

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Хімічний факультет

**XIII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2021"
(ХКЧ'21)**

Тези доповідей

20–21 квітня 2021 року

Харків
2021

УДК 54 (063)
Х 46

Реєстраційне посвідчення у ДНУ «УкрІНТЕІ» МОН України (№ 836 від 14 грудня 2020 р.)

Затверджено до друку рішенням Вченої ради хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 6 від 16.04.2021 р.)

Тези доповідей представлені за теоретичними та практичними результатами наукових досліджень, виконаних студентами та аспірантами вищих навчальних закладів і науково-дослідницьких установ України.

Для науковців та студентів ВНЗ та НДІ України.

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

ISBN

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2021



ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

Науковий комітет конференції:

- Калугін О. М. – голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
- Колосов М.О. – заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
- Мчедлов-Петросян М. О. – завідувач кафедри фізичної хімії, доктор хімічних наук, професор
- В'юнник І. М. – завідувач кафедри неорганічної хімії, доктор хімічних наук, професор
- Юрченко О. І. – завідувач кафедри хімічної метрології, доктор хімічних наук, професор
- Дорошенко А. О. – завідувач кафедри органічної хімії, доктор хімічних наук, професор
- Коробов О.І. – завідувач кафедри хімічного матеріалознавства, доктор хімічних наук, професор
- Чебанов В.А. – завідувач кафедри прикладної хімії, доктор хімічних наук, професор

Організаційний комітет конференції:

- Калугін О. М. – голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
- Колосов М.О. – заступник голови, заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
- Леонова Н.О. – доцент кафедри хімічної метрології, кандидат хімічних наук
- Колесник Я.В. – доцент кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук
- Денисенко К.А. – голова СНТ хімічного факультету, студент 4 курсу
- Батрак А.С. – аспірант кафедри неорганічної хімії
- Філатов Я.І. – аспірант кафедри неорганічної хімії
- Марфунін М.О. – аспірант кафедри фізичної хімії
- Рябчунова А.В. – старший викладач кафедри неорганічної хімії
- Харченко Д.В. – студентка 6 курсу хімічного факультету

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

СЕКЦІЇ

Неорганічна хімія

| | |
|--|----|
| <i>Kyshkarova V. V., Melnyk I. V.</i> Characteristic and application of hybrid composites based on silica and polymers | 11 |
| <i>Бурківська І. В., Кусяк Н. В., Кусяк А. П.</i> Розмірні характеристики наночастинок Fe ₃ O ₄ | 13 |
| <i>Петренко Н. А., Давидова В., Панченко В. Г., Калугін О. М.</i> Асоціація з утворенням іонних трійників та електрична провідність розчину літій біс-(трифторометан-сульфоніл)іміду в диметоксиетані при температурах 278-318 К | 14 |
| <i>Петренко Н. А., Єрємко О. І., Панченко В. Г., Калугін О. М.</i> Асоціація з утворенням іонних трійників у розчинах літій біс-(оксалатоборату) в 1,2 диметоксиетані | 16 |
| <i>Зозуля В. О., Тереміленко К. В., Чорній В. П., Неділько С. Г., Слободяник М. С.</i> Синтез, будова та люмінесцентні властивості фосфатно-вольфраматних стекол активованих європієм(III) | 18 |
| <i>Марчук О. В., Смітюх О. В., Мирончук Г. Л.</i> Кристалічна структура монокристалів AGGAGE ₃ SE ₈ легованих Nd, Dy, Er і Lu | 20 |
| <i>Чудак Д., Шляпкіна Ю.</i> Катіон – радикальні солі ЕОТТ та ВРДТ з парамагнітними аніонами дихлор-дикарболідів феруму | 22 |
| <i>Чудінович О. В., Биков О. І.</i> Взаємодія оксидів Лантану, Ітрію та Європію при 1500 °С | 24 |
| <i>Шишкіна Ю. Д., В'юнник І. М., Булавін В. І.</i> Кінетична сольватація однозарядних іонів в гранично розбавлених N-метиламідних розчинах | 25 |

Аналітична хімія

| | |
|--|----|
| <i>Stechynska E., Vasylechko V., Sprynskyu M., Buszewski B.</i> Application of natural transcarpathian clinoptilolite of the removal neodymium from aqueous solution | 28 |
| <i>Зуй О. В., Мазна Ю. І.</i> Використання гетерополікіслот та їх йонних асоціатів з катіонними поверхнево-активними речовинами в гетерогенно-хемілюмінесцентному аналізі..... | 30 |
| <i>Кловак В. О., Лелюшок С. О., Куліченко С. А.</i> Комплекси Мо(VI)–бромпірогалоловий червоний для флюоресцентного та кольорометричного детектування катіонних ПАР | 32 |
| <i>Кабацкая П. И., Решетняк Е. А.</i> Кислотно-основные свойства индикаторов метилового желтого и метилового красного, иммобилизованных в отвержденном желатиновом геле..... | 33 |

| | |
|---|----|
| <i>Корнідал І. С., Дорощук В. О.</i> Міцелярно-екстракційне концентрування декскетопрофену та ібупрофену для ВЕРХ-УФ визначення при контролі чистоти фармацевтичного обладнання | 35 |
| <i>Корній А. А., Тананайко О. Ю., Лісняк В. В., Заливчий Д. В.</i> Планарний вугільний електрод, модифікований оксидом заліза та наночастинками вуглецю, для визначення дофаміну та парацетамолу в інфузіях та ін'єкціях | 36 |
| <i>Костів О. І., Коркуна О. Я., Орнат М. П.</i> Валідація спектрофотометричної методики визначення цефтріаксону за допомогою 8-оксихіноліну у порошку для приготування розчинів для ін'єкцій «цефтріаксон» | 38 |
| <i>Лісова М. Р., Юрченко О. І.</i> Вплив природи та концентрації ПАР на аналітичний сигнал при атомно-абсорбційному визначенні Цинку та Кадмію | 40 |
| <i>Мартьянов Д. Ю., Решетняк Е. А., Жолудов Ю. Т.</i> Электрохемилюминесцентные свойства сенсоров на основе плёнок Ленгмюра-Блоджетт.... | 42 |
| <i>Жилко В. В., Нехань Н. В.</i> Определение условий количественной экстракции катионного красителя пиронина G с высшими карбоновыми кислотами | 44 |
| <i>Орел В.</i> Визначення вмісту Меркурію у природних розсолах | 46 |
| <i>Умецкая И. В., Егорова А. В., Скрипинец Ю. В., Леоненко И. И., Войтюк О. Д.</i> Определение остаточных количеств фавипиравира на поверхностях фармацевтического оборудования методами ВЭЖХ, люминесценции и спектрофотометрии..... | 48 |
| <i>Шевченко І. Р., Юрченко О. І.</i> Підвищення чутливості атомно-абсорбційного визначення Нікелю та Кобальту шляхом використання поверхнево-активних речовин..... | 50 |

Органічна хімія

| | |
|---|----|
| <i>Dzeikala O., Prochoń M.</i> Биоконпозиты как альтернатива материалам для производства упаковки | 52 |
| <i>Бородкін Я. С., Шермолович Ю. Г.</i> Синтез похідних 1,4-оксатіїнів нових типів, з поліфлуоралкільними замісниками в положеннях 2 та 6 циклу. | 54 |
| <i>Гелеверя А. А., Коваленко С. Н.</i> Синтез новых производных 1,2,3-триазолобискумарина как потенциальных биологически активных веществ..... | 56 |
| <i>Грязнов Р. Г., Журба К.О.</i> Роль інгібіторів γ -глутамілтранспептидази-1 у подоланні розвитку хіміорезистентності до стандартної терапії..... | 57 |
| <i>Демидов О. О., Гладков Є. С., Рошаль О. Д.</i> Синтез та протолітичні перетворення в основному та електронно-збудженому станах похідних 3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону | 59 |
| <i>Дистанов В. Б., Мироненко Л. С., Дзєбань Т. В.</i> Металлокомплексы формазанов – биологически активные вещества | 61 |

| | |
|--|----|
| <i>Дикун О. М., Аніщенко В. М., Редько А. М., Рибаченко В. І.</i> Тозилювання госиполу в присутності триетиламіну і 4-метоксипіридин N-оксиду..... | 63 |
| <i>Жаворонкова С. В., Колос Н. М.</i> Єнамінні 1,3-циклогесандіонів, арилглюксали та барбітурові кислоти в синтезі тетрагідроіндолів | 65 |
| <i>Зиміна А. О., Шкумат А. П.</i> Хімічна модифікація полі(вініламіну)..... | 67 |
| <i>Ковтун А. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.</i> Синтез нових ксантенових барвників на основі конденсації Кньовенагеля хлорпохідних ксантену з СН-кислотами | 69 |
| <i>Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю., Балог І. М., Лендел В. Г.</i> Селенохлорування N-алкенільних похідних 2-тіо-2,3-дигідрокіназолін-4(1H)-онів | 71 |
| <i>Манвелян А. А., Гладков Є. С., Рошаль О. Д.</i> Синтез та дослідження комплексоутворення похідних 2-(3,4-добензілоксифеніл)-3,7-дигідрокси-4H-хромен-4-ону | 73 |
| <i>Мартимьянов Д. Р., Горобець Н. Ю.</i> Синтез резорцин-формальдегідних смол для селективної екстракції Цезію з водних розчинів..... | 75 |
| <i>Мормило П. В., Горобець М. Ю.</i> Шляхи перетворень циклогексанону в багатокомпонентній реакції з 3-аміно-1,2,4-триазолом та ароматичними альдегідами..... | 76 |
| <i>Павлова В. В., Задорожній П. В., Кисельов В. В., Харченко О. В.</i> Синтез нових похідних N-(5-морфоліно-2-(ариламіно)імідазо[2,1-b][1,3,4]тіадіазол-6-іл)карбоксамідів | 78 |
| <i>Парши М. О., Ютілова К. С., Швед О. М.</i> Синтез металокомплексу на основі селенового ліганду і його застосування для каталізу реакції ацетолізу епіхлоргідрину..... | 80 |
| <i>Повідайчик М. В., Онисько М. Ю., Михайличенко С. С., Шермолович Ю. Г., Лендел В. Г.</i> Синтез та бромовання N-алкенільних(алкінільних) амідів(тіоамідів) фторооцтової кислоти | 82 |
| <i>Свердліковська О. С., Черваков О. В.</i> Димерні іонні рідини іоненового типу ... | 84 |
| <i>Смичко Д. О., Буй О. Д., Вакула В. М.</i> Синтез та хімічні властивості тіокарбамоїл-2-піразолінів з потенційною біологічною активністю | 86 |
| <i>Ткач А. Р., Ютілова К. С., Швед О. М., Розанцев Г. М.</i> Каталіз ацетолізу епіхлоргідрину третинними амінами із варійованим стеричним фактором в присутності тетрагідрофурану | 88 |
| <i>Трибрат О. О., Єсипенко О. А., Шишкіна С. В., Русанов Е. Б., Кальченко В. І.</i> Пропілокси-добензоїлокси-калікс[4]арен як прекурсор для дизайну внутрішньохіральных каліксаренів..... | 90 |
| <i>Тростянка П. В., Володченко А. С., Коваленко С. М., Черножук Т. В., Калугін О. М.</i> Синтез та дослідження спектральних властивостей спряжених ансамблів гетероциклів з кумариновою ланкою | 92 |
| <i>Трощенко В. І., Нікішин О. О., Коваленко С. М.</i> Синтез 7-гідрокси-5-оксо-4,5-дигідротієно[3,2-b]піридин-6-карбонової кислоти та її похідних..... | 94 |

| | |
|---|----|
| <i>Храбатин Ю. А., Шупенюк В. І., Тарас Т. М., Лучкевич Є. Р., Сабадах О. П.</i> Дослідження реакційної здатності антрахінонових триазенів | 96 |
|---|----|

Фізична хімія

| | |
|--|-----|
| <i>Gurova Y. O., Khodzhaieva R. S., Doroshenko A. O., Roshal A. D., Kurychenko A. V.</i> Fluorescence sensing of alkaline earth metal ions with ortho-POPOP dye in acetonitrile: spectroscopic and DFT study | 98 |
| <i>Haidar V. I., Laguta A. N., Kovalenko S. M., Bunyatyan N. D.</i> Interaction of water-organic dispersions of single-walled oxidized carbon nanotubes with inorganic and organic electrolytes | 99 |
| <i>Kononenko I. V., Cheranovskii V. O.</i> Low-energy states of non-carbon nanotubes on the base of transition metal complexes | 101 |
| <i>Ostrovskiy K. I., Moskaieva O. G.</i> Transmittance of the electronic effects in the fluorescein molecule: nitro group in the phthalic acid residue | 103 |
| <i>Strashenko V. K., Baklan D. V., Yevpak V. V., Myronyuk O. V.</i> Destruction of polyethylene film under the action of UV radiation with the formation of microplastic..... | 105 |
| <i>Абдуллаева Н. М.</i> Селективное алкилирование толуола изопропанолом на модифицированных цеолитах типа ZSM-5..... | 107 |
| <i>Анохін Д. О., Пантелеймонов А. В., Іванов В. В.</i> Параметри лінійної регресії в теорії нечітких множин..... | 109 |
| <i>Бабаева Т. А., Мамедова А. З., Мирзалиева С. Э., Ахмедов Э. И.</i> Превращение метанола в углеводороды на модифицированных цеолитах типа ZSM-5..... | 111 |
| <i>Баняс Р. Б., Сергеева Є.О., Кійко С. М.</i> Дослідження сольватохромних властивостей барвників Райхардта та Нанді в бінарних сумішах на основі <i>N</i> -метилформаміду..... | 113 |
| <i>Ганбарова Е. А., Ахмедова Н. Ф., Мамедов С. Э., Алиев Т. А., Исмаилова С. Б.</i> Неокислительная конверсия природного газа на полиметаллических катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5 | 115 |
| <i>Гахраманов Т. О., Мамедов С. Э., Искендерова А. И., Мамедов Э. С., Ахмедов Э. И.</i> Алкилирование толуола этанолом на модифицированных цеолитах типа ZSM-5..... | 117 |
| <i>Гордєєва І. О., Пухно Н. Г., Куц О. В.</i> Деколоризація індигокармину в присутності лаккази <i>Trametes versicolor</i> і ваніліну | 118 |
| <i>Гуцул Х. Р., Іваненко І. М.</i> Фотокаталітична деградація конго червоного у динамічних умовах..... | 120 |
| <i>Денисенко К. А., Бердник М. И. Захаров А. Б.</i> Метод валидации уравнений линейной регрессии | 122 |
| <i>Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Індіков С. М., Маркова Н. Б.</i> ПЕО-покриття на сплавах Титану в технологіях фотокаталізу | 124 |

| | |
|--|-----|
| <i>Лановая М. А., Дьяченко Ю. В., Иванов В. В.</i> Точные ровибронные расчеты малых молекул в различных квантово-химических моделях..... | 125 |
| <i>Максішко Ю. Я., Івашків В. Р., Дацко Б. М., Чучман М. Р., Корній С. А.</i> Корозійна тривкість трубних сталей в середовищі модельної пластової води з вмістом вуглекислого газу за впливу підвищеної температури..... | 127 |
| <i>Макудера А. О., Лакиза С. М., Дуднік О. В.</i> Взаємодія між оксидами лантанодів Y підгрупи..... | 129 |
| <i>Керимли Ф. Ш., Мамедов С. Э., Мамедзаде Х. А., Микаилова А. М.</i> Исследование каталитических свойств биметаллических цеолитных катализаторов в процессе изомеризации смеси ароматических углеводородов C ₈ | 131 |
| <i>Осокін Є. С., Варгалюк В. Ф., Полонський В. А.</i> Квантово-хімічне моделювання білігандних малеатних комплексів Cu ²⁺ у водному розчині..... | 133 |
| <i>Прудь М. В., Сергєєва Є. О., Кійко С. М.</i> Дослідження сольватохромних властивостей барвників Райхардта та Нанді в бінарних сумішах на основі формаміду..... | 135 |
| <i>Томак В. А., Ефимов П. В.</i> Простые эмпирические зависимости удельной электрической проводимости от температуры и состава водных растворов сильных электролитов..... | 137 |
| <i>Федоренко М. А., Токарев В. В.</i> Магнетокалоричний ефект для S = 1 Гейзенбергівських кографів: дослідження за допомогою методу точної діагоналізації..... | 138 |
| <i>Царенко Д. К., Захаров А. Б.</i> Узагальнення топологічних дескрипторів для опису властивостей складних органічних сполук. методи оптимізації у задачах QSAR..... | 140 |
| <i>Ширинова С. М., Ахмедова Н. Ф., Мамедов С. Э., Алиев Т. А.</i> Исследование каталитических свойств биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций газоконденсата..... | 142 |
| <i>Щульга М. О., Єльцов С. В.</i> Кінетика реакції взаємодії барвника метилового фіолетового з гідроксид іоном в міцелярних розчинах ПАР різного типу..... | 144 |

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

CHARACTERISTIC AND APPLICATION OF HYBRID COMPOSITES BASED ON SILICA AND POLYMERS

Kyshkarova V.V.^{1,2}, Melnyk I.V.²

¹ Technical University of Košice, Košice, Slovakia

² Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia

kyshkarova@saske.sk

Hybrid composites prepared by the sol-gel method have currently received attention due to their excellent combination of organic and inorganic parts in one material. The diversity of properties of such materials leads to a very broad range of their applications including water purification. The main aim of the work is the preparation of composite adsorbents based on silica and different types of polymers with carboxylic surface groups for the removal of metal ions from water.

The advantage of the proposed method of synthesis is one-step, carrying out at room temperature, the use and creation in reacting mixture of environmentally friendly substances as solvents and by-products. These synthesizes were developed to obtain inorganic silica matrixes with the inclusion of different types of polymers:

(1) The formation of hybrid composites SiO₂/PLGA. TEOS (tetraethyl orthosilicate) was prehydrolyzed with HCl. The reaction took place in acetone as a solvent due to the polymer PLGA (poly (lactic-co-glycolic acid) solubility in it. Different kinds of catalysts were added with various natures HCl and NaF (sample TP1), HCl and NH₄OH (sample TP2) for an acceleration of hydrolysis and condensation reactions. The cross-linking agent Ethylene glycol (EG) was used for uniform distribution of the polymer (sample TPEG) in silica matrix. The time of gelation was from 3 to 12 days. The obtained gels were washed with dichloromethane (for the dissolving of the unbound polymer components), acetone, and water and further dried at 100 °C for 24 h.

(2) The synthesis of hybrid composites SiO₂/Tubifast 4010®. The hydrolysis of TEOS was carried out in a water-ethanol mixture with HCl as a catalyst. The organic part soluble in water (polystyrene-acrylic polymer Tubifast 4010®) was added to the silica sol with different SiO₂/polymer ratios: 5/1 (sample TPSA1), 10/1 (sample TPSA2), 20/1 (sample TPSA3). As a catalyst was chosen NH₄OH for the formation of silica spherical particles included polymer. After the end of the reaction, the solid products were washed with water, alcohol, and dried at 80 °C for 24 h.

The samples were labeled according to the composition (Table 1). Based on the obtained results, we can conclude: elemental analysis data showed the presence of the polymer in the composites; the EDX endorsed the existence of an inorganic silica part in these materials. Also, IR spectroscopy reaffirmed the formation of Si-O-Si bonds, including the polymers in the silica matrix, and the interaction between organic and inorganic components.

Acid-base titration demonstrated that the synthesized materials had acid groups on the surface in the range of 1.29 –1.76 mmol/g and the values of isoelectric point

were at pH = 2.08–3.5. Specific surface area measures indicated that these composites are porous materials. Sample TP1 is microporous one with a specific surface area of 138 m²/g. But materials from SiO₂/PLGA series showed an increase in the inorganic component provided a rise to the value of the specific surface area up to 467 m²/g (sample TP2), and adding of EG had almost no effect on the specific surface area (sample TPEG). The specimens from SiO₂/Tubifast 4010® series demonstrated that these materials were mesoporous, but the introduction of more polymer led to a reduction in specific surface area.

Table. 1. Composition and characteristics of the hybrid composites

| Sample | Elemental analysis data, mass. % | | EDX, wt % | pI | C _{acid} , mmol/g | S _{sp} , m ² /g | V _{total} , cm ³ /g | d _{BJH} , nm |
|----------------------------------|----------------------------------|------|-----------|------|----------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|
| | C, % | H, % | Si, % | | | | | |
| SiO ₂ /PLGA | | | | | | | | |
| TP1 | 18.49 | 4.24 | 39.5 | 2.23 | 1.47 | 138 | 0.118 | 1.7 |
| TP2 | 5.05 | 2.54 | 49.7 | 3.5 | 1.29 | 467 | 0.33 | 2.2 |
| TPEG | 5.57 | 1.43 | 36.6 | 2.08 | 1.43 | 394 | 0.269 | 1.8 |
| SiO ₂ /Tubifast 4010® | | | | | | | | |
| TPSA1 | 15 | 3.0 | 35.2 | 2.8 | 1.62 | 399 | 0.824 | 6.6 |
| TPSA2 | 9.5 | 2.7 | 41.6 | 2.7 | 1.76 | 497 | 0.850 | 5.7 |
| TPSA3 | 5.3 | 2.2 | 44.7 | 2.6 | 1.44 | 548 | 1.049 | 6.6 |

The possibility of applying the composites as metal ions adsorbents was determined by adsorption test using the metal ions mixture (Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, and Fe³⁺) at pH= 3. The test results are presented in Fig 1.

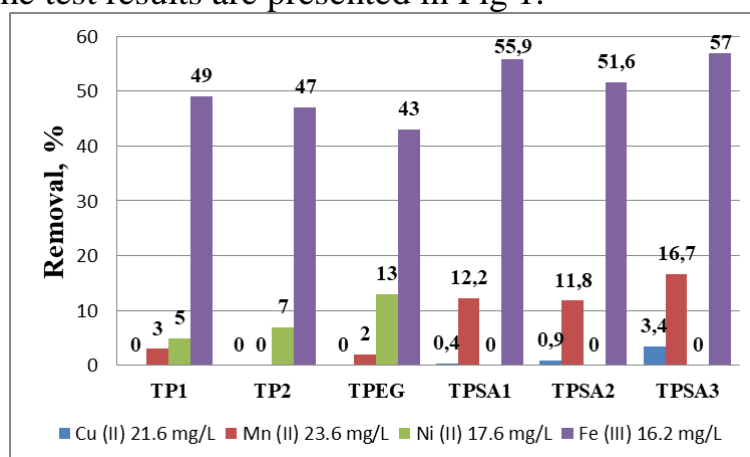


Fig.1. Results of the initial absorption tes0074

It is evident that the efficiency decreased in the series Fe³⁺ > Ni²⁺ > Mn²⁺ > Cu²⁺ with a maximum adsorption capacity up to ~57% for iron(III). These results indicated the prospective applications of the obtained materials in relation to Fe (III) ions selective removal.

The research has been supported by the APVV-19-0302, VEGA 2/0156/19, and the DoktoGrant (APP0141) projects.

РОЗМІРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК Fe₃O₄

Бурківська І. В., Кусяк Н. В., Кусяк А. П.

Житомирський державний університет ім. І. Франка

iraburkivska0@gmail.com

Комплекс фізико-хімічних властивостей магніточутливих наноматеріалів обумовлює унікальність та перспективність їх практичного застосування як сенсорів, каталізаторів, магнітодіелектриків, а також матеріалів медико-біологічного призначення. На особливу увагу заслуговують композити на основі магнетиту (Fe₃O₄), функціоналізація поверхні якого покращує іммобілізаційні показники, запобігає окисненню, проте може призводити до зменшення магнітних властивостей. Тому необхідні детальні дослідження магнітних властивостей як самих наночастинок магнетиту, так і композитів на його основі. Магнітні характеристики залежать від намагнічування окремих частинок, їх розмірів, форми, взаємного розташування, співвідношення між кількістю магнітної і немагнітної фази. Тому метою нашої роботи стало вивчення окремих магнітних показників нанорозмірного магнетиту синтезованого за різних температур.

В роботі синтезовано магнетит шляхом конденсації з водних розчинів солей Fe²⁺ та Fe³⁺ в лужному середовищі при температурі реакційної суміші 75°C та підтверджено його кристалічну структуру рентгенофазним аналізом (ДРОН-4-04). Розрахований за формулою Шеррера діаметр наночастинок становив 10,5 нм. Для вимірювання намагніченості зразків використовували вібраційний магнітометр на частоті 228 Гц при кімнатній температурі [1]. За результатами магнітної гранулометрії розподіл діаметрів наночастинок магнетиту близький (≤ 2,5%) до логарифмічного з густиною ймовірності

$$p(d) = (2\pi)^{-1/2} \sigma_{\ln d}^{-1} d^{-1} \exp\left[-0,5\sigma_{\ln d}^{-2} (\ln d - Md)^2\right]$$

де, $\sigma_{\ln d}$ – стандартне відхилення логарифму діаметра, $Md = \sum_{i=1}^N d_i P_i$ – математичне очікування дискретної випадкової величини d , P_i – варіанти ймовірності.

Статистичні параметри ансамблю наночастинок Fe₃O₄ за даними магнітної гранулометрії наведені в таблиці.

Табл. Статистичні параметри наночастинок Fe₃O₄

| | N | \bar{d} , нм | σ_d , нм | \tilde{d} , нм | mode, нм | $\bar{\ln d}$ | $\sigma_{\ln d}$ |
|--------------------------------|-----|----------------|-----------------|------------------|----------|---------------|------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 271 | 10.8 | 2.93 | 9.3 | 9.0 | 2.34 | 0.28 |

[1] Abramov M.V., Kusyak A.P. et al. Magnetosensitive nanocomposites based on cisplatin and DOX for application in oncology. In: Reimer A. (ed.) Horizons in World Physics, Nova Science Publisher, New York. – 2017. – P. 1–56.

АСОЦІАЦІЯ З УТВОРЕННЯМ ІОННИХ ТРІЙНИКІВ ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНУ ЛІТІЙ БІС-(ТРИФТОРОМЕТАН-СУЛЬФОНІЛ)ІМІДУ В ДИМЕТОКСИЕТАНІ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278-318 К

Петренко Н. А., Давидова В., Панченко В. Г., Калугін О. М.

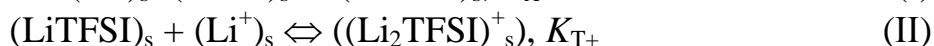
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

xa11800266@student.karazin.ua

Літій-іонні батареї наразі є провідними електрохімічними технологіями накопичення енергії, ефективного її зберігання, а також характеризуються високою потужністю та щільністю енергії. Одним із найперспективніших електролітів для літій-іонних батарей є літій біс-(трифторометан-сульфоніл)іміду (LiTFSI). Сіль LiTFSI відноситься до групи літєвих солей, які використовуються в хімічних джерелах струму. Сіль LiTFSI вперше використали в літєвих акумуляторах в 1984 році Foropoulos и DesMarteau [1]. «Корпорація 3М» під назвою «імід літію» комерціалізувала цю сіль з метою наукових і промислових досліджень [2]. LiTFSI має переваги над своїми аналогами, вона хімічно та термічно стабільна навіть при підвищених температурах, як в кислому, так і в лужному середовищах, її $T_{пл} = 509 \text{ K}$, вона не розкладається аж до 633 K , має високу іонну провідність та стійкість до гідролізу, добре розчиняється в органічних розчинниках [3].

Перші розчинники, які використовували при розробці літій-іонних батарей мали високе значення діелектричної провідності і тому в них розчиняється багато солей. Розчинники з низькими значеннями діелектричної провідності (менше 15) спочатку не приймали до уваги через велику іонну асоціацію, яка призводить до погіршення провідності розчину. Однак, у роботах Plichta зі співавторами [4] було експериментально доведено підвищення провідності з ростом концентрації розчину у розчинниках з низькими значеннями діелектричної провідності. 1,2-диметоксиетан – розчинник з низьким значенням діелектричної проникності ($\epsilon_{298}=7,1$), широким інтервалом рідкого стану, невисокою в'язкістю, є хорошим розчинником для багатьох електролітів. Окрім того він хімічно та термічно стабільний, легко очищається та недорогий. Завдяки цим та іншим характеристикам 1,2-диметоксиетан широко застосовується в хімічних джерелах струму.

Метою даної роботи було: розрахунки констант асоціації іонів в іонні пари та іонні трійники, визначення граничних молярних електричних провідностей іонів та іонних трійників з експериментальних даних з електричної провідності розчинів літій біс-(трифторометан-сульфоніл)іміду в 1,2-диметоксиетані при температурах 278,15-328,15 К. Експериментальні дані з електричної провідності LiTFSI в диметоксиетані обробляли за методиками описаними раніше [5]. Для розрахунків значень граничних молярних електричних провідностей та констант асоціації за моделями рівноваг (I)-(III) використовували рівняння Лі-Уїтона [6] для несиметричних та складноасоційованих електролітів.



При розрахунках параметр відстані між іонами (R) був розрахований за моделлю Бареля як сума радіусів катіона та аніона. Константи асоціації позитивно та негативно заряджених іонних трійників вважали рівними ($K_T = K_{T+} = K_{T-}$). Розраховані значення граничної молярної провідності іонів та іонних трійників зростають зі збільшенням температури. Константи асоціації для іонних пар ($\lg K_A$) мають досить високі значення і дещо збільшуються з ростом температури. Константи асоціації для іонних трійників ($\lg K_T$) мають нижчі значення, ніж $\lg K_A$ і незначні зміни в досліджуваному температурному інтервалі. В таблиці 1 надано розраховані значення констант асоціації іонів в іонні трійники за рівняннями [7]-[10]. Параметр відстані в іонних трійниках приймали як $a_3=1.5(r^++r^-)$.

Таблиця 1. Розраховані значення констант асоціації іонів в іонні трійники ($\lg K_T$)

| T, K | Fuoss-Krauss [7] | Fuoss-Accascina [8] | Jagodzinski-Petrucci [9] | Delsignore-Farber-Petrucci [10] | Експеримент |
|---------------|------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------|
| 278,15 | 2,56 | 2,38 | 3,03 | 3,12 | 2,87 |
| 288,15 | 2,59 | 2,43 | 3,08 | 3,17 | 2,81 |
| 298,15 | 2,63 | 2,47 | 3,12 | 3,21 | 2,40 |
| 308,15 | 2,66 | 2,51 | 3,16 | 3,24 | 2,64 |
| 318,15 | 2,68 | 2,55 | 3,20 | 3,28 | 1,98 |
| 328,15 | 2,71 | 2,59 | 3,24 | 3,31 | 1,87 |

Теоретичні рівняння можуть прогнозувати константи асоціації іонів в іонні трійники лише наближено.

- [1] Foropoulos J., DesMarteau D. D. // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23, No. 23. P. 3720–3723.
- [2] Ярмоленко О. В., Юдина В. А., Игнатова А. А // *Электрохимическая энергетика.* 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195.
- [3] Lux S. F., Terborg L., Nachmöller O., et al // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160, No 4. A1694
- [4] Plichta E., Slane S., Uchiyama M., Salomon M., et al // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136, No 7. P. 1865–1869.
- [5] Kalugin O. N., Panchenko V. G., V'ynnuk I. N. // *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2005. V. 79, No 4. P.734-739.
- [6] Lee W.H., Wheaton R.J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1978. V. 74, No 8. P. 1456-1482.
- [7] Fuoss R. M., Kraus C. A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. V. 55, No 6. P. 2387-2399.
- [8] Fuoss R. M., Accascina F. *Electrolytic Conductance.* New York: Interscience, 1959. 279 p.
- [9] Jagodzinski P., Petrucci S. // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. P. 917-925.
- [10] Delsignore M., Farber H., Petrucci S. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90, No 1. P. 66-72.

АСОЦІАЦІЯ З УТВОРЕННЯМ ІОННИХ ТРІЙНИКІВ У РОЗЧИНАХ ЛІТІЙ БІС-(ОКСАЛАТОБОРАТУ) В 1,2 ДИМЕТОКСИЕТАНІ

Петренко Н. А., Єрьомка О. І., Панченко В. Г., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

olga.yeromka@gmail.com

Застосування літій-іонних акумуляторів досить широке: від портативних електронних систем до електромобілів. Застосування літійових акумуляторів у пристроях є економічно доцільнішим порівняно з первинними джерелами струму [1].

Розробка перспективних літій-іонних акумуляторів залежить від правильного вибору електролітних систем. Наразі одними з найперспективніших є рідкі електролітні системи. Рідкі органічні електролітні системи - це системи, які містять сіль електроліту та органічний розчинник (іноді додаткові компоненти та добавки).

До розчинників, які використовуються в літій-іонних акумуляторах висуваються певні вимоги: висока хімічна, термічна, та електрохімічна стабільність у робочому інтервалі потенціалів по відношенню до аноду та катоду; в них повинні добре розчинятися електроліти, які використовуються; вони повинні мати високу електричну провідність у широкому інтервалі температур; для попередження концентраційної поляризації при розрядженні комірки мати число переносу іона літію близьким до одиниці.

Одним із таких розчинників є 1,2-диметоксиетан (рис.1). Він широко застосовується при розробці хімічних джерел струму. Він має низьке значення діелектричної проникності (7,1 при 298,15 К). Основні його переваги це широкий інтервал рідкого стану ($T_{пл}=202,15$ К, $T_{кип.}=358,35$ К), легкість очистки, відносно невисока вартість.

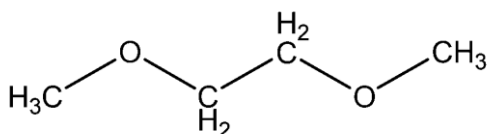


Рис. 1. Структура 1,2-диметоксиетану

Літій біс(оксалатоборат) (LiBOB) (рис.2) – один із відносно нових електролітів для сучасних літій-іонних акумуляторів. Його основні переваги: кристалічний стан LiBOB є стабільнішим відносно інших солей; хороша електрохімічна стабільність в широких межах потенціалів; хороша розчинність в органічних розчинниках; висока провідність в різних органічних розчинниках; стійкість до перезарядження; екологічна безпечність; висока термостабільність в органічних розчинниках [1, 2].

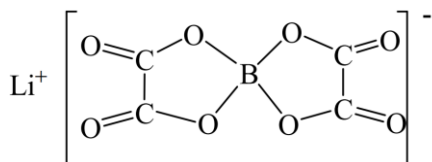
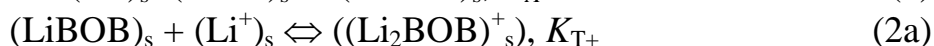
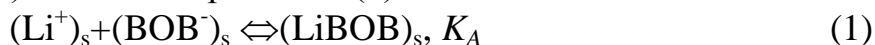


Рис. 2. Структура літій біс-(оксалатоборату)

Метою даної роботи було дослідження електричної провідності та асоціації в розчинах літій біс(оксалатоборату) в 1,2-диметоксиетані в інтервалі температур 278.15 – 318.15 К.

Експериментальні дані з електричної провідності літій біс(оксалатоборату) в 1,2-диметоксиетані обробляли з використанням рівняння Лі-Уїтона [3] для несиметричних та складноасоційованих електролітів та методики математичної обробки кондуктометричних даних для 1-1 електролітів [4, 5]. При розрахунках використовували моделі асоціації електроліту з утворенням іонних пар (1) та іонних трійників (2):



Граничні молярні електричні провідності іонів зростають з ростом температури (від 88,94 до 127,06 См·см/моль), в той час як граничні молярні електричні провідності іонних трійників зменшуються (від 83,86 до 48,22 См·см/моль).

Константи асоціації іонів в іонні пари ($\lg K_a$ змінюються від 4,23 до 4,65) та трійники ($\lg K_a$ змінюється від 2,18 до 2,44) незначно збільшуються з ростом температури. Константи асоціації іонів в іонні пари майже вдвічі перевищують константи асоціації іонів в іонні трійники.

Із експериментальних даних з констант асоціації іонів в іонні трійники ($\lg K_T$) за рівнянням Delsignore [6] було розраховано параметр найбільшого зближення в іонних трійниках (табл.1).

Таблиця 1. Розраховані значення параметра a_3 в іонних трійниках

| T, K | 278,15 | 288,15 | 298,15 | 308,15 | 318,15 | 328,15 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a_3, A | 6,10 | 5,94 | 5,97 | 6,00 | 6,01 | 5,95 |

Для LiBOB в диметоксиетані цей параметр менший за значення параметру a_3 , запропонованого Fuoss як $a_3 = 1.5(r^+ + r^-)$, що може свідчити про утворення переважно контактних іонних трійників.

- [1]. Ярмоленко О. В., Юдина В. А., Игнатова А. А // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195
- [2] Xu K., Zhang S. S., Jow T. R., Xu W., and Angel C. A. // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. Vol. 2. A26.
- [3] Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. Vol. 74, No 4. P. 743-766.
- [4] Kalugin O.N., Panchenko V.G. Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. V. 77, No 8. P.1310-1314.
- [5] Kalugin O.N., Panchenko V.G., V'ynnuk I.N. Russian Journal of Physical Chemistry. 2005. V. 79, No 4. P.734-739.
- [6] Delsignore M., Farber H., Petrucci S. J. Phys. Chem. 1985, V. 89, No 23. P. 4968-4973.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТНО-ВОЛЬФРАМАТНИХ СТЕКОЛ АКТИВОВАНИХ ЕВРОПІЄМ(III)

*Зозуля В.О.¹, Тереміленко К.В.¹, Чорній В.П.^{1,2},
Неділько С.Г.¹, Слободяник М.С.¹*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Національний університет біоресурсів та природокористування України

zozuliauniv@gmail.com

Комбіновані стекла, що містять у своєму складі фосфатні, молібдатні та вольфраматні стекла володіють рядом цінних властивостей, які дозволяють розглядати їх як перспективні люмінесцентні покриття для оптичних пристроїв та люмінесцентних ламп. Серед відомих фосфатних люмінесцентних стекол $ZnO-P_2O_5-CaO-TiO_2-Eu_2O_3$ [1] показано їх високу термічну стабільність та високий квантовий вихід люмінесценції при вмісті оксиду європію від 1 до 7 % мол. При вищому вмісті активатора спостерігається поява кристалічної фази, що супроводжується пониженням інтенсивності люмінесценції в червоній області спектру. Для систем $PbO-P_2O_5-Ga_2O_3-Ln_2O_3$ ($Ln = Eu, Dy, Tb$ або Er) [1] також показано високу стабільність та перспективні оптичні властивості. Детальні дослідження фосфатних стекол підкреслюють необхідність використання додаткових модифікаторів у складі фосфатного скла такого як $Na_2O-P_2O_5$, $CaO-P_2O_5$ та $BaO-P_2O_5$, які володіють значним потенціалом зі спектроскопічної точки зору як чудові матриці для легування [2]. Проблема високої гігроскопічності вирішується додаванням ZnO , V_2O_5 , MoO_3 та WO_3 [1].

У якості вихідних реагентів використовувалися: K_2WO_4 (х.ч.), KPO_3 (х.ч.) та V_2O_5 (ч.д.а.) без попередньої очистки. Розраховані кількості компонентів поміщали у платинові тиглі об'ємом 20 мл та витримували в муфельній печі шахтного типу при 1000 °С протягом 2 год. При цьому досягалася повна гомогенність у одержаному розплаві. При охолодженні до 500°С зі швидкістю 100°/год явища кристалізації не спостерігалось. Далі скло виливалося на графітову підкладку та гартувалося в муфельній печі при 300°С протягом 2 годин. Надалі піч вимикали і скло в ній повільно охолоджувалося до кімнатної температури. Отримане прозоре скло характеризується кольором від світло-жовтого до коричневого залежно від вмісту ванадію.

Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($CuK\alpha$ випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ$ на хвилину; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $70,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором). ІЧ-спектри записано на приладі «Perkin Elmer Spectrum BX» у таблетках KBr для діапазону частот від 400 до 4000 cm^{-1} . Електронні спектри записані на приладі Thermo Scientific Evolution 600, у діапазоні 190-600 нм з роздільною здатністю 0,2 нм. Скануюча електронна мікроскопія проводилася на приладі JEOL JSM 6060 LV з напиленням золота.

Для успішного синтезу прозорого скла ми обрали систему, що містить комбінацію оксидів K_2O , P_2O_5 та WO_3 у співвідношенні $K/P = 3,0$ та $K/W = 3,0$, при цьому для модифікації оптичних властивостей одержаного скла введено домішку V_2O_5 у кількості від 2,8 до 33,4 % мол, а як люмінесцентну домішку використано оксид європію(III).

Для оптимізації властивостей люмінесцентних стекол складу $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ важливим є встановити, як змінюється будова та властивості скла при зміні концентрації оксиду ванадію (V) та визначити область існування аморфного скла для наведеного складу. Отримані результати стануть основою для легування активаторами на основі рідкісноземельних катіонів та дизайну нових неорганічних люмінофорів.

Для вмісту K_2O 33,5 – 48,5 % мол. склад підбирався таким чином, що вміст V_2O_5 змінювався від 2,8 до 33,4 % мол, а співвідношення K/P та K/W залишалися рівним 3,0. Усі утворені стекла є прозорими, стійкими на повітрі до вологи та забарвлені від світло-жовтого (2,8 % V_2O_5) до коричневого (33,4 % V_2O_5) кольору. Аморфність стекол була підтверджена рентгенофазовим аналізом перетертого скла. Типовий вигляд рентгенограми зразка $48,5K_2O - 16,2P_2O_5-32,5WO_3-2,8V_2O_5$ в межах кутів $2\theta = 5-70^\circ$ наведено на рис. 1а.

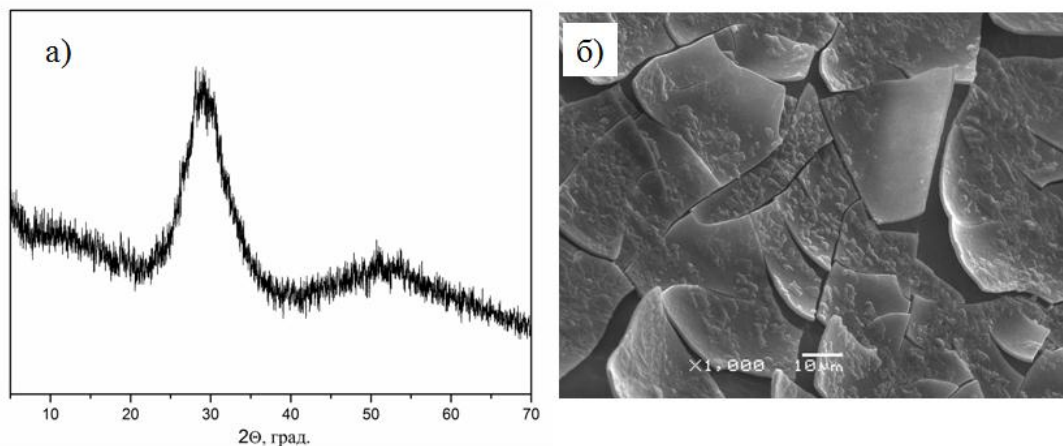


Рис. 1. Рентгенограма (а) та СЕМ (б) скла $48,5K_2O - 16,2P_2O_5-32,5WO_3-2,8V_2O_5$

Для усіх отриманих стекол показано високу стійкість на повітрі щодо вологи та прозорість після відпалу при $300^\circ C$ (рис.1б). Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції записані при кімнатній температурі та відповідають смугам електронних переходів $^5D_0-^7F_j$, де $j = 1-7$ для йона європію(III).

[1] Rammah, Y. S., Mahmoud, K. A., Sayyed, M. I., El-Agawany, F. I., & El-Mallawany, R. (2020). Novel vanadyl lead-phosphate glasses: $P_2O_5-PbO-ZnONa_2O-V_2O_5$: synthesis, optical, physical and gamma photon attenuation properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 534, 119944.

[2] Matori, K. A., Sayyed, M. I., Sidek, H. A. A., Zaid, M. H. M., & Singh, V. P. (2017). Comprehensive study on physical, elastic and shielding properties of lead zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457, 97-103.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛІВ $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ЛЕГОВАНИХ Nd, Dy, Er і Lu

Марчук О.В., Смітюх О.В., Мирончук Г.Л.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

marchuk.oleg@vnu.edu.ua

Дослідження нелінійно-оптичних явищ у напівпровідниках викликає підвищений інтерес, як з погляду фундаментальної науки, так і з погляду перспектив практичного використання результатів досліджень при створенні нових приладів квантової електроніки. Розвиток лазерної техніки й можливість генерації коротких і ультракоротких імпульсів дозволили виявити й досліджувати нові явища, у тому числі й ефект самовідбиття. Всебічне дослідження матеріалу дає нам важливу інформацію про різні недосконалості (домішки, дефекти, фонони, носії струму і ін.) в його кристалічній решітці [1].

На сьогодні однією із перспективних речовин для нелінійної оптики є монокристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, кристалічна структура яких є нецентросиметричною $Fdd2$ ($a = 12.4423 \text{ \AA}$, $b = 23.820 \text{ \AA}$, $c = 7.1403 \text{ \AA}$) [2]. Науковцями проведено ряд досліджень щодо вивчення впливу катіонного заміщення в структурі монокристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ на його нелінійно-оптичні властивості [3]. Згідно з результатами проведених досліджень, тип заміщеного іона суттєво впливає на фотопровідність монокристалу.

На рис. 1 презентовано теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми монокристалу легovanого Er.

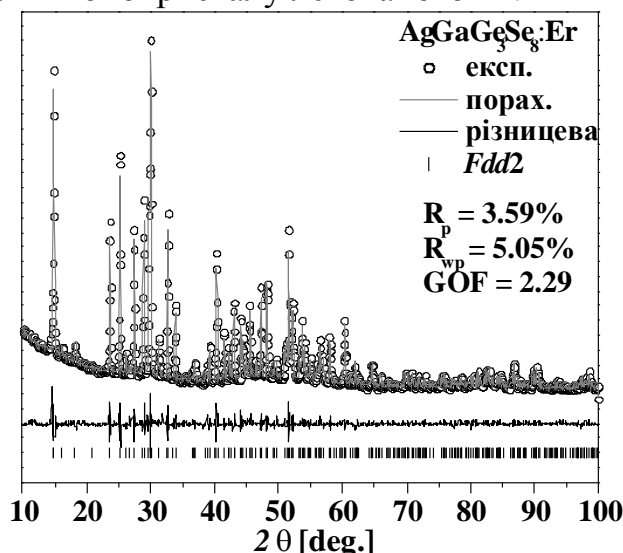


Рис. 1. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми монокристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легovanого Er

Відомо, що у структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ вузловими точками є атоми Ag, ізотропні параметри яких вказують на значне коливання цих атомів, що призводить до появи дефектів і міграції йонів Ag^{+1} . Іонний радіус йона Ag^{+1}

становить 1.15 Å, а міжатомна відстань $\delta(\text{Ag} - \text{S})$ рівна 1.25 Å. Іонні радіуси рідкісно-земельних елементів (РЗЕ) Nd, Dy, Er і Lu є досить близькими до іонного радіуса Ag^{+1} , що створює можливість для легування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ домішками РЗЕ.

Оскільки міжатомні відстані $\delta(\text{R} - \text{Se})$, (R – Nd, Dy, Er і Lu) знаходяться в межах 2.7 – 2.9 Å, то атоми РЗЕ можуть частково займати кристалографічну позицію (16b) атомів Ag і в результаті ізоелектронного гетероатомного заміщення утворювати тверді розчини $\text{Ag}_{1-3x}\text{R}_x\text{GaGe}_3\text{Se}_8$.

Аналіз кристалічної структури монокристалів з точки зору аніонної укладки, вказує на щільну упаковку, міжаніонний простір якої заповнений (у межах коефіцієнта заселення просторової групи *Fdd2*) катіонами металів. Позиції 8a та 8b заселені статистичною сумішшю {0.25Ga:0.75Ge}. У першому наближенні координаційне оточення атомів Ag описується як сильно деформований тетраедр. При внесенні домішок РЗЕ, вони ймовірно будуть заселяти позицію 16b.

Таблиця 1. Результати розрахунку кристалічної структури монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{R}$ (R – Nd, Dy, Er і Lu)

| Параметри | :Nd | :Dy | :Er | :Lu |
|---|-----------|------------|------------|------------|
| періоди решітки: | | | | |
| <i>a</i> (Å) | 12.429(2) | 12.4130(8) | 12.4236(9) | 12.4201(9) |
| <i>b</i> (Å) | 23.802(3) | 23.780(2) | 23.800(2) | 23.799(2) |
| <i>c</i> (Å) | 7.1352(8) | 7.1326(5) | 7.1296(5) | 7.1302(5) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2110.9(7) | 2105.4(4) | 2108.1(5) | 2107.6(4) |
| <i>Розрахована</i> <i>густина</i> (г/см ³) | 4.785(2) | 4.8274(9) | 4.854(1) | 4.795(1) |
| <i>Абсорбційний</i> <i>коефіцієнт</i> (1/см) | 469.92 | 477.67 | 484.18 | 471.28 |

Отримані матеріали, зважаючи на асиметричність структури, можуть володіти нелінійно-оптичними властивостями. Наявність домішок РЗЕ у структурі монокристалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ може посилювати люмінесцентні властивості.

