

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ



XVII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів

ХІМІЧНІ КАРАЗІНСЬКІ ЧИТАННЯ – 2025

29 квітня 2025 р.

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Харків – 2025

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Хімічний факультет

XVII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2025"
(ХКЧ'25)

Тези доповідей

29 квітня 2025 року

Харків
2025

УДК 54 (063)
Х 46

Реєстраційне посвідчення у ДНУ «УкрІНТЕІ» МОН України (№ 764 від 9 грудня 2025 р.)

Затверджено до друку рішенням науково-методичної ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

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, 2025



ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

Науковий комітет конференції:

Олег Калугін	— голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
Максим Колосов	— заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
Микола Мchedlov-Петросян	— завідувач кафедри фізичної хімії, доктор хімічних наук, професор
Максим Волобуєв	— в.о.завідувача кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук, доцент
Олег Юрченко	— завідувач кафедри хімічної метрології, доктор хімічних наук, професор
Андрій Дорошенко	— завідувач кафедри органічної хімії, доктор хімічних наук, професор
Олександр Коробов	— завідувач кафедри хімічного матеріалознавства, доктор хімічних наук, професор
Валентин Чебанов	— завідувач кафедри прикладної хімії, доктор хімічних наук, професор

Організаційний комітет конференції:

Олег Калугін	— голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
Максим Колосов	— заступник голови, заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
Наталія Леонова	— доцент кафедри хімічної метрології, кандидат хімічних наук
Ярослав Колесник	— доцент кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук
Микита Марфунін	— молодший науковий співробітник кафедри фізичної хімії
Дар'я Харченко	— аспірант 4 року навчання

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

29 квітня 2025

Урочисте відкриття конференції: 14⁰⁰–14¹⁵

<https://us02web.zoom.us/j/8737984070?pwd=WkRuWDNOeGtmQ3lFK1oxYmd1Y1BGdz09&omn=82570950020>

Ідентифікатор конференції: 873 798 4070 Код доступу: 0wuTZLm5

Відповідальний: доцент **Леонова** Наталія Олександрівна

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0500455247

Робота в секціях: 14¹⁵–17⁰⁰

Секція «Неорганічна хімія»

<https://us02web.zoom.us/j/6786541254?pwd=aWwraDlnMmlVNjhobjZ0SDk4eHkzdz09>

Ідентифікатор конференції: 678 654 1254 Код доступу: SWs3ZFMF

Відповідальний за роботу секції: ст. викладач, Ph.D. **Чудак** Денис Михайлович

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: +380988577204

Секція "Фізична хімія"

<https://us02web.zoom.us/j/86130995845?pwd=CI1agWeiCQyIW6hHoNDHVbL3LnzOWS.1>

Ідентифікатор конференції: 861 3099 5845 Код доступу: 6ihYT45D

Відповідальний за роботу в секції: доцент, к.х.н. **Чейпеш** Тетяна Олександрівна

Контакти: Телефон/Viber/Telegram: +380997336971

Секція «Органічна хімія»

<https://us02web.zoom.us/j/9235505889?pwd=ZzlJdkt4SlE1SkxLNjVhdG9Mc1VEUT09&omn=84162727092>

Ідентифікатор конференції: 923 550 5889 Код доступу: Hwnk2NSL

Відповідальний за роботу секції: професор, д.х.н. **Дорошенко** Андрій Олегович

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0957408641

Секція «Аналітична хімія»

<https://us05web.zoom.us/j/4019330765?pwd=OTlHbDBZT1FTSUhCa3crZmI1RUptUT09>

Ідентифікатор конференції: 401 933 0765 Пароль: 5y4NPW

Відповідальний за роботу секції: доцент, к.х.н. **Нікітіна** Наталія Олександрівна

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0996092743

Урочисте закриття конференції: 17³⁰–17⁴⁵

Підключитися до конференції Zoom

<https://us02web.zoom.us/j/8737984070?pwd=WkRuWDNOeGtmQ3lFK1oxYmd1Y1BGdz09&omn=82570950020>

Ідентифікатор конференції: 873 798 4070 Код доступу: 0wuTZLm5

Відповідальний: доцент **Леонова** Наталія Олександрівна

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0500455247

СЕКЦІЇ

Неорганічна хімія

<u>Blashko N. M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O.</u> Crystal structure of $Pb_3 - Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$	11
<u>Войналович А. С., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.</u> Вплив бісмут(III) оксиду як модифікатора на область склування в системі $P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3-K_2O$	13
<u>Галелюк Д. А., Кучерів О. І., Шова С., Гуральський І. О.</u> Змішаногалогенідні перовськіти: напівпровідникові матеріали з регульованою шириною забороненої зони.....	15
<u>Гуріна Г. І., Довгопол А. В., Шупрова І. В.</u> Дослідження наноконпозиційних лакофарбових матеріалів	17
<u>Заболотний Є. В., Зажигалов В.О., Циба М. М., Петрик І. С., Курмач М. М.</u> Порівняння фізико-хімічних властивостей оксидів TiO_2 та ZnO , модифікованих механохімічним і ультразвуковим методами.....	19
<u>Зозуля В. О., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.</u> Літійвмісні фосфатомолібдатні стекла: унікальне середовище для моделювання люмінесцентних ізотропних матеріалів	21
<u>Коваленко А. Л., Іванченко А. В., Кізімیشина Т. О., Вдовкіна О. Є.</u> Вивчення будови ді- μ -[(біс(2-оксиетил)(N-пропіл) амінато (1-)- μ -O-O/,N)] хлороміді(II)} методом рентгеноструктурного аналізу.....	23
<u>Комащенко Є. О., Струтинська Н. Ю.</u> Композити на основі Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} - Легованих кальцій фосфатів з феритом магнію	24
<u>Красіцька А. М., Дармонук О. Т., Шпирка З. М.</u> Взаємодія компонентів у потрійних системах, що містять два рідкісноземельні метали та германій 25	
<u>Крейман Д. С., Шова С., Кучерів О. І., Гуральський І. О.</u> Азиридинієві хлоридно-бромідні перовськіти як матеріали для отримання квантових точок.....	28
<u>Пашинський Є. В., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.</u> Закономірності формування калій фосфатно-молібдатних стекол у присутності GeO_2	29
<u>Петросова Г. Р., Кучерів О. І., Фрицький І. О., Шова С., Гуральський І. О.</u> Тривимірні перовськіти на основі азиридинієвого катіону та функціональні матеріали на їхній основі.....	31
<u>Попович А. М., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.</u> Перспективи формування люмінофорів зі структурою шееліту для подвійних молібдатів бісмут(III) та лужних елементів.....	33
<u>Прохацька А. В., Наумова Д. Д.</u> Вплив одноатомних спиртів на склад та розмір наночастинок біосумісних фосфатів кальцію	34
<u>Радченко А. В., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.</u> Вплив вмісту вольфрамату на люмінесцентні властивості керамік $K_2Bi_{0.5}Eu_{0.5}PMo_{1-x}W_xO_8$	36

