній практиці в якості антимікробних агентів, серед яких найбільш відомими є похідні сульфаниламідів (сульфадіазин, стрептоцид, альбуцид та інші). Пошук нових сполук, похідних піримідину, що містять замісник – сульфо-групу, на теперішній час є дуже актуальним і викликає інтерес спеціалістів з царини фармацевтичної та медичної хімії.

Нами був здійснений синтез нових похідних піримідину **3**, що містять сульфо-групу. В якості вихідних сполук нами було обрано похідні α -аміноамідину **1** [1] з захисними мезильною або Вос-групами (PG). У якості ненасичених кетонів **2** були використані як арилзаміщені, так і метилсульфопохідні сполуки [2]. Синтез було здійснено нагріванням еквімолярної кількості вихідних сполук у розчиннику – піридині при 100°C протягом доби у інертній атмосфері.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_1 = \text{H}, \text{SO}_2\text{CH}_3$; $\text{PG} = \text{Boc}, \text{SO}_2\text{CH}_3$;
 $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

Подальша модифікація та розширення ряду нових похідних піримідину були здійснені шляхом видалення захисних груп. Структура отриманих цільових сполук **3** була встановлена за допомогою ^1H та ^{13}C NMR спектроскопії та мас-спектрометрії. Контроль чистоти отриманих сполук здійснювався за допомогою TLC та HPLC та спектральними методами.

Отримані сполуки можуть бути використані в подальшому для скринінгу різноманітних видів біологічної активності сульфопіримідинів.

[1] Oleksii O. Kolomoitsev, Eugene S. Gladkov and etc. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* – 2020. -56(10). - P.1329-1334.

[2] Eugene S. Gladkov, Sergey M. Desenko, and etc. *J. Heterocyclic Chem* – 2013. – P. E189-E192.

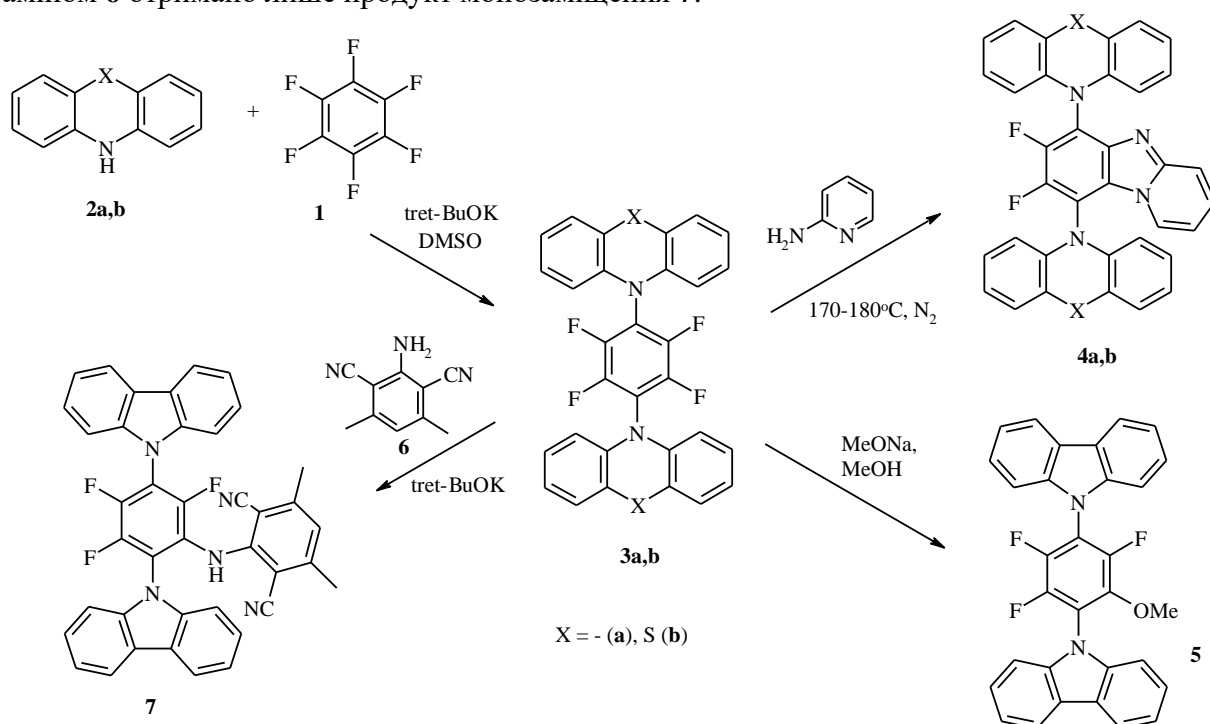
ГЕКСАФТОРОБЕНЗЕН ЯК ЗРУЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗУ СПРЯЖЕНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ

Ірина Кушка, Христина Піткович, Сергій Бутенко, Мирослава Аксьонова,
Віталій Кальмук, Роман Литвин, Микола Обушак

Кафедра органічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: roman.lytvyn@lnu.edu.ua

Спряжені карбо- та гетероциклічні системи широко застосовують у конструюванні новітніх оптоелектронних пристроїв, у медицині та біохімії: для фотодинамічної терапії при лікуванні раку чи візуалізації живих клітин. Прогрес у цих галузях істотно залежить від розвитку препаративно зручних методів синтезу ключових структурних блоків та кінцевих сполук. Зазвичай синтетичний підхід до отримання таких сполук включає стадії крос-сполучення, каталізовані комплексами перехідних металів. Ми ж розробили зручний метод синтезу спряжених гетероциклічних систем, який ґрунтується на послідовній заміні атомів фтору у гексафторобензені **1** нуклеофільними реагентами і не потребує застосування метало-каталізу.

Реакцією гексафторобензену **1** з *in situ* генерованими аніонами карбазолу **2a** чи фенотіазину **2b** в інертній атмосфері отримано дизаміщені кон'югати **3a,b**. При взаємодії сполук **3a,b** зі значним надлишком 2-амінопіридину у розплаві відбувається циклізація з утворенням піридо[1,2-*a*]бензімідазолів **4a,b** з хорошими виходами. Сполука **3a** реагує з метоксидом натрію у метиловому спирті з утворенням виключно продукту монозаміщення **5**. Навіть при довготривалому кип'ятінні (>10 діб) **3a** з надлишком MeONa реакція заміщення далі не відбувається. Аналогічним чином, при взаємодії **3a** з аміном **6** отримано лише продукт монозаміщення **7**.



Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.01/0166).

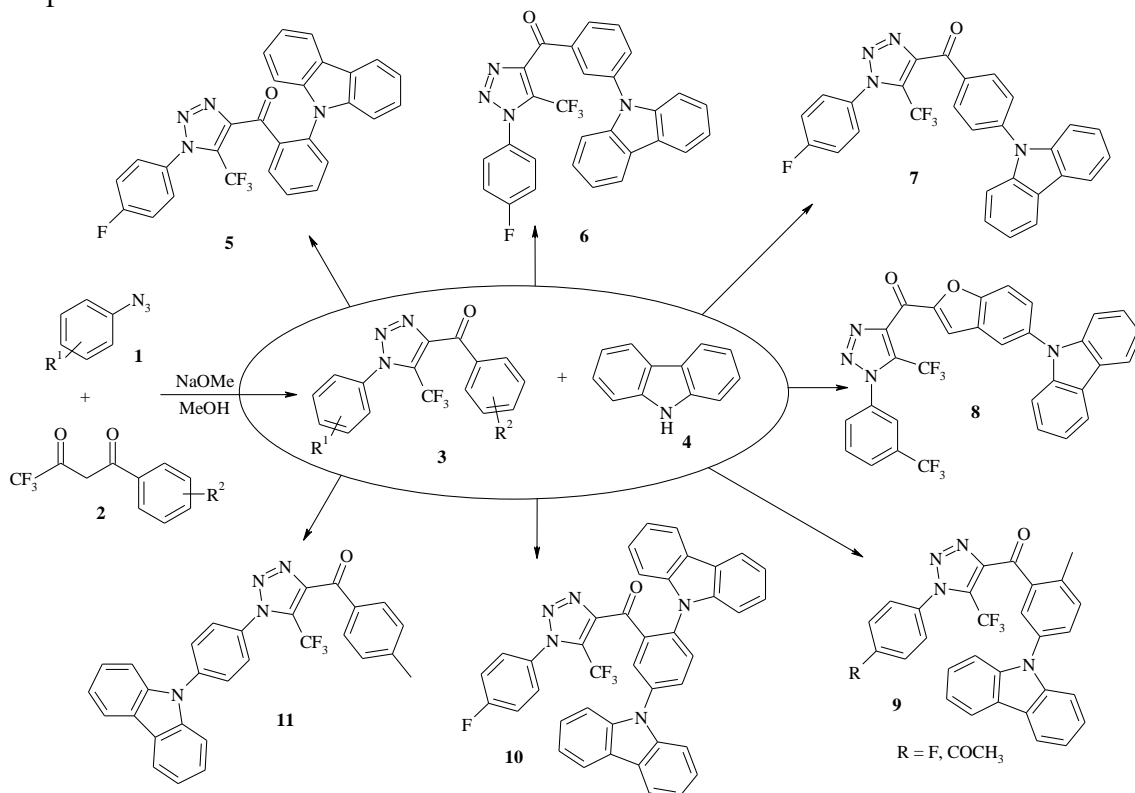
МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН ТА ДОСЛІДЖЕННЯ 5-ТРИФТОРОМЕТИЛ-4-БЕНЗОЇЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛІВ, ДЕКОРОВаниХ ФРАГМЕНТАМИ КАРБАЗОЛУ

^{1,2}Станіцька М.О., ¹Походило Н.Т., ²Керуцкієнє Р., ¹Бутенко С.О., ¹Литвин Р.З.,
²Гражулевічус Ю.В., ¹Обушак М.Д.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

²Kaunas University of Technology, Radvilenu Pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania
e-mail: roman.lytvyn@lnu.edu.ua

Ефективна розробка нових матеріалів-емітерів для органічних світловипромінюючих діодів (OLED) тісно пов'язана з розумінням залежності будова – властивості. Зручними об'єктами для вивчення таких закономірностей є 1,2,3-триазили як білдінг-блоки для конструювання матеріалів, що зумовлено широкими синтетичними можливостями їхньої структурної модифікації. З цією метою ми одержали низку бромо/йодовмісних триазолів **3** реакціями арилазидів **1** з 1,3-дикетонами **2**. З'ясували, що сполуки **3** взаємодіють з карбазолом **4** в умовах реакції Ульмана, що дало змогу одержати донор-акцепторні кон'югати **5–11**, в яких донорні фрагменти карбазолу поєднані з акцепторними фрагментами 1-арил-4-бензоїл-5-трифторометил-1,2,3-триазолу практично у всіх можливих варіаціях: через *o*-, *m*-, *p*-позиції бензофенонового фрагменту (**5–7**), через бензофурановий π -лінкер (**8**), введенням у структуру **6** метильної групи для забезпечення ригідності структури **9**, введенням двох донорних фрагментів (**10**), через *p*-положення N-фенільного замісника (**11**). Для синтезованих сполук **5–11** досліджено фотофізичні властивості.



Робота підтримана Міністерством освіти і науки України та науково-дослідницькою радою Литви у рамках двостороннього проекту.

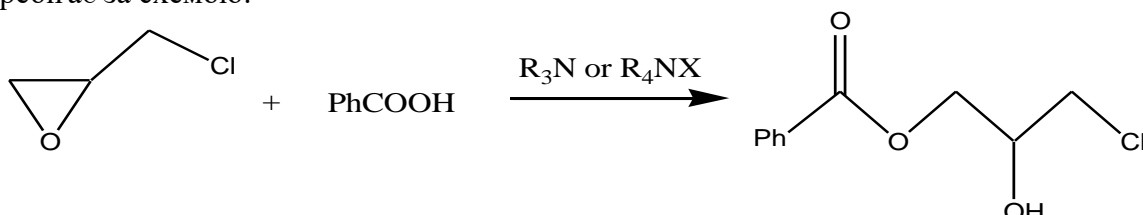
ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРА ТА ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА НА ШВИДКІСТЬ АЦИДОЛІЗУ ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ

Євгенія Бахалова, Олександр Казаков, Юлія Вакулюк, Олена Швед

*Кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії, Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21000 Вінниця, Україна
e-mail: je.bahalova@donnu.edu.ua*

Взаємодія оксиранів з протонодонорними реагентами (спирти, феноли, карбонові кислоти) в присутності основ знаходиться в основі синтезу полімерних композицій для клеїв, герметиків, пластифікаторів, ряду лікарських препаратів. Однією з найбільш цікавих в практиці органічного синтезу є реакція хлорметилоксирану (епіхлоргідрин, ЕХГ) з карбовоними кислотами, зокрема ароматичними кислотами, які надають композитам більш високу термо-, теплостійкість. Дослідження закономірностей нуклеофільного розкриття оксиранового циклу протонодонорами є важливим не лише для оптимізації промислових процесів, але й для прогнозування поведінки споріднених сполук. Ефективними каталізаторами даної реакції є третинні аміни і галогенідтетраалкіламонію (сполуки молекулярної та іонної будови, відповідно):

Метою роботи є дослідження впливу природи каталізатору - (третинний амін / галогенідтетраалкіламонію)- на реакційну здатність бензойної кислоти при взаємодії з хлорметилоксираном в розчинниках ЕХГ та ЕХГ: тетрагідрофуран (ТГФ). Реакція перебігає за схемою:



Об'єктами дослідження обрано бензойну кислоту (0,200÷0,300 моль/л) та хлорметилоксиран, який виступає в якості субстрата та розчинника одночасно. Значний надлишок ЕХГ зменшує кількість бічних процесів. У якості каталізаторів обрано N,N-диметиланілін – нуклеофіл молекулярної будови – та хлорид і йодид тетрабутиламонію – нуклеофіл іонної будови. Кінетичні закономірності реакції досліджено при варіюванні концентрації каталізаторів в межах 0,00125÷0,0050 моль/л. Дослідження проведено при температурі 60°C. У якості розчинника обрано ЕХГ ($\epsilon=22,6$) та його суміш з ТГФ у об'ємному співвідношенні 7:3 ($\epsilon=18,08$). Контроль за перебігом реакції здійснювали шляхом вимірювання зміни концентрації бензойної кислоти методом потенціометричного кислотно-лужного титрування. Обробка експериментальних даних проводилась за відомими кінетичними формулами із застосуванням методу кореляційного аналізу.

За результатами досліджень встановлено нульовий порядок реакції за бензойною кислотою та перший за каталізаторами у розчинниках різної полярності. Знайдено константи швидкості некаталітичної та каталітичної стадій реакції. Встановлено, що каталітична активність зменшується в ряду: Bu₄NI > Bu₄NCl > N,N-диметиланілін. Зменшення полярності розчинника сприяє підвищенню каталітичної активності каталізаторів іонної будови та знижує її у каталізаторів молекулярної будови.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 1,4-ДИГІДРОПІРИМІДО[1,2-*a*]БЕНЗІМІДАЗОЛІВ З АРИЛФУРАНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

¹Володимир Мотовильський, ³Ігор Максимович, ²Василь Соловійов,
¹Роман Литвин, ¹Юрій Горак, ²Олександр Мотовильський, ¹Микола Обушак

¹Кафедра органічної хімії,

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

²Рівненський НДЕКЦ МВС, вул. Гагаріна, 39, 33003 Рівне, Україна,

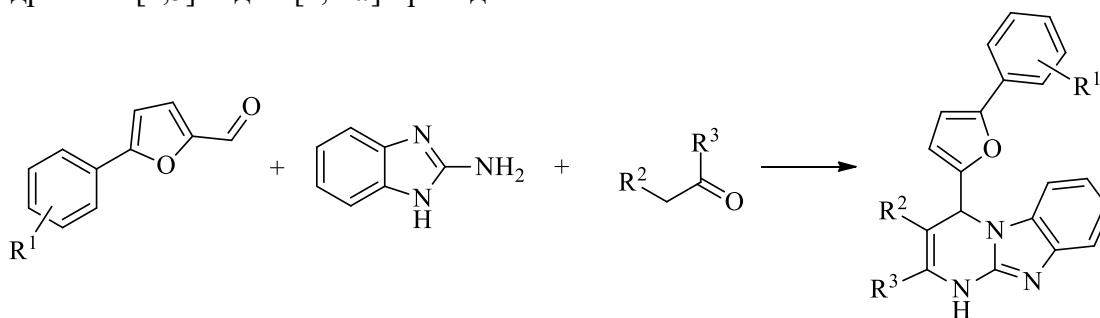
³Львівський НДЕКЦ МВС, вул. Конюшинна, 24, 79040 Львів, Україна
e-mail: yuriy.horak@lnu.edu.ua

Заміщені піримідо[1,2-*a*]бензімідазоли виявляють доволі широкий спектр фармакологічних властивостей. Серед них, зокрема, відомі антиастматичні, антиаритмічні, протипухлинні, бактерицидні препарати, а також знайдені флуоресцентні матеріали.

Біологічну активність виявляють і чимало похідних арилфуранового ряду, а деякі з них вже довгий час використовують як лікарські засоби. Одними з поширених реагентів для введення арилфуранового фрагменту у структуру гетероциклічних сполук є 5-арилфуран-2-карбальдегіди. Вони взаємодіють з амінами, метиленактивними та дикарбонільними сполуками, вступають у реакції гетероциклізацій, що робить їх зручними реагентами для конструювання гетероциклів із цим фрагментом.

З метою поєднання згаданих структурних каркасів ми досліджували можливості конструювання піримідо[1,2-*a*]бензімідазолів з арилфурановим фрагментом. Для цього використовували мультикомпонентні реакції, які, як відомо, є потужним інструментом синтезу широкого спектру корисних сполук, зокрема для фармацевтичної галузі. Успішне застосування таких реакцій дозволяє економити ресурси та зменшує навантаження на довкілля.

Ми дослідили можливість реалізації трикомпонентної циклізації 2-амінобензімідазолу з 5-арилфуран-2-карбальдегідами і 1,3-дикарбонільними сполуками (ацетилацетон, ацетооцтовий чи бензоїлоцтовий естери). Знайдено умови, у яких така циклізація відбувається з утворенням заміщених 4-(5-арилфуран-2-іл)-1,4-дигідробензо[4,5]імідазо[1,2-*a*]піримідинів:



R¹ = 4-CH₃, 2-Cl, 4-Cl, 4-Br, 2,4-Cl₂, 2,5-Cl₂;

R² = COCH₃, COOEt;

R³ = CH₃, Ph.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.01/0166).

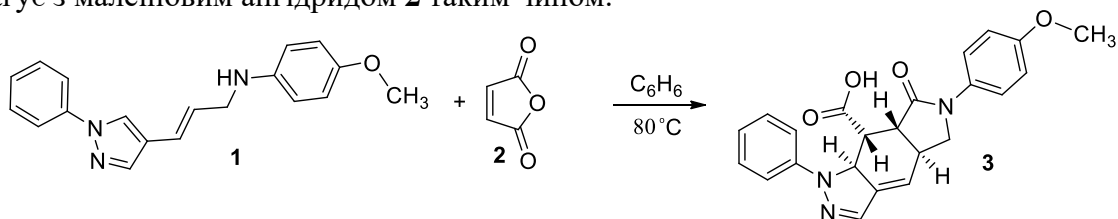
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ПІРАЗОЛОПРОПЕНІЛАМІНІВ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

¹Євген-Олег Лаба, ²Василь Кінжибало, ¹Роман Литвин,
¹Юрій Горак, ¹Микола Обушак

¹Кафедра органічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут низьких температур і структурних досліджень, ПАН,
вул. Окулярна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща
e-mail: yuriy.horak@lnu.edu.ua

Внутрішньомолекулярна реакція Дільса-Альдера (IMDA) – важливий, потужний та часто затребуваний інструмент для синтезу конденсованих систем, алкалоїдів, та інших природних і біологічно активних сполук. Деякі із цих процесів можуть відбуватися як тандемні процеси, що включають формування дієнового чи дієнофільного фрагментів. Загалом, інтерес хіміків до тандемних та доміно-реакцій пов'язаний з тим, що у цьому випадку вдається отримувати складні сполуки з відносно простих однією процедурою. Крім того, такі реакції добре вписуються у концепцію зеленої хімії, оскільки зменшується кількість використаних реагентів, розчинників, а також відходів у порівнянні зі звичайним постадійним синтезом. У тандемній реакції з малеїновим ангідридом ми дослідили піразолоаліламіни **1** і **4**. З'ясовано, що сполука **1** реагує з малеїновим ангідридом **2** таким чином:



При кип'ятінні реагентів у бензолі відбувається N-ацилювання малеїновим ангідридом і далі, у тих же умовах – IMDA-реакція, де дієноюю системою виступають екзо- та ендочиклічний подвійні зв'язки, і утворюється сполука **3**, що підтверджено даними РСА (рис.)

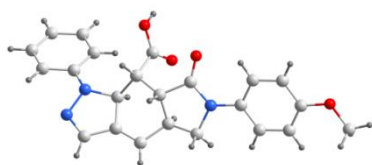
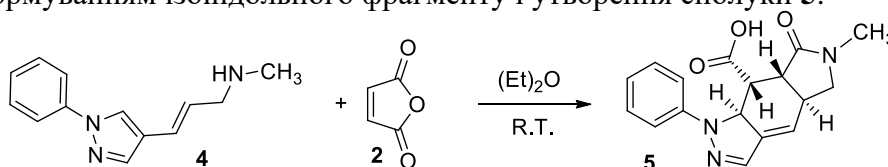


Рис. Молекулярна структура (4a*S*,7a*R*,8*R*,8a*S*)-6-(4-метоксифеніл)-7-оксо-1-феніл-1,4a,5,6,7,7a,8,8a-октагідропіроло[3,4-*f*]індазоло-8-карбонової кислоти **3**.

Виявилось, що вона люмінесціює як в твердому стані, так і у розчині при опроміненні ультрафіолетом. У таких же умовах при взаємодії аміну **4** з малеїновим ангідридом **2** відбувається полімеризація реакційної суміші і виділити продукт реакції не вдалось. Натомість у м'якших умовах відбувається тандемна реакція ацилювання – IMDA з формуванням ізоіндольного фрагменту і утворення сполуки **5**:



Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.01/0166).

**PROTON TAUTOMERISM AND STEREOISOMERISM OF TWO
5-YLIDENE-4-PHENYLAMINO-1,3-THIAZOL-2(5*H*)-ONES. X-RAY CRYSTAL
STRUCTURE AND ¹H AND ¹³C NMR STUDIES IN SOLID STATE
AND IN SOLUTION**

Andrii Pyrih,¹ Mariusz Jaskolski,^{1,2} Roman Lesyk,³ and Andrzej K. Gzella⁴

¹*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznanskiego 8, 61-614 Poznań, Poland*

²*Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy
of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland*

³*Department of Pharmaceutical, Organic and Bioorganic Chemistry, Danylo Halytsky Lviv
National Medical University, Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraine*

⁴*Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań, Poland*

This work is part of a project focused on proton tautomerism of 2-amino-4- and 4-amino-2-thiazolinones, a group of compounds with a wide spectrum of pharmacological activity. Here we present the results for two compounds, namely 5-dimethylaminomethylene-4-phenylamino-1,3-thiazol-2(5*H*)-one (**1**) and methyl(4-phenylamino-2-oxo-1,3-thiazolin-5-ylidene)acetate (**2**), describing their tautomeric forms and stereoisomerism in the solid and liquid phases, where both compounds could exist, at least theoretically, as three tautomeric forms (Fig. 1, a).

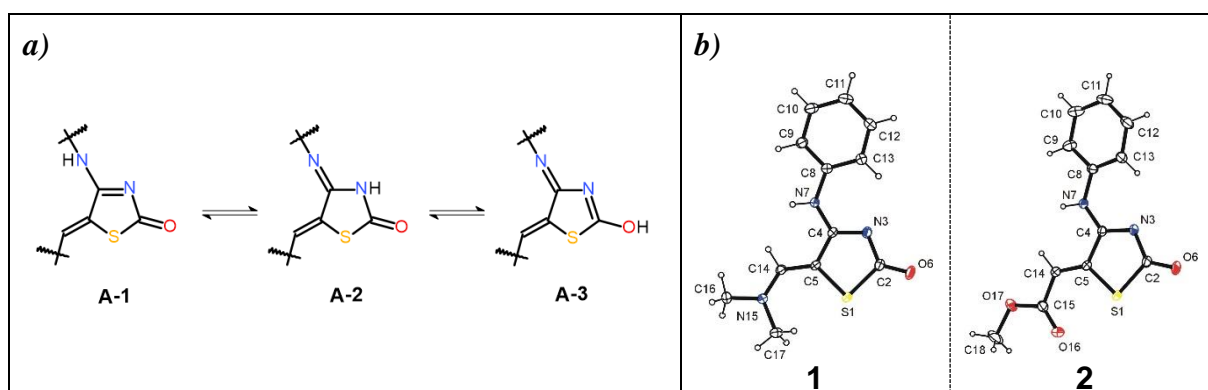


Figure 1. (a) Possible tautomeric forms of 5-ene-4-amino-1,3-thiazol-2(5*H*)-ones and (b) ORTEP plots of **1** and **2**

For the solid state we applied the method of single-crystal X-ray diffraction, and for the liquid phase (DMSO) - ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The analysis has revealed the presence of just one tautomeric form for both compounds in solid and liquid state, namely the amino form (Fig. 1, b). The ylidene group at position 5 adopts *cis* configuration, whereas the phenylamino moiety at C-3 is in synperiplanar conformation, promoting the intramolecular interaction C13–H13⋯N3. The torsion angle N3–C4–N7–C8 for compounds (**1**)/(**2**) is 0.3(3)/-1.0(3)°. Different electronic effects of the dimethylaminomethylene (**1**) and methoxycarbonylmethylene (**2**) substituents result in difference of proton shielding at the N7 position (¹H NMR (**1**)/(**2**)δ =9.50/10.93 ppm).

The work was supported by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

POLYMORPHISM OF ETHYL 2-AMINO-6-ETHYL-2'-OXO-1',2',6-TRIHYDROSPIRO[INDOLE-3',4-PYRANO[3,2-*c*][2,1]BENZOTHAZINE]-3-CARBOXYLATE 5,5-DIOXIDE

**Ewa Wieczorek-Dziurla,¹ Leonid A. Shemchuk,² Dmitry A. Lega,²
Valentine P. Chernykh,² Andrzej K. Gzella¹**

¹*Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

²*National University of Pharmacy, 53 Pushkinska St., Kharkiv 61002, Ukraine
e-mail: orgchem@nuph.edu.ua, akgzella@ump.edu.pl*

Polysubstituted 2-amino-4*H*-pyrans and their fused derivatives have received considerable attention over the past years because of their diverse biological properties and therapeutic application. They constitute a structural core of many biologically interesting compounds which possess various pharmacological activities such as anti-inflammatory, positive modulatory of α -amino-3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazolepropionic acid receptors (AMPA receptors) for the treatment of neurodegenerative conditions and schizophrenia, inhibitory of insulin-regulated aminopeptidase, antioxidant, antiretroviral, antitumor.

For newly synthesized compound **1** belonging to 2-amino-2'-oxo-1'2'-dihydrospiro[indole-3',4-pyrans] X-ray crystal structure analysis was performed in order to obtain its spatial structure. Surprisingly, as a result of crystallization of **1** from ethanol and DMF crystals of two different polymorphs (**1-I**: pillar shape; **1-II**: lath shape) were obtained. Crystals of polymorph **1-I** belonged to triclinic system and centrosymmetric space group *P*-1, while crystals of **1-II** belonged to monoclinic system and centrosymmetric space group *P*2₁/*c*. ORTEP views of the molecular spatial structures and crystal packing in the unit cells of **1-I** and **1-II** are presented in Fig. 1, a and b.

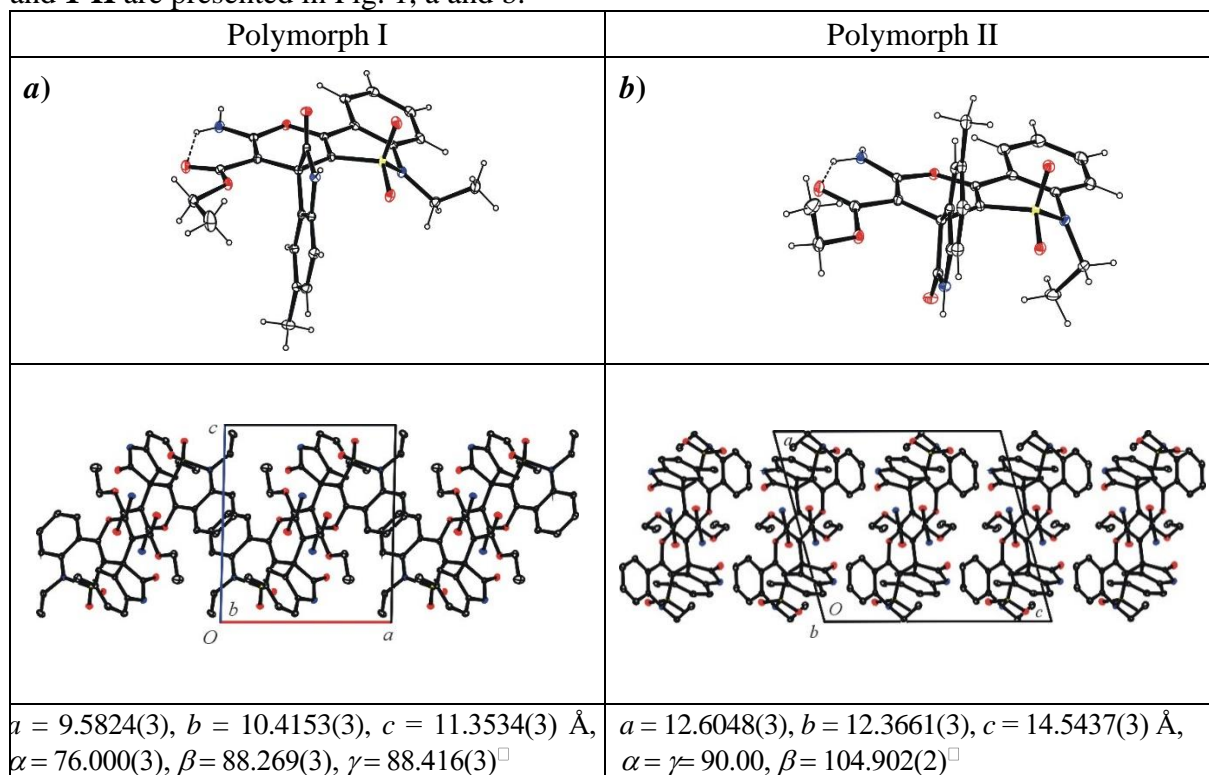


Figure 1. Crystals obtained from (a) ethanol and (b) DMF.

**X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF TRIETHYLAMMONIUM 3-[(R,Ar,Het)
(1-ETHYL-4-HYDROXY-2,2-DIOXIDO-1H-2,1-BENZOTHIAZIN-3-YL)
METHYL]-1-ETHYL-1H-2,1-BENZOTHIAZIN-5-OLATE AND 3-((4-HYDROXY-
2,2-DIOXIDOBENZO[e][1,2]OXATHIIN-3-YL)(R,Ar,Het)METHYL)
BENZO[e][1,2]OXATHIIN-4-OLATE 2,2-DIOXIDES**

Ewa Wieczorek-Dziurla,¹ Leonid A. Shemchuk,² Dmitry A. Lega,² Andrzej Gzella¹

¹*Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences,
6 Grunwaldzka St., Poznań 60-780, Poland; e-mail: akgzella@ump.edu.pl*

²*National University of Pharmacy, 53 Pushkinska St., Kharkiv 61002, Ukraine;
e-mail: leonid.shemchuk@gmail.com*

Stable triethylammonium salts of 3-[(4-hydroxy-1-ethyl-2,2-dioxido-1H-2,1-benzothiazin-3-yl)(aryl)methyl]-1-ethyl-1H-2,1-benzothiazin-5-olate 2,2-dioxides and 3-((4-hydroxy-2,2-dioxidobenzo[e][1,2]oxathiin-3-yl)(aryl)methyl)benzo[e][1,2]oxathiin-4-olate 2,2-dioxides have been appeared to be a new result of interaction between benzaldehydes, ethyl cyanoacetate and sulfoketones, namely 1-ethyl-1H-benzo[c][1,2]thiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide/benzo[e][1,2]oxathiin-4(3H)-one 2,2-dioxide, respectively. Subsequently, we have found the way of their purposeful synthesis by interaction of abovementioned sulfoketones with aldehydes in the presence of triethylamine. Thus, a series of corresponding (het)arylmethyl derivatives was obtained. The present study was focused on the elucidation of the mutual arrangement of cation and anion molecules of triethylammonium salts of 3-[(R,Ar,Het)(1-ethyl-4-hydroxy-2,2-dioxido-1H-2,1-benzothiazin-3-yl)methyl]-1-ethyl-1H-2,1-benzothiazin-4-olate and 3-((4-hydroxy-2,2-dioxidobenzo[e][1,2]oxathiin-3-yl)(R,Ar,Het)methyl)benzo[e][1,2]oxathiin-4-olate 2,2-dioxides in the crystalline phase.

The performed structural studies reveal that in the crystalline state cation and anion of triethylammonium 3-[(R,Ar,Het)(1-ethyl-4-hydroxy-2,2-dioxido-1H-2,1-benzothiazin-3-yl)methyl]-1-ethyl-1H-2,1-benzothiazin-4-olate 2,2-dioxide salt crystals¹ are connected by hydrogen bonds of the N–H···O type with ammonium nitrogen atom and oxygen atom belonging to one of two sulfonyl groups (Fig. 1, a). In the case of triethylammonium 3-((4-hydroxy-2,2-dioxidobenzo[e][1,2]oxathiin-3-yl)(R,Ar,Het)methyl)benzo[e][1,2]oxathiin-4-olate 2,2-dioxide salt crystals² the opposite arrangement is observed. The cation and anion pair is connected by N–H···O hydrogen bond with ammonium nitrogen atom and the oxygen atom of alkoxide group (Fig. 1, b). The formation of two alternative hydrogen bonds is supported by the resonance effect in the group of atoms depicted in Fig. 1, a.

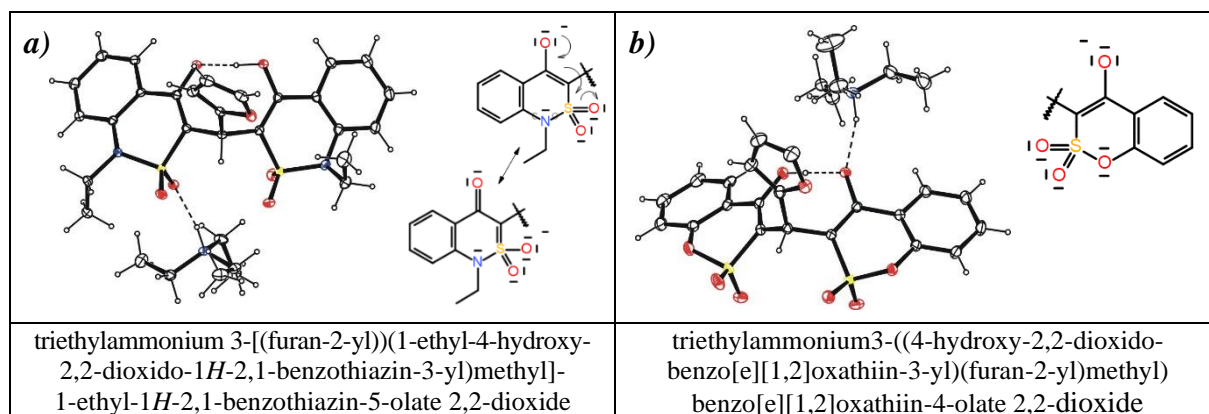


Figure 1. ORTEP view of two exemplary salts.

¹ R = isobutyl; Ar = phenyl, p-chlorophenyl, p-nitrophenyl; Het = furan-2-yl, thiol-2-yl

² R = isopropyl; Ar = m-chlorophenyl, p-dimethylaminophenyl, p-methoxyphenyl; Het = furan-2-yl

ВПЛИВ НОРМИ ВНЕСЕННЯ ДРІЖДЖІВ НА ВМІСТ ВИЩИХ СПИРТІВ В ПИВІ Любов Полюжин, Руслана Косів

*Кафедра технології органічних продуктів,
Національного університету «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна
e-mail: liubov.i.poliuzhyn@lpnu.ua*

Як відомо підвищення норми внесення дріжджів є одним з найпростіших способів інтенсифікації головного бродіння пива. В даний час все частіше використовують технологію високогустинного пивоваріння для зменшення витрат на виробництво. Проте підвищена концентрація початкового сусла спричиняє негативні умови для розвитку дріжджової клітини, а саме відбувається так званий «етанольний» та «осмотичний» стрес. Одним з способів вирішення даної проблеми є підвищена норма витрати дріжджів, проте не відомо, як це буде впливати на утворення побічних продуктів бродіння. Більшість вищих спиртів приблизно 80% утворюється під час головного бродіння. А під час доброджування концентрація збільшується незначно. Основними факторами, які впливають на утворення вищих спиртів є: підвищення температури бродіння, зниження концентрації амінокислот в суслі, інтенсивна аерація та внесення дріжджів при низькій температурі, збільшення концентрації сусла. Однак при внесенні підвищеної норми дріжджів можливе зменшення накопичення вищих спиртів.

Метою дослідження є визначення впливу норми внесення засівних дріжджів на вміст вищих спиртів в пиві. Початкова концентрація дріжджів становила 15, 22,5 та 30 млн. клітин на 1 см³ сусла. Головне бродіння проводили протягом 5,7 та 9 діб при температурі 12°C. Вміст вищих спиртів визначали в дистилатах пива за допомогою капілярної газової хроматографії.

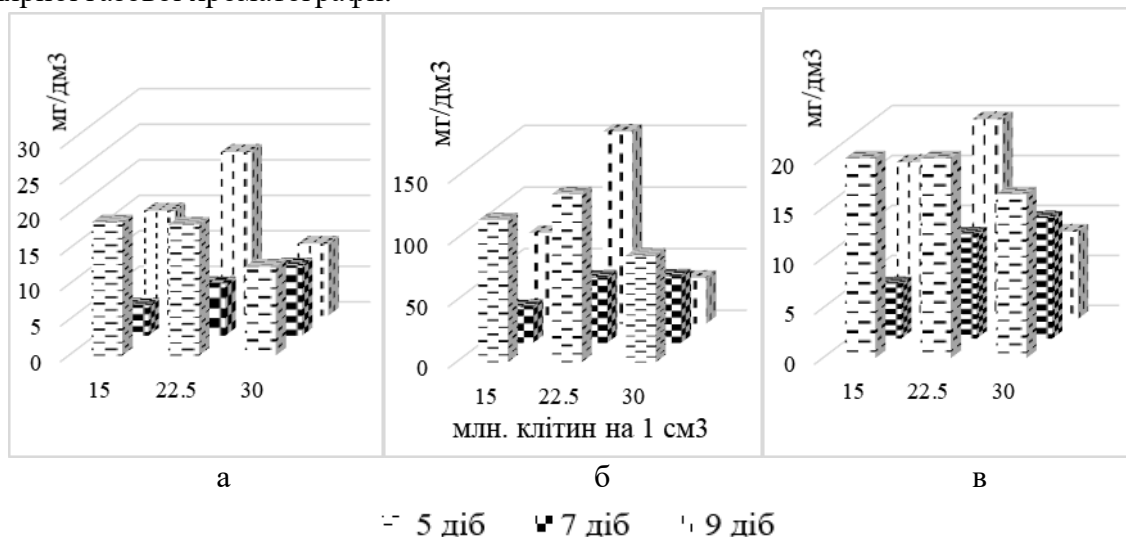


Рис. а- пропіловий, б – ізоаміловий, в – ізобутиловий

В процесі експерименту було з'ясовано, що при збільшенні норми внесення дріжджів та тривалості головного бродіння вміст вищих спиртів зменшується (рис.). При тривалості бродіння 7 діб оптимальним є внесення дріжджів в кількості 22,5-30 млн. клітин на 1 см³ сусла для нагромадження вищих спиртів в достатній кількості для отримання пива з найкращим смако-ароматичним профілем.

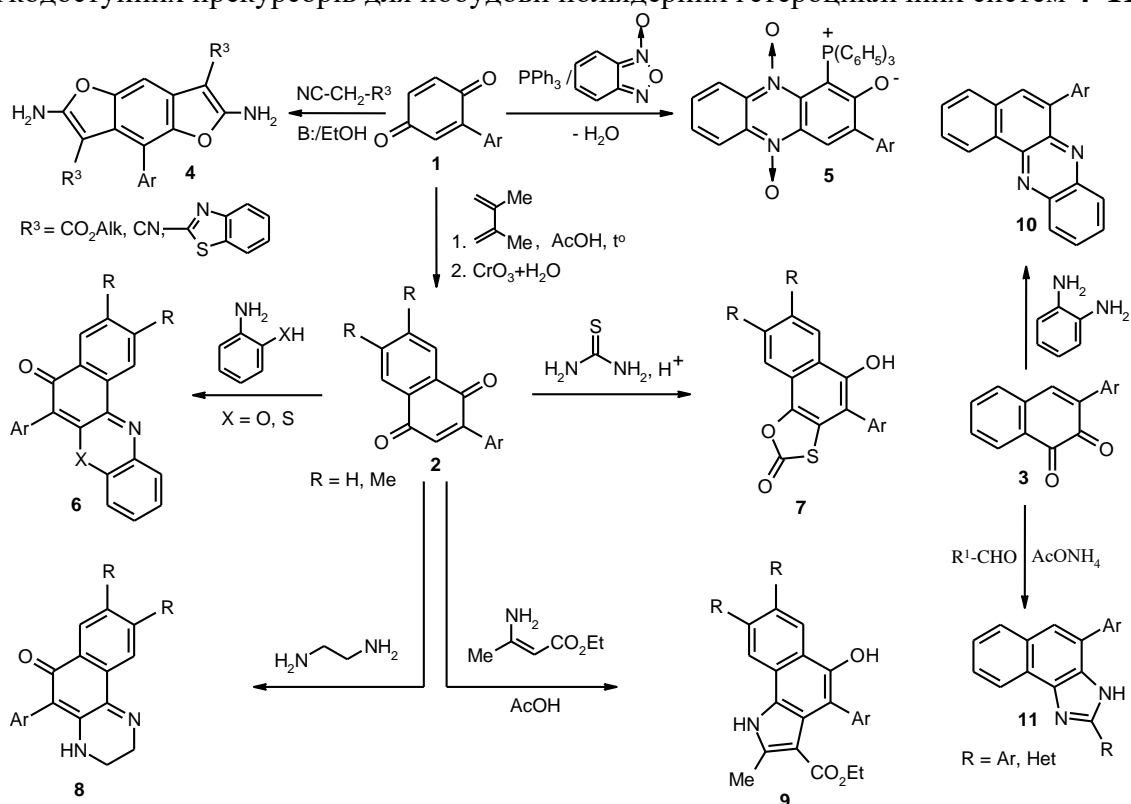
ПРОДУКТИ АРИЛЮВАННЯ ХІНОНІВ АРЕНДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ У СИНТЕЗИ ПОЛІАДЕРНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Роман Мартяк, Микола Обушак

*Кафедра органічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: roman.martyak@lnu.edu.ua*

Арилювання хінонів належить до одного з найважливіших процесів синтетичної органічної хімії – формування вуглець-вуглецевого зв'язку, та становить значний практичний і теоретичний інтерес. В останні роки розроблено низку нових способів прямої С–Н функціоналізації хінонів арильними фрагментами, проте вони зазвичай вимагають використання дорогих каталізаторів, токсичних розчинників чи важкодоступних реагентів [1]. Зручним способом одержання моноарил-1,4-бензохінонів **1** є взаємодія арендіазонієвих солей з 1,4-бензохіноном (арилування за Мерсвейном). Такий шлях введення арильних фрагментів у хіноновий цикл виявився достатньо ефективним і у випадку 1,2- та 1,4-нафтохінонів. Арилювання арендіазонієвими солями відбувається у середовищі водної мурашиної кислоти за наявності ацетату натрію в умовах каталітичної дії сполук міді і завершується утворенням арилнафтохінонів **2**, **3**, хоча з виходами, дещо нижчими, ніж у випадку 1,4-бензохінону. Альтернативний спосіб отримання 2-арил-1,4-нафтохінонів передбачає використання у реакції Дільса–Альдера арил-1,4-бензохінонів.

Особливості будови хінонів зумовлюють широкий спектр їхніх хімічних перетворень. Вони активні у багатьох гомо- та гетеролітичних реакціях, здатні до циклоприсоединення. Ми дослідили можливість застосування арилхінонів **1–3** як легкодоступних прекурсорів для побудови поліадерних гетероциклічних систем **4–11**.



[1] Y. Wang, S. Zhu, L.-H. Zou. Recent advances in direct functionalization of quinones // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. 2179–2201.

ВПЛИВ 3-АЛКІЛЬНОГО ЗАМІСНИКА В ХІНОЛІНІЄВОМУ ЯДРІ НА ВЕЛИЧИНИ ПОРЯДКІВ ЗВ'ЯЗКІВ СИМЕТРИЧНИХ ТРИМЕТИНІВ

Ядлош Оксана Михайлівна

*Івано-Франківський аграрний коледж
Львівського національного аграрного університету
76492 м.Івано-Франківськ, вул. Юності, 11
e-mail: spasytel@i.ua*

Синтезовані триметинхінокарбоціаніни – триметинові барвники симетричної будови виявились високоактивними протимікробними препаратами [1-4], вони були досліджені на протимікробну активність на таких штаммах мікроорганізмів як золотистий стафілокок, кишкова паличка, сенна паличка та інші, також виявлено високу протигрибкову активність цих препаратів. Варто було виявити вплив введеного метильного замісника на розподіл π -електронної густини в триметиновому угрупованні. На основі кванто-хемічних розрахунків [3] було встановлено порядки цих зв'язків, та порядки зв'язків сполук-аналогів без метильного замісника в β -положенні піридинового ядра. Порядки зв'язків симетричних триметинових сполук 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінієвих солей синтезованих нами [2] були порівняні із їх аналогами без 3-алкільного замісника в хінолінієвім ядрі. Значення порядків зв'язків сполук-аналогів нижчі як в основному так і в збудженому стані. Це ще раз підкреслює значний вплив введеного 3-алкільного замісника, який не тільки проявляє позитивний індукційний ефект, але й продовжує систему спряження і за рахунок цього теж збільшується величина порядків зв'язків у триметиновому ланцюзі. Синтезовані симетричні [1-4] триметини були розраховані методом МОХ. На основі програми НМО [4] та параметрів Стрейтвізера [4] було розраховано ефективні заряди в поліметиновому ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів в основному і збудженому стані їх величини порівняно з аналогами без 3-метильного замісника. Зокрема, ефективні заряди симетричних триметинів рівні на першому і на третьому атомах вуглецю поліметинового ланцюга. Рівність зарядів спостерігається і в їх аналогів без 3-метильного замісника. Значення цих величин негативні в основному стані і позитивні в збудженому стані як для похідних 3-метиллепідинію так і для їх аналогів без 3-метильного замісника. Вирівнянність порядків зв'язків вища в сполук з довшою системою спряження.

1. Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т. та ін. // Протимікробна активність перхлоратів триметинхіноціанінів симетричної і несиметричної будови.// Фармацевтичний журнал. - К.: - 2001.-№ 3.- С.64-67.
2. Гуцуляк Б.М., Корнилов М.Ю., Туров А.В., Ядлош О.М. Циклизация вторичных ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетонем в присутствии хлорной кислоты.// Ж.орг.химии. – 1982. – Т.18. – В.6. – С.1295-1303
3. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. / О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З. Л. Новицкий // Тез. 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" - М. - 1989. -С.83 - 84.
4. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. - К. : Наукова думка, 1989. - С.5.3.Корнилов М. Ю., Дехтярь М. И., Качковский А. Д. / Направленный поиск ЗВМ гетероциклов для цианиновых красителей. // Химия гетероцикл. соедин.-1984. - No 2 - С.41 -4 5 .

HETEROCYCLIC PROTON TAUTOMERISM. X-RAY CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF 2-(*o*-/*p*-NITROPHENYL)AMINO-1,3-THIAZOL-4(5*H*)-ONES

Andrii Pyrih,¹ Mariusz Jaskolski,^{1,2} Roman Lesyk,³ Andrzej K. Gzella⁴

¹Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

²Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland

³Department of Pharmaceutical, Organic and Bioorganic Chemistry, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraine

⁴Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

The aim of this project is to obtain 2-(*o*-/*m*-/*p*-nitrophenyl)amino-1,3-thiazol-4(5*H*)-ones for spectroscopic and X-ray diffraction studies of the phenomena of proton amine-imine tautomerism and stereoisomerism (Fig. 1, a).

The present study was focused on the elucidation of the structure of isomeric 2-(*o*-/*p*-nitrophenyl)amino-4(5*H*)-thiazolones (**1** and **2**)³ in the solid state.

With the use of single-crystal X-ray diffraction, the hydrogen atom position in the amidine group was determined. In **1** the hydrogen atom was located at the endocyclic nitrogen atom (N3) and in **2** at the exocyclic nitrogen atom (N6) (Fig. 1, b). The H-atom location was additionally supported by the covalent geometry of the C2–N3 / C2–N6 fragment. Only in the amine form were the bond lengths C2–N3 and C2–N6 approximately equal. Thus, this X-ray diffraction study established **1** as 2-(*o*-nitrophenyl)imino-4-thiazolidinone and **2** as 2-(*p*-nitrophenyl)amino-4-thiazolinone. Furthermore, the X-ray analysis revealed that the imine compound **1** has the *Z* configuration, whereas the amine compound **2** assumes an antiperiplanar conformation.

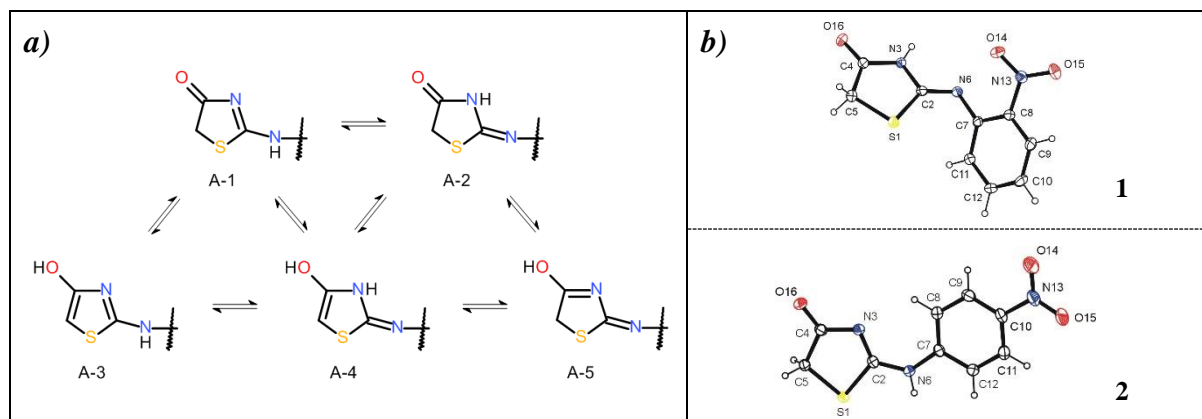


Figure 1. (a) Possible tautomeric forms of 5-ene-4-amino-1,3-thiazol-2(5*H*)-ones and (b) ORTEP plots of **1** and **2**

The work was supported by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

³The structure of 2-(*m*-nitrophenyl)amino-1,3-thiazol-4(5*H*)-one was not studied due to difficulties in obtaining suitable single crystals for X-ray diffraction measurements.

СИНТЕЗ N-АРИЛТЕЛУРОАЛКІЛАМІДУ ТРИФТОРООЦТОВОЇ КИСЛОТИ

¹Маріанна Повідайчик, ¹Микола Кут, ²Сергій Михайличенко, ¹Михайло Онисько,
²Юрій Шермолович, ¹Василь Лендел

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Фединця, 53/1, 88000 Ужгород,
Україна

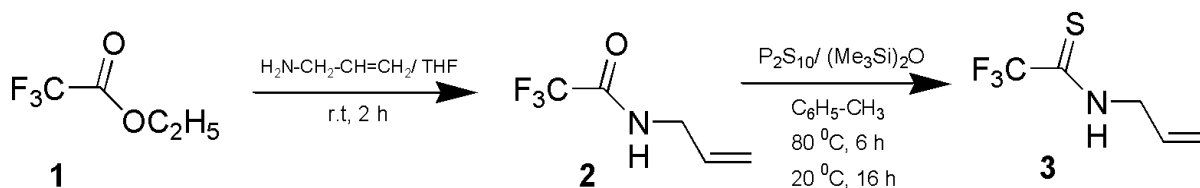
Інститут органічної хімії НАН України, Мурманська, 5, 02094

Київ, Україна

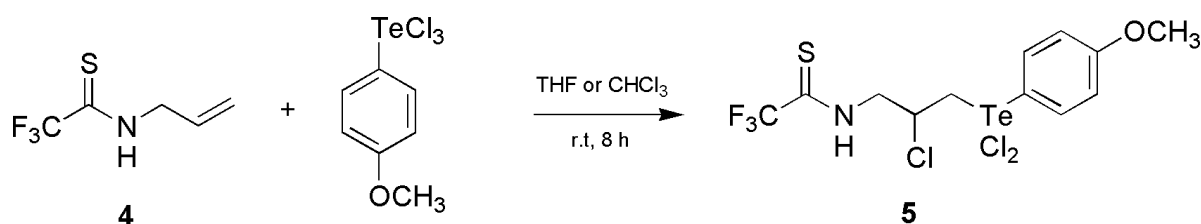
e-mail: mariannapovidajchuk@gmail.com

Телуроганічні сполуки володіють вираженою біологічною активністю, а саме проявляють протипухлинну, антиоксидантну, антипаразитарну активність. Введення до таких сполук трифторометильної групи може суттєво підвищити активність. Тому метою даного дослідження є синтез телуровмісних сполук методом електрофільної дії арилтелуртрихлориду на N-алільний тіоамід трифтороцтової кислоти.

Об'єктом для дослідження процесу арилтелурогалогенування вибрано N-алільний тіоамід трифтороцтової кислоти **4**, який містить декілька нуклеофільних центрів для атаки електрофілів і може утворювати як продукти приєднання, так і циклізації. Синтез амідів **4** проводили виходячи з етилового естеру трифтороцтової кислоти **1** і аліламіну в середовищі тетрагідрофурану з наступною обробкою фосфор (V) сульфідом в присутності гексаметилдисилоксану в толуені.



Реакцію N-алільтрифтортіоацетаміду **4** з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в хлороформі чи тетрагідрофурані при кімнатній температурі в еквімолярних кількостях реагентів. Згідно спектральних даних утворюється продукт приєднання **5**. Утворення подібних продуктів приєднання було знайдено в реакціях N-алільних тіосечовин з арилтелуртригалогенідами [1].



Отже, електрофільна дія арилтелуртрихлориду на N-алільний тіоамід оцтової кислоти приводить до утворення N-арилтелуроалкілтіоаміду, який є перспективним для подальшої функціоналізації та дослідженню його біологічної активності.

1. Kut M., Fizer M., Onysko M., Lendel V Reactions of N-alkenyl Thioureas with *p*-alkoxyphenyltellurium Trichlorides. J. Heterocycl. Chem., 2018, 55(10), 2284–2290.

ВЗАЄМОДІЯ ВІТАМІНУ В₁ З СИРОВАТКОВИМ АЛЬБУМІНОМ ТА ІНДУКОВАНА ЛІГАНДОМ АГРЕГАЦІЯ БІЛКА

Тетяна Гуща, Марія Микула, Андрій Вовк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
імені В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, 02094 Київ, Україна
e-mail: hushcha@bpci.kiev.ua*

В останні роки спостерігається зростання інтересу до вивчення властивостей біомолекулярних конденсатів – безмембранних органел всередині клітини, які утворюються при агрегації білків, нуклеїнових кислот та інших біомолекул шляхом фазового розшарування рідина-рідина (LLPS). Утворення багатокомпонентних конденсатів важливе для біохімічних процесів. Однак агрегація білків також приводить до цілого спектра нейродегенеративних хвороб (Альцгеймера, Паркінсона, Гантінгтона), а також міопатії і раку. Вважається, що в клітинах регуляція фазового розшарування відбувається шляхом змін властивостей розчинника, таких як концентрація солі, рН, температура, а також концентрації білка. Дієвими агентами впливу на агрегацію білка можуть бути ліганди, такі як вітаміни. Зокрема, вітамін В₁ (тіамін), який відіграє як ко-ензимну так і некоензимну ролі в живих клітинах, зокрема, в нервових. Показово, що нейродегенеративні хвороби та класичний дефіцит вітаміну В₁ мають ряд спільних ознак, серед яких відкладення амілоїдної речовини. Аналіз публікацій на цю тему показав, що важливу роль в нейроактивності тіаміну відіграють його взаємодії з білками, однак молекулярні механізми реалізації таких взаємодій ще далекі до повного з'ясування.