[1]. Федотов В. В. Сучасний стан досліджень оптичних властивостей напівпровідникових матеріалів / Материаловедение. Технологический аудит и резервы производства, 2014. 6/1(20). 68-72.

[2]. Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Gorgut G. P., Khyzhun O. Y., Wojciechowski A., Kityk I. V. Crystal growth, electron structure and photo induced optical changes in novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$) crystals. *Optical materials*, 2012. 35(1). 65-73.

[3]. Krymus A. S., Myronchuk G. L., Parasyuk O. V., Kityk I. V., Piasecki M. Influence the cationic substitution in $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ on the electro-optical, IR optical and nonlinear properties. *Functional Materials*, 2017. 24(4) 521-526.

КАТІОН – РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ЕОТТ та ВРДТ з ПАРАМАГНІТНИМИ АНІОНАМИ ДИХЛОР-ДИКАРБОЛІДІВ ФЕРУМУ

Чудак Д.¹, Шляпкіна Ю.²

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

chudakdenis@gmail.com

Завдяки широкому діапазону електричних властивостей: від діелектрика до надпровідників, і здатності утворювати магнітно-впорядковані структури, катіон-радикальні солі (КРС) на основі похідних фуальвалену широко використовуються при розробці електропровідних та магнітних матеріалів.

Найхарактерніша особливість таких солей - наявність двох підрешіток, одна з яких складається з послідовних π -донорних шарів на основі похідних тетратіафуальвалену, що відповідають за електронну провідність, тоді як інша складається з аніонного шару, що компенсує катіон-радикальний заряд. Введення перехідних металів, який має магнітний момент в ці аніони, можуть призвести до їх обмінної взаємодії з π -електронами катіон-радикала, який можна використовувати для створення магнітно-впорядкованого електропровідного органічного матеріалу.

Бісдикарболідні комплекси перехідних металів $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ - ($M = Fe, Co$ або Ni) утворюють клас сполук перспективних для синтезу молекулярних провідників завдяки унікальній високій стабільності, можливості налаштування заряду і природи металу, широкому вибору варіантів модифікації дикарболідного ліганду, шляхом заміщення водню іншими атомами та функціональними групами, зазвичай у атомів вуглецю в положеннях 1, 1', 2 і 2' або атомів бору в найближчому до атома металу поясі - 8 і 8', або в позиції 9, 9', 12 і 12' у поясі, віддаленому від атом металу [1].

Нещодавно нами були синтезовані та дослідженні властивості КРС на основі біспропілендітетратіафуальвалену (ВРДТ-ТТФ) [2]. Катіон-радикальні солі з несемеричним донором 4,5-етилендітіо-4',5'-(2-оксопропілендітіо)тетратіафуальваленом (ЕОТТ) мало вивчені.

В даній роботі вперше синтезовані методом електрохімічної кристалізації катіон-радикальні солі $(ЕОТТ)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**1**), $(ВРДТ-ТТФ)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**2**).

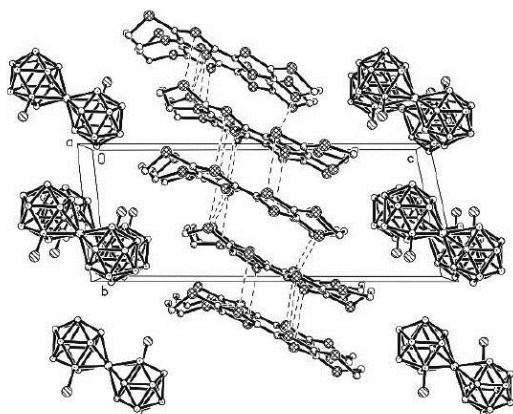


Рис. 1 Фрагмент кристалічної структури $(\text{EOTT})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$

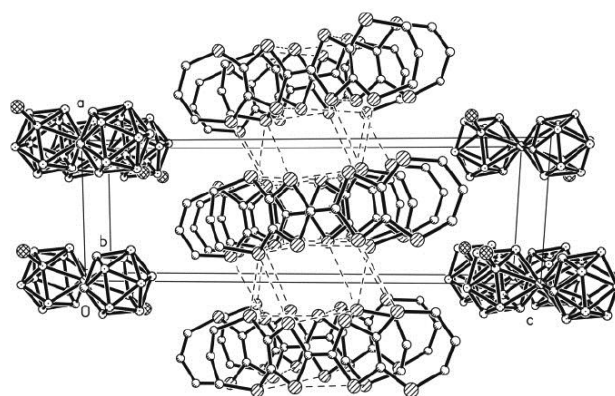


Рис. 2 Фрагмент кристалічної структури $(\text{BPDT-TTF})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$

Визначена їх кристалічна та молекулярна структура (Рис.1 та Рис.2), а також дослідженні їх електрофізичні властивості в інтервалі температур від 300 до 40 К.

Обидві КРС **(1)** та **(2)** напівпровідники, з електропровідністю та енергією активацією $\sigma_{\text{RT}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $E_a \approx 0.1 \text{ eV}$ та $\sigma_{\text{RT}} = 0,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $E_a \approx 0.09 \text{ eV}$ відповідно.

[1] V. I. Bregadze, O. N., O. A. Dyachenko, Kazheva, I. D. Kosenko, A. V. Kravchenko, I. B. Sivaev, V.A. Starodub. Electroconducting Radical-Cation Salts Based on Tetrathiafulvalene Derivatives and Transition Metals Bis(dicarbollides). Russ. J. Gen. Chem. – 2019 –89(5), p.p 971-987.

[2] O. N. Kazheva, D. M. Chudak, I. D. Kosenko, A. V. Kravchenko, I. B. Sivaev, V.A. Starodub, L. I. Buravov, V. I. Bregadze, O. A. Dyachenko et. al. First molecular conductors of BPDT-TTF with metallacarborane anions: $(\text{BPDT-TTF})[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ and $(\text{BPDT-TTF})[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$. J. Organomet. Chem. - 2018 - 867, p.p. 375-380.

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ЄВРОПІУ ПРИ 1500 °С

Чудінович О. В.^{1,2}, Биков О. І.¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

chudinovych_olia@ukr.net

Матеріали, на основі оксидів рідкісноземельних елементів мають широкий спектр застосування, проте фазова взаємодія у системах на їх основі раніше систематично не вивчена.

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Y_2O_3 , Eu_2O_3 з вмістом основного компонента 99,99 % та азотну кислоту марки "ЧДА". Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у дві стадії: у печі з нагрівачами Н23U5Т (фехраль) при 1100 °С і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °С на повітрі. Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), петрографії та електронної мікроскопії.

Дослідження твердофазної взаємодії оксидів лантану, ітрію та європію при температурі 1500 °С показало, що в системі утворюються чотири типи твердих розчинів: на основі кубічної модифікації С– Y_2O_3 , гексагональної модифікації А– La_2O_3 , моноклінної модифікації В– $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)$, а також упорядкованої фази LaYO_3 (R), що кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічними викривленнями. Встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі С– Y_2O_3 простягається від 83 до 100 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 – (50 % La_2O_3 – 50 % Eu_2O_3). Область гомогенності фази типу перовскиту становить ~4 мол. % Eu_2O_3 у перерізі Eu_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Y_2O_3). Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,5830$, $b = 0,6174$, $c = 0,8388$ нм для однофазного зразка (R) складу 2 мол. % Eu_2O_3 – 49 мол. % La_2O_3 – 49 мол. % Y_2O_3 до $a = 0,5829$, $b = 0,6054$, $c = 0,8755$ нм для двофазного зразка (R + B) складу 5 мол. % Eu_2O_3 – 47,5 мол. % La_2O_3 – 47,5 мол. % Y_2O_3 . Встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі А– La_2O_3 простягається від 0 до 14 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 – (90 % La_2O_3 – 10 % Eu_2O_3)

У системі La_2O_3 – Y_2O_3 – Eu_2O_3 при 1500 °С утворюється одна трифазна область В + С + R.

КІНЕТИЧНА СОЛЬВАТАЦІЯ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ В ГРАНИЧНО РОЗБАВЛЕНИХ N-МЕТИЛАМІДНИХ РОЗЧИНАХ

Шушкіна Ю. Д.¹, В'юнник І. М.¹, Булавін В. І.²

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² Національний Технічний Університет "Харківський Політехнічний Інститут"

xa11800297@student.karazin.ua

Узагальнюючи результати дослідження впливу однозарядних іонів на молекули найближчого оточення структурованих розчинників (H₂O, EG, ФА) нами було встановлено, що катіони K⁺, Rb⁺, Cs⁺ та аніони Cl⁻, Br⁻, I⁻ у воді та EG ведуть себе як руйнівники структури, в той час як у ФА такими є тільки аніони. Встановлена експериментально відмінність у впливі сольвофільно сольватованих іонів на вказані розчинники була пояснена якісно різною будовою фрагментів Н-зв'язку (відповідно O — H ... O і N — H ... O) як елементів структури при побудові просторової сітки.

Цікаво було використати розроблений і добре себе зарекомендований підхід [1-3] для визначення критеріїв позитивної $(d^* - r_i) > 0$ та негативної $(d^* - r_i) < 0$ сольватації однозарядних іонів, заснований на відхиленні від закону Стокса-Ейнштейна, в N-метиламідах (N-МФА, N-МАА і N-MPrA), N-метиламіди, як і ФА, характеризуються високою діелектричною проникністю і в'язкістю та володіють сильними донорними властивостями. Проте вони не утворюють просторової сітки Н-зв'язків.

В цій роботі за літературними даними з граничної молярної електричної провідності (ГМЕП) (λ_i^0) було розраховано за рівнянням Нернста-Ейнштейна [1] коефіцієнт дифузії D_i^0 однозарядних іонів в N-МФА, N-МАА і N-MPrA. За одержаними величинами D_i^0 та за величинами в'язкості розчинників (η_0) з використанням рівняння Стокса-Ейнштейна [1] було розраховано довжину трансляційного зміщення іона d^* при 298,15 К. Необхідні величини λ_i^0 та η_0 було взято із [4,5].

В табл. 1 наведено d^* та $(d^* - r_i)$ в N-метиламідах у порівнянні з раніше одержаними даними у ФА при 298,15 К. Дані для N-МАА розраховані при 313,15 К.

Із аналізу результатів розрахунку встановленні наступні закономірності:

1) Величина d^* для досліджених іонів в N-метиламідах залежить від структурного радіуса (r_i) та від розчинника. Зі збільшенням структурного радіуса в рядах катіонів Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺ і аніонів Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ < ClO₄⁻ d^* , як і у ФА, зменшується, що свідчить про електростатичну складову природи утворення сольватних оболонок іонів.

2) Для досліджених однозарядних іонів в N-метиламідах, як і в ФА, не виконуються закон Стокса-Ейнштейна: $(d^* - r_i) > 0$, $(d^* - r_i) < 0$.

3) Незалежно від знака $(d^* - r_i)$ в ряду розчинників $\Phi\text{A} < \text{N-M}\Phi\text{A} < \text{N-MAA} < \text{N-MPrA}$ посилюється сольватація іонів (крім Li^+), що напевно обумовлено послабленням Н-зв'язку між молекулами розчинника.

4) Встановлене від'ємне значення $(d^* - r_i) < 0$ для аніонів з низькою густиною заряду (Γ , ClO_4^-) в N-метиламідах є результатом конкуренції між іоном і молекулами розчинника за утворення Н-зв'язків та пояснене в рамках концепції негативної сольватації Самойлова.

Табл. 1 Характеристики однозарядних іонів в N-метиламідах при 298,15 К

| № п/п | іон | $d^* \cdot 10^{10}$, м | | | | $(d^* - r_i) \cdot 10^{10}$, м | | | |
|----------|------------------|-------------------------|------------------------|-----------|------------|---------------------------------|------------------------|-----------|------------|
| | | ΦA | N- M ΦA | N- MAA | N- MPrA | ΦA | N- M ΦA | N- MAA | N- MPrA |
| 1 | Li^+ | 2,99 | 4,92 | 4,06 | 4,05 | 2,21 | 4,14 | 3,28 | 3,27 |
| 2 | Na^+ | 2,51 | 3,11 | 3,27 | | 1,53 | 2,13 | 2,29 | |
| 3 | K^+ | 2,00 | 3,01 | 3,18 | 3,28 | 0,67 | 1,68 | 1,85 | 1,95 |
| 4 | Rb^+ | 1,94 | 2,78 | 2,98 | | 0,45 | 1,29 | 1,49 | |
| 5 | Cs^+ | 1,85 | 2,69 | 2,78 | | 0,20 | 1,04 | 1,13 | |
| 6 | NH_4^+ | 1,67 | 2,02 | 2,77 | | 0,30 | 0,65 | 1,40 | |
| 7 | Cl^- | 1,42 | 1,94 | 2,38 | 2,90 | -0,39 | 0,13 | 0,57 | 1,09 |
| 8 | Br^- | 1,42 | 1,76 | 2,15 | | -0,54 | -0,20 | 0,19 | |
| 9 | Γ | 1,47 | 1,75 | 1,88 | | -0,73 | -0,50 | -0,32 | |
| 10 | ClO_4^- | 1,50 | 1,82 | 1,63 | 1,89 | -0,86 | -0,55 | -0,73 | -0,46 |

[1] Bulavin V.I., Vyunnik I.N., Lazareva Ya.I.: Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions, Ukrainian Journal of Physics, 2017, 62, 9, 769-778.

[2] Мінаков В.А., В'юнник І.Н., Булавин В. І., Тези доповідей X Всеук. наук. Конференції студентів і аспірантів. Хімічні Каразінські читання, 2018, Харків, 2018; с. 41-42.

[3] Мінаков В.О., В'юнник І.М., Булавин В. І., Тези доповідей XI Всеук. наук. Конференції студентів і аспірантів. Хімічні Каразінські читання, 2018, Харків, 2018; с. 27-28.

[4] Lemire R.J., Sears P.G. N-methylacetate as a solvent, Topics in Curr. Chem. 1978, 74, 3, 45-91

[5] Marcus Y. Ions in solution and their solvation, John Wiley & Sons: Inc. Hoboken New Jersey. 2015. P. 298.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

APPLICATION OF NATURAL TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE OF THE REMOVAL NEODYMIUM FROM AQUEOUS SOLUTION

*Stechynska E.*¹, *Vasylechko V.*^{1,2}, *Sprynskyy M.*³, *Buszewski B.*³

¹ Ivan Franko National University of Lviv

² Lviv University of Trade and Economics

³ Nicolaus Copernicus University, 7 Gagarina Str., 87-100 Torun, Poland

milliast10@gmail.com

The REE have undergone an unprecedented boost of technological utilization in the last two decades that implies the great increase in human and environmental exposures to these elements. The low concentrations of REE in natural waters and the complexity of the water matrices make challenging the determinations, even for modern plasma-based instrumentation such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Natural zeolites especially clinoptilolite can be the perspective sorbents for REE preconcentration. Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates with a framework structure containing pores occupied by water and by alkali and alkaline earth cations. Due to their high cation-exchange ability as well as to the molecular sieve properties, natural zeolites show special importance in water purification.

The aim of the present work was to study the sorption of neodymium from the aqueous solutions using Transcarpathian clinoptilolite under static conditions using batch sorption experiments. The parameters influencing the neodymium sorption such as contact time, pH of solution, and initial neodymium concentration were studied. The effectiveness of neodymium sorption on clinoptilolite depending on time (kinetic study) and pH values of water solution are presented on Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The physico-chemical properties of natural clinoptilolite (the structure and morphology, elemental and mineral composition, the nature of structural bonds, thermal stability and ζ -potential) were also studied.

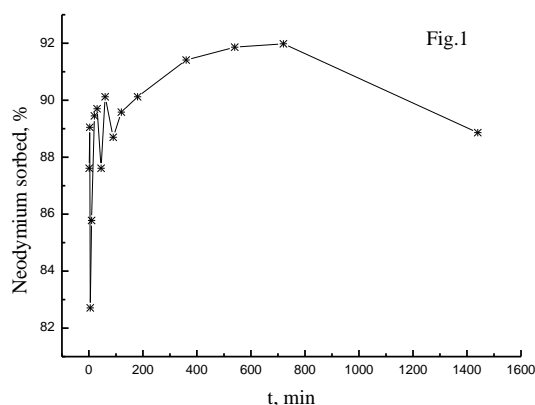


Fig. 1. Kinetic of neodymium sorption from water solutions under static conditions ($C_{\text{int.}}=5\text{mg/L}$; $\text{pH}=8$, $m=0.1\text{ g}$; $V=50\text{ mL}$)

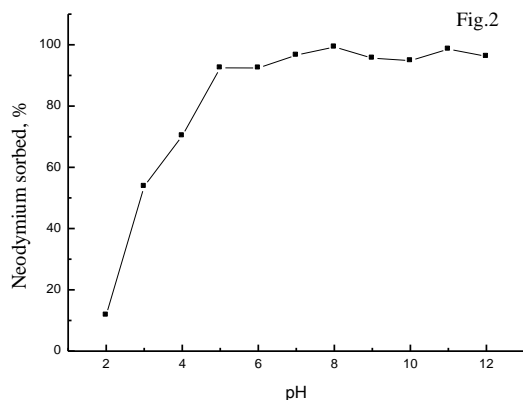


Fig. 2. Effect of pH of water solution on neodymium sorption
($C_{\text{int.}}=5\text{mg/L}$; $m=0.1\text{ g}$; $V=50\text{mL}$, $t=6\text{ h}$)

Acknowledgements

The project is co-financed by the Governments of Czechia, Hungary, Poland and Slovakia through Visegrad Grants (Grant No. 51910688/2019) from International Visegrad Fund.

This work was partially funded by the Ministry of Education and sciences of Ukraine under Projects KhA-32F and KhA-87F.

ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ ТА ЇХ ЙОННИХ АСОЦІАТИВ З КАТІОННИМИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ В ГЕТЕРОГЕННО-ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОМУ АНАЛІЗІ

Зуй О. В., Мазна Ю. І.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
olegzuy@gmail.com

Хемілюмінесцентний (ХЛ) аналіз вирізняється надзвичайно високою чутливістю визначення компонентів. Гетерогенна хемілюмінесценція була використана для визначення ультрамікроконцентрацій фосфору, силіцію, германію у формі гетерополікіслот (ГПК). Кількісно охарактеризовано сорбцію невідновлених ГПК вказаних елементів на целюлозних фільтрах різної природи (целюлоза та діетиламіноетилцелюлоза), включаючи паперовий фільтр. Експерименти з сорбції показали, що ємність за ГПК діетиламіноетил (ДЕАЕ)-целюлози приблизно в 20 разів більша, ніж ємність нативної целюлози. Разом з тим використання модифікованої целюлози не приводить до значного зниження межі виявлення фосфору шляхом сорбції ГПК з детектуванням ХЛ сорбату на поверхні. Межа виявлення ГПК на поверхні модифікованої целюлози знижується лише в 1,7 рази. Це пов'язано з відносно високим сигналом холостого дослідження при використанні модифікованої целюлози порівняно з немодифікованою целюлозою, що пояснюється більш ефективною сорбцією ізополімолібдат-йонів на ДЕАЕ-целюлозі. Немодифікована целюлоза має нижчу спорідненість до ізополімолібдату через відсутність діетиламіноетильних груп, і неспецифічна сорбція аніонів на ній нижча. Отже, селективність взаємодії сорбенту з ГПК в умовах надлишку йонів ізополімолібдату у водному розчині вища у випадку нативної целюлози.

Сорбційна рівновага на ДЕАЕ-целюлозі встановлюється протягом тривалішого часу, ніж на немодифікованій целюлозі, що пояснюється ускладненням умов дифузії аніонів ГПК в пори модифікованої целюлози. Згідно з класифікацією Джайлса, ізотерми сорбції ГПК відносяться до ізотерм L-типу. Ізотерми L-типу спостерігаються, коли взаємодія між адсорбованими молекулами дуже слабка. Вони вказують на значну спорідненість сорбенту до сорбату. У цьому випадку твердофазна екстракція ГПК у фазу целюлози відбувається завдяки аніонному обміну.

В електронних спектрах зразків целюлози та ДЕАЕ-целюлози при іммобілізації молібдованадофосфатної кислоти на сорбенті спостерігається батохромний зсув у спектрі смуги її поглинання порівняно з водним розчином. Ця смуга обумовлена переносом заряду між атомом кисню та атомом Мо(VI) в адсорбованому аніоні ГПК. Зміна енергії переносу заряду ГПК у фазах целюлози та ДЕАЕ-целюлози свідчить про зміну енергії молекулярних орбіталей гетерополіаніону, що свідчить про сильну електростатичну взаємодію між гетерополіаніоном та полімерною матрицею.

Показано, що сигнал ^{31}P у спектрі ЯМР сорбованої ГПК розширений порівняно з сигналом кристалічної ГПК, що пов'язано з видаленням

кристалізаційної та структурної води. Розширення піків ЯМР ^{31}P іммобілізованої ГПК також зумовлене зміною симетрії цієї ГПК порівняно з симетрією ГПК у кристалічній формі. У свою чергу, це спричинено сильною електростатичною та гідрофобною взаємодією між ГПК та сорбентом. Таким чином, виходячи з еволюції спектрів ЯМР, можна припустити, що на поверхні сорбенту присутня частково зневоднена ГПК, зв'язана електростатично і внаслідок гідрофобної взаємодії з поверхнею целюлози.

Механізм сорбції ГПК на целюлозі полягає у поєднанні кулонівських та гідрофобних взаємодій. Оскільки гідрофобні взаємодії характеризуються низькою енергією ($< 41,9$ кДж/моль), водневі зв'язки $\sim 41,9$ кДж/моль, а йонні досягають ~ 419 кДж/моль, то при рН розчину 1,0–1,7 визначальним фактором для сорбції аніонів ГПК є кулонівська взаємодія. Теоретичною основою використання гетерогенної хемілюмінесценції при визначенні фосфату, силікату, германату є дериватизація оксоаніонів з утворенням активних у хемілюмінесценції аналітичних форм – ГПК, які сорбуються та відокремлюються на твердому сорбенті і миттєво реагують з розчином люмінолу на поверхні сорбенту. Запропоновані аналітичні форми характеризуються достатньою сорбційною здатністю, що забезпечує їх відділення від матриці та заважаючих домішок.

Досліджено механізм ХЛ реакцій з люмінолом ГПК $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{GeVMo}_{11}\text{O}_{40}$ у водних розчинах, а також після іммобілізації на целюлозних та ДЕАЕ-целюлозних фільтрах. Запропонована схема проходження ХЛ реакцій, що включає каталітичне окиснення аніону люмінолу до семихіон-радикалу атмосферним киснем через окисно-відновний цикл ГПК, окиснення семихіон-радикалу киснем з утворенням дізахінону та супероксидного аніон-радикалу, окиснення супероксидом семихіон-радикалу до пероксиду люмінолу, який далі розкладається до амінофталату з випромінюванням світла. Проведення реакцій з розчином люмінолу безпосередньо на поверхні сорбенту дозволяє досягти високої чутливості при визначенні фосфору, германію, силіцію за рахунок концентрування ГПК при фільтруванні проб.

ХЛ метод застосований для встановлення умов взаємодії ГПК арсену, фосфору, силіцію, германію з довголанцюговими амонійними або піридинієвими основами. Показано, що утворюються йонні асоціати (ЙА), які кількісно відокремлюються на паперовому фільтрі під час фільтрування водних розчинів і детектуються безпосередньо на поверхні сорбенту ХЛ методом. При фільтруванні розчинів, що містять ЙА, реалізується змішаний механізм утримування на фільтрах, заснований на фізичному утримуванні нерозчинних у воді ЙА, а також на гідрофобній взаємодії електронейтральних ЙА з поверхнею сорбенту.

Йонні асоціати ГПК – катіонні поверхнево-активні речовини реагують з лужним розчином люмінолу з випромінюванням світла подібно до самих ГПК. Їх виділення на целюлозних фільтрах і детектування ХЛ методом безпосередньо на поверхні сорбенту дозволили істотно підвищити чутливість визначення фосфору, арсену, силіцію та германію, межа виявлення яких становить $0,02\text{--}0,07$ мкг/дм³.

КОМПЛЕКСИ Mo(VI)–БРОМПРОГАЛОЛОВИЙ ЧЕРВОНИЙ ДЛЯ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ КАТІОННИХ ПАР

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

vikaklovak@ukr.net

При визначенні органічних катіонів та білку у біологічних рідинах переважно використовують спектрофотометричні, флюоресцентні та електрохімічні методи. В останні роки як раціональний та конкурентоспроможний метод аналізу зарекомендувала себе також цифрова кольорометрія. Даний метод дає можливість створювати нові методики визначення, які характеризуються покращеними метрологічними характеристиками з можливістю одночасного аналізу декількох проб. Системи типу іон металу – органічний реагент – катіон, які характеризуються максимальною контрастністю, є найбільш цікавими для кольорометричних визначень.

Метою роботи була розробка умов детектування кольорометричного та флюоресцентного аналітичних сигналів гідрофобних органічних катіонів з використанням гідрофобізованої системи Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний (БПЧ) – цетилпіридиній хлорид (ЦПХ) у присутності неіонної поверхнево-активної речовини (ПАР) Triton X-100 (ТХ-100). Детектування кольорометричного сигналу здійснювали за допомогою камери телефону з використанням білого фотобоксу з подальшою кількісною оцінкою інтенсивності R-, G-, B- каналів сфотографованих систем.

У роботі досліджено взаємодію молібдену з БПЧ у присутності ПАР традиційним фотометричним, кольорометричним та флюоресцентним методами. Вивчено вплив різного вмісту ЦПХ, ТХ-100, а також їх сумішей на систему Mo(VI)–БПЧ. Системи Mo(VI)–БПЧ–ЦПХ та Mo(VI)–БПЧ–ЦПХ–ТХ-100 складу 1:2:2 та 1:2:1:4, відповідно, обрано оптимальними для подальших досліджень. Розроблені умови гідрофобізованої металреагентної чотирикомпонентної системи було використано при визначенні органічних катіонів. Так, при взаємодії декаметоксину з системою Mo(VI)–БПЧ–ЦПХ–ТХ-100 в інтервалі концентрацій катіонної речовини $0-1.0 \cdot 10^{-5}$ М спостерігається підвищення інтенсивності флюоресценції та сумарного сигналу RGB-характеристик. Можливість визначення білків перевірено при взаємодії гідрофобізованої системи з желатином. Встановлено, що в інтервалі концентрацій білкового продукту 0-6 мг/л інтенсивність флюоресценції системи лінійно збільшується (LOD, 3σ -критерій, становить 0.5 мг/л).

Отримані ефекти дали можливість сконструювати аналітичну систему для детектування вмісту декаметоксину та желатину флюоресцентним та кольорометричним методами.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИКАТОРОВ МЕТИЛОВОГО ЖЕЛТОГО И МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ОТВЕРЖДЕННОМ ЖЕЛАТИНОВОМ ГЕЛЕ

Кабацкая П. И., Решетняк Е. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

polina.kabatskaya.2010@gmail.com

Изменение кислотно-основных свойств индикаторов (изменение значений pK_a) при переходе от воды к неводным растворителям, к мицеллярным растворам или к средам, обладающим свойствами ПАВ, широко используют для изучения модифицирующего действия среды [1] или при создании новых твердофазных реагентов для контроля pH [2]. В данной работе для исследования были выбраны азокрасители метиловый красный (МК) и метиловый желтый (МЖ) (рис. 1). В качестве среды для проведения химической реакции было предложено использовать готовые слои отвержденного желатинового геля фотографической пленки для офсетной печати фирмы «AGFA». Из пленки предварительно удаляли галогениды серебра.

Для получения твердофазных реагентов образцы пленок погружали на 20-25 мин в водно-этанольные (50 масс. %) растворы индикаторов, а затем высушивали на воздухе. Выбирая оптимальные условия иммобилизации реагентов, учитывали их заряд и гидрофобность (изоэлектрическая точка отвержденного желатина соответствует $pH=4,5$; при $pH<4,5$ суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при $pH>4,5$ — отрицательный). Учитывали, что в водных растворах красные формы индикаторов преобладают при $pH<3$ (МЖ) и $pH<5$ (МК), а желтые — при $pH>3$ (МЖ) и $pH>5$ (МК). Установили, что катионная и нейтральная формы индикатора МЖ извлекались в пленку при $pH<4,5$ в присутствии анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). Условия извлечения сопряженных форм индикатора МК были разными: анионную форму R^- вводили в пленку в присутствии катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида при $pH>5$, а нейтральную форму HR — при $pH<4,5$ в присутствии ДСН. Поэтому исследовать равновесие кислотной диссоциации МК в отвержденном желатиновом геле было невозможно.

Мы сопоставили кислотно-основные и спектральные свойства индикатора МЖ в водно-этанольных растворах, содержащих ДСН и фоновую соль NaCl ($I = 0,05$ моль/л), и в желатиновой пленке после извлечения красителя из растворов подобного состава. Спектры поглощения МЖ при разных значениях pH приведены на рис. 2. После перехода индикатора из раствора в пленку значение λ_{max} полосы поглощения кислой формы сместилось на 6 нм — от 516 до 522 нм. На основании зависимостей светопоглощения МК от pH при λ_{max} для красной формы HR (рис. 3) оценили значения констант кислотности индикатора. В растворах $pK_a=2,34\pm 0,15$; в среде отвержденного желатина $pK_a=2,4\pm 0,3$.

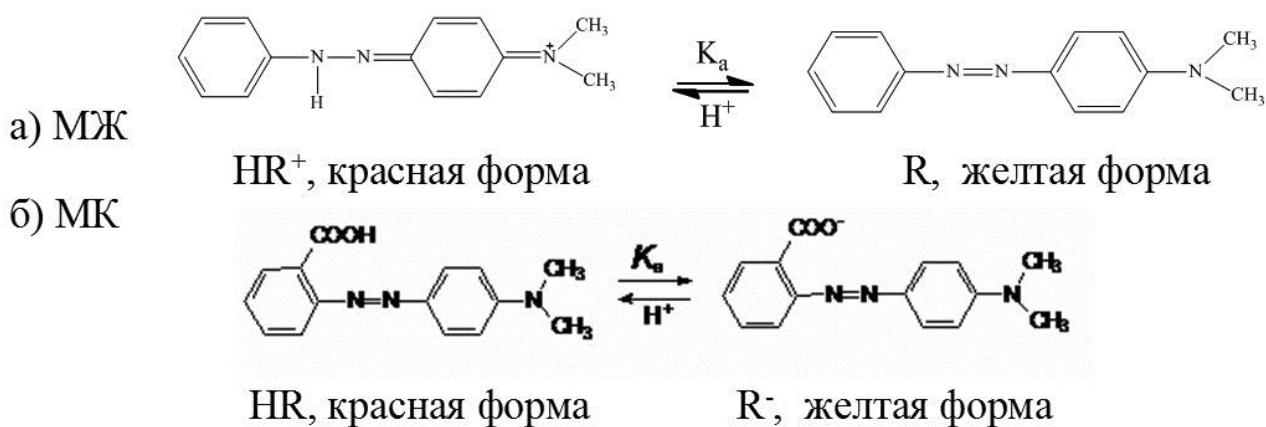


Рис. 1. Схема протолитических равновесий метилового желтого (а) и метилового красного (б).

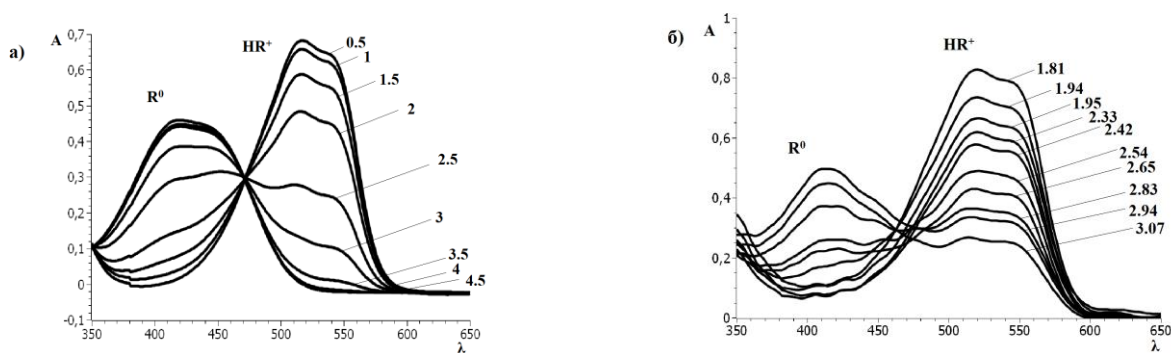


Рис. 2. Спектры поглощения метилового желтого при разных значениях pH: а) в водно-этанольных (50/50) растворах, в которых: $c(\text{МЖ})=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ДСН})=0,01$ моль/л, $I=0,05$ моль/л (NaCl); б) в желатиновой пленке. Состав водно-этанольного раствора, из которого извлекали краситель: $c(\text{МЖ})=0,001$ моль/л, $c(\text{ДСН})=0,01$ моль/л, $I=0,05$ моль/л (NaCl).

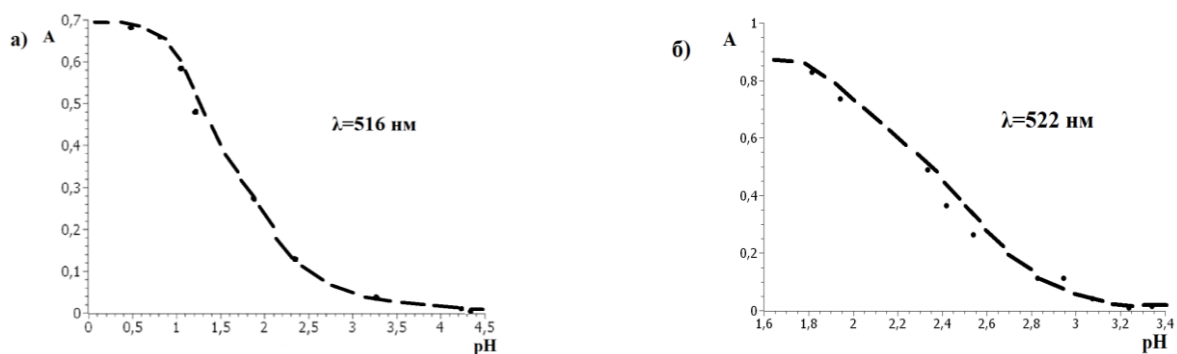


Рис. 3. Зависимость светопоглощения МЖ от pH при λ_{max} в водно-этанольных растворах (а) и в желатиновой пленке (б).

[1] Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

[2] Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrossyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films. J. Braz. Chem. Soc. 2011, 22(5), 857-866.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ДЕКСКЕТОПРОФЕНУ ТА ІБУПРОФЕНУ ДЛЯ ВЕРХ-УФ ВИЗНАЧЕННЯ ПРИ КОНТРОЛІ ЧИСТОТИ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Корнідал І. С., Дорошук В. О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ikornidal@gmail.com

Завершальним етапом виробництва лікарських засобів відповідно до вимог належної виробничої практики (GMP) є очищення обладнання. Як правило, для моніторингу залишкових кількостей чутливість використовуваних методів визначення має знаходитися у діапазоні нано- і пікорівнів АФІ. На сьогодні для більшості фармацевтичних лабораторій найбільш доступним та вживаним методом аналізу є високоефективна рідинна хроматографія з УФ детектуванням (ВЕРХ-УФ). Чутливість прямого ВЕРХ-УФ методу для роботи із залишковими кількостями є зазвичай недостатньою. Одним із шляхів вирішення такої проблеми є застосування попереднього концентрування проби, в тому числі і міцелярної екстракції фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Нестероїдні протизапальні засоби (НПЗ) є лідерами за кількістю споживання у світі, оскільки спектр захворювань, при яких їх використовують є надзвичайно широким. Тому у роботі дослідили можливості використання міцелярно-екстракційного концентрування декскетопрофену (Dкр) та ібупрофену (Ібр) для ВЕРХ-УФ визначення при контролі очищення технологічного обладнання.

У роботі були розроблені умови ВЕРХ визначення Ібр та Dкр у присутності основного компоненту приймаючої фази – неіонної ПАР Triton X-114 (хроматографічна колонка Perfect BOND ODS HD (150 × 4,6 мм, 5 мкм); градієнтний режимі елюювання із рухомими фазами 0,1% H₃PO₄ та ацетонітрилу; детектування при 220 нм для Ібр та 256 нм для Dкр). Запропоновані умови забезпечують повне і ефективно розділення хроматографічних піків Ібр, Dкр та Triton X-114. Встановлено, що Ібр та Dкр ефективно вилучаються в міцелярну фазу з кислих розчинів в умовах існування їх молекулярних гідрофобних форм. Повне вилучення Ібр та Dкр спостерігається при використанні розчинів Triton X-114 з концентрацією >0,1% та >0,8%, відповідно, та у широкому концентраційному діапазоні по аналіту 0,01 – 1,0 мкг/мл. У роботі також досліджено вплив основних експериментальних факторів (рівноважна температура міцелярної екстракції, час центрифугування, особливості розведення міцелярної фази тощо) на ефективність міцелярної-екстракційного вилучення субстратів.

Також у роботі були оптимізовані умови вилучення Ібр та Dкр методом мазків із сталених поверхонь з використанням безворсових серветок, оптимізовані умови солюбілізації вилучених аналітів розчинами Triton X-114. На основі отриманих даних запропоновані умови ВЕРХ-УФ визначення Ібр та Dкр з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

ПЛАНАРНИЙ ВУГІЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОД, МОДИФІКОВАНИЙ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА ТА НАНОЧАСТИНКАМИ ВУГЛЕЦЮ, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОФАМІНУ ТА ПАРАЦЕТАМОЛУ В ІНФУЗІЯХ ТА ІН'ЄКЦІЯХ

Корній А. А., Тананайко О. Ю., Лісняк В. В., Заливчий Д. В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

e-mail:korniiianastasiia@ukr.net

Актуальний напрямок розвитку сучасної аналітичної хімії, пов'язаний з підвищенням чутливості та селективності аналізу, а також з розробкою нового обладнання, яке дозволяло б просто та швидко проводити аналіз складних об'єктів, в тому числі за межами лабораторії. Таким вимогам відповідають сучасні електрохімічні сенсори на основі модифікованих планарних друкованих електродів.

Для визначення дофаміну або парацетамолу найчастіше використовують метод високоефективної рідинної хроматографії. Недоліками цього методу є складне апаратурне оформлення, використання органічних розчинників та тривалий час аналізу. Альтернативою є застосування електрохімічних сенсорів, адже вони дозволяють проводити визначення аналіту у зразку протягом 10-15 хв із задовільною прецизійністю та мінімальною пробопідготовкою.

Частинки Fe_2O_3 є перспективним модифікатором, адже вони мають унікальні каталітичні, магнітні та електрохімічні властивості та низьку собівартість. Модифікація поверхні електродів гематитом, зазвичай, проводить в два етапи: синтез Fe_2O_3 та подальше закріплення його частинок на поверхні електроду. Сучасною альтернативою цього методу є метод електрохімічного осадження Fe_2O_3 на поверхні електроду. До переваг цього методу слід віднести: швидкість, простоту, екологічність, та можливість контролю щільності покриття: від наночастинок до тонких плівок.

Метою представленої роботи була розробка чутливого елемента вольтамперометричного сенсору на основі наноструктурованого планарного вугільного електроду (наноПВЕ), модифікованого частинками Fe_2O_3 ($\text{FeO}(\text{OH})$) та наночастинами вуглецю, які інкапсульовано у плівці SiO_2 .

Синтез частинок Fe_2O_3 проводили методом електрохімічного осадження на поверхні наноПВЕ з розчинів неорганічних солей $\text{Fe}(\text{III})$. Поверхню модифікованого електроду було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Одержані результати свідчать про утворення суміші $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}(\text{OH})$ на поверхні електроду. Частинки у вигляді агрегатів рівномірно розподілені по поверхні електроду, їх середній діаметр складає 150 ± 50 нм. Електрод, модифікований частинками $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}(\text{OH})$, покривали плівкою SiO_2 для попередження вимивання модифікатора з поверхні електроду. Перед роботою модифікований електрод витримували у сушильній шафі при 100°C протягом доби.

Таким же чином отримували електрод наноПВЕ-Fe₂O₃-C-SiO₂. Тонкі графеноподібні нановуглецеві частинки, одержані подрібненням об'ємного нанопоруватого активованого вугілля, що модифіковано фтором та містить поверхневі кисеньвмісні (COOH та C=O) та фторвмісні (-CF, CF₂ та CF₃) групи [1], були використані, як модифікатор електроду з метою покращення електронного транспорту між молекулою аналіту та поверхнею електроду. Закріплення частинок нановуглецю на поверхні електроду наноПВЕ-Fe₂O₃ проводили шляхом інкапсуляції у плівці SiO₂, яку отримували методом золь-гель синтезу із застосуванням електроіндукованого осадження.

Електрохімічні характеристики електродів наноПВЕ та наноПВЕ-Fe₂O₃-SiO₂ досліджували методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Наявність частинок Fe₂O₃/FeO(OH) на поверхні електроду підтверджує поява піків окиснення і відновлення у фоновому розчині, при -0,25 В та -0,65 В, відповідно. В присутності дофаміну на наноПВЕ-Fe₂O₃-SiO₂ окрім піків Fe(III)/Fe(II) спостерігається поява нових піків окиснення при 0,19 В, та відновлення при -0,01 В. При збільшенні концентрації дофаміну, окисно-відновні піки збільшуються пропорційно. Діапазон лінійності градуувального графіка для визначення дофаміну на наноПВЕ-Fe₂O₃-SiO₂ електроді: 0,02–0,1 мМ, межа виявлення – 0,003 мМ, межа кількісного визначення 0,01 мМ. Отриманий наноПВЕ-Fe₂O₃-C-SiO₂ електрод характеризується на порядок нижчою МВ 0,0006 мМ та ширшим ЛД: 0,003-0,01 мМ, МКВ 0,002 мМ, Sr – 0,03. Оптимальний робочий діапазон рН 6–7.

У присутності парацетамолу на наноПВЕ-Fe₂O₃-C-SiO₂ окрім піків Fe(III)/Fe(II) спостерігається поява піку окиснення при 0,2 В та піку відновлення при 0,05 В. При збільшенні концентрації аналіту у розчині, струми окиснення та відновлення збільшуються пропорційно. Лінійний діапазон визначення парацетамолу становить 0,03-0,1 мМ, МВ 0,005 мМ, МКВ 0,02 мМ, Sr – 0,04. Оптимальне значення рН для визначення парацетамолу – 7.

Перевірено вплив аскорбінової кислоти, сечовини та сульфат іонів на аналітичні сигнали дофаміну та парацетамолу на наноПВЕ та наноПВЕ-Fe₂O₃-C-SiO₂ електродах. Еквімолярні кількості наведених речовин не заважають визначенню дофаміну та парацетамолу на наноПВЕ-Fe₂O₃-C-SiO₂, на відміну від не модифікованого електроду.

Електрод наноПВЕ-Fe₂O₃/FeO(OH)-C-SiO₂ був використаний для визначення дофаміну та парацетамолу у розчинах для інфузій та ін'єкцій. Визначення аналіту проводили методом добавок.

Отримані результати вмісту дофаміну та парацетамолу у зразках, характеризуються задовільною прецизійністю і корелюють із значеннями, які було наведено виробником, що підтверджує правильність розробленої методики.

[1] Diyuk, V.E., Zaderko, A.N., Grishchenko, L.M. et al. Surface chemistry of fluoroalkylated nanoporous activated carbons: XPS and ¹⁹F NMR study. *Appl Nanosci* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01717-7>

ВАЛІДАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕФТРІАКСОНУ ЗА ДОПОМОГОЮ 8-ОКСИХІНОЛІНУ У ПОРОШКУ ДЛЯ ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ІН'ЄКЦІЙ «ЦЕФТРІАКСОН»

Костів О.І., Коркуна О.Я., Орнат М.П.

Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет
імені Івана Франка

oksana.kostiw@lnu.edu.ua

8-оксихінолін – гетероциклічна органічна сполука складу C_9H_7NO , представники класу фенолів, має широке застосування в аналітичній хімії іонів металів, однак, в аналізі органічних речовин використовується рідко. Феноли та нафтоли можуть застосовуватись як азоскладові в реакціях азосполучення. Тому ми його використали для отримання нової ефективної аналітичної форми для спектрофотометричного визначення цефалоспоринового антибіотику цефтріаксону [1].

Цефтріаксон ((Z)-(6R,7R)-7-[2-2-аміно-1,3-тіазол-4-іл)-2-(метоксиіміно)ацетамідо]-8-оксо-3-[(2,5-дигідро-2-метил-6-оксидо-5-оксо-1,2,4-триазин-3-іл)тіометил]-5-тіа-1-азабі-цикло[4.2.0]окт -2-ене-2-карбоксилату динатрієва сіль) широко застосовують для лікування інфекційних хвороб, спричинених чутливими до нього штамми мікроорганізмів. Препарат призначають при лікуванні інфекційних захворювань нижніх дихальних шляхів (пневмонії, бронхіти, абсцеси легенів, емпієма плеври), оториноларингологічних інфекційних захворювань, інфекційних хвороб нирок і сечостатевого органу, інфекційних захворювань шкіри і м'яких тканин, у тому числі бактеріальної стрептодермії; для лікування менінгіту, інфекційних захворювань кісток і суглобів, перитоніту, запалень жовчного міхура, шлунково-кишкових інфекцій, неускладненої гонореї та інших інфекцій, що передаються статевим шляхом, хвороби Лайма, тифозної пропасниці, сальмонельозу, сальмонелозу. Препарат застосовують для профілактики інфекцій, що можуть виникнути після хірургічних операцій.

Нами розроблено та валідовано методику спектрофотометричного визначення цефтріаксону в однокомпонентному препараті – порошку для приготування розчинів для ін'єкцій «Цефтріаксон» з використанням 8-оксихіноліну. Визначення базується на попередньому діазотуванні антибіотика цефтріаксону в середовищі хлоридної кислоти ($C_{HCl} = 12 M$) під дією 10-кратного надлишку нарізаних нітритів при кімнатній температурі впродовж 5 хв. та наступному азосполученні з 8-оксихіноліном у лужному середовищі (0.16 M NaOH в кінцевому об'ємі). На спектрі світлопоглинання утвореної азосполуки фіолетового кольору спостерігається максимум світлопоглинання при 550 нм, ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання $\epsilon_{550} = 1.45 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$.

Для підтвердження придатності методики спектрофотометричного визначення цефтріаксону за допомогою 8-оксихіноліну в порошку для

приготування розчинів для ін'єкцій «Цефтриаксон» за показником "Кількісне визначення" згідно з вимогами Державної Фармакопеї України проведено її валідацію за критеріями специфічність, робасність, лінійність, правильність, прецизійність (таблиця 1) та внутрішньолабораторна прецизійність.

Частина даних (вплив різних чинників на проходження аналітичної реакції та відповідно на значення аналітичного сигналу у широких межах) щодо валідаційної характеристики робасність було вивчено при дослідженні взаємодії цефтріаксону з 8-оксихіноліном та опубліковано в роботі [1].

Таблиця 1. Критерії лінійності, правильності та прецизійності і обчислені їх значення при визначенні цефтріаксону з 8- оксихіноліном у порошку для приготування розчинів для ін'єкцій «Цефтриаксон»

| Параметри | Значення | Критерії | Висновок |
|---|----------|--|--------------|
| Перевірка лінійності | | | |
| b | 0,999 | – | |
| S_b | 0,006 | – | |
| a | 0,311 | 1) $\leq 0,524 $ 2) $\leq 1,063 $ | Витримуються |
| S_a | 0,561 | – | |
| RSD_0/b | 0,343 | $\leq 0,8445 $ | Витримуються |
| r | 0,9999 | $\geq 0,9992 $ | Витримуються |
| Перевірка правильності та прецизійності | | | |
| \bar{D} | 100,27 | – | |
| RSD_0 | 0,343 | – | |
| Δx | 0,638 | $\leq 1,6$ | Витримуються |
| δ | 0,27% | 1) $\leq 0,213\%$ 2) $\leq 0,512\%$ | Витримуються |
| Перевірка специфічності | | | |
| δ | 0,11% | $\leq 0,51\%$ | Витримуються |

Отримані значення досліджуваних валідаційних параметрів методики відповідають вимогам за усіма критеріями, що до них висуваються. Тому розроблені методики спектрофотометричного визначення цефтріаксону з використанням 8-оксихіноліну можна рекомендувати для контролю якості порошку для приготування розчинів для ін'єкцій «Цефтриаксон».

[1] Костів О.І. Реакція азосполучення цефалоспоринових антибіотиків з 8-оксихіноліном та її застосування в аналізі лікарських засобів / О.І. Костів, О.Я. Коркуна, М.П. Орнат // Methods and objects of chemical analysis. – 2020. – Vol. 15, No. 3. – P. 144–155.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАР НА АНАЛІТИЧНИЙ СИГНАЛ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦІОННОМУ ВИЗНАЧЕННІ ЦИНКУ та КАДМІЮ

Лісова М. Р., Юрченко О. І.