<u>Рябінін С. О., Захаров А. В., Майстат М. С., Лігезін С. Л.</u> Вплив модифікуючих компонентів на технологічні характеристики літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів для бронезахисту	37
<u>Саєнко Л. Д., Терєбіленко К. В., Слободяник М. С.</u> Вплив оксиду молібдену на властивості фосфато-боратного скла	39
<u>Сороченко М. Д., Терєбіленко К. В., Слободяник М. С.</u> Закономірності заміщення молібдату на ванадату для дизайну фотокаталізаторів розкладу води на основі оксидних сполук бісмуту(III)	40
<u>Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Самелюк А. В., Оліфан О. І.</u> Ізотермічний переріз діаграми стану трикомпонентної системи $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$ за температури 1250 °С	41

Аналітична хімія

<u>Litvinov M. O., Popirny M. A., Kriklya (Kamneva) N. N., Reshetnyak E. A.</u> Optimization of fractionation of humic substances in soil extracts and physicochemical study of the obtained fractions	44
<u>Басараб І. О., Юрченко О. І.</u> Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення міді, цинку та нікелю в фармацевтичних субстанціях	46
<u>Васильєва В. М.</u> Кількісне визначення кадмію у грудному молоці жінок ..	47
<u>Герасименко К. О., Кравченко О. В.</u> Використання наночастинок срібла як антимікробних агентів у медичних засобах	49
<u>Замковий Н. О., Микитин І. М., Прокіпчук І. В.</u> Визначення вмісту флавоноїдів у каві.....	51
<u>Блажеєвський М. Є., Ковальська О. В.</u> Ензимно-кінетичне визначення скополаміну бутілброміду у пігулках “бускопан 10 мг”	53
<u>Мельник П. В., Нікітіна Н. О.</u> Умови визначення вмісту ментолу в продуктах на основі рослинної сировини м'яти перцевої методом газової хроматографії.....	55
<u>Петренко П. О., Решетняк О. О.</u> Випробування стабільності та встановлення термінів придатності аскорбінової кислоти розчину для ін'єкцій 50 мг/мл.....	57
<u>Сирота А. О., Крикля(Камнева) Н. М., Решетняк О. О.</u> Кислотно-основні властивості індикатора хінальдинового червоного, іммобілізованого в отверділому желатиновому гелі.....	59
<u>Смаглій Я. О., Ренкевич А. Ю., Єфімов П. В.</u> Ідентифікація прегабаліну методом міцелярної тонкошарової хроматографії	62
<u>Шевченко І. Р., Юрченко О. І., Бакланов О. М.</u> Використання уд'єтразвуку при атомно-абсорбційному визначенні хрому в розчинах кухонної солі ...	63
<u>Шендерюк В. О., Федорченко С. В.</u> Методи визначення хрому у ґрунті	65
<u>Кичкирук О. Ю., Яремчук Д. С.</u> Біогенні елементи як основа живлення деяких кімнатних рослин.....	66

Органічна хімія

<u>Pirniyazov A., Nietbaev R., Matchanov A., Ishimov U.</u> Furocumarin from <i>Tamarix ramosissima</i> Ledeb.	69
<u>Pirniyazov A., Matchanov A., Abdullajanova N.</u> Experimental assessment of grape seed-derived polyphenols in rodent models of hypoxia.....	70
<u>Вальтер Є. Б., Забігайло Р. А., Пільо С. Г.</u> Синтез нових лігандів E3 лігази на основі сполук піразолу та тетразолу	72
<u>Ващенко А. П., Кривошей О. І., Колосова О. С., Татарець А. Л.</u> Ітеративний синтез біс-сквараїнів з терфенільним ядром	74
<u>Галавський С. О., Черних А. В., Маханькова В. Г., Ляшук О. С., Волочнюк Д. М., Рябухін С. В., Григоренко О. О.</u> 4-Азаспіро[2.3]гексан, недооцінений ізостер піперидину: мультиграмовий синтез, фізико-хімічна та структурна оцінка	75
<u>Галега О. В., Онисько М. Ю., Остапчук Є. М.</u> Особливості складу азаанельованих солей бензотіазолію	76
<u>Дичкова П. С., Даценко О. П., Колосов М. О.</u> Фотохімічне C-H арилювання циклічних етерів	78
<u>Кравчук О. Ф., Колос Н. М.</u> Мультикомпонентний синтез тетрагідро-4Н-індол-4-онів, функціоналізованих за пірольним циклом	80
<u>Куля Д. Ю., Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю.</u> Регіоселективність гетероциклізації 2,3-диалкеніл(алкініл) хіназолін-4-онів	82
<u>Матійчук В., Кінжибало В., Горак Ю., Дмитрів Г., Обушак М.</u> Нові доміно реакції за участю 4,7-діоксо-7-фенілгептанової кислоти та біоізостерної 4,7-діоксо-7-(2-тієніл)гептанової кислот.....	84
<u>Оліфір О. С., Черних А. В., Кондратов І. С., Григоренко О. О.</u> Синтез похідних на основі діфлуороциклопентанового скелету	86
<u>Повідайчик М. В., Костик А. Ю., Онисько М. Ю., Остапчук Є. М.</u> Галогеноциклізація 1-пентинілпіразол-4-карбальдегіду.....	87
<u>Попова М. Е., Салій О. О., Тарасенко Г. В.</u> Підбір умов визначення ступеню деградації доксицикліну у рідких лікарських засобах для наскірного застосування.....	88
<u>Сабо Т. Ш., Онисько М. Ю., Онисько П. П.</u> Йодоіндукована циклізація 2-аліл(пропаргіл)-3-функціоналізованого хіноліну	89
<u>Семончук Я. А., Клебан І. М., Ляшук О. С., Рассукана Ю. В., Григоренко О. О.</u> Регіоселективне купрум-каталізоване гідроборювання гетероаліфатичних ацетиленів	92
<u>Сніжко А. Д., Буханцова Д. В., Терещенко А. Ю., Гладков Є. С., Чепельєва Л. В., Кириченко О. В.</u> Вплив природи розчинника на спектрально-флуоресцентні властивості діціано-заміщених похідних 3-гідроксифлавону	94
<u>Федотов С. О., Гоцуля А. С., Британова Т. С.</u> 3-метил-6,11-дигідро[1,2,4]тріазоло[4',3':1,6]піридо[3,4-в]індол-5-карбонова кислота та її естери: властивості та фармакологічний потенціал.....	96