В даній роботі показано, як різні іонні форми тіаміну можуть бути застосовані для регуляції взаємодій і зумовленої ними фазової поведінки білків. Ми вивчали колоїдні властивості негативно зарядженого глобулярного білка, сироваткового альбуміну людини (САЛ) і бика (САБ), у розчинах з різними рН і в присутності тіаміну гідрохлориду. З використанням віскозиметрії ми виявили індукований тіаміном зсув ізоелектричної точки САЛ у лужну область, що свідчить про специфічну, на відміну від простої електростатичної, взаємодію тіаміну з білком. З використанням спектрофлуориметрії ми встановили, що додавання тіаміну приводить до гасіння власної флуоресценції САБ. Константа ефективності гасіння має максимальне значення в ізоелектричній точці білка в присутності тіаміну, що можна пояснити зростанням інтенсивності розсіювання світла при індукованій лігандом агрегації білка. З використанням УФ-видимої спектроскопії ми показали, що при додаванні тіаміну відбувається помутніння розчинів САБ внаслідок агрегації білка, але ефект присутній лише в інтервалі між двома критичними концентраціями ліганду. Виявлена фазова поведінка пояснюється міцним зв'язуванням катіонів тіаміну з зарядженими залишками білка, що приводить до нейтралізації поверхневого заряду та до конденсації білка при надлишковому зв'язуванні тіаміну, а також до інверсії заряду і до розчинення агрегатів білка. Більше того, при підвищенні температури спостерігався перехід LLPS від однорідних до розшарованих на фазі розчинів САБ в присутності критичних концентрацій тіаміну. Температура переходу була найвищою для одновалентних катіонів тіаміну і зменшувалась при зростанні частки двовалентних катіонів та одновалентних аніонів тіаміну. Отримані результати означають, що введення в молекулу тіаміну замісників, які змінюють співвідношення між зарядженими формами сполуки, може бути чутливим інструментом налаштування білок-лігандної взаємодії і агрегації білка.

СЕКЦІЯ ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

ФОРМУВАННЯ ПОЛІАНІЛІНОВИХ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛЕВИХ ПІДКЛАДКАХ

Євгенія Заверач, Вікторія Юзвенко

*Кафедра хімії та хімічної інженерії,
Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська 11, 29016 Хмельницький, Україна
e-mail: evgzaverach@ukr.net*

В останні роки зацікавились можливістю застосування електропровідних полімерів, і зокрема поліаніліну, у сфері антикорозійного захисту. Поліанілінові плівки розглядають як можливу альтернативу захисним і конверсійним покриттям на основі хрому та його сполук. Тому мета представленої роботи полягала у дослідженні процесів електрополімеризації поліаніліну на металевих підкладках різної природи.

Поліанілінові плівки на поверхні нержавіючої сталі та гальванічних нікелевих покриттів, осаджених на вуглецеву сталь, формували при циклюванні потенціалу у розчині 0,3М $H_2C_2O_4$ +0,1М аніліну в інтервалі потенціалів від -0,003 до 1,12 В. Швидкість розгортки потенціалу v становила 20 та 100 мВ/с. Одержані циклічні вольтамперограми наведені на рисунку.

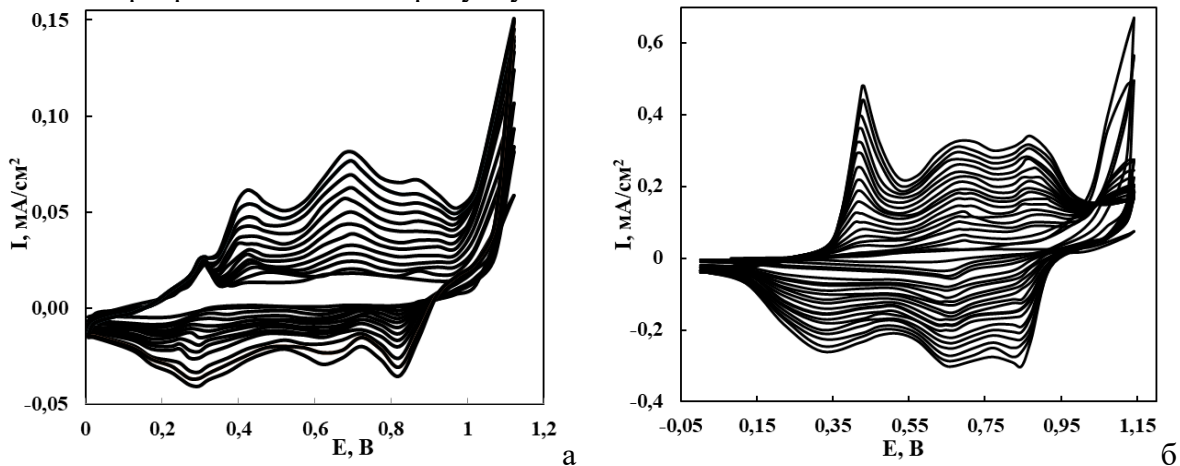


Рисунок – Циклічні вольтамперограми: нержавіючої сталі (а) та вуглецевої сталі з Ni покриттям (б) у розчині 0,3М $H_2C_2O_4$ + 0,1М аніліну при $v = 20$ мВ/с. (а) 10 – 22; (б) 1 – 20 цикли розгортки потенціалу.

Як бачимо, при формуванні поліаніліну на поверхні обох підкладок чітко фіксуються три анодні піки при 0,422; 0,7; 0,872 В і відповідні катодні піки поблизу 0,3; 0,65; 0,822 В. Вони пов'язані з наступними окисно-відновними перетвореннями поліаніліну: переходом лейкоемеральдину в емеральдин, окисненням проміжних форм поліаніліну, окисненням емеральдину до перніграніліну. Сформовані полімерні плівки мали світло- та темно-зелений колір, що відповідає солі емеральдину.

Спостережений для нержавіючої сталі додатковий анодний пік при 0,297 В може бути обумовлений піттингоутворенням. Після 30 циклу розгортки потенціалу він щезав. Для вуглецевої сталі з Ni покриттям при $E > 1$ В спостерігались достатньо високі анодні струми, які знижувались при подальших циклах поляризації. Їх виникнення пов'язане з розчиненням сталі при проникненні розчину через пори Ni покриття.

Одержані результати чітко вказують на те, що для забезпечення формування поліанілінових покриттів на підкладках з неблагородних металів без їх помітної корозії необхідно підібрати правильний режим циклювання потенціалу, який на перших циклах поляризації забезпечить надійну пасивацію поверхні металу або покриття, а надалі швидке нарощування полімерної плівки.

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОРЕЦЕПТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОЛОМІТОВОЇ ЦЕГЛИ

Вікторія Тараненкова, Павло Корежян, Ірина Тимошенко

*Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей,
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: taranenkova@ukr.net*

Забруднення повітря у великих містах це проблема, вирішенням якої займається сучасне екологічне будівництво. Нещодавно з'явилися системи гідропоніки, «зелені» дахи та багато інших складних та дорогих систем, що здатні покращити екологічний стан у містах. Але існують інші підходи для вирішення цієї проблеми, а саме, застосування біорецептивних матеріалів, але відомі біорецептивні будівельні матеріали є коштовними, складними у виробництві та застосуванні, а також не виявили значної ефективності. У теперішній час приділяється велика увага розробці біорецептивних матеріалів на основі магнійоксихлоридного в'язучого, але такий матеріал не є водостійким. Тому, альтернативою традиційним магнезіальним в'язучим на основі магнезиту можуть бути в'язучі на основі доломіту та підбір добавок, що підвищують їх водостійкість. Також актуальною проблемою є вибір живих організмів для зеленого будівництва. На нашу думку, перспективним напрямком є колонізація будівельних матеріалів криптогамами, що на відміну від вищих рослин не руйнують субстрат своїм корінням, але для використання криптогам потрібно розробити біорецептивний матеріал на якому вони можуть існувати.

Беручи до уваги усе викладене вище, метою нашої роботи є дослідження можливості створення біорецептивного будівельного матеріалу на основі доломітової цегли. Інноваційна особливість такого матеріалу полягає в тому, що на його основі можна створити так званий «живий» бетон, який виступає як природне середовище для росту та розвитку біологічних організмів, а саме певних родів мікробіот, лишайників або мохів, тобто, він підтримує та стимулює ріст біологічних організмів безпосередньо на власній поверхні.

На основі розробленого високоміцного водостійкого доломітового в'язучого та кварцового піску одержано склади доломітової цегли та досліджено їх біорецептивні властивості, а саме, показник рН, шорсткість та пористість. Виявлено, що доломітові матеріали характеризуються наявністю біорецептивних властивостей і можуть стати основою для отримання особливого типу біологічних бетонів, який сприяє росту пігментованих організмів. Такий біобетон можна використовувати для оформлення садів або парків і як екологічно раціональний спосіб гармонізації будівель з навколишнім середовищем.

СЕКЦІЯ ФІЗИЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ
ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ ТА ПОЛІАНІЛІНУ
МЕТОДОМ ІЧ- СПЕКТРОСКОПІЇ**

Галина Мартинюк, Олена Аксіментьєва

¹*Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31 в, 33028 Рівне, Україна*

e-mail: galmart@ukr.net

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна*

e-mail: aksimen@ukr.net

На сучасному етапі розвитку наукоємних галузей промисловості особливий інтерес становить розробка нового покоління матеріалів, які змінюють свої характеристики у відповідь на певну дію або під впливом зовнішніх чинників.

Електропровідні полімери на основі поліаніліну (ПАН) та йонні полімерні сполуки – поліакрилова (ПАК) та поліметакрилова кислоти (ПМАК) є основою сучасних полімерних композитів. Використання гідрогелю ПАК або ПМАК, як матриць в композитах дає змогу сформувати тривимірний електродний матеріал, в якому для електроліту буде доступна значно більша поверхня електропровідного компонента на мікро- і нано- рівні. Поліакрилові кислоти також здатні утворювати з аміноаренами досить стійкі молекулярні комплекси, виконуючи роль легуючих агентів спряженого полімерного ланцюга.

Плівкові композити ПАН – ПАК та ПАН –ПМАК синтезували методом окисної полімеризація *in situ*. Реакційна суміш містила поліметакрилову або поліакрилову кислоти, мономерну сполуку (анілін), окисник – амоній пероксодисульфат в 0,5 М розчині сульфатної кислоти. Після витримки при температурі 293 К впродовж 2-6 год. утворювалися забарвлені полімерні дисперсії зеленого кольору, а при великих концентраціях мономеру – зелено-синього забарвлення, стабільні до осідання протягом кількох місяців. Для утворення гнучких, прозорих плівок реакційну суміш виливали на поверхню скла або тефлону і витримували протягом доби при 323–333 К.

Для дослідження впливу полімерної матриці на структуру отриманих композитів використовували метод ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що для утворених композитів притаманні смуги поглинання в області 1080–1100 cm^{-1} та 1305 cm^{-1} , що свідчать про те, що поліанілін в гідрогелі ПАК та ПМАК знаходиться у провідній сольовій формі емеральдину, яка виконує роль електропровідного наповнювача. Смуги поглинання в області 1540–1550 cm^{-1} і 1490 cm^{-1} доводять наявність ароматичних форм у вигляді хіноїдних і бензенових кілець, відповідно. Водночас з'ясовано, що гідрогель ПАК або ПМАК впливає на процес полімеризації, зумовлюючи зростання розгалужень, які порушують компланарність кілець поліанілінового ланцюга. Наявність матриць полімерних електролітів не змінює характеру електропровідності та оптичного поглинання, властивого провідним полімерам, забезпечуючи при цьому значення питомої провідності на рівні 10^{-3} См/м, які достатні для застосування синтезованих композитів для виготовлення антистатичних покриттів, екранів та ін. Вперше виявлено чутливість оптичного поглинання і кольору композиційних плівок до адсорбції молекул аміаку, що може бути використано для виготовлення гнучких сенсорів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМОЧУВАННЯ ГРАФІТОВОЇ ПОВЕРХНІ РОЗЧИНАМИ СУЛЬФАТУ АНІЛІНУ

Ярослав Ковалишин, Богдан Остапович, Михайло Яцишин

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua

Введення графіту, вуглецевих нанотрубок, що характеризуються електропровідністю, високорозвиненою поверхнею в композити на основі поліаніліну (Пан) є передумовою до підвищення електропровідності матеріалу в цілому, а також до збільшення його редокс ємності і стабільності, електрохімічної активності ПАН. Для покращення взаємодії між компонентами композитів необхідно, аби поверхня графіту добре змочувалась вихідним розчином аніліну. Це сприятиме формуванню рівномірнішого поліанілінового покриття з кращою адгезією до поверхні.

Змочування графітової поверхні оцінювали за крайовим кутом змочування, для визначення якого використовували метод лежачої краплі. Результати дослідження залежності косинуса крайового кута змочування поверхні графіту від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти представлено на рисунку.

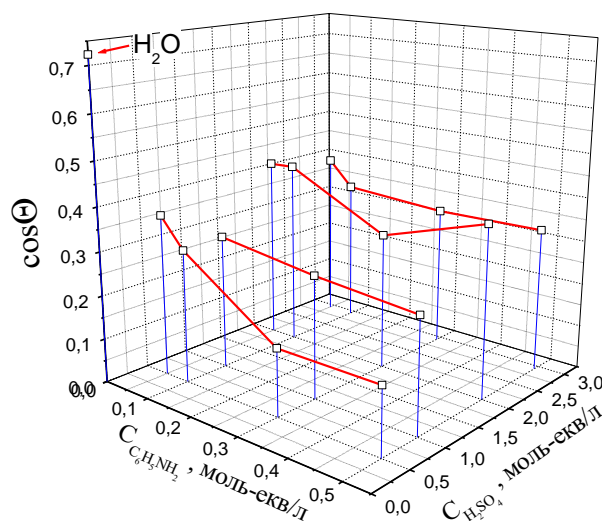


Рис. 1. Залежність косинуса крайового кута змочування поверхні графіту від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти.

По мірі збільшення концентрації сульфатної кислоти крайовий кут змочування збільшується, що обумовлено збільшенням поверхневого натягу розчину зі збільшенням концентрації кислоти. Оскільки сильні електроліти (в тому числі і сульфатна кислота) є поверхнево інактивними речовинами збільшення їх концентрації призводить до збільшення поверхневого натягу.

У серіях розчинів зі сталим значенням концентрації кислоти, збільшення концентрації аніліну призводить до зменшення поверхневого натягу. Хоча в розчинах сульфатної кислоти з концентраціями, вищими за 1 н, зменшення поверхневого натягу менш яскраво виражене. Отже, солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості, зменшення концентрації кислоти сприяє змочуваності поверхні графіту.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ БАРВНИКІВ-ІНТЕРКАЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Д.В. Кобзев, О.Г. Кулик, І.В. Говор, О.С. Колосова, А.Л. Татарець

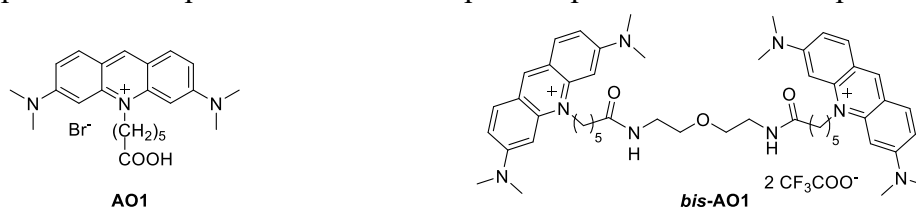
ДНУ "НТК "Інститут монокристалів" НАН України,

пр. Науки, 60, 61072 Харків, Україна

e-mail: kobzevua@yahoo.com

Сьогодні для виявлення низки інфекційних хвороб, зокрема COVID-19, широко застосовують метод на основі полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР). Аналіз результатів ПЛР здійснюють за допомогою флуоресцентних методів, серед яких найбільш швидким та дешевим є спосіб, що ґрунтується на використанні барвників-інтеркаляторів – планарних гетероциклічних сполук, здатних вбудовуватись між комплементарними парами основ ДНК з утворенням флуоресцентних комплексів барвник-ДНК. Саме тому, дослідження спектральних та фотофізичних характеристик барвників-інтеркаляторів за відсутності та у присутності ДНК є актуальною задачею.

Мета роботи полягала у вивченні спектрально-люмінесцентних властивостей барвників-інтеркаляторів на основі акридинового оранжевого як у незв'язаному з ДНК стані, так і у комплексі барвник-ДНК. Об'єктами дослідження були обрані синтезовані похідні акридинового оранжевого – мономерний барвник **AO1** та димерний – **bis-AO1**:



При додаванні ДНК до водного Tris-буферу спектр поглинання барвника **AO1** зсувається у довгохвильову область на 8 нм – з 493 до 501 нм (Рис. 1а). У свою чергу, барвник **bis-AO1** знаходиться у водному розчині в асоційованому стані, що

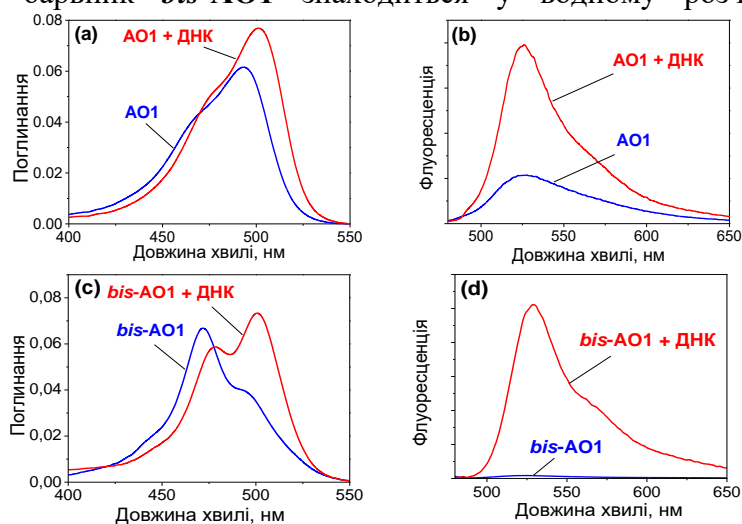


Рис. 1. Спектри поглинання (а,с) та флуоресценції (b,d) барвників **AO1** та **bis-AO1** у Tris-буфері та у присутності ДНК (100 мкг/мл) .

проявляється наявністю відповідної смуги поглинання з максимумом 472 нм. Інтеркаляція у ДНК приводить до руйнування асоціатив і підвищення полоси поглинання на 500 нм (Рис. 1с). Завдяки такій поведінці димерного барвника (**bis-AO1**), він майже не флуоресцює у водному розчині за відсутності ДНК (Рис. 1d) у порівнянні з мономерним барвником (**AO1**) (Рис. 1b), завдяки чому чутливість визначення ДНК з використанням **bis-AO1** зростає більше ніж у 40 разів.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.01/0516.

COMPOSITES OF POLY(2-AMINOTHIAZOLE) WITH CARBONE NANOCLUSTERS

Lidiia Dubenska, Yuliia Horbenko, Olena Aksimentyeva

Ivan Franko National University of Lviv

6/8 Kyryla & Mefodia str., 79005 Lviv, Ukraine

e-mail: lidiya.dubenska@gmail.com

It is widely known that conjugated polymers due to their unique properties such as large surface area, conductivity, lightweight, flexibility, photo- or electroluminescence, or light-induced charge generation present enhanced performance, in particular, light-emitting devices and displays, batteries, antistatic and anticorrosion coatings, sensors, and catalysts. Poly(2-aminothiazole) (PAT) is relatively new heterocyclic conjugated polymer with potential applications in various fields. Due to the high temperature resistance and conducting properties of polythiazoles while antimicrobial and antitumor activity of 2-aminothiazole and its derivatives, the synthesis of PAT causes increased attention of researchers [1]. In addition, owing to the existence of sulfur- and nitrogen-rich subgroups, 2-aminothiazole demonstrated excellent adsorption properties to toxic heavy metal ions [2]. It is reported that PAT-functionalized graphene-based multifunctional composite coatings have shown potential applications in the field of anticorrosion, wear reduction, electromagnetic interference shielding, antistatic and antimicrobial coatings [3]. Despite the fact that, due to the synergic effect, composites based on PAT with inorganic clusters can exhibit new unpredictable properties, number of publications on this topic is limited.

In our work nanocomposites of PAT were obtained by simple synthetic procedure using a chemical oxidation method from aqueous solutions of monomer in the presence of graphene oxide or multiwalled carbon nanotubes. Copper chloride was added, which is known as a cheap, non-toxic, and environment-friendly oxidant [2]. The structure and electric properties of polymer composites with different content of carbon nanoclusters were studied.

[1]. Bıyıkođlu M. Chemical synthesis and characterization of soluble conducting poly(2-aminothiazole) / M. Bıyıkođlu, H. Çiftçi // *Polym. Bull.* – 2013. – Vol. 70(10). P. 2843–2856. doi:10.1007/s00289-013-0992-2

[2]. Zou H. Chemical oxidative polymerization of 2-aminothiazole in aqueous solution: synthesis, characterization and kinetics study / H. Zou, L. Wang, X. Wang, P. Lv, Y. Liao // *Polymers.* – 2016. – Vol. 8(11). – 407. doi:10.3390/polym8110407

[3]. Qiu S. Noncovalent exfoliation of graphene and its multifunctional composite coating with enhanced anticorrosion and tribological performance / S. Qiu, G. Liu, W. Li, H. Zhao, L. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 747. – P. 60–70. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.007

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПОЛІМЕР – ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Володимир Дутка, Ярослав Ковальський, Віталій Качмарик, Олег Хамар

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

e.mail: vdutka@ukr.net

Полімер-полімерні композити (ППК) володіють цінними властивості, які непритаманними кожному компоненту окремо. Цікавими ППК є композити, які мають електропровідний компонент, наприклад, поліанілін (ПАНІ) та плівкоутворюючий полімер, наприклад, полівініловий спирт (ПВС), поліметакрилова кислота (ПМАК) чи кополімер стирену з малеїновим ангідридом (СМА). Такі ППК поряд з електропровідністю можуть успішно застосовувати для формування плівок на будь-якій поверхні. Електропровідність ППК можна регулювати збільшуючи вміст ПАНІ. Ріст електропровідності ППК починається при вмісті ПАНІ більше 10 % мас. і зростає до величини, властивої чистому ПАНІ. Дослідження фізико-механічних властивостей та рентгенівські дані вказують на міжмолекулярну взаємодію між макромолекулами ПАНІ та плівкоутворюючими полімерами. Використовуючи напівемпіричний метод РМ7, проведено молекулярне моделювання структури компонентів ППК. Результати вивчення конформацій макромолекул ПАНІ вказують, що молекули можуть існувати в багатьох станах. Макромолекули ПАНІ сильно поляризовані. Парціальні заряди на атомах Нітрогену в ПАНІ складають -0,65, а на атомах Гідрогену парціальний заряд позитивний.

Розрахунок термодинамічних параметрів макромолекул ПАНІ проведено для шести мономерних ланок олігомеру. Теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$) для фрагмента з десяти ланок ПВС – від'ємні, тоді як фрагмент з шести ланок ПАНІ має позитивне значення. У всіх випадках зростання температури приводить до незначного зростання $\Delta_f H^\circ$. Сума значень $\Delta_f H^\circ$ для відповідних значень ПВС та ПАНІ – від'ємна. Розраховані величини $\Delta_f H^\circ$ для композита менші від значень для суми відповідних фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії $\Delta_f H^\circ$ пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПВС та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями $\Delta_f H^\circ$ становить 78,2 кДж/моль, що відповідає утворенню 4 – 6 міжмолекулярних водневих зв'язків фрагментів N-H...O та C-H...O. Додатковим підтвердженням формування водневих зв'язків у композиті між молекулами ПВА та ПАНІ може служити зменшення числових значень ентропії. Зниження величини ентропії становить 382,6 -388,1 Дж/моль·К.

РОЗКЛАД АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ ЗА НАЯВНОСТІ ЙОНІВ МЕТАЛІВ

Володимир Дутка, Галина Мідяна, Ярослав Ковальський

¹ *Кафедра фізичної та колоїдної хімії,*

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: vdutka@ukr.net

² *Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії*

ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України,

вул. Наукова 3а, 79060 Львів, Україна

Пероксикислоти (ПК) широко застосовують в хімічній промисловості для одержання епоксидних сполук, N-оксидів, окиснення деяких органічних речовин. Крім окислювальної дії ПК мають відбілюючі та дезинфікуючі властивості. Використання ПК обмежується їхньою низькою стабільністю, оскільки і в чистому вигляді, і в розчині вони здатні розкладатися навіть при низьких температурах. Виробництво ПК ведуть в металевих пристроях, які можуть кородувати, а йони металів попадають в реакційну суміш. Найбільшою активністю в реакції каталітичного розкладу володіють йони металів змінного ступеня окиснення, як от: Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} та інші.

Кінетику каталітичного розкладу ПК можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Механізм реакції включає в себе формування проміжного комплексу ПК–йон металу каталізатора з наступним розкладом пероксидної сполуки та вивільненням каталізатора. В ході розкладу ПК йон металу каталізатора може змінювати свій ступінь окиснення. Почергову зміну ступеня окиснення в реакції можна описати відомою схемою Габера–Вейса. Швидкість досліджуваних реакцій можна описати рівнянням типу Міхаеліса–Ментен. На швидкість реакції значний вплив чинить природа каталізатора та розчинник, в якому проводиться реакція. Розчинник чинить вплив і на енергію активації процесу, яка може змінюватись в широких межах від 45,9 до 116 кДж/моль. Залежність швидкості розкладу ПК від природи реакційного середовища можна пояснити різною сольватацією ПК та йона металу каталізатора.

Введення в реакційну суміш речовин, які здатні утворювати міцні комплекси з йонами металу, сильно гальмують швидкість каталітичного розкладу. Гальмуючі властивості комплексантів залежить від їхньої природи та розчинника, в якому проводять процес. Знайдені кореляційні рівняння, які зв'язують основні параметри розчинників зі швидкістю каталітичного розкладу ПК.

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СПОЛУК
СИСТЕМ Ag–Te–{Br, Cl} ТА ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ЗА ЇХНЬОЇ УЧАСТІ
Микола Мороз¹, Павло Демченко², Орест Перевізник¹, Олександр Решетняк¹**

¹Кафедра фізичної та колоїдної хімії, ²Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: mykola.moroz@lnu.edu.ua

Методом електрорушійних сил (ЕРС) здійснено поділ концентраційного простору системи Ag–Te–Br в частині AgBr–Ag₂Te–Te за участі сполук Ag₃TeBr, Ag₁₉Te₄Br₃, Ag₁₀Te₄Br₃, Ag₅Te₂Br, Ag₂₃Te₁₂Br та системи Ag–Te–Cl в частині AgCl–Ag₂Te–Te за участі Ag₁₉Te₆Cl₁₇, Ag₁₀Te₄Cl₃, Ag₅Te₂Cl, Ag₂₃Te₁₂Cl на окремі фазові області при $T < 600$ К. Просторове положення встановлених фазових областей відносно фігуративної точки срібла використано для запису рівнянь сумарних потенціал-визначаючих реакцій за участі трикомпонентних сполук.

Потенціал-визначаючі процеси досліджено в електрохімічних комірках (ЕХК) структури: С|Ag|скло Ag₂GeS₃|R(Ag⁺)|ПЕ|С, де Ag – лівий електрод (порошкоподібне срібло), скло Ag₂GeS₃ – мембрана з суто іонною (Ag⁺) провідністю, R(Ag⁺) – область дифузії іонів Ag⁺ з лівого в правий електрод (ПЕ). На етапі виготовлення комірок ПЕ – це добре перемішана, дрібнодисперсна (розмір частинок ≤ 5 мкм) суміш елементів Ag, Te та сполук AgBr чи AgCl. Співвідношення компонентів встановлені за рівняннями потенціал-визначаючих реакцій у відповідній фазових областях. Синтез рівноважного набору фаз, за участі трикомпонентних сполук, здійснено в області R(Ag⁺) ЕХК. Тривалість синтезу становила ≤ 7 год. Катіони срібла виконували роль малих центрів зародження рівноважних сполук, а просторовий позитивний заряд в області R(Ag⁺) – каталізатора їх подальшого росту.

Встановлено, що лінійні залежності ЕРС електрохімічних комірок охоплюють інтервали 440–507 К (система Ag–Te–Br) та 420–504 К (система Ag–Te–Cl). Залежності ЕРС ЕХК використано для розрахунку значень основних термодинамічних функцій (енергій Гіббса, ентальпій формування та ентропій) трикомпонентних сполук. Співпадіння в межах похибки експерименту значень енергій Гіббса кожної із сполук Ag₂₃Te₁₂Br, Ag₅Te₂Cl та Ag₂₃Te₁₂Cl в сусідніх фазових областях вказує на об'єктивність розрахованих величин термодинамічних функцій сполук та достовірність триангуляції концентраційного простору, що відповідає умовам їх існування.

ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНІВ СТАБІЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ

Галина Зозуля, Роман Мних, Орест Кунтий, Анастасія Лапа

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет "Львівська політехніка",
пл. Святого Юра. 9, 79005 Львів, Україна
e-mail: gzozula@ukr.net*

Гальванічне заміщення є одним із перспективних методів одержання наночастинок моно- і біметалів, та модифікації металевої і напівпровідникової поверхні наноструктурами металів. Використання ультразвуку значно прискорює швидкість гальванічного заміщення внаслідок інтенсивного оновлення анодних ділянок і запобігання їх пасивації. Окрім того, ультразвук у розчинах ПАР є ефективним для контрольованого формування розчинів стабілізованих металевих наночастинок за геометрією. Метою роботи є встановлення закономірностей синтезу розчинів наночастинок срібла (AgNPs) стабілізованих натрію поліакрилатом (NaPA) гальванічним заміщенням магнієм в ультразвуковому полі.

Запропоновано механізм спільної дії гальванічного заміщення й ультразвуку на утворення розчинів металевих наночастинок. Досліджено вплив концентрації йонів Ag, стабілізатора натрію поліакрилату та тривалості гальванічного заміщення на швидкість утворення та геометрію AgNPs. Встановлено, що швидкість синтезу AgNPs збільшується пропорційно концентрації AgNO_3 у розчині, тоді як вплив концентрації NaPA незначний. Синтезовані розчини AgNPs характеризуються максимумом поглинання за 410 нм (рисунок, а), величина якого не залежить від концентрацій прекурсорів і тривалості процесу. Наночастинки мають сферичну форму і їх розміри не перевищують 20 нм (рисунок, б).

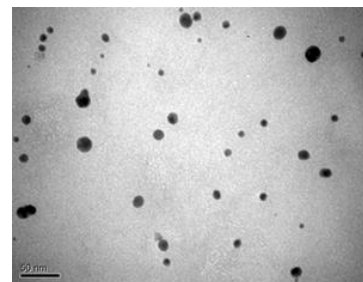
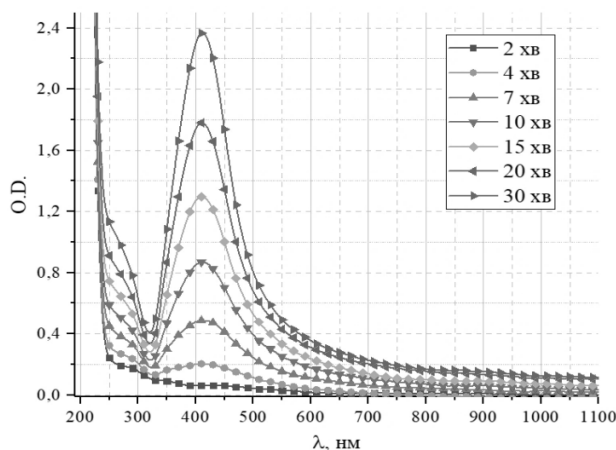


Рисунок. УФ-В спектри розчинів AgNPs (0,4 мМ AgNO_3 , 5 г/л NaPA) (а) та їх ТЕМ зображення (б).

Виявлено ефективну бактерицидну дію синтезованих розчинів наносрібла показано на кишкову паличку (*Escherichia coli*) та золотистий стафілокок (*Staphylococcus aureus*).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНЮ КРЕМНІЮ

Мар'яна Шепіда, Орест Кунтий, Юрій Сухацький, Мартин Созанський

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет "Львівська політехніка",
пл. Святого Юра. 9, 79005 Львів, Україна
e-mail: maryana_shepida@ukr.net*

Поверхня кремнію модифікована наночастинками золота (AuNPs) має застосування у поверхневій раманівській спектроскопії для біоаналізу широко в одержанні нанониток (SiNWs). Останні представляють інтерес через їх застосування в галузі наноелектроніки, оптоелектроніки, накопичення енергії, перетворення енергії тощо. Впродовж останнього десятиріччя пріоритетним методом є електроосадження AuNPs, яке проводять переважно у водних розчинах. Це зумовлює перебіг побічних процесів і відповідно ускладнює кероване формування металевого осаду за морфологією та геометрією наночастинок. Тому перспективним є використання неводного середовища [1]. Мета роботи – дослідження впливу режимів електролізу на формування наночастинок золота на поверхні кремнію у середовищі органічного апротонного розчинника – DMSO.

Встановлено, що за імпульсного режиму електролізу в розчинах $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ у DMSO на поверхні осаджуються AuNPs діаметром до 100 нм, які рівномірно заповнюють підкладку (Рис. 1). Показано, що з підвищенням катодного потенціалу спостерігається тенденція до формування осаду від дискретних частинок до наноструктурованої поруватої плівки. Зі збільшенням тривалості електроосадження розміри AuNPs зростають.

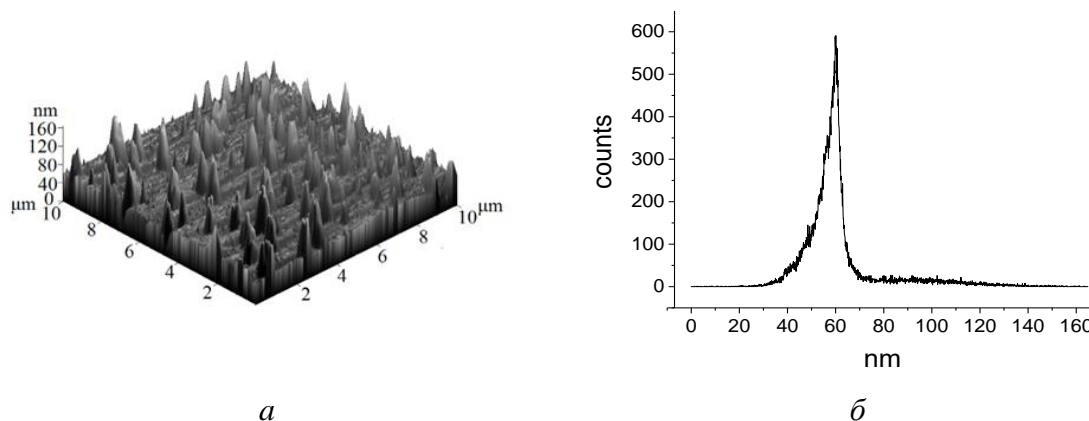


Рисунок 1. АСМ зображення наноструктурованого золота, осадженого з 4mM $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ у DMSO за $E = -2$ В, $\tau = 144$ с (а) та розподіл наночастинок на поверхні (б)

Отже, основними параметрами впливу на геометрію наночастинок золота є значення катодного потенціалу та тривалість процесу електроосадження (кількість циклів).

[1]. Nanoscale galvanic replacement in non-aqueous media: A mini-review / O.I. Kuntiyi, G.I. Zozulya, M.V. Shepida // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2020. – №4. – P. 5–15.

ЗАОЧНА УЧАСТЬ

**NUCLEOPHILIC/OXIDIZING EFFECT
OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF BORIC ACID**
Liubov Vakhitova, Volodymyr Bessarabov, Nadiya Taran, Varvara Drizhd

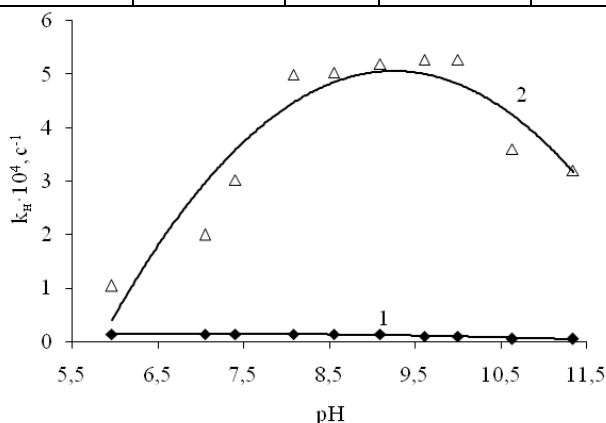
*L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of
Ukraine, str. Kharkivskehwy, 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: lubovvakhitova@gmail.com*

It is well known that at a fixed initial concentration of hydrogen peroxide, the rate of nucleophilic reaction between hydroperoxide anion HOO^- and paraoxon (PO) rises with increasing pH of the aqueous phase. At the same time, the oxidation rate of methylphenyl sulfide (MFS, thioanisole) decreases sharply at pH 9.5-10. pH value close to 9.5 can be set as optimal for the simultaneous decomposition of PO and MFS in water. However, the two significant disadvantages of such conditions are: extremely low oxidizing capacity of H_2O_2 and the low content of HOO^- -anion. Hydrogen peroxide activators, which can be considered as catalysts in degassing systems of universal action, are designed to increase the speed of both nucleophilic and oxidative processes. Among such activator is boric acid, which reacts with H_2O_2 to form active peroxoborates: $[\text{B}(\text{OH})_3\text{HOO}]^-$ and $[\text{B}(\text{OH})_2(\text{HOO})_2]^-$.

In the pH range of 9.5-10.5, the rate of PO decomposition in the presence of $\text{B}(\text{OH})_3$ increases 2-3 times compared to the system containing only H_2O_2 (see Table).

Table. The effect of boric acid on the observed decomposition rate constant k_H , s^{-1} for paraoxon in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{B}(\text{OH})_3$ system

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{B}(\text{OH})_3]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	$k_H \cdot 10^2$, s^{-1}	$k_H^{\text{HOO}^-} \cdot 10^2$, s^{-1}	$[\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-]$ 10^2 , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2]^-$ 10^2 , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0,02	0,002	9,54	0,0173	0,0108	0,0473	0,00188
1	0,1	9,47	0,890	0,462	3,28	6,51
2	0,2	9,67	2,28	1,46	4,01	7,93
4	0,4	9,50	4,79	1,98	4,47	8,87
0,02	0,2	9,57	0,00530	0,00924	1,50	0,0140



Catalysis of the MFS oxidation process is more efficient provided that $[\text{B}(\text{OH})_3] > [\text{H}_2\text{O}_2]$. The presence of boric acid in the system with hydrogen peroxide increases oxidation rate in the pH range of 8-10 by 20-50 times (Fig.). Figure - Observed MFS oxidation rate constants k_H versus pH in phosphate buffer solution plot:

1 - $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 2 - $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{B}(\text{OH})_3]_0 = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 6 – 11,5;
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Kinetic data allow us to calculate the values of the oxidation rate constants for peroxoborate anions: $k_1 = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($[\text{B}(\text{OH})_3\text{HOO}]^-$); $k_2 = 1,81 \cdot 10^{-1} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($[\text{B}(\text{OH})_2(\text{HOO})_2]^-$), which significantly exceed the reactivity of inactivated hydrogen peroxide $k^{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

INTERCALATED GRAPHITES FOR FIRE-RETARDANT COATINGS
Victor Shologon, Kostyantyn Kalafat, Lubov Vakhitova, Varvara Drizhd

*L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of
 Ukraine,
 Kharkivske hwy, 50, 02160 Kyiv, Ukraine
 e-mail: konstantinkalafat@gmail.com*

Areas of application of graphite intercalation compounds (GICs) are extensive and diverse. These products are in demand both in knowledge-intensive industries – biotechnology, chemical separation, radio electronics, nanocomposite materials production, and in simpler processes, associated with the purification of water contaminated with oil and products of its processing. GICs are also known to be used as multifunctional additives in intumescent fire-retardant coatings.

The purpose of current study was to optimize the conditions of formation of graphite oxide nitrate (GON) in the graphite–HNO₃ system in order to obtain GON structures with increased parameters of fire-retardant efficiency.

GON samples (№ 1-10, Table) were synthesized in two steps:

- oxidation of natural scaly graphite of Zavalivske deposit (Ukraine) with fuming nitric acid at various temperatures, synthesis time and reagent/substrate ratios;
- isothermal exposure to achieve a constant weight of solid product – graphite oxide nitrate.

The table shows volumetric expansion ratios of the GON samples (K_v) and the values of mass loss during GON expansion (m_i) under thermal shock at 500 and 900 °C. The data obtained indicate advisability of using GON in intumescent fire-retardant coatings.

Table. Expansion parameters for GON samples

Sample number	HNO ₃ per 10 g of graphite, ml	500 °C		900 °C	
		K_v , sm ³ /g	m_i , mass %	K_v , sm ³ /g	m_i , mass %
1	0,5	10	1,16	32	4,08
2	1	30	5,13	140	6,38
3	2	69	12,33	263	15,38
4	3	124	15,25	287	20,00
5	4	155	20,69	285	23,08
6	5	182	19,30	251	26,92
7	6	186	19,23	313	25,49
8	7	173	20,75	350	25,49
9	8	212	20,75	313	27,54
10	9	217	24,49	287	32,00
11	10	210	26,00	398	32,00

According to the results of XRD and thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, it should be stated that oxidation of graphite with nitric acid at 60-95 °C followed by isothermal exposure at 20-30 °C leads to the formation of a new complex compound – graphite oxide nitrate. Structural fragments of GON (№1-10, Table) consist of a mixture of graphite oxide phases from the sixth – fifth to second – third stages of intercalation. They contain graphene lattices, functionalized with oxygen-containing groups and filled with intercalate – HNO₃ molecules with inclusions of single-walled carbon nanotubes. The ratio of structures with higher/lower degrees of intercalation tends to rise with increasing oxidation time and HNO₃ to graphite weight ratio.

It should be noted that the obtained GON are new compounds that can be classified as intercalated graphites, and are yet to be described in literature.

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПА-6

Наталія Чопик, Вікторія Земке, Михайло Братичак

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: nataliia.v.choryk@lpnu.ua*

Одержання полімерного нанокompозиту можливе такими методами як: в розчині, в розплаві, в процесі синтезу полімеру, а також застосуванням золь-гель-процесу. Одержання полімерних нанокompозитів на основі органоглин в розплаві або в процесі синтезу є одними з найпоширеніших методів.

На прикінці ХХ століття групою вчених були отримані нанокompозити на основі поліаміду і шаруватих силікатів, що позитивно вплинуло на властивості ПА-6 і значно розширило області застосування цього полімеру. Внаслідок чого полімерні нанокompозити на основі шаруватих силікатів стали об'єктом інтенсивного вивчення.

Зокрема, найбільш цікавим є метод одержання полімерного нанокompозиту з розчину. Поліаміди відносяться до практично нерозчинних у звичайних розчинниках полімерів, але при цьому вони розчинні у полярних розчинниках, зокрема у такому універсальному розчиннику як вода.

Експериментально було встановлено, що для 85% концентрованої мурашиної кислоти об'ємом 100 мл оптимально розчиняється 15% мас. ПА-6. Процес повного розчинення ПА-6 в мурашиній кислоті триває впродовж 2...3 год.

Наступним етапом було введення до композиції комплексу МПС (суміш монтморилоніту з полівінілпіролідом у співвідношенні ММТ:ПВП = 1:5 у вигляді дрібнодисперсного порошку) у кількості 5, 10, 20 % мас. від маси ПА-6.

Осадження одержаних сумішей здійснювали за допомогою органічного та неорганічного розчинників.

В процесі досліджень ми відмовилися від води, в якості розчинника, у зв'язку з її впливом на структуру одержаного комплексу. Це пояснюється сильною взаємодією полімер-полімер у формі міжмолекулярних або внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між активними амідними групами.

Використання ацетону в якості розчинника дало змогу осадити комплекс ПА6 з МПС, але при цьому було виявлено великій його розхід. Для зменшення витрати ацетону було проаналізовано інші можливі розчинники та експериментально встановлено оптимальне співвідношення розчинників для осадження комплексу. Тому в якості співрозчинника було використано бензол.

Одержану суміш осаджували розчином ацетону та бензолу (співвідношення компонентів 1:1 об.од.). На початковому етапі осадження використали 200 мл розчину. Одержану суміш ставили для відстоювання на 15 хв., з наступним зливом поверхневого шару, після чого, знову проводили осадження сумішшю розчинників у кількості 100 мл. Утворений осад відфільтровували за допомогою водяної помпи і висушували у вакуумній сушарці за температури 80 °С впродовж 8 год. та з наступним підняттям температури до 105 °С.

Таким чином, одержаний з розчину нанокompозит на основі ПА-6 і МПС характеризується технологічністю, властивою термопластам, і тому є придатним для виготовлення конструкційних виробів методом лиття під тиском.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{Pr}_2\text{PbSi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_8$
Олег Марчук, Олександр Смітюх

*Кафедра хімії та технологій,
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Воли 13, 43025 м. Луцьк, Україна.
e-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua*

Представлена робота є одним із етапів систематичного дослідження структури та властивостей складних халькогенідних систем $R_2\text{S}_3 - R'_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($R, R' - \text{PЗМ}, \text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}$).

У роботі відображено результати розрахунку (програма WinCSD [1]) кристалічної структури окремого складу неперервного твердого розчину $\text{Pr}_2\text{PbSi}_{2x}\text{Ge}_{2-2x}\text{S}_8$ ($x = 0 - 1$). Дифрактограма зразка $\text{Pr}_2\text{PbSi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_8$ (рис. 1) проіндексована в тригональній сингонії (ПГ $R3c$, $hR26$, № 167) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,89676(3)$ нм, $c = 2,6681(2)$ нм.

У структурі халькогенідної фази $\text{Pr}_2\text{PbSi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_8$ (СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$) ПСТ $18e$ заселена сумішшю атомів Pr і Pb ($2/3 : 1/3$), а ПСТ $12c$ – сумішшю атомів Si та Ge ($3/4 : 1/4$). Міжатомні відстані є адитивними величинами. Координаційне оточення катіонів наступне: M1(Pr,Pb) центровані в тригональних призмах із двома додатковими атомами $[6\text{S}_22\text{S}_1]$, M2(Si,Ge) координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру $[3\text{S}_21\text{S}_1]$.

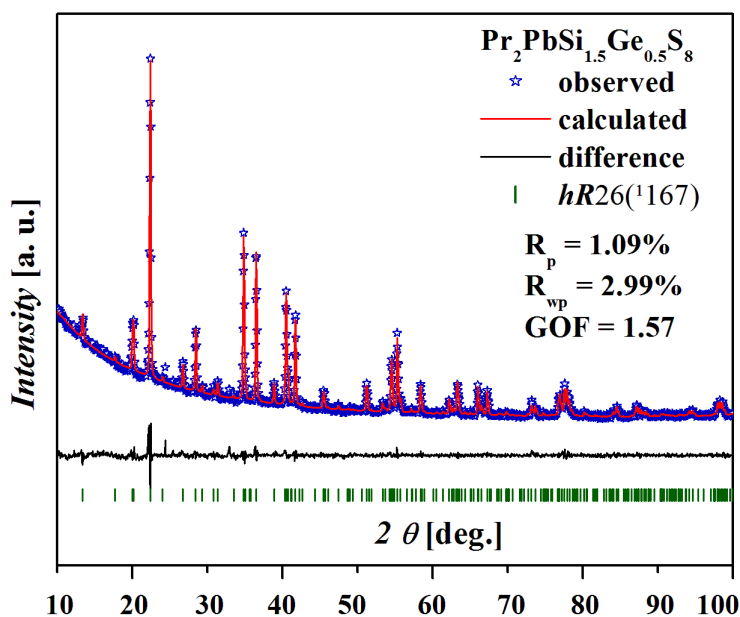


Рис. 1. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми халькогенідної фази $\text{Pr}_2\text{PbSi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_8$

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

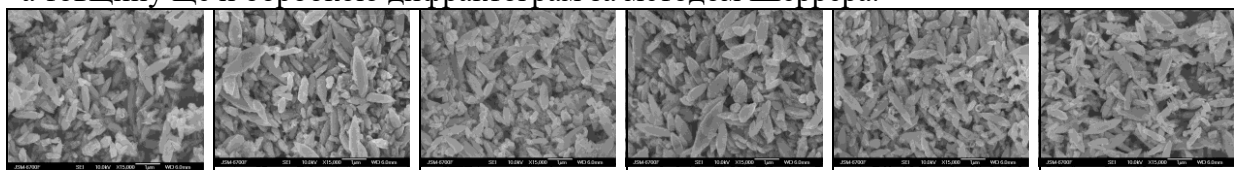
ВПЛИВ ВМІСТУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ TERGITOL 15-S-5 НА РОЗМІРИ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ЧАСТИНОК ЦИНК ОКСИДУ

Роман Коцюбчик¹, Олександр Янчук², Олексій Вишневський³, Олег Марчук²,
Аліна Бондарук², Андрій Ткачук², Ірина Мороз⁴

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вулиця Володимирська, 60, Київ, 01033, ² Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Воли, 13, 43025, м. Луцьк; ³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П.Семененка НАН України, проспект Академіка Палладіна, 34, 03142, Київ, ⁴ Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, 43018, м. Луцьк
e-mail: Yanchuk.Oleksandr@vnu.edu.ua

Електрохімічний метод анодування з використанням цинку та індиферентних електролітів дозволяє одержувати нанорозмірні частинки цинк оксиду за температур понад 50 °С. Актуальною проблемою нанохімії є підбір стабілізатора розміру, котрий сприятиме синтезу монодисперсних частинок. У роботі вперше досліджується вплив вмісту нейонної поверхнево-активної речовини (ПАР) TERGITOL 15-S-5 в інтервалі 0 – 4 г/л на розміри частинок ZnO. ПАР є безбарвною рідиною з густиною 0,963 г/мл, числом ГЛБ 10,5 та має хімічну формулу $C_{14}H_{29}O[CH_2CH_2O]_5H$ із молярною масою 434 г/моль. Цинк оксид синтезували електролізом 1,0М водного розчину NaCl з цинковим анодом та сталевим катодом за постійної температури 90 °С, тривалості електролізу 20 хв, густини струму 0,5 А/см². Одержано 6 порошкоподібних осадів.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що в дослідях з ПАР та без неї одержували порошок ZnO з вюрцитною структурою. Морфологію й усі лінійні розміри частинок визначали з результатів скануючої електронної мікроскопії (SEM) (рис. 1 і 2), а товщину ще й обробкою дифрактограм за методом Шеррера.



Зразок 1 Зразок 2 Зразок 3 Зразок 4 Зразок 5 Зразок 6
Рис. 1. SEM-зображення зразків, синтезованих за густини струму 0,5 А/см² з вмістом ПАР 15-S-5 відповідно 0; 1; 2; 3; 4; 1,5 г/л.

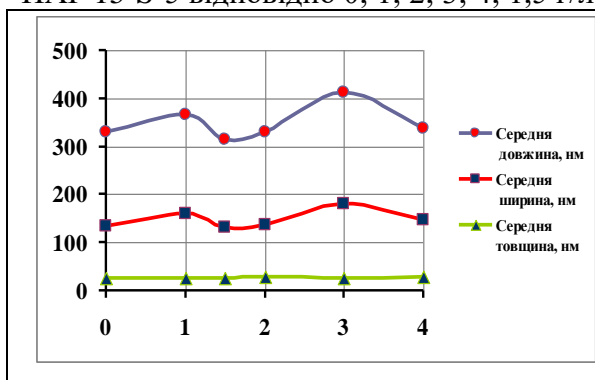


Рис. 2. Залежність довжини, ширини та товщини частинок цинк оксиду (нм) від концентрації ПАР TERGITOL 15-S-5 (г/л).

Середня довжина частинок є в інтервалі 310 ÷ 420, а ширина – 130 ÷ 180 нм. Усі отримані осаді складаються з нанорозмірних частинок, оскільки мають товщину в інтервалі 25 ÷ 28 нм. Частинки, синтезовані без ПАР мають середню довжину 330, а ширину 130 нм.

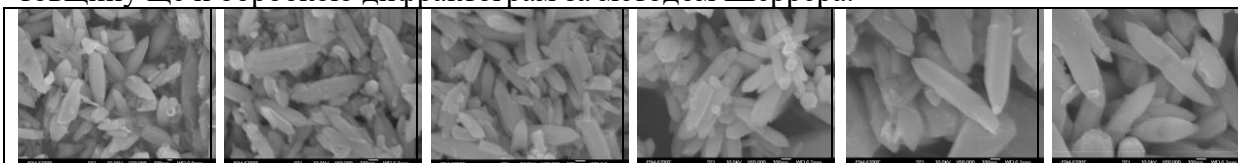
Частинки цинк оксиду мають пластинчасту та веретеноподібну з пустотами форму з дуже великим розкидом як за шириною (30 ÷ 600 нм), так і за довжиною (50 ÷ 2500 нм). Наявність пустот в частинках може бути підставою для застосування такого цинк оксиду як перспективного каталізатора та адсорбента. Також слід очікувати цікавих нелінійно оптичних властивостей. Використання TERGITOL 15-S-5 не сприяє одержанню монодисперсних частинок. Отже, досліджувана ПАР не виконує роль стабілізатора і не є регулятором розміру частинок.

ВПЛИВ ВМІСТУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ FK06213 НА РОЗМІРИ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ЧАСТИНОК ЦИНК ОКСИДУ
Іван Велимчаниця¹, Олександр Янчук², Олексій Вишневський³, Олег Марчук², Андрій Шворак², Аліна Бондарук², Андрій Ткачук², Ірина Мороз⁴

¹ Волинський науковий ліцей-інтернат Волинської обласної ради, вулиця Селищна, 2В, Луцьк, 43006, ² Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025, м. Луцьк; ³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П.Семененка НАН України, проспект Академіка Палладіна, 34, 03142, Київ, ⁴ Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, 43018, м. Луцьк
 e-mail: Yanchuk.Oleksandr@vnu.edu.ua

Пошук речовин-стабілізаторів, що сприяють одержанню монодисперсних за розмірами частинок, є актуальним завданням нанохімії та нанотехнологій. У роботі вперше досліджується вплив вмісту нейонної поверхнево-активної речовини (ПАР) FK06213 в інтервалі 0 ÷ 1 через 0,1 г/л на розміри частинок ZnO. ПАР є етоксильованим похідним жирних спиртів, рідиною жовтого кольору з густиною 0,95 г/л. Цинк оксид синтезували електролізом 1,0М водного розчину NaCl з цинковим анодом та сталевим катодом за постійної температури 90 °С, тривалості електролізу 20 хв, постійної густини постійного струму 0,5 А/см². Джерело живлення – прилад Б5-46. Одержано 11 порошкоподібних осадів.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що в дослідях з ПАР одержували порошок ZnO з вюрцитною структурою. Морфологію й усі лінійні розміри частинок визначали з результатів скануючої електронної мікроскопії (SEM) (рис. 1 і 2), а товщину ще й обробкою дифрактограм за методом Шеррера.



Зразок K1 Зразок I2 Зразок I4 Зразок I6 Зразок I8 Зразок I10

Рис. 1. SEM-зображення зразків, синтезованих за густини струму 0,5 А/см² з вмістом ПАР FK06213 відповідно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 г/л.

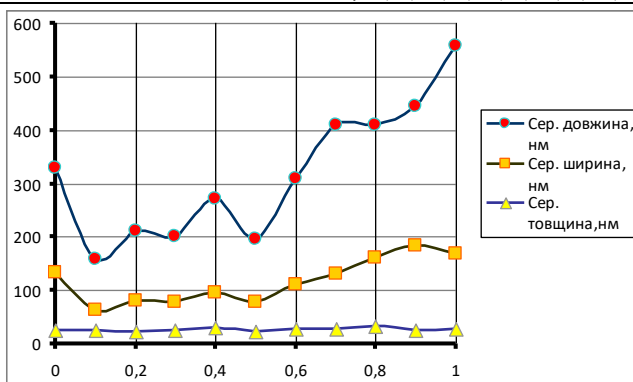


Рис. 2. Залежність довжини, ширини та товщини частинок цинк оксиду (нм) від концентрації ПАР FK06213 (г/л).

Середня довжина частинок в зразках знаходиться в інтервалі від 150 до 560 нм, а середня ширина – від 60 до 180 нм. Усі отримані осад складаються з нанорозмірних частинок з товщиною в інтервалі 22 ÷ 33 нм.

В інтервалі вмісту FK06213 0,1 ÷ 0,6 г/л одержуються суттєво менші за розмірами, а від 0,7 до 1,0 г/л одержуються значно більші частинки за довжиною та приблизно такі ж за шириною порівняно зі зразком, одержаним без ПАР (довжина 330, ширина 130 нм). Частинки цинк оксиду мають переважно пластинчасту та подекуди веретеноподібну форму з досить великим розкидом як за шириною (30 ÷ 500 нм), так і за довжиною (50 ÷ 1250 нм). Досліджувана ПАР FK06213 не виконує роль стабілізатора розміру частинок.

SYNTHESIS OF NOVEL FAR-RED DYES FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS

A. Syniugina^{1,2}, S. Chernii¹, A. Syniugin¹, S. Yarmoluk¹

¹*Institute of Molecular Biology and Genetics NASU, 150 Zabolotnogo St.,
Kyiv, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4-g prosp. Glushkova, Kyiv, Ukraine
e-mail: agness_s@ukr.net*

Visualization of cell components or molecules or study compound distribution in cells is widely used to research different biological processes. There is a lack of fluorescent labels that can visualize organelles or molecules with desirable properties such as emission at the far-red region (more than 600 nm) to minimize biological background fluorescence.