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

lisova0603@gmail.com

Атомно-абсорбційна спектрометрія є одним з сучасних та актуальних методів при визначенні аналітів в багатокомпонентних зразках. Для підвищення чутливості в даному методі застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Використання ПАР дозволяє зменшити поверхневий натяг та густину розчину, а також зменшити розмір крапель, завдяки чому, краплі насичуються певним досліджуваним елементом. При використанні ПАР змінюється кислотно-лужне полум'я та прискорюються хімічні процеси й підвищується чутливість визначення аналітів.

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу природи та концентрації ПАР на аналітичний сигнал при атомно-абсорбційному визначенні цинку та кадмію.

Для проведення досліджень були обрані наступні поверхнево активні речовини: Неіоногенний Тритон Х-100: $\text{ККМ}=8,3 \cdot 10^{-3}$ моль*л⁻¹ $M=288,372$ г/моль. Аніонний додецилсульфат натрію: $\text{ККМ}=9 \cdot 10^{-4}$ моль*л⁻¹ $M=358$ г/моль. Катіонний цетилпредицію хлорид: $\text{ККМ}=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль*л⁻¹ $M=625$ г/моль.

Об'єкти дослідження: сольова суміш зі зниженим вмістом натрію хлориду; сольова суміш з пониженим вмістом хлориду натрію «Козацька», «Укропна»; антигіпертензивна сольова фіто суміш «Заспокійлива» антигіпертензивна сольова фіто суміш для чоловіків віком від 60 років хворих на гіпертензію; кухонна сіль зі зниженим вмістом хлориду натрію для людей похилого віку 60+.

Градуювальні розчини були приготовані зі стандартних зразків складу водних розчинів іонів металів, виготовлених в Фізико-хімічному інституті ім. А. В. Богатського (м. Одеса). Їх концентрація становила: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 та 1 мг/л. Найбільше підвищення чутливості спостерігалось при використанні Тритон Х-100 (w=4%) для цинку на 11%, кадмію – 13%; Додецилсульфат натрію (w=3%): для цинку 10,7%, кадмію – 13%; Цетилперидинію хлорид (w=1%): для цинку 10%, кадмію – 10%.

Пробопідготовку проводили наступним чином: до наважок приливали по 10 мл конц. HNO_3 , після перемішування стакани ставили на газову плитку, випарювали до вологого осаду та охолоджували до кімнатної температури. Приливали по 10 мл 1,5%-го розчину HNO_3 . Проводили УЗ обробку (20 хв). Отримані розчини переносили в мірні колби місткістю 25 мл, додавали по 2 мл розчину Тритону Х-100 (w=4%). До мітки доводили 1,5% HNO_3 та ретельно

перемішували. Аналітичний сигнал вимірювали на атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-М1.

В ході роботи показано перспективи використання ПАР для підвищення сигналу при атомно-абсорбційному визначенні аналітів в багатокomпонентних системах.

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Мартынов Д.Ю.¹, Решетняк Е.А.¹, Жолудов Ю.Т.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский национальный университет радиоэлектроники

martynov.d.yu@gmail.com

Метод электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ) является одним из перспективных и динамически развивающихся методов химического анализа; его используют в иммунологическом анализе, при исследовании пищевых продуктов, выявлении агентов биологического заражения. ЭХЛ представляет собой люминесценцию, возникающую вследствие образования ион-радикалов органических люминофоров при электролизе раствора и их последующей бирадикальной рекомбинации. Явление ЭХЛ позволяет использовать как электрохимические данные об анализируемых системах, так и получать селективный хемилюминесцентный сигнал при исследовании объектов сложного состава. Одним из направлений развития метода является создание новых, высокочувствительных сенсоров на основе электрогенерированной хемилюминесценции. Сенсоры представляют собой электроды, на поверхность которых нанесена полимерная пленка Ленгмюра-Блоджетт с иммобилизованным люминофором. Такие электроды позволяют проводить измерения в средах различной природы, в том числе и в водных средах. Анализируемым компонентом (аналитом) может выступать как сам люминофор, так и сореагент, который находится в исследуемом растворе.

В рамках данной работы исследовали электроды на основе оксидов индия(III)-олова(IV) (ИТО-электроды). В качестве матричного вещества был выбран полиметилметакрилат (ПММА), он образовывал плёнку на поверхности воды, которую затем наносили на поверхность электрода. Люминофором, который давал сигнал ЭХЛ после иммобилизации в полимерную пленку, служил полициклический ароматический углеводород 9,10-дифенилантрацен (ДФА). В качестве сореагента применяли тетрафенилборат натрия (ТФБН), он же служил модельным аналитом. В растворах поддерживали pH~7.0 добавками фосфатного буфера.

Нанесение плёнок на поверхность электрода методом Ленгмюра-Блоджетт (с контролем поверхностного давления раствора в ванне) позволил контролировать число мономолекулярных слоев пленок и ориентацию молекул амфифильного полимера на поверхности электрода. Известно, что в зависимости от скорости погружения электрода в раствор можно получить пленки разного строения – гидрофильной или гидрофобной частью молекулы к поверхности (X- и Z-тип, соответственно), либо смешанного строения (рис. 1). По данным съемок краевого угла смачивания было установлено, что в выбранных нами условиях однослойная пленка имела Z-тип, двухслойная – Y-тип, трехслойная YX-тип. Первый слой делал поверхность гидрофобной, а каждый следующий, напротив, увеличивал гидрофильность поверхности.

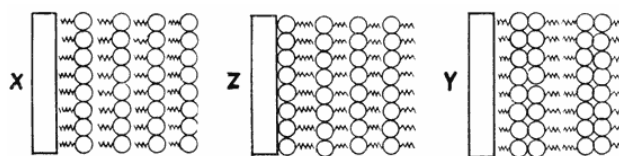


Рис. 1. Ориентация молекул полимера на поверхности электрода.

С использованием метода атомно-силовой микроскопии была исследована морфология поверхности электрода с нанесенными пленками. Установили, что мелкозернистая поверхность электрода становилась более гладкой с нанесением последующего слоя, при этом двухслойные плёнки были наименее гладкими, содержали большое число глобул полимера. Методом циклической вольтамперометрии доказали, что электрохимическая активность поверхности уменьшалась по мере роста количества слоёв.

Электрохемилюминесцентную активность электродов с разным числом нанесенных пленок исследовали в растворах с переменной концентрацией ТФБН (рис. 2). Сигнал ЭХЛ резко возрастал при переходе от однослойных к двухслойным пленкам и практически не менялся при переходе к трехслойным пленкам. В таблице приведены уравнения градуировочной зависимости интенсивности свечения от концентрации ТФБН ($pI = -\lg I$ от $pC = -\lg C$) для электродов с тремя видами пленок в диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$) моль/л.

На данном этапе работы мы установили, что двухслойные плёнки Y-типа являются более устойчивыми, имеют развитую глобулярную структуру, приемлемую электропроводимость и достаточную чувствительность при определении ТФБН в широком диапазоне концентраций.

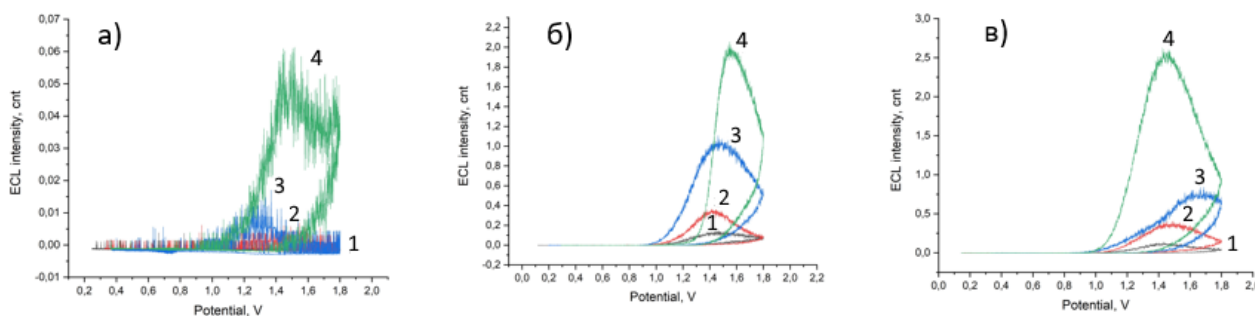


Рис. 2. Зависимость сигнала ЭХЛ при разных концентрациях ТФБ для электродов с одним (а), двумя (б) и тремя (в) слоями нанесенных пленок. Концентрация ТФБ, моль/л: $1 \cdot 10^{-6}$ (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3), $1 \cdot 10^{-3}$ (4).

Таблица. Уравнения градуировочной зависимости для электродов с разным числом нанесенных пленок.

| Число слоев | Тип пленок | Уравнение $pI = a + b pC$ | R^2 |
|-------------|------------|--|-------|
| 1 | Z | $(0,02 \pm 0,17) + (0,40 \pm 0,04)pC$ | 0,982 |
| 2 | Y | $-(1,61 \pm 0,12) + (0,41 \pm 0,03)pC$ | 0,992 |
| 3 | YX | $-(1,72 \pm 0,11) + (0,42 \pm 0,02)pC$ | 0,993 |

Часть этой работы была поддержана Национальным фондом исследований Украины (рег. номер 2020.02/0390).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ ПИРОНИНА G С ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Жилко В.В.^{1,2}, Нехань Н.В.^{1,3}

¹ Белорусский государственный университет

² Международный государственный экологический институт

им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета

³ Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка

n.klimashevich@mail.ru

Количественное определение высших карбоновых кислот, несмотря на широкую распространённость их в природе, является достаточно непростым, как на стадии пробоподготовки, так и анализа. Нами обнаружен катионный краситель Пиронин G, который может быть использован в количественном экстракционно-фотометрическом анализе высших карбоновых кислот [1].

Для катионного красителя Пиронин G, устойчивого в сильнощелочных средах, нами подобраны оптимальные условия экстракции в органическую фазу с гидрофобными карбоновыми кислотами. На экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот совместно с катионными красителями оказывают влияние большое количество факторов: длина углеводородного радикала самой кислоты, рН водного раствора, наличие мешающих минеральных ионов и состав экстракционной системы. Для дальнейшей разработки эффективных методик извлечения с использованием катионного красителя Пиронина G необходимо создание наилучших условий для экстракции ионных ассоциатов красителя с высшими карбоновыми кислотами [2].

Оптимальное значение рН водной фазы было определено как 11,25. Для этого была найдена зависимость условных констант экстракции пиронина с высшими карбоновыми кислотами (C₉ – C₁₈) в интервале 8,0 – 13,0. Исследование условных констант в более широком интервале значений рН нецелесообразно, т.к. 8 – минимально необходимое значение рН для экстракции C₉-кислоты с пиронином G, а при значении рН выше 13 существует множество трудно контролируемых эффектов. Полученные с помощью уравнения значения условных констант экстракции [3] некоторых представителей гомологического ряда высших карбоновых кислот представлены на рисунке.

$$K'_{ex} = \frac{[PG_{org}] \cdot \left(\frac{[PGOH^0] \cdot [PG^+]}{[PG^0] - [PGOH^0]} \right)}{\left([RCOOH^0] - [PG_{org}] + \left(\frac{[PGOH^0] \cdot [PG^+]}{[PG^0] - [PGOH^0]} \right) \cdot [PG^+] \right)}$$

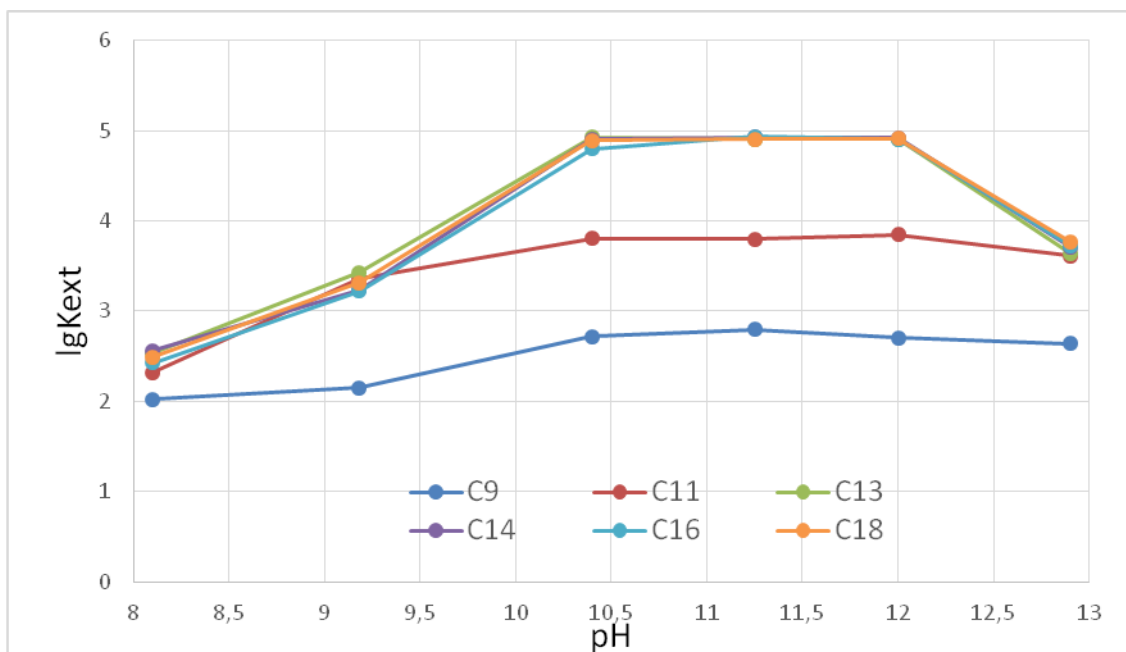


Рис.1 – Зависимость логарифмов условных констант экстракции $\lg K_{ext}$ Пиронина G с высшими карбоновыми кислотами ($C_9 - C_{18}$) от значений рН

Из рис. 1, видно, что по достижении рН 10,40 – 12 наблюдается зона плато, в которой экстрагируются все карбоновые кислоты, также можно увидеть зависимость экстракции от длины углеводородного радикала карбоновых кислот. При высоких значениях рН (≥ 12) для $\lg K_{ext}$ ассоциатов высших карбоновых кислот с Пиронином G наблюдаются значительные отклонения от теоретических. А в случае C_{16} и C_{18} они вообще не достигают своих предсказанных значений, и близки между собой.

Одним из объяснений подобного явления, возможно, может служить ассоциация красителя с ОН-ионами, а также димеризация самого красителя. Теоретически вероятна экстракция нейтральной формы красителя в органическую фазу, что также может являться причиной существования участка убывания.

[1] Жилко В. В., Нехань Н. В. Катионные красители и их использование для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2021. – Т. 57. – №. 1. – С. 33-40.

[2] Жилко В. В., Нехань Н. В. Определение основных спектральных характеристик и условий количественной экстракции катионного красителя пиронина G с высшими карбоновыми кислотами // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 64. – №. 12. – С. 83-87.

[3] Нехань, Н. В. Количественное определение экстракционных характеристик ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с Пиронином G / Н. В. Нехань, В. В. Жилко // Менделеевские чтения 2019 : сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 22 февр. 2019 г. / Брест. гос. ун-т ; редкол.: Н. С. Ступень [и др.]. – Брест, 2019. – С. 113-117.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МЕРКУРІЮ У ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ

Орел В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

vladaorel21@gmail.com

Меркурій-один з найбільш токсичних елементів розсолів і кухонної солі, причому його токсичність залежить від форми існування. Найбільш токсичними вважаються органічні сполуки Меркурію, особливо метилмеркурій [1]. Наявність в розсолах басейнових солепредприємств і в соляних озерах гумусових речовин, переважно гумінових і фульвокислот (ГК і ФК), значних кількостей органічного вуглецю в формі водорості "Dunaliella Salina" і продуктів її життєдіяльності може привести до появи метилмеркурію [2].

Для диференційованого визначення форм Меркурію у водах найбільшого поширення набув метод атомно-абсорбційної спектроскопії в варіанті холодної пари (ААС ХП) з використанням різних селективних відновників, що дозволяють в різних середовищах знаходити загальну, неорганічну і органічні її форми [3].

Нами розроблено методики визначення загального, неорганічного, органічного та метильних форм Меркурію в розсолах, розчинах кухонної солі і хлориду натрію з використанням ультразвуку для руйнування органічних сполук Меркурію, для селективного відновлення різних форм Меркурію та для підвищення величини аналітичного сигналу Меркурію. Правильність методик перевірена методом «введено-знайдено» (табл.).

Нижня межа виявлення Меркурію становила 0,06 мкг / л при обсязі проби 3 мл і 0,008 мкг/л при обсязі проби 100 мл. При аналізі розчинів кухонної солі (хлориду натрію) концентрацією 150 г/л межа виявлення Меркурію може бути зниженою, але при цьому погіршувалася відтворюваність результатів аналізу (табл.). При визначенні метильних форм Меркурію межа виявлення складала 0,002 і 0,0003 мг / кг відповідно.

Встановлено, що при аналізі розчинів хлориду натрію з використанням для відновлення сполук Меркурію до атомарного стану SnCl_2 в лужному середовищі, відновлюються всі форми Меркурію, кількісне визначення можливо до концентрації хлориду натрію 120 г/л навіть в присутності гумінових і фульвокислот, що узгоджується з результатами робіт [1-3]. При аналізі розчинів хлориду натрію, при використанні для відновлення сполук Меркурію до атомарного стану SnCl_2 в кислому середовищі, відновлюються тільки неорганічні форми Меркурію, кількісне визначення можливо до концентрації хлориду натрію 100 г/л. Гумінові і фульвокислоти в концентраціях понад 1,0 і 10,0 мг/л відповідно занижували результати визначення всіх форм Меркурію, причому, заважаючий вплив збільшувався при зростанні концентрації хлориду натрію і концентрацій гумінових і фульвокислот. Слід зазначити також, що при введенні однакових кількостей гумінових і фульвокислот, їх заважаючий вплив посилювався зі збільшенням концентрації

хлориду натрію. У розчинах хлориду натрію з введеною відповідною кількістю Меркурію у вигляді органічних і неорганічних сполук, при використанні попереднього окиснення бромід-броматною сумішшю протягом 20 хв, можливо визначення загального Меркурію до концентрації хлориду натрію 100 г/л. При застосуванні попереднього впливу УЗ частотою 18-44 кГц, інтенсивністю більше 10 Вт/см² протягом часу більше 1 хв, можливо кількісне визначення Меркурію до концентрації хлориду натрію 120 г/л. При чому, ступінь вилучення Меркурію для розсолів з мінералізацією понад 50 г/л при використанні УЗ була вищою, ніж при використанні бромід-броматної суміші.

Слід відзначити той факт, що попередня обробка аналізованих розчинів УЗ частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 8-10 Вт/см² протягом часу більше 1 хв, сприяє відновленню SnCl₂ в кислому середовищі метильної і неорганічних форм Меркурію. При цьому, фенільні форми Меркурію, а також сполуки Меркурію з гуміновими і фульвокислотами, залишаються в розчині. При впливі УЗ в присутності окиснювачів: перекису водню, азотної кислоти, суміші перекису водню і азотної кислоти, суміші соляної та азотної кислот, бромід-броматної суміші, заважаючий вплив матриці на величину аналітичного сигналу Меркурію починався при концентрації хлориду натрію 120 г/л для всіх наведених окиснювачів. При цьому, найменші значення поправки контрольного досліду були при використанні перекису водню. Позитивний ефект спостерігався у всьому вивченому діапазоні частот УЗ при інтенсивності не менше 1,5 Вт/см² при обробці розчинів не менше 1 хв. Отримані результати добре корелювалися з результатами аналізу розчинів тих же проб розсолу і розчинів хлориду натрію з використанням відновлення SnCl₂ в лужному середовищі в присутності CuCl₂, в кислому, після окиснення бромід-броматною сумішшю і УЗ інтенсивністю 14 Вт/см².

Таблиця. Результати визначення Меркурію

| Проба | Введено меркурію, мкг/л, у вигляді | | | Найдено Меркурію, мкг/л (n = 6) | | | | | |
|---|------------------------------------|------|------|---------------------------------|-------|------|-------|------|-------|
| | Hg ²⁺ | MMX | ФМА | Hg ²⁺ | Sr | MMX | Sr | ФМА | Sr |
| Розсіл родовища Барса-Кельмес (Казахстан) | 0 | 0 | 0 | 1,61 | 0,036 | 0,45 | 0,058 | 0,32 | 0,078 |
| | 1,50 | 0,50 | 0,25 | 3,12 | 0,035 | 0,94 | 0,056 | 0,56 | 0,075 |
| Розсіл Слов'янського родовища | 0 | 0 | 0 | 0,44 | 0,045 | 0,15 | 0,058 | 0,07 | 0,082 |
| | 0,20 | 0,15 | 0,10 | 0,63 | 0,039 | 0,31 | 0,057 | 0,17 | 0,080 |

MMX – метилмеркурій хлорид, ФМА – фенілмеркурій ацетат.

- [1] Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brina and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing, 2021.- 185 p.
- [2] Сонолюмінісценція в хімічному аналізі: монографія / О.І. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2016.- 112 с.
- [3] Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды //Журн. аналит.химии.-1996.-Т.51, №1.-С.116-123.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФАВИПИРАВИРА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЭЖХ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

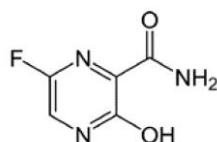
*Умецкая И. В.¹, Егорова А. В.², Скрипинец Ю. В.²,
Леоненко И. И.², Войтюк О. Д.¹*

¹ ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

² Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

yegorova@interchem.com.ua

Определение активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в смывах необходимо для предотвращения перекрестного загрязнения следующей партии фармпрепарата. Разработаны высокочувствительные методики хроматографического (ВЭЖХ), люминесцентного (Люм) и спектрофотометрического (СФ) определения следовых количеств противовирусного препарата фавипиравира (ФАВ) в смывах при очистке фармацевтического оборудования.



3-гидрокси-6-фторпиразин-2-карбоксамид (фавипиравир, ФАВ)

Хроматографическое определение ФАВ: колонка 0,15м×4,6мм, типа Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ (5 мкм), подвижная фаза А: 1,15 г амония дигидрофосфата растворяют в 1000 мл воды для хроматографии, доводят рН раствора до 3,2 трифторуксусной кислотой (70%); подвижная фаза В: метанол : ацетонитрил (50:50) (30%); скорость подвижной фазы: 1,0 мл/мин; температура колонки: 30 °С; объём инъекции: 100,0 мкл; детектирование при длине волны: 225 нм; время хроматографирования: 6 мин (рис. 1).

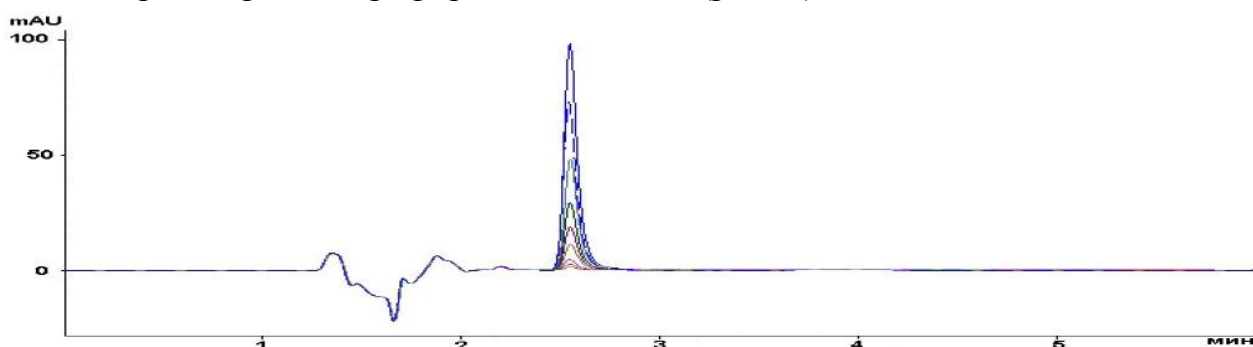


Рис. 1. Хроматограммы: модельных растворов РСО фавипиравира для построения градуировочного графика (0,02 – 2,0 мкг/мл)

Люминесцентное определение ФАВ: обнаружено, что с увеличением концентрации водного раствора ФАВ наблюдается увеличение его собственной люминесценции (рис. 2, а) при длине волны возбуждения 360 нм.

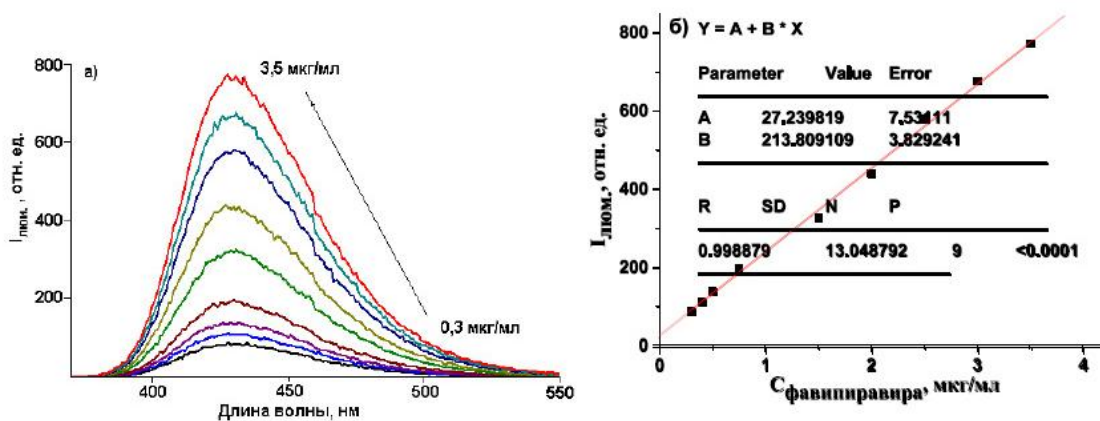


Рис. 2. Спектры собственной люминесценции ФАВ (а); градуировочный график для люминесцентного определения ФАВ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$; щели 2.5-2.5)

Спектрофотометрическое определение ФАВ: УФ-спектр поглощения ФАВ в воде характеризуется наличием трех полос с максимумами поглощения 225 нм, 322 нм и 366 нм (рис. 3, а).

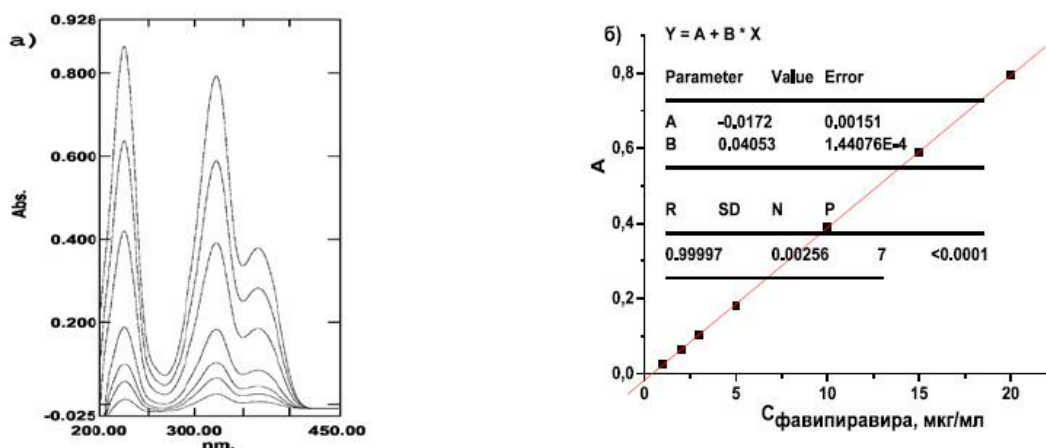


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ФАВ различной концентрации (а) и градуировочный график для его определения (б)

Таблица. Степень извлечения фавипиравира с модельной поверхностью

| № смыва | Степень извлечения фавипиравира, % | | | | | | | | |
|---------|------------------------------------|------------------------------|-----------|---------------|------------------------------|-----------|---------|------------------------------|-----------|
| | ВЭЖХ | | | Люминесценция | | | СФ | | |
| | Найдено | $X_{\text{ср}} \pm \Delta X$ | $S_r, \%$ | Найдено | $X_{\text{ср}} \pm \Delta X$ | $S_r, \%$ | Найдено | $X_{\text{ср}} \pm \Delta X$ | $S_r, \%$ |
| 1 | 85,72 | | | 87,32 | | | 92,56 | | |
| 2 | 87,44 | | | 94,58 | | | 95,42 | | |
| 3 | 91,56 | $90,60 \pm 5,11$ | 4,54 | 92,33 | $92,18 \pm 4,73$ | 4,13 | 87,45 | $91,95 \pm 4,19$ | 3,66 |
| 4 | 96,12 | | | 96,93 | | | 89,64 | | |
| 5 | 92,17 | | | 89,75 | | | 94,67 | | |

Предложенные методики валидированы по показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения. Градуировочные графики представлены в интервалах концентраций 0,02–2,0 мкг/мл (ВЭЖХ), 0,3–3,5 мкг/мл (Люм) и 1,0–20,0 мкг/мл (СФ), пределы обнаружения равны 0,023 мкг/мл, 0,12 мкг/мл и 0,12 мкг/мл, соответственно. Степень извлечения фавипиравира с аппликаторов и поверхностей фармоборудования составляет более 85%.

ПІДВИЩЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІКЕЛЮ ТА КОБАЛЬТУ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Шевченко І. Р. , Юрченко О. І.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

ivan.shevchenko333@gmail.com

Кобальт та нікель це метали, які мають негативний вплив на організм людини. Тому дуже важливо визначати вміст цих аналітів в багатокомпонентних зразках. Найбільш розповсюдженим методом визначення аналітів є атомна абсорбція. Чутливість цього методу пов'язана з дисперсністю розчину, тобто розміром крапель аерозолу, діаметр яких не повинен перевищувати 25 мкм. Використовуючи поверхнево-активні речовини можливо збільшити дисперсність розчину, так як зменшується поверхневий натяг та густина розчину й підвищується чутливість атомно-абсорбційних визначень.

Метою даної роботи було підвищення чутливості атомно- абсорбційного визначення нікелю та кобальту, використовуючи ПАР.

У роботі було використано наступні ПАР: нейногенний Тритон Х-100 ($M=625$ г/моль, $ККМ=2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), аніонний додецил сульфат натрію ($M=288$ г/моль, $ККМ= 8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), катіонний цетілпіридиній хлорид ($M=340$ г/моль, $ККМ= 9 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Об'єктом дослідження були обрані наступні об'єкти: 1. сольова суміш зі зниженим вмістом NaCl; 2. сольова суміш з пониженим вмістом NaCl «Козацька»; 3. сольова суміш з пониженим вмістом NaCl «Укропна»; 4. антигіпертензивна сольова фіто суміш «Заспокійлива»; 5. антигіпертензивна сольова фіто суміш для чоловіків віком від 60 років хворих на гіпертензію; 6. кухонна сіль зі зниженим вмістом NaCl для людей похилого віку 60+. Градувальні водні розчини та з добавкою ПАР були приготовані з такими концентраціями: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1 мг/л. Готувалися із стандартних зразків складу розчинів іонів металів, виготовлених у Фізико-хімічному інституті ім. А.В. Богатського (Одесса) з концентрацією $c_0=0,1$ г/л.

Експериментально встановлено, що додецилсульфат натрію з масовою часткою 2% підвищує чутливість атомно-абсорбційного визначення нікелю на 13%, а кобальту – 14%.

Проведена пробопідготовка. На аналітичних вагах зважуємо наважки зразків солі масою 1г. Аналізовані проби переносимо в термостійкі стакани. Додаємо концентровану HNO_3 . На газовому пальнику, упарюємо їх до вологого осаду. Даємо охолонути, після чого додаємо 1,5% HNO_3 та ставимо в ультразвукову баню на 20 хв. В мірну колбу вносимо 2мл 4% Тритон Х-100. Відфільтровуємо розчин та доводимо до мітки 1,5% HNO_3 .

Висновком можна зазначити, що дану методику можна використовувати для підвищення чутливості визначення нікелю та кобальту атомно-абсорбційним методом.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

БИОКОМПОЗИТЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УПАКОВКИ

Dzeikala O.¹, Prochoń M.¹

¹ Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, Poland

Dzeikala.sandra@gmail.com

Упаковка используется для хранения, защиты, обработки, доставки и презентации товаров. В пищевой промышленности упаковка помогает защитить продукцию от химических, механических и микробиологических повреждений, а также обеспечивает свежесть продукта и сохраняет его пищевую ценность [1]. Большая часть упаковки, используемой сегодня, является синтетической и основана на ископаемом топливе. Однако растет понимание проблемы загрязнения пластиком и его неблагоприятного воздействия на здоровье и окружающую среду [2].

Пластик может попасть в организм человека с пищей, например с рыбой, или в бутылках с водой [3]. Большинство микропластиков (54%) - это полипропилен, из которого делают пробки для бутылок, и из них 4% показали наличие промышленных смазок [4]. Некоторые эксперты полагают, что при сохранении нынешних тенденций частицы полимера вскоре будут обнаруживаться во всех пищевых продуктах. Одно из решений - производить меньше пластика, который можно было бы заменить более экологически чистыми полимерами [4].

Материалы, полностью состоящие из биоматериалов, можно разделить на три основные категории в зависимости от их происхождения и методов производства.

Первая группа это полимеры, извлеченные непосредственно из биомассы. Такие полимеры являются наиболее распространенными на рынке. Полимеры этой категории получают из растений, а также морских и домашних животных. В эту группу входят полисахариды, такие как целлюлоза, хитин, крахмал, и полипептиды. [5]

Другой группой являются полимеры, полученные классическим химическим синтезом. Самый известный биополимер из этой группы - полимолочная кислота (полилактид, PLA). По механическим и прочностным свойствам PLA похож на полистирол; однако в модифицированном виде он имеет свойства, аналогичные свойствам полипропилена и полиэтилена.

Третья группа - это полимеры, полученные непосредственно из природных или генетически модифицированных организмов [6]. В эту группу входят полигидроксиалканоаты (ПГА) и бактериальная целлюлоза.

Биоразлагаемая упаковка все еще находится в стадии исследований. Теоретически все используемые в настоящее время упаковочные материалы можно заменить возобновляемыми мономерами.

- [1] Lawrence, P. Bio-based and biodegradable plastics, An annotated selection of World Wide Web sites rel-evant to the topics in microbial biotechnology. *Microb. Biotechnol.* 2019, 12, 1492–1493.
- [2] Farmer, N. Trends in packaging of food, beverages and other fast-moving consumer goods (FMCG). In *Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG)*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013.
- [3] Giosafatto, C.V.L.; Al-Asmar, A.; D'Angelo, A.; Roviello, V.; Esposito, M.; Mariniello, L. Preparation and Characterization of Bioplastics from Grass Pea Flour Cast in the Presence of Microbial Transglutaminase. *Coatings* 2018, 8, 435, doi:10.3390/coatings8120435.
- [4] Jambeck, J.R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T.R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015, 347, 768–771, doi:10.1126/science.1260352.
- [5] Grondahl, M.; Gustafsson, A.; Gatenholm, P. Gas-phase surface flourination of arabinoxlyan films. *Mac-romolecules* 2006, 39, 2718–2712.
- [6] Chiellini, E. *Enviromentally compatible food packaging*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2008, ISBN 978-1-84569-19.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 1,4-ОКСАТІЇНІВ НОВИХ ТИПІВ, З ПОЛІФЛУОРАЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПОЛОЖЕННЯХ 2 ТА 6 ЦИКЛУ.

Бородкін Я. С., Шермолович Ю. Г.

Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

ja.borodkin@gmail.com

Синтез флуоровмісних похідних гетероциклів різних класів, це напрямлення, що швидко розвивається в сучасній фторорганічній хімії. В той же час кількість робіт, присвячених синтезу фторовмісних похідних 5-ти та 6-ти членних гетероциклів суттєво відрізняється для різних класів гетероциклів. Зокрема відомо лише декілька прикладів похідних 1,4-оксатіїнів, що містять атоми флуору або флуоралкільні замісники. Інтерес до сполук цього класу пов'язаний з вивченням їх біологічної активності, а саме у можливості використання в якості інгібіторів зворотної транскриптази ВІЛ або препаратів що мають протиракову активність. Рис 1. [1, 2].

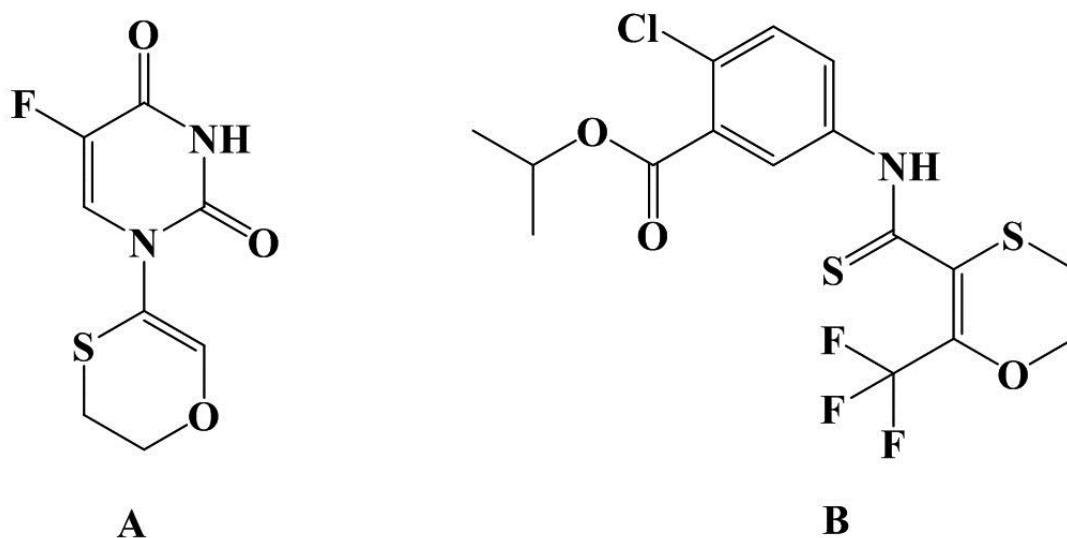


Рис. 1. Приклади флуоровмісних похідних 1,4-оксатіїнів, що продемонстрували високу біологічну активність

Реакцією біс(поліфлуоралкіл)сульфідів з моногідратом гідроксиду літію в середовищі морфоліну, були отримані біс(поліфлуоралкіленамін)сульфіди. Ці сполуки було гідролізовано за допомогою хлоридної кислоти. В залежності від довжини поліфлуоралкільного замісника, було отримано різні продукти гідролізу, здебільшого похідні 2,3-дигідро-1,4-оксатіїну та 1,4-оксатіан-2,6-діолу. Отримані продукти було використано в реакції флуорування морфолінтрифлуорсульфураном та отримано нові флуоровмісні типи похідних дигідро-1,4-оксатіїнів та 1,4-оксатіанів, що містять атоми сульфуру у двох- та чотирьох валентному стані. Рис 2. [3].

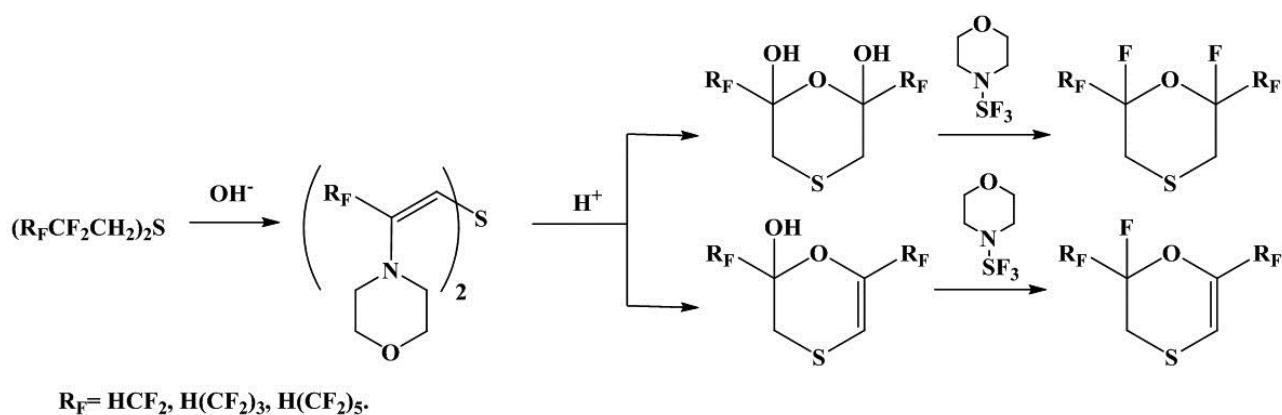


Рис.2. Отримання флуоровмісних похідних 1,4-оксатінів

- [1] Hronowski, L. J. J.; Szarek, W. A. J. Med. Chem. **1982**, 25, 522
- [2] Hahn, H.-G.; Rhee, H. K.; Lee, C. K.; Whang, K. J. Arch. Pharm. Res. **2000**, 23(4), 315
- [3] Бородкин Я. С., Шермолович Ю. Г. Химия гетероцикл. соед. **2021**, 57(1), 69

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОБИСКУМАРИНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Гелеверя А. А., Коваленко С. Н.

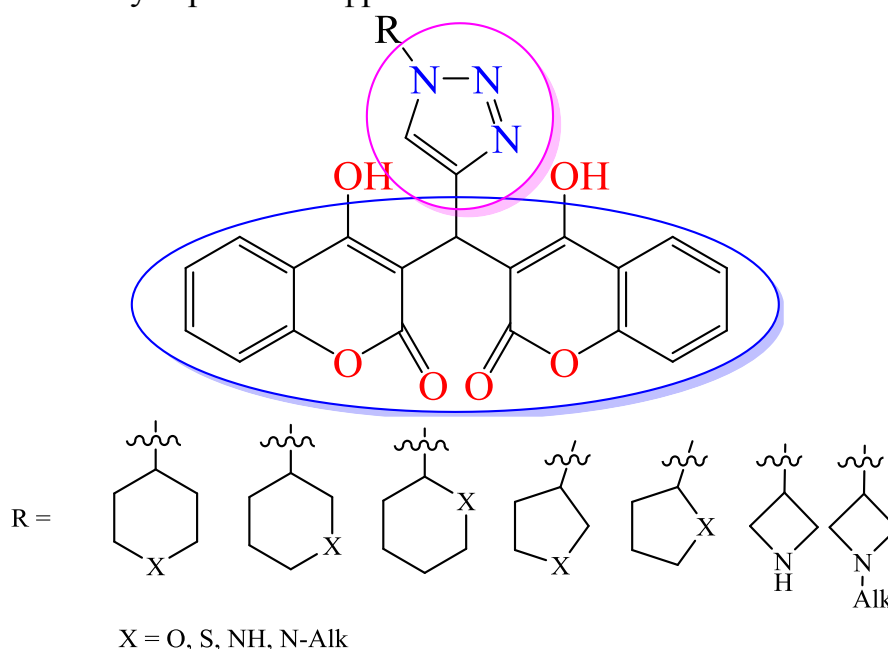
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

anna.geleverya1@gmail.com

Природные и синтетические кумарины являются важной группой биологически активных соединений и обладают широким спектром фармакологической активности. Среди соединений этого класса найдены перспективные фармацевтические субстанции, некоторые из них внедрены в медицинскую практику. В этом плане объединение кумаринового фармакофора с другими гетероциклическими фрагментами в гибридные молекулы представляет собой перспективный прием создания биологически активных веществ, так как позволяет динамично варьировать родоначальную структуру.

В последнее время среди гибридных молекул, содержащих кумариновые фрагменты, найдены структуры представляющие интерес для создания антимикробных, антигипертензивных, противотуберкулезных и противоопухолевых биологически активных веществ.

Нами были разработаны синтетические подходы и получены систематические ряды новых гибридных молекул, содержащих 1,2,3-триазольный и бискумариновый фрагменты.



Структура полученных веществ была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C , а также данными LC/MS.

Синтезированные производные 1,2,3-триазолобискумарина являются перспективными биологически активными соединениями и представляют несомненный интерес для фармакологических исследований.

РОЛЬ ІНГІБІТОРІВ γ -ГЛУТАМІЛТРАНСПЕПТИДАЗИ-1 у ПОДОЛАННІ РОЗВИТКУ ХІМІОРЕЗИСТЕНТНОСТІ ДО СТАНДАРТНОЇ ТЕРАПІЇ

Грязнов Р. Г., Журба К. О.

Донецький національний медичний університет

rgriaznov2000@gmail.com

В останнє десятиріччя проводиться активний пошук інгібіторів γ -глутамілтранспептидази-1 людини (hGGT1), що надмірно продукується злоякісними клітинами деяких підтипів раку нирок (світлоклітинна нирковоклітинна карцинома (ccRCC) та хромофобна нирковоклітинна карцинома (ChRCC)) [1] та LNCaP клітинної лінії раку передміхурової залози [2]. Такий підвищений рівень hGGT1 у ракових тканинах пов'язано із захистом ракових клітин від оксидативного стресу за рахунок підвищення внутрішньоклітинного рівня глутатіону (GSH) і тим самим розвиток резистентності до стандартної хіміотерапії [3]. Тому метастатичні ccRCC і ChRCC є агресивними пухлинами, а рівень виживання пацієнтів надзвичайно низький і пригнічення інвазійних можливостей цього типу пухлини є особливо важливим.

На жаль, відомі інгібітори hGGT1 або незворотньо інгібують hGGT1 або неселективні до hGGT1 [4] та інгібують багато ферментів, що метаболізують GSH, наприклад hGLSK, та робить його занадто токсичним для використання в клінічній практиці. Глутаміназа людини (hGLSK), відіграє ключову роль у виробництві глутамату, головного збудливого нейромедіатора в центральній нервовій системі [5], індукує мієлінізацію аксонів, полегшує передачу сигналу в дихальному центрі стовбура мозку [6]. Зниження рівня hGLSK сприяє патогенній морфології мозку, а саме розвитку немієлінового кортикоспінального тракту на рівні таламусу [6, 7], важкої енцефалопатії новонароджених, смертельної епілептичної енцефалопатії.

У даній роботі нами проведено цілеспрямований пошук потенційних та селективних інгібіторів hGGT1 у порівнянні з hGLSK шляхом порівняння енергій спорідненості інгібіторів з ферментом-мішенню. Структури модельних інгібіторів змодельовані на основі сполуки 2S-азаніл-4-[1-(2R-гідрокси-2-оксоетиламіно)-1-оксиданіліден-бутан-2-іл]оксисульфаноилбутанової кислоти (DDB, рис.1) з наступним порівняльним аналізом з результатами моделювання сполуки DDB в активний центр hGGT1 та hGLSK.

Розрахована енергія утворення комплексів DDB з hGGT1 та hGLSK. Змодельовано похідні найефективнішого інгібітора hGLSK- та hGGT1-комплексів DDB за допомогою PCModel8.00.1. Структура білків hGGT1 та hGLSK взята з PDB банку (структура 4Z9O та 3VOZ відповідно). PDB файли були перетворені за допомогою AutoDock Tools, для розрахунків спорідненості лігандів до білка використовували AutoDock Vina. Отримані комплекси

“ліганд-рецептор” оцінювались візуально і за величиною енергії зв’язування з використанням програми PyMol Viewer.

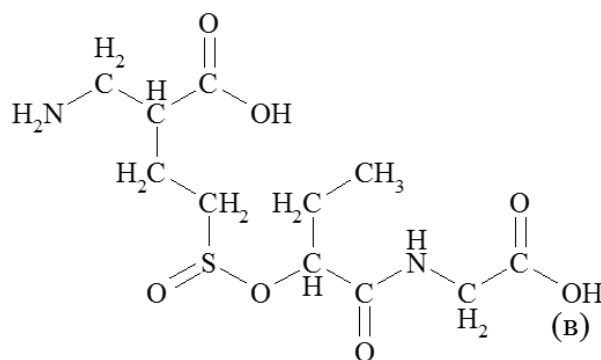


Рис 1. Структура DDB

Проведена робота дозволила виявити більш селективні моделі по відношенню саме до hGGT1, ніж DDB, що зв’язуються з воротами тунелю, що веде до гідрофобної порожнини активного центру, переважно за рахунок водневих зв’язків Met 220, Ile221, Cys 527 Thr 530 з довжиною 3,6Å, 3,3Å, 3,1Å та 3,9Å відповідно.