<i>Черних А. В., Ващенко Б. В., Шишкіна С. В., Волочнюк Д. М., Григоренко О. О.</i>	Синтез 3-функціоналізованих 6-азабіцикло[3.1.1]гептанів	98
<i>Черних А. В., Ляшук О. С., Кононенко К. О., Мічуда А. Я., Оліфір О. С., Шишкіна С. В., Волочнюк Д. М., Григоренко О. О.</i>	Синтез цис-1,2-дизаміщених фторалкілциклобутанів	99
<i>Шерстюк О. А., Редька М. О., Мельников К. П., Кондратов І. С.</i>	Діастереоселективний синтез цис-3-(ди-/трифлуорометил)пролінів та цис-(3-(ди-/трифлуорометил)піролідін-2-іл)метанамінів.....	100
<i>Шишкіна М. О., Десенко С. М.</i>	Квантово-хімічне моделювання гетероароматизації дигідроазолопіридинів та дигідроазолопіримідинів..	102

Фізична хімія

<i>Dikarieva K. S., Koverga V., Kalugin O. N.</i>	Molecular dynamic simulation of perfluorinated ethers: the components of next generation liquid electrolyte....	105
<i>Hrytsenko B., Elsner J., Kalugin O. N., Behler J.</i>	Mn-doped zinc oxide: DFT investigation	107
<i>Kostiuk R. R., Horak Y. I., Sobechko I. B.</i>	Thermodynamic parameters of a solution of 2-methyl-5-phenyl-1-(-4-methylphenyl)-pyrrole-3-carboxylic acid in alcohols.....	109
<i>Курпа М. О., Христенко І. В., Іванов В. В.</i>	Comparative study of polarizable continuum models for the theoretical description of solvatochromism	111
<i>Morozova V. O., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N., Ronco C.</i>	Computer-aided design of new inhibitors of serine/ threonine kinase 17A.....	113
<i>Аміруллоєв Р. С., Скнар Ю. Є., Аміруллоєва Н. В., Скнар І. В.</i>	Адсорбція та інгібуюча дія н-бутанолу у метансульфонатному електроліті	115
<i>Вертії А. О., Єрмолова А. М., Водозька Н. О.</i>	Спектральні та кислотно-основні характеристики нейтрального червоного у рідких середовищах	117
<i>Іванова А. М., Коверга В. А., Калугін О. М.</i>	Прогноз ^1H ЯМР спектрів у сумішах $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImCl}$ /вода в наближенні явних сольватаційних сусідів	119
<i>Кашуба О. О., Іванов В. В.</i>	Пошук інгібіторів протеази HIV.....	120
<i>Піскунов І. І., Калугін О. М.</i>	Модель силового поля для МД моделювання суміші етиламін + мурашина кислота / метиламоній форміат	122
<i>Прудь М. В., Кириченко О. В., Калугін О. М.</i>	Молекулярно-динамічне моделювання ультрамалих наночастинок золота функціоналізованих флуоресцентним барвником AlexaFluor 647	123
<i>Радіонов П., Марфунін М.</i>	Агрегативна стійкість деяких колоїдних систем на основі фулерену C_{70} у розчиннику дмсо-вода (2:8, об.: об.) під дією ряду електролітів	124
<i>Салєба Л. В., Драглюк В. М.</i>	Екстрагування ліпофільних барвників із рослинної сировини.....	126

<u>Сободош Н. Й., Хлопик О. П., Корній С. А.</u> Захист від корозії алюмінієвого сплаву AA2024 інгібіторною композицією на основі природного біополімеру натрію альгінату	128
<u>Федорів В. І., Тимусь М. Б., Корній С. А.</u> Інгібування корозії вуглецевої сталі композицією на основі біополімеру крохмалю в хлоридовмісному середовищі.....	130
<u>Харченко Д. В., Чейпеш Т. О., Шеховцов С. В.</u> Спектральні та кислотно-основні характеристики нітро-похідних флуоресцеїну.....	133
<u>Хирна І. О., Панченко В. Г., Калугін О. М.</u> Електрична провідність та іонна асоціація тетрабутиламонієвих солей у суміші диметоксиетан-пропіленкарбонат	135
<u>Шаповал В. М., Пилипенко О. І., Зайцева І. С.</u> Спектрофотометричне дослідження сорбції йонів нікелю з сульфатних розчинів	137

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

CRYSTAL STRUCTURE OF $P6_3 - Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$

Blashko N. M.¹, Smitiukh O. V.¹, Marchuk O. V.¹, Fedorchuk A. O.²

¹ Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine,

² Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine
and Biotechnologies of Lviv, Lviv, Ukraine.

blashko.nazarii@vnu.edu.ua

The study of the systems containing lanthanides is quite popular and essential today. The crystal structure of lanthanide-containing quaternary compounds is an integral part of a wide range of studies of the properties of semiconductor materials. Chalcogenides can exhibit a wide range of physical properties, which is a consequence of their non-centrosymmetric hexagonal structure. The paper presents the results of the study of the $Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ crystal structure of the new selenide for the first time.