Here we report a new series of merocyanine dyes (MD) with carboxyl substituents that make possible use of these dyes as fluorescent labels by covalently attached via this group (Fig.1). The dyes were synthesized from commercially available 2-methyl-4,5-dihydrothiazole, which were alkylated with the 6-bromohexanoic acid to provide corresponding N-hexyl derivatives. The asymmetric dyes MD1 and MD2 were synthesized by reacting the intermediates with malonodinitrile and 3-ethyl-2-thioxo-1,3-thiazolidine-4-one in ethanol in the presence of sodium acetate. All compounds are purified by preparative TLC using a CH₂Cl₂-CH₃OH mixture as an eluent and characterized by ¹H NMR and LCMS methods.

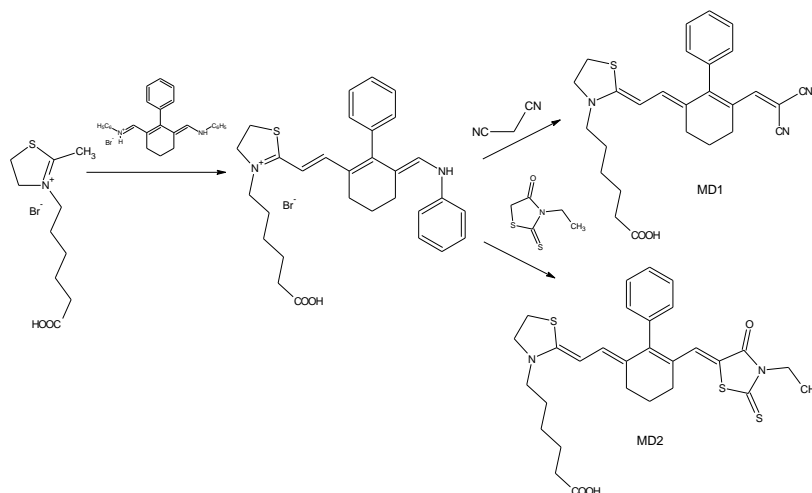


Fig.1 The scheme of the synthesis of novel merocyanine dyes.

The structure of merocyanine dyes can be represented as a resonance hybrid between charged and uncharged groups. The spectra-luminescent properties of free dyes in buffer solution and the presence of human serum albumin (HSA) have been investigated. The synthesized dyes correspond to the planned properties. The MD1 showed excitation and an emission wavelength of 624 nm and 644 nm, respectively, in a free state. The introduction of a heterocyclic moiety (MD2) with an electron-withdrawing effect shifts the excitation and emission maxima approximately 80 nm to the long-wavelength region. This shift leads to the location of the excitation maximum at 721 nm and emission maximum at 730 nm.

The addition of HSA leads to the shift of excitation and emission maxima of both dyes to the long-wavelength spectral region for 7-19 nm with the increase in dyes fluorescent up to 19 times. That points out the binding of dyes to the protein.

These dyes could be potentially applicable for fluorescent spectroscopy for protein detection and visualization with minimum to no autofluorescence.

ТЕПЛОВИЙ УДАР ЯК ЧИННИК УТВОРЕННЯ НАНОПОР ПРИ ФОРМУВАННІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ З ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ
Вікторія Сабєрова, Юлія Тамаркіна, Володимир Кучеренко

*Відділ хімії вугілля,
 Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
 вул. Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
 e-mail: Saberova@nas.gov.ua*

Мета роботи – оцінка впливу теплового удару на утворення нанопор при лужній активації вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ) порівнянням характеристик пористої структури активованого вуглецю (АВ), який формується при нагріванні з тепловим ударом (ТУ) та термопрограмованому (ТП) нагріванні.

Зразки викопного вугілля охоплюють весь ряд метаморфізму (таблиця) від бурого вугілля (БВ) до антрациту (А₅). Умови синтезу АВ: співвідношення КОН/вугілля – 1,0 г/г, термопрограмоване (4 град/хв) нагрівання або тепловий удар в аргоні (800°C), витримка 1 год, охолодження, відмивання АВ від луку, сушіння (120°C). За ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (Micromeritics ASAP 2020, метод 2D NLDFT) визначено характеристики пористості АВ: сумарний об’єм пор V_t (см³/г), питому поверхню пор S (м²/г), об’єм (V_{mi}) і поверхню (S_{mi}) мікропор, об’єм (V_{1nm}) і поверхню (S_{1nm}) субнанопор – пор з шириною ≤1 нм.

Таблиця. Характеристики поруватої структури АВ з викопного вугілля

Параметр		Викопне вугілля								
		БВ	Д	Г ₁	Г ₂	Ж	К ₁	ОС ₁	Т	А ₅
C ^{daf} , %		70,4	80,0	81,0	83,5	85,0	86,4	89,4	91,2	95,2
V _t , см ³ /г	ТП	0,487	0,593	0,566	0,520	0,564	0,519	0,484	0,393	0,229
	ТУ	1,088	0,772	0,779	0,717	0,696	0,600	0,524	0,454	0,269
V _{mi} , см ³ /г	ТП	0,367	0,511	0,481	0,430	0,489	0,457	0,416	0,355	0,170
	ТУ	0,694	0,610	0,625	0,583	0,537	0,524	0,449	0,407	0,249
V _{1nm} , см ³ /г	ТП	0,321	0,421	0,420	0,381	0,395	0,389	0,357	0,312	0,036
	ТУ	0,541	0,538	0,520	0,502	0,461	0,451	0,385	0,360	0,227
S, м ² /г	ТП	1142	1547	1488	1345	1486	1354	1195	1083	322
	ТУ	2012	1950	1955	1728	1749	1548	1304	1237	818
S _{mi} , м ² /г	ТП	1120	1535	1468	1323	1471	1343	1188	1076	305
	ТУ	1807	1903	1873	1683	1685	1525	1286	1222	808
S _{1nm} , см ³ /г	ТП	1050	1401	1362	1255	1366	1238	1095	1013	77
	ТУ	1688	1807	1705	1557	1563	1412	1187	1156	781

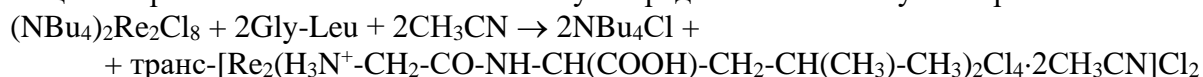
Виходи АВ (Y) у двох режимах нагрівання лінійно зростають зі зростанням СМ: Y_{ТП} = 2,05 · C^{daf} – 116,3 (R²=0,973) та Y_{ТУ} = 2,03 · C^{daf} – 121,8 (R²=0,962), а питома поверхня S та об’єм V_t знижуються. Введення теплового удару замість ТП-нагрівання призводить до отримання АВ зі збільшеними питомою поверхнею (≤2,5 рази) і об’ємом пор (≤2,2 рази), але з меншими виходами (в 1,07-1,30 рази). Активація антрацитів більш чутлива до ТУ і розвиває пористість за рахунок домінуючого утворення субнанопор. Тепловий удар збільшує об’єм V_{1nm} антрацитового АВ в 1,6-6,3 рази, буровугільного АВ – в 1,7 рази, іншого АВ – в 1,04-1,32 рази. Встановлено, що кисень вугілля відповідає за утворення субнанопор і зі зростанням його вмісту (O^{daf}) ефективність ТУ зростає. При ТУ-активації антрацитів включається додатковий механізм формування субнанопористості, не пов’язаний з оксигенними групами.

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ
ТЕТРАХЛОРО-ДИ-μ-ГЛІЦИЛ-ЛЕЙЦИНАТОДИРЕНІЙ(III) ХЛОРИДУ**
Юлія Гусак, Аліна Овчаренко, Олександр Голіченко,
Олександр Штеменко

*Кафедра неорганічної хімії,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, Дніпро, Україна
e-mail: yulijanovik@gmail.com*

Відомо, що через свій невеликий розмір пептиди, як правило, демонструють швидку фармакокінетику і здатні дуже ефективно проникати у пухлини. Саме тому було важливо синтезувати комплексну сполуку диренію(III) з дипептидами як низькомолекулярними лігандами та визначити її стабільність у водних розчинах, щоб розширити уявлення про можливі механізми її специфічної біологічної активності.

Взаємодію дипептиду – гліцил-лейцину (Gly-Leu) із сполукою ренію проводили в органічному полярному донорному розчиннику перемішуванням на шейкері при 250 об/хв. протягом 16 діб. Як сполуку ренію використовували (NBu₄)₂Re₂Cl₈, як розчинник – ацетонітрил. Зазначений синтез може бути представлений наступним рівнянням:



Синтезовану нову сполуку (рис. 1) виділено в індивідуальному стані, її склад та будову встановлено за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ЕСП- та ІЧ-спектроскопії.

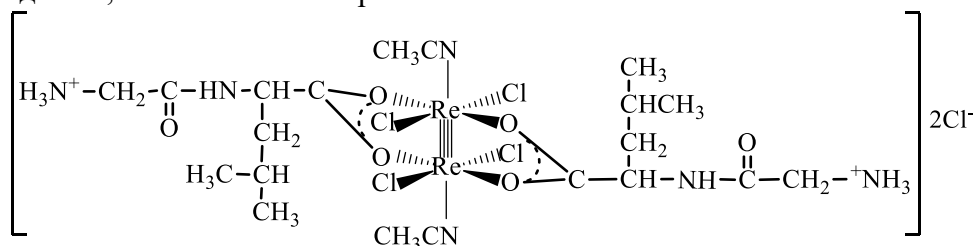


Рис. 1– Графічне зображення



При вивченні гідролізу досліджуваної речовини на електронному спектрі поглинання (ЕСП) (рис. 2) спочатку фіксували зменшення інтенсивності максимуму поглинання при 12660 см⁻¹, що свідчить про перегрупування сполуки з транс- у цис-конфігурацію. Потім спостерігали знебарвлення розчину та поступове зниження піку при 16400 см⁻¹, який є характерним для цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатів диренію(III). Приблизна тривалість τ(c_{1/2}) гідролізу для синтезованої сполуки склала 2 доби.

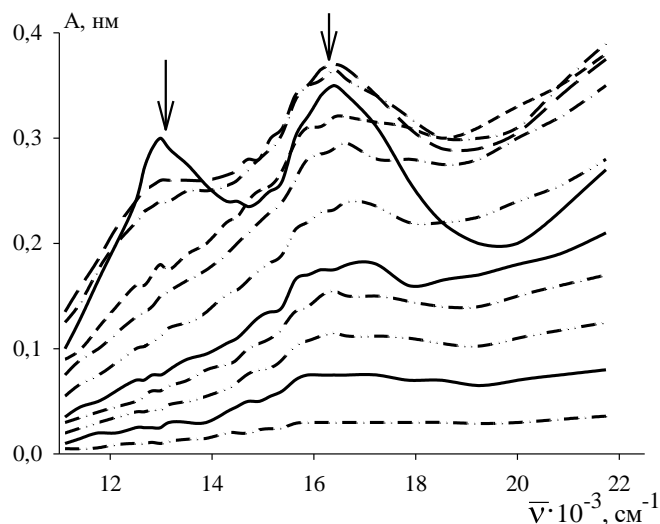


Рис. 2 – ЕСП синтезованої сполуки у фізіологічному розчині протягом 4 діб:
C_M⁰ = 9,486 · 10⁻⁴ моль/л

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕКОЛОРИЗАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ЗА НАЯВНОСТІ КОМПОЗИТА MnO_2 -ПОЛІАНІЛІН

Богдан Остапович¹, Ярослав Ковалишин¹, Мар'яна Бужанська²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Туган-Барановського, 10, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net

Актуальною проблемою сьогодення є очистка водних екологічних систем від залишків синтетичних барвників, які використовуються у текстильній та поліграфічній промисловості. Для знебарвлення водних розчинів барвників, пропонуються різні сполуки перехідних металів (аналогів реактиву Фентона), іони яких можуть служити у ролі каталізаторів процесу розкладання H_2O_2 до радикалів $HO\cdot$, які є потужними окиснювачами. Однак відокремлення таких гомогенних каталізаторів після роботи з промисловими барвниками в процесі очищення є технічно й економічно недоцільним, тому виникає потреба у нерозчинних твердих каталізаторах із високою адсорбційною здатністю, наприклад у вигляді полімерних композитів поліанілін– MnO_2 (ПАН– MnO_2). Синтезований нами твердофазний каталізатор із адсорбованими продуктами знебарвлення може бути легко відділений від водного розчину методом фільтрації.

Нами досліджено кінетику пероксидного знебарвлення барвників метилоранжу(МО) і азорубіну(АЗР) за наявності адсорбуючого агента – поліаніліну, який застосовували у вигляді його композиту з оксидом мангану (IV), каталітична дія MnO_2 обумовлює розпад пероксиду водню до радикалів $HO\cdot$, окиснення з їхньою участю молекул барвника і утворення безбарвних продуктів.

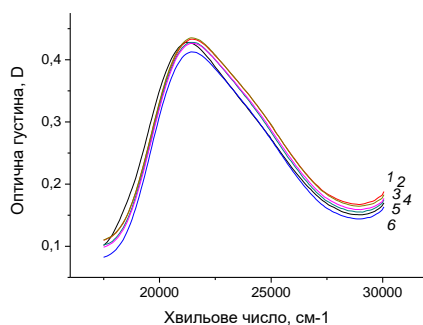


Рис.1. УФ- спектри реакційної суміші [Барвник МО+ H_2O_2 + композит (ПАН– MnO_2)]. Час реакції: 1 – 0 хв; 2 – 5 хв; 3 – 10 хв; 4 – 20 хв; 5 – 25 хв; 6 – 30 хв. $[MO] = 0,5 \times 10^{-4}$ моль/л; каталізатор= 2 г/л ; співвідношення $H_2O_2/MO = 100/1$

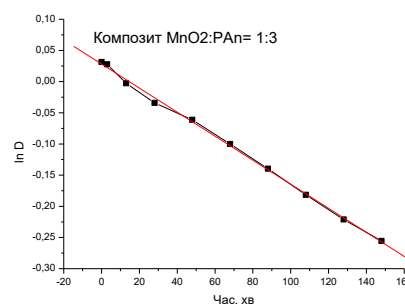


Рис.2. Залежність оптичної густини розчину АЗР від часу окиснювальної деколоризації (визначення константи швидкості реакції). Реакційна суміш [Барвник АЗР+ H_2O_2 + композит (MnO_2 : ПАН= 1:3)].

Реакцію окиснення барвників ($20^\circ C$) проводили в умовах псевдо-першого порядку стосовно концентрації барвника, де початкова концентрація пероксиду водню $[H_2O_2]$ була \approx в 100 разів більша від концентрації досліджуваного барвника.

Показано, що константи швидкостей каталітичного знебарвлення АЗР для композиту (ПАН– MnO_2) і їхніх механічних сумішей мають числові значення одного порядку з поправкою на дифузійні обмеження у випадку інкапсуляції MnO_2 поліаніліновою матрицею в композиті. Співвідношенням компонентів у складі синтезованого композиту можна регулювати швидкість досліджуваної каталітичної реакції.

СИНТЕЗ, ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІОСУМІСНИХ ІОННИХ РІДИН І ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН»

Євген Карпів^{1,3}, Ілля Капітанов³, Олександр Шумейко^{1,2*}

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України;
вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна.

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

³ Центр передового досвіду в області зеленої хімії Європейського дослідного простору,
Відділення хімії і біотехнології, факультет наук, Таллінський технічний університет,
вул. Академия, 15, Таллін, 12618, Естонія
e-mail: ashumeiko@ukr.net

Іонні рідини все частіше розглядаються як важлива складова «зеленої хімії» через їх специфічні властивості в якості розчинників з низькою токсичністю, а також можливості їх синтезу з поновлюваних ресурсів. Унікальні властивості поверхнево-активних іонних рідин, зокрема, аномально низька температура плавлення і / або низька температура Крафта, забезпечують очевидну перевагу таких поверхнево-активних речовин і сприяють зростанню інтересу до їх синтезу і вивченню.

Різні катіонні групи включали ядра піридинію, імідазолію і холінію, що дозволило провести всебічний аналіз впливу ланцюжка алкіловихетерів (від C₂ до C₁₆) на синтез, токсичність, здатність до біологічного розкладання та інші властивості нових поверхнево-активних іонних рідин.

Проведена робота по синтезу нових поверхнево-активних іонних рідин на основі L-фенілаланіну з використанням піридину, диметилетаноламіну і 1-метилімідазолу. Перший етап включав в себе етерифікацію L-фенілаланіну аліфатичними спиртами з використанням п-толуолсульфонової кислоти, як каталізатора. Наступною стадією було алкілування складних етерів бромацетил бромідом з утворенням відповідних алкілюючих реагентів. Останній етап включав алкілування піридину, диметилетаноламіну і 1-метилімідазолу для отримання відповідних поверхнево-активних іонних рідин. Молекулярні структури отриманих продуктів і їх високий ступінь чистоти були підтверджені даними ¹H ЯМР -спектроскопії.

Досліджено антибактеріальні ефекти *in vitro* іонних рідин на основі лінійних алкільних етерів фенілаланіну. Отримані результати демонструють широкий спектр бактеріальної токсичності для досліджених сполук. Самі фенілаланінові складні етери не демонструють токсичність по відношенню до грамнегативних бактерій, а для іонних рідин спостерігається чітка тенденція до збільшення токсичності при подовженні алкільного ланцюга аж до певної його довжини, незалежно від катіону. Грампозитивні штами бактерій зазвичай демонструють більш високу чутливість до довжини ланцюга, ніж грамнегативні штами. Іонні рідини з довжиною ланцюга не нижче децила, знаходяться в тій області мікробної токсичності, де ліпофільність, розчинність і, отже, біодоступність знаходяться на максимумі, тому тут спостерігаються найвищі рівні бактеріальної токсичності.

Отримані результати можуть сприяти розробці нових ефективних амфіфілів з оптимізованою антимікробною активністю, здатних біологічно руйнуватися, які можуть використатися в якості розчинників, що мають високий потенціал рециркуляції, низьку токсичність і можливість синтезу з поновлюваних ресурсів. Це проливає світло на нові підходи до створення екологічно безпечних іонних рідин та функціоналізованих поверхнево-активних речовин.

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ В ОЦІНЦІ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВНИХ ЧАСТИНОК ПРИ ОКСИГЕНАЦІЇ АЛКАНІВ СІРЧАНОЮ КИСЛОТОЮ

¹Любов Опейда, ²Лариса Волкова, ³Олена Пастернак

¹Відділ хімії окислювальних процесів,
Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

e-mail: li.opeida@gmail.com

²Відділ хімії вугілля,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, Київ, Україна

e-mail: volkovalk@gmail.com

³Кафедра раціонального природокористування та охорони навколишнього середовища,
пр. Будівельників, 129, 87500 Маріуполь, Україна

e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

У результаті широко досліджуваної окисної функціоналізації зв'язків С–Н окисниками в розчинах сірчаної кислоти, з метою одержання цінних кисневмісних продуктів, показано, що окисником алканів і циклоалканів може бути і сама сірчана кислота. Один із шляхів перебігу таких реакцій полягає в утворенні радикалів як проміжних частинок. Експериментально виміряти константи швидкості окремих стадій досить складно, тож представляється перспективним оцінити їх термодинамічні характеристики неемпіричним DFT B3LYP/6-311G(d,p) та напівемпіричним PM7 (пакет MORAC2016) методами квантової хімії. Перевагою напівемпіричних методів є набагато менший час обчислення при невеликих втратах в точності отриманих даних.

Недостатнє врахування невалентних взаємодій залишалося слабким місцем усіх напівемпіричних методів. Зокрема врахування таких взаємодій є необхідним при обчисленні протонуваних структур, що важливо для нашого випадку. Ці недоліки виправлено Стюартом [1] при створенні методу PM7, що забезпечило обчислення електронних властивостей та геометрії молекул, які містять атоми Н, С, О, S, з точністю, порівнянною з експериментом, і даними, отриманими неемпіричними методами. Так для молекули H₂SO₄ експериментальне значення $\Delta H_{298}^0 = -176$ ккал·моль⁻¹ та $-177,9$ ккал·моль⁻¹, обчислене методом PM7. Про надійність методу PM7 може свідчити порівняння результатів розрахунку частинки H₂O–CH₃⁺, отриманих методом DFT, з даними, одержаними нами методом PM7. Метод PM7 дає оптимальну геометрію, що практично збігається зі структурою, отриманою методом DFT. Для довжини зв'язку С–О метод DFT дає величину 1,511 А, PM7 –1,496 А. Для стандартної ентальпії утворення експериментальне значення 137,3 ккал·моль⁻¹, метод PM7 дає 144,2 ккал·моль⁻¹. Про непогану точність методу PM7 при обчисленні стандартної ентальпії утворення С-центрованих радикалів, що утворюються при відриві Н-атома від нормальних та розгалужених алканів, свідчать величини відхилення, (в дужках у ккал·моль⁻¹), від експериментальних значень: CH₃–С*H₂ (1,5); CH₃–CH₂–С*H₂ (1,9); CH₃–С*H–CH₃ (2,5); CH₃–С*H–CH₂–CH₃ (1,0); (CH₃)₃С* (1,3); (CH₃)₂–CH₂–С*H₂ (3,6). Невеликим є відхилення і у випадку О-центрованих радикалів: HO* (1,9); CH₃CH₂O* (2,1); CH₃C(O)O* (1,9); HC(O)O* (1,1). Такі відхилення практично є співрозмірними з точністю визначення термодинамічних властивостей цих частинок експериментальними методами.

[1]. Stewart J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19. – P. 1-32.

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$

Микола Чайка¹, Зінаїда Томашик², Василь Томашик², Дмитро Панасюк³

¹ Житомирський державний університет ім. І. Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, 10008 Житомир, Україна e-mail:laridae92@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна

³ Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, вул. Старий бульвар, 18, 10008 Житомир, Україна

Досліджено вплив лактатної кислоти на хімічне розчинення монокристалів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$. Експерименти проводили на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T = 293 K$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ в концентраційному інтервалі (в об. %): (20-50) $K_2Cr_2O_7$:(20-80) HBr :(0-60) $C_3H_6O_3$. Травильні композиції готували з 10,9 %-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$, 40 % HBr та 80 % $C_3H_6O_3$. Хімічну взаємодію між компонентами травника в кислому середовищі можна представити рівнянням:



Бром, що утворюється, розчиняється в надлишку HBr та формує травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів $Br_2 - HBr$.

Встановлено залежності швидкості хімічного розчинення ($V_{розч}$) досліджуваних монокристалів від концентрації розчинів, їх температури, перемішування та природи напівпровідникового матеріалу. Виявлено, що насичення розчинів $C_3H_6O_3$ та зменшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ сприяє зменшенню $V_{розч}$ до 0,1 мкм/хв. Припускаємо, що це може бути обумовлено як збільшенням в'язкості травильного розчину, так і зменшенням вмісту активного компоненту травника. Встановлено, що поліруючі розчини формуються у більшій частині досліджуваного інтервалу. При цьому $V_{розч}$ становить: 0,4-7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 0,1-9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, а процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями ($E_a < 30 \text{ кДж/моль}$). З'ясовано також, що після ХДП розчинами з інтервалу: (24-32) $K_2Cr_2O_7$: (34-64) HBr : (7-37) $C_3H_6O_3$ на поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ утворюється тонка пасивуюча плівка білого кольору. Проте вона легко видаляється обробкою зразка упродовж 10 с розчином складу (об. %): 40 $K_2Cr_2O_7$ + 60 HBr , після чого поверхня набуває дзеркального вигляду.

Виявлено закономірність зміни $V_{розч}$ від складу $Zn_xCd_{1-x}Te$: із підвищенням вмісту Zn в твердому розчині $V_{розч}$ зменшується, а якість полірування поверхні покращується. Це, можливо, пов'язано з кращими комплексоутворюючими властивостями $C_3H_6O_3$ щодо іонів Zn^{2+} ($K_n = 1,38 \cdot 10^{-2}$). Хід ізоляції травлення та зміна $V_{розч}$ свідчать про однотипність механізму хімічної взаємодії кристалів з сумішами $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$, який, ймовірно, обумовлений розчиненням аніонної підґратки телура.

Отже, введення до складу травників певної кількості $C_3H_6O_3$ дає змогу частково контролювати кількість виділеного токсичного Br_2 , який підводиться до поверхні зразків під час ХДП та дозволяє регулювати швидкість розчинення, адже додавання $C_3H_6O_3$ сприяє кращому розчиненню продуктів взаємодії травника з напівпровідником.

Процес ХДП слід проводити при $T = 293-296 K$ і $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$, після чого зразки необхідно негайно промивати в 0,1 М $Na_2S_2O_3$ та дистильованій воді. За результатами металографічного та профілометричного аналізів після ХДП шорсткість поверхні пластин $Zn_xCd_{1-x}Te$ складає $R_z \leq 0,05 \text{ мкм}$. Оптимізовані склади травників із повільною швидкістю розчинення (0,1-9 мкм/хв) можна рекомендувати для контрольованого зняття тонких шарів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 5-АРИЛФУРФУРОЛІВ ЗА УЧАСТЮ ДИМЕРУ МАЛОНОНІТРИЛУ

Олександра Лесюк, Володимир Карп'як, Олена Петрова

Кафедра органічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

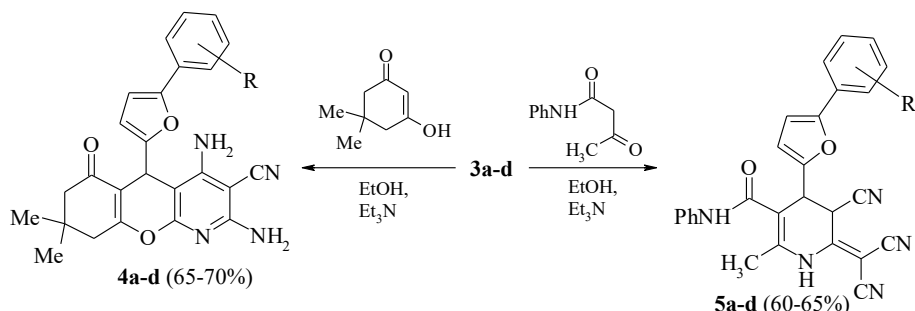
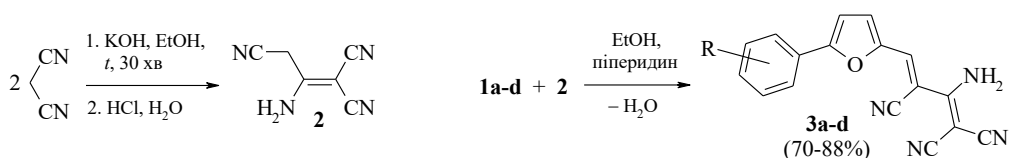
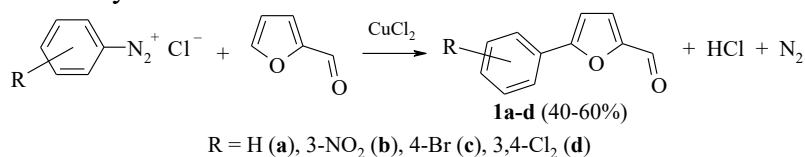
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: oleksandra.mulyak@lnu.edu.ua

Похідні малононітрилу відомі як високореакційноздатні сполуки з великим синтетичним потенціалом і активно використовуються для одержання різних карбо- і гетероциклічних сполук. Особливе місце серед похідних малононітрилу займає його димер – він є зручним і багатофункційним реагентом для побудови різноманітних гетероциклічних систем, що мають високу біологічну активність [1].

З іншого боку, арилфуранові сполуки також мають широкий спектр біологічної дії. Створено низку лікарських препаратів, які у своїй структурі містять арилфурановий фрагмент [2–3]. Поєднання цих двох фармакофорів є цікавим з медичної точки зору.

Конденсацією 5-арилфурфуролів з димером малононітрилу одержані невідомі раніше 4-(5-арил-2-фурил)-1,3-дієн-1,1,3-трикарбонітрили. Останні досліджені у реакції циклоконденсації з димедоном та N-феніламідом ацетооцтової кислоти. Встановлено, що реакції проходять у середовищі етанолу в присутності піперидину або триетиламіну. У випадку димедону формуються пірановий та піридиновий цикли, а взаємодія з N-феніламідом ацетооцтової кислоти приводить до утворення сполук арилфуранового ряду, що містять тетрагідропіридиновий цикл. Одержані сполуки можуть мати біологічну активність.



1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. Реакции гетероциклизации с участием димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) // Химия гетероцикл. соед. 2018. Т. 54. № 11. С. 989–1019.
2. Holla B.S., Akberali P.M., Shivananda M.K. Studies on arylfuran derivatives: part X. Synthesis and antibacterial properties of arylfuryl-delta2-pyrazolines // Farmaco. 2000. Vol. 55. N 4. P. 256–263.
3. Lee S., Yi K.Y., Hwang S.K., Lee B.H., Yoo S.E., Lee K. (5-Arylfuran-2-ylcarbonyl)guanidines as cardioprotectives through the inhibition of Na⁺/H⁺ exchanger isoform-1 // J. Med. Chem. 2005. Vol. 48. N 8. P. 2882–2891.

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА НОВИХ ГАЛАТОГЕРМАНАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Олена Чебаненко, Олена Марцинко, Інна Сейфулліна

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна,

e-mail: elenacheb159@gmail.com

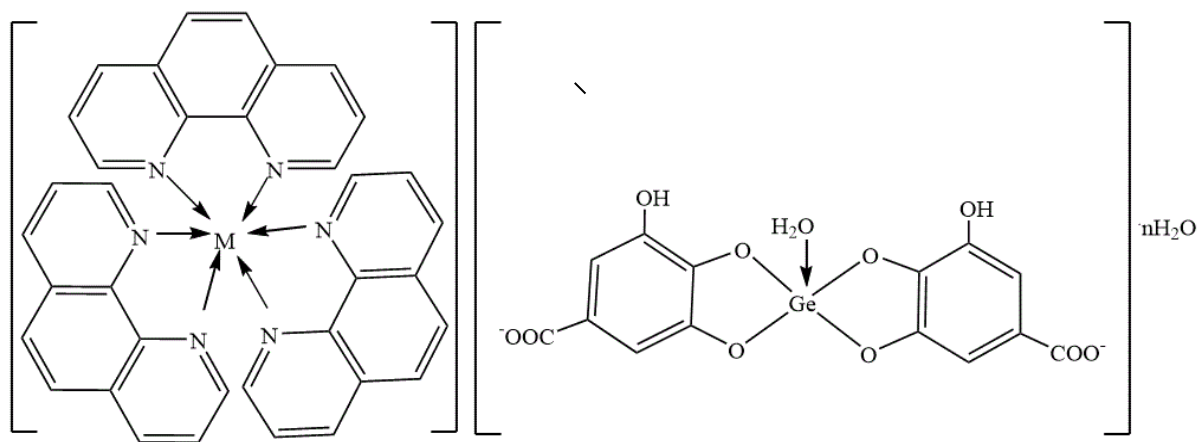
В останні роки увагу вчених все більше привертають координаційні гетерометалічні сполуки, зокрема ті, що містять у своєму складі метали різних електронних блоків. Це обумовлено унікальними властивостями такого типу комплексів, наприклад, спектральними, магнітнітними, біологічними.

Перспективними лігандами для створення біологічно активних гетерометалічних координаційних сполук є ароматичні полідентатні кислоти, такі як 3,4,5-тригідроксибензойна кислота (галова кислота). Вона має низку корисних властивостей, входить до складу антисептиків, мазей, розчинів для лікування шкірних захворювань.

Авторами синтезовано, досліджено ряд гетерометалічних координаційних сполук есенціального Ge(IV) і «металів життя» Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з галовою кислотою (HGal) та хелатуючим 1,10-фенантроліном (phen), який проявляє антимікробну дію. Склад та будову синтезованих комплексів охарактеризовано сукупністю методів: елементний аналіз, термогравіметрія та ІЧ-спектроскопія.

Синтез комплексів проводили постадійно, з використанням в якості вихідних реагентів GeO₂, галової кислоти, 1,10-фенантроліну та ацетатів вказаних 3d-металів (розчинники – вода та диметилформамід). Згідно даних елементного аналізу в комплексах **1-5** реалізується наступне однакове мольне співвідношення Ge : галова кислота : М (Mn (**1**), Co (**2**), Ni (**3**), Cu (**4**), Zn (**4**)) : phen = 1:2:1:3. В результаті термогравіметричного дослідження встановлено, що сполуки **1-5** є кристалогідратами, які містять різну кількість молекул кристалізаційної води n = 2 (**1, 4**), 3 (**2, 5**), 4 (**3**). Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів комплексів та вихідних лігандів встановлено, що в сполуках **1-5** 1,10-фенантролін зв'язується з 3d-металом бідентатно циклічно через гетероциклічні атоми нітрогену, відбувається формування октаедричного катіону. Його заряд компенсує комплексний галатогерманатний аніон. Координаційний поліедр германію (К.Ч. = 5) утворюється за рахунок координації двох оксигенів депротонованих гідроксильних груп двох молекул галової кислоти, а також однієї молекули координаційної води.

На основі отриманих даних для комплексів запропоновано молекулярну формулу [M(phen)₃][Ge(H₂O)(HGal)₂]·nH₂O (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) та схему їх будови:



M = Mn (**1**), Co (**2**), Ni (**3**), Cu (**4**), Zn (**4**)

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАНОСТІ РЕАГЕНТІВ В РЕАКЦІЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ АЛЬДЕГІДІВ З ДИМЕДОНОМ ТА АМІНАМИ

Дмитро Мельник¹, Оксана Мельник¹, Тетяна Калин²

¹Кафедра хімії фармацевтичного факультету, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, 79018, Івано-Франківськ, Україна

²Кафедра хімії, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15, 76019, Івано-Франківськ, Україна
e-mail: melnyk_do@ukr.net

Продукти циклізації димедону, альдегідів та різних первинних амінів дозволяють отримати діоксодекагідроакридини із різними замісниками в 9 та 10 положеннях, які знаходять застосування як ефективні люмінофори. Відомі різні методики синтезу, більшість з яких відмічають проведення реакції в нейтральному або кислому середовищі. Для дослідження реакційної здатності компонентів циклізації та встановлення оптимальних умов реакції було проведено квантово-хімічне моделювання вихідних речовин в нейтральній та протонованій формі. Реакційну здатність обох форм визначали за допомогою розрахунку індексів реакційної здатності Фукуї, які показують здатність до нуклеофільної чи електрофільної атаки певного атома в сполуці.

Для циклічного дикетону характерна кето-енольна таутомерія. Порівнюючи енергії обох форм встановлено, що кетоформа на 22 кДж/моль більш вигідна, ніж енольна. В протонованому димедоні більш вигідна енольна форма на 65 кДж/моль. В молекулі димедону слід відмітити два реакційні центри: два атоми карбону кетогруп (C^1 і C^3) – центри нуклеофільної атаки (який характеризується індексом Фукуї – f^+), між кетогрупами (C^2) – центр електрофільної атаки (який характеризується індексом Фукуї – f^-). В більш стійкій кетоформі нейтрального димедону $f^+(C^1) = f^+(C^3) = 0,249$, а $f^-(C^2) = 0,093$. В більш стійкій енольній формі протонованого димедону $f^+(C^1) = f^+(C^3) = 0,402$, а $f^-(C^2) = 0,456$. Отже, протонована форма димедону буде більш реакційноздатною, як для нуклеофільної, так і електрофільної атаки, тому кислотний катализ сприятиме збільшенню реакційної здатності димедону. Слід відмітити також, що енольна форма нейтрального димедону відзначається більшим значенням реакційної здатності на енольному атомі карбону $f^+(C^1) = 0,368$, та зменшенням на кетонному $f^+(C^3) = 0,104$.

Амінокомпонент в реакції циклізації є нуклеофілом, тому її реакційна здатність визначатиметься $f^-(N)$ на атомі нітрогену. Порівнювалась реакційна здатність амінів на прикладі восьми модельних сполук: аміаку, гліцину, амінометану, аніліну та відповідних їм катіонів. Аналіз показав зменшення індексів реакційної здатності від аміаку до аніліну. Відповідні індекси становлять: 0,822; 0,685; 0,642; 0,382. Отже, ароматичні аміни найважче вступатимуть в реакцію з димедоном. У катіонів $f^-(N)$ значно менший і складає відповідно: 0,409; -0,016; -0,013; -0,022, що свідчить про зменшення реакційної здатності амінокомпонента реакції в кислому розчині.

Альдегідна компонент є електрофілом і її реакційна здатність визначається $f^+(C)$ на атомі Карбону карбонільної групи. Так, для метаналу нейтральна форма $f^+(C)=0,497$ має лише трохи менше значення, ніж протонований альдегід $f^+(C)=0,555$, тому збільшення кислотності середовища лише дещо підвищуватиме його реакційну здатність.

Отже, проведення реакції в умовах кислотного каталізу з одного боку підвищує реакційну здатність димедону та дещо альдегіду, проте зменшує реакційну здатність амінокомпонента. В нейтральному середовищі димедон зберігає досить високі значення індексів Фукуї на центрах нуклеофільної атаки, тому реакцію слід проводити в нейтральному середовищі в менш полярних розчинниках, що сприятиме зсуву рівноваги до енольної форми димедону.

**ФОТОМЕТРИЧНІ ТА ФЛУОРИМЕТРИЧНІ РЕАГЕНТИ ЯК
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ СПОЛУКИ У СУЧАСНОМУ ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ
МЕТАЛІВ І ПОХІДНИХ БОРУ**
Сергій Шаповалов, Олександр Рошаль

*Науково-дослідний інститут хімії
при Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022, Харків, Україна
e-mail: serghey.a.shapovalov@karazin.ua*

Фундаментальне дослідження спрямоване на експериментальне та теоретичне визначення шляхів цілеспрямованого регулювання процесами асоціації і комплексоутворення у розчинах з участю фотометричних або флуориметричних реагентів як функціоналізованих органічних речовин, що складає підґрунтя їх подальшого практичного застосування у методиках кількісного визначення металів і похідних Бору.

У повідомленні розглядаються фотометричні та флуориметричні реагенти для кількісного визначення Алюмінію у розчинах. Експериментально досліджено можливість застосування трикомпонентних комплексів для детектування малих кількостей металу. Висвітлені оптимальні умови процесу утворення забарвлених сполук Алюмінію з функціоналізованими реагентами в умовах присутності добавок поверхнево-активних речовин. Обґрунтовано оптимальні умови визначення Алюмінію, що забезпечують найкращу вибірковість і чутливість аналізу.

Також аналізуються процеси комплексоутворення з участю металів II групи та Бору. Становить інтерес взаємодія аналітів з флуоресцентними лігандами, які налічують декілька центрів комплексоутворення різної природи. Реакція внутрішньомолекулярного переносу протона в електронно-збудженому стані розглядається як чинник виникнення аналітичного сигналу за умов конкуренції катіонів металів за певні центри комплексоутворення ліганду. Особлива увага привертається до взаємозв'язку між структурою отриманих комплексів та їх спектральними властивостями. Із залученням спектральних методів та комп'ютерного моделювання (напівемпіричні та неемпіричні методи) одержані уявлення про будову та енергетику (стандартна ентальпія утворення) комплексних частинок.

Напрацьовані розробки [1–3] порівняні з можливостями інших найсучасніших способів детектування та кількісного визначення розглянутих аналітів за допомогою функціоналізованих сполук. Окреслені напрями актуальних фундаментальних і прикладних досліджень.

1. Комплексоутворення та асоціація в розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин: практичні рішення і напрацювання : [монографія] / С.А. Шаповалов [та ін.]; [за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова]. – Харків, 2018. – 148 с. – [ISBN 978-966-285-540-1].

2. Методика спектрофотометричного визначення Алюмінію в металевих сплавах / Свідоцтво України про Держреєстрацію автор. права на служб. твір № 101093 від 08.12.2020 р. / С.А. Шаповалов (Україна). – Заявка № 102613 від 26.10.2020 р. ; [опубл. : Бюл. «Авторське право і суміжні права», № 62 від 29.01.2021 р.].

3. Пат. № 145869 [корисна модель] Україна, МПК G01N 21/78 (2006.01). Спосіб спектрофотометричного визначення вмісту алюмінію (III) у водному середовищі / Шаповалов С.А. (Україна); [володілець : Харків. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна (Україна)]. – Заявка № u202004754 ; опубл. 06.01.2021 ; Бюл. № 1.

**ВИКОРИСТАННЯ АСОЦІЙОВАНИХ І КОМПЛЕКСНИХ НАНОЧАСТИНОК
НА ОСНОВІ БАРВНИКІВ І ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ
КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ(II) У РОЗЧИНАХ**
Сергій Шаповалов

*Науково-дослідний інститут хімії
при Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022, Харків, Україна
e-mail: serghey.a.shapovalov@karazin.ua*

Дослідження систем асоційованих і комплексних наночастинок на основі барвників і функціоналізованих речовин становлять підвищений науковий і практичний інтерес [1] у зв'язку з розробкою нових способів кількісного аналізу, чутливих сенсорів, а також розвитком інструментального арсеналу кількісного аналізу.

У повідомленні розглядаються екстракційно-фотометричні реагенти для кількісного визначення міді (II) у розчинах з використанням модернізованого спектрофотометра [2]. Пропонується екстракційно-фотометричний спосіб [3], який заснований на використанні властивостей іонно-асоційованої сполуки металу. До її складу входить органічний реагент (R^1), що селективно взаємодіє з металом, та інший реагент (барвник, R^2), що забезпечує утворення у водному середовищі інтенсивно забарвленої сполуки $Cu-R^1-R^2$. Загальним недоліком відомих способів є недостатня інтенсивність забарвлення сполук $Cu-R^1-R^2$ внаслідок невисоких значень коефіцієнту молярного поглинання (ϵ_{max}), який перед усім залежить від світлопоглинаючих властивостей барвника R^2 . Це спричинює невисоку чутливість екстракційно-фотометричного визначення. Крім того, недостатня стійкість взаємодії Cu з R^1 та R^2 погіршує чутливість, селективність визначення або спричинює неповне екстрагування металу в органічну фазу, що тягне за собою небажане ускладнення процедури аналізу (використання додаткових реагентів або здійснення низки повторних екстракцій).

У новому способі як органічний реагент використовують 2,2'-біхінолін-4,4'-дикарбоксамід (R^1), як барвник – динатрієву сіль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеїна (R^2). Сполука $Cu-R^1-R^2$ здатна практично повністю екстрагуватися в хлороформ. Використання R^1 забезпечує високу селективність визначення на фоні низки інших металів, які можуть бути присутніми у середовищі. Спосіб здатний визначати мідь (II) з більш високою чутливістю, завдяки підвищенню інтенсивності забарвлення сполуки міді з реагентами (ϵ_{max} становить $1,44 \cdot 10^5$ при 545 нм) та не потребує добавок додаткових речовин.

1. Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / С.А. Шаповалов [та ін.] ; [за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова]. – Харків, 2017. – 120 с. – [ISBN 978-617-7555-27-7].

2. Методика здійснення спектрофотометричних вимірювань з використанням модернізованого спектрофотометра / Свідоцтво України про Держреєстрацію автор. права на служб. твір № 101094 від 08.12.2020 р. / С.А. Шаповалов (Україна). – Заявка № 102614 від 26.10.2020 р. ; [опубл. : Бюл. «Авторське право і суміжні права», № 62 від 29.01.2021 р.].

3. Пат. № 146469 [корисна модель] Україна, МПК G01N 21/78 (2006.01). Спосіб екстракційно-фотометричного визначення вмісту міді (II) у водному середовищі / Шаповалов С.А. (Україна) ; [володілець : Харків. нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна (Україна)]. – Заявка № u202005488 ; опубл. 24.02.2021 ; Бюл. № 8.

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
КОНДЕНСАТОРІВ ВІД УЩІЛЬНЕННЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ**
Оксана Черниш, Ірина Макєєва, Володимир Хоменко, В'ячеслав Барсуков

*Кафедра електрохімічної енергетики та хімії,
Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченко, 2, 01001 Київ, Україна
e-mail: makeeva05@yahoo.com*

Методика виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК) передбачає ущільнення висушеного композитного матеріалу за допомогою вальців при підвищеній температурі (100⁰С). Підвищення температури зменшує внутрішню напругу, яка виникає при випаровуванні розчинника, і таким чином підвищує адгезійні властивості полімеру на 8-12% (табл. 1).

Таблиця 1. Густина та зусилля відриву активного шару електродів до і після їх вальцювання (склад композиту: графіт-89-91%, струмопровідна домішка Pure Black - 3%, зв'язуюче Solef 5130- 6-8 %)

№	ПВДФ, %	До вальцювання		Після вальцювання	
		ρ , кг/м ³	P, Н/м ²	ρ , кг/м ³	P, Н/м ²
1	8	873	2484	995	2822
2	6	977	2185	1147	2372

Розігрів електродів під час ущільнення активного матеріалу знижує внутрішній опір електрода і тим самим покращує електропровідність системи в цілому. Існує пряма залежність між силою вальцювання і внутрішнім опором – чим більше ущільнення - тим менший опір. Але існують розумні межі вальцювання, після яких подальше ущільнення недоречно. Після ряду дослідів було визначено, що оптимальним є ущільнення на 20-30% електродної маси. При подальшому ущільненні активного шару електродів виникає напруга зсуву, здатна негативно вплинути на структуру композита та навіть деформувати металевий струмовідвід.

Під дією тиску зменшуються прошарки полімерного зв'язуючого між часточками активного матеріалу та збільшується площа контактів між ними, що, безумовно, сприяє зменшенню електричного опору електродів. У табл. 2 наведені величини внутрішнього опору ЕК, зібраних з електродами до і після ущільнення.

Таблиця 2. Зміна внутрішнього опору ЕК* в залежності від режимів ущільнення

Тип ПВДФ	Вміст ПВДФ, %	Обробка електрода	R _{ESR} , Ом	R _{EDR} , Ом
Solef 6020	8	Без вальцювання	0,28	4,85
		Вальцювання без нагріву (20-25 ⁰ С)	0,28	1,72
		Вальцювання при нагріванні (100 ⁰ С)	0,27	0,59

*ЕК зібраний на основі активованого вугілля Norit Supra 50 та електроліту -1,5 М ТЕАВF₄ в ацетонітрилі, площа електрода 2 см².

За допомогою вальцювання здійснюється ущільнення всіх компонентів електродної маси. Це покращує контакт активного матеріалу та струмопровідних добавок. Встановлено, що нагрівання електродів під час вальцювання знижує напруженість самого матеріалу та сприяє більш рівномірному та компактному розташуванню компонентів електродної маси.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИЙ СИНТЕЗ 5-ЗАМІЩЕНИХ- 2-(4-ЕТИЛ-ПІПЕРАЗИН-1-ІЛ)-4-ТІАЗОЛІДИНОНІВ УМОВАХ КАТАЛІТИЧНОГО АМІНОЛІЗУ

І.А.Сидоренко, С.М. Голота, Р.Б. Лесик

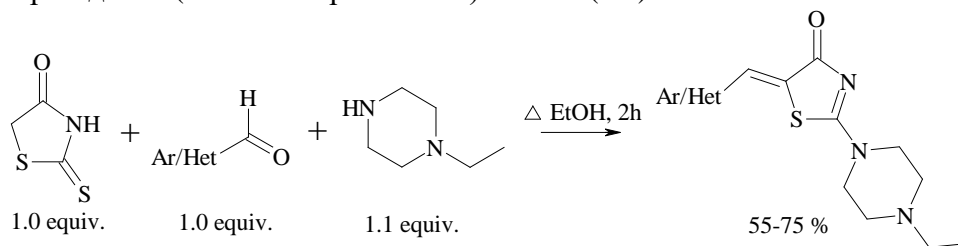
*Кафедра фармацевтичної органічної та біоорганічної хімії Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
вул. Пекарська 69, Львів, 79010
e-mail: alterivan12@gmail.com*

“Cost-effective” процеси є важливою складовою сучасної медичної хімії і мульти/багатокомпонентні реакції викликають особливий інтерес, як швидкі та універсальні методи синтезу нових біологічно активних сполук.

5-Заміщені похідні 2-аміно/іміно-4-тіазолідинону проявляють широкий спектр біологічних активностей як подвійні інгібітори COX-2/LOX-5, високоселективні інгібітори COX-2, інгібітори металопротеїназ (ММР), інгібітори циклінзалежної кінази 1 (CDK1), демонструють антиоксидантні властивості тощо.

Дана робота є продовженням вивчення та розробки мультикомпонентних процесів для синтезу нових похідних з 4-тіазолідоновим кором, як потенційних фармакологічних агентів [1].

Встановлено, що одно-реакторна взаємодія роданіну з (гетеро)ароматичними альдегідами та етил-піперазину (надлишок 10%) призводить до отримання відповідних 5-гетерилариліден-2-(4-етилпіперазин-1-іл)тіазол-4(5H)-онів:



Будова одержаних речовин підтверджена даними ЯМР та мас-спектрів. Проводиться скринінг біологічної активності.

S. Golota, I. Sydorenko, R. Surma et al. Synthetic Communications, 2017, 47(11), 1071-76.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АЛЮМІНІДУ $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$
Лариса Федина¹, Анатолій Федорчук², Михайло Федина³

¹Кафедра природничо-математичних дисциплін, Львівський інститут економіки і туризму, вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна

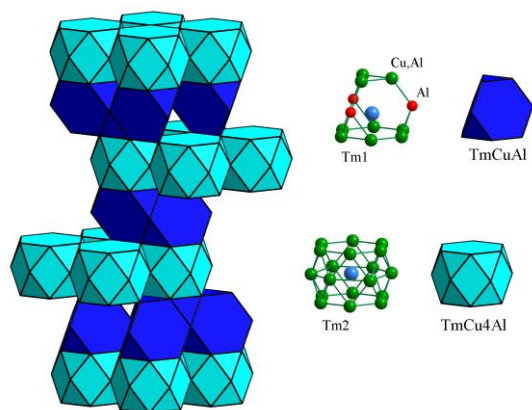
²Кафедра біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

³Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна, e-mail: fmf@ua.fm

Тернарні алюмініди $R(Cu_{0,3}Al_{0,7})_3$ зі структурою типу $PuNi_3$ знайдені авторами праці [1] зі всіма рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи. Для двох тернарних сполук з Gd і Ho вивчено структурні параметри, для решти приведено результати першого етапу структурного дослідження. В праці [2] для інтерметаліда $Y_3Cu_2Al_7$ встановлено приналежність структури до структурного типу $Ca_3Cu_2Al_7$, який є впорядкованою надструктурою до СТ $PuNi_3$.

При систематичному дослідженні системи Tm-Cu-Al при 870 К нами підтверджено реалізацію структурного типу $PuNi_3$ при складі $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$, що добре узгоджується з результатами праці [1]. Рентгенівським методом порошку (дифрактометр Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ - випромінювання) вивчено структурні параметри тернарного алюмініду $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$: СТ $PuNi_3$, ПГ $R-3m$, СП $hR36$, $a = 5,35216(6) \text{ \AA}$, $c = 25,3533(4) \text{ \AA}$, $R_I = 0,0856$, $R_P = 0,1451$. Структура дослідженої сполуки характеризується заповненням правильних систем точок $18(h)$ і $6(c)$ статистичними сумішами атомів Купруму та Алюмінію (табл.). В праці [1] для сполуки $HoCu_{0,9}Al_{2,1}$ повідомляють про заповнення статистичною сумішшю лише положення $18(h)$.

В структурі тернарного інтерметаліду $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$ можна виділити два типи поліедрів навколо найменш електронегативних атомів Тулію: тетраедри із всіма зрізаними вершинами з атомів меншого розміру, як у структурі сполуки $TmCuAl$ (СТ $ZrNiAl$) та гексагональні призми зі всіма центрованими бічними гранями навколо атомів Tm2, як у сполуці $TmCu_4Al$ (СТ $CaCu_5$). Просторовий каркас сполуки $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$ утворений почерговим укладанням шарів поліедрів обох типів (рис.).



Координати, ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$
Tm1	$6(c)$	0	0	0,14266(3)	0,84(2)
Tm2	$3(a)$	0	0	0	0,94(3)
Al	$3(c)$	0	0	1/2	1,19(14)
Cu1	$18(h)$	0,5019(3)	$-x+1$	0,08109(9)	0,57(4)
Cu2	$6(c)$	0	0	0,33549(9)	1,29(6)

$Cu1 \equiv 0,146(4) Cu + 0,854(4) Al$

$Cu2 \equiv 0,863(6) Cu + 0,137(6) Al$

Рис. Структурний дизайн тернарного алюмініду $TmCu_{0,9}Al_{2,1}$

[1] Б.М. Стельмахович, В.С. Бабижецкий, Ю.Б. Кузьма, Новые соединения со структурой $PuNi_3$ в системах Р.З.М.-Cu-Al, *Изв. РАН. Металлы* 3 (1992) 227-230.

[2] T. Krachan, B.M. Stel'makhovych, Y.B. Kuz'ma, The Y-Cu-Al system, *J. Alloys Compd.* 349 (2003) 134-139.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $TmLi_{0,71}Co_{1,29}Sn_2$

Андрій Стецьків¹, Володимир Павлюк²

¹Кафедра хімії, Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна
e-mail andrijstetskiv69@gmail.com

²Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені
Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

У ході систематичного дослідження фазових рівноваг в системі Tm-Li-Co-Sn було виявлено існування тетрарної фази із структурою типу $CaBe_2Ge_2$. Дана структура характеризується просторовою групою $P4/nmm$ і є поширеною серед структур потрійних силіцидів, германідів та станідів рідкісноземельних металів і Літію.

Монокристал пластинчатої форми відібрали із подрібненого приготованого зразку шляхом механічної фрагментації. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до тетрагональної сингонії. Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалічному дифрактометрі XCALIBUR (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω - метод сканування).

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки $TmLi_{0,71}Co_{1,29}Sn_2$ засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу $CaBe_2Ge_2$, де атоми Tm1 займають положення $2c$, а атоми Sn2 та Sn3 – положення $2c$ та $2b$ відповідно. У такій моделі структури кристалографічне положення $2a$ зайнято атомами Co4, а в положенні $2c$ знаходиться статистична суміш атомів Co5 і Li5.

Атомні координати та параметри теплового коливання атомів
для сполуки $TmLi_{0,71}Co_{1,29}Sn_2$

(СТ $CaBe_2Ge_2$, СП $tP10$, ПГ $P4/nmm$, $a = 0,43086(6)$, $c = 0,912289(18)$ нм)

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , (нм ² × 10)
Tm1	2c	1/4	1/4	0,22808(15)	0,0276(5)
Sn2	2c	3/4	3/4	0,1207(2)	0,0286(6)
Sn3	2b	1/4	3/4	1/2	0,0783(19)
Co4	2a	1/4	3/4	0	0,0296(10)
Co5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)
Li5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)

Оточення найбільшого з атомів - Tm – утворює 22-вершинник, який є псевдо Франк-Касперівським многогранником. Один з атомів Sn укладений у деформований кубооктаедр з КЧ = 12, другий атом Sn знаходиться в оточенні 9 атомів сусідів у формі тришпальної тригональної призми. Для першого з атомів Co характерним многогранником також є кубооктаедр, в той же час статистична суміш з інших атомів Co та Li є тришпальною тригональною призмою з КЧ = 9.

ХІМІЧНА МЕТАЛІЗАЦІЯ ГРАНУЛ ПОЛІЕТИЛЕНУ
Анастасія Кучеренко, Олена Нікітчук, Володимир Моравський

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: anastasiyakucherenko05@gmail.com*

Створення нових композиційних матеріалів є одним з пріоритетних завдань сучасної промисловості, що передбачає розроблення принципово інших типів матеріалів, які б найкраще поєднували в собі властивості полімеру та наповнювача. Одержати нові і покращити окремі експлуатаційні властивості полімерних композитів можна, зокрема, введенням в полімерну матрицю металів. В результаті поєднання полімерної матриці і частинок металу можна отримати композиційні матеріали з наперед заданими властивостями такими як, електропровідність, зносостійкість, екрануюча здатність і т.д.

Нами запропоновано метод одержання наповнених металами полімерних композитів, в результаті металізації вихідної полімерної сировини в розчинах хімічного відновлення. Така металізована полімерна сировина використовується для одержання виробів в яких метал розподіляється в полімерній матриці безпосередньо під час їх формування з використанням стандартних технологій та обладнання. Запропонована технологія дозволяє поєднати стадії одержання композиційного матеріалу і формування з нього виробу, що дозволить спростити технологічний процес і виключити з нього окрему стадію, яка передбачає змішування полімеру з металевим наповнювачем.

Вихідною сировиною для досліджень було вибрано гранульований поліетилен марки Liten PL-10 (Unipetrol) та порошок цинку марки ПЦ-2. Дрібнодисперсний порошок цинку використовувався для активації поверхні гранул поліетилену перед їх хімічною металізацією. Металізацію активованих гранул поліетилену проводили в розчині хімічного відновлення наступного складу (ммоль/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 60, EDTA- Na_2 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - 67, NaOH - 375, формалін - 366. Як вихідну сировину для металізації було використано попередньо активовані дрібнодисперсним цинком гранули поліетилену. Активацію проводили в результаті спільної обробки гранул поліетилену і дрібнодисперсного цинку в кульовому млині [1]. Така обробка дозволила одержати активовані гранули поліетилену вміст цинку на поверхні яких складає 0,6-1,5 мас. %.