- [1] Gamma-Glutamyltransferase 1 Promotes Clear Cell Renal Cell Carcinoma Initiation and Progression / Bansal A., Sanchez D., Nimgaonkar V.[et al] // *Mol Cancer Res.* 2019. Vol. 17. P. 1881-1892.
- [2] Structure of 6-diazo-5-oxo-norleucine-bound human gamma-glutamyl transpeptidase 1, a novel mechanism of inactivation / S. Terzyan, P. Cook, A. Heroux, and M. Hanigan // *Protein Science.* 2017. Vol. 26. P. 1196-1205.
- [3] Liver-Specific Overexpression of Gamma-Glutamyltransferase Ameliorates Insulin Sensitivity of Male C57BL/6 Mice / Long Y., Jia D., Wei L. [et al] // *Hindawi Journal of Diabetes Research Volume.* 2017. Vol. 44. P. 256-64.
- [4] Shimamura Y. Therapeutic Effect of GGsTop, Selective Gamma-glutamyl Transpeptidase Inhibitor, on a Mouse Model of 5-Fluorouracil-induced Oral Mucositis. / Y. Shimamura, I. Takeuchi, H. Terada, K. Makino // *Anticancer Res.* 2019. Vol. 39, № 1. P. 201-206
- [5] Structural Basis for the Active Site Inhibition Mechanism of Human Kidney-Type Glutaminase (KGA) / K. Thangavelu, Q. Yun Chong, B. Chuan Low, J. Sivaramana // *Sci Rep.* 2014. Vol. 4. P. 3827.
- [6] Crucial function of vertebrate glutaredoxin 3 (PICOT) in iron homeostasis and hemoglobin maturation / Haunhorst P., Hanschmann E., Bräutigam L. [et al] // *Mol Biol Cell.* 2013. Vol. 12. P.1895-903.
- [7] Quantitative assessment of the determinant structural differences between redox-active and inactive glutaredoxins / Liedgens L., Zimmermann J., Wäschenbach L. [et al] // *Nature Communications.* 2020. Vol. 11. P. 1725.

СИНТЕЗ ТА ПРОТОЛІТИЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОСНОВНОМУ ТА ЕЛЕКТРОННО-ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

Демидов О. О., Гладков Є. С., Рошаль О. Д.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

alex.demidov2019@gmail.com

Похідні хромону – флавоноли є широко розповсюдженими у рослинах біологічно активними сполуками, що демонструють антиоксидантні, антикоагулянтні та протизапальні властивості.

Фізіологічна дія та фізико-хімічні властивості флавонолів залежать від кількості та розташування гідрокси та R-оксигруп, а також від будови протолітичних форм, що утворюються при дисоціації гідроксигруп та протонуванні карбонільної групи. Тому дослідження протолітичних рівноваг флавонолів досі залишаються важливою проблемою хімії флавоноїдів.

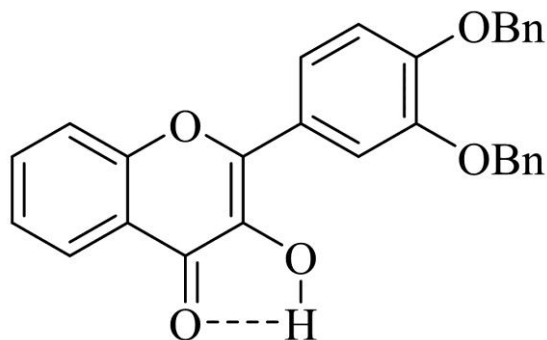


Рис. 1. Структурна формула досліджуваного флавонолу

Нами проведено синтез та досліджено характеристики рівноваги і спектральні властивості протолітичних форм 3',4'-бензилоксифлавонолу. Цільове похідне було синтезовано з використанням реакції Альгара-Фліна-Оямади з 2'-гідроксихалкону, що містив 3- і 4-гідроксигрупи, захищені бензильними фрагментами.

Дослідження протолітичних рівноваг проводили шляхом титрування досліджуваного флавонолу 1,8-діаза-біцикло[5.4.0]ундец-7-еном (DBU) в ацетонітрилі. Встановлено, що в присутності DBU флавонол утворює дві форми, що мають поглинання характерне для аніону та випромінюють в різних діапазонах спектру.

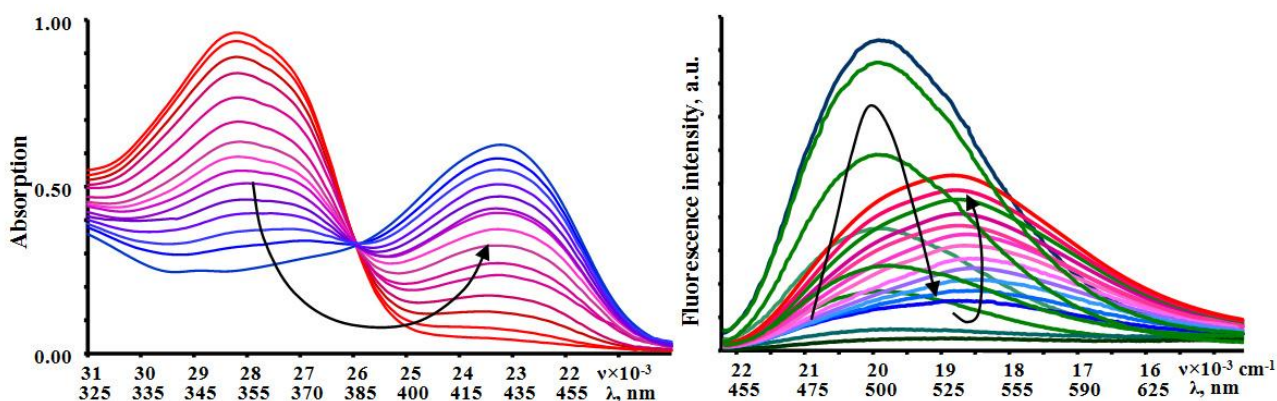


Рис. 2. Спектри поглинання та флуоресценції протолітичних форм досліджуваного флавонолу

Вивчено спектральні характеристики зазначених форм, отримано концентраційні константи рівноваг між цими формами в основному стані, та їх кінетичні характеристики у збудженому стані. Зроблено припущення, що форма, що випромінює в довгохвильовому діапазоні, є іонною парою аніону флавонолу та DBU.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФОРМАЗАНОВ – БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Дистанов В. Б., Мироненко Л. С., Дзедань Т. В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

dz.tatiana.v@gmail.com

Создание безопасных и эффективных противирусных и антибактериальных препаратов достаточно сложная задача, поскольку вирусы используют клетки хозяина для репликации. Более того, основная сложность разработки вакцин и противирусных препаратов связана с вариацией вируса, его мутагенностью и приспособляемостью к действию антибиотиков.

Кроме того остро стоит проблема лечения человека после хирургических вмешательств или после ожоговых травм. Препятствием этого наличие бактерий, которые затрудняют заживление пораненных мест и не дают возможности быстрого выздоровления человека.

Как показали предыдущие исследования, некоторые формазаны являются перспективными для борьбы со следующими культурами: *P. Aeruginosa*, *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *C. Albicans* (табл. 1).

Табл. 1 – Бактериостатический эффект синтезированных формазанов

| Формазан | Зона задержки микробной деятельности, мм | | | | |
|---|--|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | Культура | | | | |
| | <i>P.aeruginosa</i> | <i>E.coli</i> | <i>S.aureus</i> | <i>B.subtilis</i> | <i>C.albicans</i> |
|  | 19 | 21 | 22 | 17 | 22 |
|  | 21 | 22 | 23 | 18 | 21 |
|  | 24 | 23 | 25 | 21 | 23 |
|  | 23 | 23 | 24 | 21 | 22 |
| Std - стандартная доза препарата ципрофлоксацина | 21 | 22 | 20 | 21 | 21 |

Полученные результаты показывают, что синтезированные вещества по сравнению со стандартным образцом и результатами зарубежных исследований, находятся на уровне, а в ряде случаев превышают показатели бактериостатической эффективности других производных формазанов [1-6].

Проведенные расчеты биологической активности металлокомплексов формазанов (рис. 1) по программе PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [7] показали, что они также обладают значительной биологической активностью (с вероятностью 60-80 %) в качестве противирусных, противотуберкулезных препаратов.

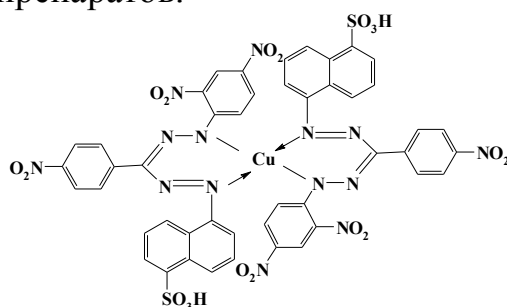


Рис. 1 – Структурная формула металлокомплекса 1-(5-сульфонафтил)-3-(4-нитрофенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза

При получении металлокомплексов использовались соли различных металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Fe).

[1] Mang Shi et al. Redefining the invertebrate RNA virosphere. *Nature*. – 2016. – № 540. – P. 539–543.

[2] Gurusami Mariappan, Rejaul Korim, Nand Madhwa Joshi etc. Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives. // *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & research*. – 2010. – Vol. 1. – issue 4. – P. 396-400.

[3] Revanasiddappa B. C., Subrahmanyam E. V. S. Synthesis and biological studies of some novel formazans. // *Oriental Journal of chemistry*. – 2010. – Vol. 26. – № 1. – P. 243-246.

[4] Amarish B. Samel, Nandini R. Pai Synthesis and Antimicrobial Activity of some novel Formazan Derivatives. // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2010. – Vol. 2. – №. 4. – P. 60-67.

[5] Дістанов В. Б., Немченко Н. В., Фалалєєва Т. В., Мироненко Л. С. Синтез нових похідних формаза́нів – потенційних біологічно активних речовин. // Тези доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018». Рубіжне: Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – С. 26-30.

[6] Дістанов В.Б., Голубенко Є.А., Пунько В.С., Івченко П.П., Мироненко Л.С. Синтез та дослідження противірусних препаратів // Матеріали IV всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020». – Дніпро. – 2020. – С. 207-210

[7] Way2Drug – Predictive Services / PASS Online. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php>.

ТОЗИЛЮВАННЯ ГОСИПОЛУ В ПРИСУТНОСТІ ТРИЕТИЛАМІНУ І 4-МЕТОКСИПІРИДИН N-ОКСИДУ

Дикун О. М., Аніщенко В. М., Редько А. М., Рибаченко В. І.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
імені Л.М. Литвиненка НАН України

andykun@gmail.com

В продовження наших попередніх досліджень бензоїлювання фенольних гідроксильних груп природного поліфенолу – госиполу [1] і з метою одержання нових потенційно біологічно активних сполук на основі рослинної сировини, нами проведено поетапне тозилювання госиполу за різних умов. Відомо, що модифікація госиполу шляхом функціоналізації гідроксильних груп дозволяє отримувати нові біологічно активні сполуки з новими властивостями [2, 3]. Так, було виявлено, що 6-метоксигосипол і 6,6'-диметоксигосипол є більш ефективними протипухлинними і антитрипаносомними агентами ніж вихідний госипол [2]. Показано, що диглюкозиди госиполу (і тетраацетати диглюкозидів госиполу) виявляють помірну протиракову активність при меншій ніж у госиполу токсичності. Введення глікозильних фрагментів в структуру госиполу підвищує також антитрипаносомну активність [3].

Тозилювання госиполу проводили тозилхлоридом в розчині дихлорметану з використанням як каталізатора триетиламіну або 4-метоксипіридин N-оксиду. За перебігом реакції слідкували за допомогою методів ОФ ВЕРХ та УФ і ІЧ спектроскопії.

При додаванні триетиламіну в розчин госиполу спостерігали зникнення смуг поглинання в ІЧ спектрі при 3502 см^{-1} ($\nu(\text{O-H})$) і 1624 см^{-1} ($\nu\text{C=O}$) і появу нових малоінтенсивних смуг при 3484 см^{-1} і 1616 см^{-1} , що свідчить про зсув таутомерної рівноваги від діальдегідної до дилактольної форми.

Дані ОФ ВЕРХ свідчать, що реакція тозилювання госиполу в присутності триетиламіну перебігає повільно. Так, після додавання одного мольного еквівалента тозилхлориду і триетиламіну (із розрахунку один мольний еквівалент на одну гідроксильну групу госиполу) через 210 хв. спостерігали незначне зменшення площі піку, що відповідав тозилхлориду на хроматограмі. Водночас з'являлось 5 піків з малою площею, що відповідали різним продуктам тозилювання госиполу. Після додавання 10 еквівалентів триетиламіну в реакційну суміш, витрачання тозилхлориду зросло. Однак, низька ступінь конверсії госиполу при використанні триетиламіну ускладнювала встановлення послідовності тозилювання гідроксильних груп і показала неефективність такого підходу для одержання тозилатів госиполу.

При використанні як каталізатора 4-метоксипіридин N-оксиду, згідно з даними ОФ ВЕРХ, через 30 хв. після додавання другого еквіваленту тозилхлориду і 4-метоксипіридин N-оксиду утворюється 7,7'-дитозилоксигосипол (з чистотою ~96%). За таких умов, згідно з даними УФ і ІЧ

спектроскопії відбувався зсув таутомерної рівноваги від діальдегідної до дилактольної таутомерної форми. При подальшому додаванні в реакційну суміш тозилхлориду і 4-метоксипіридин *N*-оксиду реакція тозилування не перебігала. Це підтверджувалось даними ОФ ВЕРХ, де спостерігався пік дитозилату госиполу без змін.

Сумісне використання триетиламіну і 4-метоксипіридин *N*-оксиду (5 мольних відсотків від госиполу) привело до суттєвого збільшення швидкості процесу тозилування у порівнянні з використанням тільки триетиламіну. Так, через 30 хв. після додавання першого еквіваленту тозилхлориду, відповідний пік на хроматограмі повністю зникав. Це свідчить про те, що швидкість реакції за даних умов є співставною зі швидкістю реакції в присутності еквімолярних кількостей 4-метоксипіридин *N*-оксиду. При подальшому додаванні в реакційну суміш тозилхлориду, триетиламіну і 4-метоксипіридин *N*-оксиду, тозилувані фрагменти госиполу переходили в лактольну форму, що приводило до перерозподілу інтенсивностей смуг поглинання в діапазоні 320-370 нм в УФ спектрах. При такому підході відбувається тозилування всіх гідроксильних груп госиполу, про що свідчать дані ОФ ВЕРХ.

На рис. 1 представлена ймовірна схема тозилування фенолу в присутності піридин *N*-оксиду і триетиламіну.

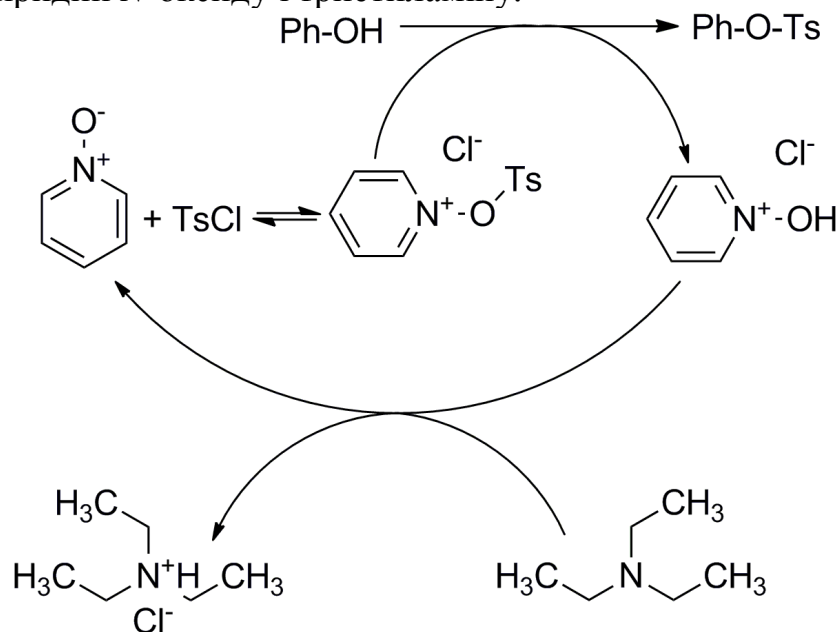


Рис. 1. Схема тозилування фенолу в присутності піридин *N*-оксиду і триетиламіну.

- [1] Dykun, O.M., Anishchenko, V.M., Redko, A.M., Rybachenko, V.I. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. **2020**, 6(133), 44-49.
- [2] Wang, X., Beckham, T.H., Morris, J.C., Cheng F., Gangemi, J.D. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56(12), 4393-4398.
- [3] Lu, Y., Li, J., Dong, C.-E., Huang, J., Zhou H.-B., Wang, W. *Future Med. Chem.* **2017**, 9(11), 1243-1275.

ЕНАМІНИ 1,3-ЦИКЛОГЕСАНДІОНІВ, АРИЛГЛЮКСАЛІ ТА БАРБІТУРОВОЇ КИСЛОТИ В СИНТЕЗІ ТЕТРАГІДРОІНДОЛІВ

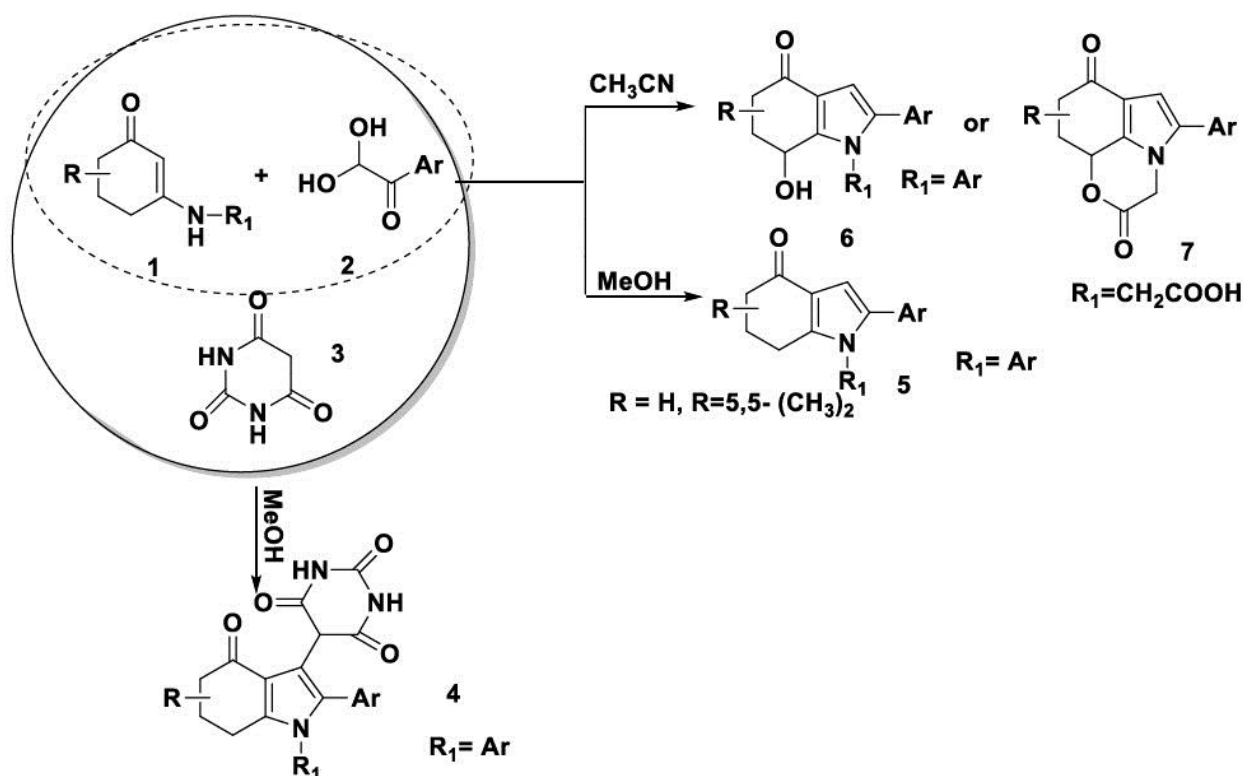
Жаворонкова С. В., Колос Н. М.

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна

gibridzhs@gmail.com

Відомо, що арилглюксали є зручними і легкодоступними прекурсорами в синтезі багатьох гетероциклічних сполук. На сьогоднішній день описано багато гетероконденсацій за участю арилглюксалів, які проходять як однореакторні мультикомпонентні реакції. Такі процеси є потужними синтетичними інструментами і дозволяють одержувати складні сполуки (скафолди) з високою ефективністю та економією матеріалів, розчинників, часу, енергоресурсів.

Нами встановлено, що конденсація енамінів циклогексан-1,3-діонів **1** арилглюксалів **2** та барбітурової кислоти **3** при кип'ятінні в MeOH веде до тетрагідроіндолів **4** з високими виходами. Тетрагідроіндоли **5**, які не вміщують фрагмент барбітурової кислоти в положенні 3 біциклу, синтезовано в реакції енамінів **1** з дикарбонільними сполуками **2** в спиртах. Однак аналогічна взаємодія в ацетонітрилі супроводжується формуванням 7-гідроксипохідних тетрагідроіндолів **6** ($R_1 = \text{Ar}$). А реакція енамінокетонів на основі циклогексан-1,3-діонів і гліцину ($R_1 = \text{CH}_2\text{COOH}$) та арилглюксалів в тому ж ацетонітрилі супроводжується утворення лактонів **5**. Обговорено можливі механізми наведених реакцій та виділено проміжний інтермедіат в трьохкомпонентній конденсації за участю барбітурової кислоти.



Висновок про будову отриманих речовин зроблено на основі комплексних фізико-хімічних досліджень: ІЧ, ЯМР ^1H , ^{13}C та мас-спектрів. Зокрема, в спектрах ^1H ЯМР тетрагідроіндолів **6** та **7** метиленові та метильні групи стають нееквівалентними і проявляються у вигляді кватетів та двох синглетів, відповідно.

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІ(ВІНІЛАМІНУ)

Зиміна А. О., Шкумат А. П.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

zymina.ana@gmail.com

Полівініламін (ПВАм) – високомолекулярна речовина, яка за наявності в ній аміногруп має широкі можливості для модифікації та використання [1,2].

У ході виконання досліджень проведено ресинтез полівініламіна шляхом окиснення поліакриламідну гіпохлоритом натрію (реакція Гофмана)[1,2] та оптимізовано умови його проведення. Дані ІЧ спектрів показали суттєве зменшення поглинання в області 1600-1700 cm^{-1} (амідних груп) у порівнянні із смугою поглинання в області 3100-3600 cm^{-1} (аміногруп), що вказує на високу ступінь конверсії $-\text{CONH}_2$ в $-\text{NH}_2$.

Доказом утворення ПВАм є перетворення продукту - діазотування і перевірка за реакцією Шторха-Моравського, що призводить до утворення відповідного спирту.

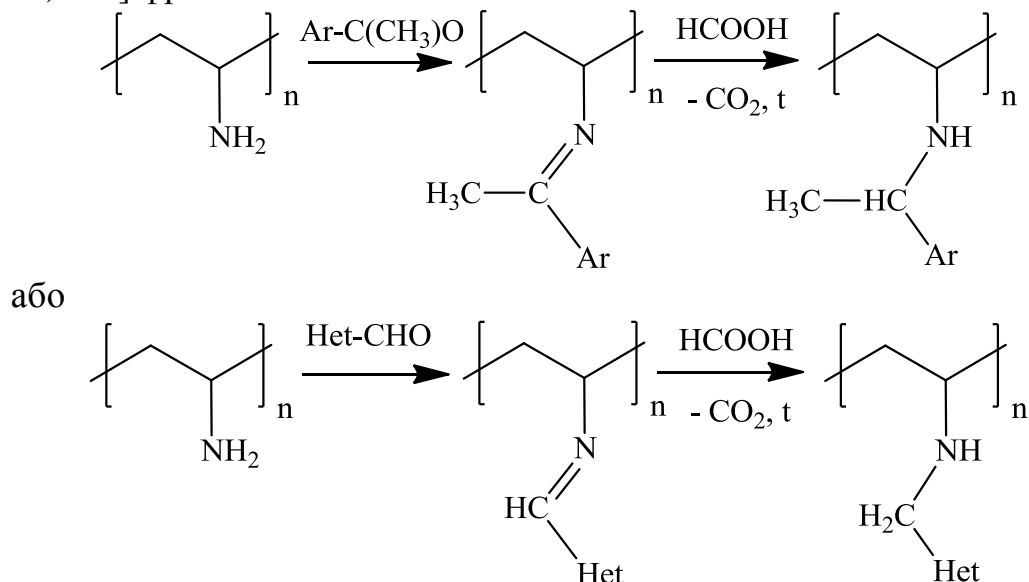
Досліджені ІЧ - спектри ПВАм мають смуги поглинання $\text{R}-\text{CO}-$ в області 1545-1745 cm^{-1} , що відповідають утворенню ацильованих продуктів. В області 2250-3750 cm^{-1} ІЧ спектрів наявна структурована смуга, яка характерна для поглинанням аміногруп (вільних та пов'язаних з $\text{C}=\text{O}$ групою водневими зв'язками), також обумовленні коливаннями скелетних груп (CH_2- і $\text{CH}-$). Будову підтверджує широка смуга з максимумом в області 1650 cm^{-1} (асиметрична, малоструктурована) характерна для $\text{C}=\text{O}$ зв'язків від надлишкових амідних груп. При 1450 cm^{-1} наявні смуги які обумовлені деформаційними коливаннями CH_2- та $\text{CH}-$ груп, а в області 1050-1330 cm^{-1} коливання карбон-карбонових, карбонільних та $\text{C}-\text{N}$ зв'язків.

Проведене рН-метричне титрування зразків солянокислого ПВАм розчином луку (осадження полімеру проводили із реакційного середовища при $\text{pH}=2$), що підтверджували наявність аміногруп в полімері. Таким чином отриманий полімер – кополімер вініламіну, акриламідну (за рахунок неповноти перетворення амідних груп в амінні) та акрилової кислоти (як результат часткового гідролізу амідних груп).

Отриманий ПВАм модифікували за реакцією Лейкарта-Валлаха шляхом відновлювального алкілювання аміногруп карбонільними сполуками (використані 4-ацетилдифеніл, 1-ацетилнафтален, 2-ацетилхризен, 4-ацетилтерфеніл, 5-(4-метилфеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3 і 5-(4-метоксифеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3), які мають власну люмінесценцію. ПВАм вводили в реакцію з вибраними оксисполуками в середовищі безводної мурашиної кислоти (розчинник та відновник) в умовах тривалого кип'ятіння на гліцериновій бані - більш ніж 7 годин, з наступною відгонкою розчинника - мурашиної кислоти на приблизно 60%) і на

заключному етапі модифікований ПВАм виділяли і очищали переосадженням апротонними розчинниками та наступним переосадженням.

Отже, за допомогою реакції Лейкарта-Валаха отримали такі похідні кополімерів з наступними бічними групами - аміноалкілароматичними [... -CH₂-CH(NH-CH(CH₃)-Ar) - ...] та аміноалкілгетероароматичними [... -CH₂-CH(NH-CH₂-Het) - ...] фрагментами:



Запланований невеликий вміст у макромолекулах кополімерів-люмінофорів фрагменти, які мають люмінесценцію, флуоресценція досить інтенсивна і це є важливим доказом успішності проведення реакції Лейкарта-Валлаха з метою модифікації ПВАм.

Спектрально-люмінесцентні властивості модифікованих продуктів вивчали для розчинів у змішаному розчиннику – етилацетат - мурашина кислота (9:1). Як для вихідних альдегідів, так і для кополімерів правило дзеркальної симетрії смуг виконується не завжди - спектральні криві флуоресценції втрачають коливальну структуру через неоднорідність будови зразків полімерів, флуорофорні групи в полімерах знаходяться в неоднорідних електричних полях, що приводить до розширення смуг поглинання і люмінесценції і нівелювання їх коливальних складових.

[1] Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide: a reinvestigation of the Hofmann reaction / A. Cahari, X Coqueret, A. Lablache-Combier, C.Loucheux // Makromol. Chem. – 1993. – Vol. 194. – P. 1979-1991.

[2] Pinschmidt R.K. Polyvinilamine at Last / R. K. Pinschmidt // J. Polym. Sci. – 2010. –Part A: Polym. Chem. 48. – P. 2257-2283.

СИНТЕЗ НОВИХ КСАНТЕНОВИХ БАРВНИКІВ НА ОСНОВІ КОНДЕНСАЦІЇ КНЬОВЕНАГЕЛЯ ХЛОРОПОХІДНИХ КСАНТЕНУ З СН-КИСЛОТАМИ

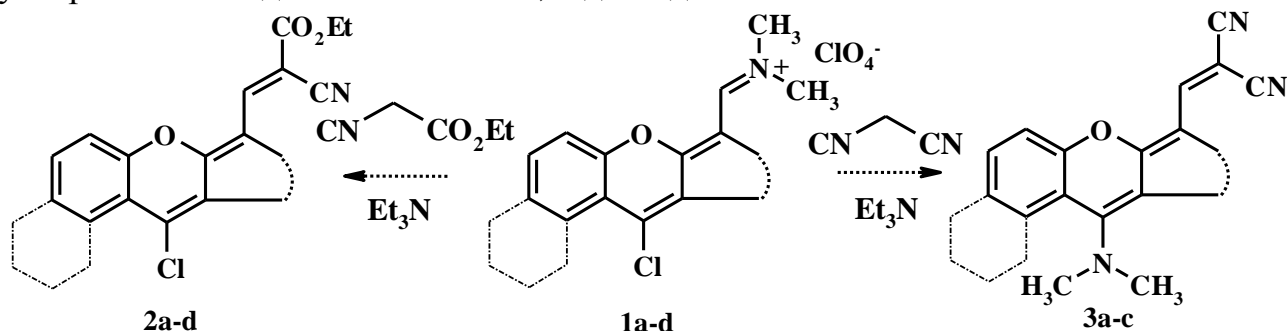
Ковтун А. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

kovtunchem@gmail.com

Останнім часом значно зросло використання заміщених похідних ксантену в різних галузях науки. Низка ксантенових похідних проявляє цитотоксичну, протипухлинну та противірусну активність, що вказує на їх потужний хіміотерапевтичний потенціал для медичної хімії. Завдяки своїм фотофізичним властивостям, а саме високим коефіцієнтам екстинкції, квантовим виходам, фотостабільності та розчинності у воді, гетероциклічні сполуки з ксантеновим фрагментом широко застосовуються у виробництві флуоресцентних барвників. Наприклад, барвники на основі формілпохідних ксантену використовуються для біовізуалізації. Практичний інтерес даного напрямку досліджень спонукав нас до синтезу нових ксантенових барвників.

В попередній роботі [1] було отримано хлоропохідні ксантену **1a-d** з двома реакційними центрами: диметиламіногрупою та активним до заміщення хлором. Сполуки **1a-d** взаємодіють з активними СН-кислотами при основному каталізі з утворенням продуктів конденсації Кньюенагеля. Так, при взаємодії хлоропохідних ксантену з ціанооцтовим естером відбувається заміщення диметиламіногрупи зі збереженням реакційноздатного хлору, а при взаємодії з малонітрилом – заміщення диметиламіногрупи без збереження хлору, з утворенням похідних **2a-d** та **3a-c**, відповідно.



Структуру отриманих продуктів **2a-d** та **3a-c** підтверджено даними комплексу спектральних даних ЯМР 1H , ^{13}C спектроскопії та мас-спектрометрії. Для сполуки **3a** проведено рентгеноструктурне дослідження (рис. 1).

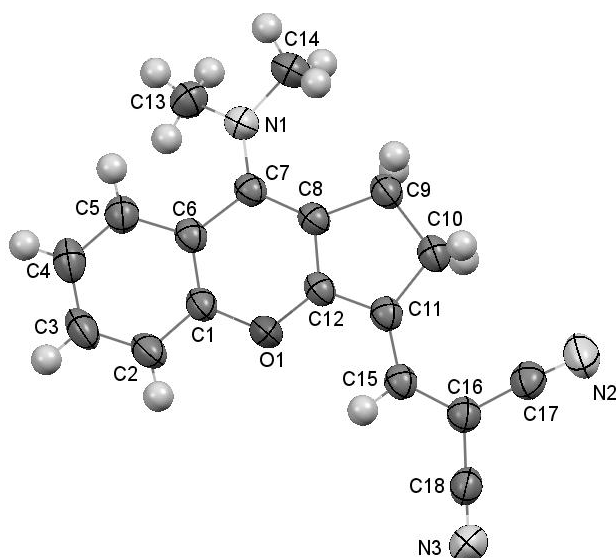


Рис.1. Молекулярна будова сполуки **3a** за даними РСД

[1] Farat O.K., Kovtun A.V., Varenichenko S.A., Mazepa A.V., Markov V.I. Novel rearrangement of 1,3-benzo(naphtho)dioxin-4(1)-ones under Vilsmeier-Haack reagent // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. – 2021. – Vol. 152. – P. 95-101.

СЕЛЕНОХЛОРУВАННЯ N-АЛКЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 2-ТІО-2,3-ДИГІДРОХІАЗОЛІН-4(1H)-ОНІВ

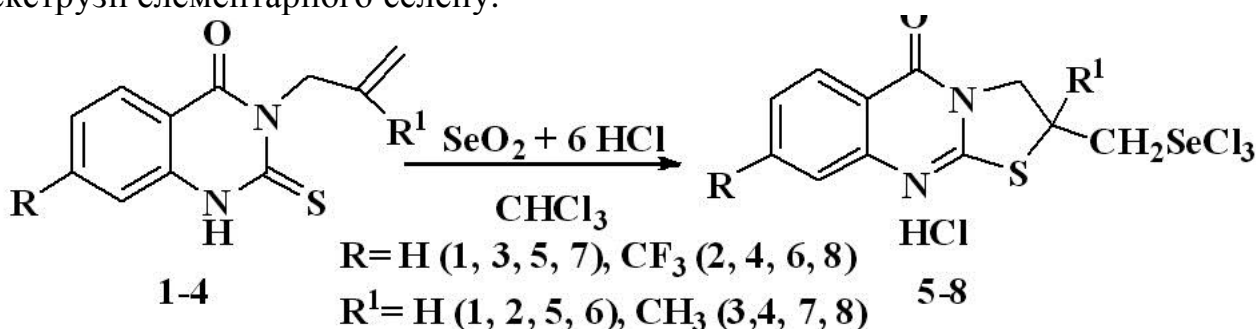
Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю., Балог І. М., Лендел В. Г.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

dianabereksazi@gmail.com

Селен є важливим мікроелементом і необхідний для нормального функціонування імунної системи. Особливу увагу варто звернути на гетероциклічні сполуки селену, які володіють цілим рядом біологічних властивостей [1-4]. Одним із найзручніших методів синтезу селеновмісних гетероциклів є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ). Методів одержання селеновмісних гетероциклічних сполук з використанням тетраклориду селену як електрофільного циклізуючого реагенту розроблено недостатньо. Тому синтез нових селеновмісних гетероциклів з використанням тетраклориду селену є актуальним завданням.

З літературних даних відомо, що при селеногалогенуванні ненасичених тіоестерів гетероциклів анелюються цикли як з екзо-, так і з ендоциклічним атомом селену [5-8]. На регіохімію процесу, впливають будова субстрату, розчинник та умови проведення реакції. Дана робота присвячена дослідженню регіонаправленості процесу селенохлорування N-алкенільних похідних 2-тіо-2,3-дигідрохіазолін-4(1H)-онів. Вибір таких об'єктів мотивується наявністю двох додаткових нуклеофільних центрів для циклізації – екзоциклічних атомів Сульфуру та Оксигену, що створює передумови для анелювання тіазольного або оксазольного циклу відповідно. Тетраклорид селену як електрофільний реагент можна одержати як з простих речовин (Se і Cl₂), так і *in situ* із діоксиду селену та хлористоводневої кислоти, що використано в даному дослідженні. Реакцію тіонів **1-4** із еквімолярною кількістю діоксиду селену у шестикратній кількості хлористоводневої кислоти проводили в середовищі хлороформу при кімнатній температурі. Проведення реакції в льодяній оцтовій кислоті, ацетонітрилі та ТГФ при кімнатній температурі, а також нагрівання реакційної суміші в даних розчинниках приводить до осмолення реакційної суміші та екструзії елементарного селену.



Встановлено, що селеноіндукована циклізація відбувається із залученням екзоциклічного атома Сульфуру з утворенням гідрохлоридів 2-[(трихлоро-

селено)метил]-2,3-дигідро-5*H*-[1,3]тіазоло[2,3-*b*]хіназолін-5-онів **5-8** лінійної будови з екзоциклічним трихлороселенометиленим фрагментом.

Будову отриманих сполук підтверджено спектрами ЯМР (^1H та ^{13}C), ІЧ-спектрами, а склад елементним аналізом.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено регіонапрвленість електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації 3-алкеніл-2-тіо-2,3-дигідрохіназолін-4(1*H*)-онів під дією *in situ* тетрахлориду селену та отримано потенційно біологічно активні селеновмісні тіазолохіназолінові системи лінійної будови з екзоциклічним трихлороселенометиленим фрагментом.

[1] Libero F.M., Xavier M.C.D., Victoria F.N., Nascente P.S., Savegnago L., Perin G., Alves D. Synthesis of novel selenium and tellurium-containing tetrazoles: a class of chalcogen compounds with antifungal activity // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – P. 3091-3094.

[2] Guziec Jr.F.S., Guziec L.J. Six-membered Rings with Two or More Heteroatoms with at least One Selenium or Tellurium // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* III. – 2008. – P. 791-834.

[3] Філак І.О. Патент 115417 UA, (2017.01). Застосування солей 1 тригалогенотелурометиліден(тригалогенотелурометил)-4-форміл-1,2-дигідро[1,3]тіазоло(селеназоло)[3,2-*a*]хіноліній галогенідів як бактерицидів /Філак І.О., Пантьо В.В., Онисько М.Ю., Коваль Г.М., Лендел В.Г./ № u 2016 12596. Заявл. 09.12.2016. Опубл.25.10.2017. Бюл. № 20. 2017.

[4] Філак І.О. Патент 116884 UA, (2017.01). Застосування солей 1 тригалогенотелурометиліден(тригалогенотелурометил)-4-форміл-1,2-дигідро[1,3]-тіазоло(селеназоло)[3,2-*a*]хіноліній галогенідів як бактерицидів. /Філак І.О., Пантьо В.В., Онисько М.Ю., Коваль Г.М., Лендел В.Г./ № u 2016 12593. Заявл. 09.12.2016. Опубл. 12.06.2017. Бюл. № 11. 2017.

[5] І.О. Філак. Гетероциклізація тетрабромідом селену 2-(3-метилбут-2-ен-1-ілселено)-хінолінкарбальдегіду / І.О. Філак, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. –2015. – №1 (33). – С. 56-57.

[6] І.О. Філак. Халькогнегалогенування 2-алкенілтіохінолін-3-карбальдегіду / І.О. Філак, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2011. – №2 (26). – С.74-77.

[7] Свалявин О.В. Електрофільна гетероциклізація алкенільних похідних піразоло[3,4-*d*]піримідину під дією тетраброміду селену / Свалявин О.В., Сенеш Е.Ф., Головка Н.І., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г./ Науковий вісник УжНУ. Серія Хімія. – 2011. – Вип.25, №1. – С. 63-67.

[8] N.M. Kut, M. Yu. Onysko, V.G. Lendel. Synthesis of Functionalized 2,3-Dihydro-5*H*-[1,3]thiazolo[2,3-*b*]quinazolin-5-one via Intramolecular Electrophilic Cyclization. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. –2020. – 56(7). – P.1174-1180.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 2-(3,4-ДИБЕНЗИЛОКСИФЕНІЛ)-3,7-ДИГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

Манвелян А. А., Гладков Є. С., Рошаль О. Д.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
НДІ хімії та хімічний факультет

art.manvelyan@gmail.com

Флавоноїди це велика група органічних речовин, які є представниками класу поліфенолів та широко розповсюджені в рослинах та грибах. Також флавоноїди є перспективними сполуками з точки зору медичної та фармацевтичної хімії, оскільки на їх основі створюють протизапальні, противірусні та канцеростатичні препарати. Через наявність декількох груп, здатних до координації з іонами металів, флавоноїди використовуються в аналітичній хімії у якості металохромних та металофлуорохромних індикаторів.

В даній роботі досліджувалося комплексоутворення з модельною сполукою, похідним 3,7,3',4'-тетрагідроксифлавонолу (фізетину), гідроксильні групи якого в положеннях 7, 3' і 4' були захищені бензильним фрагментом.

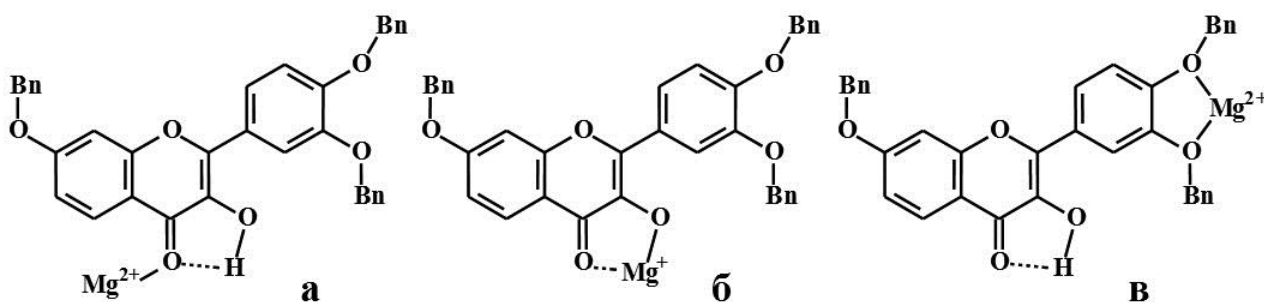


Рис.1. Комплекси з катіоном Mg^{2+} .

Для синтезу цільового флавонолу була використана лінійна стратегія синтезу з виділенням та очисткою проміжного халкону та з використанням реакції Альгара-Флінна-Оямади на стадії формування флавонолу (АФО). Бензилювання гідроксигруп проводилося для вихідних альдегіду і ацетофенону перед синтезом халкону. Структура отриманого продукту була підтверджена результатами 1H ЯМР, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу.

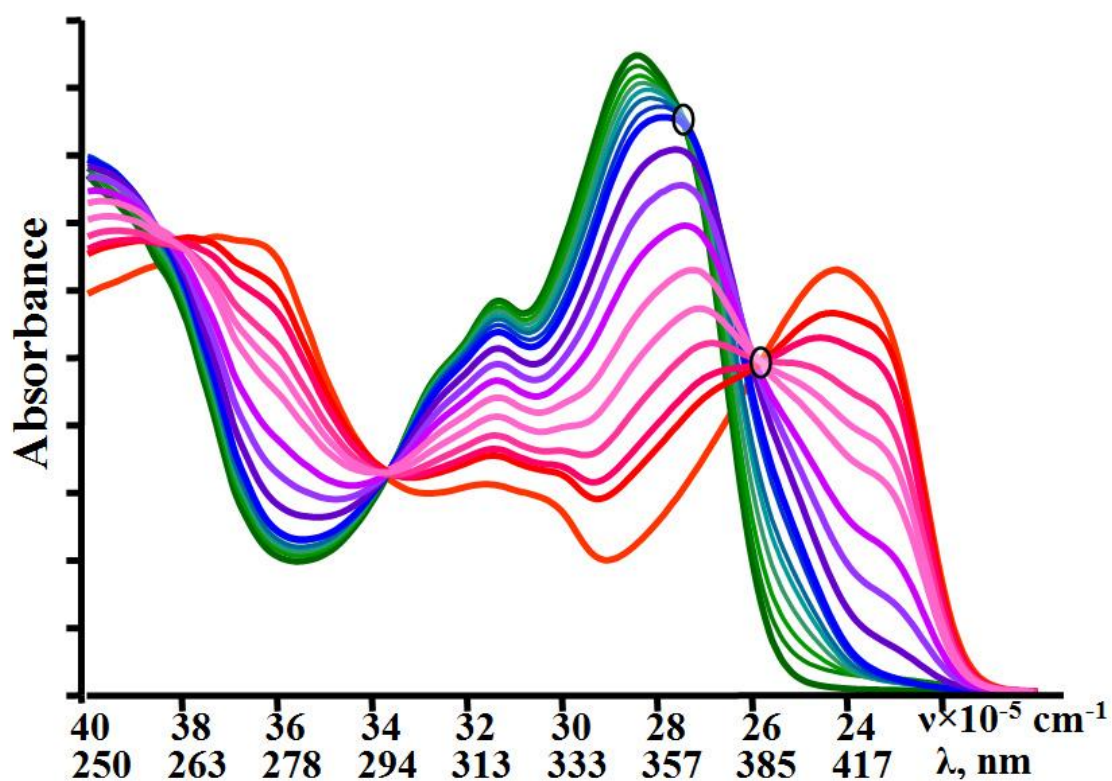


Рис. 2. Спектри поглинання комплексів.

Нами було запропоновано три можливих структури комплексів досліджуваних сполук з іонами Mg^{2+} . Вивчення спектрів поглинання та флуоресценції, використання синхронної флуоресцентної спектроскопії, розрахунки сталих стійкості показали, що крім вихідного ліганду у присутності іонів Mg^{2+} спостерігається утворення двох комплексів, які за їх спектральними властивостями можна віднести до структур *a* і *б*.

СИНТЕЗ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ЦЕЗІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Мартимьянов Д. Р., Горобец Н. Ю.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

serebrov.vova2591@gmail.com

У роботі розглядається застосування резорцин-формальдегідних смол як ефективних селективних сорбентів для вилучення радіоактивного цезію з природних і технологічних вод. Метою роботи було створення синтетичної методики для отримання іонообмінної смоли в кілограмових масштабах. За основу був узятий метод полімеризації з використанням реакції формальдегіду з резорцином в присутності бікарбонату натрію у воді в умовах мікрохвильового нагрівання у вакуумі, який раніше розроблено в нашій лабораторії. Проведено лабораторну оптимізацію синтезу з метою поліпшення технологічності процесу, а також вивчення впливу умов на сорбційні властивості отриманих матеріалів: кінетику сорбції та сорбційну ємність у залежності від рН у статичному та динамічному режимах. З використанням класичного конвекційного нагріву знайдені умови, які дозволяють масштабування синтезу для виділення смоли в кілограмових кількостях (три цикли синтезу / один цикл виділення). Проведено випробування сорбції в статичному і динамічному режимі.

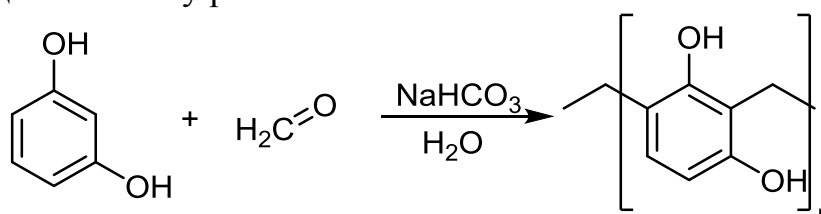


Рис. 1 Схема синтезу резорцин-формальдегідної смоли з використанням бікарбонату натрію

ШЛЯХИ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ РЕАКЦІЇ З 3-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ ТА АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

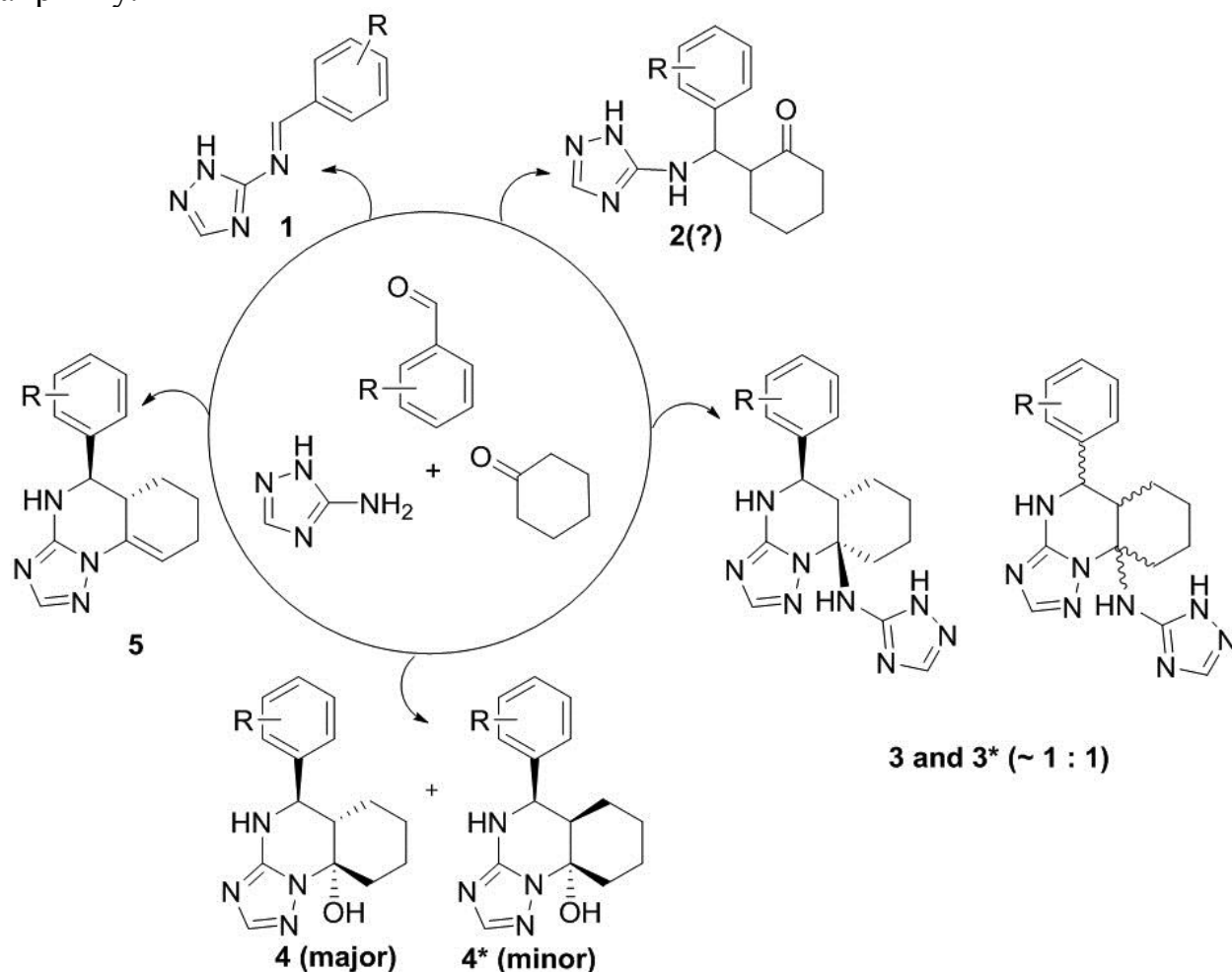
Мормило П. В.^{1,2}, Горобець М. Ю.^{1,2}

¹ Харківський Національний Університет імені В. Н. Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, відділ органічної та біоорганічної хімії

pavelmormilo45@gmail.com

Багатокомпонентна реакція представляє високу актуальність до сьогодні. Класичні продукти реакції кетонів з 3-аміно-1,2,4-триазолом та ароматичними альдегідами є досить вивченими. Однак, у попередній роботі нашої групи було знайдено не типовий напрямок взаємодії ацетону з саліциловим альдегідом та 3-аміно-1,2,4-триазолом, що підштовхнули до вивчення неklasичних випадків БКР[1]. Виявлено, що випадок з циклічними кетонами є білою плямою у даному напрямку. Попередні результати продемонстрували утворення не типових сполук, що вносить ще більшу актуальність у розвиток цього напрямку.