The synthesis of the alloy (total weight 0.8 g) for the study of the crystal structure of the selenide $Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ was carried out from simple substances with a content of the main component at least 99.99 wt. % in a MP-30 electric muffle furnace with software control of technological processes. The synthesis was step-wise by heating to 700 °C at the rate of 40 °C/h in evacuated to 10^{-2} Pa quartz containers; exposure for 10 h; heating to 1100 °C at 12 °C/h; exposure for 2 h; cooling to 500 °C at 6 °C/h; homogenizing annealing for 240 h; quenching into room-temperature water without unsealing the containers.

The lattice parameters of the synthesized phases were calculated from the diffraction pattern recorded at a DRON 4-13 diffractometer (CuK_α radiation; 2Θ range = 10–100°; scan step 0.02°; 10 s exposure at each point). The crystal structure was calculated using the Rietveld method realized in WinCSD software package [1]. Visualization of the crystal structure utilized VESTA software [2].

The diffraction pattern of the $Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ composition sample is indexed in hexagonal system (SG $P6_3$, ST La_3CuSiS_7) with following lattice parameters: $a = 10.4462(7)$ Å and $c = 6.3753(6)$ Å. Refinement of coordinates and isotropic thermal parameters of atoms (Table 1) in this model led to satisfactory values of the discrepancy factor. The experimental, calculated and difference diffractograms with these atomic parameters are shown in Fig. 1.

The projection of the unit cell and coordination polyhedra [Ce 7Se], [M 6Se] and [Ga 4Se] in the structure of synthesized selenide are shown in Fig. 2. In the $Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ structure cerium atoms localized in the 6c sites and coordinate seven selenium atoms. The atoms of statistical mixtures M {0.9 Ga + 0.1 Pb} occupying the 2a sites are characterized by the octahedral coordination (CN = 6). Gallium atoms occupying positions 2b are located in the center of tetrahedra (CN = 4).

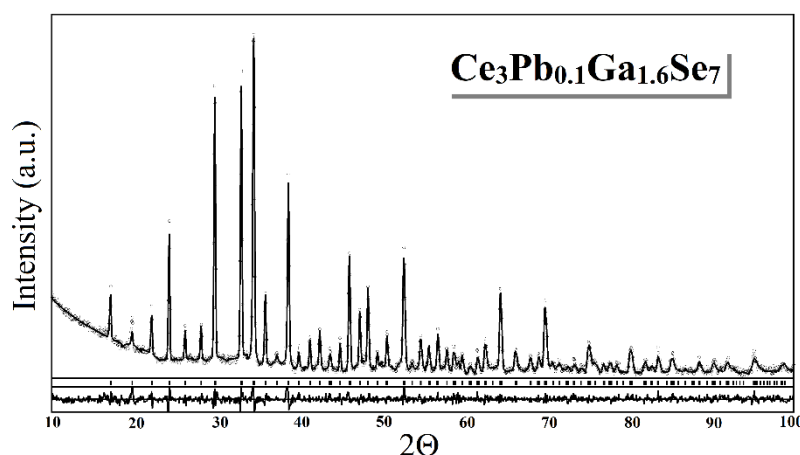


Fig. 1. Experimental and calculated diffraction patterns and their difference for the $\text{Ce}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ [CuK α - radiation ($\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$)]

Table 1. Coordinates and isotropic thermal parameters of atoms in the structure $\text{Ce}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ ($a = 10.4462(7) \text{ \AA}$, $c = 6.3753(6) \text{ \AA}$, $V = 602.5(2) \text{ \AA}^3$, $R_I = 4.82\%$, $R_P = 15.64\%$)

Atoms	site	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Ce	6c	0.3758(4)	0.2253(4)	0.2276(10)	0.99(4)
M	2a	0	0	0.081(2)	2.39(8)
Ga	2b	1/3	2/3	0.176(3)	1.03(8)
Se1	6c	0.1015(8)	0.2437(7)	0.2775(10)	1.13(7)
Se2	6c	0.5164(9)	0.0910(8)	0.4962(12)	1.19(7)
Se3	2b	1/3	2/3	0.498(2)	0.66(8)

M – 0.9 Ga + 0.1 Pb; Ga – 0.7 Ga

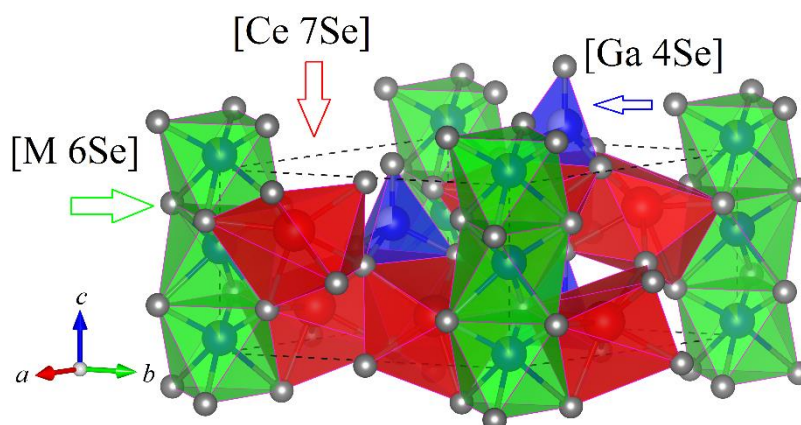


Fig. 2. The projection of the unit cell and polyhedra of [Ce 7Se], [M 6Se] and [Ga 4Se] in the $\text{Ce}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ structure

- [1] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 2014, 47, 803-805.
 [2] Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Cryst. 2011, 44(6), 1272-1276.