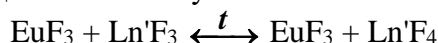
Дослідження кінетичних закономірностей металізації активованих гранул поліетилену, а також ефективності їх металізації дозволили встановити, що швидкість відновлення міді мало залежить від кількості цинку на поверхні гранул поліетилену. Основним фактором, який визначає ефективність міднення активованих гранул поліетилену є міцність закріплення частинок металу активатора на полімерній поверхні, яка, у свою чергу, визначається технологічними параметрами активації, насамперед, тривалістю і швидкістю обертання кульового млина.

[1] Kucherenko A.N., Mankevych S.O., Kuznetsova M.Ya., Moravskyi V.S. Peculiarities of metalization of pulled polyethylene // Chemistry, technology and application of substances. 2020. Vol. 3, №. 2. P. 140-145.

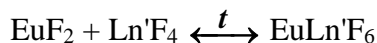
**СИНТЕЗ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОСТРУКТУР
У СИСТЕМАХ $\text{EuF}_3\text{-Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Ce, Pr, Tb}$) У СОЛЬОВОМУ ПЛАВІ NaCl-KCl
Віктор Зінченко, Олег Єр'омін, Ганна Вольчак, Павло Дога**

*Відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Системи $\text{EuF}_3\text{-Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Ce, Pr, Tb}$) синтезовано шляхом тривалої витримки (до 4 год.) пресованих зразків сумішей індивідуальних фторидів лантанідів у інертному в середовищі очищеного аргону за температури 1050°C . Одержані зразки досліджено методами РФА та спектроскопічними методами – дифузного відбиття та люмінесценції. Встановлено зміну фазового складу продуктів синтезу порівняно із вихідними сполуками, а також спектрів дифузного відбиття та люмінесценції. Вона свідчить про перебіг реакцій окиснення-відновлення типу:



з наступним комплексоутворенням:



Одержані продукти володіють яскравою блакитною люмінесценцією (за винятком $\text{EuF}_3+\text{TbF}_3$) завдяки 4f-5d електронним переходам в йонах Eu^{2+} , хоча при цьому виявлено також оранжево-червону люмінесценцію через 4f-4f електронні переходи у Eu^{3+} .

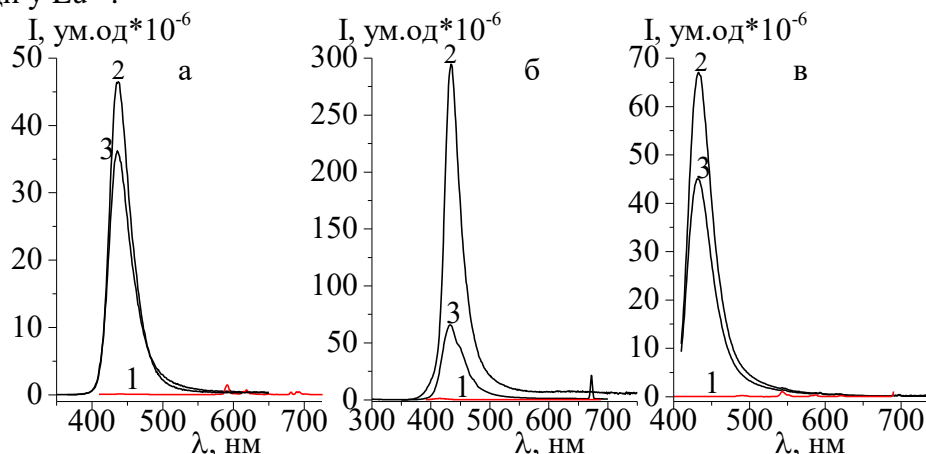


Рис.1. Спектри люмінесценції зразків систем $\text{EuF}_3\text{-Ln}'\text{F}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Ce}$ (а), Pr (б) та Tb (в)): 1 – після прожарювання в Ag ; 2 – після обробки у розплаві NaCl-KCl (верхня частина); 3 – після обробки у розплаві NaCl-KCl (нижня частина)

Наступну обробку зразків систем проводили у розплаві NaCl-KCl за 700°C протягом 2-х год. Спостерігалася суттєва зміна спектральних характеристик зразків систем, включно спектри фотолюмінесценції. У випадку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ (рис.,а) відбувається суттєвий гіпсохромний зсув максимуму смуги випромінювання йонів Eu^{2+} . В системі $\text{EuF}_3\text{-PrF}_3$ (рис.1,б) якісних змін у положенні смуги випромінювання не відбувається, натомість її інтенсивність різко (у декілька сот разів) зростає. І, нарешті, система $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$ виявляє суттєву зміну характеру спектральної кривої люмінесценції (рис.,в). Висунуто різні пояснення спостережуваних змін у спектрах люмінесценції до і після обробки у сольовому розплаві.

РЕЧОВИННИЙ АНАЛІЗ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ БОРВМІСНИХ СИСТЕМ
Ірина Стоянова, Наталія Чівірева, Віктор Зінченко, Павло Дога,
Ігор Магунов, Ганна Вольчак

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Україна, 65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86
e-mail: ira_stoyanova@ukr.net*

Метою даної роботи є застосування методів речовинного аналізу для виявлення та визначення компонентів борвмісних композитів як перспективних матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

Сукупністю безруйнівних фізичних – спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), твердофазна люмінесценція (ТФЛ) – та хімічних методів проаналізовано борвмісні оксидні системи: $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$, $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Ge-B}_2\text{O}_3$.

Встановлено, що СДВ дозволяє виявляти наявність Германію елементного завдяки суттєвій різниці у спектрах відбиття GeO , GeO_2 , та $\text{Ge}_{\text{ел}}$ в ІЧ діапазоні. Зафіксовано наявність $\text{Ge}_{\text{ел}}$ у системах $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2\text{-Ge-B}_2\text{O}_3$

За спектрами ТФЛ в УФ та видимому діапазонах встановлено наявність Ge(II) в одному зі зразків $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$.

У системах, які вивчалися, хімічними методами визначено загальний вміст Германію й Бору та вміст їх водорозчинних та водонерозчинних форм. Розкладання зразків при визначенні загального вмісту компонентів усіх аналізованих систем проводили методом лужного плавлення, який однаково підходить для переведення у розчин сполук елементів систем, що аналізуються. Підібрано умови селективного вилучення водорозчинних форм компонентів.

Для визначення вмісту Германію та Цинку використовували метод комплексонометричного титрування. Вміст Бору у зразках, які аналізували, становив $n-10n\%$, тому для його визначення було обрано алкаліметричне титрування (у вигляді манітоборної кислоти). Германій, як і Бор, здатний утворювати комплексні кислоти з багатоатомними спиртами. Встановлено, що за умов, які є оптимальними для Бору, Германій теж титрується кількісно. Знайдено умови, що дозволяють встановлювати вміст Германію та Бору при спільній присутності з однієї наважки зразка без розділення компонентів – алкаліметричне визначення суми Германію й Бору, комплексонометричне визначення вмісту Германію та розрахування вмісту Бору.

Для визначення різновалентних форм Германію використовували методику окиснення Ванадієм (V) у фосфорнокислому середовищі, розроблену нами раніше для визначення вмісту Європію (II). Такий підхід дозволяє виявити наявність та оцінити вміст суми відновників – $\text{Ge}_{\text{ел}}$ та Ge(II) .

За сукупністю даних встановлено, що у системах $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2\text{-Ge-B}_2\text{O}_3$ Германій перебуває переважно в елементному вигляді.

У системі $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ практично увесь Германій, як і Бор, перебувають переважно у водорозчинній формі, ймовірно за все у вигляді боратів германію.

У системі $\text{GeO-B}_2\text{O}_3$ фіксуються як водорозчинні, так і нерозчинні форми Германію та Бору, що свідчить про складний перебіг реакцій між компонентами, що реагують.

Результати виявлення та визначення компонентів, отримані різними методами, добре узгоджуються.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СПРАВЖНОСТІ БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЇВ

Світлана Бельтюкова¹, Ольга Теслюк², Олена Лівенцова¹

¹Одеська національна академія харчових технологій, кафедра харчової хімії та експертизи, 65039, м.Одеса, Канатна, 112, e-mail: liventsova.helen@gmail.com

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних та неорганічних матеріалів, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86, e-mail: olgateslyuk@rambler.ru

Якість та безпека харчових продуктів та напоїв є актуальною темою сучасності. Вміст та кількість окремих компонентів продукту визначають його якість і є маркерами справжності та якості. Розробка швидких та точних методів аналізу харчових продуктів та напоїв є одним з найбільш важливих напрямків аналітичної хімії.

Фенолокислоти (галова та протокатехова), які містяться в значній кількості в листі чаю та фруктах, слугують стандартизованими показниками якості напоїв і соків. Хлорогенова кислота та кофеїн є біологічно активними сполуками, які в значній кількості містяться в кавових напоях, чаї і характеризують справжність та якість продуктів. Визначення означених маркерів якості виконували методом твердофазної люмінесценції. Для детектування компонентів застосовували люмінесцентні сенсори на основі йонів Y(III) та Tb(III), в комплексах яких з органічними лігандами здійснюється внутрішньомолекулярне перенесення енергії збудження від молекули органічного ліганда до йонів лантанідів, завдяки чому інтенсивність останніх зростає.

Для вибору твердої підкладки досліджений ряд нерухомих фаз, які різняться за своїми властивостями (пластинки Silufol, Sorbfil, СТХ-1А, марки Merch та ін.). Найкращий результат досягнутий при застосуванні хроматографічних пластинок марки Merch TLC Aluminium Plates¹, на яких зображення плям аналітів було більш чітким і придатним для кількісного аналізу. Для визначення хлорогенової кислоти оптимальним виявилось застосування твердої фази фосфату Алюмінію. Елююючу систему при хроматографуванні обрано експериментально. Найбільша рухливість компонентів - маркерів якості виявляється при використанні сумішей органічних розчинників кислого характеру. Вивчення впливу обсягу проби, що наноситься на пластинку, показало, що кращий результат досягається при нанесенні проби об'ємом 20 мкл. Детектування маркерів якості проводили за допомогою люмінесцентних сенсорів на основі комплексів Tb(III) (1×10^{-5} М) (для хлорогенової кислоти - ітрію (III) (1×10^{-2} моль/л) з триоктилфосфіноксидом (5×10^{-5} М). Визначення протокатехової та хлорогенової кислот виконували в міцелярному середовищі Тритону X-100 (4×10^{-5} М). Визначення кофеїну проводили за гасіння люмінесценції сенсора. В присутності кофеїну спостерігається гасіння аналітичного сигналу комплексної сполуки Tb(III) з 1,10-Фенантроліном і β -ЦД на поверхні сорбенту в широкому інтервалі рН 3,0-9,5, з максимумом при рН 6,8-7,0. Оптимальне значення рН створювали додаванням 40%-ного розчину уротропіну. Реєстрацію інтенсивності люмінесценції при використанні Tb(III) як сенсора здійснювали при $\lambda_{\text{випр.}} = 545$ нм. При визначенні хлорогенової кислоти з використання Y(III) як сенсора, $\lambda_{\text{випр.}} = 515$ нм, ($\lambda_{\text{зб.}} = 365$ нм).

На підставі проведених досліджень розроблені методики визначення компонентів-маркерів якості в соках, каві, кавових напоях та чаї. Кількісне визначення протокатехової, галової, хлорогенової кислот та кофеїну проводили за градувальним графіком та методом добавок. Точність, достовірність і правильність визначення перевірено методом статистичної обробки результатів аналізу і методом «уведено-знайдено». При $n = 5$, $P = 0,95$ величина відносного стандартного відхилення Sr становить 0,03 - 0,08.

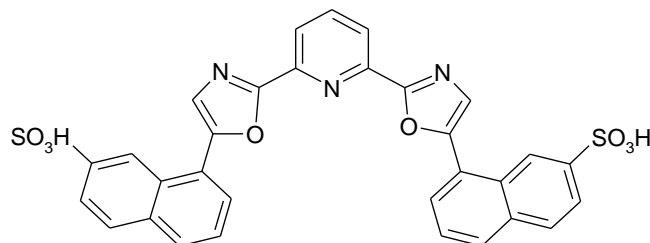
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З ІОНАМИ МЕТАЛІВ НОВОГО СУЛЬФОНАФТАЛІНОВОГО ОКСАЗОЛЬНОГО ПОХІДНОГО 2,6-ПІРИДИНДІКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Алла Краснопорова, Наталя Єфімова, Галина Юхно, Родіон Ілюшенко

*Відділ радіохімії та радіоекології, кафедра прикладної хімії,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: alla.p.krasnoporova@karazin.ua*

До групи найбільш високоселективних стосовно радіонуклідів сполук входять гетероциклічні азот- та сірковмісні сполуки, у молекулах яких сформовані хелатні порожнини, розмір та просторова геометрія яких сприятливі для координування іонів металів та радіонуклідів. Тому вони являються перспективними сполуками для фракціонованого виділення з радіоактивних відходів найбільш довгоживучих і найбільш токсичних радіонуклідів.

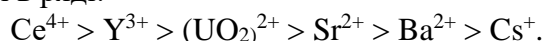
У даній роботі синтезовано нове сульфонафталінове оксазольне похідне на основі 2,6 – піридиндікарбонОВОЇ кислоти (СНФО 2,6-ПДК) (рис.):



Структура сполуки була підтверджена даними ^1H ЯМР в DMSO-d_6 . Спектри протонного магнітного резонансу було виміряно на спектрометрі Varian 500 Mercury VX.

За даними квантово-хімічного моделювання зроблені висновки, що хелатними комплексоутворюючими центрами в даній молекулі є 2 атома азоту оксазольного циклу та 1 атом азоту піридинового циклу. Як додаткові хелатуючі центри можуть виступати сульфогрупи.

Дослідження комплексоутворення СНФО 2,6-ПДК з іонами Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} та $(\text{UO}_2)^{2+}$ проводили методом спектрофлуориметричного титрування. Розраховані константи нестійкості комплексів СНФО 2,6-ПДК з іонами металів. Міцність комплексів зменшується в ряді:



З цього ряду впливає, що більш високозарядні іони утворюють більш міцні комплекси з СНФО 2,6-ПДК.

На основі СНФО 2,6-ПДК отримані комплекси метал-ліганд переважно складу 1:1 з хлоридами цезію, стронцію, барію, ітрію, церію й уранілу. Зміни хвильових чисел валентних коливань $>\text{C}=\text{NC}-$ і $-\text{SO}_3\text{H}$ груп та зміщення смуг поглинання в ІЧ-спектрах СНФО 2,6-ПДК і комплексів з іонами металів показав, що частота валентних коливань груп $>\text{C}=\text{NC}-$ комплексів металів вище, ніж у самому СНФО 2,6-ПДК. Частота валентних коливань $-\text{SO}_3\text{H}$ груп, навпаки, в комплексах нижче, ніж в СНФО 2,6-ПДК.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ СОРБЕНТІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ, ЩО МІСТЯТЬ U(VI)

Ольга Перлова¹, Інна Іванова¹, Юлія Дзязько², Олексій Пальчик²

¹*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua*

²*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
пр. Академіка Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна*

Економічна ефективність сорбції розчинених речовин, зокрема, цінних та токсичних компонентів розчинів, на межі поділу фаз рідина – тверде тіло визначається, серед іншого, оптимальними умовами регенерації сорбентів та переробки десорбатів з метою повернення у виробництво цінних компонентів. В останні роки для сорбційного вилучення іонів важких металів з водних середовищ знайшли застосування неорганічні сорбційні матеріали та нанокompозити на їх основі, які містять окислений графен (ОГ), а також органо-неорганічні іоніти на основі іонообмінних смол.

Мета роботи – встановити деякі закономірності регенерації уранілових форм зразків неорганічних (гідратований діоксид цирконію (ГДЦ), гідрофосфат цирконію (ГФЦ), нанокompозити ГДЦ-ОГ, ГФЦ-ОГ) та органо-неорганічних катіонітів (К-ГФЦ) та аніонітів (А-ГДЦ) з використанням розчинів HNO_3 , H_2SO_4 , NaHCO_3 та Трилону Б.

Морфологію іонітів вивчено за допомогою ТЕМ, хімічний склад встановлено з використанням рентгенфлуоресцентної спектроскопії, а пористість неорганічних сорбентів та композитів на їх основі – методом адсорбції-десорбції азоту. Показано, що органо-неорганічні катіоніти можуть бути практично повністю регенеровані 1 М розчином H_2SO_4 і багаторазово використані протягом 10 циклів сорбції-десорбції без істотного зменшення їх сорбційної ємності за ураном. Однак, враховуючи високу агресивність цього реагенту, актуальною задачею є пошук інших агентів для десорбції урану – вискоелективних, більш доступних та менш агресивних. Для вибору оптимального регенеруючого розчину було вивчено вплив природи десорбуючих розчинів і їх концентрації на ступінь десорбції урану та швидкість процесу десорбції.

Встановлено, що ОГ погіршує регенерацію композиту на основі ГДЦ 0,1 М розчинами NaHCO_3 і HNO_3 порівняно з однокомпонентним ГДЦ. Водночас, сильноосновна аніонообмінна смола, модифікована наночастинками ГДЦ, демонструє більший ступінь регенерації порівняно з вихідною полімерною матрицею. Для регенерації вихідних сорбентів краще використовувати розчин NaHCO_3 , а композитів – розчин HNO_3 . У разі регенерації сорбентів, що містять ГФЦ у своєму складі, практично повного відновлення початкової форми чистого ГФЦ можна досягти, використовуючи розчин NaHCO_3 (0,1 М), а ГФЦ-ОГ і К-ГФЦ – HNO_3 (1 М), К-ГФЦ – NaHCO_3 (0,1-0,5), Трилон Б (0,05 М). Використання 0,01 М розчину HNO_3 незначним чином (на 5-10%) погіршує десорбцію ураніл-іонів з насичених ними неорганічних сорбентів ГФЦ і ГФЦ-ОГ, але суттєво уповільнює регенерацію. Сорбенти, що містять ГФЦ, регенеруються більш повно та швидко, ніж сорбенти, що містять ГДЦ. За величинами констант швидкості десорбції урану (VI) сорбенти можна розташувати у послідовності: К-ГФЦ > А-ГДЦ >> ГДЦ > ГФЦ-ОГ > ГДЦ-ОГ > ГФЦ. Для композитів на основі іонообмінних смол показано, що вибір того або іншого реагенту для регенерації органо-неорганічних композитів обумовлено морфологічними особливостями ГДЦ або ГФЦ, а саме станом частинок у полімерній матриці (частинки можуть знаходитися у полімері в нативній формі, у вигляді агрегатів або агломератів). Показано, що за оптимальних умов регенерації іоніти можуть використовуватися багаторазово.

СКРИНІНГ АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ 4-ТІАЗОЛІДИНОНУ ТА СПОРІДНЕНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Рената Винницька¹, Андрій Лозинський², Олександра Роман², Роман Лесик²

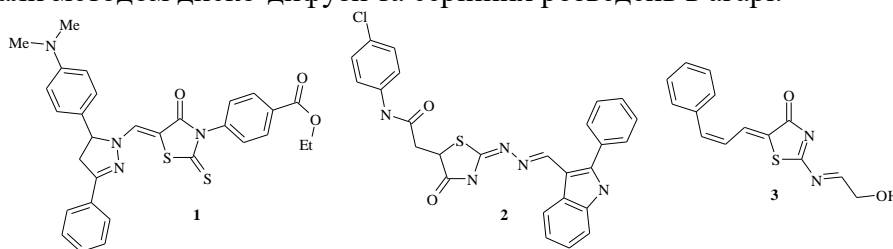
¹Кафедра хімії фармацевтичного факультету, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 124а, 76008 Івано-Франківськ, Україна

²Кафедра фармацевтичної, органічної і біоорганічної хімії, Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна

e-mail: vunnutskaya@gmail.com, roman.lesyk@gmail.com

Проблема антибіотикорезистентності мікроорганізмів та пошук шляхів її подолання є актуальною проблемою сучасної фармацевтичної та медичної науки. Особливої уваги у даному контексті відіграє пошук протимікробних агентів серед нових класів гетероциклічних сполук, що мають низький токсикологічний поріг та можуть володіти новими механізмами реалізації даного виду біологічної активності. Одними із потенційних «лікоподібних» молекул у зазначеній стратегії є похідні тіазолідинону, що володіють широким спектром біологічної активності, включно із поліфармакологічним профілем. Так, серед 4-тіазолідинонів було ідентифіковано ряд високоактивних протизапальних, протиракових, антиоксидантних, антитрипаносомних, противірусних та антимікробних агентів. Враховуючи вищенаведене метою нашої роботи було дослідження протимікробної активності нових класів похідних 4-тіазолідинону та структурно-споріднених гетероциклічних систем щодо клінічних та музейних штамів грам-позитивних, грам-негативних бактерій та дріжджів.

Скринінг протимікробної активності проводився для різних класів похідних 4-тіазолідинону, зокрема 5-ариліден- та 5-амінометилден-4-тіазолідинонів з фрагментами піразолу та ізатину у структурі, а також конденсованих похідних тіопірано[2,3-*d*]тіазолу та бензо[*e*]пірано[2,3-*d*]тіазолу щодо стандартних та клінічних штамів *Staphylococcus aureus* 4591 та ССМ 4223, *Staphylococcus epidermidis* ССМ 7221, *Enterococcus faecium* 419/ANA, *Escherichia coli* CE5556, ССМ 3954 та 20574, *Enterobacter kobei* 3683, *Pseudomonas aeruginosa* R та ССМ 3955, *Candida albicans* ССМ 8161, *Enterococcus faecalis* ССМ 4224. Чутливість штамів до антибіотиків та МІК сполук визначали методом диско-дифузії та серійних розведень в агарі.



Скринінг протимікробної активності дозволив ідентифікувати ряд високоактивних сполук, що володіють широким спектром протимікробної активності, зокрема серед тіазолідин-піразол/індольних гібридних молекул **1** та **2**, а також фенілпропенілден-4-тіазолідинонів **3**. Дані сполуки володіли найвищою активністю відносно *Staphylococcus aureus* 4591 та ССМ 4223 (IC₅₀ 6.25-50, 6.25-12.5, μM), *Staphylococcus epidermidis* ССМ 7221 (IC₅₀ 12.5, 6.25 μM) з ефектом співмірним із референс-препаратами. Враховуючи перспективні результати скринінгу протимікробної активності похідні 4-тіазолідинону можуть бути основою для молекулярного дизайну нових протимікробних лікарських засобів.

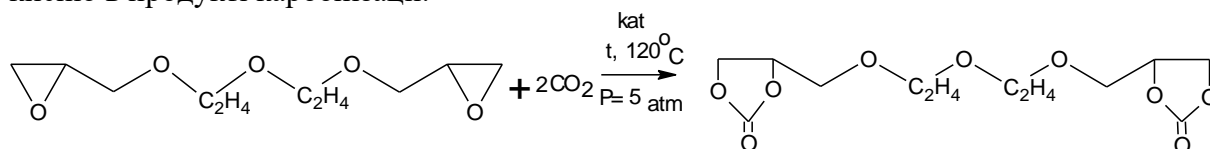
ЦИКЛІЧНІ КАРБОНАТИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ДЛЯ ОТРИМАННЯ БЕЗІЗОЦІАНАТНИХ ГІДРОКСИОЛІГОУРЕТАНІВ

**Наталія Гудзенко, Наталія Бусько, Антоніна Баранцова,
Володимир Грищенко, Петро Давискиба, Зоя Фальченко**

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна
e-mail: n.hudzenko@gmail.com*

Циклічні органічні карбонати (ЦК) є один із найбільш широко досліджуваних класів сполук через потенційне застосування, як розчинників, хімічних проміжних продуктів та мономерів. В останні роки для циклоприєднання CO_2 з епоксидом було розроблено велику кількість каталізаторів. Аналіз існуючих способів отримання циклокарбонатів дозволив нам визначити умови взаємодії епоксидів різної хімічної природи з діоксидом вуглецю і отримати відповідні циклічні карбонати. Циклічні карбонати найчастіше застосовуються для синтезу безізоціанатних поліуретанів (БПУ).

Отримано циклокарбонати на основі дигліцидилового естеру диетиленгліколя (ДЕГ-1) та 1,4- дигліцидилового естеру бутандіолу (Еподіл-750). Циклокарбонізацію вихідних епоксидів з діоксидом вуглецю проводили в лабораторному автоклаві високого тиску РВД-3-1000 (виробництва ф. «Укроргсинтез», Україна), який обладнаний електромагнітною мішалкою і трубкою для підведення CO_2 під шар рідини. Вихідний ДЕГ-1 або Еподіл-750 нагрівали до температури 120°C , вводили 5% каталізатору (тетрабутиламонійбромід) і подавали вуглекислий газ. Процес контролювали за зміною вмісту епоксидних груп методом ІЧ-спектроскопії. Смуги поглинання валентних коливань епоксидної групи $911, 860\text{ см}^{-1}$ зменшуються до повного зникнення і з'являються інтенсивні смуги $1795, 772\text{ см}^{-1}$, що характеризують $\text{C}=\text{O}$ групу циклічного карбонату, (вміст ЕГ 5,8 % мас.). Конверсію ЕГ визначали методом потенціометричного титрування, виходячи з залишкового вмісту епоксидного кисню в продукті карбонізації.



Наступним етапом було отримання безізоціанатних гідроксиолігоуретанів на основі циклокарбонатів дигліцидилових естерів та первинних амінів (аміноетилпіперазин - (АЕП) та ізофорондіамін - (ІФДА)) при стехіометричному співвідношенні циклокарбонатних та первинних аміногруп. За перебігом реакції спостерігали, аналізуючи зміни інтенсивності смуги поглинання $\nu\text{C}=\text{O}$ циклокарбонатної групи при 1795 см^{-1} в ІЧ-спектрі. Аналіз ІЧ-спектрів вихідних речовин та продукту їх взаємодії свідчить про те, що внаслідок реакції циклокарбонатних груп ЦК ДЕГ-1 з первинною аміногрупою утворюються гідроксиуретанові групи.

Таким чином, взаємодією циклічних карбонатів та амінів різної хімічної природи отримані безізоціанатні поліуретани без додавання токсичних ізоціанатів.

СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИХ НАНОКОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ СТЕРЕОГРАФІЧНОГО ЗАПИСУ 3D ІНФОРМАЦІЇ

**Валентина Сисюк, Василь Гранчак, Ганна Дорогожинська,
Любов Зель, Ніна Угро**

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна
e-mail: sisyk.valentina@gmail.com*

В основі 3D друку стереолітографічним методом лежить концепція побудови моделі шляхом послідовного нанесення шарів, які відображають контури цієї моделі, або іншими словами створюються цілісні тривимірні об'єкти, що можуть мати любую геометричну форму. Особливою перевагою даного способу друку є практична відсутність відходів.

Проведена робота включала створення та дослідження чутливих до дії різних променів світла полімеризаційних композицій (ФПК) на основі олігоуретан- і олігоефіракрилатів з використанням розроблених фотоініціюючих систем та одержанням наноструктурованих реєструючих середовищ для їх застосування в технологічних процесах стереолітографічного запису 3D інформації.

В роботі проведено дослідження впливу природи та кількості фотоініціаторів (Irgacure 819, Irgacure 651, Darocur 1173, камфорохінон, кетон Міхлера) на процес фотополімеризації уретанметакрилатних композицій (ФПК). Показники швидкості та кінетики фотополімеризації досліджувалися на спектрометрі ПЛАЗМОН-71, який базується на фізичному явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) і розроблений в Інституті напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова. Вимірювалась і записувалась зміна значення коефіцієнту відбиття в часі для вибраного ряду зразків. Показник заломлення ПЗ до і після полімеризації визначали методом ППР шляхом вимірювання значень кутового положення мінімуму кривих поверхневого плазмонного резонансу ФПК та кінетики зміни кутового положення під час експонування. Процес полімеризації композицій здійснювали під дією УФ-лампи UV-9W365nm (максимум спектру випромінювання 365 нм).

Кінетичні дослідження показують значний вплив складу композиції, обраного фотоініціатора, його концентрації на параметри фотополімеризації шару покриття, такі як індукційний період, швидкість фотозатвердження. Високі значення кінетичних параметрів досягаються при використанні у складі ФПК Irgacure 819, Irgacure 651, Darocur 1173, а також їх сумішей. ФПК з включенням камфорохінону мають малі швидкості фотополімеризації і значно великі індукційні періоди процесу, що пов'язане з оптичними властивостями даного фотоініціатора. Спектри пропускання ФПК з камфорохіноном показують значне поглинання квантів світла з довжиною хвилі 365 нм. В той же час ФПК з іншими фотоініціаторами відзначаються високим коефіцієнтом пропускання та швидкістю фотополімеризації в області опромінення джерела до 400 нм. Таким чином, для досягнення високих значень швидкості фотополімеризації оптичні характеристики матеріалів набувають великого значення. Аналіз проведених досліджень показав значний вплив обраної фотоініціюючої системи на фотохімічні та кінетичні параметри ФПК. Проведені дослідження показали можливість регулювання фотохімічними і оптичними властивостями, які визначають експлуатаційні характеристики створених наноконпозиційних матеріалів відповідно до їх призначення у поліграфічних технологіях стереолітографії при друкуванні об'ємних зображень.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВАРІЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОКЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ

Олена Христин¹, Галина Шабанова², Алла Корогодська²,
Сергій Логвінков³, Дмитро Давискуб¹

¹Національний університет цивільного захисту України,
вул. Чернишевського, 94, 61023 Харків, Україна
e-mail: el-green@ukr.net

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна

³Харківський національний економічний університет ім. С. Кузнеця,
пр. Науки, 9А, 61000 Харків, Україна

Представляє інтерес дослідження впливу вихідних інгредієнтів сегнетокерамики на морфологію і розмір зерен матеріалів, та можливість їх варіювання, для підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на основі композицій системи твердих розчинів титанатів.

Відомо, що в титанаті Ca, Sr, Cd, Ba, Pb мають структуру типу перовскіту (CaTiO_3), в кристалічній системі іон Ti^{4+} може бути замінений чотирьохвалентного іонами Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} і ін., а двовалентний Ca^{2+} - на Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . Можливо і не ізовалентні заміщення. Майже всі зазначені титанати володіють особливістю утворювати між собою тверді розчини заміщення з необмеженою розчинністю, що з успіхом використовується для коригування властивостей керамічних матеріалів, що виготовляються на основі титанату. Різні поєднання подвійних і потрійних твердих розчинів титанатів можуть зрушувати точку Кюрі в сторону високих і низьких температур і забезпечити стабільність властивостей в широкому діапазоні температур. Для підвищення мобільності структурних перегрупувань обраний спосіб попереднього синтезу матеріалів, які самостійно володіють значною діелектричної проникністю і аналогічних по барій-стронцієвої підґратці розробленому складу $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x) \text{TiO}_3$, як добавки (1 - 3 мас. %) застосовували: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , MnCO_3 , PbO_2 , ZrO_2 . Синтез зразків заданого фазового складу проводився за стандартною методикою. Повнота синтезу заданої фази в зразках матеріалу контролювалася рентгенографічним методом аналізу. Дослідження нелінійних характеристик зразків проводилися при температурах 25 - 80 °С.

Експериментально доведено, що введення катіонів Bi^{3+} , Nb^{5+} і Mn^{2+} в розроблювані сегнетокерамічні матеріали, необхідної нелінійності у властивостях не забезпечило. Склади, що містять невеликі добавки з іонами Zr^{4+} або Sn^{4+} , мають температуру Кюрі нижче 120 ° і виявляють більш високі нелінійні властивості, ніж титанат барію, а такожклади системи $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$. Встановлено типи добавок, які сумарно впливають на посилення електричних властивостей у всіх катіонних підґратках: $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $2\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $\text{Ba}^{2+} + \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, $\text{Ti}^{4+} + 2\text{Ba}^{2+} \rightarrow 2\text{Zr}^{4+}$.

Таким чином, за результатами досліджень обраний ефективний спосіб управління властивостями сегнетокерамики в напрямку підвищення нелінійності електромагнітних характеристик за рахунок коригування параметрів будови досліджуваних твердих розчинів і симетрії окремих кристалічних підґраток, добавками в складі яких є іони Zr^{4+} або Sn^{4+} .

ПРО ПРИРОДУ ПОВІЛЬНИХ СТАДІЙ У РЕАКЦІЯХ *n*-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ МАРГАНЦЮ(III) І ХРОМУ(VI)

Лариса Волкова¹, Любов Опейда²

¹ Відділ хімії вугілля, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: volkovalk@gmail.com

² Відділ хімії окислювальних процесів, Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: li.opeida@gmail.com

Досліджено природу стадій, що лімітують швидкість реакцій *n*-алканів (*n*-AlkH) у сірчанокислих розчинах Mn(III) і Cr(VI). У табл.1 наведено субстратні селективності $k_{\text{відн}}$. (відношення вимірних констант швидкості (k) для *n*-AlkH до k для *n*-октану, $k_{\text{відн.}(n-C_8H_{18})}=1$) у ряду від C₂H₆ до *n*-C₈H₁₈, а також їхні потенціали іонізації, I , кількості вторинних (*втор.*) зв'язків C–H, $n(\text{CH})_{\text{sec}}$, та їх відношення до кількості всіх зв'язків C–H, позначено $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$. Для визначення природи повільної стадії запропоновані лінійні кореляції $k_{\text{відн}}$ або $\lg k_{\text{відн}}$ з $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ і з I . Якщо краще виконується кореляція з $n(\text{CH})_{\text{sec}}$, то маємо гомолітичний розрив зв'язку C–H; якщо з I , то домінує відрив електрона. Для гомолізу C–H в повільній стадії з принципу адитивності оцінена відносна константа $k(S)_{\text{відн}}$, яка обумовлена *втор*-C–H: $k(S)_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - k(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}$, для етану $k(S)_{\text{відн}}=0$.

Таблиця 1. Величини k , $k(S)$ і $k_{\text{відн}}$, $k(S)_{\text{відн}}$ для реакцій *n*-алканів у розчинах Cr(VI)–60% H₂SO₄, 25°C і Mn(III)–90% H₂SO₄, 90°C та електронні характеристики для *n*-AlkH

<i>n</i> -AlkH	n_{sec}	n_{all}	$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$	I^*	Cr^{6+} , Mn^{3+} , $k_1, k(S)_1$ в c^{-1}			$k_{\text{відн}}^{***}$		$k(S)_{\text{відн}}$
					k_2^{**}	$k_1 \cdot 10^3$	$k(S)_1 \cdot 10^3$	Cr^{6+}	Mn^{3+}	Mn^{3+}
C ₂ H ₆	0	6	0	1116	<0,002	0,31	0,0	–	0,10	0,00
C ₃ H ₈	2	8	0,25	1052	0,11	–	–	0,07	–	–
C ₄ H ₁₀	4	10	0,4	1016	0,28	–	–	0,18	–	–
C ₅ H ₁₂	6	12	0,5	986	0,58	1,4	1,1	0,36	0,47	0,37
C ₆ H ₁₄	8	14	0,57	978	0,87	1,7	1,4	0,54	0,57	0,47
C ₇ H ₁₆	10	16	0,625	958	1,1	2,3	2,0	0,69	0,77	0,67
C ₈ H ₁₈	12	18	0,67	946	1,6	3,0	2,7	1,0	1,0	0,9

* I в кДж/моль. ** k_2 в $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. *** Роботи Рудакова Є., Луцика О., Тищенко М.

У табл. 2 наведені параметри кореляцій субстратна селективність від електронних характеристик (EX), що найбільш точно описують дані серед перевірених залежностей.

Таблиця 2. Величини нахилу (a) й коефіцієнта детермінації (R^2) для лінійної, R^2 – для експоненціальної й логарифмічної кореляцій $k_{\text{відн}}$ і $\lg k_{\text{відн}}$ від EX *n*-алканів

Me	$k_{\text{відн}}$ ($k(S)_{\text{відн}}$, 2-й ряд у Mn ³⁺) – EX						$\lg k_{\text{відн}}$ ($\lg k(S)_{\text{відн}}$, 2-й ряд у Mn ³⁺) – EX					
	$n(\text{CH})_{\text{sec}}$		$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$		I		$n(\text{CH})_{\text{sec}}$		$n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$		I	
	$a^{1)}$	R^2	a	R^2	$-a^{1)}$	R^2	$a^{1)}$	R^2	a	R^2	$-a^{1)}$	R^2
Mn ³⁺	7	0,971	²⁾	0,987	²⁾	0,990	8,2	0,969	1,4	0,987	6	0,990
	7	0,971	²⁾	0,970	²⁾	0,994	7	0,995	2,4	0,970	9	0,994
Cr ⁶⁺	9	0,979	²⁾	0,997	²⁾	0,992	³⁾	0,997	2,8	0,997	11	0,992

¹⁾ Фактично наведено $a \cdot 10^2$ та $-a \cdot 10^3$. Залежності ²⁾ експоненціальна; ³⁾ логарифмічна.

Для Mn(III) лінійні кореляції $\lg k_{\text{відн}} - I$ і $\lg k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ виконуються найточніше, що узгоджується з відривом електрона у повільній стадії. Точність кореляції з $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ не змінюється при переході від $k_{\text{відн}}$ до $k(S)_{\text{відн}}$ і значно зростає – від $\lg k_{\text{відн}}$ до $\lg k(S)_{\text{відн}}$, що разом з квантово-хімічними розрахунками термохімії можливих стадій свідчить про 2-ю лімітуючу стадію – відрив H-атома, яка конкурує з переносом електрона. Для Cr(VI) найточніші лінійні кореляції $\lg k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$, $\lg k_{\text{відн}} - I$ і менш точні $k_{\text{відн}} - n(\text{CH})_{\text{sec}}$, що узгоджується переважно з переносом електрона у лімітуючій стадії.

THE MnO_x SUPPORTED ON TiO₂•SiO₂ AND N-HYDROXYPHthalIMIDE AS CATALYSTS FOR THE LIQUID PHASE OXIDATION OF CUMENE

Wolodymyr Suprun¹, Roman Sheparovych², Yuri Hrynda²,
Oksana Khavunko², Iosyp Opeida²

¹Institute of Chemical Technology, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany
²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels In POCC, National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova str ., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

The search for new catalytic systems for the oxidation of C–H bonds of hydrocarbons in order to obtain important oxygen-containing products continues to be in the focus of attention of researchers. Mn oxide supported on TiO₂•SiO₂ was synthesized and applied in catalytic oxidation of cumene with molecular oxygen in the presence of NHPI. Catalytic activity test of liquid-phase cumene oxidation in the presence of NHPI and heterogeneous catalyst was carried out at atmospheric pressure in a manometric temperature-controlled gasometric device. The oxidation experiments were conducted using pure oxygen in a glass microreactor (V=5 mL) equipped with magnetic stirring. The catalyst content was incrementally varied between 0.01 and 0.04 g mL⁻¹ of the charged cumene (1 mL of RH). Solvent in all experiments was acetonitrile ACN, the volume ratio of oxidized mixture: solvent

Tab. Initial rates (W) of oxidation of cumene

N _o	[AIBN], M	[NHPI], M	MnO _x /TiO ₂ •SiO ₂ , g ml ⁻¹	W · 10 ⁵ , M s ⁻¹
1			0.04	<0.2
2	0.02			1.9
3		0.02		3.7
4		0.02	0.04	18.6

1:1. Oxidation was carried out under constant pressure of oxygen of 0,101 MPa (760 mm Hg) and constant reactions temperature of 70°C.

As it can be seen from Tab. that under the used conditions, the reaction rate of cumene oxidation catalyzed by MnO_x + NHPI system is much faster than those in the two other processes catalyzed when taken separately MnO_x or NHPI, which demonstrates the synergistic effect between the MnO_x and NHPI.

For one of the most active catalyst MnO_x/TiO₂-SiO₂, (0.04 g ml⁻¹) NHPI (0.02 M), the composition of the formed products in the oxidate have been defined. Analysis of cumene which had been oxidized at 70 °C and oxygen pressures 1 atm for 0.5 h by hplc revealed that cumene hydroperoxide is the major reaction product (70 %). It is formed in chain propagation step of reaction. The yields of other products α-cumyl alcohol, acetophenone, di-cumyl peroxide, α-methylstyrene are much lower, we can assume that they are formed in the reactions of initiation or termination of chains, nonterminating reactions between two radicals.

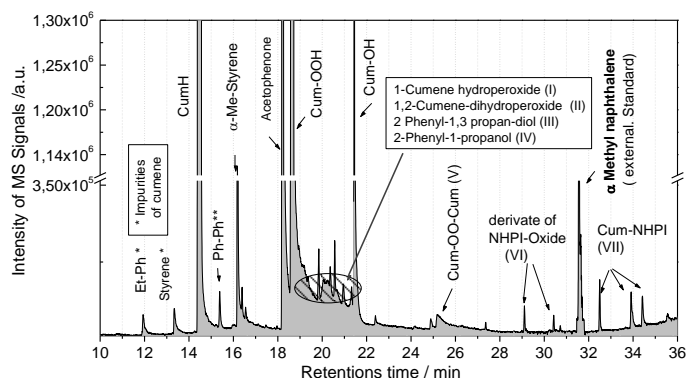


Fig. GC diagramm of the reactions products detected by liquid-phase oxidation of cumene in the presence of MnO_x/TiO₂-SiO₂ catalyst and NHPI at 70°C.

ІНГІБУЮЧІ ФУНКЦІЇ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В ГЕТЕРОФАЗНИХ УМОВАХ

Ірина Єфімова, Ольга Смирнова, Йосип Опейда

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка,

Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна

e-mail: anjuta.efimova@gmail.com

Збільшений інтерес до аскорбінової кислоти як до лікарського препарату, що обумовлено протівірусною, антибактеріальною і протипухлинною її дією та її похідних, не втрачає своєї актуальності. Аскорбінова кислота (АК) бере участь в найважливіших енергетичних процесах живої клітини, є визнаним антиоксидантом і активним антидотом реакцій за вільнорадикальними механізмами, наявність яких посилюється при патологічних станах.

Складність і багатогранність окиснювальних процесів за участю АК *in vivo* робить розгляд цих питань необхідними і одночасно можливими завдяки використанню модельних систем, а саме, на прикладі вивчення закономірностей радикально-ланцюгового окиснення органічних субстратів у присутності АК в рідкій фазі. Тому, об'єктом даної роботи була обрана реакція ініційованого азодізобутіронітрилом (АІБН) рідиннофазного окиснення кумолу (Ку) молекулярним киснем, для якої вивчено всі елементарні стадії і знайдено кінетичні закономірності.

В рамках поставленої задачі газоволюмометричним методом було досліджено процес окиснення систем АІБН - Ку - Н₂O - АК і АІБН - Ку - Н₂O - АН - АК, які представляли собою водну і органічну фази (АН – ацетонітрил) водночас, тобто процес окиснення субстрату відбувався в гетерофазних умовах. Саме в таких умовах розглянуто залежності характеру запобігання радикально-ланцюгового процесу окиснення модельного субстрату в присутності аскорбінової кислоти від її концентрації. Кінетичні параметри окиснення кумолу в різних середовищах наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри ініційованого окиснення кумолу в різних середовищах.

Система	Швидкість поглинання кисню системою $W_{[O]} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	Період індукції τ , хв
АІБН – Ку – Н ₂ O – АК	1,52*	0*
	1,75	10
АІБН – Ку – Н ₂ O – АН – АК	1,88*	0*
	1,78	8
АІБН – Ку – АН – АК	2,21*	0*
	2,00	56
АІБН – Ку – ДМСО – АК	2,76*	0*
	2,16	33

Примітка: * - без АК; [АІБН] = 0,02 моль/л, [АК] = $5,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [Ку] = 3,59 моль/л, 75 °С.

Таким чином встановлено здатність гідрофільної аскорбінової кислоти виконувати функції інгібітора в органічному апротонному середовищі в процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних субстратів. Визначено оптимальний діапазон концентрацій аскорбінової кислоти в реакційній суміші, де її ефективність як інгібітора процесу радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів в органічному середовищі є найбільшою.

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЙОННОГО КАЛЬЦІУ У МОЛОЦІ

Н.П. Квітковська, В. М. Іщенко, О.В. Кочубей-Литвиненко,
М.В. Іщенко, М.А. Суріна

Кафедра харчової хімії

Національний університет харчових технологій

вул. Володимирська, 68, 01033, Київ, Україна

Кафедра аналітичної хімії

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, Київ, Україна

e-mail: ischenko_vn@ukr.net

Мінеральна фракція молока, яка являє собою невелику його частину (близько 8–9 г/л), містить катіони (Кальцій, Магній, Натрій і Калій) і аніони (фосфат, цитрат і хлорид). Особливо важливе значення для характеристики фізико-хімічних процесів, які відбуваються при технологічній переробці молока, а також визначення автентичності молочного продукту має визначення йонного Кальцію у молоці, оскільки практично всі технологічні процеси впливають на його концентрацію. Визначення йонного Кальцію проводять різними способами, основними з яких є використання йонообмінних смол, ультрафільтрація, титрування із мурексидом, а також використання йон-селективних електродів. Для правильної інтерпретації результатів вимірювань йонного Кальцію необхідна інформація щодо невизначеності вимірювань. Невизначеність вимірювань – невід’ємний параметр, що характеризує розсіяння значень величини, які приписують вимірюваній величині на підставі наявної інформації. Значення невизначеності вимірювань значною мірою пов’язане з якістю результатів і характеризує можливість використання результатів вимірювань для прийняття рішень.

У даній роботі проведено оцінювання невизначеності вимірювань йонного Кальцію в молоці із використанням йон-селективного електроду. Визначення йонного Кальцію проводили на рН-метрі/йонімірі рН-150МІ з роздільною здатністю 1 мВ.

В результаті проведених розрахунків встановлено, що основним фактором, що впливає на невизначеність вимірювань є якість калібрувальної функції для оцінювання концентрації. На якість калібрувальної функції в свою чергу впливає найбільшою мірою зчитування з потенціометра та кількість калібрувальних зразків. Встановлено, що в реалістичних умовах роботи розширена невизначеність становить близько 30% ($k = 2$) і різко зростає при збільшенні невизначеності зчитування. Інші фактори, такі як невизначеності калібрувальних розчинів та неповний опис вимірюваної величини роблять мінорний вклад у сумарну невизначеність. Методом Монте-Карло показано, що розподіл результатів вимірювань краще описується логарифмічно-нормальним розподілом, проте відхилення від нормальності є незначними і допустимим є використання коефіцієнту охоплення $k = 2$ для обчислення розширеної невизначеності вимірювань.

УЛЬТРАТОНКІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ Ірина Ляшок, Олена Іщенко, Анастасія Годунко

*Кафедра прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон,
Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна
e-mail: liashok77@gmail.com*

В останні роки в усіх галузях спостерігається зростання попиту на матеріали з ультратонких волокон. Такі неткані матеріали є перспективними в медицині та біоінженерії. Для їх одержання використовують природні полімери: колаген, хітозан, протеїн шовку, фібриноген та їх суміші. Хітозан є хімічно, біологічно та радіаційно стійким, сумісним з різними речовинами – антисептиками, антибіотиками, сульфаніламидами, місцевими анестетиками та ін. [1].

Одним з методів одержання ультратонких нетканних матеріалів є електроформування з розчину полімерів [2]. Для створення нетканних матеріалів, отриманих методом електроформування потрібно встановити рецептуру розчину, який має стабільне формування під дією електричного струму високої напруги. Всі полімерні композиції готували на основі 10 % розчину ПВС. Хітозан розчиняли у 5%-вій лимонній та 50%-вій амінокапроновій кислотах та додавали у композицію. Композиції піддавали електроформуванню на лабораторній установці при напрузі 30 кВ та відстані між електродами 15-18 см. Стабільне формування волокон відбувалось для композицій ПВС:розчин хітозану в лимонній кислоті у співвідношенні 3:1, 4:1, 5:1 та 6:1 та для ПВС:розчину хітозану в амінокапроновій кислоті у співвідношенні 3:1, а при співвідношенні 4:1-6:1 формування відбувається, але дуже повільно з відривом крапель. Не залежно від обраної кислоти електроформування не відбувається при співвідношеннях ПВС:хітозан відповідно 1:1 та 2:1.

Для одержання нерозчинних волокон на основі суміші ПВС:хітозан додатково проводять операцію термостабілізації при температурі 115-120 °С протягом 1 - 3 годин. Встановлено, що для плівок на основі ПВС:хітозану в лимонній кислоті відповідно 3:1, 5:1 та 6:1 спостерігається максимальне водопоглинання при стабілізації 1 год. Для зразків на основі ПВС:хітозану в амінокапроновій кислоті відповідно максимальне водопоглинання для зразка 3:1 – при стабілізації 1 год., для 5:1 - при стабілізації 2 год, та 4:1 - при стабілізації 3 год. При дослідженні сорбції розчину NaCl для плівок ПВС:хітозану в лимонній кислоті відповідно 3:1, 4:1, 5:1 та 6:1 спостерігається максимальне поглинання фізіологічного розчину. А для композицій ПВС:хітозану в амінокапроновій кислоті максимальне поглинання фізіологічного розчину для зразка 3:1 та 5:1 при стабілізації 1 год.

В роботі проведено морфологічне дослідження нетканних волокнистих матеріалів із застосуванням електронного мікроскопу марки Biolan S-11 та наступною обробкою розподілу волокон по діаметру. Встановлено, що діаметр волокон варіюється від 1 до 2 мкм для суміші ПВС з розчином хітозану в лимонній кислоті, та від 0,6 до 1,5 мкм для суміші ПВС з розчином хітозану в амінокапроновій кислоті. А збільшення вмісту ПВС призводить до збільшення середнього діаметру волокон для обох кислот.

[1]. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. Progress in polymer science, 31(7), P.603-632.

[2]. Іщенко, О. В., Плаван, В. П., Ляшок, І. О., Шевчук, Т. В., Патрихіна, З. С. (2020). Технологія одержання ультратонких нетканних матеріалів на основі полімерних композицій з хітозаном. Вісник КНУТД. Серія Технічні науки. 148(4), 107-116

ЦИС-КАРБОКСИЛАТИ ДИРЕНІЮ(III) З ГІДРОКСИКИСЛОТАМИ

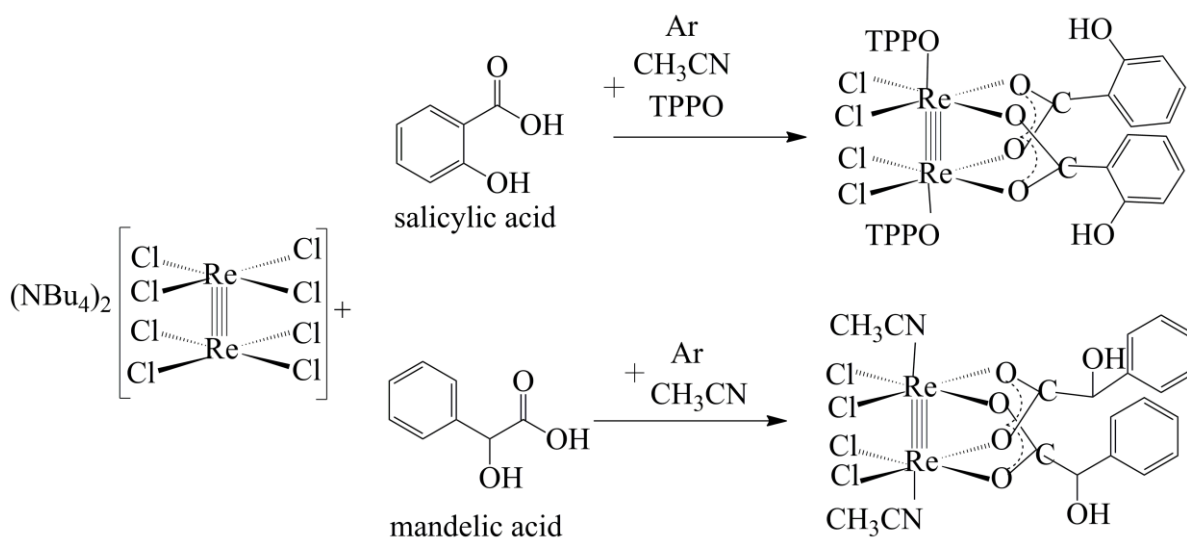
О.В. Величко, О.А. Голіченко, О.В. Штеменко

Кафедра неорганічної хімії, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, 49000 Дніпро, Україна
e-mail: lenavelichko87@gmail.com

Біядерний фрагмент з почвірним зв'язком реній-реній надає комплексним речовинам антирадикальні, протипухлинні, антиоксидантні властивості. Приєднання до цього фрагменту біологічно активних лігандів дозволяє розширити коло координаційних сполук, які можуть проявляти нові види біоактивності.

Для дослідження такої взаємодії були використані представники класу органічних гідроксікислот: саліцилова та мигдалева, які є, відповідно, β - та α -ароматичними гідроксікислотами. Саліцилова та мигдалева кислоти широко застосовуються як вихідні речовини для синтезу лікарських препаратів, проявляють протизапальні та антибактеріальні властивості.

Як вихідну сполуку ренію, що містить у своєму складі біядерний центр Re_2^{6+} , використали тетра-*n*-бутиламоній октахлородиренат(III) $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$. Взаємодію між сполуками проводили в інертній атмосфері у середовищі ацетонітрилу – для мигдалевої кислоти, і у суміші ацетонітрилу – ТФФО за схемою:



Синтезовані комплексні сполуки були виділені у твердому вигляді та очищені від вихідних речовин. Їхня будова та склад були проаналізовані за допомогою низки фізико-хімічних методів: абсорбційна спектроскопія, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопія.

В ЕСП ацетонітрильних розчинів отриманих сполук наявний максимум поглинання, який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ електронному переходу почвірного зв'язку реній-реній для цис-ди- μ -карбоксилату: при $\approx 16390 \text{ cm}^{-1}$ – для комплексної сполуки з саліциловими карбоксилатними групами і $\approx 16130 \text{ cm}^{-1}$ – для сполуки з екваторіальними мандалатними лігандами. Дані ІЧ-спектроскопії в КВг та ^1H ЯМР-спектроскопії в DMSO-d_6 свідчать про приєднання молекул лігандів до біядерного фрагменту Re_2^{6+} .

Синтезовані комплексні сполуки з саліциловою та мигдалевою гідроксікислотами є стабільними на повітрі, розчиняються у полярних розчинниках (ацетонітрил, ДМСО, ізопропіловий спирт) та нерозчинні у неполярних розчинниках (гексан, бензол).

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $GdFe_{2-x}Si_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,06$)

Володимир Бабіжецький, Марта Гладка, Богдан Котур

*Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua*

Уперше дані про синтез та кристалічну структуру (тип структури та періоди елементарної комірки) сполуки $GdFe_2Si_2$ повідомили автори праці [1]. Вона належить до структурного типу $CeGa_2Al_2$, символ Пірсона $tI10$, просторова група $I4/mmm$, періоди елементарної комірки $a=3,932$ і $c=9,971$ Å. Область її гомогенності при $800^\circ C$ не вивчали, проте вказували, що $GdFe_2Si_2$ та інші тернарні сполуки системи $Gd-Fe-Si$ мають вузькі області гомогенності. При повторному систематичному вивченні фазових рівноваг системи $Gd-Fe-Si$ при $800^\circ C$ ми отримали нову тернарну сполуку [2] та уточнили області гомогенності деяких сполук за допомогою X-променевого структурного аналізу (ХСА) порошка та/або монокристалів у комбінації з методом енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХ). Принагідно ми уточнили дані про область гомогенності тернарної сполуки $GdFe_2Si_2$ та вивчили кристалічну структуру двох монокристалів з області її гомогенності.

Зразки з областей фазових рівноваг за участю $GdFe_2Si_2$ синтезували методом електродугового плавлення вихідних компонентів високої чистоти (не менше 99,98 мас. % основного компонента) в атмосфері очищеного розплавленим титаном аргону. Отримані сплави гомогенізували в запаяних під вакуумом кварцевих ампулах при $800^\circ C$ упродовж місяця. Порошкограми вивчали за допомогою автоматичних порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання) та STOE STADI P (MoK α 1-випромінювання) та комплексів програм STOE WinXPOW та WinCSD. Два невеликі монокристали складів $GdFe_2Si_2$ та $GdFe_{1,94}Si_{2,06}$, відібрані з відпалених сплавів, вивчені за допомогою ЕДХ аналізу (скануючий електронний мікроскоп TESCAN 5130 ММ з Oxford Si-детектором) та монокристалного дифрактометра Stoe IPDS II (MoK α -випромінювання). Періоди комірки $a=3,938(1)$ і $c=10,080(3)$ Å для $GdFe_2Si_2$ визначені за 879 відбиттями в діапазоні 2θ $9,09^\circ-58,32^\circ$ та $a=3,9467(7)$ і $c=9,710(2)$ Å для $GdFe_{1,94(2)}Si_{2,06(2)}$ – за 1588 відбиттями в діапазоні 2θ $8,17^\circ-63,54^\circ$. Кристалічна структура монокристалів уточнена до $R_I=0,024$ та $0,031$ (інтенсивності $I(hkl)$ усіх відбиттів, 9 та 10 уточнюваних параметрів) для $GdFe_2Si_2$ та $GdFe_{1,94(2)}Si_{2,06(2)}$, відповідно. Координати атомів та їхні теплові параметри наведено у таблиці:

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso} \times 10^4$	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso} \times 10^4$
$GdFe_2Si_2$						$GdFe_{1,94(2)}Si_{2,06(2)}$			
Gd	$2a$	0	0	0	88(6)	0	0	0	59(5)
Fe	$4d$	0	1/2	1/4	97(6)	60	1/2	1/4	59(7)
Si	$4e$	0	0	0,3743(4)	109(8)	0	0	0,3748(3)	69(8)

$^6M = 0,94(2)Fe + 0,06(2)Si$

Координаційні числа атомів Gd, Fe та Si у структурі становлять 16, 12 та 9, відповідно, причому міжатомні віддалі Fe–Si є дещо скороченими (4,3 %) порівняно з сумою їхніх атомних радіусів. Тернарна сполука $GdFe_{2-x}Si_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,06$) при $800^\circ C$ знаходиться у фазових рівновагах зі сполуками Fe_3Si , $FeSi$, $Gd_3Fe_2Si_5$, $GdSi$, Gd_2FeSi_2 .