Наразі, розроблено методику отримання продуктів 4, 5, та виділено сполуки 3, 4*, будови яких доведені.

[1] Gümüş, M. K.; Gorobets, N. Y.; Sedash, Y. V.; Shishkina, S. V.; Desenko, S. M., Rapid formation of chemical complexity via a modified Biginelli reaction leading to dihydrofuran-2(3H)-one spiro-derivatives of triazolo[1,5-a]pyrimidine. *Tetrahedron Letters* 2017, 58 (35), 3446-3448.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ N-(5-МОРФОЛІНО-2-(АРИЛАМІНО)ІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3,4]ТІАДІАЗОЛ-6-ЇЛ)КАРБОКСАМІДІВ

Павлова В. В., Задорожній П. В., Кисельов В. В., Харченко О. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

torfp@i.ua

Похідні імідазо[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазолу широко описані в науковій літературі і представляють великий інтерес для органічної хімії та фармації. Сполуки, що містять імідазо[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазольний цикл, мають антибактеріальну, протигрибкову, протитуберкульозну, противірусну, протизапальну, гіпоглікемічну, антитромботичну, протипухлинну та інші види біологічної активності [1-4]. На основі *N*-(2,2,2-трихлор-1-ізотіоціанатоетил)карбоксамідів (**1**) [5], через низку перетворень, нами було отримано ряд похідних *N*-(5-морфоліно-2-(ариламіно)імідазо[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазол-6-їл)карбоксамідів (**8**) (Схема 1).

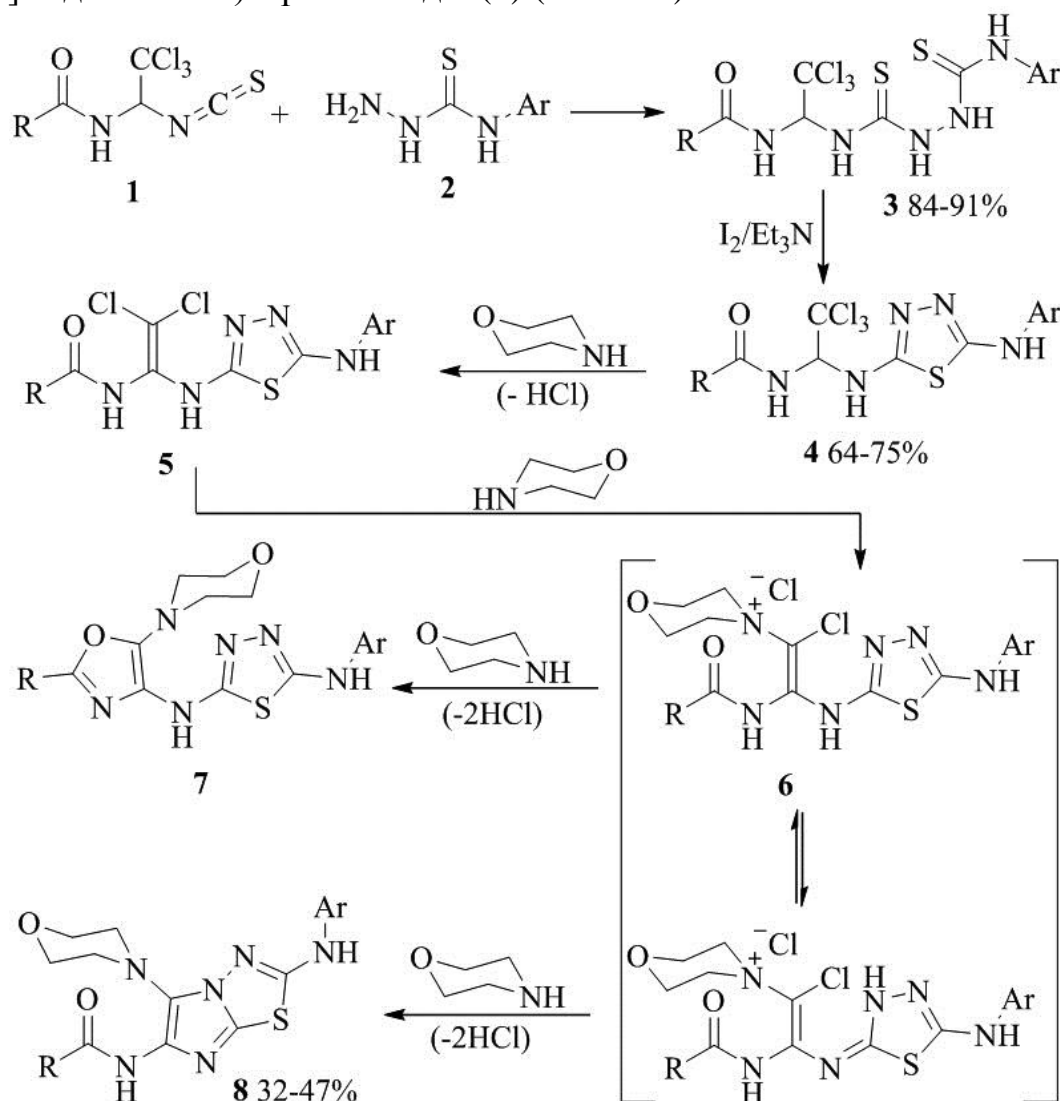


Схема 1. Синтез похідних *N*-(5-морфоліно-2-(ариламіно)імідазо[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазол-6-їл)карбоксамідів (**8**).

Цільові похідні *N*-(5-морфоліно-2-(ариламіно)імідазо[2,1-*b*][1,3,4]тіадіазол-6-їл)карбоксамідів (**8**) були отримані з прийнятними виходами і без особливих зусиль виділялись із реакційної суміші. Будова синтезованих сполук **8** підтверджена комплексними спектральними дослідженнями.

- [1] Khazi, I.A.M.; Gadad, A.K.; Lamani, R.S.; Bhongade, B.A. Chemistry of imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazoles. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3289–3316.
- [2] Lata, K.; Kushwaha, A.; Gupta, D.; Meena, A.; Verma. Biological activities of imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazole derivatives: a review. *Heterocyclic Lett.* **2015**, *5*, 489–509.
- [3] Bhongade, B.A.; Talath, S.; Gadad, R.A.; Gadad, A.K. Biological activities of imidazo[2,1-*b*][1,3,4]-thiadiazole derivatives: A review. *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, *20(Supp. 1)*, S463–S475.
- [4] Sbenati, R.M.; Semreen, M.H.; Semreen, A.M.; Shehata, M.K.; Alsaghir, F.M.; El-Gamal, M.I. Evaluation of imidazo[2,1-*b*]thiazole-based anticancer agents in one decade (2011-2020): Current status and future prospects. *Bioorg. Med. Chem.* **2021**, *29*, 115897.
- [5] Zadorozhnii, P.V., Pokotylo, I.O., Kiselev, V.V., Kharchenko, A.V., Okhtina, O.V. Synthesis and spectral characteristics of *N*-(1-([1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazol-6-ylamino)-2,2,2-trichloroethyl)carboxamides. *Heterocycl. Commun.* **2019**; *25*: 130–137.

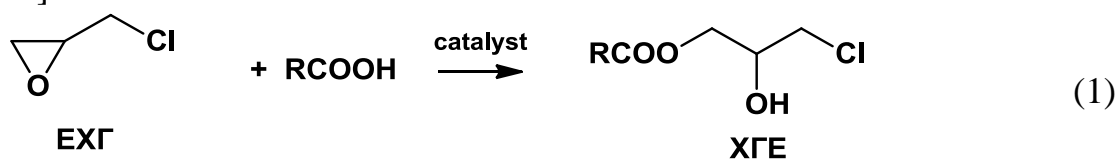
СИНТЕЗ МЕТАЛОКОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ САЛЕНОВОГО ЛІГАНДУ І ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ КАТАЛІЗУ РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ

Парши М. О., Ютілова К. С., Швед О. М.

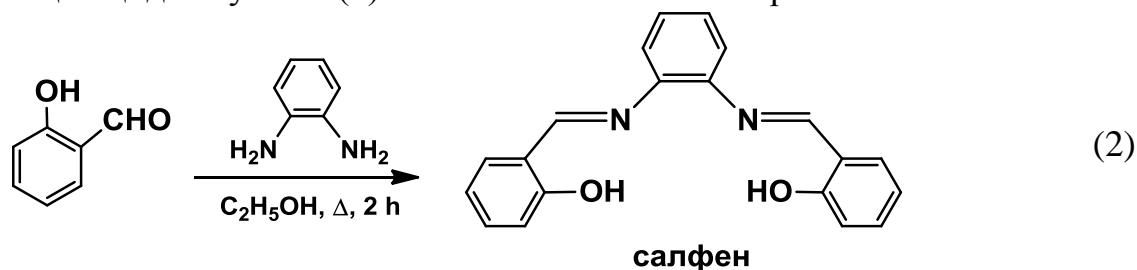
Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

parish.m@donnu.edu.ua

Реакція розкриття оксиранового циклу протонувмісними нуклеофілами (1) знаходить широке використання у промисловості для одержання епоксидних полімерних матеріалів і компаундів. Особливий практичний інтерес мають каталітичні реакції асиметричних оксиранів, таких як епіхлоргідрин (ЕХГ, 2-(хлорметил)оксиран), з карбоновими кислотами. Продуктами реакції (1) є хлоргідринові естери (ХГЕ), які використовуються в синтезі епоксидних смол і функціоналізованих поліестерів з термо- і хемостійкими, антикорозійними властивостями [1]. Актуальною задачею сучасної органічної хімії є пошук нових ефективних, екологічно безпечних каталізаторів реакції розкриття оксиранового циклу (1). Одним з перспективних напрямів наукового пошуку є синтез металокомплексів на основі саленових лігандів [2–5].

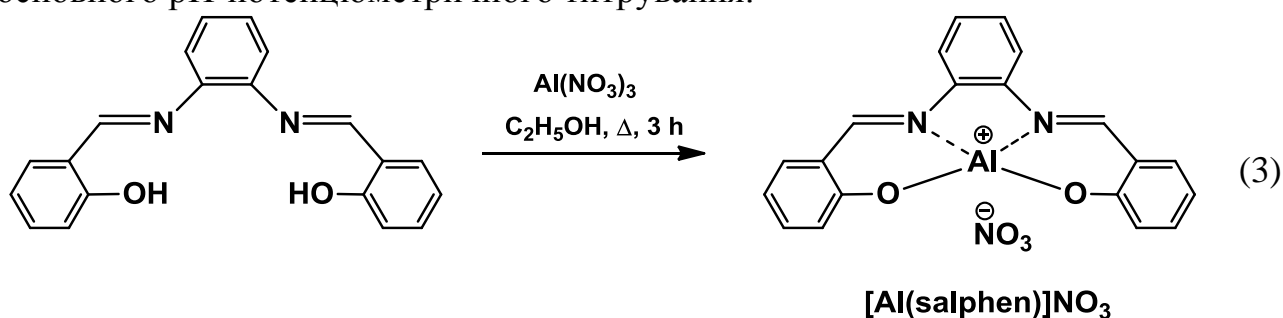


Сален [N,N'-етилен-біс(саліциліденімін)] – відомий хелатуючий ліганд, що широко використовується у координаційній хімії та у гетерогенному каталізі [2]. Комплекси салену містять двозарядний аніон, що виступає як тетрадентатний ліганд, який сполучається із центральним атомом металу ковалентними зв'язками з атомами кисню і координаційними зв'язками з атомами нітрогену. Ряд саленових лігандів включає сполуки, що мають різні функціональні групи в етиленовому містку. Одним з таких лігандів є салфен (salphen), який утворюється за реакцією саліцилового альдегіду і фенілендіаміну (2). Саленові комплекси успішно використовують для каталізу реакцій оксиранових сполук з утворенням циклічних карбонатів [3, 4] та у реакціях кополімеризації з циклічними ангідридами [5], проте гомогенний каталіз реакції ацидолізу ЕХГ (1) такими комплексами наразі мало вивчений.



Метою даної роботи є синтез салфену і металокомплексу з алюмінієм (III) на його основі як каталізатору реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою.

Об'єктами дослідження є салфен і реакція ацетолізу ЕХГ. Салфен синтезували з саліцилового альдегіду кип'ятінням з фенолендіаміном, взятим в еквімолярному співвідношенні, у спиртовому розчині до випадіння осаду (2). Перекристалізований з етанолу салфен вводили у реакцію комплексоутворення із $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ у спиртовому розчині (3). Отриманий каталізатор використовували в реакції ацетолізу ЕХГ, де останній виступав у ролі як субстрата, так і розчинника (надлишок ЕХГ, концентрація 12,77 М). Концентрація каталізатора становила 0,005 М, концентрація кислоти – 0,2 М. Кінетичні дослідження проводились при температурі 60 °С. Контроль за перебігом реакції здійснювався за спадом концентрації кислотного реагента методом кислотно-основного рН-потенціометричного титрування.



У результаті роботи синтезовано саленовий ліганд – салфен та його комплекс з алюмінієм (III). Досліджено каталітичну активність $[\text{Al}(\text{salphen})]\text{NO}_3$ в реакції розкриття циклу ЕХГ оцтовою кислотою. Показано, що $[\text{Al}(\text{salphen})]\text{NO}_3$ є ефективним каталізатором реакції ацетолізу ЕХГ. Отримані дані можуть бути використані для вдосконалення промислового процесу отримання хлоргідринових естерів як синтонів для одержання епоксидних полімерів і компаундів.

[1] J. Herzberger *et al.* Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation. *Chemical Reviews* **2016**, 4, P. 2170, 2173.

[2] Левин О. В. Полимерные комплексы металлов с основаниями Шиффа саленового типа. *Вестник технологического университета* **2016**, №22, С. 6-8.

[3] Wu X., North M. A bimetallic aluminium(salphen) complex for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *ChemSusChem* **2016**, 9, P. 74.

[4] P. A. Carvalho *et al.* Influence of mesoporous silica properties on cyclic carbonate synthesis catalysed by supported aluminium(salen) complexes. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2019**, 2, P. 345, 351.

[5] F. Isnard *et al.* Ring-opening co-polymerization of epoxides with cyclic anhydrides promoted by bimetallic and monometallic phenoxy-imine aluminum complexes. *ChemCatChem* **2017**, 15, P. 2972.

СИНТЕЗ ТА БРОМУВАННЯ N-АЛКЕНІЛЬНИХ(АЛКІНІЛЬНИХ) АМІДІВ(ТІОАМІДІВ) ФТОРООЦТОВОЇ КИСЛОТИ

*Повідайчик М. В.¹, Онисько М. Ю.¹, Михайличенко С. С.²,
Шермолович Ю. Г.², Лендел В. Г.¹*

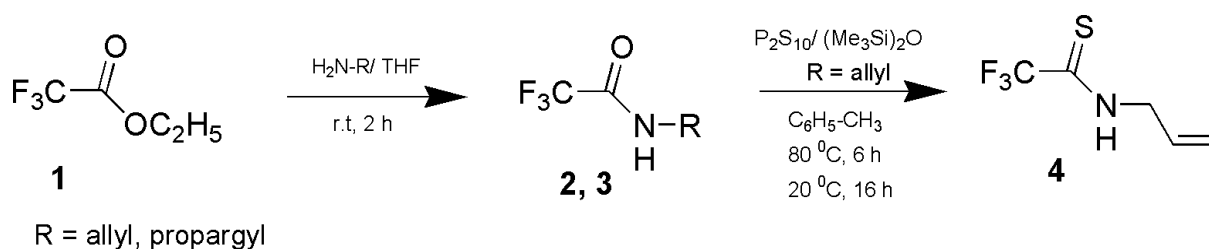
¹ ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

² Інститут органічної хімії НАН України

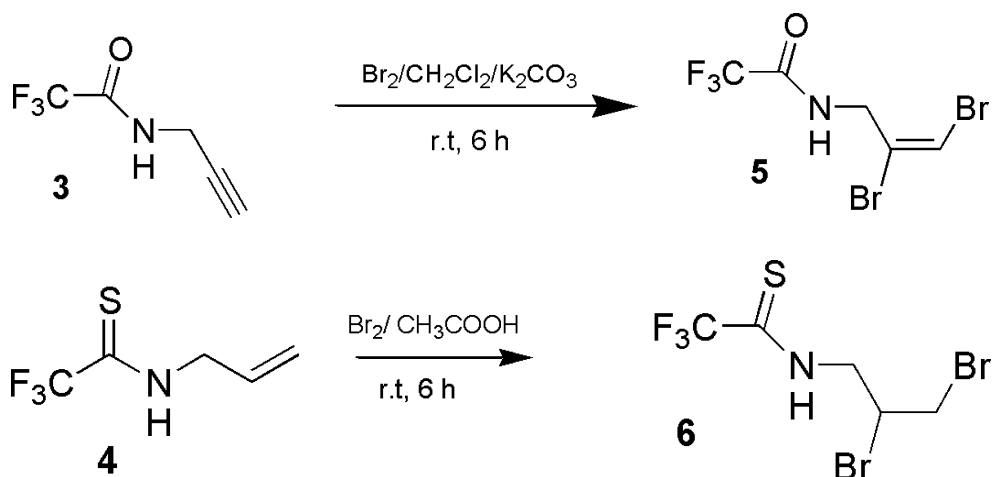
mariannapovidajchuk@gmail.com

Фтороорганічні сполуки привертають увагу як потенційно біологічно активні сполуки. Амідні та тіоамідні фторокарбонових кислот є зручними реагентами органічного синтезу для одержання ациклічних і гетероциклічних сполук. Наявність карбонільної групи, фторалкільного замісника і алкілзаміщеної амінофункції визначає різноманітність перетворень цього класу сполук [1-4]. Введення ненасиченого алкільного замісника до амідного(тіоамідного) атома нітрогену та наявність додаткового нуклеофільного центру атому кисню, сульфуру чи нітрогену робить такі амідні перспективними для дослідження їх реакцій з електрофільними реагентами. Тому актуальною проблемою є синтез алкенільних(алкінільних) амідів(тіоамідів) трифтороцтової кислоти та дослідження їх взаємодії з такими електрофільними реагентами як галогени. Також важливим є дослідити вплив халькогену на перебіг реакції.

Синтез ненасичених тіоамідів трифтороцтової кислоти проводили виходячи з етилового естеру трифтороцтової кислоти **1** і аліл- чи пропаргіламіну в середовищі тетрагідрофурану з наступною обробкою фосфор(V) сульфідом в присутності гексаметилдисилоксану в толуені. За даною методикою синтезовано алільний тіоамід **4**. Натомість, пропаргільний тіоамід отримати не вдалося.



Бромовання N-пропаргілтрифторацетаміду **3** та N-алілтрифтортіоацетаміду **4** проводили в дихлорометані чи оцтовій кислоті з еквімолярною кількістю реагентів. Згідно спектральних даних (ЯМР ¹H, ¹⁹F), утворюються продукти приєднання **5**, **6**. Циклізація не відбувається незалежно від природи халькогену в амідах (кисень чи сульфур), виду ненасиченого замісника, полярності розчинника та наявності основи.



Отже, результатом дії бром у на N- алкенільні(алкінільні) амід(тіоамід) трифтороцтової кислоти є утворення продуктів приєднання незалежно від структурних особливостей субстрату та умов проведення реакції.

- [1]. J.D. Herszman, M. Berger, S.R. Waldvogel. Fluorocyclization of N-Propargylamides to Oxazoles by Electrochemically Generated ArIF_2 . *Org. Lett.* 2019, 21, 19, 7893–7896.
- [2]. B.M. Nilsson U. Hacksell. Base-Catalyzed cyclization of N-propargylamides to oxazoles. *J. Het. Chem.* 1989, 26, 2, 269-275.
- [3]. K.M.Short, C.B.Ziegler. An addition-elimination strategy for the synthesis of oxazoles. *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1, 71-74.
- [4]. A. Arcadi, S. Cacchi, L. Cascia, G. Fabrizi, F. Marinelli. Preparation of 2,5-Disubstituted Oxazoles from N-Propargylamides. *Org. Lett.* 2001, 3, 16, 2501–2504.

ДИМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ

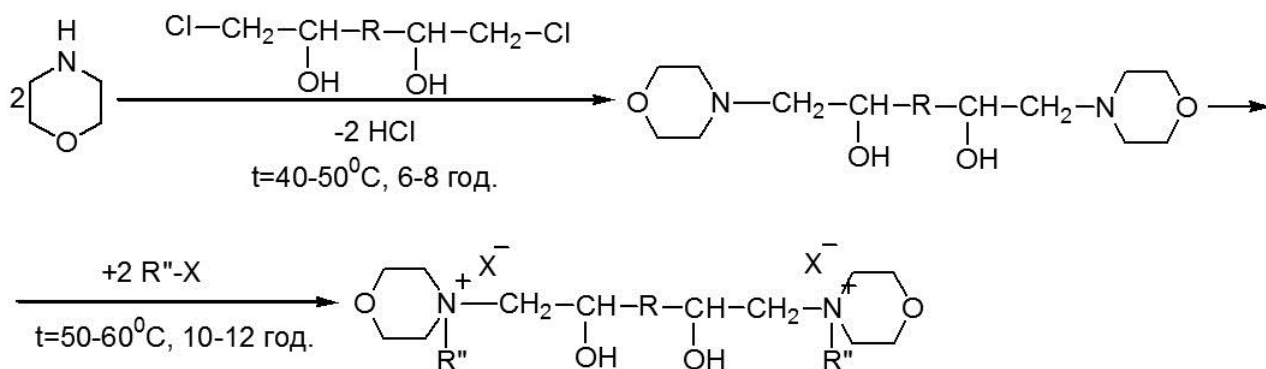
Свердліковська О. С., Черваков О. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро

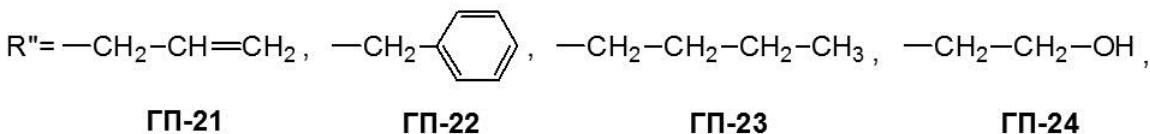
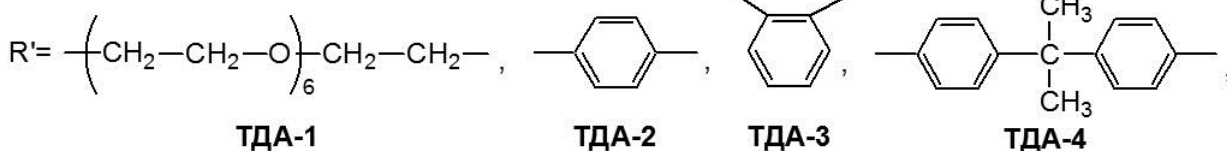
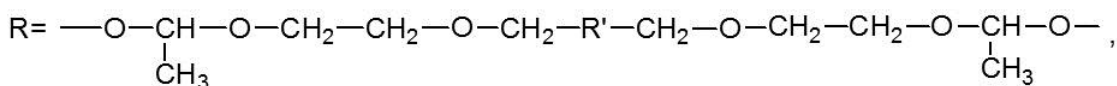
o.sverdlikovska@gmail.com

З метою прогнозування впливу природи радикалів біля атома Нітрогену макромолекули полімерних іонних рідин (ПІР) інтерес становило отримання іонних мономерів з різними органічними катіонними частинами і неорганічними аніонними частинами. Найбільш достовірні дані дає вивчення такої залежності на об'єктах з відомою молекулярною масою. У роботі отримано новий тип димерних іонних рідин (ІР) іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину та 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 (ІРІТ).

Синтез димерних ІРІТ з аніоном хлору або бромиду здійснювали (рис. 1) взаємодією третинного діаміну (ТДА) на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину та 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 з відповідними галогенопохідними (ГП). Синтез проводили за температури 50-60°C протягом 12 годин. Встановлено, що ІРІТ утворюються з високими виходами ~78-98%.



де



X = Cl, Br.

Рис. 1 – Схема синтезу іонних рідин іоненового типу з аніоном хлору та бромиду

СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТІОКАРБАМОЇЛ-2-ПІРАЗОЛІНІВ З ПОТЕНЦІЙНОЮ БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

Смичко Д. О.^{1,2}, Буй О. Д.², Вакула В. М.²

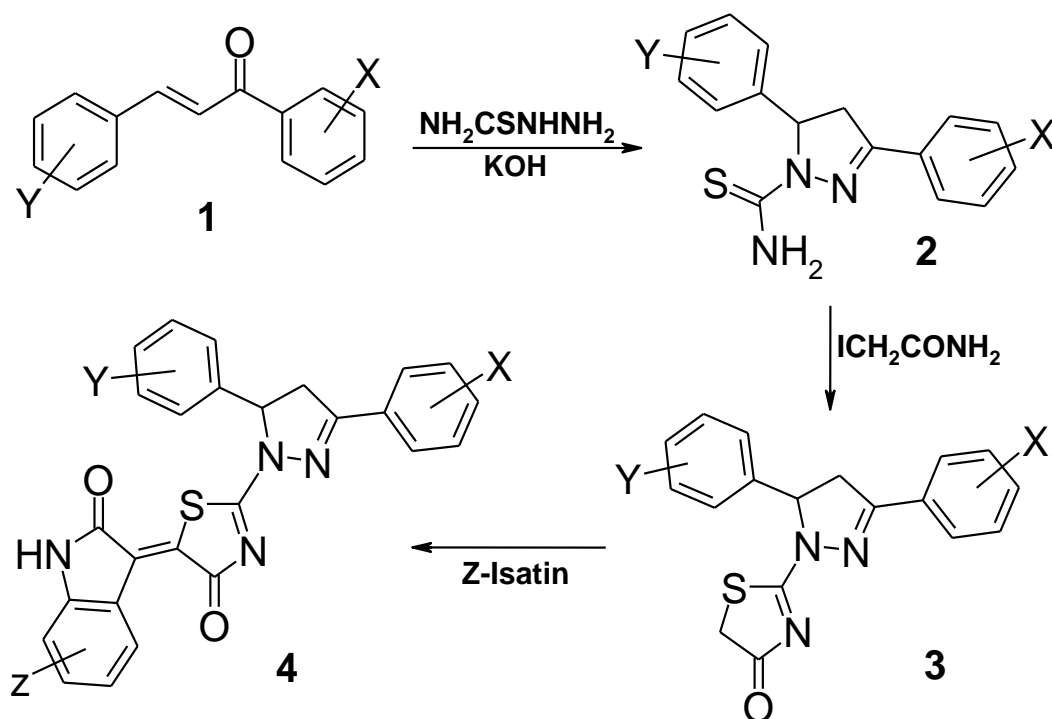
¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² ДУ «Інститут проблем ендокринної патології ім. В. Я. Данілевського НАМНУ», Харків

smychko.dima@gmail.com

Отримання та дослідження властивостей біологічно активних хімічних сполук на сьогоднішній день є одною з найбільш пріоритетних задач органічної та медичної хімії. Одними з таких об'єктів, які являють собою чималий інтерес у якості потенційних терапевтиків з протипухлинною[1], протимікробною[2], протівірусною[3], протизапальною[4,5] активністю, є описані в літературі представники ряду тіокарбамоїл-2-піразолінів.

Синтез сполук здійснювався шляхом кип'ятіння відповідно заміщених халконів (**1**) з тіосемикарбазидом у метанолі у присутності гідроксиду калію упродовж 4-9 годин. Отримані тіокарбамоїл-2-піразоліни (**2**) реакцією циклізації були перетворені у відповідні 2-(2-піразолін-1-іл)-1,3-тіазол-4-они (**3**). Сполуки **3**, у свою чергу, піддавалися взаємодії з ізатинами в присутності католітичних кількостей піперидину з утворенням нових ізатиніліден похідних (**4**) шляхом конденсації Кньюенагеля:



äå: X= H, 4-MeO, 2-MeO, 4-Cl, 3-MeO-4-OH

Y= H, 4-F, 3-F, 3,5-F₂, 4-Cl, 4-MeO, 3,4-(MeO)₂, 4-CF₃, 3-CF₃

Z= H, 5-Me, 5-F, 5-Br

Контроль за протіканням реакції на усіх етапах перетворень здійснювався методом тонкошарової хроматографії, де в якості елюенту була обрана система хлороформ-етанол. За результатами контролю, домішок вихідних речовин у цільовому продукті реакції не було виявлено. Будову усіх отриманих сполук було доведено методами ЯМР та інфрачервоної спектроскопії.

Перспективою майбутніх досліджень є скринінг та дослідження біологічної активності отриманих сполук на предмет їх цукрознижуючої та антитеріоїдної дії.

[1] Synthesis and evaluation of new 1,5-diaryl-3[4-methyl-sulfonyl]phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole derivatives as potential antidepressant agents [Text] / A. Özdemir, M. D. Altıntop, Z. A. Kaplancikli [et al.] // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20. – P. 2668–2684.

[2] Synthesis of new 3-heteroarylindoles as potential anticancer agents [Text] / A.O. Abdelhamid, S. M. Gomha, N. A. Abdelriheem [et al.] // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21. – P. 929–943.

[3] Synthesis and antimicrobial activity of some new thiadiazoles, thioamides, 5-arylazothiazoles and pyrimido[4,5-d][1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidines [Text] / A. O. Abdelhamid, I. E. El Sayed, M. Z. Hussein [et al.] // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21. – P. 1072–1090.

[4] Synthesis and antiviral activity of new pyrazole and thiazole derivatives [Text] / O. I. El- Sabbagh, M. M. Baraka, S. M. Ibrahim [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44. – P. 3746–3753.

[5] Barsoum, F.F. Facile synthesis of bis(4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide) and their thio-analogues of potential PEG2 inhibitory properties [Text] / F. F. Barsoum, A. S. Girgis // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44. – P. 2172–2177.

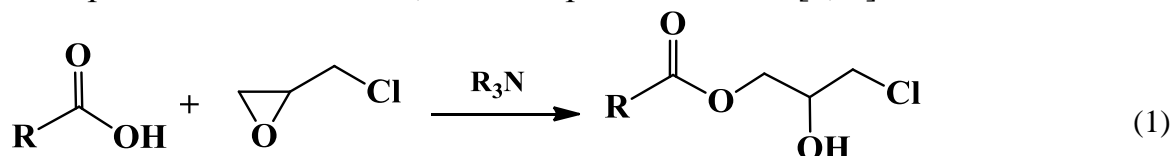
КАТАЛІЗ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ ТРЕТИННИМИ АМІНАМИ ІЗ ВАРІЙОВАНИМ СТЕРИЧНИМ ФАКТОРОМ В ПРИСУТНОСТІ ТЕТРАГІДРОФУРАНУ

Ткач А. Р., Ютілова К. С., Швед О. М., Розанцев Г. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця

tkach.an@donnu.edu.ua

Реакція (1) карбонових кислот з епіхлоргідрином (хлорметилоксиран, ЕХГ) лежить в основі синтезу гліцидилкарбонових ефірів, які є перспективними мономерами для полімерних композицій з різноманітними властивостями та широким спектром використання. Для прогнозування властивостей матеріалів актуальним є вивчення механізму реакції оксиранів з нуклеофільними реагентами на прикладі модельної реакції (1). Ефективними каталізаторами нуклеофільного розкриття оксиранового циклу ЕХГ карбоновими кислотами є органічні нітрогеновмісні основи, такі як третинні аміни [1, 2].



Метою роботи є вивчення кінетичних закономірностей реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою в присутності каталізаторів – третинних амінів у бінарному розчиннику епіхлоргідрин : тетрагідрофуран.

Об'єктами дослідження обрано: субстрат – епіхлоргідрин, кислотний реагент – оцтова кислота, каталізатор – третинні аміни із варійованим стеричним фактором: триетиламін (Et_3N), трибутиламін (Bu_3N), триоктиламін (Oct_3N) та метилдиоктиламін (MeOct_2N).

Реакцію проводили у бінарному розчиннику, що складався з епіхлоргідрину та тетрагідрофурану (ЕХГ : ТГФ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1 : 1 в інтервалі температур $40 \div 80$ °С. Введення в систему тетрагідрофурана дає змогу оцінити вплив зниження полярності на швидкість реакції у порівнянні з промисловим процесом (1), де реакцію проводять у надлишку ЕХГ, що є і субстратом, і розчинником. У дослідженій реакційній серії епіхлоргідрин був у значному надлишку в порівнянні з кислотою, що забезпечує зниження внеску бічних процесів. Концентрацію каталізатору варіювали в межах $0,00125 \div 0,00500$ моль/л. Контроль за ходом процесу здійснювався методом потенціометричного кислотно-основного титрування

Отримані експериментальні дані дали змогу встановити кінетичний закон, якому підпорядковується реакція (1). Встановлено нульовий порядок реакції за оцтовою кислотою для всіх досліджених амінів. Розраховано спостережувані константи швидкості для чотирьох концентрацій каталізаторів,

виходячи з яких обчислені константи швидкості некаталітичної та каталітичної стадій реакції (1). Некаталітичний процес відбувається на 3-4 порядки більш повільно, ніж каталітичний. Порівняння каталітичних констант швидкості реакції для чотирьох каталізаторів із варійованим стеричним фактором з літературними даними показує [3], що реакція у бінарному розчиннику ЕХГ : ТГФ у присутності третинних амінів перебігає повільніше, ніж у розчиннику ЕХГ. Встановлено, що швидкість реакції розкриття оксиранового циклу зворотно залежить від об'єму молекули каталізатора: реакція перебігає тим швидше, чим вища нуклеофільність амінів, тобто чим менше стеричних перешкод біля атома нітрогену та вище основність [4]. Найбільш стерично доступним для атаки виявився каталізатор метилдиоктиламін. Одержано ряд каталітичної активності третинних амінів дослідженої серії у бінарному розчиннику ЕХГ : ТГФ: $\text{MeOct}_2\text{N} > \text{Et}_3\text{N} > \text{Bu}_3\text{N} > \text{Oct}_3\text{N}$, що дає змогу прогнозувати поведінку інших третинних амінів у схожій реакції.

Варіювання температури показало, що вплив цього чинника на швидкість реакції описується рівняннями Арреніуса та Ейрінга, виходячи з яких було розраховано енергію, ентальпію та ентропію активації процесу. Отриманий масив даних багатofакторного експерименту, оброблений методом кореляційного аналізу, дав змогу побудувати трьохпараметрові залежності типу «структура третинного аміна – температура – швидкість реакції», що є основою для оптимізації умов проведення реакцій нуклеофільного розкриття оксиранового циклу в присутності карбонових кислот, яка може бути використана для прогнозування каталітичної активності третинних амінів у реакції ацетолізу ЕХГ у розчинниках різної полярності.

[1] Q. Ly Uyen *et al.* Density functional theory study of mechanism of epoxy-carboxylic acid curing reaction. *J. Comput. Chem.* **2017**, 38, P. 1093.

[2] Bepalko Yu., Shved E. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine-catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2019**, 126, P. 904.

[3] Швед Е. Н. и др. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраалкиламмоний галогенидов. *Укр. хим. журнал* **2007**, № 12, С. 114.

[4] К. Ютілова та ін. Нуклеофільність третинних амінів в реакції кватернізації бензилхлоридом. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія* **2015**, № 23, С. 20.

ПРОПЛОКСИ-ДИБЕНЗОЇЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕН ЯК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ДИЗАЙНУ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ КАЛІКСАРЕНІВ

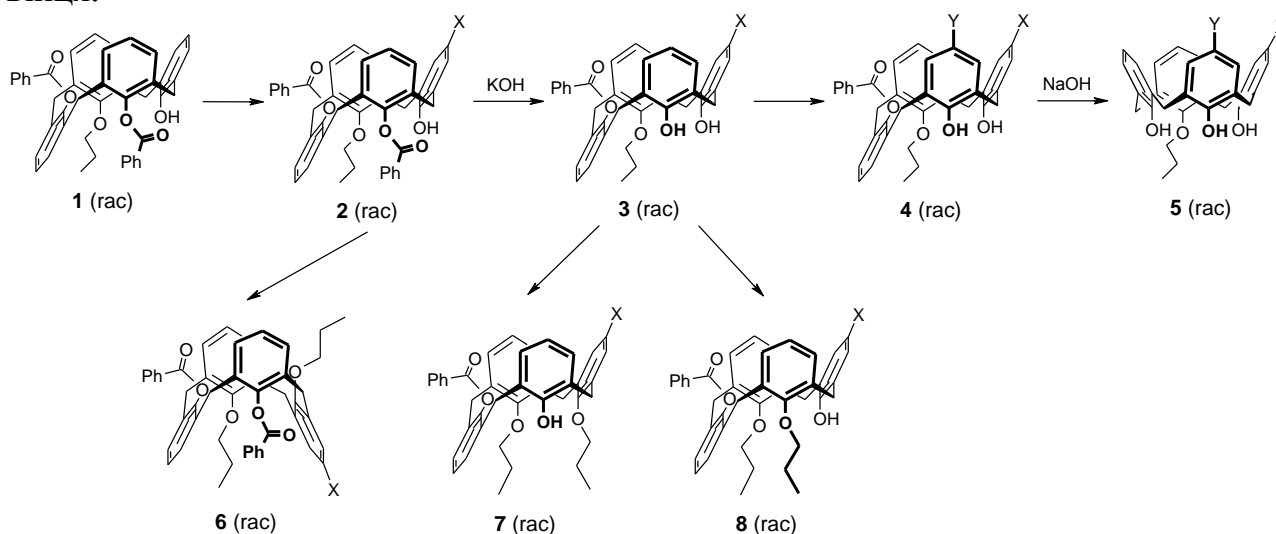
*Трибрат О. О.¹, Єсипенко О. А.¹, Шишкіна С. В.²,
Русанов Е. Б.¹, Кальченко В. І.¹*

¹ Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ
² НТК "Інститут монокристалів" НАН України, м. Харків

trybratoleksandr@gmail.com

Внутрішньохіральні каліксарени можуть використовуватися як ліганди для металокомплексних каталізаторів та органокаталізатори асиметричного синтезу, енантіоселективні сенсори та сорбенти, хіральні зсуваючі реагенти для ЯМР досліджень, тощо. Але синтез таких сполук складний та багатостадійний. Особливо, у випадку функціоналізації верхнього вінця, коли для заміщення кожного гідрогену в *para*-положенні необхідно провести по 3-4 стадії. В попередній роботі [1] на прикладі одержання *para*-бромпохідних калікс[4]арену був продемонстрований новий оригінальний підхід до побудови хірального фрагменту на верхньому вінці макроциклу шляхом послідовного регіоселективного дебензоїлювання внутрішньохірального пропілокси-добензоїлокси-калікс[4]арену **1**.

В даній роботі нами розширено ряд функціональних груп (X, Y, Z = -Br, -NO₂, -CH=O, -COOH, -NH₂). Була досліджена можливість введення їх в *para*-положення незаміщеного фенольного кільця з наступним регіоселективним гідролізом продуктів. Також вивчено реакції алкілювання по нижньому вінцю на кожній стадії та умови проведення подальшої функціоналізації верхнього вінця.



В результаті даної роботи були одержані внутрішньохіральні калікс[4]арени з однією, двома та трьома функціональними групами на широкому ободі. Структура всіх сполук доведена спектральними методами та даними РСА.

Слід зазначити, що на всіх стадіях процесу внутрішньохіральні продукти утворюються у вигляді енантіомерних пар із співвідношенням 1:1. В роботі приведено приклади розділення таких рацематів шляхом переведення їх в діастереомерні пари.

Робота виконувалася при фінансовій підтримці Національного Фонду Досліджень України, грант № 0031.

[1] Yesyenko O.A., Klyachina M.A., Dekhtyarenko M.V., Pirozhenko V.V., Shishkina S.V., Boyko V.I., Voitenko Z.V., Kalchenko V.I. *Supramolecular Chemistry* **29**, 49-58 (2017).

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПРЯЖЕНИХ АНСАМБЛІВ ГЕТЕРОЦИКЛІВ З КУМАРИНОВОЮ ЛАНКОЮ

*Тростянюк П. В., Володченко А. С., Коваленко С. М.,
Черножук Т. В., Калугін О. М.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

trostianko.p.v@gmail.com

Кумарини та 1,3,4-оксодіазоли відносяться до числа ефективних люмінофорів, що широко застосовуються як оптичні відбілювачі, лазерні барвники, флуоресцентні маркери тощо. Продовжуючи дослідження 3-гетарилкумаринів ми синтезували та вивчили спектральні властивості систематичного ряду 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумаринів **4** як потенційних барвників-сенсibilізаторів для сонячних комірок.

Вихідні 2-імінокумарин-3-карбоксаміди **1** було отримано з відповідних саліцилових альдегідів за реакцією Кньюенагеля [1]. При їх взаємодії з ароїлгідразидами **2** в крижаній оцтовій кислоті утворювались 2-(ароїлгідразоно)кумарин-3-карбоксаміди **3**, які далі за реакцією термічної рециклізації [2] перетворювались в 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумарини **4**.

Для збільшення довжини спряженого π -мостику барвника нами було обрано реакцію С-С-куплінгу Судзукі-Міяури. Естер 4-бромобензойної кислоти **5** вводили в реакцію з арил(гетарил)-бороновими кислотами **6** в присутності основи та каталітичної кількості комплексу палладію та отримували відповідні естери 4-арил(гетарил)бензойних кислот **7**. Естери **7** перетворювали у відповідні гідразиди взаємодією з гідразин-гідратом (Рис.1).

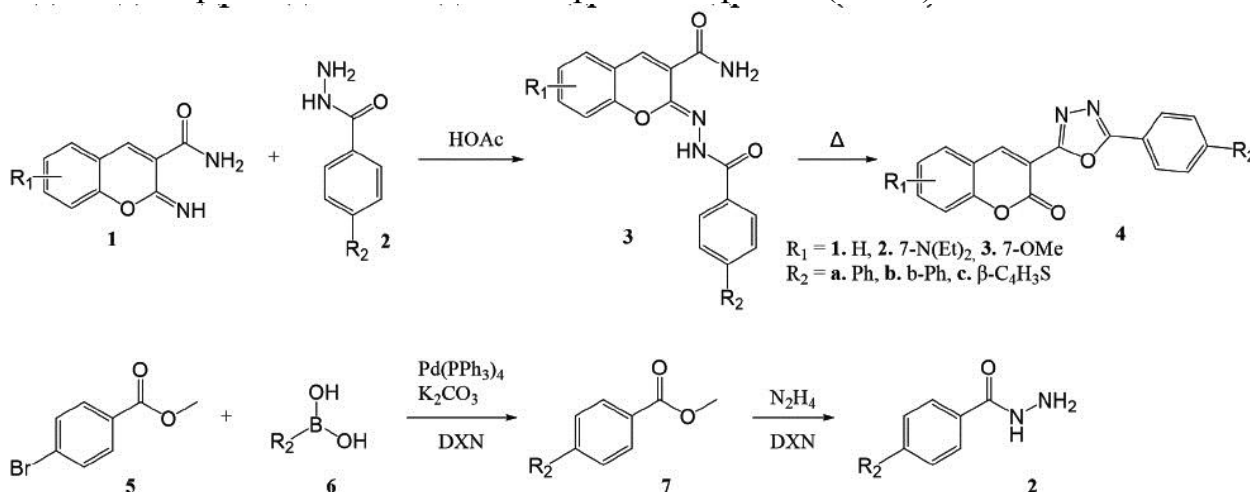
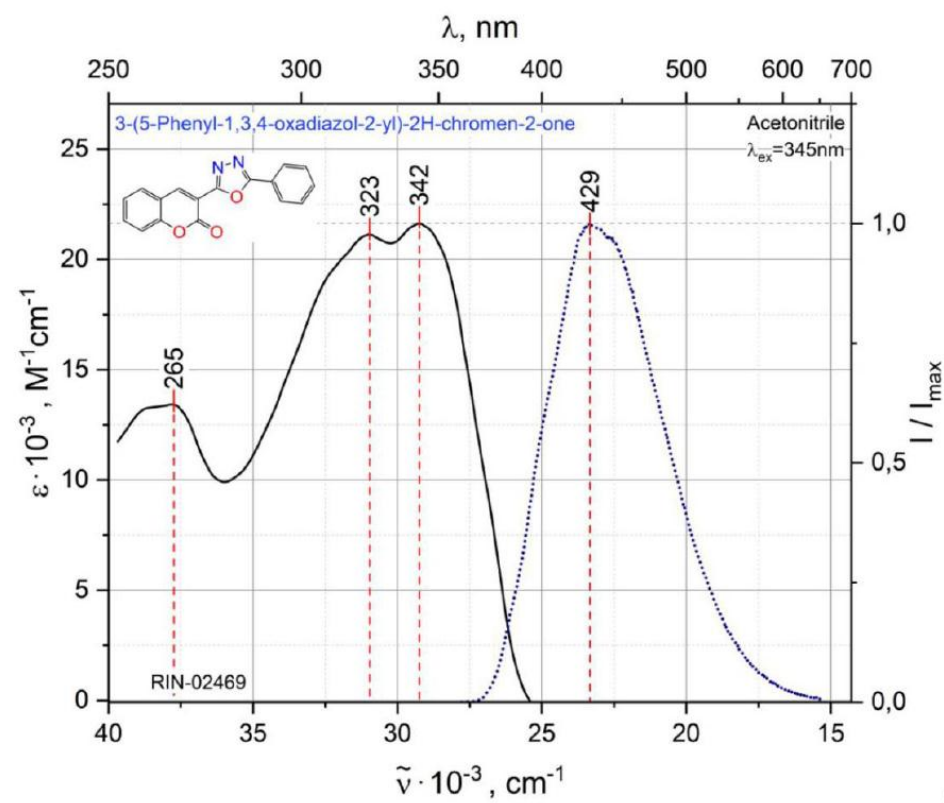
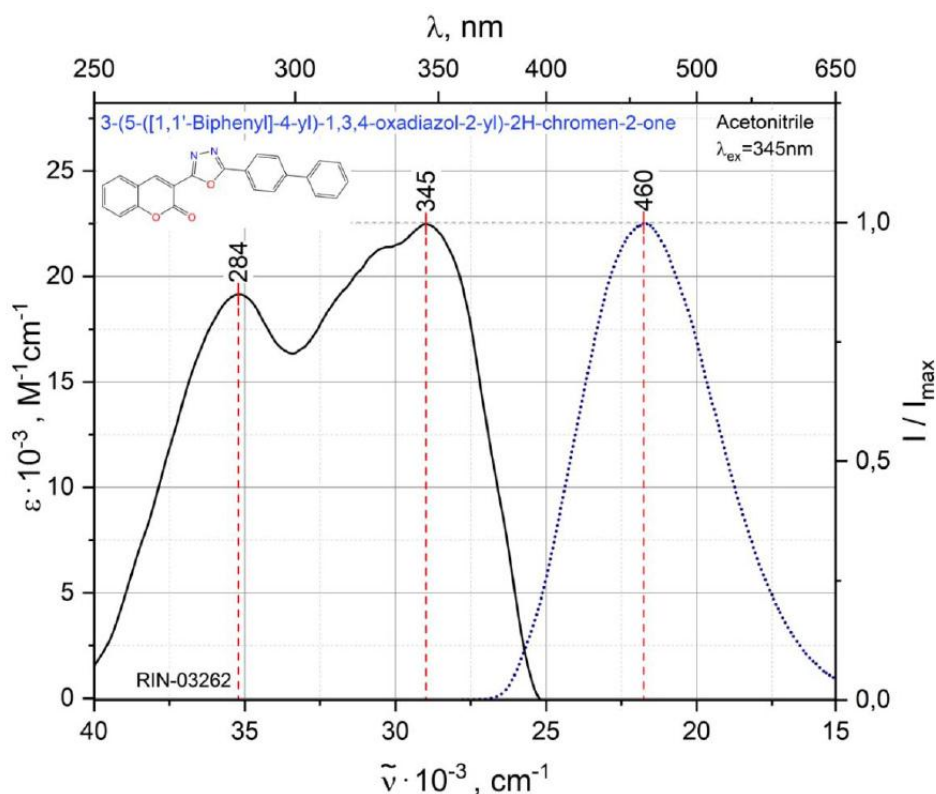


Рис. 1. Шляхи синтезу похідних 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумарину.