ВПЛИВ БІСМУТ(III) ОКСИДУ ЯК МОДИФІКАТОРА НА ОБЛАСТЬ СКЛУВАННЯ В СИСТЕМІ P_2O_5 - MoO_3 - Bi_2O_3 - K_2O

Войналович А. С., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

wojnalart2000@gmail.com

Революція в джерелах освітлення на початку 2000-х років окреслила широке коло застосування світлодіодних пристроїв не тільки в галузі рідкокристалічних дисплеїв, підсилювачів оптичного сигналу та цифрових помножувачах, але й визначила жорсткі умови для розробки світлодіодних матеріалів нового покоління. Більшість сучасних пристроїв використовують синій світлодіод на основі напівпровідника $Ga_xIn_{1-x}N$ та модифікуючого покриття, яке, з одного боку, має ефективно збуджуватися синім світлодіодом, а з другого боку, повинне мати значний термін експлуатації та стійкість до опромінення й зовнішнього середовища [1]. Серед відомих технологій добре розроблена система SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O , для якої показано, що сумарний спектр люмінесценції покриття не співпадає з очікуваним. Вважається, що відмінності зумовлюються нерівномірністю розподілу люмінофору по склу та ефектами релєвського розсіювання [2].

В представлений роботі за основу для моделювання взято модельну систему, до складу якої входять фосфатно-молібдатне скло, що має температуру розм'якшення в околі 300-400 °С та оксидних люмінофор. Висока розчинююча здатність щодо оксидів рідкісноземельних елементів роблять такі аморфні матеріали перспективними для створення покриттів, здатних конвертувати ультрафіолетове випромінювання в видимий діапазон для підвищення ефективності сонячних панелей [3]. У таких багатокомпонентних системах визначальну роль відіграє P_2O_5 як склотвірний агент, високий вміст якого хоч і сприяє склоутворенню, однак, збільшує гідрофільність одержаної системи. Серед модифікаторів, які знижують ємність щодо вологи і при цьому визначати функціональні властивості є оксид бісмуту(III).

Табл. 1. Склад стекол xP_2O_5 - yK_2O - zBi_2O_3 - $nMoO_3$

Код скла	Формула скла, %мол.			
	P_2O_5	MoO_3	K_2O	Bi_2O_3
st6	31,79	25,43	37,09	5,70
st6A	31,96	25,57	37,28	5,19
st6B	32,26	25,81	37,63	4,30
st6C	32,52	26,02	37,94	3,52
st6D	32,74	26,19	38,20	2,86
st6E	33,20	26,56	38,73	1,52
st6F	33,71	26,97	39,33	0,00

В роботі застосовується метод швидкого охолодження скла, використовуючи як вихідні речовини калій дигідрофосфат, молібден(VI) оксид та калій карбонат та бісму оксид. Шихта поміщалась у платиновий тигель, нагрівалась до 1000 °С в шахтній печі та витримувалася при цій температурі від 1 до 4 год. Далі отриманий розплав швидко виливали на мідний лист. Склад отриманого скла наведено у Табл.1.

У ІЧ - спектрах фосфато-молібдатних стеклах можна побачити смугу коливання Р-О-Р зі значною інтенсивністю в усіх стеклах, що містять молібден. Водночас беручи до уваги високий ступінь окиснення молібдену (+6 та/або +5) можна припустити, що вивчені фосфато-молібдатні стекла є радше тривимірними сітками, ніж ланцюговими структурами. Понад те, поступове уширення та зменшення інтенсивності смуги коливання при 1100 cm^{-1} , віднесеної як $\nu_s(\text{PO}_3)$, при підвищенні вмісту MoO_3 додатково підтримує це припущення.

Отримані стекла охарактеризовані ІЧ та КР спектроскопією, рентгенографією порошку, люмінесцентної спектроскопією. Встановлено, що розчинююча здатність досліджених стекол щодо оксидів рідкісноземельних елементів тим вища, чим вищий вміст MoO_3 , і чим нижчий вміст Bi_2O_3 . Для досягнення високоінтенсивної емісії достатньо розчини 0,5-2,5 % оксиду європію як активатора.

Важливо підкреслити, що збільшення вмісту Bi_2O_3 як модифікатора вище 5 % мол супроводжується появою кристалітів BiPO_4 у складі скла з формуванням склокерамік. При вмісті Bi_2O_3 вище 10 % мол. кристалічна фаза осідає на дні тигля в температурному інтервалі 1000-900 °С.

Отримані закономірності відкривають перспективи використання стекол $x\text{P}_2\text{O}_5\text{-}y\text{K}_2\text{O-}z\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}n\text{MoO}_3$ як перспективних матриць для диспергування як оксидів рідкісноземельних елементів так і готових люмінофорів.

- [1] Belançon, M. P., Sandrini, M., Zanuto, V. S., & Muniz, R. F. (2023). Glassy materials for Silicon-based solar panels: Present and future. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 619, 122548.
- [2] Taniguchi, M. M., Marconi, J. D., Herculano, L. S., & Belançon, M. P. (2018). On the prospects of enhance glass based devices with silver nanoparticles: The case of Pr^{3+} doped tellurite-tungstate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 871-877.
- [3] Ram, G. C., Narendrudu, T., Suresh, S., Kumar, A. S., Rao, M. S., Tirupataiah, C., & Rao, D. K. (2017). Optical absorption and luminescence properties of Pr^{3+} ions doped $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R= Al, Ga, In) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 476-482.

ЗМІШАНОГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ: НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ З РЕГУЛЬОВАНОЮ ШИРИНОЮ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ

Галелюк Д. А.¹, Кучерів О. І.¹, Шова С.², Гуральський І. О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні», Румунія, м. Яси.

galelukd@knu.ua

Гібридні органічно-неорганічні перовськіти загальної формули ABX_3 (де А – органічний катіон, В – двовалентний катіон металу, Х – аніон галогену) утворюють один із найбільш відомих класів матеріалів, які активно вивчаються останнім часом через свої функціональні властивості. Вони зацікавили дослідників як матеріали для активних шарів сонячних елементів[1], а також через можливість їхнього використання в розробці фотодетекторів, лазерів, світлодіодів та інших пристроїв. На сьогодні описано значну кількість даних сполук, серед яких перовськіти загальної формули $(AzrH)PbX_3$ (де $AzrH$ – азиридиній) мають найбільш практично цінні оптоелектронні характеристики[2].