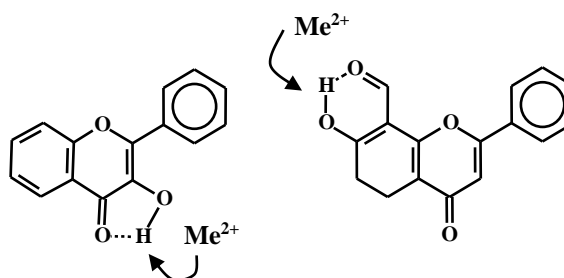
1. О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский, В.И. Яровец, В.М. Давыдов, Т.В. Ильчук, Системы {Y, Gd}–Fe–Si, *Изв. АН СССР. Неорган. Матер.* 14 (3) (1978) 481–484.
2. V. Babizhetskyu, J. Köhler, Y. Tyvanchuk, C. Zheng, A new ternary silicide $GdFe_{1-x}Si_2$ ($x=0,32$): preparation, crystal and electronic structure, *Z. Naturforsch.* 75b(1–2) (2020) 217–223.

ПОХІДНІ 7-ГІДРОКСИФЛАВОНУ ЯК ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ НА КАТІОНИ МЕТАЛІВ

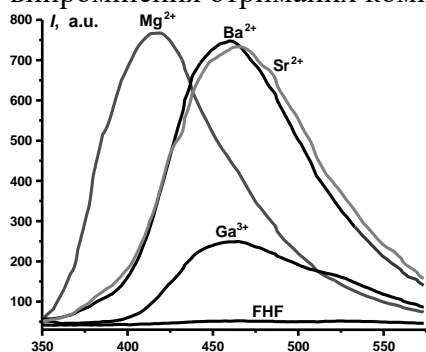
Руслана Ходжаєва, Тетяна Котляревська,
Андрій Чумак, Олександр Рошаль

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61000 Харків, Україна
e-mail: rskhodzhaieva@gmail.com

Серед відомих на даний момент флуорофорів, флуоресцентні властивості яких обумовлені реакцією фотопереносу протона, найбільш популярними є похідні 3-гідроксифлавонолу. Фрагмент молекули, відповідальний за перенос протону, а саме карбонільна група, поєднана водневим зв'язком з 3-гідроксигрупою, можуть також утворювати хелатні комплексні сполуки із заміщенням атому водню іоном металу. Це обумовлює використання деяких 3-гідроксифлавононів для флуоресцентного визначення таких іонів металів, як Al^{3+} , Sn^{2+} та ZrO^{2+} .



Значним недоліком флавоноїдних металофлуорофорних індикаторів є інтенсивна флуоресценція фототаутомерної форми ліганду, яка може маскувати менш інтенсивне випромінювання отриманих комплексних сполук.



У зв'язку з вище зазначеним нами були досліджені похідні 7-гідроксифлавонолу, а саме його 8-форміл похідні (FHF), які мають угруповання атомів здатне до фотопереносу протону та до утворення хелатних комплексів. Оскільки центр комплексоутворення 8-форміл-7-гідроксифлавононів є більш флексивним, ніж такий у 3-гідроксифлавононів, досліджувані сполуки на відміну від останніх можуть утворювати комплекси з іонами різних розмірів.

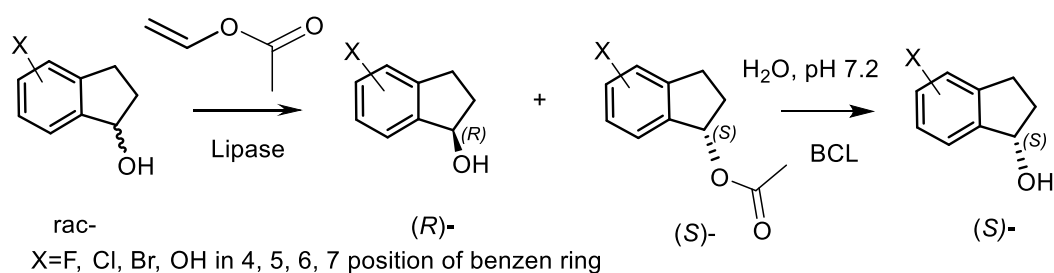
Дослідження спектральних властивостей FHF та його комплексів з іонами Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ga^{3+} , Sr^{2+} показали, що вихідна збуджена форма та фототаутомер ліганду мають незначну флуоресценцію. Тому утворення комплексів шляхом заміщення протону іоном металу, що унеможливило фотоперенос протона, призводить до різкого зростання інтенсивності випромінювання. Було виявлено, що взаємодія форміл похідних 7-гідроксифлавонолу з іонами металів призводить до суттєвих змін спектрів поглинання та випромінювання, і вони є зручнішими для використання в якості флуоресцентних індикаторів для визначення іонів металів, ніж 3-гідроксифлавонони.

ENZYMATIC KINETIC RESOLUTION OF 2,3-DIHYDRO-1H-INDENOLS

D.V. Prysiazhnuk, O.I. Kolodiazhnyi

*VP Kukhar' Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Murmanska Str., 1, Kyiv, Ukraine.
e-mail: a_vot_i_pdv@ukr.net*

We report an convenient method for the preparation of dihydroindenols based on the enzymatic resolution of corresponding racemates. The dihydroindenols were separated into enantiomers by catalyzed trans-esterification with diisopropylidene acetate in diisopropyl ether in the presence of *Burkholderiacepacia* lipase (BCL) or by controlled enzymatic hydrolysis of acetates with CALB lipase. The reaction of kinetic enzymatic hydrolysis of acetates was carried out in a two-phase system with a buffer solution of pH 7.2 in MTBE medium in the presence of a Novozim 435 at 45 °C.



It was found that tert-butyl methyl ether (MTBE) as a solvent, *Burkholderiacepacia* as a biocatalyst and a temperature of 35 °C are optimal conditions for the kinetic resolution of haloindenols and indandiol. In this case, (*R*)-indanol was isolated in 45% yield (90% in terms of stoichiometry) at 100% *ee* (enantiomeric excess) and (*S*)-indanol acetate was obtained in 40% yield (80% in terms of stoichiometry) and with 93% *ee* after column chromatography. Optical purity was established by derivatization with Mosher acid, as well as chiral HPLC analysis on a Chiralpak OD-3 column (hexane: IPA: MeOH = 95: 2.5: 2.5), flow rate = 0.6 ml / min, $\lambda = 210$ nm). After recrystallization, the purity of the synthesized bromindanol was at the level of 99% *ee*.

As a result, a number of halodihydroindenols and dihydroindandiol of (*S*)- and (*R*)-absolute configuration and high enantiomeric purity were prepared. The absolute configuration of enantiomerically pure products was established using the Kazlauskas rule. Using this rule of thumb, it was found that the biocatalytic acylation produces (*R*)-acetate and (*S*)-indanol remains unreacted. After hydrolysis the (*R*)-acetates were converted into (*R*)-indanol derivatives. As a result the indanols of both (*S*) and (*R*)-absolute configurations were obtained in good yields and with very high optical purity.

References

1. Shankar, S.S., Dubé, M.P., Gorski, J.C., Klaunig, J.E., Steinberg, H.O. Indinavir impairs endothelial function in healthy HIV-negative men *Am. Heart J.* // 2005.- 150, N5.-P. 933.
2. Liu F., Boross P.I., Wang Y.F., Tozser J., Louis J.M., Harrison R.W., Weber I.T. Kinetic, Stability, and Structural Changes in High-resolution Crystal Structures of HIV-1 Protease. *J. Mol. Biol.* 2005. -354.- P.89-800.
3. Eira M., Araujo M., Seguro A.C. Urinary NO₃ excretion and renal failure in indinavir-treated patients *Braz. J. Med. Biol. Res.* // 2006.- 39, N8. - P.1065-1070

ABSOLUTE CONFIGURATION OF OPTICALLY ACTIVE 2-BROMO-1-IDENOLS

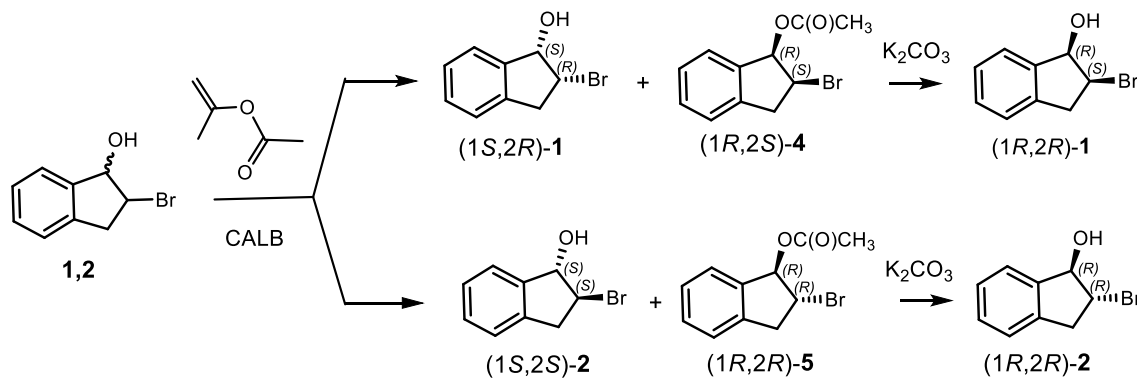
D.V. Prysiazhnuk, O.I. Kolodiazhnyi

*VP Kukhar' Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
Murmanska Str., 1, Kyiv, Ukraine.*

e-mail: a_vot_i_pdv@ukr.net

All four possible stereomers of *cis*- and *trans*-2-bromo-2,3-dihydro-1H-id-1-ols, which are important intermediates in the synthesis of biologically active compounds, were synthesized, and their configuration was studied by NMR, enzymatic kinetic separation taking into account the Kazlauskas rule and X-ray structural analysis (Scheme 1).

Biocatalytic *trans*-esterification with isopropynylidene acetate in the presence of *Burkholderiacepacia* and *Candida Antarctica B* lipases (Novozim 435) was used for the kinetic separation of racemates. As a result, the chiral *cis*- and *trans*-2-bromo-2,3-dihydro-1H-idene-1-ols were obtained in good yields. The enantiomeric purity of the compounds after kinetic resolution was on the level of 96-98% *ee*, and after additional recrystallization of the products ~ 99% *ee*



Scheme1

The absolute configuration of *cis*- and *trans*-2-bromo-2,3-dihydro-1H-idene-1-ols was established by two methods - analysis of the results of enzymatic separation using the Kazlauskas rule and X-ray structural analysis (Figure 1)

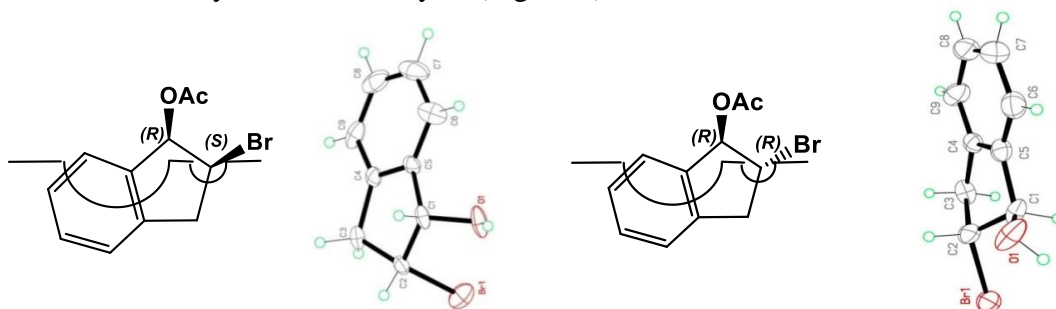


Figure1. Determination of the absolute configuration of 2-bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol stereomers using the Kazlauskas rule

It was found that the biocatalytic acylation proceeded according to the Kazlauskas rule, in accordance with which the (*R*)-stereomer entered the acylation reaction, while the (*S*)-alcohol remained unreacted, that was confirmed by X-ray structural analysis. The absolute configuration of all four stereomers, 2-bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol, was established: (1*S*, 2*R*)-1; (1*R*, 2*S*)-1; (1*S*, 2*S*)-2; (1*R*, 2*R*)-2. The results of determining the absolute configuration using X-ray structural analysis and the Kazlauskas rule completely coincided, which confirms the high reliability of the Kazlauskas rule for determining the absolute configuration of secondary alcohols [2].

ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ І ПОЛІАМІДУ В РОЗЧИНІ

Володимир Красінський, Олег Суберляк, Микола Чекайло, Марко Паньків

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет „Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: vkrasinsky82@gmail.com*

Армовані алюмосилікатами поліамідні наноккомпозити викликають великий інтерес з 1990-х років завдяки їх високим механічним властивостям, підвищеній термостійкості, вогнестійкості, бар'єрній стійкості та іонній провідності. Комплекс підвищених властивостей сприяє їх застосуванню у промисловості, особливо в автомобільній галузі.

Відомо, що під час одержання наноккомпозитів на основі поліаміду-6 (ПА6) та монтморилоніту (ММТ) значне покращення властивостей ПА6 спостерігається лише за його модифікації органічно модифікованим ММТ або хоча б попередньо розшарованим ММТ. Використання чистого ММТ не дає суттєвих результатів незалежно від способу одержання наноккомпозиту.

Авторами в попередніх роботах встановлено, що полівінілпіролідон (ПВП) утворює однорідні суміші з ПА6, а також інтеркалює ММТ з утворенням монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС), а це є основою створення термопластичних наноккомпозитів, зокрема на основі ПА6 і сумішей поліаміду з поліпропіленом. За нашими припущеннями перспективним є метод змішування ПА6 з МПС у мурашинокислому розчині. У мурашиній кислоті розчиняються і ПА-6, і МПС, що передбачає однорідне молекулярне змішування.

Метою роботи було одержати наноккомпозити на основі ПА6 та інтеркальованого полівінілпіролідоном ММТ осадженням з розчину у мурашиній кислоті і дослідити їх структуру.

За результатами проведених досліджень розроблено новий метод одержання наноккомпозитів на основі ПА6 та інтеркальованого за допомогою ПВП монтморилоніту, який полягає у змішуванні компонентів у розчині мурашиної кислоти.

За допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу було підтверджено наявність ПВП у структурі одержаних з розчину у мурашиній кислоті наноккомпозитів ПА6/МПС незалежно від співвідношення компонентів. Встановлено, що залежно від вмісту МПС в ПА6 між компонентами наноккомпозиту відбувається різна фізична взаємодія.

Рентгенографічні дослідження показали, що одержані наноккомпозити ПА6/МПС мають подібну надмолекулярну структуру до ПА6, осадженого з розчину у мурашиній кислоті.

СЕМ аналіз зразків наноккомпозитів, одержаних з розчину, підтвердив утворення різної структури залежно від вмісту інтеркальованого ММТ та наявності розподілених частинок нанонаповнювача з розмірами 100-200 нм.

ОКСИДУВАННЯ СТАЛІ 08X18H10 ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ Наталія Баламут, Вікторія Штефан, Надія Кануннікова

*Кафедра Технічної електрохімії,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, 61000 Харків, Україна
e-mail: Nataliia.Balamut@iht.khpi.edu.ua*

В поточний час висуваються чіткі вимоги до матеріалів які широко використовуються в багатьох сферах промисловості. Одним з таких є нержавіюча сталь типу 08X18H10, завдяки високій корозійній та механічній стійкості. Для підвищення її експлуатаційних властивостей на поверхню виробів наносять покриття з чітко визначеними властивостями [1].

Найбільш ефективним способом отримання оксидних покриттів є використання імпульсного струму. Управління параметрами електрохімічного процесу дозволяє керувати впливати на структуру утворюваних покриттів, що дає можливість розширити спектр їх фізико-хімічних властивостей у порівнянні із плівками отриманими при постійному струмі [2, 3].

Поліпшення якості оксидних покриттів та інтенсифікацію процесу, отриманих при імпульсному режимі, зазвичай пояснюють двома причинами: пульсаціями струму, що дозволяють вирівняти дифузійні умови уздовж всієї поверхні електрода, що сприяє підвищенню густини струму (граничний струм зростає в 2-8 разів) і збільшення швидкості осадження покриття; нестационарністю процесів на електроді, потенціал якого здійснює коливання, не досягаючи свого рівноважного значення [4].

Формування оксидних плівок відбувалося в хроммісних розчинах з використанням імпульсного струму прямокутної форми. Співвідношення тривалості імпульс/пауза, що дорівнює 1/1 дозволяє керувати розмірами та кристалічною структурою покриттів. Отримані чорні плівки на поверхні сталі суцільні та добре зчеплені з основою.

[1]. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova, S.A. Leshchenko, N.S. Balamut // Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки. – 2019. – Т. 30(69). – №2. Ч.2. – С.136-141.

[2]. Influence of chloride on the anode dissolution of AISI 304 steel / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, M. Bofanova // Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – N.11. – P. 62-64.

[3]. Патент на винахід 119022 Україна, МПК C25D 11/34. Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, Н.С. Баламут, О.В. Кобзев; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». № а2018 07699; заявл. 09.07.2018; опубл. 10.04.2019; Бюл. № 7.

[4]. Анодное поведение стали 08X18H10 в хлоридных растворах / Н.С. Баламут, В.В. Штефан, Н.А. Кануннікова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф., 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків: НТУ"ХПІ", 2018. – Ч. II. – 186с.

ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Тетяна Ненастіна¹, Микола Сахненко²,
Валерія Проскуріна², Світлана Зюбанова²

¹Кафедра дорожньо-будівельних матеріалів і хімії,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002 Харків, Україна

²Кафедра фізичної хімії,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: nenastina@ukr.net

Використання наноструктурованих тонкоплівкових матеріалів на основі каталітично активних металів і оксидів створює сприятливі передумови для ефективного вирішення задач з очищення води від органічних забруднень і інфекційних агентів. Окисно-відновні реакції на поверхні плівок розкладають забруднення до екологічно безпечних складових. Стимулюючим фактором у даних процесах виступає фотокаталіз під впливом випромінювання видимого і ультрафіолетового діапазону. Фотокаталіз зазвичай описують груповий моделлю, в якій відбуваються одночасно дві реакції: окиснення з фотогенеруванням дірок і відновлення з фотогенеруванням електронів.

Підвищена активність нанорозмірних фотокаталізаторів можна пояснити високим ступенем дисперсності матеріалів, тобто число атомів на поверхні або на гранях кристалів можна порівняти з кількістю атомів, розташованих усередині. Крім того, при наближенні розмірів частинок напівпровідникових фотокаталізаторів до кількох нанометрів, довжина хвилі електрона стає порівнянною з розміром кристала. В цьому випадку носії заряду розглядаються на квантовомеханічному рівні, як частинки в ящику, розміри якого визначаються розмірами кристала. Такі нанорозмірні частинки твердої речовини, в яких проявляються квантові ефекти, називають Q-частинками.

При опроміненні поверхні покриттів ультрафіолетом відбувається процес фотозбудження каталізатора внаслідок утворення електронів, і дірок, які або безпосередньо взаємодіють з молекулами барвника, або ініціюють утворення радикалів ОН, що володіють високою реакційною здатністю. Таким чином, відбувається процес деструкції метилового жовтогарячого з інтенсивним знебарвленням розчину.

Встановлено, що композиційні покриття Co-Mo-WO_x, що отримані імпульсним електролізом з цитратно-пірофосфатного електроліту, володіють більшою фотоактивністю порівняно із цирконій-вмісними композитами, що отримані в однакових умовах.

На підставі результатів дослідження фотодеструкції МЖ встановлено, що ефективність видалення азобарвника метилового жовтогарячого з розчину складала 24 %, 18 % і 10 % за 30 хв опромінення ультрафіолетом на КЕП Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂, відповідно. Для дослідження кінетики фотодеградації МЖ під дією світла у присутності отриманих фотокаталізаторів були побудовані залежності $\ln(C/C_0) = f(t)$. Нахил лінеаризованої залежності визначає константу швидкості k , яка складала $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$, $0,80 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ і $0,47 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ для Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂, відповідно. Більш високу фотоактивність композиційних покриттів Co-Mo-WO_x можна пояснити наявністю двох нестехіометричних оксидів молібдену і вольфраму, здатних формувати мобільні радикальні кісневмісні частки під впливом ультрафіолетового опромінювання і розвиненою мікроглобулярною поверхнею.

МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З КАЛЬЦІЙ ВМІСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Діана Катрук, Андрій Масюк, Христина Кисіль,
Божена Куліш, Володимир Левицький

*Кафедра хімічної переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери 12, 79005, Львів, Україна
e-mail: SamoiliukD@gmail.com*

Серед біодеградабельних полімерів найперспективнішим з огляду на експлуатаційні та біодеградабельні показники виробів на їхній основі є полілактид (ПЛА) – біосумісний термопластичний поліестер, отриманий з відновлювальної сировини. Оскільки полілактиду притаманні властивості, які обмежують його застосування, зокрема недостатня теплостійкість, низькі хімічна стійкість, ударна міцність та міцність під час розривання, виникає потреба в модифікуванні полілактиду для надання йому необхідних властивостей для конкретного застосування.

У роботі встановлено, що на фізико – механічні та теплофізичні властивості полілактидних матеріалів суттєво впливають технологічні параметри процесу їх одержання та параметри додаткової технологічної стадії - температура та тривалість термооброблення, природа і вміст дрібнодисперсних наповнювачів. Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували CaHPO_4 і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Виявлено, що введення кальцій вмісних наповнювачів, незалежно від їх природи, підвищує теплостійкість за Віка розроблених матеріалів. Такі особливості, швидше за все, пов'язані із значними надмолекулярними перебудовами в полілактиді. Поряд з цим, додаткове термооброблення полілактидних матеріалів за 110 °С призводить до зростання значень теплостійкості за Віка на 30 – 36 °С незалежно від природи наповнювача, що, очевидно, пов'язано із зростанням ступеня кристалічності матеріалів і підсилюючою дією частинок наповнювача. Такі зміни підтверджені проведеним рентгеноструктурним аналізом на підставі якого встановлено, що найбільше значення ступеня кристалічності (46 %) характерне для термообробленого зразка полілактидного матеріалу, а найменше відповідно для вихідного ненаповненого полілактиду (22 %). При цьому, введення наповнювача сприяє деякому зростанню ступеня кристалічності на 4-6 %, що, очевидно, обумовлено тим, що частинки наповнювача виступають центрами зародкоутворення кристалітів полілактиду.

Виявлено, що термооброблення полілактидних матеріалів за 110 °С змінює вигляд термомеханічної кривої, яка є характерною для кристалічних полімерів, що, на нашу думку, обумовлено значною зміною надмолекулярної структури матеріалу, зокрема зростанням ступеня кристалічності і зміною усередненого розміру кристалітів. Слід відзначити, що температура топлення термооброблених ПЛА композитів залежно від типу наповнювача становить 196 і 201 °С для матеріалів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 відповідно.

Слід відзначити, що введення наповнювача в полілактид призводить до значного зростання значень поверхневої твердості. При цьому, найбільші значення поверхневої твердості є характерними для матеріалів, які наповнені $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що, очевидно, обумовлено деякою переорієнтацією макромолекул полілактиду під впливом наповнювача, що сприяє ущільненню поверхневих шарів і, як наслідок, зростання поверхневої твердості. Поряд з цим, додаткове термооброблення матеріалів за 110 °С сприяє зростанню поверхневої твердості полілактидних матеріалів \approx на 5 – 15 %.

СИНТЕЗ ПРОДУКТІВ ІМІДУВАННЯ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛЕВИХ АНГІДРИДІВ АРОМАТИЧНИМИ АМІНОКИСЛОТАМИ

Надія Федько, Віра Ведута

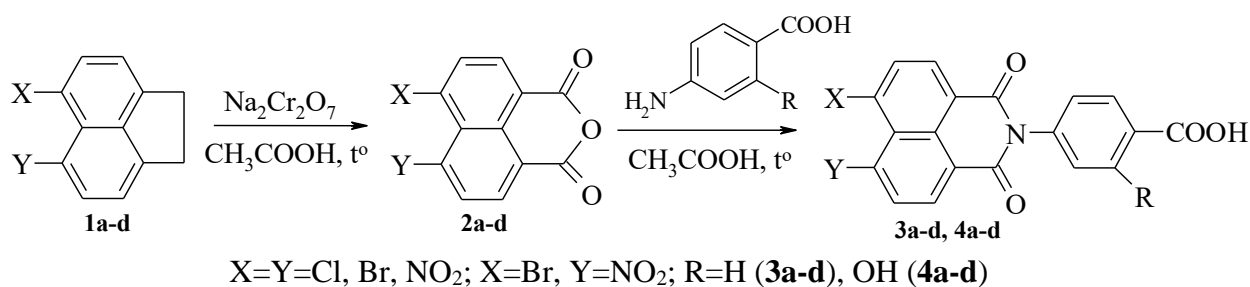
Кафедра органічної та фармацевтичної хімії, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна,
e-mail: nffedko@gmail.com

Іміди нафталенової кислоти є флуорофорами, які знаходять широке застосування в різних галузях науки та техніки. Актуальним є отримання флуоресцентних похідних нафталіміду, які здатні до зв'язування з аміногрупами біологічних об'єктів завдяки наявності карбоксильної групи в бічному ланцюзі.

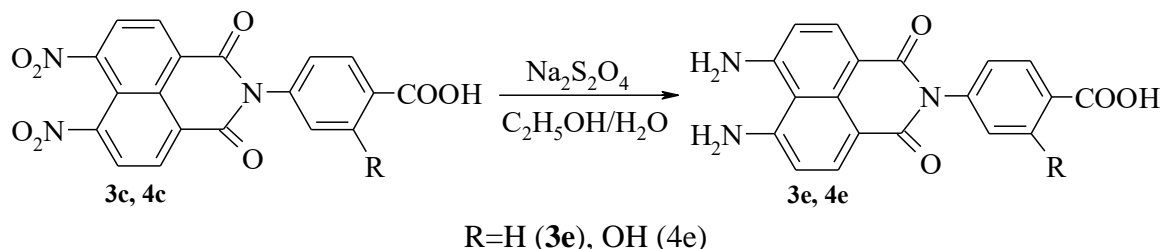
Метою даного дослідження є синтез не описаних в літературі продуктів взаємодії 4,5-дизаміщених нафталенових ангідридів з *n*-амінобензойною та *n*-аміносаліциловою кислотами.

Вихідні 4,5-дихлоро-, 4,5-дібromo-, 4,5-динітро- та 4-бромо-5-нітронафталеві ангідриди **2a-d** були отримані введенням відповідних замісників в положення 5 та 6 аценафтену та подальшим окисленням 5,6-дизаміщених аценафтенів **1a-d** біхроматом натрію в безводній оцтовій кислоті.

Далі конденсацією ангідридів **2a-d** з *n*-амінобензойною та *n*-аміносаліциловою кислотами в безводній оцтовій кислоті були отримані цільові 4,5-дизаміщені 4-карбоксифеніл- та 3-гідрокси-4-карбоксифенілнафталіміди **3a-d** та **4a-d**:



4,5-Діаміно-N-(4'-карбоксифеніл)нафталімід (**3e**) та 4,5-діаміно-N-(3'-гідрокси-4'-карбоксифеніл)нафталімід (**4e**) були отримані відновленням відповідних 4,5-динітрозаміщених сполук **3c** та **4c** надлишком дитіоніту натрію в водно-спиртовому середовищі:



Дигалогенозаміщені похідні **3a,b** та **4a,b** флуоресціюють в блакитній області спектру, діамінозаміщені **3e** та **4e** – в помаранчевій області спектру, сполуки з нітрогрупою **3c,d** та **4c,d** не флуоресціюють.

IMPROVEMENT OF PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS BASED ON OLIGODIENES AND OLIGOETHERDIOLS IN COMPARISON WITH HOMOPOLYMERS OF SIMILAR STRUCTURE

**Antonina Barantsova, Volodymyr Grishchenko, Natalia Bus'ko,
Zoya Falchenko, Natalia Gudzenko**

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske chausse, 48, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: avbarants@gmail.com*

The law of formation blockcopolymers based on oligodienes and oligoetherdiols connected by rigid blocks had been studied and optimal characteristics of the process of synthesis had been chosen. A considerable strengthening of physico-mechanical properties of blockcopolymers based on oligodienedihydrazones is achieved by obtaining isocyanate-containing forepolymers. Blockcopolymers based on isocyanate-containing forepolymers and oligoetherdiols were cured with di- and polyfunctional agents with active hydrogen atoms. The compositions were prepared directly before using. The study of the process of forepolymer curing showed that the best technological and mechanical characteristics of polymeric materials are achieved at using aromatic diamines as chain extenders, Decreasing an elastic block length of these polymers leads to increasing their hardness and strength (Table 1).

Table 1. The properties of blockcopolymers on the base of oligodienes of various molecular weight and polyetherdiols Molecular weight 1000

Molecular weight	Shore A hardness	Tensile strength, MPa	Tensile elongation, %
2000	95	25	200
3000	85	20	400
4400	60	12	500

The high hydrophobicity of blockcopolymers compare with urethane elastomers based on polyethers as low as 10-100 times explains the formation of a physical network between the polar groups of oligomers and the hardener. Stability of blockcopolymers to influence of liquid aggressive mediums is shown in the table 2.

Table 2. Stability of blockcopolymers to influence of liquid aggressive mediums of water purification of the galvanic manufacturing (time of tests 1000 h.)

Medium	Loss of mass of the sample, %
Solution of the cleansing sewage	-1,77
Solution of the regeneration stage of cationite H ₂ SO ₄	-2,00
Solution of the regeneration stage of anionites NaOH	-2,11

The resistance to hydroabrasive wear was estimated on the weight loss. The loss coefficient determined as the ratio of wear of stainless steel to that of blockcopolymer. It is shown that loss coefficient depends on their molecular weight and ratio and of rigid blocks in the blockcopolymer and and increases in comparison with hydroabrasive wear stainless steel as much as 4-20 times This way permits to achieve considerable changes in the properties of obtained materials by means of slight change terminal groups of oligomers.

On the base of blockcopolymers of oligodienes with terminal reactive groups and oligoetherdiols and curing agent (aromatic diamine), the polymeric materials which may use as chemical resistant protective coatings and construction abrasive-resistant materials were developed.

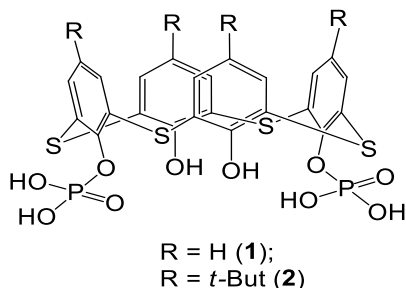
ПОШУК НОВИХ ІНГІБІТОРІВ ГЛУТАТІОН-S-ТРАНСФЕРАЗ СЕРЕД КАЛІКСАРЕНФОСФАТІВ

Юрій Шульга¹, Олександр Кобзар¹, Сергій Черенок², Олег Силенко²,
Віталій Кальченко², Андрій Вовк¹

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

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, Україна
e-mail: yuriishulha@ukr.net, kobzar@bpci.kiev.ua

Глутатіон-S-трансферази каналізують нуклеофільне приєднання глутатіону до різних ксенобіотиків з утворенням продуктів, які, маючи меншу цитотоксичність та кращу гідрофільність, легше виводяться з клітини, ніж вихідні сполуки. При підвищеному рівні GSTаз спостерігаються прискорені метаболічні перетворення і лікарських засобів, що приводить до зниження їх ефективності при ракових захворюваннях. При цьому мало вивченим є механізм регуляції активності GSTаз шляхом фосфорилування-дефосфорилування, а також вплив на функціонування GSTаз природних фосфорильованих сполук та їх синтетичних структурних аналогів. Раніше нами було продемонстровано інгібування GSTаз фосфоновими кислотами [1]. У цьому повідомленні як потенційні інгібітори GSTаз розглянуті *O*-фосфорильовані похідні тіакалікс[4]арену **1** і **2**.



Активність сполук **1** та **2** як інгібіторів глутатіон-S-трансферази з печінки коня та плаценти людини було оцінено із дозозалежних кривих в інтервалі концентрацій похідних тіакалікс[4]арену від 0,1 мкМ до 50 мкМ. Згідно отриманих даних, значення IC₅₀ сполук **1** і **2** при інгібуванні ензиму з печінки коня складали 1,55±0,25 мкМ і 5,75±0,56 мкМ, відповідно. У разі ензиму з плаценти людини вплив похідних **1** і **2** був значно меншим і становив лише 7% і 25% при концентрації інгібітора 25 мкМ.

Відомо, що каталітично активними є гомодимерні і гетеродимерні форми GSTаз, причому кожна субодиниця має активний центр, який містить високоспецифічний G-сайт для зв'язування глутатіону, та H-сайт для зв'язування різноманітних електрофільних субстратів. Тому для оцінки молекулярних механізмів, що можуть лежати в основі формування ензим-інгібіторних комплексів, похідні тіакалікс [4]арену було стиковано з гомодимерною структурою GSTA1-1 (код PDB 6ATO), використовуючи програму AutoDockVina. Отримані моделі свідчать, що ліганд розміщується на периферії між двома мономерами GSTA1-1. Таке розташування забезпечується за рахунок фосфорильних залишків на нижньому ободі тіакалікс[4]аренового вінця, що утворюють водневі зв'язки з амінокислотним залишком Gln54. Макроциклічна платформа, беручи участь у стабілізації ензим-інгібіторного комплексу, формує водневі взаємодії з амінокислотними залишками Arg 45 і Arg 131, а також π -катионні взаємодії з Arg15, Lys127 та Arg 131.

Таким чином, результати цієї роботи демонструють, що похідні фосфорних естерів тіакалікс[4]арену **1** та **2** здатні *invitro* інгібувати активність глутатіон-S-трансфераз.

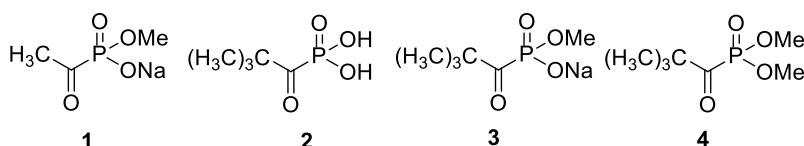
1. S. O. Cherenok, O. A. Yushchenko, V. Y. Tanchuk, I. M. Mischenko, N. V. Samus, O. V. Ruban, Y. I. Matvieiev, J. A. Karpenko, V. P. Kukhar, A. I. Vovk, V. I. Kalchenko. *Arkivoc*. 2012, 4, 278-298.

ПОХІДНІ АЛКІЛ- α -КЕТОФОСФОНОВИХ КИСЛОТ ЯК ФОТОАКТИВНІ ІНГІБІТОРИ ГЛУТАТІОН-S-ТРАНСФЕРАЗ

Юрій Шульга, Олександр Кобзар, Андрій Вовк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ, Україна
e-mail: yuriishulha@ukr.net, kobzar@bpci.kiev.ua*

Синтетичні фосфонові кислоти та їх похідні як біоізостери природних фосфатів, широко використовуються в дизайні біоактивних сполук. Останнім часом зростає інтерес до похідних α -кетосфонових кислот як фотоконтрольованих інгібіторів терапевтично важливих ензимів. До таких ензимів можуть належати іглутатіон-S-трансферази (GSTази), які завдяки своїй каталітичній активності та участі у внутрішньоклітинних сигнальних процесах відіграють важливу роль у механізмах розвитку та прогресування злоякісних новоутворень.



У цьому дослідженні похідні алкіл- α -кетосфонових кислот **1-4**, представлені моноестерами **1** і **3**, вільною кислотою **2** та діестерною формою **4** [1], вивчали як фотоконтрольовані інгібітори GSTази з печінки коня та плаценти людини, а також двох рекомбінантних ізоформ людини (GSTA1-1 та GSTP1-1). Процес інгібування забезпечувався УФ-опроміненням реакційного середовища (довжина хвилі 365 нм). Слід зазначити, що при концентрації 25 мкМ сполуки не виявляли інгібувального впливу на активність GSTаз без УФ-опромінення суміші, що вміщувала ензим та інгібітор. Згідно з результатами дослідження, монометиловий естер ацетилфосфонові кислоти (сполука **1**) та півалоїлфосфонові кислота (**2**) демонстрували фото залежне інгібування GSTази з печінки коня ($\text{IC}_{50}=5-7\text{мкМ}$) та GSTази з плаценти людини ($\text{IC}_{50}=4-6\text{мкМ}$). Однак ці сполуки були значно менш ефективними фото активними інгібіторами GSTA1-1 та GSTP1-1. Модифікація сполуки **2** до монометилового естеру півалоїлфосфонові кислоти (**3**) не привела до погіршення фото залежного інгібування ензимів, тоді як діетилловий естер півалоїл фосфонові кислоти (сполука **4**) за умов опромінення був значно гіршим інгібітором GSTаз. Ці дані вказують на роль α -кетосфосфонатних груп молекули інгібітора у механізмах інгібування GSTаз [1].

Припускається, що інгібувальний вплив похідних α -кетосфосфонатних кислот на активність GSTаз може бути пов'язаний з окиснювальною модифікацією суттєвих для каталізу залишків цистеїну або тирозину. Враховуючи те, що алкіл- α -кетосфосфонові кислоти моделюють структуру природних α -кетокрбонних кислот, що є субстратами багатьох ензимів, отримані результати можуть бути важливими для дизайну їх фотоактивних інгібіторів.

1. Kobzar O. L., Shulha Yu. V., Buldenko V. M., Mrug G. P., Kolotylo M. V., Stanko O. V., Onysko P. P., Vovk A. I. Alkyl and aryl α -ketophosphonate derivatives as photoactive compounds targeting glutathione S-transferases // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, DOI: 10.1080/10426507.2021.1901703.

5-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛАЗО)-2-МЕТИЛ-3Н-ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТ – НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Ni(II)

**Уколова Марта, Гавронська Маріна,
Білогубка Володимир, Кулинич Андрій, Ридчук Петро**

*Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: marta.ukolova@lnu.edu.ua*

Внаслідок недосконалої чи, в багатьох випадках, взагалі відсутньої технології безвідходного промислового виробництва та непродуманих відповідними підприємствами програм з рекуперації відпрацьованих виробів у навколишнє середовище надходять значні кількості промислових полютантів, серед яких основну частку займають важкі метали та їхні сполуки. Роль нікелю як нового екозабруднювача в сьогоденні стає пріоритетною, що зумовлено щорічним збільшенням рівня забруднення цим елементом різноманітних об'єктів навколишнього середовища. Основними джерелами надходження сполук нікелю в довкілля є підприємства кольорової металургії, машинобудівельні, металообробні, хімічні заводи, транспорт, підприємства з виготовлення акумуляторів і гальванотехнічні цехи. Тому розробка чутливих та експресних методик аналітичного контролю нікелю(II) в різноманітних об'єктах довкілля є одним з актуальних завдань аналітичної хімії. Одним з найбільш зручних та перспективних методів вирішення завдання аналітичного контролю вмісту нікелю(II) в об'єктах довкілля є метод спектрофотометрії, який характеризується простотою проведення аналізу та економічною доступністю апаратурного забезпечення. При цьому значною перевагою спектрофотометрії є висока експресність визначення, а такі хіміко-аналітичні характеристики, як чутливість та селективність, можна додатково покращити шляхом використання нових органічних аналітичних реагентів.

В якості нового спектрофотометричного реагента для визначення Ni(II) запропонований 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилат (КЕМПАН). Досліджено вплив кислотності середовища на максимальний вихід комплексної сполуки та встановлено, що оптимальним середовищем для максимального виходу забарвленої сполуки є аміачний буферний розчин з рН 8,0. Методом молярних відношень встановлено, що в оптимальних умовах взаємодії співвідношення метал : ліганд дорівнює 1 : 3. Також виявлено наявність ступінчастого комплексоутворення, про що свідчать відповідні відрізки, які простежуються на кривій насичення. На основі проведених досліджень розроблено методику фотометричного визначення Ni(II) за поглинанням комплексу з КЕМПАН. Запропонована методика є експресною та простою у виконанні.

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Ni(II) з використанням КЕМПАН

($C_{\text{КЕМПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 3,0$ см, $\mu = 0,4$ М, $\lambda_{\text{max.}} = 600$ нм, рН = 8,0)

Рівняння графіка	$\Delta A = -0,04 + 0,11 \cdot 10^5 C_{\text{Ni(II)}}$
Межа виявлення, моль/л	$5,8 \cdot 10^{-7}$
Діапазон лінійності аналітичного сигналу, моль/л	$(0,8 - 5,0) \cdot 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9999

За чутливістю визначення розроблена методика не поступається визначенню нікелю у вигляді диметилглюксимату, при цьому не треба використовувати токсичні екстрагенти, що є перевагою запропонованої методики.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ДЕКСКЕТОПРОФЕНУ ДЛЯ ВЕРХ-УФ ВИЗНАЧЕННЯ ПРИ КОНТРОЛІ ЧИСТОТИ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Корнідал І.С., Дорощук В.О.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 60.*

email: ikornidal@gmail.com

Залишкова концентрація активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) на поверхнях технологічного обладнання після закінчення циклу виготовлення готових лікарських форм визначається фізико-хімічними та токсикологічними властивостями АФІ, дозуванням та фармакологічною силою лікарського засобу, розміром серії, площею поверхонь обладнання тощо і знаходиться в діапазоні нано- і пікорівнів АФІ.

Методи визначення АФІ, що застосовують для контролю чистоти обладнання мають бути високочутливими та доступними. Найпоширенішим та доступним методом детектування в сучасних фармацевтичних лабораторіях є високоефективна рідинна хроматографія з УФ детектуванням (ВЕРХ-УФ). Проте чутливість прямого ВЕРХ-УФ визначення АФІ для контролю чистоти обладнання є недостатньою, що потребує використання попереднього концентрування проби. Одним з ефективних методів концентрування, який здатний забезпечити високу кратність концентрування при використанні невеликих об'ємів проби є міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних ПАР при температурі помутніння.

Декскетопрофен (DKET) – популярний на сьогодні нестероїдний протизапальний засіб, що широко використовується у медичній практиці у вигляді різноманітних лікарських форм. Тому метою роботи було дослідити можливості використання міцелярно-екстракційного концентрування декскетопрофену для ВЕРХ-УФ визначення при контролі відмиву технологічного обладнання.

На першому етапі роботи було розроблено умови ВЕРХ-УФ визначення декскетопрофену у присутності основного компоненту приймаючої фази – неіонної ПАР Triton X-114. При використанні хроматографічної колонки Perfect BOND ODS HD (150 × 4,6мм, 5 мкм) в градієнтному режимі елюювання (рухомою фаза А – 0,1% H₃PO₄; рухома фаза В – ацетонітрил) спостерігається повне і ефективно розділення хроматографічних піків декскетопрофену та Triton X-114.

Декскетопрофен ефективно вилучається в міцелярну фазу в діапазоні рН 2,8 – 5, тобто в умовах існування його недисоційованої гідрофобної молекулярної форми. Повне вилучення DKET в міцелярну фазу спостерігається при використанні розчинів Triton X-114 з концентрацією > 0,8% та у широкому концентраційному діапазоні (0,01мкг/мл – 1,0 мкг/мл). У роботі також встановлено оптимальну рівноважну температуру міцелярної екстракції, час центрифугування для повного вилучення декскетопрофену у міцелярну фазу. Також у роботі були оптимізовані умови вилучення декскетопрофену з сталених пластин площею 100 см² методом мазків з використанням безворсових серветок, знайдені основні експериментальні фактори, що визначають сольобілізацію вилученого декскетопрофену розчинами екстрагенту Triton X-114. Встановлено, що вилучення DKET з поверхонь у міцелярний розчин становить близько 60%. На основі отриманих даних у роботі запропонована методика ВЕРХ-УФ визначення декскетопрофену з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Er–Zr–Ni ПРИ 600° С
В ОБЛАСТІ 0–50 ат. % Ni**
**Володимир Бабіжецький¹, Володимир Левицький², Оксана Мякуш³,
Богдан Котур¹**

¹*Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна,*

²*Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 23, 09596
Freiberg, Germany*

³*Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки 105, 79000 Львів, Україна
e-mail: volodymyr.babizhetskyy@lnu.edu.ua*

Взаємодія компонентів у системі Er–Zr–Ni при 800° С вивчалась нами у праці [1], в якій було побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи лише в області концентрацій Ni–ErNi–Zr, оскільки сплави з області Er–Zr–ErNi досліджувалися при нижчій температурі. У цьому повідомленні наводимо результати дослідження фазових рівноваг системи Er–Zr–Ni при 600°С в області 0–50 ат. % Ni.

Взаємна розчинність компонентів Er, Zr та Ni при температурі 600°С є незначною: Zr розчиняє до 3 ат. % Er і практично не розчиняє Ni; Ni практично не розчиняє Er та Zr; Er розчиняє до 13 ат. % Zr та практично не розчиняє Ni. У подвійних системах Zr–Ni та Er–Ni при температурі відпаду в області до 50 ат. % Ni підтверджено існування всіх раніше відомих бінарних сполук та визначено протяжності твердих розчинів на їхній основі у потрійній системі. Найбільшу розчинність Zr (25 ат. %) встановлено для фази $Er_{1-x}Zr_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,5$), СТ β -FeB, $a=6,99-6,4866(3)$, $b=4,12-4,2387(2)$, $c=5,41-5,1912(2)$ Å), сполука $Er_{3-x}Zr_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,25$), СТ Fe₃C, $a=6,804-6,801(1)$, $b=9,430-9,431(1)$, $c=6,245-6,241(1)$ Å) розчиняє 6 ат. % Zr, а розчинність Zr в Er₃Ni₂ не перевищує 3 ат.%. Бінарна сполука Zr₂Ni розчиняє 20,0 ат. % Er, утворюючи твердий розчин заміщення $Zr_{2-x}Er_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,30$), СТ Al₂Cu, $a=6,487-6,491(1)$, $c=5,2656-5,279(1)$ Å), а розчинність Er у ZrNi становить 16 ат. %; $Zr_{1-x}Er_xNi$ ($0 \leq x \leq 0,32$), СТ CrB, $a=3,268-3,351(1)$, $b=9,937-9,903(2)$, $c=4,101-4,189(1)$ Å).

У досліджуваній області системи Er–Zr–Ni виявлено одну тернарну сполуку $Er_{1+x}Zr_{1-x}Ni$ ($x = 0,46$). Її кристалічна структура уточнена методом порошку для зразка складу $Er_{0,50}Zr_{0,17}Ni_{0,33}$: символ Пірсона (СП) $Pnma$, просторова група (ПГ) $Pnma$, $Z=4$, $a=6,8253(8)$, $b=4,6575(6)$, $c=8,113(1)$ Å, $R_I = 0,0207$). Координати атомів: 4Er в 4(c) 0,0200(2) 1/4 0,6727(5); 4M* ($M^*=0,54(1)$ Zr + 0,46(1) Er) в 4(c) 0,6440(5) 1/4 0,4168(5); 4Ni в 4(c) 0,2600(4) 1/4 0,4048(6). Кристалічна структура сполуки близькоспоріднена до структурного типу анти-PbCl₂ (СП $oP12$, ПГ $Pnma$) та надструктури до нього типу - TiNiSi (СП $oP12$, ПГ $Pnma$) з упорядкованим заміщенням двох позицій хлору атомами двох різних металів.

У системі Er–Zr–Ni електронегативність Ni ($\chi=1,91$) значно вища, ніж Er ($\chi=1,24$) та Zr ($\chi=1,33$). Можливо, цей фактор є визначальним для стехіометричного складу синтезованої тернарної сполуки, що суттєво відрізняється від еквіатомного і не містить p-елемента. Утворення сполук $R_{1+x}M_{1-x}X$ зі структурою TiNiSi, в яких місце p-елемента (X) займає d-метал, що сильно відрізняється за електронегативністю від двох інших компонентів, раніше виявлено також у системах R–{Ni, Pd, Pt}–Zn [2].

1. О. Мякуш, В. Бабіжецький, В. Левицький, Б. Котур, Фазові рівноваги у системі Er–Zr–Ni при 800° С в області Ni–ErNi–Zr, *Зб. тез XVII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”*. Львів, 2-5 червня 2019 р. Львів (2019) Н4.
2. T. Mishra, R. Pöttgen, Intermetallic REPtZn compounds with TiNiSi-type structure, *Z. Naturforsch.* 66b (2011) 671 – 676.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ПРОВІДНІ ВЛАСИВОСТІ
НОВИХ КАТІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ (КРС)
ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАХАЛЬКОГЕНОФУЛЬВАЛЕНІВ
Юлія Шляпкіна¹, Денис Чудак²**

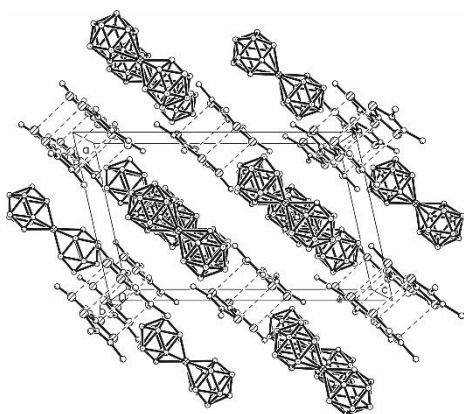
¹ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

²Харківський Національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022 Харків, Україна.
e-mail: chudakdenis@gmail.com

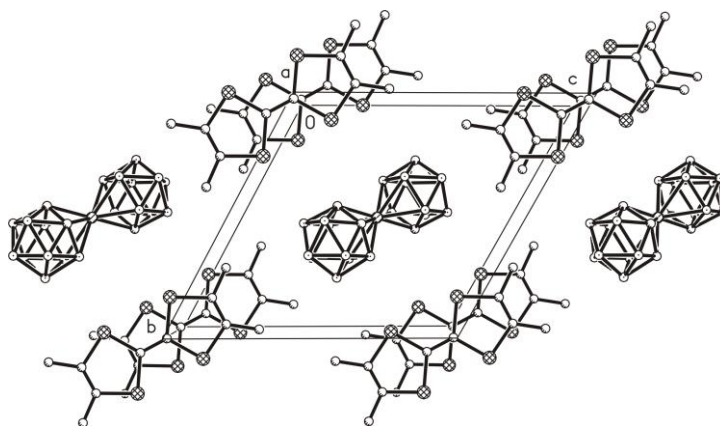
Керування структурними характеристиками, відповідальними за особливості фізичних властивостей нових сполук – це головна техніка дизайну функціональних матеріалів. Завдяки діапазону провідних властивостей від напівпровідників до надпровідників і можливості утворювати магнітнвпорядковані структури, катіон-радикальні солі (КРС) на базі тетрагіафульвалену та його похідних знаходять широке застосування.

КРС на основі тетраметилтетрагіафульвалену (ТМТТФ) та тетраметилтетраселенофульвалену (ТМТСФ) складу $(\text{TM}(\text{X})\text{F})_2\text{Y}$ є класичними органічними провідниками, серед яких виявленні перші органічні надпровідники. З металокарболідними аніонами відомі катіон-радикальні солі ТМТТФ простого складу $(\text{TM}(\text{TTF}))[\text{8-НО-3,3}'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ [1] та $(\text{TM}(\text{TTF}))(\text{8,8}'\text{-Cl}_2\text{-3,3}'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2)_2$ [2]. В цих КРС катіон-радикали $\text{TM}(\text{TTF})^{+\bullet}$ практично ізольовані. Відсутність стопок катіон-радикалів, а також їхня стехіометрія, є причиною діелектричних властивостей катіон-радикальних солей.

В даній роботі методом електрохімічної кристалізації отримано катіон-радикальні солі ТМТТФ та ТМТСФ складу $(\text{TM}(\text{TTF}))[\text{3,3}'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (1), $(\text{TM}(\text{TTF}))[\text{3,3}'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (2) і $(\text{TM}(\text{TTF}))_2[\text{3,3}'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (3).



Фрагмент кристалічної структури
 $(\text{TM}(\text{TTF}))[\text{3,3}'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$



Фрагмент кристалічної структури
 $(\text{TM}(\text{TSF}))_2[\text{3,3}'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$

Визначена їхня кристалічна та молекулярна структура, а також досліджені їхні електрофізичні властивості в інтервалі температур від кімнатної до 40 К. КРС (1) та (2) – діелектрики, що є характерним для солей простого складу, тоді як (3) – вузькозонний напівпровідник: $\sigma_{\text{RT}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; $E_a \approx 0.04 \text{ eV}$.

[1] O.N. Kazheva, G.G. Alexandrov, A.V. Kravchenko, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, V.A. Starodub, L.I. Buravov, O.A. Dyachenko et al., *Inorg. Chem.* 50 (2010) 444–450.

[2] V.I. Bregadze, O.A. Dyachenko, O.N. Kazheva, A.V. Kravchenko, I.B. Sivaev, V.A. Starodub, *Cryst. Eng. Comm.* 17 (2015) 4754–4767.

ЩОДО ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ ОКСИД СІРКИ(IV) – ТАУРАТ КАЛІЮ – ВОДА

Руслан Хома^{1,2}, Тетяна Беньковська¹, Алім Еннан¹,
Сергій Водзінський^{1,2}, Леонід Осадчий¹, Ганна Кірюшкіна¹

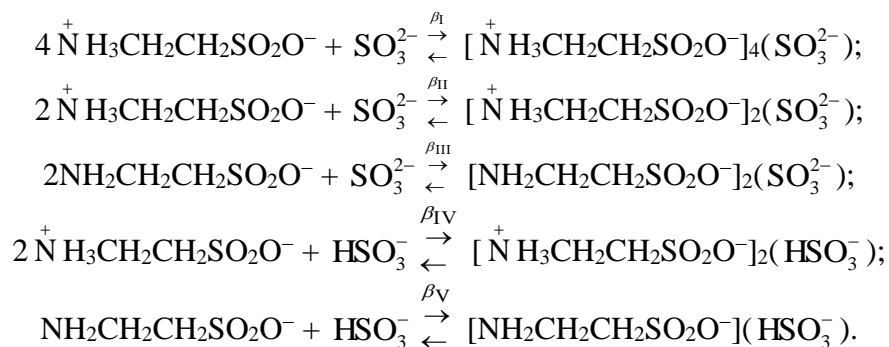
¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

Таурат калію (**TauK**) застосовують як добавку, що поліпшує кінетичні та захисні властивості хемосорбентів кислих газів (CO₂ та SO₂).

З метою виявлення факторів, що впливають на кислотно-основну взаємодію в системі SO₂-NH₂CH₂CH₂SO₃H-H₂O, здійснено хроно-pH-, хроноредокс- і хронокондуктометричне титрування газоподібним оксидом сірки (IV) водного 0,1 М розчину **TauK** при 298–313 К. Положення плато і екстремумів на інтегральних редоксметричних кривих збігаються з положеннями максимумів на відповідних диференційних pH-метричних кривих. Дані кондуктометричного титрування узгоджуються з результатами потенціометрії.

Показано, що досліджувана взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та іонних асоціатів **I–V**, відповідно:



На основі даних pH-метрії, з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас, матеріальний баланс за сіркою (IV) та азотом, а також умову електронейтральності, розраховано іон-молекулярний склад вказаної системи у дослідженому інтервалі температур. Отримані значення концентраційних констант утворення β_{I} - β_{V} .

Залежності від'ємного десяткового логарифму концентраційних констант утворення ($p\beta_i$) іонних асоціатів **I**, **III**, **IV** та **V** від йонної сили розчинів (μ , М) мають лінійний характер і описуються рівнянням (1).

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (1)$$

Для вказаних асоціатів коефіцієнти (A_i та B_i) рівняння (1) зв'язані між собою антибатною залежністю виду:

$$B_i = \alpha_i + \delta_i \cdot A_i, \quad (2)$$

в якій коефіцієнти α_i та δ_i приймають від'ємні значення.

Отримані дані щодо кислотно-основних характеристик вивчених розчинів рекомендується використовувати при моделюванні хемосорбційних процесів уловлювання оксиду сірки (IV).

МОДИФІКУЮЧІ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХЕМОСОРБЕНТІВ ОКСИДУ СІРКИ (IV)

Алім Еннан¹, Руслан Хома^{1,2}, Руслан Длубовський¹,
Юлія Захаренко¹, Тетяна Беньковська¹, Наталія Абрамова¹

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

Шляхом введення різних добавок до складу іонообмінних волокнистих матеріалів (ІВМ) та імпрегнованих волокнистих хемосорбційних матеріалів (ІВХМ) можна досягти значного поліпшення їхньої гідрофільності, захисних характеристик (динамічної та статичної активності) тощо. Висловлено припущення про різний вплив домішок на характер взаємодії оксиду сірки (IV) з активними групами ІВМ та хемосорбентами ІВХМ. Це відбувається за рахунок зміни зовнішньої дифузії, процесів, котрі протікають у рідкій плівці на поверхні ІВМ та ІВХМ, а також внутрішньої дифузії в порах ІВМ.