На Рис. 2. в якості прикладу наведені спектри поглинання та емісії зразків **4.1a** та **4.1b**, на яких спостерігається батохромний зсув довгохвильової полоси поглинання та збільшення стоксового зсуву сімбатно з довжиною π -спряженого ланцюга.



4.1a



4.1b

Рис. 2. Спектри поглинання та флуоресценції зразків **4.1a** та **4.1b**.

[1] Аветисян А.А., Ванян Э.В., Дангян М.Т. Синтез функционально замещенных кумаринов. ХГС 1979, №9, 1181-1182.

[2] Коваленко С.Н., Сытник К.М., Никитченко В.М., Русанова С.В., Черных В.П., Порохняк А.О. Рециклизация 2-имино-2Н-1-бензопиранов под действием нуклеофильных реагентов. ХГС 1999, №2, 190-193.

СИНТЕЗ 7-ГІДРОКСИ-5-ОКСО-4,5-ДИГІДРОТІЄНО[3,2-*b*]ПІРИДИН-6-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ

Трощенко В. І., Нікішин О. О., Коваленко С. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

v.troshhenko468@gmail.com

Літературні дані вказують на те, що похідні 7-гідрокси-5-оксо-4,5-дигідротієно[3,2-*b*]піридин-6-карбонової кислоти проявляють біологічну активність: цим речовинам притаманна протисудомна, антигіпертензивна, антибактеріальна, антиракова, протипухлинна, анальгетична та антиалергічна дія [1-2]. Разом з цим відомо, що інформації про похідні 7-гідрокси-5-оксо-4,5-дигідротієно[3,2-*b*]піридин-6-карбонової кислоти у літературних джерелах небагато. Тому було проведено синтез отримання цільової сполуки та її подальша модифікація з метою пошуку біологічно-активних речовин.

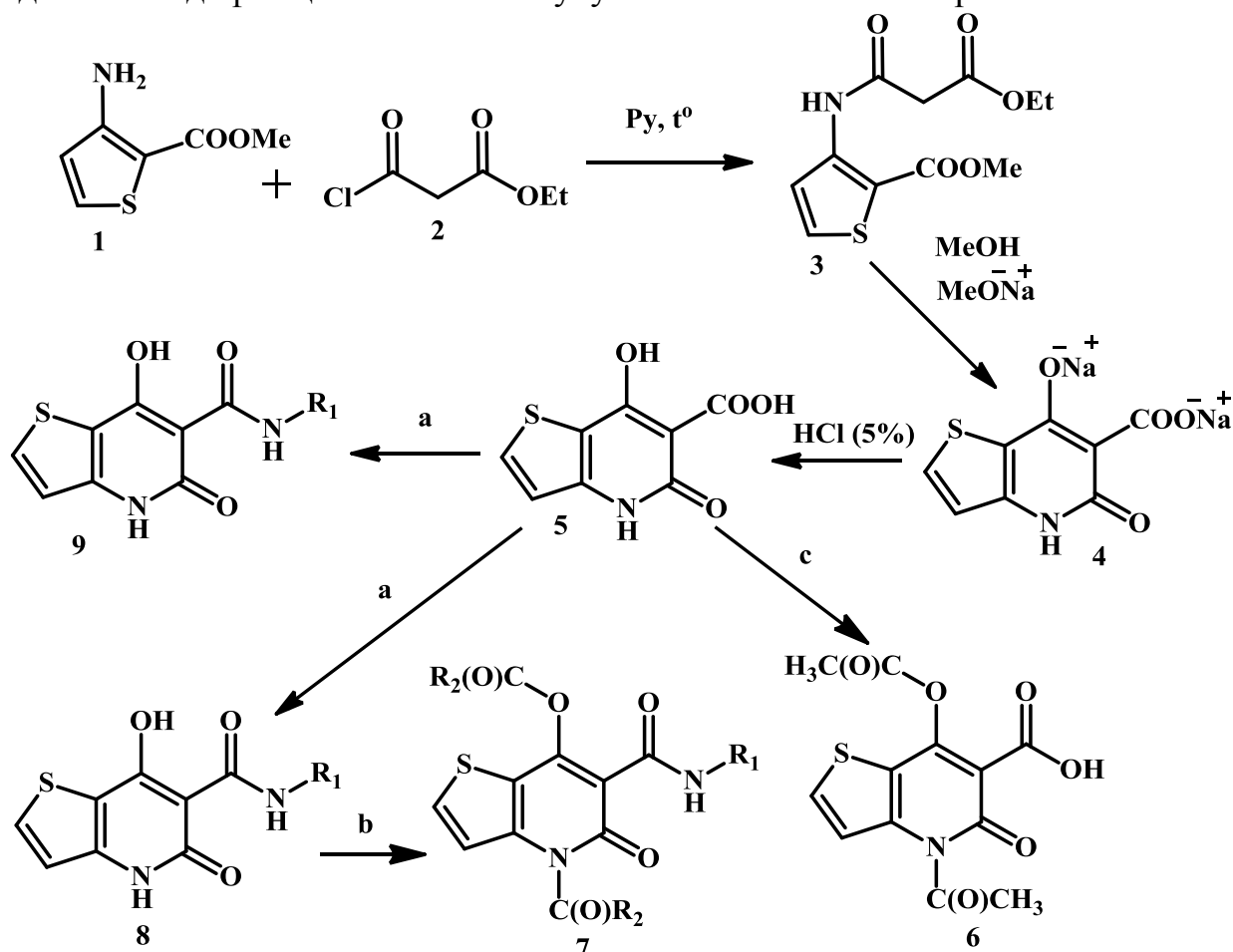


Рис. 1. Схема синтезу: **a** – 1) CDI, DMF, 2) R₁NH₂; **b** – R₂C(O)Cl, t°; **c** – (CH₃CO)₂O, t°; R₁ – 3,4-(MeO)₂C₆H₃; 4-EtC₆H₅; R₂ – CH₂Cl

Для синтезу було використано метил 3-амінотіофен-2-карбоксилат (1) та хлорангідрид моноетилмалонової кислоти (2), які утворюють відповідний

лінійний продукт (3), що далі піддається циклізації та гідролізу у динатрієву сіль (4), яка при подальшому підкисленні утворює цільову молекулу (5).

Модифікація даної структури (6, 7, 8, 9 та ін.) дозволяє отримати багато потенційно біологічно-активних сполук, які у подальшому можуть бути перспективними для отримання нових лікарських субстанцій.

Будова отриманих сполук була доведена за допомогою спектральних методів (LCMS-спектроскопія, ЯМР ^1H).

[1] Химия тиенопиридинов и родственных систем / В.П. Литвинов, В.В. Доценко, С.Г. Кривоколыско; [отв. ред. Л.И. Беленький]; Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. — М.: Наука, 2006. — 407 с.

[2] Malicorne, G., Bompart, J., Giral, L., & Despaux, E. (1991). Synthèse et activité anti-bactérienne d'acides 4,7-dihydro-4-éthyl-7-oxothiéno(3,2-b)pyridine-6-carboxyliques. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 26(1), 3–11.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ АНТРАХІНОНОВИХ ТРИАЗЕНІВ

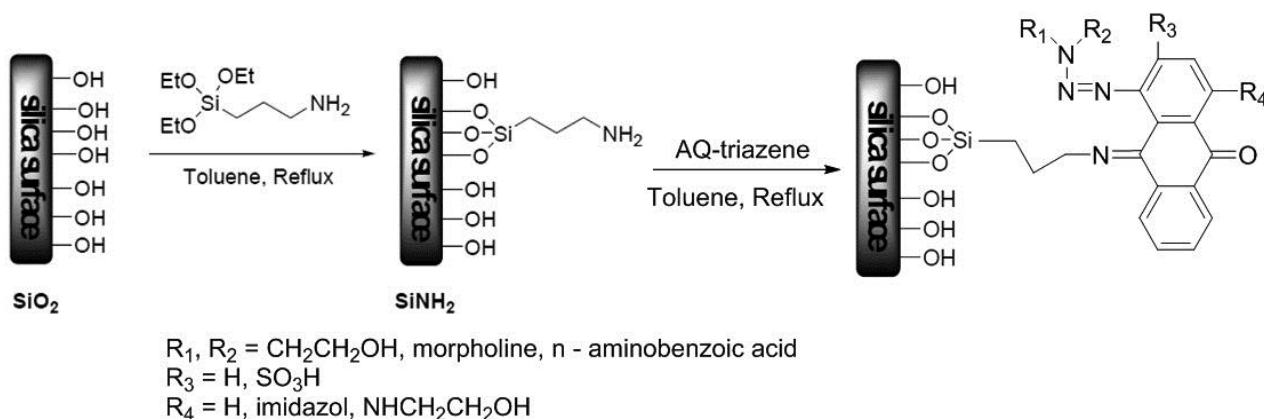
Храбатин Ю. А., Шупенюк В. І., Тарас Т. М., Лучкевич Є. Р., Сабадах О. П.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника кафедра хімії середовища та хімічної освіти

juliakhrabatyn12@gmail.com

Синтезовані нашою науковою групою триазени антрахінонового ряду [1-2], проявляють високу біологічну активність при помірній низькій токсичності. Тому виникає інтерес до їх модифікації і дослідження реакційної здатності. Відома внутрішня циклізація антрахінонових триазенів в ДМФА [3]. Сабадах О.П. була досліджена реакція антрахінонового триазену (з фрагментом морфоліну) з СН-кислотами [4]. Нами було досліджено взаємодію триазенів з ацетиленовими похідними проте реакція не проходила. У разі використання діазопохідних і при наявності іонів Cu^{+2} проходила реакція Мервейна. Похідні антрахінонових триазенів нами були успішно зв'язані з поверхнею оболонки кремнезему після модифікації 3-амінопілтриметоксисиланом (схема 1). Також нашою групою було досліджено прототропію триазенів і встановлено продукти їх розкладу [5].

Схема 1



- [1] O.P. Sabadakh, T.N. Taras, E.R. Luchkevich, V.P. Novikov, Russ. J. Org. Chem. 51(2), 277 (2015) (<https://doi.org/10.1134/S1070428015020244>).
- [2] Триазени на основі 4-імідазол заміщеного антрахінону як імовірні інгібітори білків / В.І. Шупенюк, Т.М. Тарас, О.П. Сабадах, Л.Д. Болібрух, Л.Р. Журахівська // Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2019. - Vol. 2, № 2. - С. 135–141.
- [3] Bulgakova, N. A.; Gornostaev, L. M. (2001). J. Org. Chem. 37(9), 1351-1352. DOI: 10.1023/A:1013164528653
- [4] Sabadakh, O.; Lozynskyi, A.; Luchkevych, E.; Taras, T.; Vynnytska, R.; Karpenko, O.; Novikov, V.; Lesyk, R. (2018). Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 193(7), 409-414. <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452236>
- [5] Особливості отримання триазенів антрахінонового ряду / Т.М. Тарас, Ю.І. Дейчаківський, В.І. Шупенюк, О.П. Сабадах, Л.Д. Болібрух // Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2019. - Vol. 2, № 1. - С. 92–96.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

FLUORESCENCE SENSING OF ALKALINE EARTH METAL IONS WITH ortho-POPOP DYE IN ACETONITRILE: SPECTROSCOPIC AND DFT STUDY

Gurova Y. O., Khodzhaieva R. S., Doroshenko A. O., Roshal A. D., Kyrychenko A. V.

V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

yuliagurova8@gmail.com

Organic fluorophores containing oxazole and thiazole moieties reveal promising features for fluorescence sensing of metal cation in solution [1]. In this study, UV-vis absorption and fluorescence spectra of 1,2-bis-(5-phenyloxazolyl)-2-benzene (ortho-POPOP, Fig. 1) are examined during its complexation with alkaline earth metal ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) in acetonitrile solution. We found that the formation of the coordination complexes of o-POPOP with Sr^{2+} and Ba^{2+} ions leads to the bathochromic shift of its emission band from 430 nm up to 515 nm, which is also accompanied by the intensity increase. In contrast, the complex formation of the ligand with Mg^{2+} ion reveals only minor fluorescence changes.

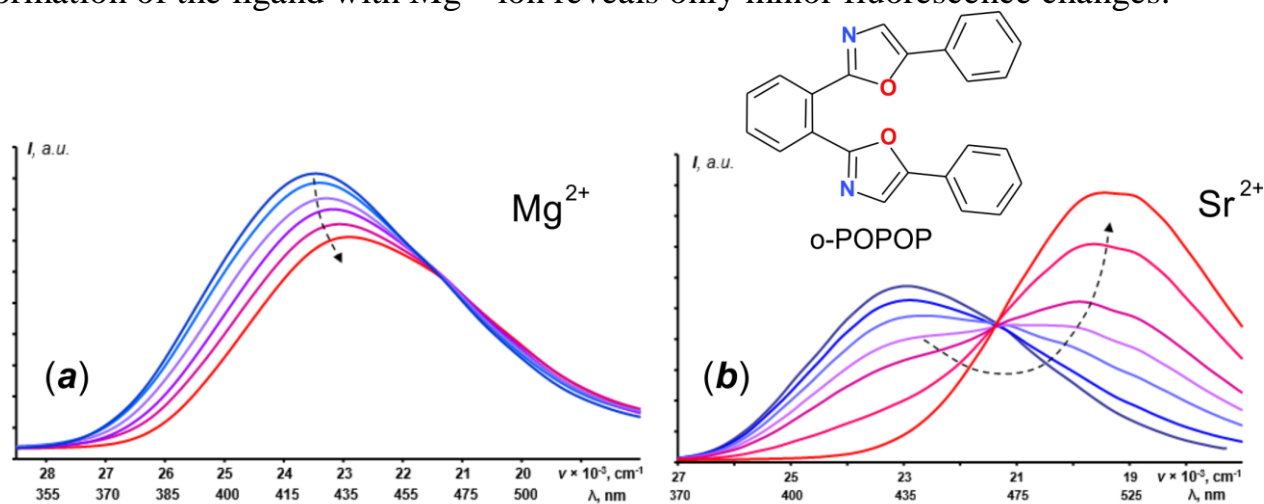


Figure 1. Fluorescence spectral changes of o-POPOP with the addition of Mg^{2+} (a) and Sr^{2+} (b) ion in acetonitrile.

Our spectroscopic studies were combined with the density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations. The ground-state geometry optimization of the complexes of o-POPOP: Me^{2+} was performed at the M06-2X/cc-pVDZ level. The ground- and excited-states structure of various complexes are analyzed in terms of the influence of the complex formation on the o-POPOP conformation. The TD-DFT calculated spectra of the complexes and their correlation with a cation radius are discussed.

[1] Iliashenko R.Y., Borodin O.O., Doroshenko A.O., *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. 2011, 43, 47-58.

INTERACTION OF WATER-ORGANIC DISPERSIONS OF SINGLE-WALLED OXIDIZED CARBON NANOTUBES WITH INORGANIC AND ORGANIC ELECTROLYTES

Haidar V. I.¹, Laguta A. N.¹, Kovalenko S. M.¹, Bunyatyan N. D.²

¹ V. N. Karazin Kharkov National University

² Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

laguta@karazin.ua

Carbon nanotubes are interesting as engineered nanomaterials because of their specific physical, chemical, and electronic properties. Nanotubes can be used for safely storing gases (such as hydrogen) in internal cavities for further use as fuel for machines. CNTs are gradually replacing silicon in the PC's creation. Using nanotubes, drugs and DNA fragments can be delivered inside the cell. Despite their many useful properties, carbon nanotubes' long-term exposure negatively affects on organisms, and a major concern is to find ways to counter issues about toxicity.

This study was devoted to the determination of the coagulation thresholds of dispersion of single-walled oxidized carbon nanotubes, SWCNT, by organic and inorganic electrolytes in aqueous-organic systems containing 80 vol% organic solvent (ethanol or acetonitrile). NaCl, BaCl₂, neutral red, NR, and cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, have been used as electrolytes. The SWCNT sample (D15L1-5-COOH, NanoLab, Inc.) contained 2 to 7 mass % COOH groups was used. The size and zeta-potential of colloid species were estimated using dynamic light scattering and laser doppler velocimetry using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument apparatus. The critical coagulation concentrations, CCC, were determined via standard procedure using the Fuchs function (Fig.1).

The state of SWCNT dispersion in water-organic systems is characterized by (i) the average hydrodynamic size of the equivalent sphere of colloidal particles, Z-ave, is equal to 170 nm and does not change when the organic solvent is added; (ii) the zeta-potential (± 1 mV; by Hueckel) is -55 mV for 80 vol% ethanol and -46 mV for 80 vol% acetonitrile. In aqueous dispersion, the value is -48 mV.

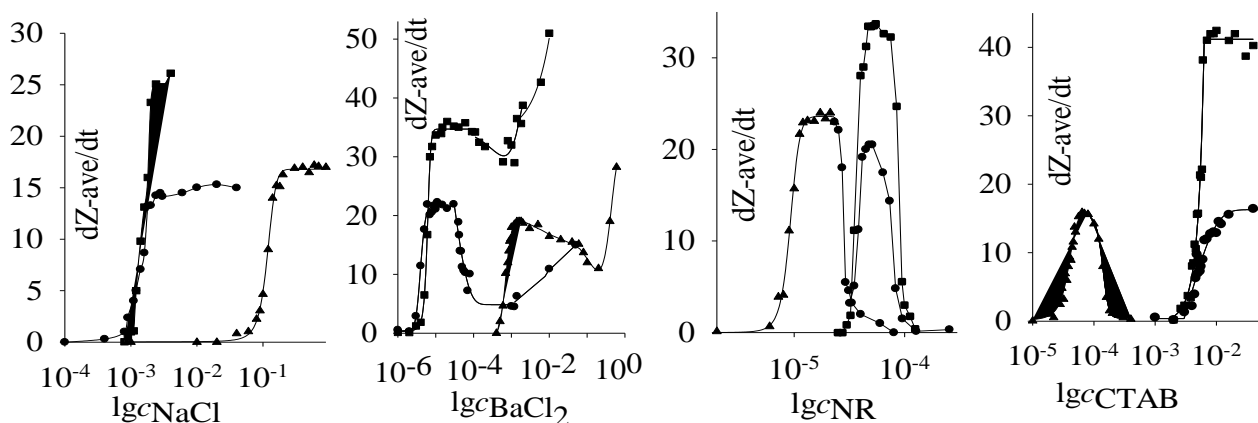


Fig. 1. The curves of $dZ\text{-ave}/dt$ vs electrolytes concentration of SWCNT dispersions in water (triangles), 80 vol% ethanol (circle), and 80 vol% acetonitrile (squares).

The main differences in the interaction of SWCNT with inorganic and organic electrolytes in water-organic dispersions compared with water dispersion are as follows:

(A) The CCC(NaCl) values are ~ 70 times less than those obtained in aqueous dispersion. (B) The CCC(BaCl_2) values are ~ 175 and ~ 120 (for 80 vol% ethanol and acetonitrile dispersions, respectively) less than those obtained in aqueous dispersion. (C) The CCC(NR) values are ~ 4 times greater than those obtained in aqueous dispersion. (D) The CCC(CTAB) values are 135 (for 80 vol% ethanol) and 155 (for 80 vol% acetonitrile) times greater than those obtained in aqueous dispersion. (E) The overcharging of colloidal particles, which occurs at Ba^{2+} concentration above CCC, is more pronounced in ethanol and acetonitrile systems than in water. Obtained positive species coagulate at a certain salt concentration. (F) The overcharging of colloidal particles, which occurs at NR^+ concentration above CCC, is more pronounced in water than in ethanol and acetonitrile systems. (G) The overcharging of colloidal particles that occurs at CTA^+ concentration above CCC and leads to the formation of stable dispersion with positively charged species is not observed in water-organic systems. In the latter systems, the SWCNT charge is neutralized by CTA^+ , accompanied by particle coagulation.

The decrease in CCC(NaCl and BaCl_2) is qualitatively but not quantitatively consistent with the standard DLVO model based on the screening of the surface charge. A more pronounced effect than predicted by theory is probably associated with hydrophobic interactions.

The large change in CCC(CTAB) can be explained by the significant hydrophobic effect between the hydrophobic tail of the surfactant and water molecules, which is poorly expressed in 80% ethanol and acetonitrile systems. Obviously, for NR, the influence of this factor is insignificant.

Item (G) demonstrates, as a first approximation, the formation of a monolayer of the cationic surfactant on SWCNT surface in an aqueous-organic system and a bilayer of the cationic surfactant on SWCNT surface in an aqueous system. This difference can also be due to hydrophobic effects.

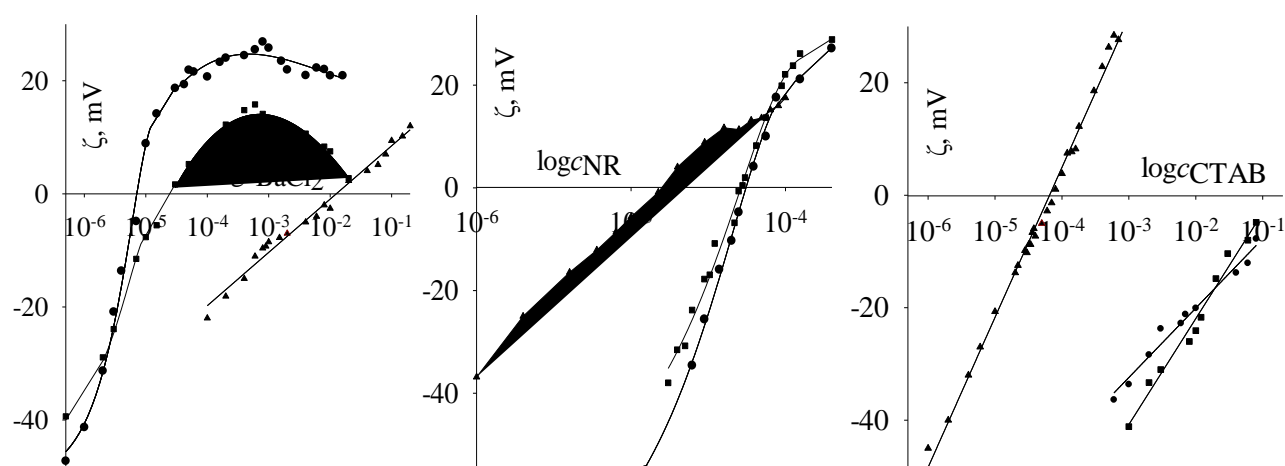


Fig. 2. Alterations of the electrokinetic potential values of the SWCNT colloidal species along with the BaCl_2 , NR, and CTAB concentration in water (triangles), 80 vol% ethanol (circle), and 80 vol% acetonitrile (squares).

LOW-ENERGY STATES OF NON-CARBON NANOTUBES ON THE BASE OF TRANSITION METAL COMPLEXES

Kononenko I. V., Cheranovskii V. O.

V.N.Karazin Kharkiv National University

kononenko2109@gmail.com

The magnetic materials on the base of polymeric transition metal compounds have attracted permanently a big attention due to their interesting physics and potential technological applications [1,2].

In our work we consider the spin lattice model of tubular structure formed by cyclic four-spin unit cells with two types of site spins (fig.1)

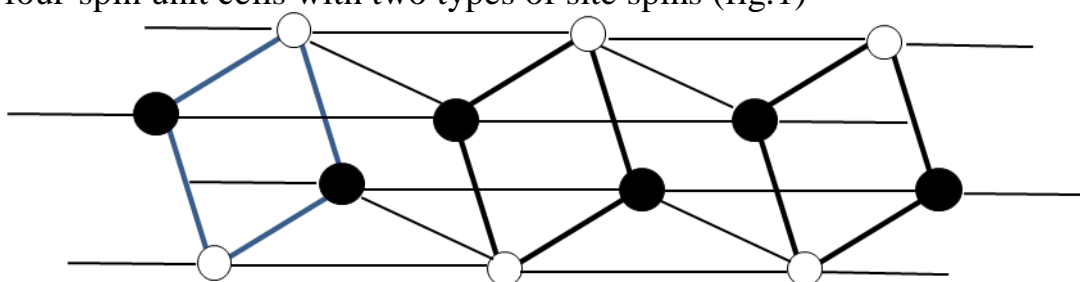


Figure 1. Tubular spin lattice structure formed by two types of the site spins s_1 and s_2 (black and white balls)

The corresponding Heisenberg spin Hamiltonian has the following form:

$$\mathbf{H} = \sum_{m=1}^L \left(\mathbf{H}_m + \alpha \sum_{i=1}^4 \mathbf{S}_{i,m} \mathbf{S}_{i,m+1} + \beta (\mathbf{S}_{1,m} \mathbf{S}_{2,m+1} + \mathbf{S}_{4,m} \mathbf{S}_{3,m+1}) \right), \quad (1)$$

$$\mathbf{H}_m = \mathbf{S}_{1,m} \mathbf{S}_{4,m} + \sum_{i=1}^3 \mathbf{S}_{i,m} \mathbf{S}_{i+1,m}$$

where $\mathbf{S}_{i,m}$ is the spin operator for i -th site of m -th unit cell; odd indexes i correspond to the site spins s_1 and even i correspond to the site spins s_2 ; α and β are nonnegative coupling parameters describing the interactions between neighbor unit cells.

According to extended Lieb theorem [3] the ground state spin of the unit cell s_0 takes the value $s_0 = 2|s_1 - s_2|$. In the absence of the interactions between unit cells ($\alpha = \beta = 0$) the ground state of the Hamiltonian (1) is $(2s_0 + 1)^L$ degenerate with respect to the value of the total spin S_0 . If only diagonal interactions between unit cells are taken into account ($\alpha = 0, \beta > 0$) the ground state of (1) corresponds to the value of the total spin $S_0 = Ls_0$. In the result, for the Hamiltonian (1) with $s_1 \neq s_2$ and $\alpha = 0, \beta > 0$ has macroscopic ground state spin in thermodynamic limit ($L \rightarrow \infty$).

For the Hamiltonian (1) with $\alpha > 0, \beta = 0$ according to [3] has nonmagnetic singlet ground state regardless of the values of site spins s_1 and s_2 .

For real magnets both types of the interactions between neighbor unit cells are present and the ground state of the above model is determined by the competition of

the diagonal and non-diagonal interactions. In order to study this competition, we considered the case of weak interactions between unit cells in first order of small coupling parameters $0 < \alpha, \beta = 1$ by means of perturbation theory.

In the result we obtain the effective spin Hamiltonian describing the low-energy levels of the Hamiltonian (1)

$$\mathbf{H} = -2s_2(2s_1 + 1)L + J_{eff} \sum_{m=1}^L \bar{\mathbf{S}}_m \bar{\mathbf{S}}_{m+1}, \quad s_1 > s_2 \quad (2)$$

$$J_{eff} = (\alpha - \beta R) \frac{(2s_1 + 1)^2 + 4s_2^2}{2(s_0 + 1)^2}, \quad R = 2 \frac{(2s_1 + 1)s_2}{(2s_1 + 1)^2 + 4s_2^2},$$

where $\bar{\mathbf{S}}_m$ is the spin operator of m -th unit cell, which corresponds to the unit cell spin s_0 .

For $\alpha > \beta R$ we have the linear antiferromagnetic spin chain of spin s_0 with the singlet ground state. For half-integer values of s_0 the Hamiltonian (2) has gapless energy spectrum in thermodynamic limit and our tubular structure may have paramagnetic properties at any nonzero temperatures. For integer s_0 we have the energy gap between singlet ground state and lowest excitation, which results zero magnetization plateau in magnetization profile at low temperatures.

For $\alpha < \beta R$ we have the linear ferromagnetic spin chain of spin s_0 with the macroscopic ground state spin S_0 and gapless excitations with the total spin $S < S_0$ in thermodynamic limit. There are also gapped excitations with $S > S_0$ which result the appearance of intermediate plateau in field dependence of magnetization at low temperatures.

[1] Perlepe, P., et al. Metal-organic magnets with large coercivity and ordering temperatures up to 242 degrees C // *Science*, 2020. Vol. 370. Issue 6516, P.587-591.

[2] Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Klein D.J., Kravchenko A.A. Magnetic properties of model non-carbon nanotubes with macroscopic value of ground state spin // *J. Magn. Magn. Materials*, 2011. Vol.323. Issue 12, P.1636-1642.

[3] Klein D.J. Ground state features for Heisenberg models // *J. Chem. Phys.*, 1982. Vol.77. No.6, P.3098–3100.

TRANSMITTANCE OF THE ELECTRONIC EFFECTS IN THE FLUORESCEIN MOLECULE: NITRO GROUP IN THE PHTHALIC ACID RESIDUE

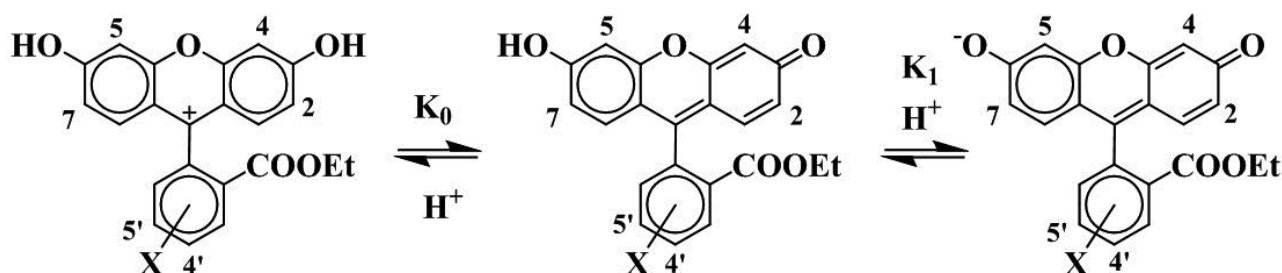
Ostrovskiy K. I. , Moskaieva O. G.

V. N. Karazin Kharkiv National University

gori2obr@gmail.com

It is generally known that the arene cycle in fluorescein compounds is rotated by 60-90 ° relative to the xanthene part. Therefore, it is interesting to examine the influence of the substituents in the above cycle on the dissociation of the hydroxy group of the compound. This can shed some light upon the transmittance of the electronic effects between the two portions of the fluorescein molecule.

In this work, we have determined the pK_a values of nitrofluorescein derivatives in DMSO at 25 °C using spectrometric measurements. The dissociation scheme and the obtained absorption spectra are presented below (Scheme 1, Fig.1).



Scheme 1. Stepwise dissociation of fluorescein ethyl ester, EEF (X = H) and its nitro derivatives: X = 4'-NO₂ (4'-nitrofluorescein ester, 4'-MNFE) and X = 5'-NO₂ (5'-nitrofluorescein ester, 5'-MNFE).

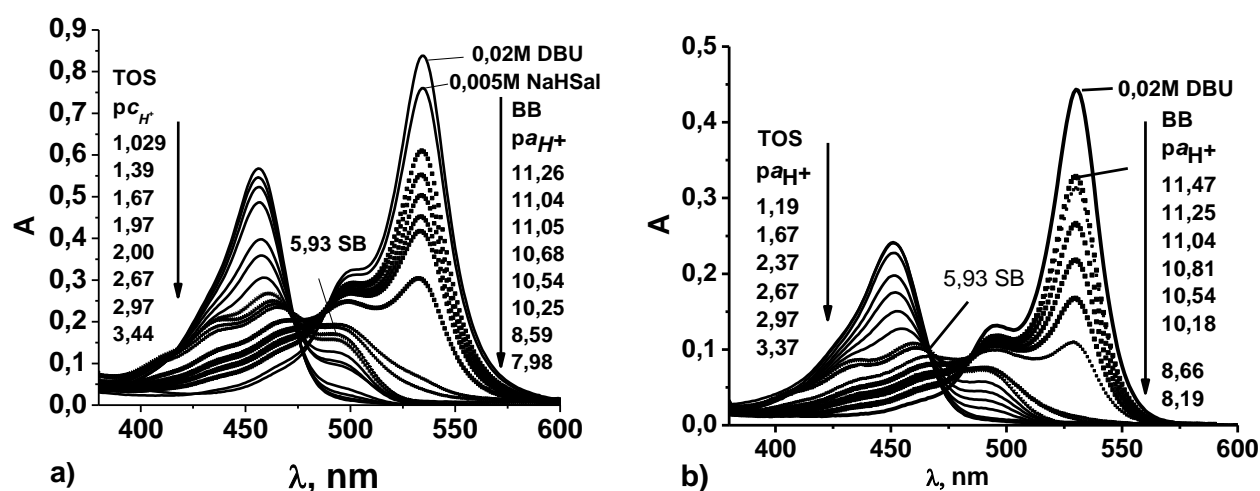


Fig. 1 Absorption spectra of 5'-MNFE (a) and EEF (b) in DMSO at different acidities: in benzoate and salicylate buffer solutions (BB and SB) and in solutions of *p*-toluenesulfonic acid (TOS).

The R^- spectra were measured in 0.02 M DBU solution, the HR spectra were obtained in $p\alpha_{H^+} = 5.93$ in salicylate buffer solution, and those of the cations H_2R^+ in *p*-toluenesulfonic acid solutions in the concentration range from 0.06 M to 0.2 M.

The pK_{a0} and pK_{a1} values (Table 1) of EEF, 4'-MNFE, and 5'-MNFE were determined in *p*-toluenesulfonic acid and benzoate and salicylate buffer systems, respectively; the absorptivities at wavelengths within the range of 450–460 nm and 530–540 were used in calculations via Eq. 1, 2:

$$pK_{a0} = p\alpha_{H^+} + \log \frac{A_{HR} - A}{A - A_{H_2R^+}} \quad (1)$$

$$pK_{a1} = p\alpha_{H^+} + \log \frac{A_{R^-} - A}{A - A_{HR}} - \log f_1 \quad (2)$$

The $\log f_1$ values were calculated using the Debye-Hueckel second approach law. The $p\alpha_{H^+}$ values of the benzoate and salicylate buffer systems were calculated by Eq.3 using constant of homoassociation, $K_{HA_2^-}$ [1]:

$$f^2 c_s a_{H^+}^2 - f a_{H^+} K_{HA} \left\{ (c_a - c_s) + K_{HA_2^-} (c_s - c_a)^2 \right\} + K_{HA}^2 c_a = 0 \quad (3)$$

The pK_{HA} values of the salicylic and benzoic acids used in the calculations are 6.80 and 11.10, respectively, $K_{HA_2^-} = 30 \text{ M}^{-1}$ and 60 M^{-1} , respectively [2].

Table 1. Indices of the thermodynamic dissociation constants of the dyes in DMSO

| | pK_{a0} | pK_{a1} | $\lambda_{\max} (H_2R^+)/\text{nm}$ | $\lambda_{\max} (R^-)/\text{nm}$ |
|---------|-----------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 4'-MNFE | 2.43±0.04 | 10.66±0.08 | 456 | 535 |
| 5'-MNFE | 2.44±0.08 | 10.78±0.12 | 457 | 534 |
| EEF | 2.79±0.06 | 10.92±0.08 | 451 | 530 |

It can be concluded that the nitro group in the phthalic acid residue displays a pK_a shift of 0.14 to 0.36 units.

The bathochromic shifts of the absorption bands of the nitro derivatives in respect to those of the unsubstituted compound give additional evidence of small but distinct influence of the NO_2 groups.

[1] Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K. Acid-base equilibria in acetonitrile. Spectrophotometric and conductometric determination of the dissociation of various acids. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 19, 3927–3935.

[2] Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik Jr., and S. Dissociation Constants of Uncharged and Monovalent Cation Acids in Dimethyl Sulfoxide'. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90:I, 23-28.

DESTRUCTION OF POLYETHYLENE FILM UNDER THE ACTION OF UV RADIATION WITH THE FORMATION OF MICROPLASTIC

Strashenko V. K., Baklan D. V., Yevpak V. V., Myronyuk O. V.

Faculty of Chemical Technology, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,

v.strashenko99@gmail.com

Over the past century, the production of polymer materials has been growing exponentially. The most commonly used are polyethylene and polypropylene, products from which are used in almost all spheres of human activity. Despite the advantages of polymers, such as low cost and ease of manufacture, it is harmful to the environment. With increasing demand, the amount of waste is increasing daily. Today there are methods for processing polymeric materials, but most of them end up in the world's oceans [1]. Constant exposure to sunlight leads to the fact that the products become brittle, and with the mechanical influence of ocean waves, the material is destroyed into micro particles, which are also called microplastics [2]. If the release of microplastics into the environment continues at the current rate, aquatic ecosystems could experience potentially harmful effects, but research is still ongoing [3]. According to ScienceDirect (Elsevier), the number of works on the keywords microplastics has been growing since 2014.

The aim of this work is to establish the reasons for the increase in the brittleness of polymer films that have been exposed to ultraviolet radiation for some time.

Polypropylene was chosen as the material for the study because of its high prevalence and ease of making films with a thickness of no more than 45 microns. For UV treatment, the film was positioned at a distance of 150 mm from the UV lamp at an ambient temperature of 60 °C. The temperature was maintained and the environment was simulated in an aqueous medium. Surface analysis was carried out using optical and electron microscopy REM-106 (Selmi, Ukraine). Sampling took place after 24 and 48 hours of exposure, which corresponds to 6 and 12 months of real conditions, respectively. The resulting photos are hovering in fig. 1 and fig. 2 accordingly.

When analyzing the obtained images, it can be concluded that when exposed to ultraviolet radiation, the polymer film undergoes photodegradation. During this process, which is initiated by UV radiation, the C-H bonds of polypropylene are partially replaced by C-O [4], and the length of the polymer bonds also changes. As a result, cracks appear on the surface of the films. These defects negatively affect the mechanical properties of the polypropylene film, which leads to the gradual fragmentation of particles and the formation of microplastics.

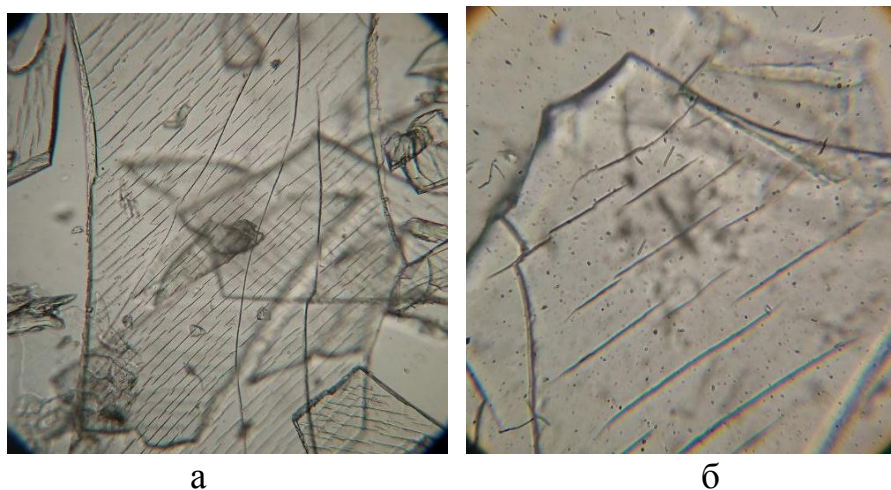


Fig. 1. Photo of optical microscopy of samples after tests with a magnification of 4 (a) and 40 (b) times

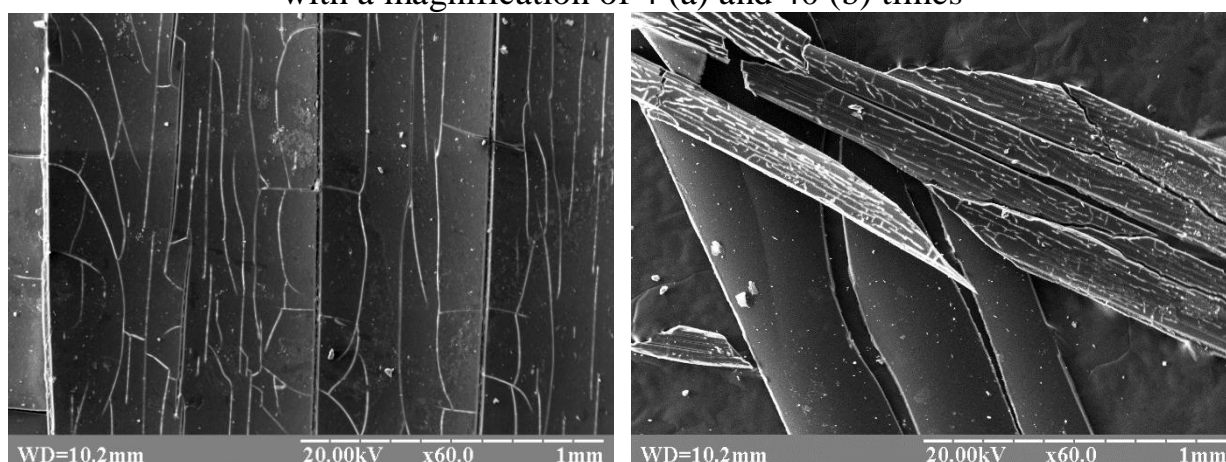


Fig. 2. Photo of electron microscopy with 60 times magnification of samples after testing

- [1] Anna Kärrman, Christine Schönlau, Magnus Engwall. (2016). Exposure and Effects of Microplastics on Wildlife. MTM Research Centre School of Science and Technology Örebro University.
- [2] Julienne, F., Delorme, N., & Lagarde, F. (2019). From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere*, 124409. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124409.
- [3] Berntsen, P., Park, C. Y., Rothen-Rutishauser, B., Tsuda, A., et al. (2010). Biomechanical effects of environmental and engineered particles on human airway smooth muscle cells. *Journal of the Royal Society, Interface*, 7 Suppl 3(Suppl 3), S331–S340. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0068.focus>.
- [4] S. Veerasingam, M. Ranjani, R. Venkatachalapathy, Andrei Bagaev, et al. (2020) Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1080/10643389.2020.1807450

СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Абдуллаева Н. М.

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан

nigaramirova@yandex.ru

Ароматические углеводороды находят широкое применение в химической и нефтехимической промышленности. Среди ароматических углеводородов особое место занимают п-замещенные алкилароматические углеводороды. В последнее время высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5, благодаря их уникальному строению с пересекающимися прямыми и синусоидальными каналами, размерами входных окон ~55 нм и адсорбционными свойствами повсеместно вытесняют традиционные катализаторы Фриделя-Крафтса.

В связи с этим цель данной работы - изучение влияния совместного модифицирования высококремнеземного цеолита ZSM-5 магнием и фосфором на его физико-химические и каталитические свойства в реакции алкилирования толуола изопропанолом.

Исходную H-форму цеолита HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) получали ионным обменом. Модифицирование HZSM-5 цеолита проводили методом пропитки с использованием водных растворов ацетата магния и гидрофосфата аммония. Содержание Mg и P в катализаторах составляло 5,0 и 1,0-3,0 масс% соответственно.

Опыты проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора (см^3) в интервале температур 300-350°C в присутствии водорода с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении C_7H_8 : i-C₃H₇OH: $\text{H}_2 = 2: 1: 1$.

На немодифицированном HZSM-5 алкилирование протекает неселективно. В интервале температур 300-350°C селективность по изопропилтолуолам (ИПТ) составляет 54,0-55,8%, а содержание 4-ИПТ в смеси ИПТ составляет 34,3-40,1%. Модифицирование цеолита HZSM-5 магнием способствует увеличению селективности по ИПТ до 69,6 мас.% и резкому увеличению содержания п-ИПТ в смеси ИПТ до 70,8%. Дополнительное введение 1,0 мас.% фосфора в состав 5% Mg-HZSM-5 заметно увеличивает содержание 4-ИПТ в смеси ИПТ (до 72,3%). Увеличение содержания фосфора в катализаторе до 3,0 мас.% приводит к значительному снижению побочных продуктов, увеличению селективности по ИПТ (73,5-76,0%), а также возрастанию содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ до 76,2%. Дальнейшее увеличение содержания фосфора в катализаторе 5% Mg-HZSM-5 снижает селективность по ИПТ до 69,6-72,1%. Введение магния и фосфора пропиткой HZSM-5 раствором ацетата магния и гидрофосфата аммония с последующим прокаливанием при 500°C приводит к значительному изменению

кислотных, текстурных и каталитических свойств катализаторов. Модифицирование и прокаливание цеолита приводит к локализации модификаторов в микропорах и распределению их на поверхности цеолита, где они при взаимодействии с поверхностными ОН-группами уменьшают силу и концентрацию сильных кислотных центров, а также увеличивают концентрацию кислотных центров более умеренной силы. Катализатор 5%Mg-2%P-HZSM-5 демонстрирует высокую селективность по 4-ИПТ (76,2%). По-видимому модифицирующий эффект Mg и P связан с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и образованием кислотных центров умеренной силы на поверхности катализатора и изменением его пористой структуры.

ПАРАМЕТРИ ЛІНІЙНОЇ РЕГРЕСІЇ В ТЕОРІЇ НЕЧІТКИХ МНОЖИН

Анохін Д. О., Пантелеймонов А. В., Іванов В. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

dmitriy25102002@gmail.com

Адекватне оцінювання параметрів лінійних регресій залишається однією з найважливіших задач сучасної статистики та хемоінформатики. При цьому значну проблему складає ситуація, коли вихідні дані для побудови регресії включають значний розкид. Такий розкид зазвичай пов'язаний із умовами проведення експерименту та нерівноточністю даних. Але строгий теоретичний аналіз даних може бути утрудненим в зв'язку з відсутністю теоретичні міркування щодо статистичної функції розподілу похибок. Все це веде до необхідності розгляду різних, альтернативних, підходів до побудови рівнянь регресії. У даній роботі представлено метод обчислення верхніх і нижніх меж значень, а також побудови рівняння лінійної регресії на підставі методу зважених найменших квадратів, та методу найменших модулів ґрунтуючись на теорії нечіткості.

Теорія нечіткості і відповідна арифметика, ґрунтується на так званому «трикутному» представленні числа Z у вигляді трійки чисел $Z(Z, a, b)$. Тут Z – медіана нечіткого трикутного числа, a – ліва, а b – права межа числа Z . У представленій роботі розглянуто типовий для хімії випадок, коли предиктор є чітким числом, а відгук-нечітким. При цьому вважаємо, що ліва та права межі числа співпадають.

Отже, довільне дійсне число \tilde{y}_i , в рамках теорії нечіткості, може бути представлено таким чином:

$$\tilde{y}_i \equiv (y_i, y_i - l_i, y_i + l_i), \quad (1)$$

де y_i – медіана числа \tilde{y}_i , l_i – різниця між границями числа \tilde{y}_i та його медіаною. В рамках нашого методу медіана є відомою величиною, а границі числа – невідомі.

В роботі розглянуто методи знаходження "нечіткої" регресії. В нашому підході такий розрахунок базується на зваженому варіанті методу найменших квадратів (Weighted Least Squares, WLS). Для лінійної регресії

$$y = a_0 + a_1 x \quad (2)$$

зважений метод WLS реалізується мінімізацією функції:

$$f(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^N (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2 p_i, \quad (3)$$

$$\frac{\partial f}{\partial a_0} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial a_1} = 0, \quad (4)$$

де p_i – ваги, що відповідають певній точці (i) . Зауважимо, що метод найменших модулів (Least Absolute Deviation, LAD) також може бути сформульований в термінах (3-4). Відповідно до рівнянь (3) і (4) коефіцієнти a_0 та a_1 можуть бути отримані для значень медіани y_i , і меж.

Основна проблема розв'язання (3,4) полягає в оцінках ваги кожної точки (p_i) і розрахунку відхилень границь від медіани. Для вирішення першої проблеми нами запропоновано наступний алгоритм. Перш за все розраховуються нахили лінії між кожною парою сусідніх точок ($g_{i(i+1)}$). Далі розраховуються значення для кожної точки:

$$g_i = k_l \frac{(y_i - y_{i-1})}{(x_i - x_{i-1})} + k_r \frac{(y_{i+1} - y_i)}{(x_{i+1} - x_i)} \quad (5)$$

Коефіцієнти k_l і k_r (ваги точок $i-1$ і $i+1$) розраховуються виходячи з відстаней між точками i та $i-1$ (d_l) і точками між i та $i+1$ (d_r).

$$k_l = \frac{d_r}{d_l + d_r}, \quad k_r = \frac{d_l}{d_l + d_r} \quad (6)$$

Відстані (d) розраховуються виходячи з евклідовій метрики.