Основною метою даної роботи було вивчення будови та властивостей змішаногалогенідних перовськітів загальної формули $(AzrH)PbBr_xI_{3-x}$. Дані монокристалного рентгеноструктурного аналізу для сполук з різним співвідношенням галогенів дали можливість визначити їхню структуру та залежність параметрів кристалічної ґратки від цього співвідношення. Порошкова ж дифракція дала можливість дослідити співвідношення бром та йоду в полікристалічних зразках. З'ясувалося, що при утворенні структури змішаногалогенідних перовськітів галогени входять до складу сполук у співвідношенні, відмінному від співвідношення у розчинах прекурсорів: йод має помітну преференцію над бромом (рис. 1).

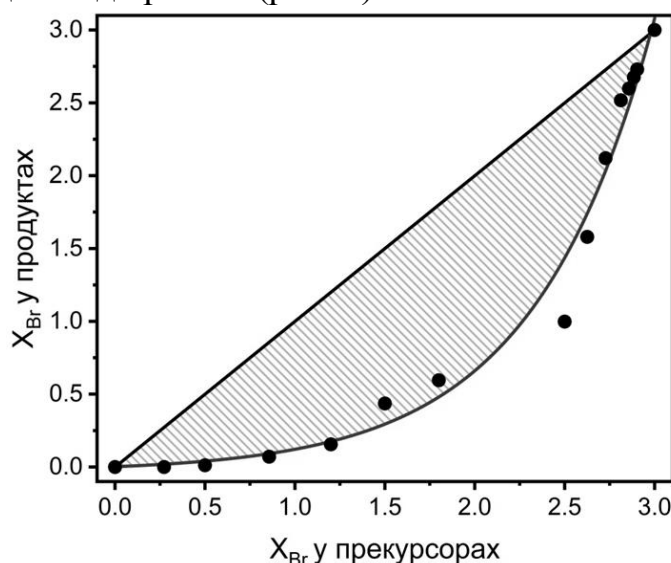


Рис. 1. Графік залежності (●) x_{Br} в продуктах від x_{Br} у розчинах прекурсорів (x_{Br} – кількість атомів бром, що припадає на один атом Pb)

На основі електронних спектрів були проведені розрахунки для визначення оптичної ширини забороненої зони синтезованих полікристалічних зразків перовськітів. Простежується тенденція лінійного зростання оптичної ширини забороненої зони зі збільшенням частки атомів бром у сполуках[3]. Отримані результати свідчать, що сполуки типу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ можуть бути універсальними функціональними напівпровідниковими матеріалами з регульованою шириною забороненої зони.

- [1] Kim, J. Y.; Lee, J. W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N. G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* 2020, 120 (15), 7867-7918.
- [2] Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.* 2022, 58 (38), 5745-5748.
- [3] Kucheriv, O. I.; Haleliuk, D. A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Fine-Tuning of Optical Band Gap in Mixed Halide Aziridinium Lead Perovskites. *Dalton Trans.* 2025, 54 (4), 1618-1624.

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Гуріна Г. І., Довгопол А. В., Шупрова І. В.

Харківський національний університет міського господарства
імені О.М.Бекетова

Galyna.Gurina@kname.edu.ua

Одним з найважливіших сучасних шляхів розвитку досліджень в напрямку лакофарбових матеріалів є створення наноконпозиційних лакофарбових матеріалів та дослідження їх властивостей [1]. Існують різні способи одержання наноконпозиційних матеріалів: золь-гель метод, метод додавання до складу матеріалів наночастинок пігментів і наповнювачів, використання органічних дисперсій з нанометровими розмірами полімерних частинок, що одержані внаслідок емульсійної полімеризації мономерів,

Окрему групу наноконпозиційних лакофарбових матеріалів складають композиції, що містять у структурі шаруваті алюмосилікати, які виявляють здатність до одержання наноструктур внаслідок перебігання реакцій впровадження (інтеркаляції) різних атомів, іонів та молекул в між шарові галереї неорганічної матриці алюмосилікатів з шаруватою будовою кристалічної решітки. При використанні, наприклад, монтморилоніту (Mnt) як матриці з шаруватою структурою при інтеркаляції відбуваються процеси витискання з між шарових проміжків алюмосилікату обмінних катіонів та розширення параметру «с» кристалічної решітки та утворення власних надструктур за участі молекул інтеркалянтів в галереях матриці [2].

З метою дослідження впливу утворення наноструктур в лакофарбових матеріалах на фізико-механічні та хімічні властивості матеріалів та покриттів було розроблено наноконпозиційний лакофарбовий матеріал на основі уралкідного органорозчинного (SW) олігомеру, декоративних та протикорозійних пігментів та органомодифікованого бентоніту, функціональних домішок щодо покращення процесів диспергування пігментної складової та зменшення термінів тверднення покриттів. Обрані та обґрунтовані співвідношення між компонентами – величини ОКП – об'ємної концентрації пігментів, КОКП- критичної об'ємної концентрації пігментів, що є оптимальними точками розрахунку співвідношення компонентів в лакофарбових матеріалах [3]. Створені матеріали, які при одношаровій системі покриттів виконують функції двошарової системи покриттів та забезпечують адгезійну стійкість, протикорозійний захист, а також покращують естетико-декоративний вигляд покриття. До складу уралкідних грунт емалей введено порошковий перетворювач іржі на основі лігніну – відходу виробництва целюлозно-паперової промисловості. Уралкідні грунт-емалі призначені для застосування в комплексних системах лакофарбових покриттів на поверхнях із чорних металів, що частково піддалися корозії з утворенням шару іржі до 150-200 мкм з метою

фарбування металевих поверхонь без попереднього повного видалення іржі шляхом модифікації (перетворення) продуктів корозії в неактивну форму (міцні нерозчинні пасивуючі адгезійні хелатні з'єднання) для запобігання подальших електрохімічних корозійних процесів.