Розглянуто три основні напрямки збільшення ефективності хемосорбційних матеріалів щодо SO₂: підвищення коефіцієнта дифузії речовини у водній плівці ІВМ та ІВХС за рахунок зниження її в'язкості; збільшення кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці ІВХС; збільшення стехіометричного співвідношення гідросульфід/сульфід у кінцевих продуктах процесу хемосорбції. Перші два напрямки позитивно впливають на швидкість процесу, а третій – на збільшення стехіометричної ємності хемосорбційних матеріалів.

Показано, що введення до складу ІВХС на основі моноетаноламіну (ІВХС-МЕА) таких гідрофілізуючих добавок, як гліцин, EDTA; та на основі поліетиленполіаміну (ІВХС-РЕРА) – хлорид натрію, йодид калію, карбонати натрію і калію, гліцин, EDTA, амінометансульфонат та аміноетансульфонат калію призводить до збільшення поглинальної здатності зразків ІВХС-МЕА та ІВХС-РЕРА як в статичних, так і в динамічних умовах.

В якості хемосорбентів кислих газів можуть бути використані продукти взаємодії МЕА з формальдегідом та кротоновим альдегідом; естери моноетаноламіну з борною кислотою (2 : 1); комплексні сполуки Cu(II) з МЕА. Введення до складу ІВХС-МЕА кротонового альдегіду та CuSO₄ надає їм додаткової функції – індикації “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності завдяки зміні забарвлення при поглинанні оксиду сірки (IV).

Показано, що просочування аніонообмінних і катіонообмінних ІВМ водними розчинами МЕА та РЕРА призводить до синергічного збільшення їх захисних властивостей. Отримані таким чином зразки ІВМ-МЕА та ІВМ-РЕРА також володіють функцією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

Введення до складу добавок (буферних розчинів, органічних кислот, їхніх солей та ін.), що впливають на рН поверхневої водної плівки ІВХС та ІВМ, сприяє переведенню механізму поглинання SO₂ на гідросульфідний (піросульфідний) маршрут.

Отримані результати планується використовувати при розробці теоретичних основ створення функціональних сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення.

ТВЕРДОФАЗНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ЗЕРНАХ РИСУ

Олена Рахлицька, Тетяна Щербакова, Олександр Чеботарьов,

Денис Снігур, Анастасія Кулатова, Олена Матвієва

Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

вул. Дворянська 2, Одеса 65082, e-mail: alexch@ukr.net

Тісне сусідство сільського господарства і промисловості, екологічні ризики при вирощуванні рису, пов'язані із застосуванням зрошувальних вод, мінеральних добрив і токсичних засобів захисту рослин, веде до ряду екологічних проблем, однією з яких є потрапляння важких металів (ВМ) в рослинні тканини у великій кількості та забруднення навколишнього середовища. Пряме визначення мікрокількостей іонів важких металів в зернових культурах обмежено недостатньою чутливістю і селективністю інструментальних методів, а також багатокомпонентним складом матриці. Необхідною стадією аналізу в таких випадках є попереднє концентрування і відділення ВМ, де сорбційні методи мають переваги перед екстракцією. Серед сорбентів найбільш активно використовують кремнеземи, модифіковані реагентами – комплексоутворювачами (8-оксихінолін, ЕДТА, 4-(2-піріділазо)резорцин (ПАР) та інші). Перспективною матрицею для отримання комплексоутворюючих сорбентів є алкіловані кремнеземи, такі як диметилхлорсилнаеросил (ДМХСА). Мета роботи полягала в розробці тест-методики твердофазно-кольорометричного визначення суми важких металів (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)) в зерні рису.

Оптимізовано умови одержання твердофазного реагенту ДМХСА-ПАР: $\tau = 60$ хв; рН 4. Одержаний сорбент містить $\sim 2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г ПАР. З метою розробки методики визначення суми ВМ методом кольорометрії безпосередньо на поверхні ДМХСА-ПАР вивчені умови і кількісні характеристики реакції гетерогенного комплексоутворення ВМ з ПАР в фазі сорбенту. Показано, що максимальний розвиток забарвлення комплексів на поверхні досягається при рН 6-7 і часі контакту фаз 2-5 хв. Порівняльний аналіз спектрів поглинання водних розчинів комплексів ВМ з ПАР зі спектрами дифузного відбиття зазначених комплексів на поверхні ДМХСА-ПАР та застосування методу молярних відношень дозволив встановити склад поверхневих комплексів ВМ : ДМХСА-ПАР – для Zn та Pb дорівнюють 1:1, для Cu, Hg, та Cd – 1:2. Показано, що кольорові характеристики комплексів ПАР-ВМ в фазі ДМХСА в координатах $CR = f(C_M)$ лінійно залежать ($y = -0,039x + 0,856$) від вмісту суми ВМ в інтервалі концентрацій ($0,7 \div 10 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Розроблені методики, апробовані при аналізі суми ВМ в зразках рису. Встановлено, що сума важких металів в рисі, вирощеному в Кілійському районі Одеської області складає $9,4 \pm 1,8$ мг/кг і не перевищує ГДК ВМ в зернових культурах (60,36 мг/кг).

ЗАСТОСУВАННЯ АТОМІЗАТОРУ «ГРАФІТОВА ВТУЛКА-ФІЛЬТР» ПРИ ПРЯМОМУ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ МІДІ, ЦИНКУ, МАРГАНЦЮ ТА СЕЛЕНУ ДЛЯ ВИКОНАННЯ ВІДПОВІДНИХ КЛІНІКО-ДІАГНОСТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Михайло Арабаджи¹, Денис Снігур², Христина Косва¹

¹ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології
Міністерства охорони здоров'я України»
пров. Лермонтовський, 6, 65014, м. Одеса, Україна
e-mail: amvmail1991@gmail.com

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082, м. Одеса, Україна
e-mail: 270892denis@gmail.com

Атомно-абсорбційна спектрофотометрія (ААС) – один з найефективніших методів визначення мікроелементів, в т. ч. Cu, Zn, Mn та Se в біологічних матеріалах при діагностиці деяких хвороб. Успіхи в розвитку електротермічного варіанту методу (ЕТ ААС) дозволяють застосовувати його для клінічної діагностики в урології, кардіології, гінекології, терапії, гастроентерології та інших областях. Разом з тим, для усунення або зниження різного роду перешкод, що мають місце при прямому визначенні перерахованих елементів в об'єктах складного хімічного складу, поряд з хімічними модифікаторами (ХМ), а також прискореного і поперечного нагрівання графітових печей, перспективним є використання атомізаторів з розділеними зонами випаровування і формування аналітичного сигналу, наприклад, графітової «втулки-фільтра» (ГВФ).

У даній роботі представлені результати вивчення особливостей і аналітичних характеристик прямого ЕТ ААС визначення мікрокількостей ($\geq 0,0011$ мг/л) Cu, Zn, Mn, Se в біологічних рідинах (крові, сечі і слині) за допомогою графітової трубчастої печі з ГВФ.

Встановлено вплив мінеральних і органічних макрокомпонентів матеріалів, що аналізувались, на величину неселективного і атомного поглинання світла Cu, Zn, Mn і Se. Показано, що в порівнянні з технікою випаровування аналіту зі стінки печі, ГВФ з універсальним ХМ – сумішшю Pd-Mg, дозволяє в 2-3 рази підвищити чутливість їх визначення, поліпшити умови мінералізації за рахунок збільшення температури печі на цій стадії до 900-1100 °С, а також істотно знизити неселективне поглинання світла. В оптимізованих умовах визначали (мг/л) від 0,0020 Cu, 0,0011 Zn, 0,0023 Mn і 0,010 Se.

Отримані результати використовували при діагностиці деяких захворювань. Час одного елементо-визначення у досліджуваних об'єктах не перевищує 10-12 хвилин, а величина відносного стандартного відхилення (S_r) 10 %.

ВЗАЄМОДІЯ МІЖ PbS(Se) ТА PbGa₂GeS(Se)₆
Людмила Піскач, Хадж Беллагра

*Кафедра хімії та технологій,
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
e-mail: piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua*

В системах PbS(Se)–Ga₂S(Se)₃–GeS(Se)₂ утворюються тетраїрні нецентросиметричні халькогеніди PbGa₂GeX₆ та Pb₄Ga₄GeX₁₂ (X = S, Se), які є одними із перспективних нелінійно-оптичних матеріалів середньої ІЧ-області [1-5].

Фізико-хімічна взаємодія між PbS(Se) та PbGa₂GeS(Se)₆ вивчалася методами диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів.

Перерізи PbS(Se)–PbGa₂GeS(Se)₆ є квазібінарними системами в усьому концентраційному та температурному інтервалах, так як вихідні бінарні та тернарні халькогеніди є конгруентними сполуками. Тетраїрний сульфід Pb₃Ga₂GeS₈ зі значною областю гомогенності (~ 60-70 мол. % PbS) в системі PbS–PbGa₂GeS₆ утворюється конгруентно при температурі 952±5 К. Для цієї фази характерне поліморфне перетворення при 854 К.

На перерізі PbGa₂GeSe₆–PbSe утворюється аналогічна сполука – Pb₃Ga₂GeSe₈ з широкою областю гомогенності, що плавиться інконгруентно при температурі 929 К. Склад перитектичної точки – 62 мол. % PbSe. При температурі 909 К існує евтектика складу 54 мол. % PbSe. Розчинність зі сторони вихідних компонентів складає менше 5 мол. %. Розчинність на основі тетраїрної фази знаходиться в межах приблизно ~ 60-80 мол. % PbSe. Для неї характерний фазовий перехід при 851 К. Зі сторони PbGa₂GeSe₆ проявляється фазовий перехід при 795 К.

Встановлено, що фази Pb₄Ga₄GeS(Se)₁₂ є складовими твердих розчинів на основі сполук Pb₃Ga₂GeS(Se)₈, які утворюються при перетині таких перерізів як PbGa₂S(Se)₄–Pb₂GeS(Se)₄ та PbS(Se)–PbGa₂GeS(Se)₆ в частині PbGa₂S(Se)₄–PbS(Se)–Pb₂GeS(Se)₄–PbGa₂GeS(Se)₆ квазіпотрійних систем PbS(Se)–Ga₂S(Se)₃–GeS(Se)₂. Тому тетраїрні фази проіндексовано у тетрагональній структурі (ІІІ Р-42_{1с}), як і Pb₄Ga₄GeS(Se)₁₂ згідно [1].

[1] Chen Yu-Kun, Chen Mei Chun, Zhou Liu-Jiang, Chen Ling, Wu Li Ming, Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: Pb₄Ga₄GeQ₁₂ (Q = S, Se), *Inorg. Chem.* 48 (2013) 8334-8341.

[2] Luo Zhong-Zhen, Lin Chen-Sheng, Cui Hong-Hua, Zhang Wei-Long, Zhang Hao, Chen Hong, He Zhang-Zhen, Cheng Wen-Dan, PbGa₂MSe₆ (M = Si, Ge): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals, *Chem. Mater.* 27(3) (2015) 914-922.

[3] A. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, O. Cherniushok, B. Andriyevskyy, G.L. Myronchuk, O.Y. Khyzhun, G. Lakshminarayana, J. Jedryka, I.V. Kityk, A.M. ElNaggai, A.A. Albassam, M. Piasecki, PbGa₂GeS₆ crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects, *J. Alloys Compds.* 740 (2018) 294-304.

[4] V.V. Badikov, D.V. Badikov, L. Wang, G.S. Shevyrdyaeva, V.L. Panyutin, A.A. Fintisova, S.G. Sheina, V. Petrov, Crystal Growth and Characterization of a New Quaternary Chalcogenide Nonlinear Crystal for the Mid-Infrared: PbGa₂GeSe₆, *Cryst. Growth & Design* 19(8) (2019) 4224-4228.

[5] M.Y. Valakh, V.M. Dzhagan, N.V. Mazur, Y.O. Havryliuk, V.O. Yukhymchuk, L.V. Piskach, Y.M. Kogut, D.R.T. Zahn, A.P. Litvinchuk, Raman and Infrared Phonon Spectra of Novel Nonlinear Optical Materials PbGa₂GeS₆ and PbGa₂GeSe₆: Experiment and Theory, *Phys. St. Sol. (B)* 257(5) (2020) 1900700.

СТРУКТУРА ТАЛІЙ(І)КАДМІЙ СІЛІЦІЙ(ГЕРМАНІЙ) СЕЛЕНІДІВ Андрій Селезень, Іван Алексеюк, Людмила Піскач, Любомир Гулай

Кафедра хімії та технологій,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
e-mail: andrii.selezen@gmail.com

При дослідженні квазіпотрійних систем $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge)Se_2$ методами ДТА та РФА при 520 К на політермічних перерізах $Tl_2CdSi(Ge)Se_4-Si(Ge)Se_2$ встановлено утворення двох тетрарних сполук: $Tl_2CdGe_3Se_8$ та $Tl_2CdSi_3Se_8$. Сполуки стехіометрії 2:1:3:8 належать до нецентросиметричної сингонії, що відкриває перспективу наявності в цих сполук оптичних та інших властивостей, цінних для матеріалознавства.

Група сполук із загальною формулою $Tl_2M^{II}M^{IV}_3X_8$ ($M^{II} = Mg, Zn, Cd, Hg, Mn$; $M^{IV} = Ge$; $X = Se, Te$) є аналогічною до тетрарних фаз з лужними металами $\alpha-K_2ZnSn_3S_8$ та $Cs_2M^{II}M^{IV}_3Se_8$ [1, 2], що кристалізуються в ромбічній (ПГ $P2_12_12_1$) або моноклінній (ПГ $P2/a$) сингоніях.

Структуру ізоструктурних тетрарних сполук $Tl_2CdM^{IV}_3X_8$ ($M^{IV} = Si, Ge$; $X = Se$) розшифровано в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки $Cs_2CdGe_3Se_8$ [1]. $Tl_2CdGe_3Se_8$ та $Tl_2CdSi_3Se_8$ кристалізуються в ромбічній сингонії, ПГ $P2_12_12_1$ з параметрами: $a=0.7485(1)$, $b=1.2117(3)$, $c=1.7134(3)$ нм ($Tl_2CdSi_3Se_8$) та $a=0.7602(3)$, $b=1.2071(2)$, $c=1.7474(2)$ нм ($Tl_2CdGe_3Se_8$).

На рис. 1 зображено дифракційні профілі рентгенограм сполук $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$.

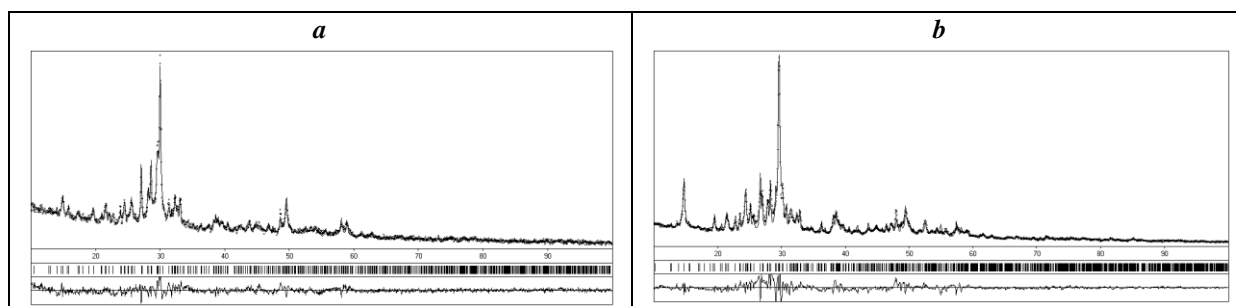


Рис. 1. Теоретичні, експериментальні дифракційні профілі та різниці між ними для сполук: *a* – $Tl_2CdSi_3Se_8$, *b* – $Tl_2CdGe_3Se_8$

1. C.D. Morris, H. Li, H. Jin, C.D. Malliakas, J.A. Peters, P.N. Trikalitis, M.G. Kanatzidis, $Cs_2M^{II}M^{IV}_3Q_8$ ($Q = S, Se, Te$): An Extensive Family of Layered Semiconductors with Diverse Band Gaps, *Chem. Mater.* 25(16) (2013) 3344–3356. Doi: 10.1021/cm401817r
2. Z.H. Fard, M.G. Kanatzidis, Phase-Change Materials Exhibiting Tristability: Interconverting Forms of Crystalline α -, β -, and Glassy $K_2ZnSn_3S_8$, *Inorg. Chem.* 51(15) (2012) 7963–7965. Doi: 10.1021/ic301276y

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО ВОЛОКНИСТИМ КАТІОНІТОМ ФИБАН К-1

Л.М. Солдаткіна, Н.О. Мураховський

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua*

В останні роки важливими є дослідження щодо пошуку і розробки ефективних методів очистки стічних вод, які містять синтетичні барвники, оскільки такі органічні сполуки відносяться до токсикантів, що негативно впливають на навколишнє середовище. Перспективними в цьому плані є адсорбційні дослідження, коли для очистки стічних вод в якості адсорбентів застосовують волокнисті іоніти, які містять в своєму складі йоногенні групи з рухливими йонами, і мають високорозвинену активну поверхню. На жаль, відомості щодо застосування волокнистих іонітів для очистки стічних вод, забруднених синтетичними барвниками, нечисленні, що в свою чергу стримує широке впровадження таких адсорбентів в практику очистки води.

Мета даної роботи – отримати кінетичні криві адсорбції катіонного барвника на волокнистому іоніті ФИБАН К-1 при різних температурах, проаналізувати можливість застосування для цих кінетичних кривих рівнянь кінетичних моделей (псевдо першого і псевдо другого порядку) і запропонувати механізм адсорбції.

Об'єктом дослідження обрано катіонний барвник: метиленовий блакитний, який використовують в текстильній, поліграфічній і хімічній промисловості. В якості адсорбенту досліджено ФИБАН К-1 – волокнистий катіоніт, який містить у своєму складі сильно кислотні функціональні групи $-SO_3H$, і є стійким матеріалом як в сильно кислих, так і в сильно лужних водних розчинах.

Кінетику адсорбції катіонного барвника на катіоніті ФИБАН К-1 досліджували в статичних умовах в термостаті при струшуванні розчинів барвника з катіонітом при 150 об/хв: концентрація барвника $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, витрата катіоніта 0,2 г/л, температура 298, 318 і 338 К. Концентрацію барвника до і після адсорбції визначали спектрофотометричним методом.

Проведені дослідження показали, що при адсорбції метиленового блакитного на катіоніті ФИБАН К-1 адсорбційна рівновага встановлюється протягом 60 хв і при збільшенні температури від 298 до 338 К величина адсорбції катіонного барвника збільшується. Така закономірність дозволяє зробити висновок, що процес адсорбції є ендотермічним.

Встановлено, що експериментальні криві адсорбції метиленового блакитного на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 краще описуються кінетичним рівнянням псевдо другого порядку, ніж кінетичним рівнянням псевдо першого порядку. Так, значення рівноважної адсорбції катіонного барвника, розраховані за допомогою кінетичного рівняння моделі псевдо другого порядку, близькі до експериментально знайдених рівноважних значень адсорбції, значення середньої відносної похибки між значеннями адсорбції експериментальними і визначеними за цією моделлю маленькі, при цьому значення величин достовірності апроксимації (R^2) для лінійних форм кінетичних рівнянь псевдо другого порядку прямують до 1.

Таким чином, збільшення значень адсорбції метиленового блакитного на волокнистому катіоніті ФИБАН К-1 при збільшенні температури і можливість застосування кінетичного рівняння псевдо другого порядку вказує на хемосорбційний механізм адсорбції.

**ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ
НА ОСНОВІ ФРАКЦІЙ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ
Дарія Кічюра, Роман Субтельний, Богдан Дзіняк**

*Кафедра технології органічних продуктів, Інституту хімії та хімічних технологій,
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
e-mail: dariia.b.kichura@lpnu.ua*

Одним з методів одержання реакційноздатних вуглеводневих олігомерів (РВО) є ініційована олігомеризація. Використання ініційованої олігомеризації є відносно нескладним у технологічному оформленні, на відміну від каталітичної олігомеризації, та забезпечує одержання олігомерів з певними фізико-механічними та фізико-хімічними характеристиками. Використання ініціаторів дозволяє зменшити температуру реакції та тиск насичених парів вуглеводнів у порівнянні з термічною олігомеризацією, й покращити деякі характеристики синтезованих вуглеводневих олігомерів, а саме: колір, введення у їх структуру функціональних груп: агідридних, карбоксильних, естерних.

Досліджено низку кисневмісних ініціаторів (пероксиди, гідропероксиди тощо) і визначено, що найефективнішим ініціатором олігомеризації олефіновмісних фракцій рідких продуктів піролізу (РПП) або їх суміші, є пероксид ди-*трет*-бутилу (ПДТБ), який забезпечує високі вихід РВО і конверсію основних смолоутворюючих компонентів вихідної сировини. Порівнюючи вплив природи пероксидного ініціатора вибрано: диацилпероксид, перестер, диалкілпероксид і пероксикеталь. У результаті проведених експериментальних досліджень одержано реакційноздатні вуглеводневі олігомери, які мало чим відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками до яких відносяться: колір за йодометричною шкалою, ненасиченість, температура розм'якшення та молекулярна маса. Збільшення концентрації ініціатора сприяє підвищенню виходу РВО та конверсії основних смолоутворюючих компонентів в інтервалі від 0,04 до 0,06 моль/л, подальше підвищення концентрації ініціатора не сприяє зростанню його виходу та конверсії вихідних мономерів.

Однією з найважливіших кількісних показників синтезованих РВО є вихід, який залежить більше від природи ініціатора та менше від його концентрації. На основі отриманих даних можна побудувати такий ряд активності пероксидів: ПДТБ > ТБГП > ТБПБ > ДБП. Такий ряд активності ініціаторів співпадає з їх енергією активації термічного розкладу та часу піврозпаду, та вмістом активного кисню, відповідно. Температура розм'якшення зростає зі збільшенням кількості ініціатора, але підвищення температури припиняється, коли концентрація перевищує 0,08 моль/л й зростає по мірі активності вихідного пероксиду: диацилпероксид < перестер < диалкілпероксид < пероксикеталь. Хоча використовуючи диалкілпероксид і пероксикеталь різниця у показниках температури невелика, а залежність подібна.

Щодо числа омилення синтезованих РВО, то як кількість ініціатора так і його природа мало впливають на цей показник, який залежить від кількості модифікуючої домішки – комомеру. Колір синтезованих олігомерів не перевищував 30...40 мг $J_2/100\text{ см}^3$. Синтезовані РВО – це тверді продукти, розчинні в органічних розчинниках, суміщаються з іншими олігомерами. Їх можна використовувати як самостійно так і взамін дорогих та дефіцитних алкідних, епоксидних, інден–кумаронових, стирольно–інденових, фенол–формальдегідних, а також каніфольно–малеїнових та інших смол. Така активна добавка при створенні композиційних матеріалів в кінцевому результаті суттєво зменшить вартість вихідної полімерної композиції та покращити її експлуатаційні характеристики.

КООЛОГОМЕРНІ ВУГЛЕВОДНЕВІ ОЛІГОМЕРИ З ФРАКЦІЙ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

Дарія Кічур, Роман Субтельний

*Кафедра технології органічних продуктів, Інституту хімії та хімічних технологій,
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: dariia.b.kichura@lpnu.ua*

Фракція C_5 рідких продуктів піролізу (РПП) етиленових установок містить, в основному реакційноздатні аліфатичні, циклічні та дієнові мономери, такі як: дициклопентадієн (ДЦПД), кодимери ізопрену і ЦПД, ЦПД і метил-ЦПД. З такої фракції одержують вуглеводневі олігомери (ВО) з підвищеною ненасиченістю, через вміст у складі значної кількості цінних дієнових вуглеводнів. Найбільш поширеним способом одержання ВО є каталітична коолігомеризація фракцій РПП. Застосовують також термічну коолігомеризацію, яку здійснюють одно- чи двостадійним методами. Одностадійний процес здійснюють коолігомеризацією у присутності ароматичних чи аліфатичних вуглеводнів при температурі 523 ... 573 K (оптимальна 533– 553 K) протягом 0,5-10 год (найоптимальніший час 1 - 4 год). При двостадійному процесі одержаний ВО, шляхом попередньої коолігомеризації (температура 373– 433 K, тривалість 5 год) і який містить надалі коолігомеризують при 523 K протягом 2,5 - 3,5 год. Непрореаговані вуглеводні вилучали, обробляючи олігомеризат парою при температурі 423 K. На цій стадії, переважно, відбувається димеризація дієнів та їх кодимеризація за реакцією дієнового синтезу (реакція Дільса-Альдера).

Одержання ВО на основі фракцій C_5 і C_9 РПП бензину та дизельного палива здійснювали двостадійним методом. При одностадійному проведенні коолігомеризації суміші олефінів та дієнів фракції C_5 не забезпечують високі виходи ВО. Незважаючи на високу конверсію мономерів, особливо ЦПД, основними є реакції димеризації дієнів та коолігомеризації дієнів й олефінів. Невисока середня молекулярна маса, олігомеризату підтверджує наявність серед продуктів значної кількості димерів та олігомерів, які вилучають на стадії дистиляції при одержанні ВО. На першій стадії радикальної коолігомеризації фракції C_5 РПП одержують суміш димерів та рідких олігомерів. Після відділення непрореагованих вуглеводнів одержували фракцію, що кипить при 393– 473 K, яку надалі коолігомеризували з ненасиченими вуглеводнями фракції C_9 РПП бензину чи дизельного палива з одержанням коолігомерних ВО, які додатково містять у своїй структурі функціональні групи. За таких умов зникає необхідність у довготривалому проведенні процесу на першій стадії. Попередню коолігомеризацію вуглеводнів фракції C_5 РПП здійснювали при температурі 433 K протягом 3 год. Температура розм'якшення одержаних ВО знаходиться в межах 353– 358 K. За показником ненасиченості коолігомерні ВО синтезовані на основі окремих фракцій C_5 і C_9 РПП, доволі ненасичені. Сировину, яка використовується для одержання коолігомерних ВО за результатами виходу можна розмістити в такий ряд: фр. $C_9 >$ фр. $C_5 +$ фр. $C_9 >$ фр. C_5 .

Аналіз впливу масового співвідношення олігомерів фр. C_5 : фр. C_9 на вихід та показники ВО показав, що із збільшенням вмісту олігомерів фракції C_5 зменшується вихід ВО, зростає ненасиченість та покращується колір. При підвищенні кількості фракції C_9 зростає густина олігомеризату, вихід і молекулярна маса, але погіршується колір та зменшується бромне число або не насиченість синтезованого ВО.

РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТІСТА НА ОСНОВІ ПШЕНИЧНОГО БОРОШНА З ВМІСТОМ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО АГРУСУ

Сергій Борук

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 50012 Чернівці, Україна
e-mail: boruk_s@hotmail.com*

Для отримання нових смакових властивостей виробів, крім впровадження нових рецептур, можна застосовувати різні поєднання напівфабрикатів і сировини, а також харчових добавок різної природи.

Рецептури тіста, у більшості випадків, чітко встановлені та відображені у відповідних стандартах. Зміни до рецептури вносять відповідно до встановлених правил. Для цього необхідно провести детальний аналіз впливу запропонованих добавок на властивості створених систем, умови проведення технологічного процесу тощо. Потенційно привабливими харчовими добавками є подрібнені плоди фруктових рослин. Уведення до дисперсної системи частинок нового інгредієнту супроводжується зміною властивостей всієї системи.

Об'єктом дослідження обрано тісто, виготовлене за традиційною рецептурою із використанням борошна пшеничного вищого ґатунку згідно з ДСТУ 46.004-99. Як добавку використовували високодисперсний порошок агрусу.

З аналізу проведених досліджень можна констатувати, що зі збільшенням вмісту порошку агрусу в тісті зменшується в'язкість створеної системи за рахунок зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії в таких системах. Це зумовлено нездатністю частинок плодів агрусу приймати участь у процесах утворення структури.

Одна з головних експлуатаційних характеристик тіста – властивість відновлювати структуру після її руйнування. Встановлено, що збільшення швидкості зсуву призводить до зменшення в'язкості, тобто відбувається руйнування структури і система поводить себе як ньютонівська рідина. Поступове зменшення зовнішнього впливу призводить до відновлення об'ємної структури дисперсної системи. Однак, повернення системи в початковий стан відбувається іншим шляхом.

Показано, що найбільшу здатність до відновлення мають дисперсні системи без вмісту порошку агрусу. У системах із вмістом добавки зменшується властивість до відновлення структури, що є свідченням того, що здатність до релаксації зумовлена структуроутворюючими характеристиками частинок дисперсної фази. Аналогічний характер змін зберігається під час витримування зразків дисперсних систем впродовж 24 год.

Вплив порошку агрусу на змінення в'язкості пісочного тіста можна пояснити відмінністю ступеня гідрофільності їх поверхні та поверхні частинок борошна. Зменшення стійкості структури пісочного тіста з добавкою порошку агрусу можна пояснити також за рахунок послаблення взаємодії між складовими твердої фази (цукру, пшеничного борошна та порошку агрусу), збільшення прошарку рідкої фази, що негативно впливає на міцність структури тіста.

На підставі вивчення реологічних характеристик пісочного тіста з використанням порошку агрусу можна стверджувати, що всі досліджувані зразки тіста не підпорядковуються рівнянню Ньютона і тому відносяться до аномальних або не ньютонівських систем.

ЗАХИСТ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОЮ ТА ПРОДУКТАМИ ЇЇ ПЕРЕРОБКИ

Федоряк Марія, Сергій Борук, Олена Борук

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Черновці, 50012, Україна,
e-mail: boruk_s@hotmail.com*

Забруднення навколишнього середовища нафтою та нафтопродуктами є одним із найбільш масштабних і небезпечних наслідків антропогенної діяльності людини. Нафтопродукти несприятливо впливають на організм людини та тварин, водну рослинність, фізичний, хімічний та біологічний стан водного об'єкта. ГДК нафтопродуктів у побутових і питних водах дорівнює $0,3 \text{ мг/дм}^3$, ГДК нафтопродуктів у водах для рибогосподарського використання $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

На потужних підприємствах передбачено очищення викидів та скидів, що дозволяє зменшити вміст нафтопродуктів до санітарних вимог. Малопотужні, побутові підприємства (у першу чергу автомобільні мийки, заправки) власних очисних споруд не мають. Їх стічні води часто скидаються у міську каналізацію без попереднього очищення, не зважаючи на те, що вміст нафтопродуктів перевищує санітарні норми.

На даний час розроблено велику кількість методів очищення стічних вод від нафти, нафтопродуктів та продуктів їх деградації у природних умовах. Але для невеликих підприємств очищення повинно бути простим та відносно дешевим. Тому раціональним є створення мобільних модулів для очищення невеликих об'ємів стічних вод, або впровадження пристроїв (фільтрів із сорбуючих матеріалів), здатних вилучати забруднювачі зі стічних вод Найбільш надійними та простими є адсорбційні методи очищення.

Виходячи із фізико-хімічних властивостей нафти можна прогнозувати, що найбільш ефективно повинні діяти адсорбенти з гідрофобною поверхнею. Тому, до потенційно ефективних адсорбентів можна віднести частинки вугільної природи, що мають мозаїчну поверхню. Перспективним може бути застосування вугільних шламів (відходів збагачення вугілля).

Проведені дослідження показали, що застосування адсорбентів вугільної природи з мозаїчною та гідрофобною поверхнею дозволяє проводити ефективне очищення стічних вод від широкого спектру забруднюючих речовин, в першу чергу нафтопродуктів, за умов їх неорганізованого скиду. Запропоновано для підвищення ефективності очищення використовувати суміш сорбентів у співвідношенні відходів вуглезбагачення та технічного пірокарбону 4 : 1. Така суміш сорбентів діє найбільш ефективно за рахунок вилучення нафтопродуктів як в об'ємі стічних вод, так і з поверхні водної фази. Встановлено, що під час пропускання стічної води через шар сорбенту ступінь вилучення нафтопродуктів сягає 75 – 80 % (мас.) при застосуванні відходів вуглезбагачення та суміші сорбентів; застосування пірокарбону дозволяє вилучити до 40 % (мас.). Вилучення домішок різної природи можна досягти шляхом фільтрування стічних вод через фільтр, виконаний у вигляді «касети», яка заповнена механічною сумішшю сорбентів з мозаїчною та гідрофобною поверхнею. Запропонована конструкція фільтру для використання на мало потужних підприємствах.

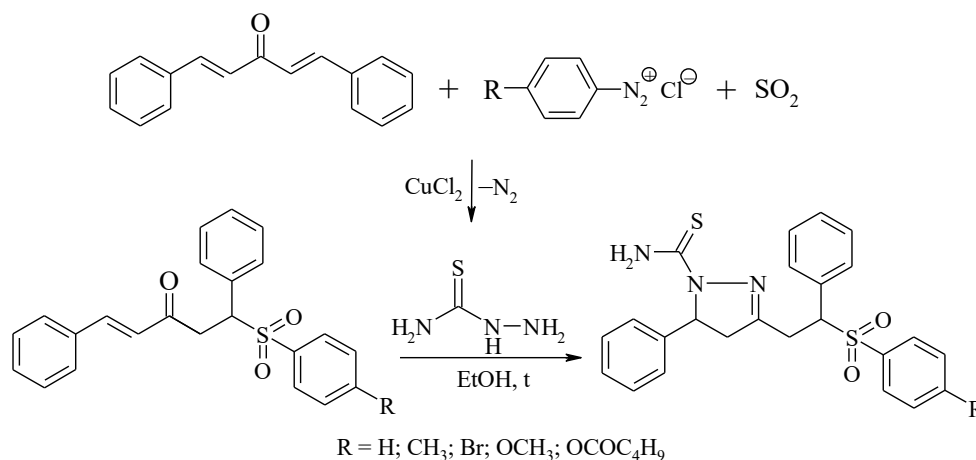
АРИЛСУЛЬФОНІЛЗАМІЩЕНІ ПІРАЗОЛИ НА ОСНОВІ ДИБЕНЗИЛІДЕНАЦЕТОНУ

Біла Євгенія, Сухіна Дар'я

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Похідні піразолу мають широке застосування у медичній науці, біомедичних дослідженнях та багатьох галузях промисловості. Піразоліновий фрагмент є однією з базових структур в хімії фармацевтичних препаратів. Висока біологічна активність піразолів зумовлює їх широке використання у фармацевтичній промисловості. Серед них є нестероїдні протизапальні препарати, препарати антимікробної дії. Саме тому багато зусиль спрямовано на одержання похідних піразолу з певним спектром фізіологічної активності.

Нами запропонована модифікація піразолінового кільця введенням арилсульфонільного фрагменту, який є важливим компонентом багатьох лікарських форм. На основі синтезованих нами раніше 1-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-онів, які отримували купрокаталітичним арилсульфонілюванням дибензиліденацетофенону солями арилдiazонію та SO₂, отримували 1-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они. Конденсацією останніх з тіосемікарбазидом в умовах основного каталізу були синтезовані 5-феніл-3-(2'-феніл-2'-арилсульфонілетил)-4,5-дигідропіразол-1-карботіаміди:



Отримані сполуки поєднують у своїй структурі піразоліновий фрагмент з відомими своєю біологічною активністю арилсульфонільною групою та халконовим фрагментом. Це робить їх привабливими для отримання нових фармацевтичних сполук. За допомогою платформи RAAS було проведено аналіз біологічної активності отриманих дигідропіразолкарботіамідів. Встановлено, що отримані сполуки виявляють високу протиатеросклеротичну дію. Це робить їх привабливими для пошуку нових фармацевтичних препаратів.

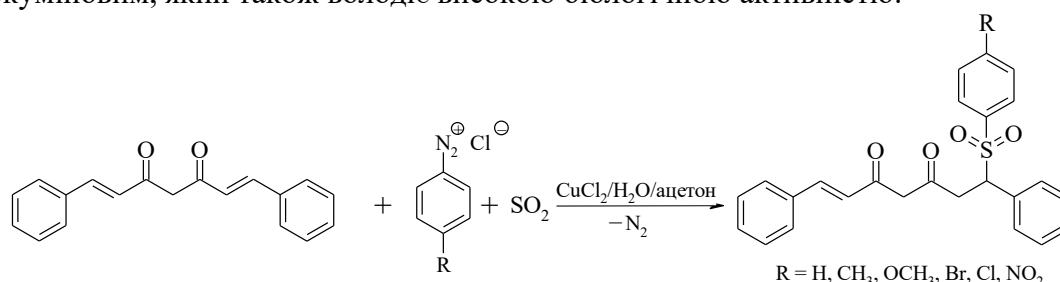
АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ ДІЄНДІОНІВ

Біла Євгенія, Трач Катерина

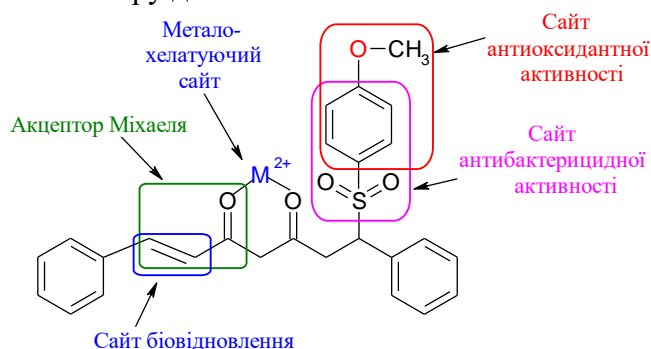
*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Арилсульфонільна група входить до складу багатьох біологічно активних молекул та природних сполук, вважається привілейованим структурним фрагментом лікарських засобів. Ця група є однією з тих, що найчастіше входить до складу фармакологічно активних сполук, які є потенційними інгібіторами різноманітних ферментативних процесів. Арилсульфонільні групи входять до складу більшості патентованих лікарських форм. Активність арилсульфонів залежить від наявності додаткових функціональних груп, як правило, це біологічно активні оксо-, гідрокси- та аміногрупи, системи спряжених полярних зв'язків.

Одним із підходів до синтезу фармакологічно привабливих сульфонів є взаємодія функціоналізованих ненасичених сполук з солями ареназодіазонію та SO_2 . Купрокаталітичним арилсульфонілюванням 1,7-дифеніл-1,6-гептадієн-3,5-діону ми синтезували низку заміщених несиметричних 7-арилсульфоніл-1,7-дифеніл-1-гептен-3,5-діонів, які поєднали у єдиній структурі арилсульфонільний фрагмент з куркуміним, який також володіє високою біологічною активністю:



Поднання у молекулах синтезованих сполук таких фармакофорних фрагментів як акцептори Міхаеля, металохелатуючих сайтів, сайтів біовідновлення з арилсульфонільною групою дає можливість прогнозувати для них високу біологічну активність широкого спектру дії.



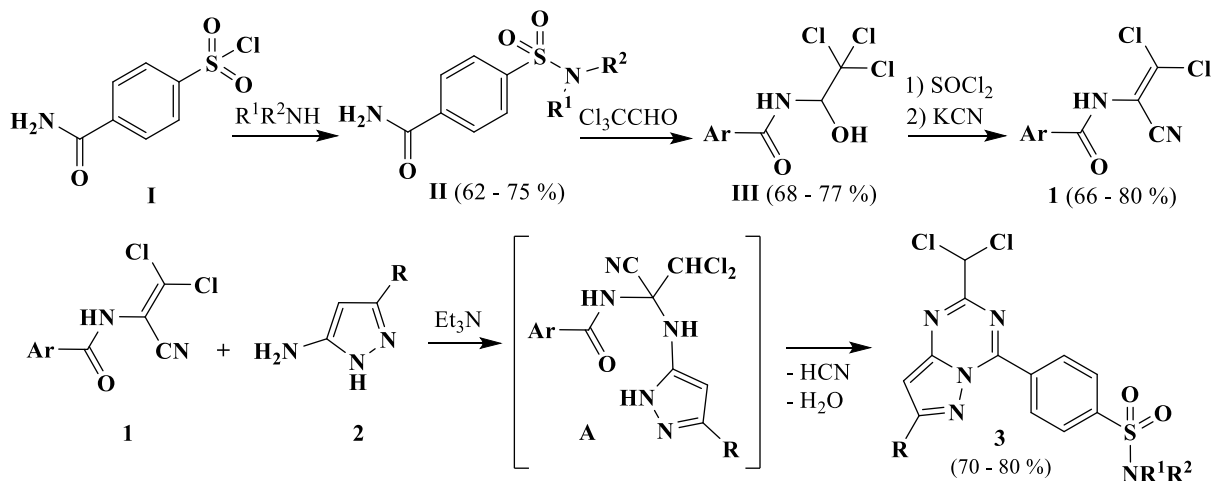
SYNTHESIS AND ANTICANCER ACTIVITY OF NEW 4-(2-(DICHLOROMETHYL)-PYRAZOLO[1,5-*a*][1,3,5]TRIAZIN-4-YL)-*N*-ALKYLBENZENESULFONAMIDE

Yevheniia Velihina, Maryna Kachaeva, Stepan Pilyo, Volodymyr Brovarets

Chemistry of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Bases, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine, Murmanska St, 1, 02094 Kyiv, Ukraine, e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua

The pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine scaffold is frequently used nucleobase isostere in medicinal chemistry presented in a range of receptor modulators, enzyme inhibitors and nucleoside analogs. We have recently found that 2-dichloromethyl-substituted pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with aryl substituents at C(4) and C(7) show high anticancer and antiviral activity^{1,2}. In order to create more effective inhibitors of cancer cell growth, we have synthesized a number of new pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine derivatives with arylsulfamide group at C(4). 4-*N,N*-Dimethyl- and 4-*N,N*-diethylbenzenesulfonamide derivatives showed certain selectivity on MDA-MB-468 (Breast Cancer), HL-60(TB) (Leukemia) HCT-15 (Colon Cancer) and MALME-3M (Melanoma) cell lines during *in vitro* one dose assays against a panel of 60 cancer cell lines. Three compounds were selected for five dose assays.

The synthesis of 2-dichloromethylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines **3** is carried out in several steps starting from the substitution of the chlorine atom in compound **I** by various amines. Condensation of carboxamides **II** with chloral hydrate afforded products **III**. The treatment of **III** with an excess of thionyl chloride and further cyanidation give enamides **1**, the treatment of which with an equivalent amount of 5-aminopyrazoles in the presence of triethylamine leads to the desired pyrazolotriazines **3**¹⁻³ through the stage of intermediate **A** formation.



R = Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄; NR¹R² = NMe₂, NEt₂, N , N ;

Ar = 4-Me₂NSO₂C₆H₄, 4-Et₂NSO₂C₆H₄, 4-O NSO₂C₆H₄, 4- NSO₂C₆H₄

¹ Ye. S. Velihina et al., *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **2019**, 7, 75-80;

² Ye. S. Velihina et al., *Biopolym. Cell*, **2020**, 36(1), 61-74;

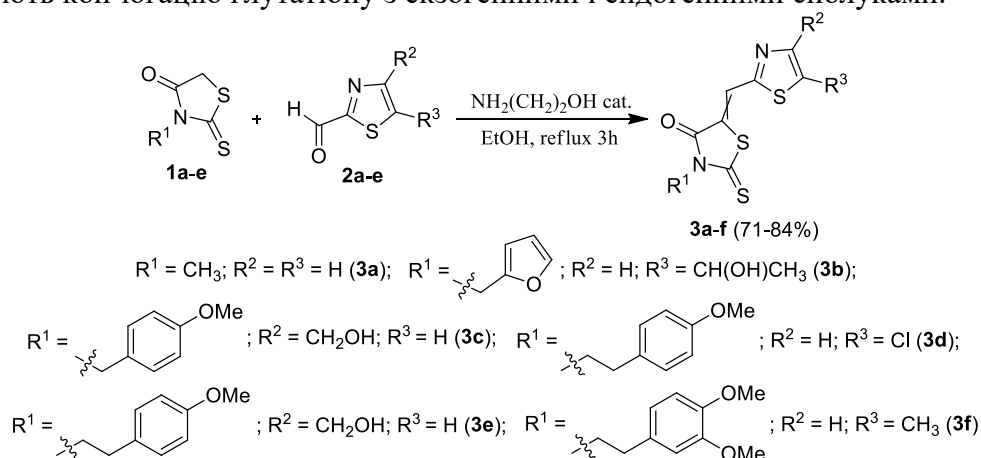
³ Ye. S. Velihina et al., *Ukr. Chem. J.*, **2020**, 86(5), 53-62.

ТІАЗОЛОВМІСНІ ПОХІДНІ РОДАНИНУ ЯК ІНГІБІТОРИ ГЛУТАТІОН-S-ТРАНСФЕРАЗИ

Віталій Синенко, Юрій Шульга, Олександр Кобзар

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ, Україна
e-mail: sinenkovitaliy@gmail.com*

Відомо, що роданіновий фрагмент є органічним скафолдом для розробки нових лікарських засобів. Сполуки, що вміщують його в своїй структурі можуть виявляти протидіабетичну, протизапальну, протипухлинну, протибактеріальну, протигрибкову і протівірусну активність. Раніше повідомлялося, що тіазоловмісні похідні роданіну виявляють протипухлинну активність щодо клітинної лінії гепатоцелюлярної карциноми стійкої до хіміотерапевтичних засобів. Серед ферментів які метаболізують лікарські препарати відзначають суперродину глутатіон-S-трансфераз (GSTаз), що каталізують кон'югацію глутатіону з екзогенними і ендogenousними сполуками.



Ряд синтезованих *N*-заміщених похідних роданіну з тіазоловмісним замісником в положенні 5 роданінового каркасу (сполуки **3a-3f**) було вивчено *invitro* як інгібітори GST з печінки коня. Аналіз отриманих значень IC_{50} свідчить, що сполука **3a**, яка містить метильну групу в положенні *N*-3 роданінового каркасу і атоми гідрогену в положенні 4 та 5 тіазольного циклу, інгібує активність GSTази з печінки коня зі значенням IC_{50} 35 мкМ. Модифікація метильної групи до 2-метилфурану та модифікація тіазолу в положенні 5 залишком етилового спирту не змінювало інгібувальний вплив сполуки **3b**. Значне зниження в потенціалі інгібування спостерігалось для сполуки **3c**, що містила в положенні *N*-3 роданінового скафолду залишок 1-метокси-4-метилбензену та в положенні 4 кільця тіазолу – залишок метилового спирту. Зростання інгібувального впливу на активність GSTази з печінки коня спостерігалось для сполуки **3d** (IC_{50} = 12 мкМ) із залишком 1-метокси-4-етилбензену у положенні *N*-3 роданінового каркасу та атомом хлору у положенні 5 тіазольного циклу. Подібне значення IC_{50} зі сполукою **3d** продемонструвала структурно близька до неї сполука **3f** (IC_{50} = 13 мкМ) із залишком 4-етил-1,2-диметоксибензену у положенні *N*-3 роданінового скафолду та метильною групою у положенні 5 тіазольного циклу. Однак, сполука **3e**, що на відміну від сполуки **3d**, в положенні 5 роданінового каркасу містила 4-(метаноліл)-тіазол-2-ілметилен, була слабким інгібітором ферменту і продемонструвала значення IC_{50} понад 50 мкМ. З огляду на результати залежності активності від структури можна відзначити, що природа замісника у положенні 4 фрагменту тіазолу похідних 5-(1,3-тіазол-2-ілметилен)-2-тіоксо-1,3-тіазолідин-4-ону є фактором, що впливає на інгібувальну активність сполук.

**ФОТОХІМІЧНЕ [2+2]-ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ N-БЕНЗИЛМАЛЕЇНІМІДУ В
СИНТЕЗІ 3-АЗАБІЦКЛО[3.2.0]ГЕПТАНІВ
Скаленко Є.О.^{1,2}, Броварець В.С.¹, Михайлюк П.К.²**

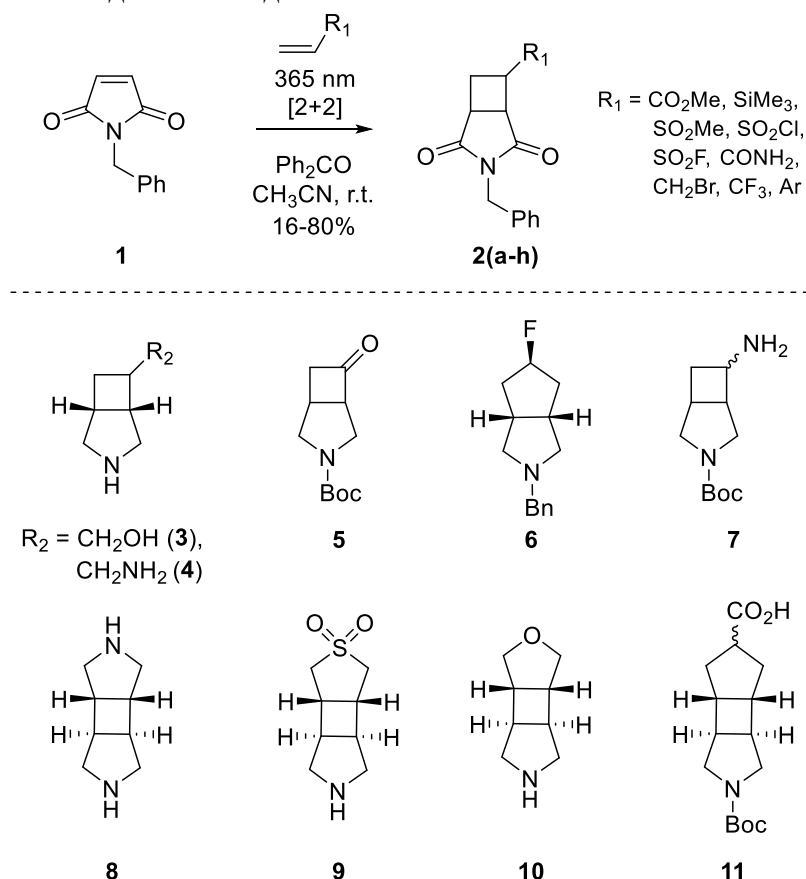
¹ІБОНХ ім. В. П. Кухаря НАН України, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1;

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

e-mail: yevhen.skalenko@gmail.com

Конформаційно напружені системи широко відомі в медичній хімії через фіксацію функціональних груп в конформації, необхідній для зв'язування з білками. Азабіцикло[3.2.0]алкани інтенсивно досліджуються як біоактивні сполуки. Було виявлено, що похідні 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів проявляють антибактеріальні властивості, а також лікувальну дію щодо шизофренії.¹

Нами розроблено підхід до синтезу заміщених 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів з N-бензилmaleїніміду та доступних речовин через стадію фотохімічного [2+2]-циклоприєднання з подальшим відновленням.



Діастереомери були розділені та охарактеризовані за допомогою методів двовимірної ЯМР-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Синтезовані сполуки в біологічних дослідах показали високу розчинність у воді, помірну ліпофільність та метаболічну стабільність, що свідчить на користь цих сполук як міметиків піперідину.

1. Skalenko, Y. A.; Druzhenko, T. V.; Denisenko, A. V.; Samoilenko, M. V.; Dacenko, O. P.; Trofymchuk, S. A.; Grygorenko, O. O.; Tolmachev, A. A.; Mykhailiuk, P. K. [2+2]-Photocycloaddition of N-benzylmaleimide to alkenes as an approach to functional 3-azabicyclo[3.2.0]heptanes. *J. Org. Chem.* 2018, 83, 6275–6289.

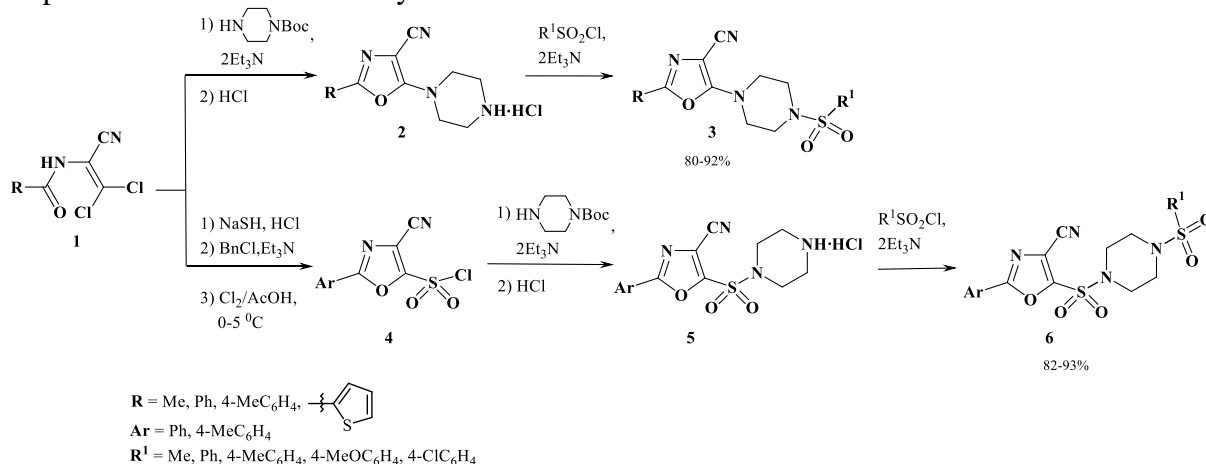
SYNTHESIS OF NOVEL 1,3-OXAZOLE DERIVATIVES AS PROMISING ANTICANCER AGENTS

Severin Olexandr, Yeugenia Velihina, Maryna Kachaeva, Stepan Pil'o, Volodymyr Brovarets

*Department of Chemistry of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Bases, V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya str, 02094, Kyiv, Ukraine
e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua*

4-Cyano-1,3-oxazoles containing sulfonamide group are considered as perspective anticancer agents [1,2]. In [3] the molecular descriptions of sulfonamide group linked to oxazole ring are discussed in order to suggest the mechanism of pharmacological activity for 1,3-oxazoles.

It would be interesting to investigate the modification of the 5 position of 1,3-oxazole ring and also introduction of two sulfonamide groups in molecule on biological activity. So the novel 1,3-oxazoles **3** and **6** were synthesized starting from available 2-acylamino-3,3-dichloroacrylonitriles **1** [4]. Sulfonyl chlorides **4** [5] obtained from enamides **1** in several steps were converted in sulfonamides **6**.



All the new compounds **3** and **6** will be tested for their anticancer properties *in vitro*.

References

- [1] M.V. Kachaeva et al., *Int. J. Curr. Res.*, **2018**, *10* (5), 69410-25.
- [2] M.V. Kachaeva et al., *Comput. Biol. Chem.*, **2018**, *74*, 294-303.
- [3] M.V. Kachaeva et al., *J. Heterocyclic Chem.*, **2019**, 1-13.
- [4] B.S. Drach et al., *Russ. Zh. Org. Khim.*, **1973**, *9*, 1818-24.
- [5] A. Kornienko et al., *Rus. J. Gen. Chem.*, **2012**, *82* (11), 1855-8.

USE OF PARALLEL CHEMISTRY METHODS IN RAPID HIT FINDING

**Olena Savych^a, Dmytro Dudenko^b, Anastasia Griniukova^c, Petro Borysko^c,
Yurii Moroz^d, Volodymyr Brovarets^a**

^a*Department of Chemistry of Bioactive Nitrogen-Containing Heterocyclic Bases,
V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanska str, Kyiv, 02094, Ukraine*

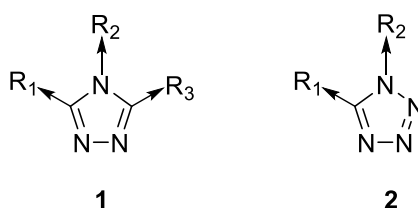
^b*Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, 02094 Kyiv, Ukraine*

^c*Bienta/Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, 02094 Kyiv, Ukraine*

^d*ChemBioCenter, Kyiv National Taras Shevchenko University,
61, Chervonotkatska str, Kyiv, 02094, Ukraine*

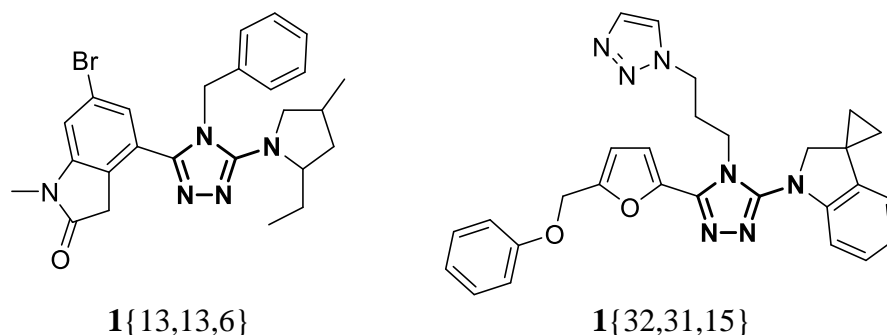
email: elanasavich@gmail.com

In this work, we present the advantages of previously developed parallel chemistry approaches as a source of virtual chemical spaces for primary hit finding.



Using one-pot procedures to 3-amino-1,2,4-triazoles **1** and aminotetrazoles **2** applied to commercially available starting reagents, we have generated a chemical space of 600M compounds. Its Drug-Like- and Veber-Rules-compliant fraction comprising 221M compounds was then clustered to a 100k compounds set using Tanimoto similarity. Centers of these clusters were subjected to molecular docking against BRD4 protein active pocket.