Отримавши ряд значень g_i , розраховуємо середнє значення (\bar{g}) та стандартне відхилення (σ). Ваги розраховуємо двома способами:

$$\text{WLS1: } p_i = \exp\left(-\left|\frac{g_i - \bar{g}}{\sigma}\right|\right) \quad (7)$$

$$\text{WLS2: } p_i = \exp\left(-\left(\frac{g_i - \bar{g}}{\sigma}\right)^2\right) \quad (8)$$

В розробленому підході отримані ваги використовуємо для визначення медіанного рівняння та меж числа.

В якості приклада нечіткого рівняння регресії на рис. 1 представлено дані щодо лінійного зв'язку між молярною теплоємністю та ентальпією утворення насиченого вуглеводню. Область нечіткості представлено широкою смугою.

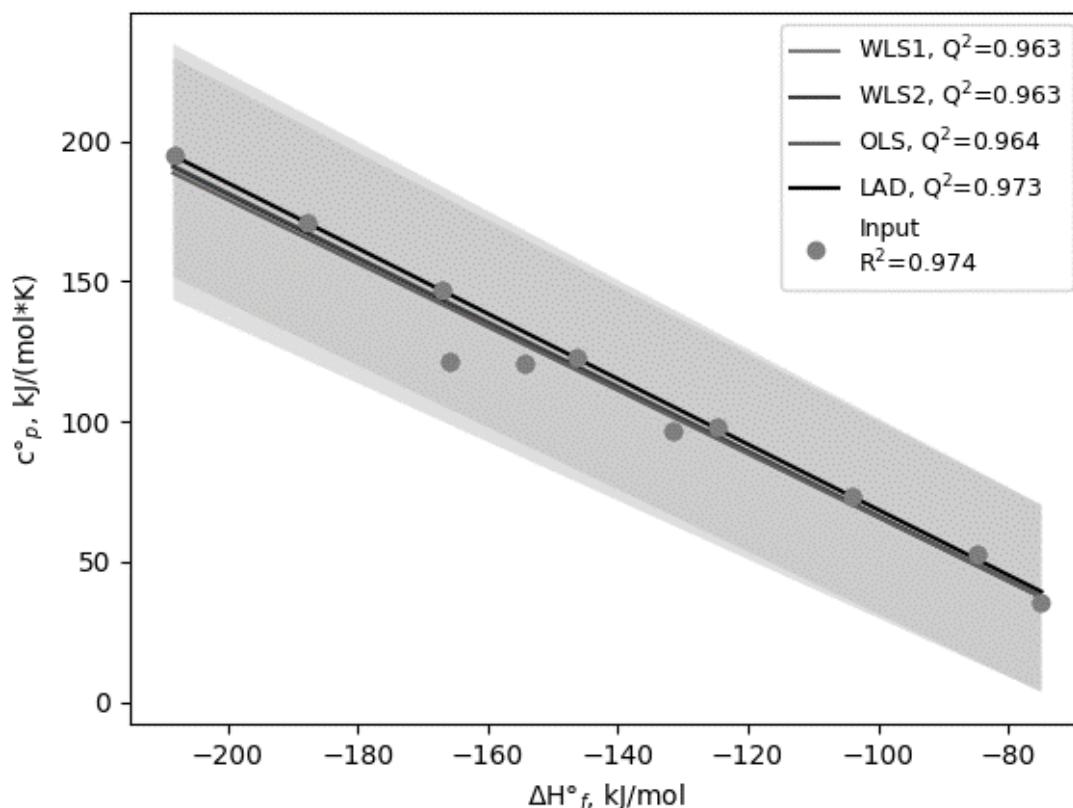


Рис. 1. Область нечіткості лінійної регресії на прикладі лінійного зв'язку теплоємності і ентальпії утворення насичених вуглеводнів.

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5.

Бабаева Т. А.¹, Мамедова А. З.², Мирзалиева С. Э.¹, Ахмедов Э. И.¹

¹ Бакинский Государственный Университет

² Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности

azeri09@mail.ru

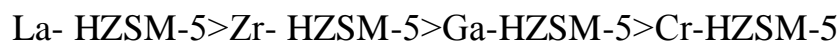
На сегодняшний день большой практический интерес вызывают процессы получения алкенов C_2-C_3 , ароматических и компонентов моторных топлив из природного газа через метанол. Исследования последних лет показали, что цеолиты типа ZSM-5 оказались эффективными в процессе превращения метанола в алкены C_2-C_3 и компоненты моторных топлив. Направление превращения метанола определяется типом цеолита, природой и концентрацией модификатора, а также концентрацией брэнстедовских и льюисовских кислотных центров.

В связи с этим целью данного сообщения являлось исследование влияния природы и концентрации модификаторов (La, Zr, Ga, Cr) на физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе превращения метанола в углеводороды.

Для приготовления катализаторов использовали цеолит типа ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=33$). Процесс приготовления катализаторов состоял из стадий декатионирования, пропитки декатионированного цеолита водными растворами нитратов лантана, хрома, галлия и оксихлоридом циркония. Содержание модификаторов в цеолите составляло 0,5-5,0 мас.%. Перед проведением опытов катализаторы прокачивали (500°C, 4ч) и активировали в токе воздуха (500°C, 2ч). Опыты проводили в установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (4 см³) в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур 350-450°C и объемной скорости подачи метанола равном 2 ч⁻¹.

Показано, что модифицирование HZSM-5 металлами приводит к существенному изменению его физико-химических и каталитических свойств. В отличие от HZSM-5, в интервале температур 300-350°C выход этилена и пропилена составляют 21,5-30,0% и 26,2-32,5% соответственно. Наибольшую активность по этилену проявляет катализатор модифицированный лантаном, а по пропилену катализатор модифицированный цирконием. При повышении температуры реакции выше 350°C происходит снижение выхода алкенов и возрастает выход жидких углеводородов. При 400°C наибольший выход жидких углеводородов (36,0-39,0 мас.%) наблюдаются на катализаторах модифицированных лантаном и цирконием. Следует отметить, что в результате модифицирования происходит также повышение пара-селективности катализатора. На HZSM-5 при 400°C содержание п-ксилола в смеси ксилолов составляет 30,2%. На всех модифицированных катализаторах происходит

существенное возрастание селективности по п-ксилолу. Максимальная селективность по п-ксилолу достигается на катализаторе 5,0% La- HZSM-5 и составляет 62,3 %. По степени селективности по п-ксилолу в зависимости от модифицирующего металла катализаторы располагаются в ряд:



Проявление высокой селективности по п-ксилолу модифицированных катализаторов обусловлено снижением концентрации сильных бренstedовских кислотных центров и изменением микропористой структуры цеолита в результате модифицирования.

ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТОХРОМНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАРВНИКІВ РАЙХАРДТА ТА НАНДІ В БІНАРНИХ СУМІШАХ НА ОСНОВІ *N*-МЕТИЛФОРМАМІДУ

Баняс Р. Б., Сергеева Є. О., Кійко С. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

fedez281199@gmail.com

Дана робота є частиною запланованих досліджень полярності змішаних розчинників різної природи з використанням барвника Райхардта і барвника Нанді - у термінах $E_T(30)$ і E_T , відповідно.

Полярність розчинника викликає зміни в спектрах поглинання багатьох речовин в органічних і змішаних водно-органічних розчинниках. Це явище відоме, як сольвадохромія, і може бути використане в дослідженні властивостей розчинників.

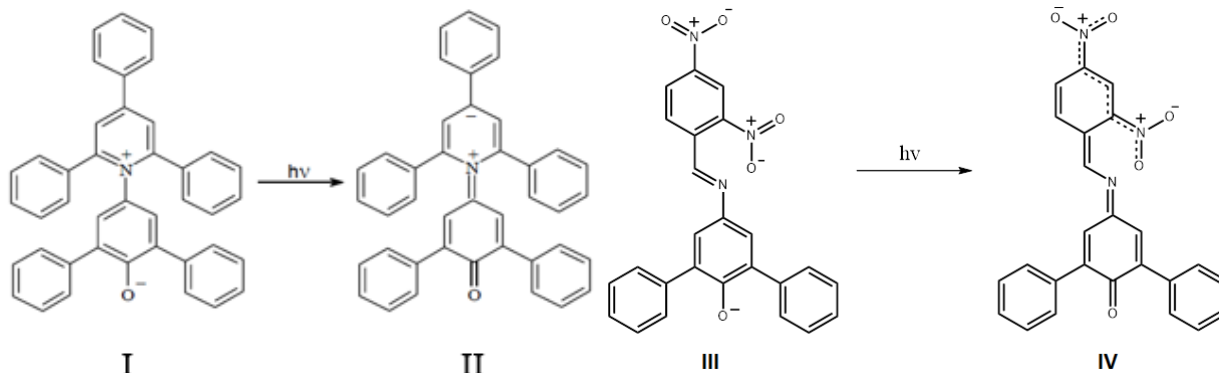


Рис. 1 Основний (**I**) і збуджений (**II**) стан *Ind I*

Рис. 2 Основний (**III**) і збуджений (**IV**) стан *Ind II*

Схеми переходу молекулярних іонів *Ind I* та *Ind II* з основного у збуджений стан представлені на рис. 1-2. Відразу звертає на себе увагу різна локалізація від'ємного заряду у збудженому стані цих індикаторів: для *Ind I* – локалізація в середині хіноїдальної структури на окремому атомі вуглецю, в той час як для *Ind II* – приблизно рівномірний розподіл по довгому ланцюгу із 7 атомів (*O-N-C-C-C-N-O*). На основі цього можна зробити висновок, що *Ind I* буде сольватуватися виключно по фенолятному атому кисню, а *Ind II* – по фенолятному атому кисню в основному стані і по нітрофрагменту молекули в збудженому стані, залежно від природи розчинника і складу змішаного розчинника.

Безпосередньо це знаходить своє підтвердження на залежностях E_T від ϵ чистих розчинників (рис. 3) та від складу водно-органічних сумішей (рис. 4) в порівнянні з $E_T(30)$. Як видно з рис. 3, із загальної закономірності випадають H_2O , формагід (*FA*) та *N*-метилформагід (*N-MFA*), на основі чого нами було зроблене припущення щодо подібності їх сольватуючої здатності, тобто можливої їх «водоподібності».

На це також вказують отримані нами результати по сольватохромії цих індикаторів в сумішах H_2O з *N-MFA*. (рис. 4). Для індикатора Нанді в сумішах з великим вмістом води характерне різке падіння E_T до значення притаманного чистій воді, що ми пов'язуємо зі зміною механізму сольватації його іонізованої форми у збудженому стані.

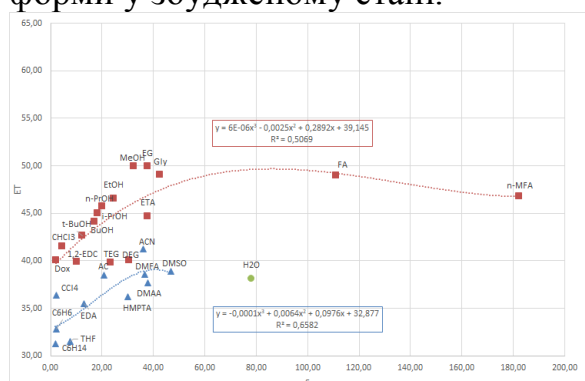


Рис. 3 Залежність E_T чистих розчинників від ϵ

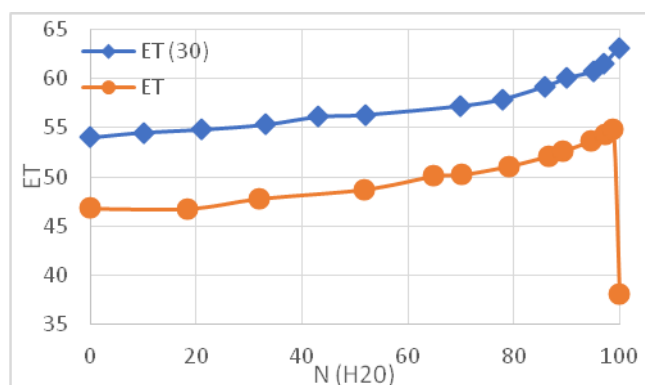


Рис. 4 Залежність $E_T(30)$ й E_T від складу сумішей H_2O з *N-MFA*

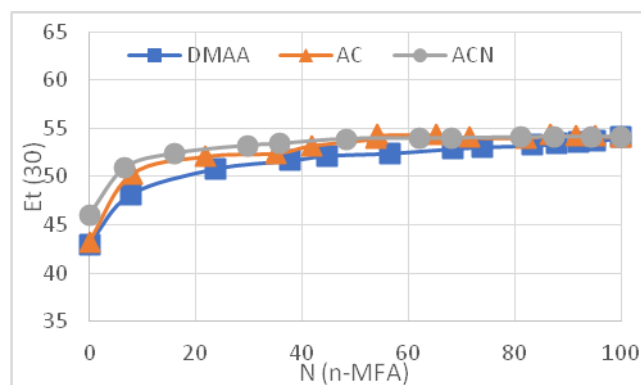


Рис. 5 Залежність $E_T(30)$ від складу сумішей на основі *N-MFA*

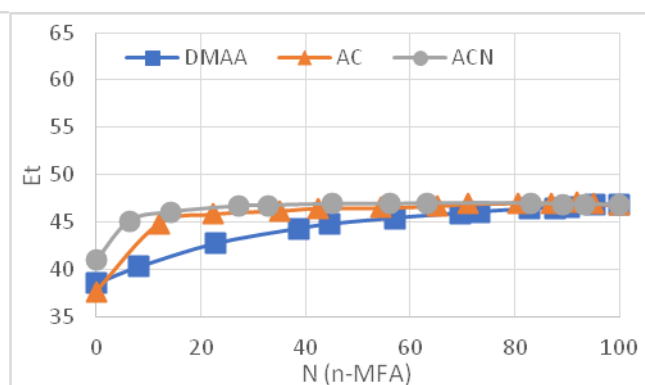


Рис. 6 Залежність E_T від складу сумішей на основі *N-MFA*

Були досліджені сольватохромні ефекти барвників в бінарних сумішах диметилацетаміду (*DMAA*), ацетону (*AC*) та ацетонітрилу (*ACN*), з *N-MFA* (рис. 5–6).

Отримані нами результати показали, що *N-MFA* не проявляє сольватаційні властивості подібні H_2O по відношенню до індикатора Нанді. Це може бути пов'язано з тим, що молекула *N-MFA* має значні лінійні розміри в порівнянні з H_2O , що й впливає на сольватацію барвника Нанді, враховуючи його електронну будову у збудженому стані, а саме розмитий від'ємний електричний заряд на нітрофрагменті молекули.

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5

*Ганбарова Е. А.², Ахмедова Н. Ф.¹, Мамедов С. Э.¹,
Алиев Т. А.², Исмайлова С. Б.¹*

¹ Бакинский Государственный Университет

² Нахичеванский Государственный Университет

n_akhmed@mail.ru

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов нефтехимической промышленности является вовлечение в переработку природного газа. Исследования последних лет показали возможность каталитической ароматизации компонентов природного газа в присутствии высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами.

Целью настоящего сообщения являлось исследование влияния концентрации и природы модификаторов (La, Cr, Zr, Mo, W) на каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе ароматизации компонентов природного газа.

Немодифицированный цеолит HZSM-5 проявляет невысокую каталитическую активность в конверсии природного газа в ароматические углеводородов (АРУ) - 69,1-69,2%. Введение в состав цеолита молибдена приводит к повышению его активности. При увеличении концентрации молибдена в цеолите до 4,0 мас.% наблюдается увеличение конверсии природного газа и ароматизирующей активности катализатора. На образце с содержанием 4,0 мас.% молибдена при 750⁰С выход бензола и нафталина составляет 11,2 мас.% и 18,8 мас.% соответственно. Добавка циркония и хрома к монометаллическому катализатору 4,0%Mo/H-ZSM-5 приводит к повышению активности и селективности в образовании АРУ. Увеличение содержания циркония и хрома в биметаллическом катализаторе до 1,0 мас.% при температуре реакции 750⁰С приводит к возрастанию конверсии природного газа до 41,8% и выхода АРУ до 33,7 мас.%. Следует отметить, что содержание наиболее ценного продукта бензола возрастает с 11,8 мас.% до 14,6 мас.%. Увеличение содержания циркония в биметаллическом катализаторе до 2 мас.% приводит к снижению, как степени превращения природного газа, так и выхода АРУ.

Таким образом, в процессе превращения компонентов природного газа наиболее высокой каталитической активностью обладает биметаллический катализатор, содержащие 1,5%Zr или 1,5%Cr. Полученные результаты указывают на возможность применения цеолита типа ZSM-5, модифицированного вольфрамом и цирконием для селективного синтеза ароматических углеводородов из компонентов природного газа.

Высокую активность проявляют также катализаторы состава 1,5%Cr4,0%W/HZSM-5 и 1,5%Zr4,0%W/HZSM-5. Введение в состав биметаллических катализаторов Cr-W/HZSM-5, Zr-W/HZSM-5, Cr-Mo/HZSM-5 и Zr-Mo/HZSM-5 лантана в количестве до 1,5 мас.% приводит к повышению, как степени превращения природного газа, так и выхода ароматических углеводородов. На полиметаллических катализаторах состава 2,0%La1,5%Cr4,0%W/HZSM-5 и 2,0%La 1,5%Zr 4,0% W/HZSM-5 выход ароматических углеводородов возрастает до 35,6 мас.%. Такая же закономерность наблюдается при модифицировании Cr-Mo/HZSM-5 и Zr-Mo/HZSM-5 лантаном.

Таким образом, изучение совместного влияния молибдена, хрома, циркония, вольфрама и лантана на каталитические свойства HZSM-5 в процессе конверсии природного газа показали, что добавки этих модификаторов приводят к повышению активности и селективности цеолита HZSM-5 в образовании ароматических углеводородов.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ЭТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

*Гахраманов Т. О.¹, Мамедов С. Э.¹, Искендерова А. И.¹,
Мамедов Э. С.², Ахмедов Э. И.¹.*

1 Бакинский Государственный университет, Баку, Азербайджан

2 Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

taleh_bdu@mail.ru

Ароматические углеводороды находят широкое применения в химической и нефтехимической промышленности. Среди ароматических углеводородов особое место занимают паразамещенные углеводороды, которые являются важным сырьем для производства полимеров, пластиков и ионообменных смол. Продукты этилирования толуола *n*- и *m*-этилтолуолы (ЭТ) применяют для получения метилстиролов.

Известно что, кислотные катализаторы типа Фриделя-Крафтса, используемые в процессах алкилирования, имеют существенные недостатки (коррозия аппаратуры, большой расход катализатора, загрязнение окружающей среды и т.д.). В отличие от катализаторов Фриделя-Крафтса алкилирование на цеолитах протекает более селективно. Поэтому в последние годы огромный интерес вызывает возможность разработки новых стереоспецифических каталитических процессов получения паразамещенных ароматических углеводородов на цеолитных катализаторах

Целью настоящей работы явилось исследование каталитических и кислотных свойств В, Р и РЗЭ-содержащих цеолитов типа ZSM-5 и выяснение влияния природы и концентрации этих модификаторов на селективность образования *p*-ЭТ алкилирования толуола с этанолом.

Установлено что, на H-форме ZSM-5 алкилирование с этанолом протекает неселективно. На H-форме протекают также побочные реакции-трансалкилирование ароматических углеводородов продуктами превращения этанола. В катализате содержание *p*-ЭТ составляет 24.3-27.8%. Введение В, Р и РЗЭ в состав ZSM-5 приводит к существенному изменению его текстурных, физико-химических и каталитических свойств. В результате модифицирования происходит возрастание селективности по *p*-ЭТ ароматическим углеводородам. При концентрации модификаторов равном 5,0 мас% в составе ZSM-5 селективность, по *p*-этилтолуолу составляет 72.3 мас%. С помощью ИК- спектроскопическое исследование адсорбцией пиридина изучена свойств льюисовских (L) и бренстедовских (B) кислотных центров цеолита.

Установлено, что модифицирование H-ZSM-5 с В, Р и РЗЭ приводит к формированию новых апротонных кислотных центров которые адсорбируют пиридин, значительно прочнее, чем L- центры исходного H-ZSM-5.

ДЕКОЛОРИЗАЦІЯ ІНДИГОКАРМИНУ В ПРИСУТНОСТІ ЛАККАЗИ *Trametes versicolor* І ВАНІЛІНУ

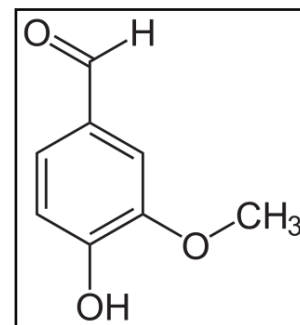
*Гордєєва І. О.*¹, *Пухно Н. Г.*¹, *Куц О. В.*^{1,2}

¹ Донецький національний університет імені Василя Стуса

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України

i.Hordieeva@donnu.edu.ua

Застосування ферментів для біоремедіації як альтернативи фізичним і хімічним методам очистки стічних вод від поллютантів привертає увагу дослідників в останні роки. До таких ферментів належать оксидоредуктази, які широко використовується для біосинтезу і окислення органічних сполук, наприклад, лігніну, антибіотиків, пестицидів, а також деколоризації і детоксикації барвників. Оксидоредуктази використовують молекулярний кисень як акцептор електронів, що відкриває великі можливості для застосування ферментів у біотехнологічних технологіях для вирішення екологічних проблем.



Лаккази проявляють широку субстратну специфічність, але іноді пряме окислення органічних молекул недосягне через стеричні перешкоди (неможливість проникнення в активний центр) і/або несумісність окисно-відновних потенціалів ферменту і субстрату. У такому випадку використовують так звані «хімічні медіатори», які діють як окисно-відновні проміжні субстрати-посередники. Медіатори окислюються лакказою до активних форм, наприклад радикалів, які надалі в неферментативному процесі окислюють органічні сполуки. Застосування лакказно-медіаторних систем ускладнюється високою вартістю синтетичних посередників і можливістю утворення токсичних продуктів. На відміну від штучних, природні медіатори позбавлені таких недоліків, зокрема, фенольні сполуки, які є природними субстратами лакказ. У даній роботі для деколоризації індігокарміну використовували лакказно-медіаторну систему у складі лаккази *Trametes versicolor* (*T. versicolor*) і ваніліну (3-метокси-4-гідроксибензальдегід). Ванілін широко використовується у харчовій промисловості, він є нетоксичним, не має стеричних перешкод і відноситься до редокс-медіаторів з низьким окисно-відновним потенціалом.

Кінетику витрачання барвника вивчали за допомогою спектрофотометричного методу. У видимій області спектру індігокарміну спостерігається інтенсивна смуга поглинання у діапазоні 500–700 нм з максимумом 614 нм (ϵ 15974 л/моль×см) (рис. 1), за якою спостерігали при дослідженні кінетики оксидативної деградації барвника.

При дослідженні впливу рН на швидкість знебарвлення отримали дзвоноподібну залежність з максимумом у діапазоні 4.0–5.0, що є оптимумом роботи лаккази *T. versicolor*. Подальші дослідження окиснення індігокарміну під

дією системи лаккази *T. versicolor*-ванілін проводили у цитратно-фосфатному буфері за рН 4.5 і температури 35 °С.

При додаванні до розчину індигокарміну суміші лаккази *T. versicolor* і ваніліну відбувається зменшення інтенсивності та зникнення смуги поглинання барвника через 10 хвилин після початку реакції.

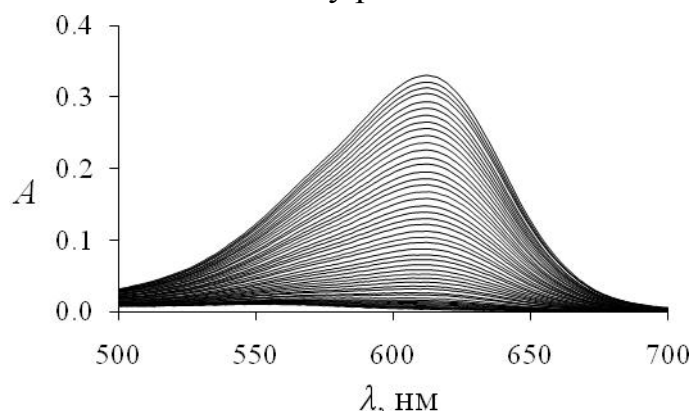


Рис. 1 UV-Vis спектри зміни абсорбції розчину індигокарміну у присутності лаккази *T. versicolor* і ваніліну у ЦБС 4.5, 35 °С з інтервалом 30 с ([лаккази]₀ = 124 μг/мл, [ванілін]₀ = 5.0 × 10⁻⁴ М, [IC]₀ = 2.0 × 10⁻⁵ М)

При варіюванні концентрації ваніліну у реакційній системі залежність швидкості знебарвлення індигокарміну від концентрації медіатора має характерний для ферментативної кінетики вигляд кривої з насиченням. Отримана залежність описується кінетичним рівнянням Міхаеліса–Ментен і лінеаризується у обернених координатах Лайнуівера–Берка, що дозволило розрахувати константу Міхаеліса і максимальну швидкість процесу (рис. 2).

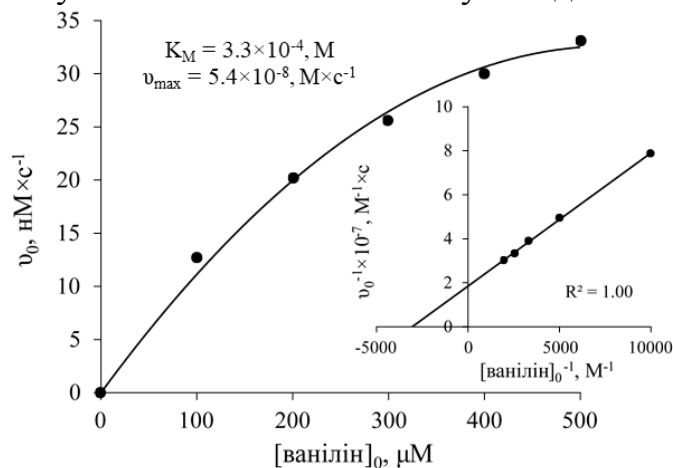


Рис. 2 Залежність швидкості знебарвлення індигокарміну системою лаккази *T. versicolor*-ванілін від концентрації медіатора у координатах рівняння Міхаеліса–Ментен і Лайнуівера–Берка ([лаккази]₀ = 124 μг/мл, [ванілін]₀ = 5.0 × 10⁻⁴ М, [IC]₀ = 2.0 × 10⁻⁵ М, ЦБС 4.5, 35 °С)

Таким чином, запропонована біокаталітична система, що складається з «зеленого каталізатора» фермента лаккази та природного медіатора може бути використана в ефективному екологічному процесі деколоризації синтетичних барвників.

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ КОНГО ЧЕРВОНОГО У ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

Гуцул Х. Р., Іваненко І. М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

x_gucul1997@ukr.net, irinaivanenko@hotmail.com

За даними Всесвітнього фонду дикої природи, забруднення води – це погіршення її якості через токсичні речовини, що потрапляють та залишаються у водних об'єктах, таких як: океани, річки та озера. Згідно зі статистичними даними, основними джерелами забруднення водоймищ є побутові стічні води та промислові стоки. Серед забруднюючих речовин основне місце займають органічні полютанти, серед яких виділяють азо-барвники. Барвники мають високу стійкість завдяки своїй складній молекулярній структурі і можуть нести небезпеку для людей і тварин навіть за низької концентрації. Як ефективний метод деградації органічних забруднювачів (включаючи барвники) використовують гетерогенний фотокаталіз з використанням напівпровідникових фотокаталізаторів, серед яких цинк(II) оксид (ZnO) займає важливе місце.

У представленому дослідженні цинк(II) оксид синтезували методом осадження [1-3], а потім досліджували в модельному фотокаталітичному процесі деградації барвника конго червоного в динамічних умовах. В експериментах використовували 0,6 г синтезованого цинк(II) оксиду і барвник з початковою концентрацією 25 мг/дм³. У ємність об'ємом 5 дм³ додавали 3 дм³ досліджуваного водного розчину конго червоного і наважку фотокаталізатора, яку попередньо диспергували в невеликому об'ємі цього ж барвника в ультразвуковій ванні. Після цього для перекачування розчину вмикали насос, який перші двадцять хвилин працював в холостому режимі (без УФ-опромінення) для повного розподілення частинок фотокаталізатора в об'ємі модельного розчину. Після увімкнення УФ-лампи через 10, 30, 50, 60, 90, 120, 240 та 300 хвилин відбирали аліквоту (5 см³) досліджуваного розчину барвника, для якої після фільтрування через шприцевий мембранний фільтр визначали лишкову концентрацію спектрофотометричним методом, а потім обчислюють ступінь розкладання (а,%). Під час відбору проб також вимірювали рН досліджуваного розчину. Результати цього дослідження наведені на Рис. 1.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 1, розчин барвника конго червоного у перші 10 хвилин ультрафіолетового опромінення знебарвлюється на 73%, в наступні 90 хвилин – на 81%, після трьох годин – на 95%, і за 5 годин – на 98%. рН суспензії цинк(II) оксиду у вихідному розчині після ультразвукової обробки становив 8,2; через 120 хвилин від початку експерименту спостерігалось зниження рН до 7,9, а кінцеве значення рН суспензії (через 2

години експерименту) становило 7,44. Це свідчить про утворення продуктів фотодеградації конго червоного (нових хімічних сполук і радикалів), які мають «кислу» реакцію, і є непрямим доказом перебігу саме фотокаталітичного процесу.

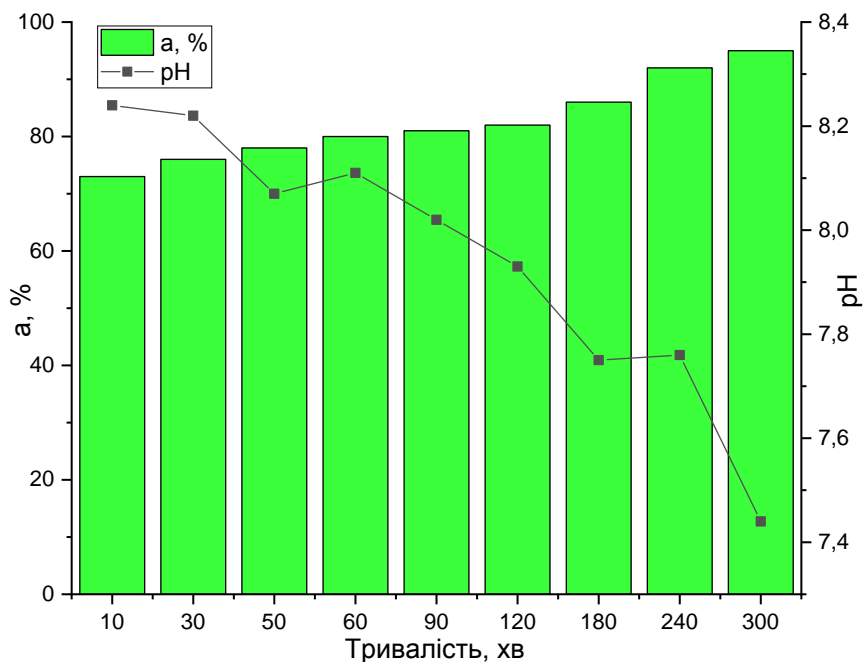


Рис.1. Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного та зміна його рН в динамічних умовах

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про високу фотокаталітичну активність синтезованого ZnO і його високу перспективність для застосування в процесах очищення стічних вод від барвників.

[1] Гуцул Х.Р. Структура і властивості цинку (II) оксиду. Огляд / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // Екологічні науки :науково-практичний журнал / Головний редактор Бондар О.І. – К. : ДЕА, 2020. – № 2(29). Т. 1. – 182 с. – 140с.

[2] Гуцул Х.Р. Отримання цинк(II) оксиду методом осадження / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // Tendances scientifiques de la recherche fondamentale et appliqué – 2020. – V. 2. –P.7-10.

[3] Гуцул Х.Р. Дослідження морфології напівпровідного цинку(II) оксиду / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. // SCIENCE AND PRACTICE: IMPLEMENTATION TO MODERN SOCIETY. – 2020. – V. 1. – P. 173-175.

МЕТОД ВАЛИДАЦИИ УРАВНЕНИЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

Денисенко К. А., Бердник М. И. Захаров А. Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

dka.dekean@gmail.com

Современная статистика предлагает различные подходы к построению уравнений линейной регрессии вида:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_m x_m \quad (1)$$

где y и x – зависимые и независимые переменные соответственно, а β – регрессионные коэффициенты. Валидация полученных уравнений, является важным аспектом, который определяет надежность регрессионных оценок. Методы построения искомых уравнений, как правило, опираются на минимизацию некоей функции определяющей параметры β . При сравнении полученных результатов, ввиду различия минимизируемых функций, проблема валидации и оценка прогностической способности, становится нетривиальной задачей.

Сложность проблемы вытекает из того обстоятельства, что большинство известных валидационных метрик вычисляются исходя из выражений, соответствующих конкретному методу. Например, хорошо известный критерий – коэффициент детерминации, R^2 , рассчитывается в соответствии со следующим выражением:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (2)$$

где y_i – наблюдаемое значение, \hat{y}_i – рассчитанное значение, а \bar{y} – среднее значение по обучающей выборке. Очевидно, что данная метрика будет показывать «наилучшее» значение в методах, где минимизируемая функция соответствует L_2 норме, например для метода наименьших квадратов (Ordinary Least Squares, OLS):

$$\beta_{OLS} = \arg \min_{\beta} \|\mathbf{Y} - \mathbf{X}\beta\|_2. \quad (3)$$

В этом выражении вектор \mathbf{Y} содержит величины y_i , а \mathbf{X} – значения зависимой переменной x . Другие методы, например метод наименьших модулей (Least Absolute Deviation, LAD), подразумевает минимизацию L_1 нормы.

$$\beta_{OLS} = \arg \min_{\beta} \|\mathbf{Y} - \mathbf{X}\beta\|_1. \quad (4)$$

Таким образом оценки качества регрессии на основе R^2 , в рамках OLS и LAD, являются не вполне корректными. Другие, известные, валидационные подходы также основаны на метриках, «присущих» конкретному способу вычисления β . Таким образом, на сегодняшний день пока нет единого ответа на вопрос о «качестве регрессионной модели». В химии, эти сложности возникают при попытках построения регрессионных моделей в рамках поиска взаимосвязи «структура-свойство» (Quantitative Structure-Property Relationships, QSPR).

В связи с этим в настоящей работе предлагается новый способ оценки качества регрессионных уравнений, а именно **V**-критерий. В основе данного подхода лежит нахождение площади под кривой зависимости вероятности попадания рассчитанного значения в некоторый интервал w , относительно регрессионной прямой, от значения ширины этого интервала. Метрика рассчитывается исходя из следующего выражения:

$$V = \int_0^{\infty} P(w)dw \approx \sum_{i=0}^N P(w_i) \quad (5)$$

где $P(w)$ – доля точек, попадающих в интервал шириной w , а N – количество разбиений интервала. Таким образом, можно рассматривать **V**-критерий как меру выпуклости функции $P(w)$. Дополнительной характеристикой может служить значение \tilde{w} – минимальный интервал в который попадают все точки выборки.

Для иллюстрации применения **V**-критерия мы рассмотрели модельную функцию $y = 1 + 2x$, при этом в полученные данные вносилась случайная погрешность и проводился расчет методом OLS. Согласно представленным данным (рис. 1а) **V**-критерий не коррелирует с величиной R^2 (1000 запусков).

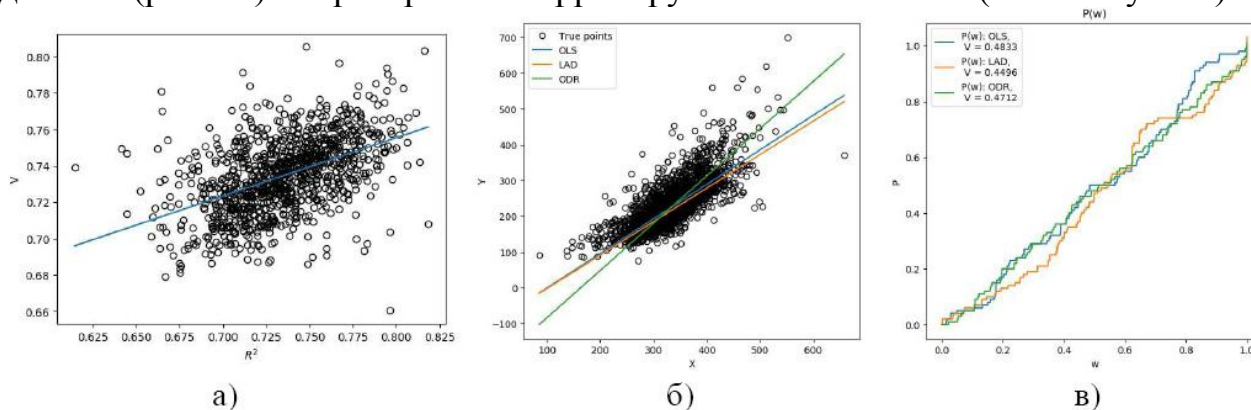


Рис. 1. Демонстрация применения **V**-критерия при валидации результатов регрессионного анализа.

Рисунок 1б демонстрирует зависимость температуры вспышки от температуры замерзания для выборки из 3283 молекул разных классов. Уравнения регрессии получены методами OLS, LAD и ODR (Orthogonal Distance Regression). Рисунок 1в показывает зависимость $P(w)$ от нормированной на величину \tilde{w} ширины интервала w . Согласно предложенной валидационной метрике, метод OLS демонстрирует лучшее качество модели (как исходя из выпуклости зависимости, так и согласно **V**-критерию).

ПЕО-ПОКРИТТЯ НА СПЛАВАХ ТИТАНУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ФОТОКАТАЛІЗУ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Індиков С. М., Маркова Н. Б.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

anyutikukr@gmail.com

Каталізатори на основі TiO_2 мають широкий спектр функціональних властивостей, завдяки яким вони ефективно використовуються у багатьох галузях промисловості, в т.ч. в системах повітря- та водоочищення [1]. Окремий науковий інтерес представляють фотокаталізатори на основі TiO_2 , враховуючи їх високу хімічну інертність, економічну доступність та низьку токсичність продуктів детоксикації. Однак проведений аналіз існуючих технічних рішень, свідчить про актуальність розробки способів одержання ефективних наноструктурованих фотокаталізаторів на основі TiO_2 . Ефективним способом одержання таких каталітично активних матеріалів є метод плазмо-електролітного оксидування (ПЕО). Особливістю зазначеного режиму синтезу гетерооксидних наноструктурованих систем є можливість формування в одному технологічному процесі розвиненої оксидної матриці металу-носія (TiO_2) та інкорпорування до неї допувальних компонентів, що вводяться в електроліт. У підсумку це дозволяє синтезувати металоксидні матеріали з підвищеними функціональними властивостями [2].

Метою роботи ставилася розробка способу одностадійного способу формування на сплавах титану методом ПЕО функціональних покриттів TiO_2 . Як цільові допанти запропоновано використовувати оксиди Мо та W змінної валентності.

Досліджено кінетичні закономірності процесу плазмо-електролітного оксидування титану VT1-0 у дифосфатно-боратному електроліті із додаванням молібдатів (вольфраматів). Показано, що в електроліті даного типу за густини струму $1,0 \text{ А/дм}^2$ в гальваностатичному режимі протягом 30 хв формується рівномірне покриття $TiO_2 \cdot Mo_xO_y$ (W_xO_y) із трубчастою тороподібною структурою та вмістом допantu до 8,0 мас.%. Шляхами керування вмістом тугоплавких компонентів у складі гетерооксидного шару будуть варіювання співвідношення компонентів електроліту, густини струму та часу ПЕО.

Хімічний склад синтезованого покриття у сукупності із морфологією його поверхні створюють передумови високої активності одержаних фотокаталітичних матеріалів в реакціях детоксикації модельних агентів.

[1] Галак О. В., Каракуркчі Г. В., Грибинюк Я. В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на бронеоб'єктах. *Системи озброєння і військова техніка*. 2016. № 4(48), С. 5–9.

[2] Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO_2 oxide coatings with metals of iron triad *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 2, No. 11(86). pp. 4–10.

ТОЧНЫЕ РОВИБРОННЫЕ РАСЧЕТЫ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ В РАЗЛИЧНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ

Лановая М. А. Дьяченко Ю. В. Иванов В. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

lanovamaryna@gmail.com

Теоретические исследования ровибронных электронно-колебательных переходов в малых молекулах, в настоящее время, оказались востребованы в связи с рядом принципиальных вопросов астрохимии. Определенный прогресс в таких расчетах был достигнут не только в связи с доступностью высокопроизводительных вычислительных систем, но и в связи с появлением точных методов на основе теории связанных кластеров. В настоящей работе для оценок колебательных мод в основном и электронно-возбужденном состояниях использовалась предложенная ранее мультитреференсная теория связанных кластеров для заданного состояния.

В работе рассматривались точные расчеты колебательных состояний и интенсивности переходов двухатомных молекул на основе принципа Франка-Кондона. В рамках этого подхода электронное возбуждение описывается как вертикальный переход между колебательными состояниями основного и электронно-возбужденного терма (рис.1).

Приведены данные для ряда двухатомных систем. Среди них LiH, VH, F¹⁹H, и др.

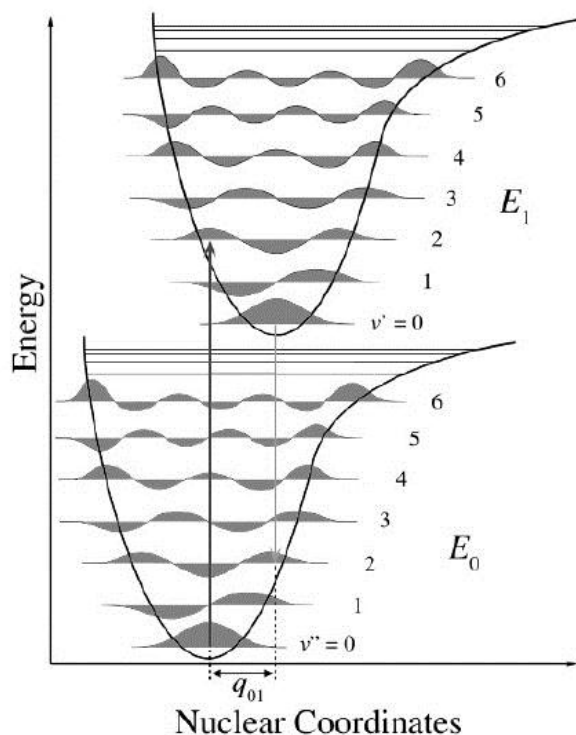


Рис. 1. Энергетическая диаграмма электронных возбуждений двухатомных молекул.

Проведение таких расчетов включает ряд стадий.

1) Расчет, по точкам, кривой диссоциации молекул в заданном состоянии ($V(r_i)$, $i = 1 \dots N$). Важно отметить, что количество точек должно быть достаточным для качественной аппроксимации потенциальной кривой.

2) Аппроксимация потенциальной кривой. В нашей работе эта стадия реализована несколькими альтернативными подходами. Так, стандартный метод наименьших квадратов был реализован для обобщенной функции Морзе

$$V(r) = \sum_{m=2}^L \alpha_m \left(1 - e^{-\beta_m(r-R_e)}\right)^m \quad (1)$$

который характеризуется набором из $2(L-1)$ подгоночных параметров: α_i и β_i . Кроме того, для аппроксимации $V(r)$ рассматривался также метод ортогональных расстояний. В качестве альтернативы явному аналитическому заданию функции $V(r)$ были проведены расчеты непараметрическим методом ядерной регрессии. Пример аппроксимации рассчитанных данных представлен на рис.2.

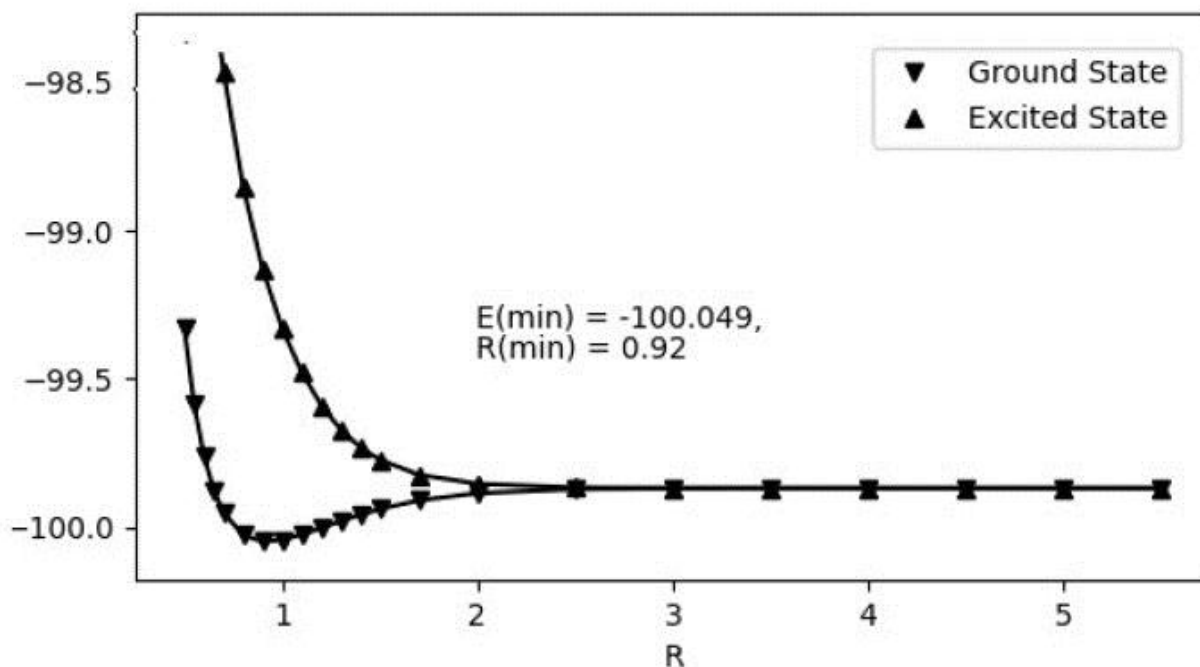


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояний молекулы HF. Метод расчета – MCSCF/6-31G(d,p).

3) Волновые функции движений ядер молекулы $\varphi_{v,J}(r)$ и энергии колебательно-вращательных состояний $E_{v,J}$ были получены численным решением радиального уравнения Шредингера методом Нумерова.

$$\varphi_{v,J}''(r) - J(J+1)\varphi_{v,J}(r)/r^2 + 2\mu(E_{v,J} - V(r))\varphi_{v,J}(r) = 0 \quad (2)$$

Здесь μ – приведенная масса, а v и J квантовые числа колебательных и вращательных состояний соответственно.

Все три стадии реализованы нами с помощью скриптового языка Python.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ В СЕРЕДОВИЩІ МОДЕЛЬНОЇ ПЛАСТОВОЇ ВОДИ З ВМІСТОМ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ. ЗА ВПЛИВУ ПІДВИЩЕНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Максішко Ю. Я., Івашиків В. Р., Дацко Б. М., Чучман М. Р., Корній С. А.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

maksishkoy@gmail.com

Відомо, що присутність води та вуглекислого газу в середовищі пришвидшує загальну корозію вуглецевих сталей, особливо зі зростанням температури та парціального тиску газу [1]. Метою роботи є дослідження стійкості до корозії та руйнування низьколегованих трубних сталей у мінералізованій пластовій воді з вмістом CO_2 при підвищеній температурі.

Досліджували сталі класу міцності V-150 та Q-125 виробництва Voestalpine Tubulars GmbH & Co KG (Kindberg, Austria), а також вітчизняну класу P-110, виготовлену згідно зі специфікацією API 5CT. Дослідження виконували у модельній пластовій воді (МПВ), такого складу: (mass %): 48,45 Cl^- ; 41,33 Na^+ ; 0,51 HCO_3^- ; 0,30 K^+ ; 6,50 Ca^{2+} ; 1,87 Mg^{2+} ; 0,04 SO_4^{2-} , насичений вуглекислим газом.

Електрохімічні дослідження проводили з допомогою вольтамперометричної системи СВА-1В-М. Дослідження корозії проводили в лабораторному автоклаві АСКР-ТТ при 60°C за парціального тиску вуглекислого газу $P(\text{CO}_2) = 6$ МПа (умови, максимально наближені до внутрішньосвердловинних).

Встановлено, що у середовищі насиченої вуглекислим газом модельної пластової води за $t = 25^\circ\text{C}$ і $P(\text{CO}_2) = 0,1$ МПа швидкість корозії сталей V-150, P-110, Q-125 є в межах 0,296...0,315 г/(м²·год). Швидкість корозії цих сталей у МПВ за $t = 60^\circ\text{C}$ та $P(\text{CO}_2) = 6$ МПа є у ~8,3; 6,7 та 7,8 разів більшою, що пов'язано зі зростанням швидкості електродних процесів з підвищенням температури (табл. 1).