Досліджені процеси тверднення покриттів та встановлено вплив процесів комплексоутворення за участі перетворювача іржі на реакції утворення тривимірної полімерної сітки методами визначення вмісту золь-гель фракції в покриттях та умовної твердості покриттів.

Визначено фізико-механічні властивості вихідних уралкідних грунт-емалей та покриттів і модифікованих шаруватими алюмосилікатами на основі Mnt наноконпозиційних лакофарбових уралкідних грунт-емалей і покриттів: колір, зовнішній вигляд покриттів, визначені візуально, залишилися без змін; умовна в'язкість за віскозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4мм при температурі $(20\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$, с (ДСТУ ISO 2431) збільшилася з 80 до 95 с; ступінь дисперсності, мкм, (ДСТУ ISO 1524) залишилася незмінною – 35 мкм, час тверднення при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, год (ДСТУ ISO 9117-1) - 3 години; твердість плівки по маятниковому приладу від фірми TQC типу ТМЛ (рамка Персоза), умовні одиниці (ДСТУ ISO 1522) збільшилась від 0.12 до 0.18; міцність плівки при ударі по приладу типу У-1, фірма TQC, см (ДСТУ ISO 6272-2) - 50; еластичність плівки при згинанні, мм, (ДСТУ ISO 1519) – 1; адгезія методом решітчастих надрізів, бали (ДСТУ ISO 2409) -0; стійкість плівки до статичної дії мінеральної оливи при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, годин – 120; стійкість плівки до статичної дії води при температурі $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, годин -120.

Таким чином, розроблено новий наноконпозиційний уралкідний матеріал, встановлено покращення механічних та реологічних властивостей матеріалів та покриттів при незмінності декоративних властивостей.

[1] G. Gurina, P. Kozub, S. Kozub, N. Saienko. Detonation Nanodiamonds as Part of Smart Composite Paintwork Materials// Book cover International Conference on Smart Technologies in Urban Engineering STUE 2022: Smart Technologies in Urban Engineering pp 393–402, pp 393–402. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-20141-7_36

[2] Galina Gurina, Evgen Druzhinin, Natalia Saienko, Anna Skripinets New Functional Pigments for Polymer Nanocomposite Materials with a Specified Set of Properties Smart Technologies in Urban Engineering, 2023, Vol.808, P. 373-381 Switzerland, Springer, Cham., Scopus, https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_33

[3] Galina Gurina, Yevhen Druzhynin, Natalia Vyacheslavovna Saienko, Anna Skripinets. Methods for Optimizing the Content of VOCs to Create Environmentally Friendly Materials for Protective Coatings. Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, 2023, Vol. 350, pp. 21-30. Switzerland, doi:10.4028/p-QrkwR6 <https://www.scientific.net/SSP.350.21>

ПОРІВНЯННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДІВ TiO_2 та ZnO , МОДИФІКОВАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ І УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДАМИ

Заболотній Є. В.¹, Зажигалов В.О.¹, Циба М. М.¹, Петрик І. С.², Курмач М. М.³

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ

² Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, м. Київ

³ Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ

evgeniy2019q@ukr.net

Титан оксид є одним із найефективніших фотокаталізаторів для видалення органічних забруднень через його нетоксичність, високу фотоактивність і стабільність. Цинк оксид також є потенційним фотокаталізатором. Незважаючи на менший інтерес, ZnO має перспективні застосування завдяки своїй фотокаталітичній активності та низькій вартості на відміну від TiO_2 . У деяких дослідженнях ZnO виявляв навіть більшу фотоактивність, ніж TiO_2 для фотодеградації органіки [1,2].

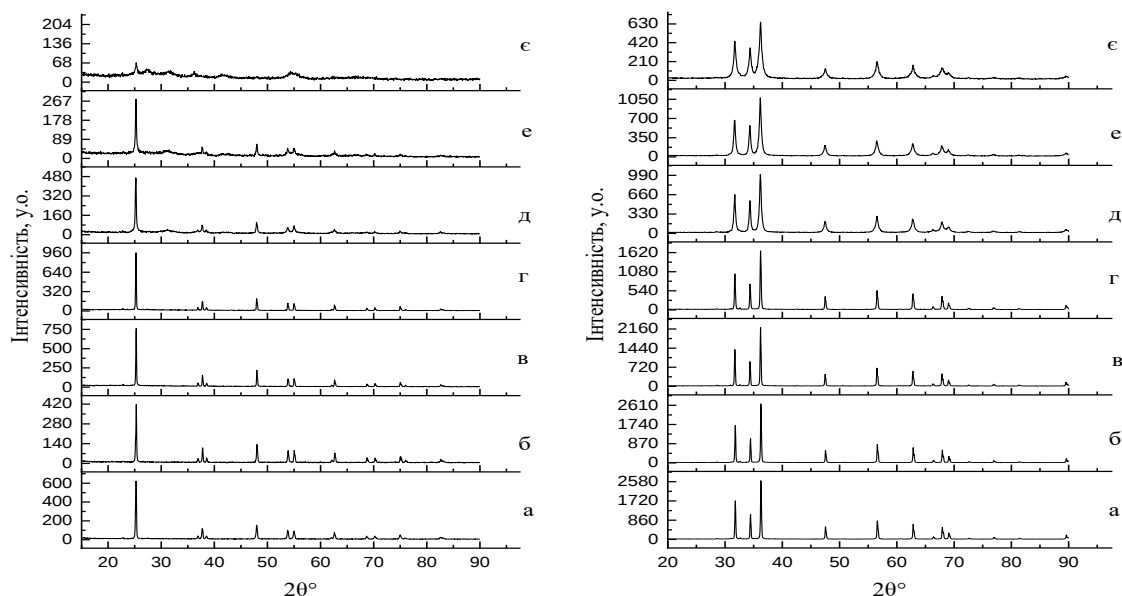
Останнім часом набули поширення альтернативні методи синтезу оксидних композитів, серед них ультразвуковий та механохімічний. У даній роботі проведено порівняння фізико-хімічних параметрів вихідних TiO_2 та ZnO і модифікованих ультразвуковою обробкою (УЗО) протягом 30; 60; 120 хв на ультразвуковому генераторі та механохімічною (МХО) обробкою протягом 1; 2; 4 год на кульовому млині Pullverisette-6 («Fritsch»).