40 docking hits were selected for synthesis. From 29 of the successfully synthesized compounds, two have shown a significant stabilizing effect in thermal shift assay and no binding in the experiments with non-related to BRD4 targets (Abl SH2 and SIRT1). The obtained hits differ from already reported active compounds.



СИНТЕЗ 2-СПИРО-5- ТА 8-АЗАХРОМАНОНІВ

**Малець Є. С.,^{1,3} Омельян Т. В.,^{2,3} Остапчук Є. М.,^{2,3} Москвіна В. С.,^{1,2}
Григоренко О. О.,^{2,3} Броварець В. С.¹**

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
02094, Київ, вул. Мурманська, 1

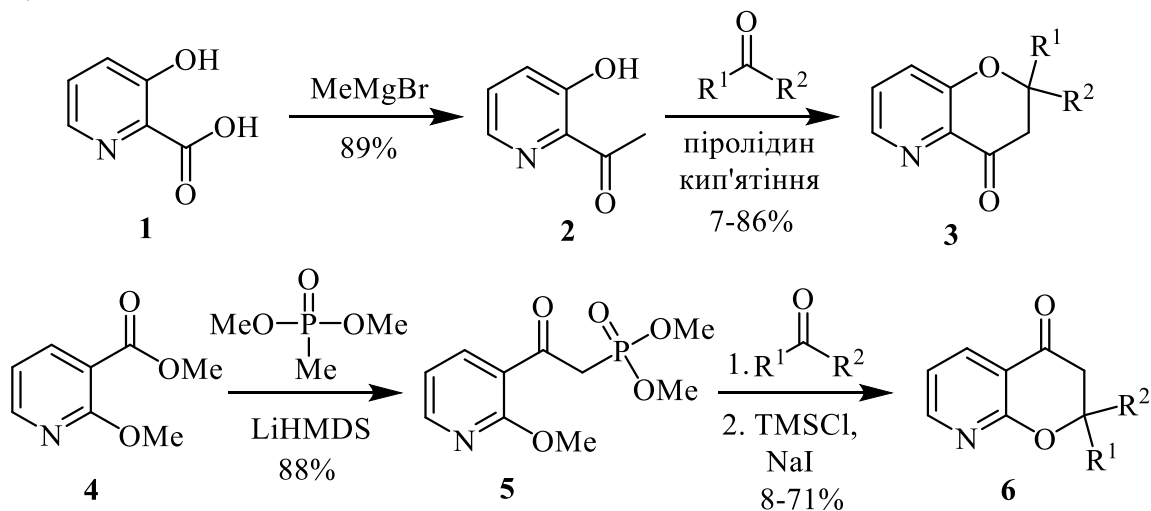
²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 62а

³ТОВ "НВП "СНАМІН"
02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78
e-mail: yehor.malets@gmail.com

Піридиновий та пірановий фрагменти є відомими фармакофорними фрагментами та зустрічаються в широкому наборі як природних сполук, так і лікарських засобів. Сполуки, в яких вони поєднані, становлять інтерес не тільки для медичної чи агрохімії, а й для координаційної та фотохімії.

Введення спіроциклічного фрагменту додає точку варіативності, що дозволяє модулювати фізико-хімічні параметри даної гетероциклічної системи та потенційно збільшувати афінність до певної мішені на різних стадіях пошуку лікарських засобів.

Відповідно до останнього тематичного огляду літератури[1], простий підхід до синтезу 5- та 8-азахроманонів зі спіро-фрагментом у положенні 2 залишався невідомим, що й стало підставою для розробки нових методів із використанням похідних піридину (1,4) [2].



R¹ = R² = Alkyl

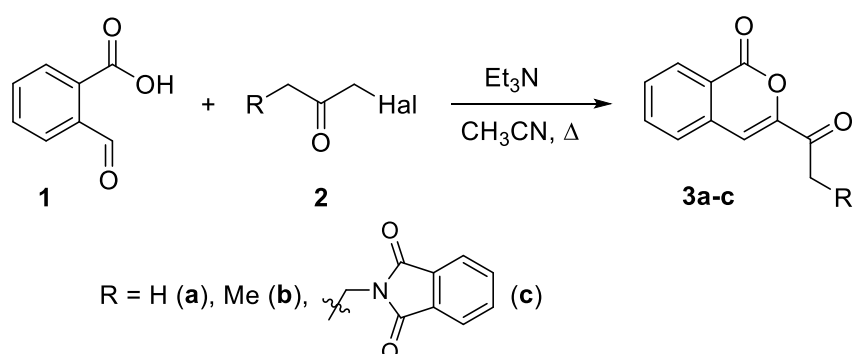
- [1] Y. S. Malets, V. S. Moskvina, O. O. Grygorenko, and V. S. Brovarets, "Synthesis of azachromones and azachromanones," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 55, no. 11, pp. 1007–1012, 2019.
- [2] T. V. Omelian, E. N. Ostapchuk, A. V. Dobrydnev, Y. S. Malets, V. S. Brovarets, and O. O. Grygorenko, "Strategy for the synthesis of 2,2-disubstituted 8-azachromanones via Horner–Wadsworth–Emmons olefination," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 56, no. 2, pp. 213–218, 2020.

ВЗАЄМОДІЯ 3-АЦИЛІЗОКУМАРИНІВ З ФЕНІЛГІДРАЗИНОМ

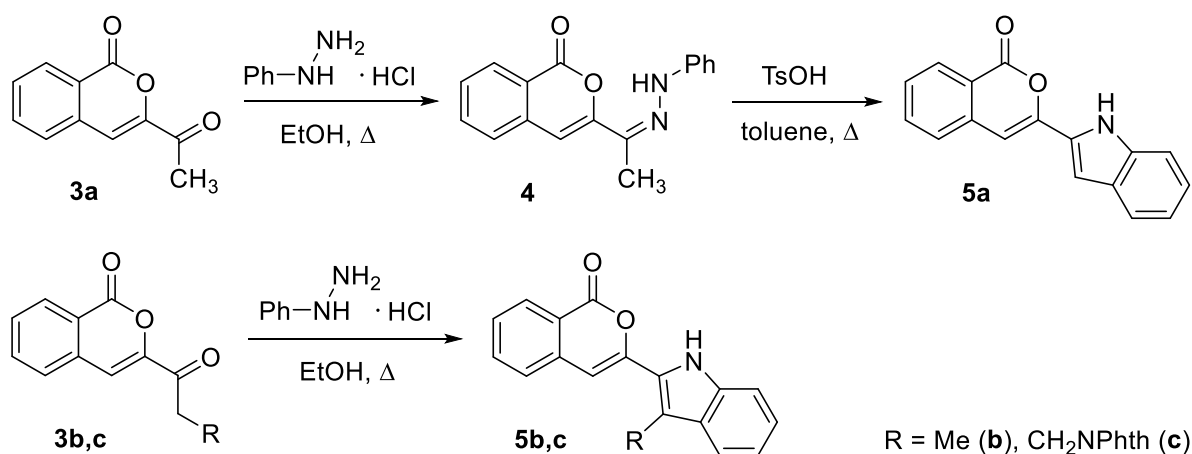
Коноваленко А.С., Шабликін О.В., Шабликіна О.В., Броварець В.С.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря,
вул. Мурманська 1, 02094, Київ, Україна
e-mail: konovalenko9456@gmail.com*

Широкий спектр біологічної активності 1*H*-ізохромен-1-онів обумовлює постійний інтерес до даного класу гетероциклічних сполук. Велика кількість варіантів модифікації ізохроменового циклу дає змогу отримати численний ряд нових сполук та встановити зв'язок структура–біологічна активність. Метою наших досліджень було створення гетероциклічного фрагменту на основі ацильної групи 3-ацилізокумаринів. Вихідні сполуки були синтезовані взаємодією *o*-формілбензойної кислоти з відповідними галогенкетонами при кип'ятінні в ацетонітрилі:



При вивченні хімічних властивостей сполук **3a-c** було досліджено їх взаємодію з гідрохлоридом фенілгідрозину, внаслідок чого було отримано нові сполуки **5a-c**, в яких ізохроменове ядро з'єднане з індольним циклом. Варто зазначити, що у випадку 3-ацетилізокумарину **3a**, на відміну від споріднених ізокумаринів **3b** та **3c**, було виділено проміжний гідрозон **4**, який при нагріванні в присутності *n*-толуенсульфоїкислоти легко трансформується в цільовий індол **5a**.



Таким чином, за методом Фішера нами було синтезовано ряд малодосліджених і раніше важкодоступних 3-(індол-2-іл)ізокумаринів, що підтверджує синтетичний потенціал вихідних 3-ацетилізокумаринів та перспективність подальших досліджень їх перетворень.

ВИКОРИСТАННЯ ХЛОРАЛЮ В СИНТЕЗІ ЗАМІЩЕНИХ 1,3,5-ТРИАЗЕПІНІВ

Богдан Демидчук¹, Олександр Михальченко², Володимир Броварець¹

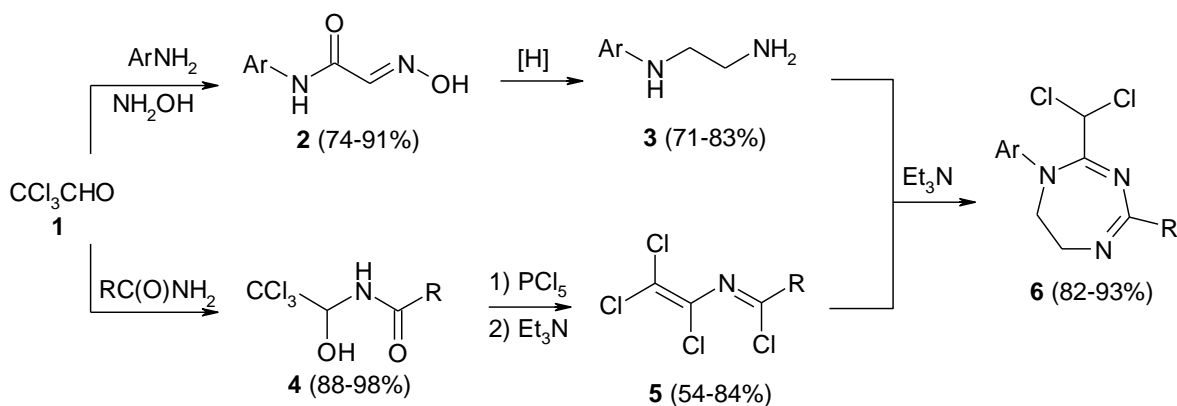
¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ, Україна

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна
e-mail: bogdem@ukr.net

Хлораль вперше отриманий Юстусом Лібіхом в 1832 році хлоруванням етанолу. Незважаючи на свій поважний вік (хоча й майже у два рази молодший за Львівський університет), сполуки, отримані на його основі, є актуальними й сьогодні.

При взаємодії хлоралю **1** (або хлоральгідрату) з анілінами та надлишком гідроксиламіну утворюється ізонітрозоацетанлід **2** [1], який нами вперше було відновлено до *N*¹-арилетан-1,2-діаміну **3**. Хоча такі аміни можна отримати іншими методами, використання хлоралю в цьому ланцюжку перетворень значно розширює кількість амінів, які можна отримати таким чином. В свою чергу, взаємодія хлоралю з амідами карбонових кислот приводить з високими виходами до хлоральамідів **4**. Обробка останніх двома еквівалентами пентахлориду фосфору, а потім триетиламіном дає 1,3,4,4-тетрахлор-2-аза-1,3-бутадієни **5** [2], які є поліцентровими електрофільними реагентами.

Взаємодія *N*¹-арилетан-1,2-діамінів **3**, які містять два різних за основністю нуклеофільних центри з 1,3,4,4-тетрахлор-2-аза-1,3-бутадієнами **5** в присутності триетиламіну проходить спочатку по первинній аміногрупі та положенню один 2-азадієнової системи. Надалі відбувається заміщення хлору в положенні три азадієну на вторинну аміногрупу і приводить до невідомих раніше 1-арил-2-дихлорометил-4-*R*-6,7-дигідро-1*H*-1,3,5-триазепінів **6**. Аналіз мас-спектрів реакційної суміші вказує на утворення 1,3,5-триазепінів з виходами 82-93%.



R: Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, Me₃C, 2-Furyl, 2-Thienyl;

Ar: Ph, 4-MeC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄

1. Ізонітрозозацетанлід. *Синтезы органических препаратов*. 1949. Т. 1. С. 216-217.
2. Драч Б.С., Ковалев В.А., Кирсанов А.В. Взаимодействие хлорангидридов *N*-1,2,2,2-тетрахлорэтил-, *N*-перхлорвинил- и *N*-перхлорэтилиминобензойных кислот с аминами. *Журнал органической химии*. 1975. Т. 11, N 1. С. 122–127.

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN TISSUES OF HYDROBIONTS BY CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY AND THEIR BIOAVAILABILITY

Maksym Skrynnyk, Mikhail Milyukin

*A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 42, Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: m_milyukin@ukr.net*

Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) are persistent organic pollutants (POPs) of anthropogenic origin. Their distinctive properties are high toxicity and persistence to degradation under the influence of physicochemical and biological natural factors, which give rise to great interest in the determination of these compounds in environmental objects and food products. OCPs and PCBs pose a great threat to aquatic ecosystems, as they accumulate in bottom sediments and tissues of aquatic organisms. OCPs and PCBs enter the human body mainly with foodstuffs.

Due to their hydrophobicity, these compounds are bioavailable, i.e. are able to accumulate in the lipid tissues of aquatic organisms, to concentrate along the trophic chain and, ultimately, to accumulate in the human body and to cause various serious diseases.

To solve the problems of OCPs and PCBs monitoring, schemes for the analysis of natural and drinking waters, bottom sediments and hydrobionts of the Dnieper basin were developed. Monitoring of OCPs and PCBs was carried out.

Systematic data on the identification of OCPs and PCBs and on their levels in various tissues of aquatic organisms are very limited. To assess the threat to aquatic ecosystems and humans posed by OCPs and PCBs, they were extracted from muscle and other fish tissues by liquid extraction methods, and reliable results were obtained on the content of these compounds. The preparative isolation of coplanar PCBs from the muscle tissue of fish from the Dnieper river basin by reversed-phase high-performance liquid chromatography (HPLC) is shown.

Coplanar PCBs are classified as the most toxic among the compounds of this class. In aquatic ecosystems, the contribution of coplanar PCBs (dioxin-like substances) to the total toxicity in dioxin equivalent exceeds the contribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) taken together. Although the indices of equivalent toxicity of coplanar PCBs are orders of magnitude lower than those of PCDD and PCDF, their concentration in the tissues of aquatic organisms and bottom sediments is significantly higher and reaches the level of ppm, ppb, ppt values (mg/kg, µg/kg, ng/kg dry weight). Their contribution to the total dioxin toxicity in the tissues of aquatic organisms may reach 80 %. The remaining 20 % came from PCDDs and PCDFs. The toxicity of 12 coplanar PCBs is orders of magnitude higher than the toxicity of all other isomers.

The results obtained indicate that toxic pollutants accumulate in significant amounts in bottom sediments, and their content in aquatic organisms characterizes the bioavailability of OCPs and PCBs.

The bioavailability of OCPs and PCBs was assessed. The results of exceeding their critical level (Critical Concentration Level, CCL) and bioconcentration factor (the Bioconcentration Factor, BCF) for muscle and other fish tissues, and dioxin equivalent for PCBs of aquatic organisms over the past decades in the aquatic systems of Ukraine were obtained.

MONITORING OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES, POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SURFACE WATER OF THE DNIEPER RIVER

Maksym Gorban, Mikhail Milyukin

*A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 42, Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: m_milyukin@ukr.net*

The results of monitoring of organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Dnieper River's surface water are presented for 2011–2019. Total concentrations of OCPs, PCBs and PAHs consist of 1,4–17,1; 2,8–57,2; and 7,5–378,6 ng/L, respectively. The average concentrations of OCPs, PCBs, and PAHs for this period were $9,8 \pm 2,5$; $22,4 \pm 12,8$; $228,8 \pm 38,9$ ng/L, respectively. The relative value of the standard deviation were 25,5; 57,1; 17,0 %, respectively. Obtained levels of OCPs, PCBs and PAHs in the Dnieper River's surface water are medium on a global scale.

Figure 1 presents the average annual total levels of OCPs, PCBs and PAHs in the Dnieper River's surface water during 2011–2019. It was shown that the whole level of OCPs did not change significantly and amounted to approximately 10 ng/L.

Concentrations of PCBs fluctuated more considerably. High total PCB (≥ 40 ng/L) levels were determined for water samples of 2013. In water samples collected in 2011 and 2016, total levels of PCBs did not exceed 10 ng/L. There is the tendency of growth of PCB levels during 2016–2019.

The sum of PAHs exceeded total levels of OCPs and PCBs by one order of magnitude. High total PAHs (≥ 200 ng/L) levels were recorded in 2012, 2013, 2016, 2017, and 2019. In 2011 and 2014, concentrations of PAHs were low (in an amount up to 15 ng/L). The average value of the sum of PAHs for this period was $174,7 \pm 105,3$ ng/L. Excluding 2011 and 2014, it was $228,8 \pm 38,9$ ng/L. In general, levels of PAHs during 2016–2019 increased slightly.

Obtained results required further continuation of monitoring of these ecotoxicants in the Dnieper River's surface water.

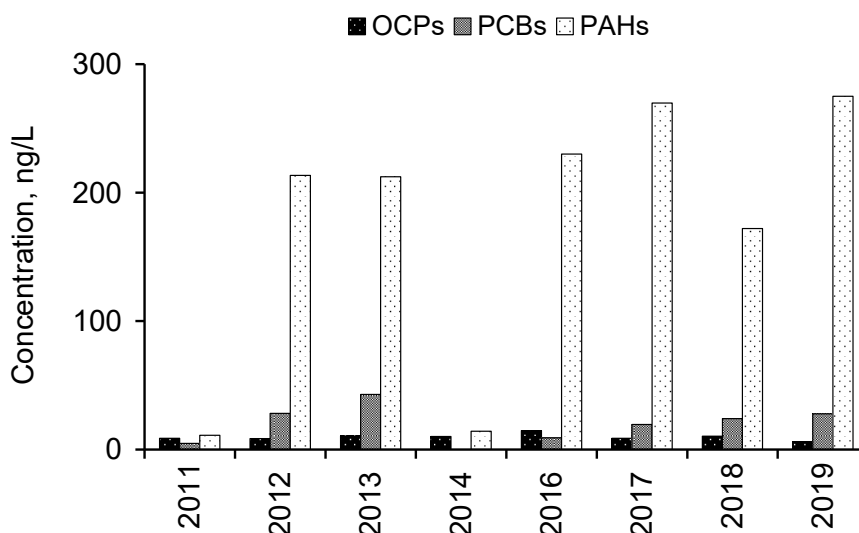


Figure 1. Average annual total concentrations of OCPs, PCBs and PAHs in surface water of the Dnieper River during 2011–2019.

**ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ ПРИМІДИНУ ТА ПРИДИНУЯК
РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН СОРГО**
**Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Волощук І.В., Ключко С.В.,
Броварець В.С.**

*Відділ №2 хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
вул. Мурманська, 1, 02660, Київ, Україна
e-mail: vTsygankova@ukr.net*

Проведені дослідження впливу похідних 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметуру) та N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), застосованих у концентраціях 10^{-6} М та 10^{-7} М на ріст та розвиток економічно важливих сільськогосподарських культур сорго цукрового (*Sorghumsaccharatum* L.) сорту Верблюд та сорго зернового (*Sorghumbicolor* L.) сорту Одеське 205, які вирощувались в лабораторних умовах протягом 45-ти діб. Рістрегулюючу активність Метіуру, Каметуру та Івіну порівнювали з активністю фітогормону ауксину ІОК (2-(1*H*-індол-3-іл)оцтова кислота), застосованого в аналогічних концентраціях 10^{-6} М та 10^{-7} М. Отримані результати свідчать про сортоспецифічність дії цих сполук, а також залежність активності сполук від їх концентрації.

При використанні Метіуру, Каметуру та Івіну у концентрації 10^{-6} М у рослин сорго сорту Верблюд підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 37,4 %, на 57,9 % та на 71,8 %, довжини коренів – на 22,7 %, на 79,8 % та на 140,3 %, відповідно, по відношенню до контролю, а також підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 1,2 %, на 16,3 % та на 26,6 %, довжини коренів при використанні Івіну - на 33 %, відповідно, по відношенню до ІОК. При використанні Метіуру, Каметуру та Івіну у концентрації 10^{-7} М у рослин сорго сорту Верблюд підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 28,5 %, на 91,9 % та на 58,4 %, та довжини коренів – на 20,8 %, на 221,7 % та на 132,1 %, відповідно, по відношенню до контролю, а також підвищувались у середньому показники довжини проростків при використанні Каметуру та Івіну - на 34,5 % та на 10,7 %, та довжини коренів при використанні Каметуру та Івіну - на 99,6 % та на 44,0 %, відповідно, по відношенню до ІОК.

На рослинах сорго сорту Одеське 205 найвищу активність виявили сполуки Метіур при застосуванні у концентрації 10^{-6} М, Каметуру при застосуванні у концентраціях 10^{-6} М та 10^{-7} М, меншу активність виявила сполука Івін при застосуванні у концентраціях 10^{-6} М та 10^{-7} М. При використанні Метіуру, Каметуру та Івіну у концентрації 10^{-6} М у рослин сорго сорту Одеське 205 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 14,3 %, на 52,3 % та на 25,2 %, та довжини коренів – на 109,9 %, на 216,4 % та на 104,1 %, відповідно, по відношенню до контролю, а також підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 11,5 %, на 48,5 % та на 22,1 %, та довжини коренів при використанні Каметуру - на 49,7 %, відповідно, по відношенню до ІОК. При використанні Метіуру, Каметуру та Івіну у концентрації 10^{-7} М у рослин сорго сорту Одеське 205 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 24,3 %, на 90,4 % та на 68,5 %, та довжини коренів – на 120,6 %, на 39,9 % та на 139,9 %, відповідно, по відношенню до контролю, а також підвищувались у середньому показники довжини проростків при використанні Каметуру та Івіну - на 38,5 % та на 22,6 %, та довжини коренів при використанні Івіну - на 28,4 %, відповідно, по відношенню до ІОК.

Таким чином, проведені дослідження показали, що за умов обробки насіння рослин сорго водними розчинами регуляторів росту Метіуру, Каметуру, а також Івіну у низьких нетоксичних для довкілля та здоров'я людини концентраціях 10^{-6} М та 10^{-7} М, значно поліпшуються морфометричні показники рослин сорго. Виявлено, що рістрегулююча активність синтетичних сполук була диференційованою в залежності від сорту рослин. Встановлено, що на рослинах сорго сорту Верблюд найвищу активність виявили сполуки Метіур при застосуванні у концентрації 10^{-7} М та Каметуру при застосуванні у концентрації 10^{-6} М, меншу активність виявила сполука Івін при застосуванні у концентрації 10^{-6} М. Отримані результати підтверджують перспективність застосування Метіуру, Каметуру та Івіну для поліпшення росту та розвитку культури сорго.

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ СТИЧНИХ ВОД ЗА ДОПОМОГОЮ БЕНТОНІТУ, АКТИВОВАНОГО МІКРОХВИЛЯМИ

Леонід Сиса, Богдан Бойчук

*Кафедра екологічної безпеки,
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
вул. Клепарівська, 35,
79007 Львів, Україна,
e-mail: teacher_leon@ukr.net*

Однією з головних задач санітарних та екологічних служб є утилізація важких металів (ВМ) у процесі очищення стічних та природних вод. Ця тема була і залишається актуальною, незважаючи на значну кількість наукових та прикладних розробок у цьому напрямку. Фізико-хімічні методи, зокрема, адсорбція на твердих матеріалах, є одним з головних методів для вирішення даної задачі.

З метою підсилення сорбційних властивостей природні сорбенти піддають активації або модифікації, для чого використовують різноманітні фізичні та хімічні процедури. Як правило, це - прожарювання, хімічна активація содою, кислотами, органічними реагентами тощо.

В останні десятиліття перспективним напрямком наукових розробок є вивчення впливу надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, або «мікрохвиль») на цеолітні, глинисті та інші природні сорбційні матеріали. Проте, вплив мікрохвильової обробки цих сорбентів на підвищення ефективності процесу сорбційної очистки ними стічних вод від ВМ вивчався дуже мало.

Автори уже повідомляли у декількох своїх попередніх публікаціях [1, 2] про результати вивчення процесів вилучення ВМ (свинцю, міді, цинку та нікелю) із водних систем. Однак, у цих роботах в якості об'єктів ми використовували «модельні» розчини солей (у дистильованій воді).

У цьому дослідженні ми використали реальні стічні води, відібрані на очисних спорудах ДП «Яремчеводоканал» (м. Яремче Івано-Франківської обл.) та з вихідного каналізаційного колектора об'єктів інфраструктури Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. Окрім того, на відміну від попередніх публікацій, дослідження процесу сорбційного вилучення ВМ проводились за різних значень кислотності середовища і температури.

Як показали отримані результати, у випадку реальних стічних вод сорбційна ємність бентоніту за всіма згаданими ВМ дещо нижча, ніж у досліді з «модельними» розчинами. Очевидно, значну частину мікропор сорбенту під час контакту зі стічними водами займають інші полютанти.

При підвищенні температури швидкість процесу сорбційного вилучення ВМ зростає, однак помітного збільшення сорбційної ємності бентоніту не відбувається. Зростання рН середовища (> 7,5) призводить до збільшення сорбційної ємності сорбенту. Очевидно, має місце вилучення ВМ із стічних вод не тільки за рахунок сорбційних процесів, а й шляхом утворення малорозчинних гідросокомплексів.

1. Sysa L.V., Stepova K.V., Petrova M.A., Kontsur A.Z. Microwave-treated bentonite for removal of lead from wastewater. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 5. P. 126-134. doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-126-134.

2. Stepova K., Sysa L., Kontsur A., Myakush O. Adsorption of Copper Ions by Microwave Treated Bentonite. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2020. № 3. С. 537-544. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.537-544>.

АДАПТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАСТОСУВАННЯ ВАПНЯКОВИХ МЕЛІОРАНТІВ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ЕМІСІЇ CO₂ З ДЕРНОВО-ПІДЗОЛИСТОГО ГРУНТУ ЗАХІДНОГО ПОЛІССЯ

Мирослава Фурманець¹, Ірина Фурманець²

¹Інститут сільського господарства Західного Полісся НААН, вул. Рівненська, 5,
с. Шубків, Рівненський район, Рівненська область, 35325, Україна, e-mail: jura-f@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія,
6, 79005 Львів, Україна

Чутливим індикатором глобальних кліматичних змін та інших негативних чинників, які порушують природну рівновагу і стабільність функціонування екосистем планети, що миттєво реагує на наявність порушень врівноважених природних циклів кругообігу речовин, зокрема вуглецю, та об'єктивно відображає агроекологічний стан ґрунту, є накопичення у ґрунтовому повітрі та безперервне надходження в атмосферу діоксиду вуглецю, який використовується рослинами для фотосинтезу.

Значний вплив на вміст CO₂ у ґрунтовому повітрі мають дихання кореневої системи рослин, зумовлене біологічними процесами, окиснення органічної речовини, життєдіяльність ґрунтової біоти, процеси міграції та акумуляції багатьох хімічних сполук.

Основну частину природної емісії парникових газів становить вивільнення CO₂ з поверхні ґрунтів, яке за абсолютними величинами є порівняльним з продукцією органічного вуглецю та може в декілька разів перевищувати промислові викиди паливно-енергетичного комплексу, особливо в гірських екорегіонах зі значним відсотком природних лісових екосистем на фоні низької концентрації об'єктів промислового і комунального секторів. Значні коливання в складі ґрунтового повітря залежать від типу ґрунту, виду культури, системи удобрення і обробітку ґрунту. Коли в ґрунті вміст CO₂ вище 3-5%, а кисню – нижче 10%, то настає пригнічення рослин. Нестача повітря у ґрунті дуже сильно лімітує його родючість.

Сучасне потепління клімату спричиняє інтенсифікацію потоку неорганічного вуглецю з поверхні ґрунтів за рахунок біохімічної деградації органічної речовини. У зв'язку із загрозою глобального потепління одним з актуальних завдань сучасності є отримання об'єктивних оцінок балансу вуглецю окремих регіонів.

Дослідження Інституту сільського господарства Західного Полісся показали, що інтенсивність емісії CO₂ значно змінювалася за вегетаційний період за вирощування ячменю ярого в ланці сівозміни. Відмічено, що на початку вегетації ячменю ярого найбільші показники інтенсивності емісії CO₂ відмічено за мінеральної системи удобрення (фон) та в поєднанні з 1,5 дозою доломітового борошна – 68,6 та 65,9 мг CO₂/кг ґрунту відповідно за температури повітря 21,8°C, вологості ґрунту 15,9–17,0 мм. Найнижчою інтенсивністю емісії CO₂ - 47,0 мг CO₂/кг ґрунту відмічено за внесення 1,0 дози вапна на фоні мінерального удобрення.

У фазу колосіння за температури повітря 28,0°C та вологості ґрунту 3,9–7,3 мм відмічено зростання інтенсивності емісії CO₂. На варіантах з внесенням вапнякових меліорантів інтенсивність емісії складала 74,1–98,2, за показника на контролі без добрив 89,2 мг CO₂/кг ґрунту і мінеральній системі удобрення 89,8 мг CO₂/кг ґрунту

Отже, технології застосування вапнякових меліорантів у дозі 1,0 і 1,5 Н_г доломітового борошна на фоні рекомендованої норми удобрення зменшує емісійні потоки CO₂ з ґрунту.

ВПЛИВ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА ШВИДКІСТЬ ВИДІЛЕННЯ МІДІ ТА АРГЕНТУМУ НА ПОВЕРХНІ CdSb

Оксана Сема, Ігор Кобаса

*Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Лесі Українки, 25, 58000 Чернівці, Україна
e-mail: o.sema@chnu.edu.ua*

Сучасний розвиток електронного, оптоелектронного й аналітичного приладобудування широко використовує властивості систем метал-напівпровідник, зокрема, металеві плівки на поверхні напівпровідників, які є фундаментом створення контакту метал-напівпровідник з бар'єрними чи омичними характеристиками. Хімічні методи одержання контактів і структур характеризуються доступністю, простотою, невисокими енергетичними затратами, що свідчить про їх актуальність та практичну цінність.

Досліджено вплив природи лігандів на процес хімічного контактного осадження металів Cu та Ag на напівпровідник CdSb, товщину та якість покриття. Для дослідження впливу природи лігандів на кінетику процесу хімічного міднення напівпровідників використовували сегнетову сіль та трилон Б (Na₂ЕДТА).

Установлено, що швидкість осадження міді у трилонатних розчинах більша у 1,5 рази, ніж з тартратних і становить $2,7 \cdot 10^{-4}$ г/см²·хв (товщина плівки 0,15 мкм за 5 хв). Саме через 5 хв перебігу процесу металізації візуально можна було спостерігати утворення на поверхні напівпровідника мідної плівки.

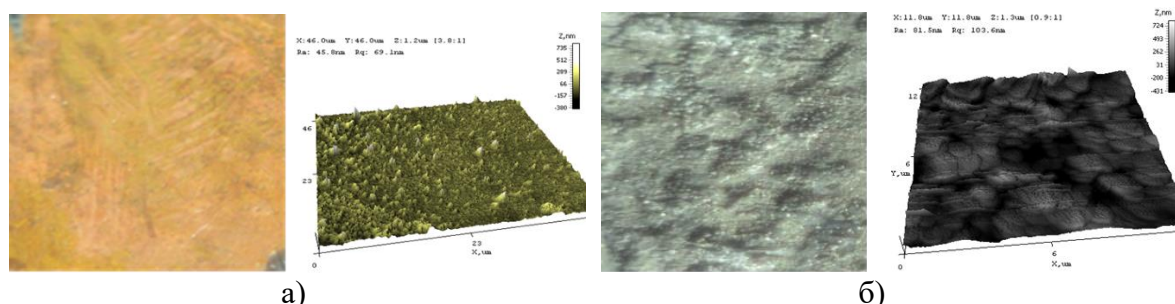


Рис. 1. Фото з оптичного мікроскопа та АСМ сканування поверхні CdSb після хімічного міднення (а) та срібнення (б)

Аргентум осаджується як під дією сильних відновників (формальдегіду), так і слабких (тартрат, глюкоза). Швидкість осадження срібла підвищується зі збільшенням концентрації Ag(I) та іонів OH⁻, однак при їх надвишку спостерігається погіршення якості плівок. Додавання надвишку амоніаку також зменшує швидкість осадження. Середньо-арифметична шорсткість покриття дорівнює 81,6 нм (до хімічного срібнення вона становила 16 нм, що є свідченням перебігу хімічних процесів на поверхні напівпровідника).

За результатами SEM-аналізу, елементний хімічний склад поверхні CdSb після контакту із розчином AgNO₃ змінюється за рахунок перебігу фізико-хімічних процесів. Установлено, що кількість Аргентуму, осадженого на поверхні кристалу CdSb більша, ніж Кадмію, яка залишається на його поверхні, тобто відбувається зменшення концентрації Кадмію за рахунок селективного розчинення напівпровідника.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ГАЛОГЕНУВАННЯ N,S-ПРОПЕНІЛЬНИХ 7-ТРИФЛУОРОМЕТИЛХІНАЗОЛІН-4(3H)-ОНІВ

Діана Кут, Микола Кут, Михайло Онисько, Ірина Балог, Василь Лендєл

Кафедра органічної хімії

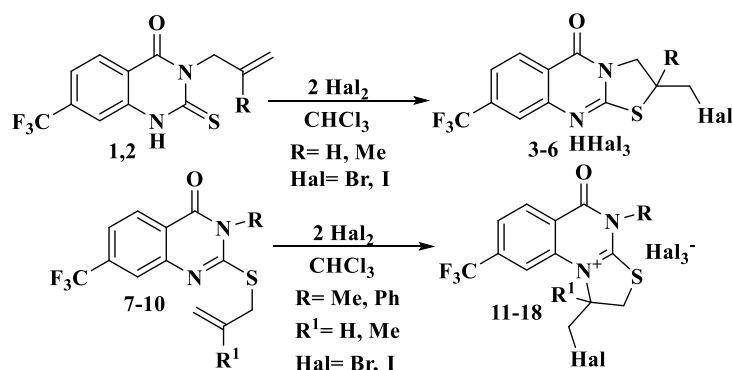
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Фединця, 53/1, 88000

Ужгород, Україна

e-mail: dianabereksazi@gmail.com

Реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) ненасичених сполук широко використовуються для синтезу різноманітних гетероциклічних систем. За допомогою електрофільної гетероциклізації розроблено зручний і керований метод анелювання тіазольного, оксазольного, селеназольного або тіазинового циклів до остова піримідину і його конденсованих похідних — хіназоліну, тієно[2,3-*d*]піримідину, піразоло[3,4-*d*]піримідину, піридо[2,3-*d*]піримідину, піридо[3,4-*d*]піримідині, піридо[3,2-*d*]піримідину. Тому вивчення реакцій електрофільної циклізації N,S-пропенільних похідних хіназолін-4-ону під дією галогенів як електрофільних реагентів є актуальним завданням. Метою даного дослідження є встановлення закономірностей реакцій ЕВЦ галогенами N,S-алкенільних похідних хіназолін-4-онів в залежності від їх структурних особливостей.

Об'єктами для дослідження процесу галогенування вибрано N,S-алільні-7-трифлуорометилхіназолін-4(3H)-они **1, 2, 7-10**, які містять декілька нуклеофільних центрів для атаки електрофілів, що може вплинути на регіохімію процесу електрофільної циклізації галогенами. При галогенуванні N-пропенільних хіназолін-4-онів **1,2** електрофільна циклізація може відбуватися із залученням додаткових нуклеофільних центрів — екзоциклічних атомів Сульфуру або Оксигену з анелюванням тіазолінового чи оксазолінового циклу. Встановлено, що галогенування N-алкенільних похідних відбувається регіоселективно за участю атома Сульфуру з утворенням трициклічних конденсованих систем лінійної будови — гідротригалогенідів 2-(галогенометил)-2-метил-8-(трифлуорометил)-2,3-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-онів **3-6**. Для зміни напрямку реакції електрофільної циклізації галогенами використано S-пропенільні N(3)-заміщені хіназолін-4-они **7-10**, що містять один додатковий нуклеофільний центр — ендоциклічний атом ^1N . Доведено, що взаємодія галогенів з алкенільними тіоетерами проходить з утворенням ангулярних тригалогенідів тіазолінохіназолінію **11-18**.



Отже, регіохімія процесу електрофільної циклізації N,S-пропенільних хіназолін-4-онів галогенами залежить від положення алкенільного замісника та нуклеофільності додаткового центру.

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ РІЗНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МАНГАНУ В ТВЕРДІЙ ФАЗІ ПРОМИСЛОВИХ АЕРОЗОЛІВ

¹Анастасія Сачко, ²Наседкін Євген, ³Ксенія Бондар, ³Ірина Цюпа

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

² Державна наукова установа «Центр проблем морської геології, геоecології та осадового рудоутворення НАН України»

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна;

Визначення хімічного складу твердої фази промислових відходів є непростим завданням для аналітика, оскільки такі зразки містять значні кількості важких металів, що суттєво ускладнює їх аналіз. Крім того, частою проблемою є невелика кількість досліджуваного матеріалу та суттєві взаємні впливи компонентів. В роботі представлено результати визначення вмісту Мангану в промислових аерозолях на прикладі зразків пилу з фільтрів печей виплавки силіко-мангану із застосуванням методів рентгено-флуоресцентного (РФА), атомно-абсорбційного (ААА), рентгено-структурного аналізу (РСА), електронної мікроскопії та титриметрії. РФА проводився з використанням вільної засипки в кювету, для ААА та титриметрії пробопідготовка проводилась розкладанням зразка концентрованою нітратною кислотою за стандартною методикою.

Для визначення як легких, так і важких елементів добре підходить рентгено-флуоресцентний аналіз, проте результати його суттєво залежать від гранулометричного складу ґрунту. За допомогою електронної мікроскопії визначено гранулометричний склад зразків (таблиця 1). Оскільки лінійні розміри частинок не перевищували 0,02-0,10 мм, зразки не потребували додаткової обробки для проведення РФА.

Таблиця 1. Гранулометричний склад зразка промислового аерозолю.

Зразок	Гранулометричний склад зразків (мм)		
	<0,001	0,001-0,01	0,01-0,1
фільтр печей виплавки силікомарганцю	47,9 %	43,55 %	8,55 %

В таблиці 2 приведено результати визначення відсоткового вмісту Мангану в зразках з використанням різних методів аналізу. Для всіх визначень відносна похибка не перевищувала 1,15 при P=0,95.

Таблиця 2. Результати визначення відсоткового вмісту деяких металів в зразках

	РСА	РФА	ААА	Титриметрія
Вміст Mn, %	19,16	18,95	19,02	19,02
Вміст Mn, мг/кг	191,6	189,5	190,2	190,2

РСА та ААА в класичному варіанті добре підходять для визначення важких металів в зразках. Хоча є застереження щодо використання атомно-абсорбційної спектроскопії, для аналізу висококонцентрованих зразків з високим вмістом основного компонента, які пов'язані з роботою в околі верхньої межі визначення та необхідністю багатократного розведення, проте дані, наведені в таблиці 2 свідчать про те, що результати, отримані всіма методами добре узгоджуються між собою.

Показано (таблиця 2), що в якості розумної альтернативи інструментальним методам аналізу таких зразків може бути успішно застосований відомий титриметричний метод визначення Мангану в промислових зразках та рудах, що базується на прямому титруванні іонів Mn(II) розчином калій перманганату в присутності завису оксиду цинку.

ВПЛИВ СПОСОБУ ОТРИМАННЯ ДОПОВАНОГО ЙОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ КРИПТОМЕЛАНУ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

Алла Труба, Тетяна Ракитська, Віта Сауляк, Ксенія Бордун

*Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
e-mail: truba@onu.edu.ua*

Поодинокі дослідження показали, що йони перехідних металів можуть підсилювати або пригнічувати каталітичні властивості криптомелану в реакції розкладання озону. Не з'ясованими є питання впливу способу отримання криптомелану, способу закріплення та природи допованих металів на їх каталітичну активність.

Вихідний зразок криптомелану (OMS-2) синтезовано рефлекс-методом за реакцією відновлення KMnO_4 хлоридом Mn(II) . Доповані зразки M/OMS-2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$) були отримані двома способами: 1) рефлекс-методом при додаванні солей відповідного металу у вихідний розчин – M/OMS-Refl; 2) імпрегуванням зразка криптомелану водними розчинами перехідного металу – M/OMS-Impr. Отримані зразки охарактеризовані методами РФА, СЕМ та ІЧ-спектроскопії. Показано, що зразок OMS-2 є гомогенним і містить тільки фазу криптомелану, а доповані йони металів не утворюють оксидних фаз. В ІЧ-спектрах зразків M/OMS-2 спостерігаються зміни тільки в області валентних коливань ОН-групи в молекулах води. SEM-дослідження показали, що морфологія поверхні зразків M/OMS-2 суттєво відрізняється від морфології криптомелану і залежить від способу отримання допованих зразків.

Тестування зразків OMS-2 та M/OMS-2 в реакції розкладання озону проводили при його початковій концентрації 100 мг/м^3 та масі зразка $0,5 \text{ г}$ ($U = 6,2 \text{ см/с}$, $\omega = 1 \text{ л/хв}$). При порівнянні кінетичних та стехіометричних параметрів реакції (таблиця) зразками OMS-2 та M/OMS-2 встановлено, що за вибраних умов йони перехідних металів пригнічують каталітичні властивості криптомелану. Спосіб отримання M/OMS-2 впливає на їх каталітичну активність: зразки M/OMS-Impr в більшості випадків характеризуються вищими значеннями часу напівперетворення ($\tau_{1/2}$) та кількості розкладеного озону ($Q_{\text{досл}}$), ніж зразки M/OMS-Refl.

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками OMS-2 та M/OMS-2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$)

Зразок	τ_0 , хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^5$, с^{-1}	$C_{\text{O}_3}^k$, мг/м^3	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$, моль O_3
OMS-2	16	-*	-*	29	19,4
Fe/OMS-Refl	–	40	2,9	78	1,58
Fe/OMS-Impr	–	180	6,4	56	2,31
Cu/OMS-Refl	–	20	5,8	78	3,67
Cu/OMS-Impr	16	>1200	<0,96	47	16,3
Co/OMS-Refl	50	-*	-*	28	19,5
Co/OMS-Impr	3	1200	0,96	50	15,1

* Дослід закінчили при $C_{\text{O}_3}^k < 50 \text{ мг/м}^3$

ПІДВИЩЕННЯ БІОДОСТУПНОСТІ МОДЕЛЬНОГО ФЛАВОНОЇДУ У ТВЕРДІЙ ДИСПЕРСНІЙ СИСТЕМІ З СЕЧОВИНОЮ

Вадим Лісовий, Вікторія Плаван, Володимир Бессарабов, Галина Кузьміна

*Кафедра промислової фармація,
Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна
e-mail: v.lisovyi@kyivpharma.eu*

Біологічно активні речовини (БАР) рослинного походження позитивно впливають на фізіологічні процеси людського організму, підвищуючи його резистентність. Одним із представників БАР флавоноїдної природи є гесперидин. Проблемою застосування в складі лікарських засобів є його низька розчинність, що значно впливає на показник біодоступності [1]. Тому актуальним є дослідження направлені на підвищення його розчинності.

В якості методу солюбілізації в цій роботі обрано включення флавоноїду до складу твердої дисперсної системи (ТДС). Метою роботи є дослідження впливу складу ТДС на розчинність гесперидину. Тверді дисперсні системи – це багатокомпонентні системи, що містять ліпофільні речовини та водорозчинні носії, де речовини знаходяться у вигляді високодиспергованої твердої фази з утворенням міжмолекулярних комплексів перемінного складу з матеріалом носія. Утворення ТДС дозволяє значно збільшити розчинення флавоноїдів і забезпечує рівномірне вивільнення діючої речовини з системи, без зміни хімічної будови молекули активного фармацевтичного інгредієнту. В якості носіїв для виготовлення ТДС використовували сечовину, поліетиленгліколь (ПЕГ) різної молекулярної маси, полівініловий спирт (ПВС), манітол. Отримані результати представлено у вигляді діаграми (Рис.).

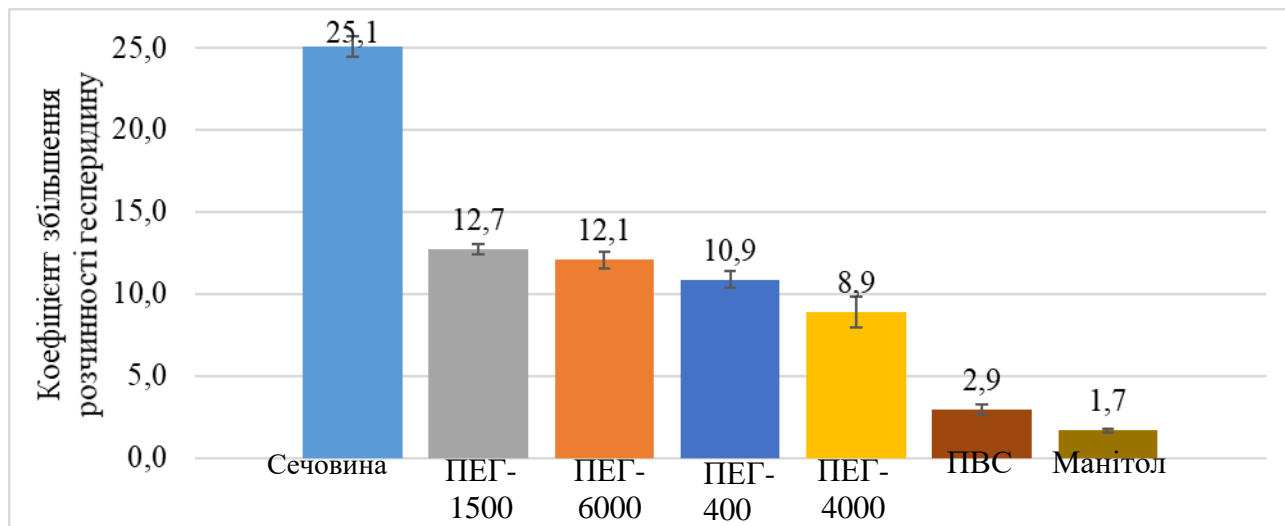


Рисунок. Залежність коефіцієнтів розчинності гесперидину від складу ТДС

Встановлено, що підвищення розчинності гесперидину залежить від складу композиції. Максимальне значення підвищення розчинності спостерігається в системі з сечовиною – у 25,1 раза.

[1] Majumdar S. Solubility, Stability, Physicochemical Characteristics and In Vitro Ocular Tissue Permeability of Hesperidin: a Natural Bioflavonoid / S. Majumdar, R. Srirangam. // Pharmaceutical Research. – 2010. – №26. – С.1217–1225.

ПРОТИЗАПАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТУ З БІОТЕХНОЛОГІЧНОЇ СИРОВИНИ ARTEMISIA TILESII

Олександр Ладан¹, Володимир Бессарабов¹, Галина Кузьміна¹, Ганна Харитоненко¹, Ірина Пашенко¹, Надія Матвєєва²

¹ Кафедра промислової фармації, Київський національний університет технологій та дизайну,

вул. Немировича-Данченка 2, 01011 Київ, Україна

² Лабораторія адаптаційної біотехнології, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України,

вул. Академіка Заболотного, 148, м. Київ, 03143 Київ, Україна

e-mail: o.ladan@kyivpharma.eu

Актуальність роботи. Рослини, які ростуть в екстремальних кліматичних умовах, є потенційним джерелом біологічно активних речовин. Artemisiatilesii є поширеною рослиною за полярним колом, але є практично не дослідженою, що робить її потенційним кандидатом на використання у фармацевтичній галузі.

Мета і завдання. Дослідити та визначити наявність протизапальних властивостей екстракту з біотехнологічної сировини Artemisia tilesii.

Методи та засоби дослідження. Корені Artemisia tilesii використовували для індукції in vitro культури. Модифіковані корені зберігаються в насінному банку Інституту клітинної біології та генетичної інженерії НАН України. Рослини Artemisia tilesii культивують in vitro за допомогою мікророзмноження без гормонів.

Експериментально визначали вплив етанольного (70%) екстракту Artemisia tilesii на активність 15-ліпоксигенази в реакції ферментативного окислення лінолевої кислоти.

Результати дослідження. Дослідження проводили з використанням спектрофотометричного методу, фіксуючи збільшення ступеня поглинання реакційної суміші з часом при довжині хвилі 235 нм. Така довжина хвилі відповідає максимальному поглинанню спряженого дієнового хромофора в молекулі гідропероксиду лінолевої кислоти (молярний коефіцієнт поглинання – 23 000 М⁻¹·см⁻¹).

Активність ферменту оцінювали за значенням стаціонарної швидкості реакції (V_{st}), як середнє арифметичне трьох вимірювань з відхиленням не більше, ніж 5 %.

Було проведено визначення впливу екстракту Artemisia tilesii на активність 15-ліпоксигенази. У ході дослідження було визначено, що в присутності екстракту Artemisia tilesii в концентрації 100 μМ зменшується швидкість перетворення субстрату 15-ліпоксигеназою приблизно на 71,43 %.

Висновки. Встановлено, що екстракт Artemisia tilesii є ефективним інгібітором 15-ліпоксигенази за змішаним (частковим) механізмом інгібування. Показано, що екстракт Artemisia tilesii може потенційно використовуватись в якості АФІ лікарських засобів протизапальної дії.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ
Н.В.Горохівська¹, С.М.Індіков¹, І.Ю.Єрмоленко²**

¹*Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна*

²*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”,
вул. Кирпичова, 2, 61000 Харків, Україна*

Проблема формування функціональних покриттів, що поєднують корозійну тривкість, твердість, зносостійкість і каталітичну активність, є вирішальною в створенні новітніх матеріалів, застосування яких значною мірою зумовило прогрес у багатьох галузях сучасних технологій.

Підвищений інтерес дослідників і технологів до електролітичних тонкоплівкових покриттів сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими елементами, зокрема ванадієм, молібденом і вольфрамом, обумовлено можливістю одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно перевищують характеристики сплавотвірних компонентів. Це відкриває перспективи для розширення галузей застосування таких покриттів та вирішення практичних задач створення нових і вдосконалення вже існуючих електрохімічних технологій зміцнення та захисту від корозії поверхонь деталей машин.

Наявність в сплавах Co-V металів з різною спорідненістю до гідрогену та кисню створює передумови для використання таких систем як електрокаталітичних матеріалів для синтезу гідрогену, каталізаторів і електродних матеріалів для паливних елементів і Red-Ox проточних батарей. Також доведена можливість використання багатокомпонентних покриттів як матеріалів для каталітичних нейтралізаторів токсичних емісій.

Для осадження бінарних і потрійних сплавів кобальту з тугоплавкими металами зазвичай використовують розчини цитратних, хлоридно-цитратних, дифосфатних і дифосфатно-цитратних комплексів, а введення до складу електролітичної ванни ЕДТА, як доведено в наших роботах, сприяє збільшенню вмісту в сплаві тугоплавких компонентів.

До переваг електрохімічних методів осадження тонкоплівкових багатокомпонентних систем, безумовно, відноситься можливість гнучкого керування вмістом компонентів, швидкістю осадження, станом поверхні за рахунок зміни складу електролітів і режимів поляризації (стаціонарні або імпульсні, реверс струму або зменшення потенціалу та ін.), що дозволяє одержувати покриття різного якісного та кількісного складу з напередзаданим комплексом функціональних властивостей. За результатами досліджень нами доведено, що у порівнянні з іншими методами нанесення покриттів багатокомпонентними сплавами електрохімічні технології дозволяють створювати локальні технологічні модулі залежно від потреб замовників цільової продукції із застосуванням серійного обладнання, що дозволяє вважати їх найбільш зручними і економічно вигідними.

СИНТЕЗ 9-ЗАМІЩЕНИХ ЦИКЛІЧНИХ АМІДІВ АКРИДИН-4,5-ДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Валентина Костіна, Інна Алексєєва, Надія Лисенко, Ігор Дубей

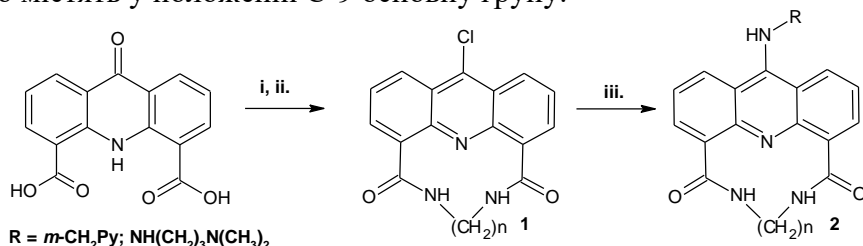
Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
вул. Академіка Заболотного, 150, 03143 Київ
e-mail: dubey@imbg.org.ua

Сполуки, що специфічно зв'язують і стабілізують т.зв. квадруплексні структури теломерної ДНК, діють як інгібітори фермента теломерази і виявляють протипухлинну дію [1]. Як правило, вони побудовані на основі великих гетероароматичних систем (акридини, порфірини, карбазоли, ціаніни та ін.) із замісниками основного типу.

Раніше ми запропонували серію нових інгібітори на основі симетричних діамідів акридин-4,5-дикарбонОВОЇ кислоти (АДК), що містять у положенні С-9 та в амідних фрагментах основні групи (N,N-диметиламіноалкільні та піридилні), важливі для зв'язування з ДНК [2]. При спробах синтезу діамідів АДК з аліфатичними діамінами було виділено як побічні продукти сполуки, ідентифіковані як похідні її циклічних діамідів. У даній роботі ми розробили спрямований спосіб синтезу таких нових сполук.

При обробці 9-акридон-4,5-дикарбонОВОЇ кислоти тіонілхлоридом у присутності ДМФ утворюється дихлорангідрид 9-хлоракридин-4,5-дикарбонОВОЇ кислоти. Значно вища реакційна здатність атомів хлору в СОСІ-функціях порівняно з атомом 9-СІ дозволяє отримати похідні 9-хлор-АДК по карбоксильних групах, після чого атом СІ у положенні С-9 можна нуклеофільно замінити у більш жорстких умовах. Це, зокрема, дозволяє досить легко отримувати комбінаторні бібліотеки сполук.

Проміжний дихлорангідрид без виділення реагував із ~еквімолярною кількістю діаміну (етилендіамін, 1,4-бутилендіамін чи 1,6-гексаметилендіамін) в дихлоретані у присутності триетиламіну. В результаті утворюються циклічні аміді **1**. При нагріванні **1** з іншим аміном (N,N-диметиламінопропіламін, *m*-піридилметиламін) у присутності поташу як основи та йодистого калію як каталізатора з виходом 53-88% отримують похідні **2**, що містять у положенні С-9 основну групу.



- (i) SOCl₂/ДМФ, 80°C, 3 год; (ii) H₂N(CH₂)_nNH₂ (1.1 екв., n=2-6), Et₃N (2 екв.), ДХЕ, 65-70°C. 1-1.5 год; (iii) R-NH₂ (1.1 екв.), K₂CO₃, KI, толуол-ДМФ, 80°C, 1-2 год.

Сполуки **1** та **2** очищували хроматографією на силікагелі в системі хлороформ-метанол; у випадку **2** до елюента додавали 0.1-0.2% триетиламіну. Структуру й чистоту сполук підтверджено за допомогою ¹H-ЯМР та хромато-мас-спектрометрії (LC-MS).

Отримані структури можна розглядати як нову тетрациклічну систему, в складі якої міститься 11-17-членний макроцикл. Зараз досліджується біологічна активність цих 6 сполук. Крім цього, вони потенційно можуть бути хелаторами йонів металів.

1. S. Neidle. *J. Med. Chem.* 2016, V. 59, p. 5987-6011.
2. В.Г. Костіна, І.В. Алексєєва, Н.А. Лисенко, В.В. Негруцька, Я.Б. Кузів, І.Я. Дубей. *XXV Укр. конфер. з орг. та біоорг. хімії*. Луцьк, 16-20.09.2019, с. 215.

МЕДІАКОМПЕТЕНТНІСТЬ УЧИТЕЛЯ ХІМІЇ: ВИМОГИ СУЧАСНОСТІ

Оксана Бітлян

*Миколаївський економічний ліцей № 2 Миколаївської міської ради міста Миколаєва,
вул. Робоча, 2А, 54000 Миколаїв, Україна
e-mail: obitlyan@gmail.com*

Однією із загальних тенденцій світового розвитку є перехід до інформаційного суспільства. Більша частина інформації, яку отримують освітяни, надходить все менше з друкованих джерел, а все більше зі складних конструйованих візуальних образів, складних сукупностей звуків і численних медійних форматів. Так, Г. Онкович зауважує, що впровадження професійно орієнтованої медіаосвіти дозволить сформувати медіакомпетентність для підтримки належного рівня професійної майстерності вчителя. Медіакомпетентність трактується як уміння ефективно взаємодіяти з медіапростором, правильно розуміти, оцінювати інформацію, аналізувати, передавати її іншим, дотримуючись медіакультурних цінностей, уподобань і стандартів [3].