Таблиця 1. Швидкість корозії низьколегованих сталей у МПВ

| Сталь | Час, год | Швидкість корозії | | | | | |
|---------|-------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | | K , г/(м ² ·год) | K , мм/рік | i , мА/см ² | K , г/(м ² ·год) | K , мм/рік | i , мА/см ² |
| | | T=25°C; P=0,1 МПа | | | T=60°C; P=6,0 МПа | | |
| P – 110 | 504 | 0,296 | 0,329 | 0,028 | 2,313 | 2,575 | 0,221 |
| Q – 125 | | 0,296 | 0,329 | 0,028 | 2,454 | 2,753 | 0,236 |
| V – 150 | | 0,315 | 0,352 | 0,031 | 2,119 | 2,358 | 0,203 |

Електрохімічні дослідження показали, що на початку експозиції у середовищі МПВ корозія досліджуваних сталей протікає за катодного

контролю з водневою деполяризацією та швидкістю 0,010...0,014 мА/см² (рис. 1).

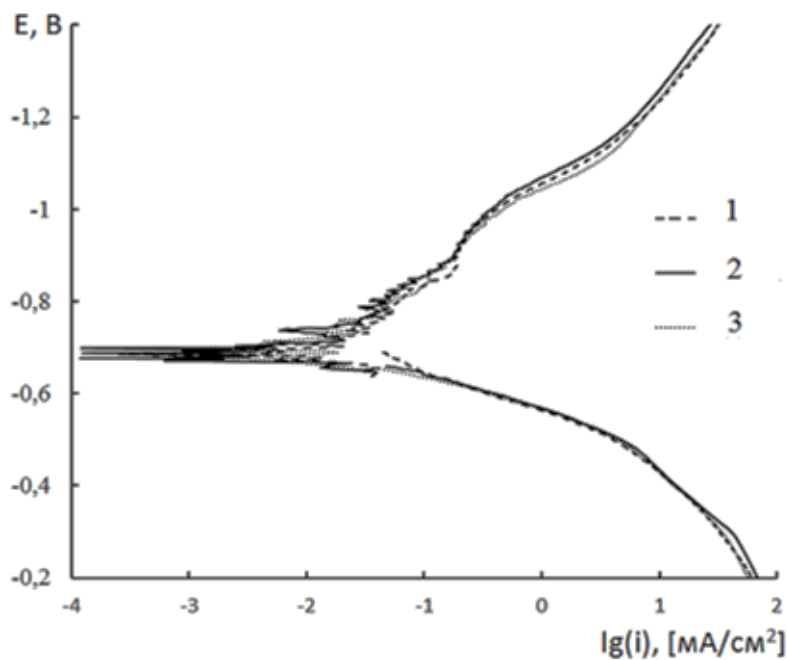


Рис. 1. Поляризаційні криві різних сталей у МПВ за температури 25°C; тиску $P(\text{CO}_2)=0,1$ МПа. Швидкість розгортки 1 мВ/с.
1 – P-110, 2 – Q-125, 3 – V-150.

[1] Elgaddafi R., Ahmed R., Shah S. Corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brine at elevated temperatures. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. – Vol. 196. – P. 107638.

ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ОКСИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ У ПІДГРУПИ

Макудера А. О., Лакиза С. М., Дуднік О. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України

alina.makudera@gmail.com

Взаємодія між оксидами лантаноїдів (3+) представляє інтерес у зв'язку з використанням їх сумішей для стабілізації діоксидів цирконію та гафнію при одержанні сучасних теплобар'єрних покриттів. Значний інтерес представляє стабілізація ZrO_2 та HfO_2 природними сумішами оксидів лантаноїдів, які одержують як проміжкові продукти переробки апатитових та монацитових руд. Такі суміші є значно дешевшими за синтетичні суміші оксидів лантаноїдів. Стабілізація ZrO_2 та HfO_2 такими сумішами дозволяє одержувати так звані високо- та середньоентропійні тверді розчини, які при високій дефектності їх структури володітимуть рекордно низькою теплопровідністю, що робить їх надзвичайно перспективними для одержання новітніх теплобар'єрних покриттів.

Характерною особливістю оксидів лантаноїдів є наявність п'яти поліморфних модифікацій: низькотемпературної кубічної С, моноклінної В, низькотемпературної гексагональної А, високотемпературних гексагональної Н і високотемпературної кубічної Х. Залежність температурних інтервалів стабільності цих поліморфних модифікацій від атомного номера лантаноїду показана на рис. 1 [1].

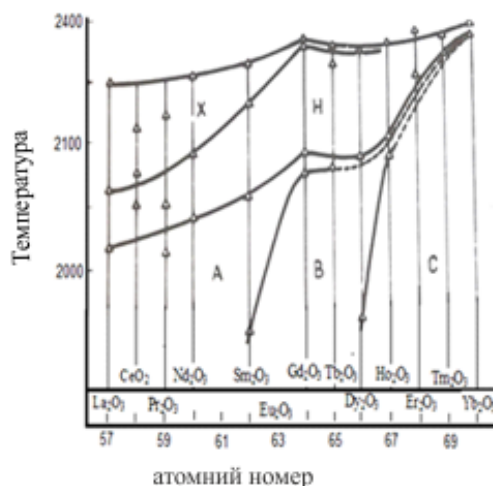


Рис. 1. Залежність температурних інтервалів стабільності поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів від атомного номера лантаноїду [1].

Значний науковий інтерес має інформація про взаємодію оксидів лантаноїдів між собою. Взаємодія в подвійних, потрійних і більше компонентних системах з участю оксидів лантаноїдів вивчена недостатньо. Найбільше інформації існує про взаємодію у подвійних системах. Окремий

інтерес викликає взаємодія оксиду ітрію з оксидами лантаноїдів, оскільки Y_2O_3 є одним з найпоширеніших стабілізаторів ZrO_2 та HfO_2 . В цьому повідомленні наведено дані про прогнозовану взаємодію і будову діаграм стану 28 подвійних систем $Ln_2O_3-LnI_2O_3$, де Ln, LnI = лантаноїди ітрієвої підгрупи ряду лантаноїдів та оксид ітрію.

[1] Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, А. Е. Куцевский и др. Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1974. – Т. 10, № 8. – С. 1481–1487.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₈

Керимли Ф. Ш., Мамедов С. Э., Мамедзаде Х. А., Микаилова А. М.

Бакинский Государственный Университет

n_akhmed@mail.ru

Поиск новых высокоселективных катализаторов изомеризации смеси ксилолов и этилбензола с целью получения п- и о-ксилолов – ценного сырья для нефтехимической промышленности, имеет большой практический интерес.

В последние годы высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 широко используются как перспективные катализаторы в процессах алкилирования, диспропорционирования и изомеризации алкилароматических углеводородов.

В процессе изомеризации смеси ксилолов и этилбензола на катализаторах на основе цеолитов типа морденита и ZSM-5 образуются значительные количества побочных продуктов, что приводит к снижению изомеризирующей селективности.

С целью повышения селективности изомеризации в данной работе изучено влияние добавок лантана и германия на каталитические свойства Pt-катализатора на основе цеолита типа ZSM-5 в процессе изомеризации смеси ксилолов с этилбензолом.

Для исследования использовали цеолит ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$), который путем ионного обмена с раствором NH_4Cl переводили в NH_4 -форму, а после прокаливания (500°C , 4ч) получали H-форму цеолита. Катализаторы, модифицированные лантаном и платиной, получали пропиткой H-формы цеолита водными растворами нитрата лантана и тетрааминхлорида платины. Модифицирование германием проводили пропиткой с использованием раствора GeCl_4 в изопропиловом спирте. Образцы сушили (110°C , 4ч), прокаливали (500°C , 4ч), активировали в токе воздуха (500°C , 2ч) и восстанавливали водородом при 380°C в течение часа. В качестве сырья использовали “нефтяной ксилол”- смесь трех изомеров ксилола и этилбензола (ГОСТ 9410-78).

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (5 см^3) при атмосферном давлении в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении H_2 :сырье, равном 5.

На Pt/HZSM-5 в интервале температур $350\text{--}400^\circ\text{C}$ селективность изомеризации составляет 88,5-91,2%. Модифицирование Pt/HZSM-5 катализатора лантаном в количестве 2.0 мас% существенно снижает скорость диспропорционирования и трансалкилирования ксилолов, этилбензола и продуктов реакции. В результате модифицирования селективность

изомеризации возрастает до 94,5%. Причём содержание этилбензола в катализате снижается с 18,7 до 12,9 мас.%. Однако дополнительное модифицирование биметаллического катализатора германием в количестве 0,2 мас.% способствует возрастанию его изомеризующей селективности до 97,2-98,8%. На полиметаллцеолитном катализаторе в интервале температур 350-400°C содержание этилбензола снижается до 12,7-13,7 мас.%, а содержание п-ксилола и о-ксилола возрастает до 20,8-22,1 мас.% и 15,1-16,8 мас.% соответственно. В присутствии полиметаллцеолитного катализатора содержание ароматических углеводородов C₉-C₁₀ составляет всего 0,2 мас.%.

Таким образом, процесс изомеризации смеси ксилолов с этилбензолом в присутствии полиметаллцеолитного катализатора протекает селективно и не сопровождается побочными реакциями, что повышает селективность процесса по выходу п- и о-ксилолов.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ БІЛІГАНДНИХ МАЛЕАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu^{2+} У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

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

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

osokin@cf.dnu.dp.ua

Відомо, що іони Cu^{2+} утворюють у водному розчині стійкі комплексні сполуки з малеїною кислотою (далі МК) в різних ступенях дисоціації. В літературі відомі константи утворення таких сполук [1, 2], а саме $[\text{Cu}^{2+}_{\text{Aq}}(\text{HM}^-)]^+$, $[\text{Cu}^{2+}_{\text{Aq}}(\text{M}^{2-})]^0$ та $[\text{Cu}^{2+}_{\text{Aq}}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$, де HM^- та M^{2-} – дисоційовані молекули МК за першим та другим ступенем, відповідно. Але в той же час інформація щодо будови їх у водному розчині є досить вичерпною, зокрема комплексних сполук $[\text{Cu}^{2+}_{\text{Aq}}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$.

В дані роботі було проведено квантово-хімічне моделювання комплексів загального складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{M}^{2-})_2]^{2-n}$, де m або bi – монодентатна або бідентатна координація комплексів, відповідно, а n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері. Для можливості порівнювати системи між собою підтримувалась стала кількість молекул. Методика квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [3].

Було встановлено, що у внутрішній координаційній сфері максимально можуть утримуватись до двох молекул води. Були порівнянні повні електронні енергії системи в яких дисоційовані молекули МК координувались моно- та бідентатно в різних комбінаціях (табл. 1).

Табл. 1. Повні електронні енергії комплексів $[\text{Cu}^{2+}_{\text{Aq}}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$

| Координація | Комплекс | -E, Н |
|-------------|--|------------|
| bi,bi | $[\text{Cu}^{2+}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,91254 |
| m,bi | $[\text{Cu}^{2+}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,89621 |
| | $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,90985 |
| | $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,93063 |
| m,m | $[\text{Cu}^{2+}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,87136 |
| | $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,89419 |
| | $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ | 2702,91128 |

Для різних конфігурацій комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$, молекули води можуть знаходитись лише у зовнішній координаційній сфері. У всіх комплексів, в яких обидва ліганди МК координовані монодентатно, утворюються симетричні σ -зв'язки з іоном Cu^{2+} (рис. 1). Було встановлено, що комплекс складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{M}^{2-})_2]^{2-}$ є найстійкішим серед досліджуваних (рис. 2), про що свідчить найменше значення повної електронної енергії системи. Слід відмітити, що у всіх досліджуваних в даній роботі

комплексних сполуках молекули води у внутрішній координаційній сфері утворюють водневі зв'язки з молекулами МК і для комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{}^m\text{M}^{2-})(\text{}^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]^{2-}$ вони становлять $-89,06$ та $-58,65$ кДж/моль.

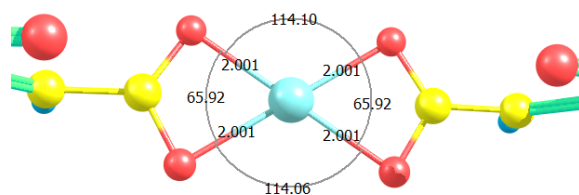


Рис. 1. Фрагмент комплексу $[\text{Cu}^{2+}(\text{}^m\text{M}^{2-})_2]^{2-}$

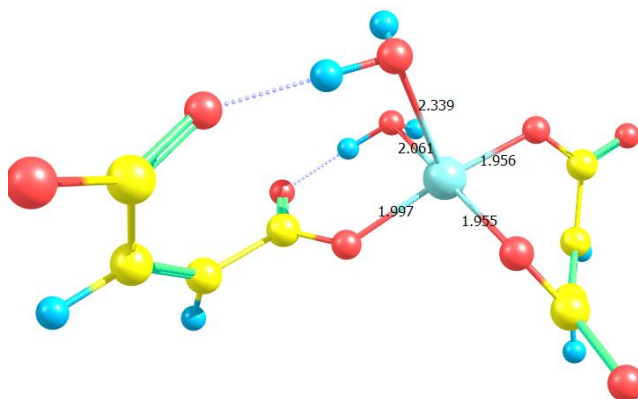
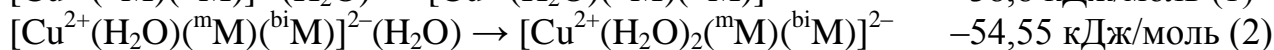
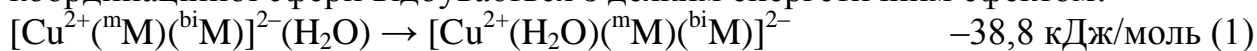


Рис. 2. Комплекс складу $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{}^m\text{M}^{2-})(\text{}^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]^{2-}$

Було показано, що приєднання молекули води до внутрішньої координаційної сфери відбувається з деяким енергетичним ефектом:



При чому приєднання другої молекули води у внутрішню координаційну сферу (2) протікає з двічі більшим енергетичним ефектом ніж приєднання першої. Було показано, що розподіл електронної густини для комплексів $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{}^m\text{M}^{2-})(\text{}^{\text{bi}}\text{M}^{2-})]$ на вищій зайнятій молекулярній орбіталі зосереджений на монодентатно координованому ліганді МК, а нижча вакантна молекулярна орбіталь зосереджена на бідентатно координованому ліганді МК.

[1] Uljanionok J. Formation of Cu (I) compounds in the Cu|Cu(II)–maleic acid system / J. Uljanionok, A. Survila // *Chemija*. – 2009. Vol. 20, No. 4. – P. 226–230.

[2] Термодинамические характеристики реакций образования комплексов иона меди(II) с карбоновыми кислотами в водных растворах / Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова, Т. Л. Фам // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85, № 2. – С. 275–279.

[3] Features of $(d\pi-p\pi)$ -binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, V. N. Glushkov // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2019. – Vol. 27, No. 2. – P. 148–157.

ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТОХРОМНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАРВНИКІВ РАЙХАРДТА ТА НАНДІ В БІНАРНИХ СУМІШАХ НА ОСНОВІ ФОРМАМІДУ

Прудь М. В., Сергеева Є. О., Кійко С. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

nikitos.prud@gmail.com

Дана робота є частиною запланованих досліджень полярності змішаних розчинників різної природи з використанням стандартного бетаїнового барвника Райхардта (**Ind I**) і барвника Нанді - 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенол (**Ind II**) у термінах $E_T(30)$ і E_T , відповідно. Під полярністю розчинників мається на увазі здатність розчинників сольватувати депротоновану форму сольватохромних барвників, що веде до ускладнення електронних переходів в молекулах барвників, у порівнянні з їх станом у вакуумі.

Схеми переходу молекулярних іонів **Ind I** та **Ind II** з основного у збуджений стан представлені на рис. 1-2. Відразу звертає на себе увагу різна локалізація від'ємного заряду у збудженому стані цих індикаторів: для **Ind I** – локалізація в середині хіноїдальної структури на окремому атомі вуглецю, в той час як для **Ind II** – приблизно рівномірний розподіл по довгому ланцюгу із 7 атомів (*O-N-C-C-C-N-O*). На основі цього можна зробити висновок, що **Ind I** буде сольватуватися виключно по фенолятному атому кисню, а **Ind II** – по фенолятному атому кисню в основному стані і по нітрофрагменту молекули в збудженому стані, залежно від природи розчинника і складу змішаного розчинника.

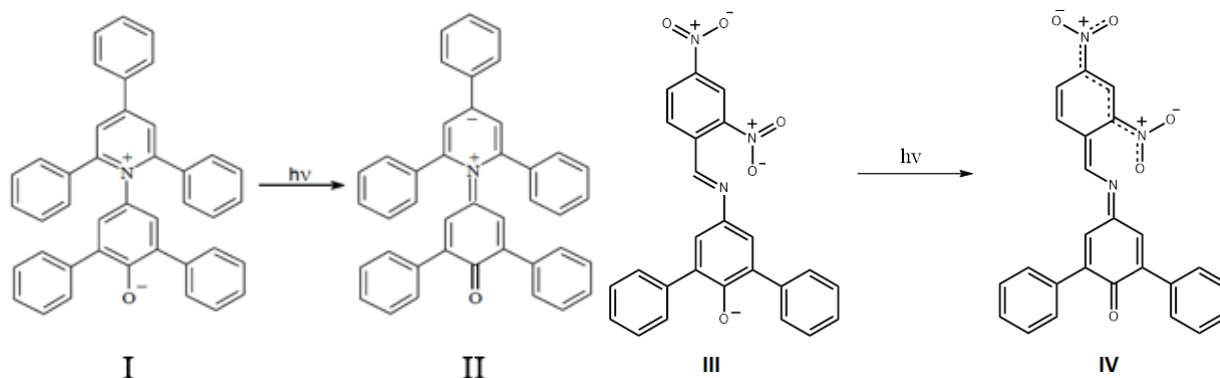


Рис. 1 Основний (I) і збуджений (II) стан **Ind I** Рис. 2 Основний (III) і збуджений (IV) стан **Ind II**

Безпосередньо це знаходить своє підтвердження на залежностях E_T від ϵ чистих розчинників (рис. 3) та від складу водно-органічних сумішей (рис. 4) в порівнянні з $E_T(30)$. Оскільки, як видно з рис. 3, з загальної закономірності випадають H_2O , формамід (FA) та *n*-метилформамід (*n-MFA*) нами було

висловлене припущення щодо подібності їх сольватуючої здатності, тобто можливої їх «водоподібності».

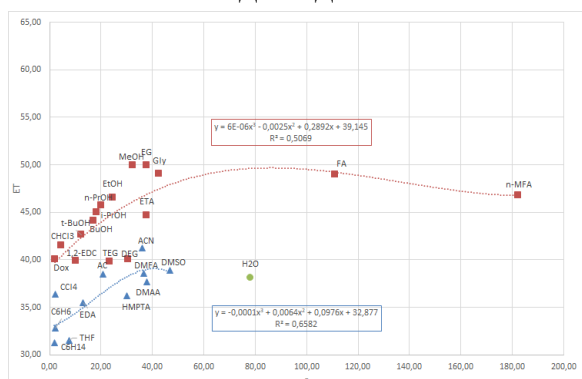


Рис. 3 Залежність E_T чистих розчинників від ϵ

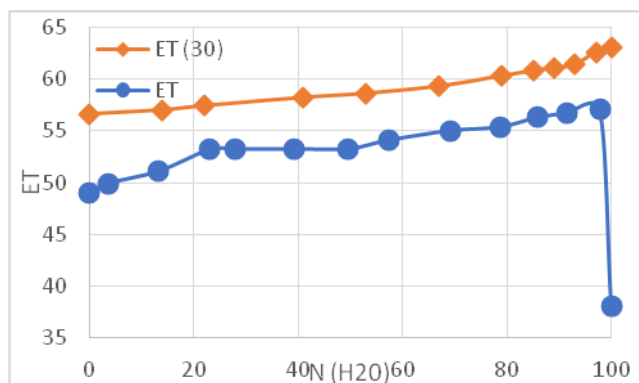


Рис. 4 Залежність $E_T(30)$ й E_T від складу сумішей H_2O з FA

Для підтвердження або спростування цього тезису нами була досліджена сольватохромія *Ind I* та *Ind II* в сумішах ацетонітрилу (*ACN*) та ацетону (*AC*) з *FA*, параметри $E_T(30)$ і E_T для яких представлені на рис. 5-6.

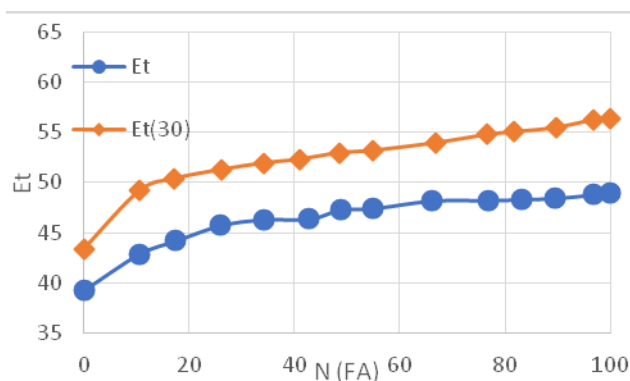


Рис. 5 Залежність $E_T(30)$ і E_T від складу сумішей FA з AC

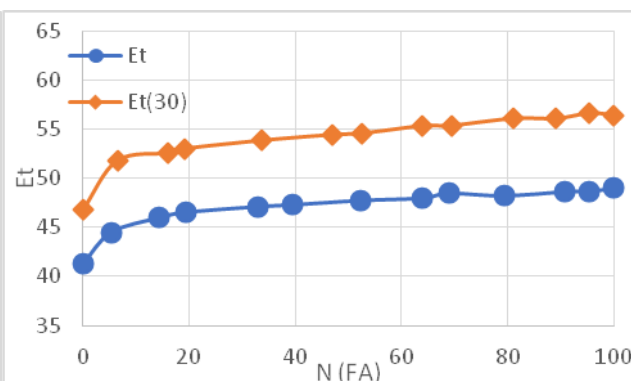


Рис. 6 Залежність $E_T(30)$ і E_T від складу сумішей FA з ACN

Отримані результати показали, що в сумішах на основі *FA* сольватохромія зумовлена одним и тим же механізмом сольватації обох індикаторів у всій області складів, саме сольватацією фенолятного атому кисню, чим і визначається симбатний характер зміни параметрів в залежності від складу сумішей. Потрібно також констатувати, що на відміну від води, *FA* не може ефективно сольвувати *Ind II* у збудженому стані по нітрофрагменту його молекули.

ПРОСТЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Томак В. А., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@karazin.ua

Электрическая проводимость (ЭП) является одним из наиболее важных, специфичных и хорошо изученных свойств водных растворов электролитов. Несмотря на это теоретическое описание ЭП ограничено лишь узким концентрационным интервалом разбавленных растворов. Для более концентрированных систем приходится довольствоваться лишь эмпирическими зависимостями. Наиболее часто используемое уравнение концентрационной зависимости удельной ЭП Casteel-Amis содержит четыре подгоночных параметра, а с учетом температуры, например, в модификации de Diego *et al.* восемь, что существенно ограничивает его практическое использование. Такая же ситуация с аналогичными уравнениями, например, Фиалкова и сотр. Интересным подходом является описание приведенной ЭП от приведенной концентрации в виде изоморфных полиномов (Щербаков и сотр.). Следует отметить, что во всех случаях уравнения предполагают охватить весь концентрационный интервал.

В данной работе сделана попытка найти компромисс между простотой эмпирического уравнения и шириной охватываемого им концентрационного интервала. Анализ литературных данных показал, что практически для всех достаточно растворимых сильных электролитов наблюдается интервал концентраций, где хорошо выполняется простая эмпирическая зависимость удельной ЭП от состава раствора электролита. Зависимость представляет собой параболу и в приведенных величинах выглядит как

$$\frac{\kappa}{\kappa^*} = 2 \frac{s}{s^*} - \left(\frac{s}{s^*} \right)^2,$$

где κ – удельная ЭП, s – функция состава раствора, а параметрам с астериском соответствуют значения в точке максимума гипотетической параболы. Интервал состава растворов, где выполняется параболическая зависимость, варьирует для разных электролитов и может не покрывать реальный максимум ЭП. В этом случае экстремальные значения нужно рассматривать как подгоночные параметры. Температурные зависимости экстремальных параметров близки к линейным и хорошо аппроксимируются рядом двухпараметрических моделей. Комбинируя полученные зависимости, нами предложено несколько простых уравнений параболической зависимости удельной ЭП от состава и температуры. Определены параметры и интервалы состава растворов, описываемых параболической зависимостью для широкого круга электролитных систем.

МАГНЕТОКАЛОРИЧНИЙ ЕФЕКТ ДЛЯ $S = 1$ ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКИХ КОГРАФІВ: ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ТОЧНОЇ ДІАГНОНАЛІЗАЦІЇ

Федоренко М. А., Токарєв В. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

f3d0r3nk0000@gmail.com

Фрустрація антиферомагнітних взаємодій може приводити до значної зміни ентропії при зміні напруженості магнітного поля [1], тому молекулярні магнетики з конкуруючими взаємодіями (наприклад, $[\text{Gd}_7(\text{OH})_6(\text{thmeH}_2)_5(\text{thmeH})(\text{tpa})_6(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)_2$ [2]) разом із феромагнітними комплексами є перспективними матеріалами для магнітного охолодження.

Кількість різних скінченних антиферомагнітних кластерів швидко збільшується зі збільшенням кількості магнітних атомів. Також розмірність простору станів та складність розрахунків їх властивостей збільшується експоненційно зі збільшенням розмірів. В цій роботі досліджені низькотемпературні властивості скінченних $S = 1$ гейзенбергівських антиферомагнетиків з кількістю атомів $n \leq 9$ за наявності одноіонної анізотропії, матриця обмінних параметрів яких є матрицею суміжності кографів.

Особливістю кографів є те, що ізотропна модель Гейзенберга для них є точно розв'язною за допомогою т. зв. методу Камбе [3], що полягає в прямому використанні правил векторного додавання спінів. Усі хвильові функції можна отримати зі схеми зв'язку спінів, яка визначається т. зв. кодеревом кографа (рис. 1). Для оцінки впливу магнітної анізотропії на магнетокалоричні властивості було враховано одноіонну анізотропію, що порушує точну розв'язність моделі.

З використанням пакету ALPS [4] було розраховано залежність ентропії від температури та магнітного поля та розраховані параметри циклу адіабатичного охолодження — максимальну зміну ентропії та теплоту демагнітезації Q_c при різних значеннях максимальної та мінімальної температури. Показано, що для розглянутих фрустрованих антиферомагнетиків ентропія збуджених станів (крім спін-поляризованого) є більшою за ентропію основного стану, що приводить до негативного магнетокалоричного ефекту.

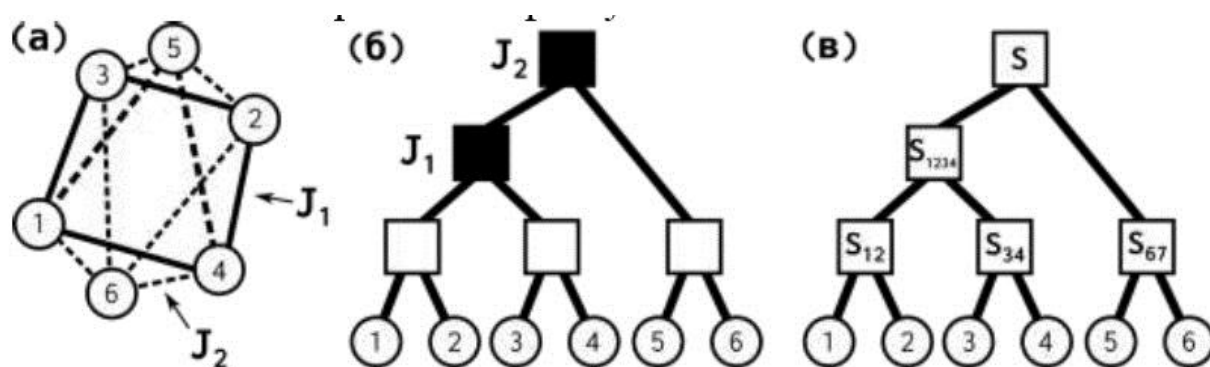


Рис. 1. Кограф - деформований октаедр (а), його кодереву (б) та схематичне зображення хвильової функції відповідної ізотропної моделі Гейзенберга (в).

- [1] E. Garlatti, S. Carretta, J. Schnack, G. Amoretti, P. Santini / Theoretical design of molecular nanomagnets for magnetic refrigeration // *Appl. Phys. Lett.* – **2013**. – Vol. 103 No. 20. – 202410.
- [2] J. Sharples, D. Collison, E. McInnes et al. / Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements // *Nat. Commun.* – **2014**. – Vol. 5, No. 5321.
- [2] K. Kambe / On the Paramagnetic Susceptibilities of Some Polynuclear Complex Salts // *J. Phys. Soc. Jpn.* – **1950**. – Vol. 5, No. 1 – pp. 48-51.
- [3] B. Bauer et al. / The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems // *J. Stat. Mech.* – **2011**. – P05001.

УЗАГАЛЬНЕННЯ ТОПОЛОГІЧНИХ ДЕСКРИПТОРІВ ДЛЯ ОПИСУ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. МЕТОДИ ОПТИМІЗАЦІЇ У ЗАДАЧАХ QSAR

Царенко Д. К., Захаров А. Б.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

dkczrenko@gmail.com

Одна з основних задач теоретичної хімії – опис властивостей хімічної сполуки виходячи з її структури. Одним з загальних підходів, що може бути використаний для опису майже будь-якої властивості є QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship). Першою та ключовою стадією у цьому підході є підбір т.з. *дескрипторів* – чисельних величин, що характеризують речовину – її склад та різні аспекти структури. В якості дескрипторів значне поширення набули топологічні індекси, розрахунок яких базується на використанні теорії графів. По суті, ці індекси є характеристиками не молекул як таких, а їх *вершинних графів*. У такому графі вершина відповідає атому, а ребро – ковалентному зв'язку між двома відповідними атомами.

Не зважаючи на простоту цей підхід є досить результативним, але задовільну модель, що базується на класичних топологічних індексах, можна побудувати лише для вуглеводнів, оскільки в теорії графів не існує такого узагальненого поняття як властивість вершини.

Тим не менш на сьогоднішній день є спроби узагальнення методу топологічних індексів на сполуки, що містять гетероатоми. Усі вони засновані на тому, що вклад кожного гетероатому модифікується певним чином, щоб врахувати специфіку електронної будови атому в молекулі. Наприклад, ряд топологічних індексів вираховуються зі ступеней вершин d графу. Стандартний спосіб узагальнення базується на тому, що у новій формулі використовуються модифіковані ступені вершини d' :

$$d' = f_a(d), \quad (1)$$

де f_a – функція, що визначається лише типом атому. І хоча ця функція може бути довільною, найчастіше вона являє собою або додавання константи, або множення на константу, що визначається типом атому-праобразу вершини:

$$d' = d + \omega_a \quad \text{або} \quad d' = d\omega_m. \quad (2)$$

Як було зазначено, ω_a та ω_m – фіксовані числа, що визначаються типом відповідного атому (далі – поправка).

Більш загальний підхід до урахування специфіки гетероатомів в рамках методів теорії графів бачиться нам як оптимізаційна задача знаходження поправок ω_a та ω_m . Тобто знаходження таких ступенів верши (1, 2) за допомогою яких найкращим чином були б описані експериментальні дані.

У представленій роботі для загального рівняння регресії

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j x_j(\omega_1, \omega_2, \dots), \quad (3)$$

залишкова сума квадратів була представлена як функція від регресійних коефіцієнтів β_j та поправок до ступенів вершин ω_j .

$$\Phi(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n | \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m) = \sum_i \left(\beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j x_{ij}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m) - y_i \right)^2. \quad (4)$$

У рівняннях (3,4) x_{ij} – j-тий топологічний індекс для i-тої молекули, що залежить від поправок до ступенів вершини (2), m – кількість типів вершин (атомів). Вираховуючи перші та другі похідні аналітично або чисельно, отримуємо можливість провести мінімізацію методом Ньютона.

Тестування даного підходу було проведене на вибірках із спиртів, етерів та амінів з використанням топологічних індексів Загребської групи (*ZM1*, *ZM2*, *ZM3*) та індексу Рандіча $\chi^{(1)}$. На рисунку 1 представлені графіки залежності «теорія-експеримент» для опису температури кипіння спиртів без застосування оптимізації (вершина атому карбону не відрізняється від вершини атому Оксигену, *not-optimized*), та з застосуванням оптимізації (*optimized*).

На цьому прикладі видно, що застосування запропонованого підходу може значно поліпшити якість моделі. Зауважимо, що обраний дескриптор спочатку (до оптимізації), взагалі не здатен був дати адекватний опис властивості.

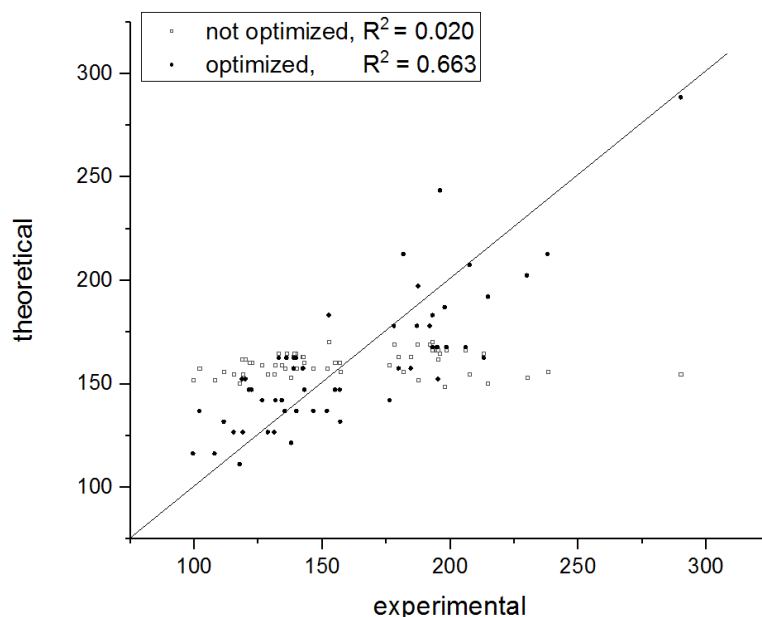


Рис. 1 Залежність «теорія-експеримент» для температури кипіння спиртів. Вибірка включає 57 структур. Модель побудована з використанням дескриптору *ZM1*.

Таким чином запропонований підхід дає можливість систематично поліпшувати точність регресійної моделі QSAR без суттєвого розширення набору дескрипторів. Варто зазначити також, що запропоноване узагальнення не обмежується лише зазначеними набором дескрипторів, а може бути застосовано до будь яких топологічних індексів що явно залежать від ступеню вершини.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 В ПРОЦЕССЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗОКОНДЕНСАТА

Ширинова С. М.², Ахмедова Н. Ф.¹, Мамедов С. Э.¹, Алиев Т. А.²

1 Бакинский Государственный Университет

2 Нахичеванский Государственный Университет

n_akhmed@mail.ru

Перспективным процессом для получения высокооктановых моторных топлив класса «Евро-5» является облагораживание низкокачественных прямогонных бензиновых фракций при отсутствии водорода на цеолитсодержащих катализаторах.

Цель настоящей работы – подбор к цеолитным катализаторам на основе цеолита типа ZSM-5 модификаторов, способствующих увеличению его изомеризирующей активности и стабильности работы в процессе получения высокооктановых компонентов моторных топлив из прямогонных бензинов газового конденсата.

Катализаторы готовили на основе цеолита типа ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 33, который переводили в H-форму методом ионного обмена. Все приготовленные образцы содержали 25,0 мас.% Al_2O_3 в качестве связующего. Процесс приготовления пропиточных образцов катализатора состоял из следующих стадий: последовательной пропитки H-формы цеолита растворами ортоборной борной кислоты, ацетата меди и оксихлорида циркония, сушки (110°C , 4ч) и прокалки (500°C , 4ч).

Количество введенных в цеолит модификаторов составляло (мас.%): Cu – 1,0-3,0; Zr – 0,5-1,5; В – 0,5-1,0. Перед опытами образцы активировали 2ч в токе воздуха при 500°C и восстанавливали водородом в течение 2ч при 380°C .

Опыты проводили на проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора (4см^3) в интервале температур $350\text{-}430^\circ\text{C}$, при объёмной скорости подачи сырья 2ч^{-1} при атмосферном давлении без подачи водорода в реакционную зону.

Немодифицированный катализатор HZSM-5 обладает высокой крекирующей и ароматизирующей активностью. Модифицирование цеолита HZSM-5 в количестве 1,0-2,0 мас.% меди приводит к возрастанию его изомеризирующей и ароматизирующей активности.

При 380°C в катализате содержание изопарафиновых углеводородов возрастает с 31,6 мас.% до 36,8 мас.%, а ароматических углеводородов с 15,3 мас.% до 34,6 мас.%. Дальнейшее увеличение содержания меди в цеолите до 3,0 мас.% не способствует возрастанию выхода изопарафиновых углеводородов. Модифицирование катализатора 2,0% Cu/HZSM-5 бором в

количестве 0,5-1,0 мас.% в основном подавляет процесс крекинга и увеличивает выход жидких продуктов с 71,6% до 76,7.

Модифицирование монометаллического катализатора 2,0%Cu 1%B/HZSM-5 цирконием в количестве 0,5-1,5 мас.% существенно повышает содержание изопарафиновых углеводородов в катализате. При 380⁰C содержание изопарафиновых углеводородов в катализате возрастает до 43,5 мас.%. Содержание ароматических углеводородов возрастает всего на 2,5 мас.%. Октановое число катализата, полученного при 380⁰C возрастает до 88,4-94,2.

Показано, что биметаллический катализатор состава 1,5%Zr 2,0%Cu 1%B/HZSM-5 обладает более оптимальным соотношением изомеризирующей и дегидрирующей функций.

Полученная бензиновая фракция полностью соответствует бензинам класса «Евро-4» и «Евро-5».

Содержание олефинов, бензола и ароматических углеводородов в жидком продукте составляют: 1,2-2,1 мас.%; 0,8-1,0 мас.% и 24,4-27,1 мас.% соответственно. Катализатор работает без регенерации в течение 200ч работы. Дезактивация имеет обратимый характер: после окислительной регенерации (500⁰C, 2ч) первоначальная активность катализатора восстанавливается.

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ БАРВНИКА МЕТИЛОВОГО ФІОЛЕТОВОГО З ГІДРОКСИД ІОНОМ В МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР РІЗНОГО ТИПУ

Шульга М. О., Єльцов С. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

chemstudrada@gmail.com

Одним із завдань сучасної фізичної хімії є контроль перебігу хімічних процесів у розчинах. Останнім часом з цією метою активно використовуються організовані розчини, основним типом яких є міцелярні розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР), які здатні впливати як на положення рівноваги, так і на швидкість реакцій.

В роботі проведено дослідження впливу ПАР різного типу на швидкість реакції барвника метилового фіолетового (МФ) з гідроксид-іоном при трьох температурах: 25, 35 та 45 °С. Визначено константи швидкості лужного знебарвлення МФ у воді, та в міцелярних розчинах ПАР різного типу: неіонної Бридж-35, катіонної цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) та аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДСН).

Реакція знебарвлення МФ відбувається необоротно; її перебіг супроводжується зменшенням інтенсивності світлопоглинання розчину аж до повного знебарвлення. Це дозволяє розраховувати константу швидкості реакції за даними залежності світлопоглинання розчинів у часі. Для вимірювання світлопоглинання розчинів використовувався спектрофотометр Hitachi U 2000. Для підтримання необхідної температури під час вимірювань кюветотримач спектрофотометра був обладнаний низькоінерційним нагрівачем, для контролю температури використовувався термодатчик, розташований безпосередньо в кюветі.

Реакція МФ з гідроксид іоном описується кінетичним рівнянням другого порядку, в якому порядок по кожному з реагентів дорівнює одиниці. Експеримент проведено за умови, що концентрація МФ у робочих розчинах була значно менше, ніж концентрація луку, 1×10^{-5} моль/л та $(1-5) \times 10^{-3}$ моль/л, відповідно; внаслідок цього реакція перебігає як реакція псевдопершого порядку. Кінетичні дані лінеаризуються у вигляді залежності логарифма оптичного поглинання розчину від часу, що дозволяє розрахувати константу швидкості реакції псевдопершого порядку, як кутовий коефіцієнт отриманої прямої.

Встановлено такі закономірності впливу ПАР на швидкість реакції: у розчинах, що містять міцели Бридж-35 та ЦТАБ, константа швидкості має значення вище, ніж у воді (без додавання ПАР); в той же час присутність міцел ДСН у розчині веде до зниження константи швидкості.

З температурної залежності констант швидкості розраховано енергії активації реакції. Встановлено, що у розчинах ДСН енергія активації має більші значення ніж у воді, в той час як у розчинах Бридж-35 та ЦТАБ – менші.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

| | | | |
|--------------------|----------|-------------------|------------|
| Baklan D. V. | 105 | Володченко А. С. | 92 |
| Bunyatyay N. D. | 99 | Ганбарова Е. А. | 115 |
| Buszewski B. | 28 | Гахраманов Т. О. | 117 |
| Cheranovskii V. O. | 101 | Гелеверя А. А. | 56 |
| Doroshenko A. O. | 98 | Гладков Є. С. | 59, 73 |
| Dzeikala O. | 52 | Гордєєва І. О. | 118 |
| Gurova Y. O. | 98 | Горобець Н. Ю. | 75 |
| Haidar V. I. | 99 | Горобець М. Ю. | 76 |
| Khodzhaieva R. S. | 98 | Грязнов Р. Г. | 57 |
| Kononenko I. V. | 101 | Гуцул Х. Р. | 120 |
| Kovalenko S. M. | 99 | Давидова В. | 14 |
| Kurychenko A. V. | 98 | Дацко Б. М. | 127 |
| Kyshkarova V. V. | 11 | Демидов О. О. | 59 |
| Laguta A. N. | 99 | Денисенко К. А. | 122 |
| Melnyk I. V. | 11 | Дзєбань Т. В. | 61 |
| Moskaieva O. G. | 103 | Дикун О. М. | 63 |
| Myronyuk O. V. | 105 | Дистанов В. Б. | 61 |
| Ostrovskiy K. I. | 103 | Дорошук В. О. | 35 |
| Prochoń M. | 52 | Дуднік О. В. | 129 |
| Roshal A. D. | 98 | Дьяченко Ю. В. | 125 |
| Sprynskyy M. | 28 | Егорова А. В. | 48 |
| Stechynska E. | 28 | Ефимов П. В. | 137 |
| Strashenko V. K. | 105 | Єльцов С. В. | 144 |
| Vasylechko V. | 28 | Єрьомка О. І. | 16 |
| Yevpak V. V. | 105 | Єсипенко О. А. | 90 |
| Абдуллаєва Н. М. | 107 | Жаворонкова С. В. | 65 |
| Алиев Т. А. | 115, 142 | Жилко В. В. | 44 |
| Аніщенко В. М. | 63 | Жолудов Ю. Т. | 42 |
| Анохін Д. О. | 109 | Журба К. О. | 57 |
| Ахмедов Э. И. | 111, 117 | Задорожній П. В. | 78 |
| Ахмедова Н. Ф. | 115, 142 | Заливчий Д. В. | 36 |
| Бабаєва Т. А. | 111 | Захаров А. Б. | 122, 140 |
| Балог І. М. | 71 | Зиміна А. О. | 67 |
| Баняс Р. Б. | 113 | Зозуля В. О. | 18 |
| Бердник М. И. | 122 | Зуй О. В. | 30 |
| Биков О. І. | 24 | Іванов В. В. | 125 |
| Бородкін Я. С. | 54 | Іскєндєрова А. И. | 117 |
| Буй О. Д. | 86 | Ісмаєлова С. Б. | 115 |
| Булавін В. І. | 25 | Іваненко І. М. | 120 |
| Бурківська І. В. | 13 | Іванов В. В. | 109 |
| В'юник І. М. | 25 | Івашків В. Р. | 127 |
| Вакула В. М. | 86 | Індіков С. М. | 124 |
| Варгалюк В. Ф. | 133 | Кабаккая П. И. | 33 |
| Варениченко С. А. | 69 | Калугін О. М. | 14, 16, 92 |
| Войтюк О. Д. | 48 | Кальченко В. І. | 90 |

| | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------|----------|
| Каракуркчі Г. В. | 124 | Михайличенко С. С. | 82 |
| Керимли Ф. Ш. | 131 | Мормило П. В. | 76 |
| Кисельов В. В. | 78 | Неділько С. Г. | 18 |
| Кійко С. М. | 113, 135 | Нехань Н. В. | 44 |
| Кловак В. О. | 32 | Нікішин О. О. | 94 |
| Коваленко С. М. | 92, 94 | Онисько М. Ю. | 71, 82 |
| Коваленко С. Н. | 56 | Орел В. | 46 |
| Ковтун А. В. | 69 | Орнат М. П. | 38 |
| Колос Н. М. | 65 | Осокін Є. С. | 133 |
| Коркуна О. Я. | 38 | Павлова В. В. | 78 |
| Корнідал І. С. | 35 | Пантелеймонов А. В. | 109 |
| Корній А. А. | 36 | Панченко В. Г. | 14, 16 |
| Корній С. А. | 127 | Париш М. О. | 80 |
| Костів О. І. | 38 | Петренко Н. А. | 14, 16 |
| Куліченко С. А. | 32 | Повідайчик М. В. | 82 |
| Кусяк А. П. | 13 | Полонський В. А. | 133 |
| Кусяк Н. В. | 13 | Прудь М. В. | 135 |
| Кут Д. Ж. | 71 | Пухно Н. Г. | 118 |
| Кут М. М. | 71 | Редько А. М. | 63 |
| Кущ О. В. | 118 | Решетняк Е. А. | 33, 42 |
| Лакиза С. М. | 129 | Рибаченко В. І. | 63 |
| Лановая М. А. | 125 | Розанцев Г. М. | 88 |
| Лелюшок С. О. | 32 | Рошаль О. Д. | 59, 73 |
| Лендел В. Г. | 71, 82 | Русанов Е. Б. | 90 |
| Леоненко И. И. | 48 | Сабадах О. П. | 96 |
| Лісняк В. В. | 36 | Сахненко М. Д. | 124 |
| Лісова М. Р. | 40 | Свердліковська О. С. | 84 |
| Лучкевич Є. Р. | 96 | Сергеєва Є. О. | 113, 135 |
| Мазна Ю. І. | 30 | Скрипинец Ю. В. | 48 |
| Максішко Ю. Я. | 127 | Слободяник М. С. | 18 |
| Макудера А. О. | 129 | Смичко Д. О. | 86 |
| Мамедзаде Х. А. | 131 | Смітюх О. В. | 20 |
| Мамедов С. Э. | 115, 117, 131, 142 | Тананайко О. Ю. | 36 |
| Мамедов Э. С. | 117 | Тарас Т. М. | 96 |
| Мамедова А. З. | 111 | Теребіленко К. В. | 18 |
| Манвелян А. А. | 73 | Ткач А. Р. | 88 |
| Марков В. І. | 69 | Токарев В. В. | 138 |
| Маркова Н. Б. | 124 | Томак В. А. | 137 |
| Мартимьянов Д. Р. | 75 | Трибрат О. О. | 90 |
| Мартынов Д. Ю. | 42 | Тростянка П. В. | 92 |
| Марчук О. В. | 20 | Трощенко В. І. | 94 |
| Микаилова А. М. | 131 | Умецкая И. В. | 48 |
| Мирзалиева С. Э. | 111 | Фарат О. К. | 69 |
| Мироненко Л. С. | 61 | Федоренко М. А. | 138 |
| Мирончук Г. Л. | 20 | Харченко О. В. | 78 |

| | |
|------------------|--------|
| Храбатин Ю. А. | 96 |
| Царенко Д. К. | 140 |
| Черваков О. В. | 84 |
| Черножук Т. В. | 92 |
| Чорній В. П. | 18 |
| Чудак Д. | 22 |
| Чудінович О. В. | 24 |
| Чучман М. Р. | 127 |
| Швед О. М. | 80, 88 |
| Шевченко І. Р. | 50 |
| Шермолевич Ю. Г. | 54, 82 |
| Ширинова С. М. | 142 |
| Шишкіна С. В. | 90 |
| Шишкіна Ю. Д. | 25 |
| Шкумат А. П. | 67 |
| Шляпкіна Ю. | 22 |
| Шульга М. О. | 144 |
| Шупенюк В. І. | 96 |
| Юрченко О. І. | 40, 50 |
| Ютілова К. С. | 80, 88 |

ЗМІСТ

| | |
|---------------------------|-----|
| Програма конференції..... | 4 |
| Неорганічна хімія..... | 10 |
| Аналітична хімія..... | 27 |
| Органічна хімія..... | 51 |
| Фізична хімія..... | 97 |
| Авторський покажчик..... | 145 |

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**XIII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2021"
(ХКЧ'21)
(20-21 квітня 2021 року, м. Харків)**

Тези доповідей
Українською, російською, англійською мовами

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*