Підготовку вчителів до застосування мас-медіа у педагогічній діяльності вважаємо одним із важливих напрямів їхньої фахової підготовки. Вона повинна ґрунтуватися на спеціальних знаннях і вміннях, зміст яких пов'язаний з основними базовими поняттями медіадидактики (мас-медіа, медіазасоби, медіаосвіта, медіасередовище, медіаграмотність, медіакомпетентність особистості, медіакомпетентність педагога, методи і форми медіаосвіти, методика медіаосвіти) і бути зорієнтованою на показники готовності вчителя і учня до роботи з мас-медіа [2].

Особливістю формування медіакомпетентності педагога є його постійна взаємодія з різноманітними медіапродуктами, розвиток уміння критично їх аналізувати, вміло поєднувати й використовувати. Виділяють чотири групи компетентностей із медіаграмотності: розуміння медіа, використання медіа, комунікація за допомогою медіазасобів та вміння застосовувати медіа для досягнення поставленої мети.

Основою методики формування медіакомпетентності педагога є реалізація різних творчих завдань, які підвищують рівень засвоєння знань про сприйняття та аналіз медіатекстів, застосування їх у різних ситуаціях, розвиток вміння розробки медіа-текстів.

Сьогодні в Інтернеті можна знайти відео для майже будь-якого досліду, а його результати обговорити після демонстрації відео. Головне тут не тільки подивитися на яскраві хімічні перетворення, хоча й це важливо, а проаналізувати хід експерименту, пояснити побачені ефекти, зробити неформальний висновок із роботи. Гарний спосіб формування медіаграмотності — навчити шукати помилки в повідомленнях масмедіа, як-от газетних статтях, телевізійних передачах, рекламних роликах [1].

Медіакомпетентність як результат медіаграмотності сучасного педагога — важливий крок у забезпеченні результативності та ефективності освітнього процесу. Саме вона дає змогу зробити навчання безперервним, всеосяжним та актуальним.

1. О. Григорович Медіаграмотність на заняттях з хімії, Навчальне видання за редакцією Волошенко О., Іванов В. Київ : АУП, ЦВП, 2020. 53 с.
2. Т.В. Водоласька, Н.І. Курмишева, Т.А. Устименко, Інфомедійна грамотність: імплементація в освіті дорослих, Навч.-метод. посіб., Полтава: ПОППО ім. М. В. Остроградського, 2021. 108 с.
3. Г. Онкович Професійно-орієнтована медіаосвіта у вищій школі, Вища освіта України. Теоретичний та науково-методичний часопис, № 2(53), 2014. К.: Вид-во «Педагогічна преса». С. 80-87.

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ YbNi_2Si_2 МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ

Богдана Белан¹, Дорота Ковальська², Марія Дзевенко¹, Микола Маняко¹, Роман Гладішевський¹

¹ Кафедра неорганічної хімії,

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

² Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland
e-mail: bohdana.belan@lnu.edu.ua

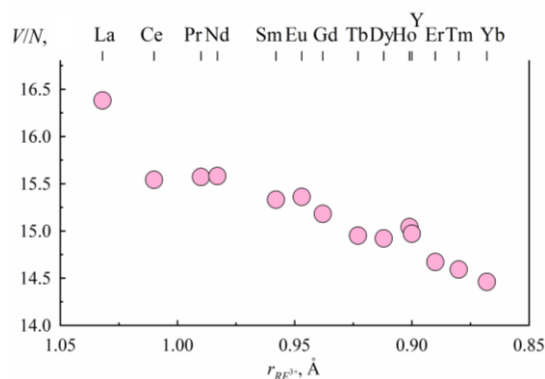
Відомо, що система Yb-Ni-Si досліджувалась на предмет утворення сполук. На ізоконцентраті 20 ат.% Yb існує тернарна сполука YbNi_2Si_2 з тетрагональною структурою типу CeGa_2Al_2 [1]. Кристалічну структуру цього силіциду раніше досліджено рентгенівським дифракційним методом порошку. Нами проведено уточнення кристалічної структури сполуки YbNi_2Si_2 методом монокристалу.

Кристал для дослідження екстраговано зі сплаву складу $\text{Yb}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{40}$, синтезованого шляхом сплавлення шихти з компактних металів високої чистоти в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал проводили впродовж двох тижнів за температури 400° С. Масив експериментальних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння Mo K α). Кристалічну структуру уточнено за допомогою програми SHELXL [2]. Хімічний склад вибраного кристала перевірено за допомогою EDX аналізу.

Сполука YbNi_2Si_2 : структурний тип CeGa_2Al_2 , $tI10$, $I4/mmm$, $a = 3,9036(2)$, $c = 9,4920(9)$ Å, координати та теплові параметри атомів: Yb 2a (0 0 0), $U_{\text{eq}} = 0,0109(3)$ Å²; Ni 4d (0 1/2 1/4), $U_{\text{eq}} = 0,0112(3)$ Å²; Si 4e (0 0 0,3759(2)), $U_{\text{eq}} = 0,0097(5)$ Å², $R = 0,0164$, $R_w = 0,0301$, 81 незалежний рефлекс.

Аналіз контактних відстаней між атомами Yb-Yb – 3,904(9), Yb-Ni – 3,0726(2), Yb-Si – 3,0011(9) та 3,568(2), Ni-Ni – 2,7603(1), Ni-Si – 2,289(1) та Si-Si – 2,356(5) Å показав, що відстані Si-Si є дещо меншими за суму металічних радіусів атомів ($r_{\text{Si}} = 1,32$ Å), однак більшими за суму ковалентних радіусів ($r_{\text{Si}} = 1,11$ Å). З огляду на ці результати можна стверджувати, що в досліджуваній сполуці у зв'язках між атомами силіцію суттєвою є ковалентна складова.

Сполуки зі структурою типу CeGa_2Al_2 утворюються також у споріднених системах з іншими рідкісноземельними металами. На рисунку наведено зміну параметра (V/N) (де V – об'єм елементарної комірки, N – кількість атомів в елементарній комірниці) в залежності від розміру іону RE^{3+} , згідно з Шенноном [3], для ряду ізоструктурних сполук $RENi_2Si_2$. Ця зміна узгоджується з ефектом лантаноїдного стиснення.



Залежність V/N від розміру іона рідкісноземельного металу $r_{RE^{3+}}$ сполук $RENi_2Si_2$.

- [1] P. Villars, K. Cenzual (eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. Materials Park: ASM International (OH), Release 2018/19.
- [2] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3-8.
- [3] R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr. A* 32 (1976) 751.

МОНОКРИСТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ β - Mn Богдана Белан¹, Дорота Ковальська², Микола Маняко¹

¹Кафедра неорганічної хімії,

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

²Інститут низьких температур та структурних досліджень
ім. В. Тшебятівські, Польська Академія Наук,
P. O. Box, 1410, 50-950 Wrocław, Poland
e-mail: mykolamanuko40@gmail.com

Система Y-Mn-Fe досліджена в області 0 – 0,333 ат. част. Y при 600° С [1]. У системі існують дві сполуки зі структурою типу ThMn₁₂ (YMn_{5,1}Fe_{6,9} та Y(Y_{0,025}Mn_{0,661}Fe_{0,314})₁₂). Методом порошку нами повністю визначено кристалічну структуру сполуки YMn_{5,88}Fe_{6,12} (СТ ThMn₁₂, $a = 8,495(1)$ $c = 4,7623(7)$ Å, $R_p = 0,0309$ $R_{wp} = 0,0396$ [2]. Продовжуючи дослідження цієї системи, ми намагалися отримати монокристали для повного вивчення структури фази Y(Y_{0,025}Mn_{0,661}Fe_{0,314})₁₂. Монокристали відібрані зі сплаву складу Y₁₀Mn_{61,02}Fe_{28,98}, отриманого сплавленням шихти з компактних металів (вміст основного компонента $\geq 99,89$ мас.%) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Зразок відпалювали в евакуйованій кварцевій ампулі при 800° С впродовж одного місяця.

Масив експериментальних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння Mo K α). Кристалічну структуру уточнено за допомогою програми SHELXL [3].

Результати експерименту показали, що ми отримали монокристали бета-модифікації мангану (β -Mn), для якої проведено достатньо прецизійне уточнення кристалічної структури: пр.гр. P4₁32 (№213), $a = 6,2960(10)$ Å, $Z = 20$, $\rho = 7,311$ г/см³, $R = 0,0108$ $R_w = 0,0237$ $R_p = 0,0309$ для 128 рефлексів.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі β -Mn

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}}, \text{Å}^2$
Mn1	12d	3/8	0.79744(5)	0.95256(5)	0.01092(17)
Mn2	8c	0.56358(5)	0.43642(5)	0.93642(5)	0.00598(17)

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі β -Mn

Атом	$U_{11}, \text{Å}^2$	$U_{22}, \text{Å}^2$	$U_{33}, \text{Å}^2$	$U_{12}, \text{Å}^2$	$U_{13}, \text{Å}^2$	$U_{23}, \text{Å}^2$
Mn1	0.0163(3)	0.00823(19)	0.00823(19)	0.00287(12)	0.00287(12)	0.00121(17)
Mn2	0.00598(17)	0.00598(17)	0.00598(17)	-0.00008(10)	0.00008(10)	-0.00008(10)

[1] О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский, Львов: Вища школа, 1985. 328 с.

[2] В. Belan, М. Demchyна, Col. Abst. XX Ukrainian conference on Inorganic Chemistry, Dnipro, LIRA. 2018. P 215

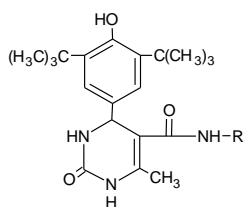
[3] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr. C 71 (2015) 3-8.

ФЕНІЛАМІДНІ ПОХІДНІ 3,4-ДИГІДРОПІРИМІДИН-2-ОНУ ЯК ІНГІБІТОРИ ВІЛЬНО-РАДИКАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ

Анастасія Варварюк, Олексій Гаврилоє, Олександр Лявинець

*Кафедра загальної хімії та хімічного матеріалознавства,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
e-mail: o.liavinets@chnu.edu.ua*

Похідні 3,4-дигідропіримідин-2-ону з екранованим фенольним угрупованням у 4-му положенні гетероциклу здатні виявляти досить високу антиоксидантну здатність, оскільки належать до біфункціональних інгібіторів. Одним інгібувальним центром є фенольний гідроксил, а іншим – сечовинний фрагмент. Проте обривати реакційні ланцюги може й амідне угруповання у 5-му положенні дигідропіримідинового циклу. Тому нами волюмометричним методом досліджені антиоксидантні властивості феніламідних похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону наступної будови:



R = H (**I**); C₆H₅ (**II**); 2-CF₃C₆H₄ (**III**); 4-ClC₆H₄ (**IV**)

Сполука **I** взята для порівняння.

Ініційоване окиснення кумену проводили за температури 343 К, ініціатор – азодізобутиронітрил. Концентрація антиоксидантів складала (6,25-37,5)·10⁻⁵ моль/л.

Результати досліджень наведені в таблиці.

Таблиця 1. Кінетичні параметри ініційованого окиснення кумену за наявності сполук **I-IV**. T=343 К, [АІБН] = 1·10⁻² моль/л

Сполука	Швидкість окиснення кумену		Ступінь інгібування β, %	$\frac{k_2 \cdot 10^4}{\sqrt{k_6}} \cdot \text{л}^{1/2}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$ (період індукції)	$\frac{k_2 \cdot 10^3}{\sqrt{k_6}} \cdot \text{л}^{1/2}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$ (розвинений процес)	Коефіцієнт інгібування f
	період індукції W·10 ⁷ моль/л·с	розвинений процес W·10 ⁵ моль/л·с				
-	-	2,30	-	-	5,70	-
I	13,30	2,30	94	3,40	5,70	1,6
II	7,40	2,20	97	1,90	5,60	2,0
III	5,60	1,80	98	1,40	4,50	2,0
IV	3,50	1,20	98	0,90	3,10	2,3

Як видно з таблиці, досліджені сполуки є досить потужними інгібіторами вільно-радикальних процесів. Для них характерні високі ступінь і коефіцієнт інгібування. Їхня антиоксидантна здатність зростає у ряду: **I** < **II** < **III** < **IV**, що зумовлено підвищенням термодинамічної стійкості проміжного амідного радикалу:



Отже, досліджені сполуки належать до трифункціональних інгібіторів. Третій інгібувальний центр – феніламідне угруповання дигідропіримідинового циклу.

АНТИБАКТЕРІАЛЬНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ ОРНІДАЗОЛУ З НАТИВНИМ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Фуртат І.М.^а, Гайдай А.Р.^а, Вакулюк П.В.^а, Козакевич Р.Б.^б, Дем'яненко Є.М.^б,
Лобанов В.В.^б, Тьортих В.А.^б, Голуб О.А.^а

^аНаціональний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Г. Сковороди, 2, 04070
Київ, Україна,

^бІнститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
e-mail: alina.gaidai@ukma.edu.ua

Одним із сучасних напрямів використання високодисперсного кремнезему у сучасній фармакології вважається його застосування як носія різноманітних лікарських препаратів. З одного боку, існує можливість змінювати розміри частинок, формувати розвинену питому поверхню, створювати активні центри для іммобілізації біологічно активних сполук, внаслідок чого отримувати препарати з високим вмістом останніх. З іншого – іммобілізація цих сполук може поліпшувати низку їхніх фізико-хімічних властивостей, підвищувати стабільність, знижувати токсичність, змінювати кінетику вивільнення активної речовини, тощо. Зважаючи на це, при створенні гібридних наноконструктивних систем, необхідно враховувати, що специфічні властивості модифікованих наноматеріалів можуть бути результатом їхньої взаємодії з активними сполуками, яка відбувається у поверхневому шарі. Тому, одним із методичних підходів покращення вказаних специфічних властивостей таких наноконструктивних систем є модифікування їхньої поверхні.

Для отримання наноконструктивних систем у роботі як носії використовували нативний кремнезем з площею поверхні 300 м²/г (А-300 «Силлард П») виробництва Калуського заводу МНТК «Хімія поверхні», амінований та метильований (30, 83 і 100 % -СН₃ груп на поверхні) кремнеземи. Наноконструктиви одержували методом імпрегнування нативної та функціоналізованих матриць розчином орнідазолу.

Зважаючи на можливість змін певних характеристик активної сполуки за умови поєднання з матрицею-носієм у роботі як модельний вивчали відомий лікарський препарат орнідазол, який традиційно застосовується у клінічній практиці як антипротозойний засіб. Він також активний щодо групи облигатних анаеробних грамнегативних і грампозитивних бактерій, зокрема родів *Bacteroides*, *Clostridium*, *Fusobacterium* та видів *Gardnerella vaginalis* і *Helicobacter pylori*. Відомості стосовно дії орнідазолу на факультативно анаеробні бактерії, зокрема види *Staphylococcus aureus* і *Escherichia coli*, у літературі відсутні. Антибактеріальну активність наноконструктивів, створених на основі нативного та функціоналізованих кремнеземів, визначали щодо штамів грампозитивних (*S. aureus* ATCC 25923) і грамнегативних (*E. coli* ATCC 25922) бактерій. Ефективність антибактеріальної дії досліджених зразків встановлювали відповідно до критеріїв, запропонованих Вуан.

У результаті дослідження з'ясовано, що наноконструктиви, створені на основі нативної і функціоналізованих кремнеземних матриць, виявляли антибактеріальну активність щодо обох досліджених штамів бактерій, оскільки за їхньої дії протягом 24 год життєздатність клітин пригнічувалась на ~90 % і більше. Найвищу бактерицидну активність мав наноконструктив з орнідазолом, створений на основі нативного кремнезему. За його дії на *S. aureus* кількість життєздатних клітин пригнічувалась на -1,32 lg КУО/мл, а у випадку *E. coli* – на -2,89 lg КУО/мл (тобто, на 99 %). Вплив наноконструктиву на основі амінованого композиру був менш ефективним й за активністю практично не відрізнявся щодо обох культур: кількість клітин *E. coli* та *S. aureus* зменшувалась на -0,83 і -0,86 lg КУО/мл, відповідно. Натомість найменш ефективним виявився наноконструктив на основі метильованого кремнезему. Зменшення кількості живих клітин *E. coli* та *S. aureus* було всього на 0,29 та 0,05 lg КУО/мл, відповідно.

МОДЕЛЮВАННЯ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ ТВІНІВ ПАРАФІНОМ
Ангеліна Вовк, Олена Стрельцова

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
 Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
 вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
 e-mail: A.and.a.vovk@gmail.com*

Поверхнево-активні речовини (ПАР) вважаються найпоширенішими органічними забруднювачами водойм і ґрунту. Через зростання виробництва і споживання ПАР, можливість їх потрапляння у природні води з побутовими та промисловими стічними водами збільшується. Одним з методів, який застосовують для очистки є адсорбція. Для використання цього методу потрібно вивчити рівновагу і механізми за яких проходить цей процес. З метою одержання кількісних характеристик адсорбції неіоногенних ПАР (Твінів) парафіном була зроблена спроба застосування до експериментально отриманих ізотерм адсорбції деяких відомих адсорбційних рівнянь: Ленгмюра $C_p/A = (1/(A_\infty \cdot \beta_L)) + C_p/A_\infty$, Фрейндліха $\ln A = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_p$ та Дубініна-Радушкевича $\ln A = \ln A_\infty - \varepsilon^2/E^2$. З використанням одержаних рівнянь ліній тренда було розраховано відповідні константи і знайдено концентраційні межі використання рівнянь для адсорбції досліджуваних ПАР (табл. 1). Усі моделі добре описують експериментальні ізотерми адсорбції з високими коефіцієнтами лінійної кореляції ($R^2 = 0,9866 - 0,9980$) і надають певну інформацію щодо механізму адсорбції Твінів парафіном.

Таблиця 1

Значення констант сорбційних рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича, які характеризують адсорбцію Твін-20, -40, -60, -80 парафіном.

Константи сорбційних рівнянь	Численні значення констант сорбційних рівнянь			
	Твін-20	Твін-40	Твін 60	Твін 80
Рівняння Ленгмюра				
$A_\infty \cdot 10^6$, моль·г ⁻¹	2.59	2.49	1	0.5
$K_L \cdot 10^{-6}$, дм ³ ·моль ⁻¹	1.56	1.32	0,36	0.62
Інтервал $C_p \cdot 10^5$, моль·дм ⁻³	0.02-0.25	0.04-0.25	0.09-0.3	0.15-0.37
Рівняння Фрейндліха				
$K_F \cdot 10^2$, моль ^{1-1/n} ·(дм ³) ^{1/n} ·г ⁻¹	1.62	0.93	2.57	0.018
n	2.94	3.05	2.72	4.78
Інтервал $C_p \cdot 10^5$, моль·дм ⁻³	0.04–0.25	0.07–0.25	0.09–0.26	0.15–0.37
Рівняння Дубініна-Радушкевича				
E, кДж·моль ⁻¹	9.02	9.09	7.54	6.68
$A_\infty 10^2$, моль·г ⁻¹	1.23	1.21	1.37	0.8
Інтервал $C_p \cdot 10^5$, моль·дм ⁻³	0.04-0.25	0.07-0.25	0.09-0.26	0.15-0.37

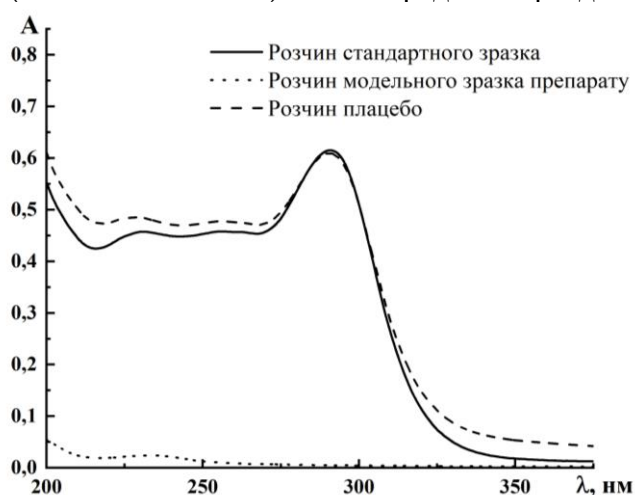
ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕФТІОФУРУ ГІДРОХЛОРИДУ У СУСПЕНЗІЇ «ЦЕФТІОФУР-ВС» СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

М.В. Юркевич, М.Я. Смолінська, Г.Ю. Тесляр, Л.І. Котяш

Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79019 м. Львів
e-mail: boiko_maria@ukr.net

Цефтіофур – представник третьої генерації цефалоспоринових антибіотиків, характеризується широким спектром бактерицидної дії стосовно грампозитивних та грамнегативних бактерій, включаючи види, які продукують бета-лактамазу, а також окремих анаеробів. Широко використовується у ветеринарній фармації.

З літературних даних відомо, що для визначення цефтіофуру найбільш поширеним є метод ВЕРХ, а також спектрофотометричний з використанням дериватизуючих реагентів. Враховуючи економічну складову, виробникам часто вигідніше використовувати спектрофотометрію для своїх рутинних та контрольних аналізів, незважаючи на певні обмеження цього методу. А саме – часто нижча селективність визначення вмісту діючої речовини у присутності допоміжних речовин ветеринарних препаратів. Метою нашої роботи була валідація розробленої нами спектрофотометричної методики визначення цефтіофуру у суспензії «Цефтіофур-ВС» (ТЗОВ«Ветсинтез») без попереднього розділення компонентів.



Методика ґрунтується на здатності цефтіофуру поглинати світло в УФ-ділянці спектру при $\lambda = 291 \pm \text{нм}$. Розрахунок вмісту запропоновано здійснювати методом стандарту. В межах дослідження валідаційних характеристик було підбрано оптимальний розчинник, умови вилучення цефтіофуру з масляної основи, стабільність робочих розчинів. Обчислені значення повної прогнозованої непевності не перевищують максимально допустимої систематичної похибки результатів аналізу суспензії «Цефтіофур-ВС».

Рис. Електронний спектр світлопоглинання ЦГ

На спектрі розчину плацебо повністю відсутні усі максимуми світлопоглинання, характерні для цефтіофуру гідрохлориду. Відношення абсорбції розчину плацебо до абсорбції компенсаційного розчину незначуще порівняно з максимально допустимою систематичною похибкою результатів аналізу. Залежність зміни значень абсорбції модельних та випробовуваних розчинів суспензії «Цефтіофур-ВС» від часу зберігання є незначущою порівняно з максимально допустимою систематичною похибкою результатів аналізу. Визначені параметри лінійної залежності аналітичного сигналу від концентрації цефтіофуру гідрохлориду у модельних розведених розчинах суспензії «Цефтіофур-ВС» відповідають критеріям лінійності, прецизійності і правильності. Величина Δ_{intra} , обчислена при перевірці внутрішньолабораторної прецизійності не перевищує максимально допустиму непевність результатів аналізу. Відповідність усіх валідаційних показників фармакопейним критеріям прийнятності для допусків відхилення вмісту від номінального значення $V = \pm 10\%$ є підставою стверджувати, що розроблена методика є придатною для встановлення вмісту цефтіофуру гідрохлориду у досліджуваній суспензії.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE BINARY SILICIDE EuSi

**Bohdana Belan, Mariya Dzevenko, Volodymyr Pavlyuk,
Roman Gladyshevskii**

*Department of Inorganic Chemistry,
Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bohdana.belan@lnu.edu.ua*

The crystal structure of EuSi was studied in detail by X-ray single-crystal diffraction. The single crystal was selected from an arc-melted and annealed sample. X-ray diffraction was performed at room temperature on an Oxford Diffraction X'calibur Atlas four-circle diffractometer (MoK α radiation). The compound, for which the equiatomic composition EuSi was confirmed, crystallizes in the structure type TII: space group *Cmcm* (# 63), Pearson code *oS8*, $Z = 4$, $a = 4.6955(6)$, $b = 11.1528(13)$, $c = 3.9845(4)$ Å, $R1 = 0.0224$, $wR2 = 0.0338$ for 180 independent reflections: Eu $4c$ $1/2$ $0.14050(4)$ $1/4$ $U_{eq} = 0.01110(17)$ Å²; Si $4c$ $1/2$ $0.4348(2)$ $1/4$ $U_{eq} = 0.0102(5)$ Å². Most of the interatomic distances are in good agreement with the atomic radii: Si-Si 2.467(3), Eu-Si 3.1914(8) and 3.282(3), Eu-Eu 3.7135(9), 3.9303(7), and 3.9840(7) Å.

In order to evaluate the chemical bonding between the atoms in EuSi, electronic structure calculations were performed applying the tight-binding, linear muffin-tin orbital method in the atomic spheres approximation (TB-LMTO-ASA [1-4]), using the experimental crystallographic data determined above. Exchange and correlation were interpreted in the local density approximation [5]. Electron localization function (ELF) mapping, shown in Fig. 1a, was used for the visualization of the chemical bonding. Close to zero electron localization (blue regions) is observed around the Eu atoms, indicating that these atoms are positively polarized, while the electron localization function shows higher values around the Si atoms (ELF \sim 0.87 eV). Isosurfaces of the electron localization function around the atoms are shown in Fig. 1b. The presence of Si—Si covalent dumbbells is clearly seen. However, the dominant type of bonding in the compound is metallic, as evidenced by the density of states (DOS) at the Fermi level.

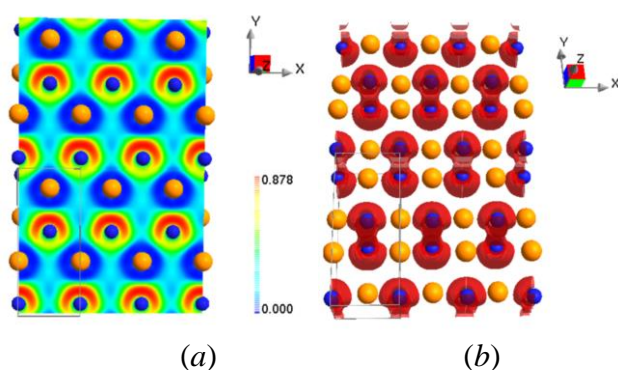


Fig. 1. Electron localization function (ELF) mapping (a), and isosurfaces of ELF around the atoms (b) in EuSi.

The crystal orbital Hamilton population (COHP) and integrated COHP (iCOHP) were calculated to obtain a quantitative evaluation of the bonding strength between the different atoms. From the COHP data, it can be concluded that the strongest interactions are between Si atoms, $-iCOHP = 1.904$ eV. On the contrary, the Eu-Si interaction is weak ($-iCOHP = 0.163$ eV). The significant bond strength between Si atoms confirms the presence of covalent interaction within the dumbbells.

- [1] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 3060–3083.
- [2] O.K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53(1984) 2571–2574.
- [3] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, In *Highlights of Condensed Matter Theory*, Bassani F., Fumi F., Tosi M. P., Eds. North-Holland: New York, 1985. pp. 59–176.
- [4] O.K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 5253–5269.
- [5] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C*, 5 (1972) 1629–1642.

ТОНКІ ПЛІВКИ ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІЙ ПІДКЛАДЦІ ЯК АДСОРБЕНТИ ІОНІВ Cr(VI)

Юлія Стеців, Ірина Журавецька, Михайло Яцишин,
Анатолій Зелінський, Олександр Решетняк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua*

Поліетилентерефталат (ПЕТ) найпоширеніший неелектропровідний полімер, а поліанілін (ПАН) найпоширеніший електропровідний полімер [1]. Поєднання ПЕТ та ПАН приготуванням композитів із розплаву, пряжі, порошку чи плівок призводить до утворення цікавих за фізико-хімічними властивостями композитних матеріалів. Цікавим є використання плівок ПЕТ для формування на них плівок ПАН (ПЕТ/ПАН), що призводить до утворення механічно міцного, гнучкого та електропровідного матеріалу [1]. Завдяки наявності амінних ($-NH-$) та імінних ($=N-$) функціональних груп у макромолекулярному ланцюзі, ПАН може ефективно поглинати іони хрому. Який, як відомо є одним з високотоксичних і канцерогенних забруднювачів природних вод. Найпоширенішими різновидами іонів хрому є Cr(VI) та Cr(III).

Нашою метою було дослідити процес поглинання іонів хрому плівками ПАН, осадженими на гнучкі плівки ПЕТ.

Плівки ПАН на ПЕТ субстратах (ПЕТ/ПАН) отримували за методикою [1]. Отримані плівкові зразки ПЕТ/ПАН використовували для досліджень.

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах за температури 20 ± 1 °C. Спочатку записували електронні спектри плівки ПЕТ/ПАН стосовно плівки ПЕТ у воді і окремо розчини Cr(VI) з концентраціями 10, 20, 30 і 40 мг/л в межах 350–900 нм. Для адсорбційних досліджень плівку ПЕТ/ПАН поміщали у розчин відповідної концентрації Cr(VI) і записували електронні спектри впродовж певного проміжку часу. Вимірювання проводили у кварцовій кюветі товщиною 2 мм. Концентрацію Cr(VI) в розчині визначали за градувальною кривою, побудованою за піком при 350 нм.

Для адсорбційних досліджень використовували спектрофотометр Cadas 100, а для визначення загального вмісту хрому у фільтратах та сухих плівках після адсорбції – рентгенофлуорисцентний аналізатор ElvaX Pro.

Обговорено адсорбційну здатність плівок ПАН на ПЕТ підкладках, визначено вміст хрому у плівках. Дослідження адсорбції плівками ПАН показало, що Cr(VI) активно адсорбується на поверхні ПАН і частково проникає в товщу плівки, відновлюючись при цьому до Cr(III). ПАН окиснюється до перніграніліну, що підтверджує зміна форми спектра та забарвлення плівки ПАН.

1. Stetsiv Y.A., Yatsyshyn M.M., Nykurchuk D. [et al.]. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate // Pol. Bull. 2020.

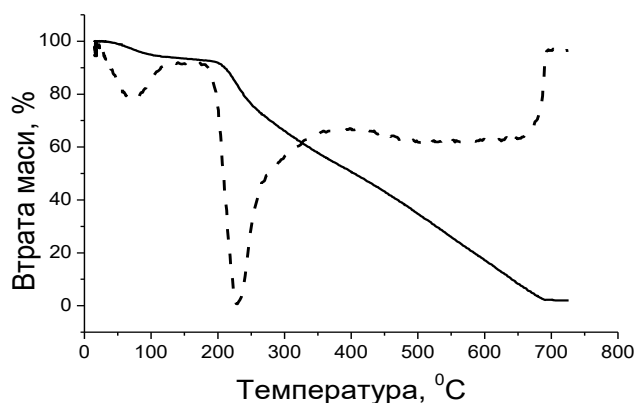
ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ДЕСТРУКЦІЇ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

**Степан Блищак¹, Олег Верещагін², Михайло Яцишин¹,
Ірина Марчук¹, Олександр Решетняк¹**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: stepanblischak@gmail.com*

Впродовж останніх декількох десятиліть, електропровідні полімери (ЕПП) є об'єктами активних досліджень. Однак через ряд суттєвих недоліків ЕПП, як наприклад низька технологічність їх часто поєднують з іншими полімерами, зокрема і природного походження. Поліаналін (ПАН) – важливий представник нового класу ЕПП. Важливим природним полімером, який успішно використовують для матриць-носіїв поліаніліну, є целюлоза (Цел). Важливою характеристикою композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) є їхня термічна стабільність. В основі всіх методів термічного аналізу є спостереження за зміною маси досліджуваного зразка (ТГ-криві) та їхніми диференціальними кривими (ДТГ-криві) і визначення його характеристик в умовах програмованої зміни температури.

Досліджуючи фізико-хімічні властивості ПАН та композитів на його основі в багатьох працях наводять тільки результати дослідження їхньої термічної стабільності. Дослідження кінетики та визначення кінетичних параметрів термічної деструкції, яка є багатостадійним процесом (рис. 1) є складним завданням. Розроблено велику кількість методів визначення кінетичних параметрів термічної деструкції за даними термогравіметричного аналізу.



Одержані ТГ-криві, а саме другу і третю стадії, для композитів целюлоза/поліанілін проаналізовано та визначено активаційні параметри цих двох основних стадій процесу термічного розкладу.

Рис. – ТГ- та ДТГ-криві зразка композиту
Цел/ПАН-ФК

Розраховані значення енергії активації становили $68,7 \pm 2,5$ кДж/моль та $76,7 \pm 1,5$ кДж/моль для температурних діапазонів $160\text{--}400^\circ\text{C}$ та $400\text{--}800^\circ\text{C}$ відповідно. Одержані значення порівняли з кінетичними параметрами розкладу зразків чистих ПАН-органічна кислота та целюлози.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕЗИЛЬНИХ ПОХІДНИХ ДІЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ 5-(ГІДРОКСИАЛКІЛАМІНО)-1,3-ОКСАЗОЛ-4-ФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ

Бруснаков М.Ю.², Шишацька Ю.О.^{1,2}, Головченко О.В.², Хиля О.В.¹, Броварець В.С.²

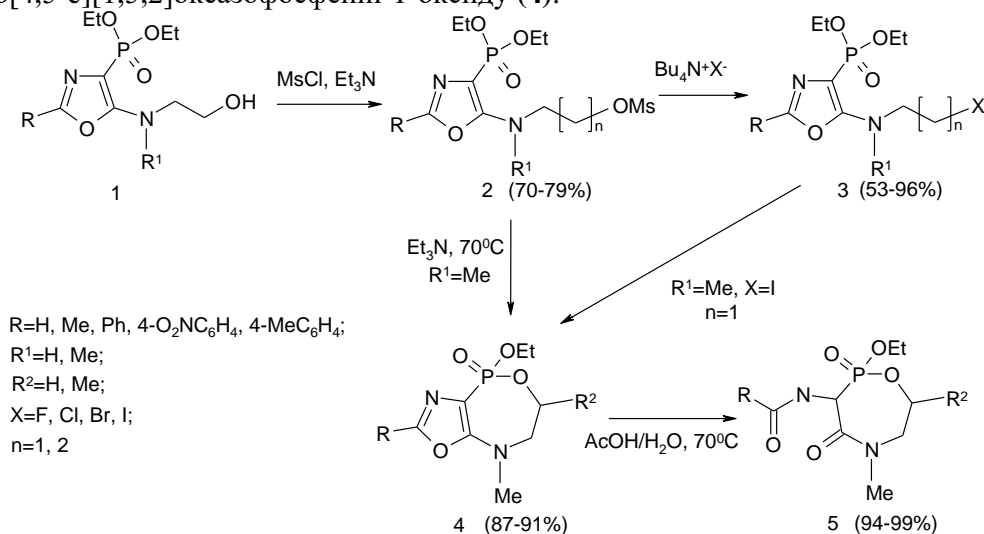
¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12а,

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,
02094, Київ-94, Мурманська 1,
e-mail: brovarets@bpci.kiev.ua, shyshatska.yulia15@gmail.com

4-Фосфорильовані 5-аміно-1,3-оксазоли та їх похідні представляють значний інтерес як біологічно активні речовини. Вони проявляють виражену противірусну, судинорозширюючу та протиракову активності. З метою подальшого пошуку серед такого типу сполук нових перспективних біологічно активних речовин широкого спектру дії актуальним завданням є розробка зручних препаративних методів синтезу похідних 5-аміно-1,3-оксазолів, дослідження їх властивостей та вивчення механізмів їх утворення.

Раніше було знайдено, що взаємодія диетилових естерів 1-ациламіно-2,2-дихлороетенілфосфонових кислот [1,2] з аміноалканами приводить до утворення 4-фосфорильованих похідних 1,3-оксазолу, які містять в положенні 5 залишки фармакофорних аміноспиртів. Крім того, такі сполуки можуть легко розщеплюватися під дією кислотних агентів з утворенням фосфорильованих структур пептидної природи [3].

В даній роботі, нами знайдено, що при обробці оксазолів (**1**) метансульфохлоридом в основному середовищі з високими виходами утворюються сульфонати (**2**). Взаємодія сполук (**2**) з тетрабутиламоній галогенідами приводить до заміни мезильної групи на атом галогену. При цьому утворюються не відомі раніше похідні 4-фосфорильованих 5-(галогеноалкіламіно)-1,3-оксазолів (**3**). При нагріванні сполук (**4**) в ацетонітрилі у присутності триетиламіну утворюються похідні нової гетероциклічної системи оксазоло[4,5-с][1,5,2]оксазофосфепін-1-оксиду (**5**).



Сполуки (**4**) за звичайних умов є стабільними твердими речовинами, але при нагріванні їх у 70% оцтовій кислоті відбувається розщеплення 1,3-оксазольного кільця з утворенням похідних 1,5,2-фосфепан-2-оксиду (**5**). Будова всіх сполук добре узгоджується з даними елементного аналізу, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопії та мас-спектрометрії.

[1] Abdurahmanova E.R., Golovchenko A.V., Brovarets V.S. Russ. J. Gen. Chem. 2016. 86. P. 1206-1208.

[2] Abdurahmanova E.R., Lukashuk E.I., Golovchenko A.V. Russ. J. Gen. Chem. 2017. 87. P. 244-251.

[3] Golovchenko O.V., Abdurakhmanova E.R., Brusnakov M.Y., Vladimirov S.O., Shyshatska Y.O., Khilya O.V., Volovenko Y.M., Brovarets V.S. Cur. Chem. Lett. 2020. 9. P. 131-142.

Aksimentyeva O.	Φ4	Kalafat K.	32
Baran N.	Y32	Kalychak Ya.	H36
Barantsova A.	348	Kanak A.	MH4
Belan B.	396	Kanak L.	MH4
Berezhnyy B.	Y32	Karakurkchi H.	MH5
Berezovets V.	MH6	Khavunko O.	334
Bessarabov V.	31	Kolodiaznyi O.	341, 342
Blagodir A.	Д1	Kołodzyńska D.	Y15, H5
Borysko P.	372	Kolosov M.	Y28
Brovarets V.	368, 371, 372	Komarov I.	Y7
Bus'ko N.	348	Kopach O.	MH4
Chernii S.	H2, 37	Kravchenko A.	Y7
Chernii V.	H2	Kravchenko I.	Y23
Chernykh V.	O24	Kravchenko O.	Y7
Cieselski W.	H17	Kubisiak P.	Y21
Dmytriv G.	H17	Kushnirchuk M.	Y32
Drizhd V.	31, 32	Kytsya A.	MH6
Dubenska Lid.	Φ4	Laskowski Ł.	Y5
Dubenska Lil.	A12	Lega D.	O24, O25
Dudek S.	Y15, H5	Lesyk R.	O23, O29
Dudenko D.	372	Levashov D.	Y4
Dzevenko M.	396	Losytskyy M.	H2
Eilmes A.	Y21	Mandzii T.	A10
Falchenko Z.	348	Melnyk K.	A10
Fedorchuk A.	Y1, Y5	Milyukin M.	376, 377
Fochuk P.	MH1, MH4	Moroz Y.	372
Ganzyuk A.	Д1	Mys'kiv M.	Y1
Gerashchenko I.	Y7	Nesterkina M.	Y23
Gladyshevskii R.	396	Opeida I.	334
Gorban M.	377	Pavlyuk N.	H17
Gorski A.	H2	Pavlyuk V.	H17, 396
Goryachiy V.	Y4	Pekhnyo V.	H2
Griniukova A.	372	Pil'o S.	371
Grishchenko V.	348	Pilyo S.	368
Grytsenko O.	Y32	Plotycya S.	A3
Gudzenko N.	348	Pöttgen R.	H36
Gulay N.	H36	Prysiazhnuk D.V.	341, 342
Guzenko N.	Y7	Pylypko V.	MH1
Gzella A.	O23, O24, O25, O29	Pyrih A.	O23, O29
Horbenko Y.	Φ4	Romaka L.	H11
Hrynda Y.	334	Romaka V.	H11
Huzhva I.	Y28	Romaniv I.	H11
Indykov S.	MH5	Rydchuk M.	A3
Ivakh S.	A12	Sakhnenko M.	MH5
Jaskolski M.	O23, O29	Savych O.	372
Kachaeva M.	368, 371	Severin O.	371
		Shemchuk Leon.	Y4, O24, O25

Shemchuk Lud.	У4	Барабаш О.	О11
Sheparovych R.	334	Баран М.	О2
Shologon V.	32	Баранцова А.	О12, 330
Shtanova L.	У7	Барсуков В.	319
Shvets E.	У28	Барчій І.	П3
Skrynnyk M.	376	Бахалова Є.	О20
Slyvka Y.	У1	Белан Б.	390, 391
Stadnyk Y.	Н11	Беллагра Х.	359
Starukhin A.	Н2	Бельтюкова С.	326
Suberlyak O.	У32	Бессарабов В.	385, 386
Suprun W.	334	Беньковська Т.	355, 356
Syniugin A.	37	Бичко І.	У12
Syniugina A.	37	Біла Є.	366, 367
Taran N.	31	Білецька І.	О8
Tretyakova I.	Н2	Бітлян О.	389
Tsymbaliuk K.	А10	Блищак О.	У16
Tsymbalyuk O.	У7	Блищак С.	398
Vakhitova L.	31, 32	Бойчишин Л.	У30
Vashchenko A.	У28	Бойчук Б.	379
Velihina Ye.	368, 371	Бондар К.	383
Wieczorek-Dziurla E.	О24, О25	Бондаренко С.	О7, О14
Wróbel P.	У21	Бондарук А.	35, 36
Yanchuk P.	У7	Бордун К.	384
Yanovych D.	А3	Борисюк К.	У20
Yarmoluk S.	37	Борук О.	365
Yartys V.	МН6	Борук С.	364, 365
Zasadna Z.	А3	Братичак М.	33
Zavaliy I.	МН6	Броварець В.	У14, 370, 373, 374, 375, 378, 399
Абакумов О.	У12	Бруснаков М.	399
Абрамова Н.	356	Будішевська О.	У34
Аксельруд Лев	Н23, Н27, Н30	Бужанська М.	310
Аксіментьева О.	Ф1	Бусько Наталія	О12, 330
Аксьонова М.	О18	Бутенко С.	О18, О19
Алексеева І.	388	Бучко О.	Н6
Андріашвілі В.	У17	Бушевський Б.	У27
Андрусевич Я.	378	Вакулюк П.	393
Антонович В.	У2	Вакулюк Ю.	О20
Арабаджи М.	358	Варварюк А.	392
Арсенюк І.	Н12	Варгалюк В.	У18
Афанасенко Е.	У29	Василечко В.	У27
Баб'юк Ю.	У3	Ведута В.	347
Бабіжецький В.	339, 353	Велимчаниця І.	36
Базель Я.	У11	Величко О.	338
Базиліак Л.	МН2	Верещагін О.	У13, 398
Баламут Н.	344	Винницька Р.	329
Балашова І.	МН2	Вишневський О.	35, 36
Балог І.	382	Влад Х.	У13
		Вовк Анг.	394
		Вовк Анд.	О31, 349, 350

Водзінський С.	355	Демчук З.	У34
Волкова Л.	312, 333	Демчук І.	О1
Володимир Б.	351	Десенко С.	П2
Волощук І.	378	Дзевенко М.	У36, 390
Вольчак Г.	324, 325	Дзіняк Б.	362
Воронов С.	У34	Дзязько Ю.	328
Гаврилоє О.	392	Дідух І.	У26
Гавронська М.	351	Длубовський Р.	356
Гайдай А.	393	Дмитрів Г.	Н33, Н34
Галятовський Б.	Н3	Дога П.	324, 325
Герцик О.	У6	Домінюк Н.	Н4
Гзеля А.	О1	Домніч Б.	У34
Гладишевський Р.	Н24, Н25, Н26, Н27, Н28, Н29, Н30, Н31, Н35, 390	Дорогожинська Г.	331
Гладка М.	339	Дорощук В.	352
Гладков Є.	О16, О17	Доскалюк Н.	У3
Говор І.	Ф3	Дронько Л.	О13
Годунко А.	337	Дубей І.	388
Голіченко О.	39, 338	Дубенська Л.	У16, А1
Головченко О.	399	Дуванова Е.	Н13
Голота С.	О1, 320	Думанчук Н.	У31
Голуб О.	393	Дутка В.	Ф5, Ф6
Горак Ю.	О21, О22	Душна О.	А1
Гордєєва І.	У22	Дьяконенко В.	Н6
Горешнік Є.	О9, Н15, Н16	Еннан А.	355, 356
Горинь А.	Н8, Н10, Н20	Євдокименко В.	О2
Горохівська Н.	387	Єгорова А.	У2
Горяча М.	Н3, Н7	Єрмоленко І.	387
Готинчан А.	У3	Єрьомін О.	324
Гранчак В.	331	Єфімова І.	335
Григоренко О.	У17, 373	Єфімова Н.	327
Грищенко В.	О12, 330	Жак Ольга	У9, У24
Гудзенко Н.	О12, 330	Желавський О.	О5
Гузенко О.	А4, А6	Жерш С.	У17
Гула Т.	У6	Жишкович О.	П1
Гулай Л.	360	Жолобак Н.	О7
Гусак Ю.	39	Жуковецька О.	А4
Гуца Т.	О31	Журавецька І.	397
Гражулевічус Ю.	О19	Заверач Є.	Т1
Давискиба П.	330	Зайцева К.	Н33
Давискуб Д.	332	Заремба В.	Н3, Н4, Н7
Данкевич Р.	Н28	Заремба Н.	Н7
Дашинич О.	У9	Заремба О.	Н26, Н32
Деленко Т.	Н29	Захаренко Ю.	356
Дем'яненко Є.	393	Захарова Ю.	А4
Демидов О.	О16	Звягін Є.	О5
Демидчук Б.	375	Зелінська О.	П1, Н34
Демченко П.	Н21, Н32, Ф7	Зелінський А.	У31, Н23, Н34, 397
Демчук А.	А6	Зель Л.	331

Земке В.	33	Коломієць О.	О3
Зінченко В.	324, 325	Коломойцев О.	У25
Зінько Л.	Н25	Колосова О.	О15, Ф3
Зозуля Г.	Ф8	Комихов С.	О1
Зубака О.	П4	Компанець М.	У22
Зюбанова С.	345	Кондратюк К.	О6, О8, О14
Іваніцька В.	МН3	Коник М.	Н9
Іванова І.	328	Коноваленко А.	374
Іванушко А.	Н21	Кордан В.	П1, Н18, Н22, Н32, Н34
Ілюшенко Р.	327	Кордиш О.	Н13
Індиков С.	387	Коремян П.	Т2
Іщенко В.	336	Коркуна О.	У19
Іщенко М.	336	Корнідал І.	352
Іщенко О.	337	Корогодська А.	332
Казаков О.	О20	Коротошин Б.	Н27
Калин Т.	316	Косів Р.	О26
Кальмук В.	О18	Костів О.	У19
Кальченко В.	349	Костіна В.	388
Каменських Д.	О2	Котик О.	Н26
Кануннікова Н.	344	Котляр В.	У25
Капітанов І.	311	Котляревська Т.	340
Каричорт О.	У9, У24	Котур Б.	339, 353
Карп'як В.	314	Котяш Л.	395
Карпенко О.	МН2	Кохан О.	П4
Карпічев Є.	311	Коцюбчик Р.	35
Катрук Д.	346	Кочетова Я.	О12
Качмарик В.	Ф5	Кочубей-Литвиненко О.	336
Кашковський В.	О2	Красінський В.	343
Квітковська Н.	336	Краснопьорова А.	327
Керуцкієнє Р.	О19	Кремса С.	Д2
Кисіль Х.	346	Кузьміна Г.	385, 386
Киця А.	МН2	Кулатова А.	357
Кінжибало В.	О22	Кулик О.	Ф3
Кіосе Т.	Н19	Кулинич А.	351
Кір'янчук В.	У34	Куліш Б.	346
Кірюшкіна Г.	355	Кунтий О.	Ф8, Ф9
Кічура Д.	362, 363	Кут Д.	382
Клизуб П.	Н8	Кут М.	О30, 382
Ключівська О.	О10	Кучеренко А.	323
Ключко С.	378	Кучеренко В.	38
Кобаса І.	381	Кушка І.	О18
Кобзар О.	349, 350, 369	Кушнірчук О.	Н20
Кобзев Д.	Ф3	Кущ О.	У22
Ковалишин Я.	Ф2, 310	Лаба Є.-О.	О22
Ковальська Д.	390, 391	Ладан О.	386
Ковальський Я.	Ф5, Ф6	Лапа А.	Ф8
Ковбуз М.	У6	Левицький В.	346, 353
Косва Х.	358	Лендел В.	О30, 382
Козакевич Р.	393	Лесик Р.	У8, О1, 320, 329
		Лесюк О.	314

Левшов С.	A11	Міліянчук Х.	H31
Лисенко Н.	388	Мільович С.	D2
Лисяк Ві.	MH2	Мних Р.	Ф8
Литвин Р.	O18, O19, O21, O22	Моравський В.	323
Лівенцова О.	326	Мороз І.	35 36
Лісовий В.	385	Мороз М.	Ф7
Лобанов В.	393	Москаленко Т.	A9
Логвінков С.	332	Москвіна В.	373
Лозинський А.	329	Мотовильський В.	O21
Луба А.	H16	Мотовильський О.	O21
Лявинець О.	392	Мруг Г.	O13, O14
Ляшок І.	337	Мураховський Н.	361
Мага І.	A7	Мурликіна М.	O3
Магунов І.	325	Муць І.	H4
Мазур А.	У35	Муць Н.	H27
Мазур М.	O5	Мякуш О.	353
Макєєва І.	319	Назар А.	H19
Макогон В.	У33	Насєдкін Є.	383
Максимович І.	O21	Ненастіна Т.	345
Малець Є.	373	Нестерівська С.	У33
Малецька Ю.	У36	Нечесний Я.	MH3
Манвелян А.	O16	Нитка В.	H18
Манько Н.	O10	Ничипорук Г.	H3, H4, H7, H25
Маняко М.	390, 391	Нікітчук О.	323
Мар А.	H34	Обушак М.	
Марискевич Д.	H30	У10, O9, O10, O18, O19, O21, O22, O27	
Марійчак О.	У20	Овчаренко А.	39
Мартинюк Г.	Ф1	Окрепка Г.	У3
Мартяк Р.	O27	Олексеюк І.	360
Марцинко О.	У29, H6, 315	Омельян Т.	373
Марчишин М.	A2	Онисько М.	O30, 382
Марчук І.	398	Онїпко О.	O17
Марчук О.	34, 35, 36	Опейда Й.	У22, 335
Масюк А.	346	Опейда Л.	312, 333
Матвєєва Н.	386	Осадчий Л.	355
Матвієва О.	357	Осокін Є.	У18
Матїйчук В.	O10	Остап'юк М.	O11
Мацелко О.	H25	Остап'юк Ю.	O11
Мельник Д.	316	Остапович Б.	Ф2, 310
Мельник К.	У2, A9, A11	Остапчук Є.	373
Мельник О.	316	Павловська Т.	O3
Мержиєвський Д.	У14	Павлюк В.	П1, H18, H22, H34, 322
Микула М.	O31	Павлюк Олексан.	O2
Миськів М.	H1, H14, H15, H16	Павлюк Олексій	H15, H16
Михайличенко С.	O30	Пальчик О.	328
Михайлюк П.	370	Панасюк Д.	313
Михальченко О.	375	Пандяк Н.	У6, У13
Мишко А.	O14	Паньків М.	343
Мишко Н.	O13	Пастернак О.	312
Мідяна Г.	Ф6		

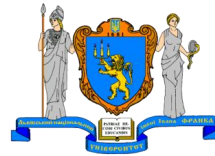
Пашкевич В.	Н8	Сейфулліна І.	У29, Н6, 315
Пашенко І.	386	Селезень А.	360
Перевізник О.	Ф7	Сема О.	381
Переш Є.	П4	Семененко О.	О3
Перлова О.	328	Семенців Г.	О1
Перун Р.	Н7	Семусьо Н.	Н24
Перцович В.	У3	Сидоренко І.	320
Петрова О.	314	Сидорко М.	У31
Пиптюк О.	У3	Силенко О.	349
Піскач Л.	359, 360	Синенко В.	369
Піткович Х.	О18	Сиротчук О.	У26
Плаван В.	385	Сиса Л.	379
Плотнікова К.	У16	Сисюк В.	331
Плюта К.	А5	Січевич О.	Н23
Пляцко Ю.	Н24	Скаленко Є.	370
Повідайчик М.	О30	Сливка Ю.	Н1, Н14, Н15, О9
Погодін А.	П4	Смирнова О.	335
Погребова І.	МН7	Смітюх О.	34
Покиньброда Т.	МН2	Смолінська М.	395
Полонський В.	У18	Снігур Д.	А4, А5, А6, 357, 358
Полюжин Л.	О26	Сніжко А.	О17
Попадинець О.	У3	Снурнікова О.	У2, А8, А9
Поповська О.	У20	Созанський М.	Ф9
Попруга Ю.	Н19	Солдаткіна Л.	361
Походило Н.	У10, О9, О10, О19	Соловійов В.	О21
Проскуріна В.	345	Соронович І.	О1
Пукас С.	Н24, Н35	Спринський М.	У27
Пьоттген Р.	Н4	Стадник Ю.	Н8, Н9, Н10
Радіо С.	У20, Н13	Станіцька М.	О19
Радченко О.	О4	Стельмахович Б.	Н12
Ракитська Т.	Н19, 384	Стерчо І.	П4, Д2
Рахлицька О.	357	Стеців Ю.	397
Решетняк О.	У13, У33, Ф7, 397, 398	Стецьків А.	322
Ридчук П.	А2, 351	Стецьків І.	Н22
Рисіч А.	Н13	Стечинська Е.	У27
Розанцев Г.	У20, Н13	Стойка Р.	О10
Рокоманюк М.	Н10	Стоянова В.	О17
Ромака Віт.	Н8, Н9	Стоянова І.	325
Ромака Вол.	Н10	Стрельцова О.	394
Ромака Л.	Н8, Н9, Н10	Стрижак П.	У12
Роман О.	329	Суберляк О.	343
Рошаль О.	О16, О17, 317, 340	Субтельний Р.	362, 363
Саберова В.	38	Суріна М.	336
Саїк Н.	А2	Сухацький Ю.	Ф9
Санін Е.	О3	Сухіна Д.	366
Сауляк В.	384	Тамаркіна Ю.	38
Сахненко М.	345	Тараненкова В.	Т2
Сахно Я.	О4	Тарасенко Д.	У25
Сачко А.	У3, 383	Тарасюк І.	П1, Н18, Н22
СВОЯКОВ Р.	О15	Татарець А.	О15, Ф3

Твердохліб Н.	06	Чебанов В.	П2, 03, 04, 05
Теслюк О.	326	Чеботарьов О.	А4, А5, А6, 357
Тесляр Г.	395	Чекайло М.	343
Тимошенко І.	Т2	Черенок С.	349
Тимошук О.	У11	Черниш О.	319
Ткаченко Т.	02	Чівірева Н.	325
Ткачук А.	35, 36	Чопик Н.	33
Токайчук Я.	Н27, Н28, Н29, Н30	Чорна Н.	Н34
Толмачов А.	У17	Чудак Д.	354
Томашик В.	313	Чумак А.	340
Томашик З.	313	Шабанова Г.	332
Трач К.	367	Шабликін О.	У14, 374
Трипольський А.	У12	Шабликіна О.	374
Труба А.	384	Шаповалов С.	317, 318
Тупичак М.	У10	Швед О.	020
Тьортих В.	393	Шворак А.	36
Угро Н.	331	Шевчук Л.	А2
Уколова М.	351	Шегедин М.	011
Фадєєв Є.	У2, А8	Шелудько Є.	02
Фальченко З.	330	Шендрик О.	У22
Федак Т.	П1	Шепіда М.	Ф9
Федина Л.	321	Шермолевич Ю.	030
Федина М.	321	Шийка О.	09
Федишин О.	У11	Шишацька Ю.	399
Федорчук А.	П4, 321	Шишкіна С.	Н6
Федоряк М.	365	Шкумбатюк Х.	А2
Федько А.	Н1	Шляпкіна Ю.	354
Федько Н.	347	Шпирка З.	Н20, Н21
Фінюк Н.	010	Штеменко О.	39, 338
Фочук П.	МН3	Штефан В.	344
Фрасинюк М.	07, 08, 013	Штомпель О.	378
Фурманець І.	380	Шульга Ю.	349, 350, 369
Фурманець М.	380	Шумейко О.	311
Фуртат І.	393	Щербакова Т.	357
Халавка Ю.	У3	Юзвенко В.	Т1
Хамар О.	Ф5	Юркевич М.	395
Харитоненко Г.	386	Юхно Г.	327
Хиля О.	399	Юшин І.	У8
Ходжаєва Р.	340	Ядлош О.	028
Хома Р.	355, 356	Янцевич К.	МН7
Хоменко В.	319	Янчак А.	Н14
Христич О.	332	Янчук О.	35, 36
Циганкова В.	378	Яцишин М.	У13 У31 У33 Ф2 397 398
Цимбалюк К.	У2, А8, А9, А11		
Цюпа І.	383		
Чайка В.	Н31		
Чайка М.	313		
Чебаненко О.	У29, Н6, 315		

НАШІ ПАРТНЕРИ ТА СПОНСОРИ:



Міністерство освіти і науки України



Львівський національний
університет імені Івана Франка



Наукове товариство імені Шевченка
Хімічна комісія



Громадська спілка “Центр
інновацій “Сходи в Майбутнє””



Благодійна організація “Літерарум купідус”