Згідно Табл. 1. показано, що розмір кристалітів L , нм для TiO_2 , обробленого УЗО з часом незначно зростає, порівняно з вихідним, а для ZnO навпаки, незначно зменшується. Щодо МХО, то спостерігається зменшення розмірів кристалітів з часом обробки. Питома площа поверхні $S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ для оброблених УЗО зразків TiO_2 та ZnO дещо менша за вихідний, для оброблених МХО – більша. Середній радіус пор $R_{\text{пор}}$, нм зменшується з часом обробки УЗО та МХО, порівняно з вихідними зразками. Загальний об'єм пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$ при УЗО зменшується, а при МХО збільшується з часом обробки. Наведені ширини забороненої зони вихідних та модифікованих зразків (Табл. 1.).

Згідно Рис. 1. відносні інтенсивності піків при УЗО з часом для TiO_2 вищі за вихідний зразок, а для ZnO нижчі. Щодо МХО, то з часом для TiO_2 нижчі за вихідний зразок, а для ZnO чіткої залежності не спостерігається.

Табл. 1. Фізико-хімічні властивості модифікованих оксидів TiO_2 та ZnO

TiO_2	E_g , еВ	L, нм	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}$, нм
вихідний	3,20	38,3	10,2	0,41	80
УЗО 30 хв	3,14	45,5	9	0,11	25,3
УЗО 1 год	3,25	49,1	9	0,057	12,4
УЗО 2 год	3,23	50,0	8,7	0,03	3,2
МХО 1 год	3,22	36,2	14,6	0,17	23,1
МХО 2 год	3,23	36,1	12,8	0,038	6,0
МХО 4 год	3,12	12,2	14,2	0,037	5,3
ZnO	E_g , еВ	L, нм	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}$, нм
вихідний	3,29	46,7	4,9	0,022	9,0
УЗО 30 хв	3,29	44,1	4,3	0,017	7,9
УЗО 1 год	3,23	43,6	3,3	0,015	9,2
УЗО 2 год	3,25	39,1	4,3	0,014	6,3
МХО 1 год	3,32	23,5	7,4	0,036	9,8
МХО 2 год	3,33	21,7	10,5	0,036	6,8
МХО 4 год	3,12	17,3	6,3	0,036	11,3

Рис. 1. Дифрактограми модифікованих оксидів TiO_2 (зліва) та ZnO (справа), де а – вихідний оксид, б-г – це УЗО 30; 60; 120 хв, д-е – це МХО 1; 2; 4 год

- [1] Mai Lien Tran, Chun-Chieh Fu, Ruey-Shin Juang. Removal of metronidazole by TiO_2 and ZnO photocatalysis: a comprehensive comparison of process optimization and transformation products. // Environmental Science and Pollution Research. – 2018.
- [2] K. Stando, P. Kasprzyk, E. Felis and S Bajkacz. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. // Molecules. – 2021. – V. 26, 7612. – P. 1-16.

ЛІТІЙВМІСНІ ФОСФАТО-МОЛІБДАТНІ СТЕКЛА: УНІКАЛЬНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ІЗОТРОПНИХ МАТЕРІАЛІВ

Зозуля В. О., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

valeriia.zozulia@knu.ua

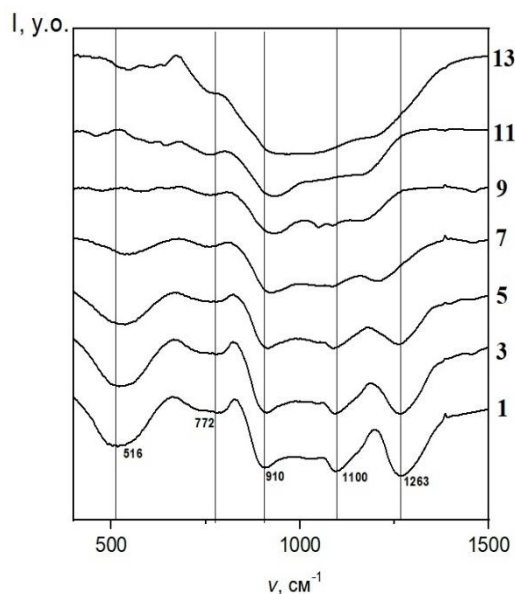
Фосфатні стекла мають ряд унікальних фізико-хімічних властивостей, такі як високий коефіцієнт теплового розширення, низька температура плавлення та склування, висока твердість, які зумовлюють їхню привабливість для широкого застосування в оптиці, електроніці, а також як іонопровідні матеріали в твердотільних елементах живлення. Особливий інтерес викликають фосфатні стекла, які додатково містять молібден оксид, тому що введення MoO_3 сприяє утворенню молібдатних груп, які модифікують структуру фосфатних ланцюгів, та змінюють, таким чином, властивості скла. Окрім цього, MoO_3 може виступати акцептором електронів та частково відновлюватись, інтегруватися у структуру скла, утворюючи змішані фосфатно-молібдатні одиниці, що сприяють перенесенню іонів літію та підвищують іонну провідність. [1-2].

У даній роботі було синтезовано серію стекол загальної формули $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ розплавним методом із вихідних речовин LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MoO_3 . Попередньо розраховані кількості компонентів розміщували у платинові тиглі об'ємом 20 мл, після чого їх піддавали впливу термічної обробки у муфельній печі шахтного типу протягом 2 годин за температури 1000°C , що забезпечувало повну однорідність утвореного розплаву. Далі стекла різко охолоджували до кімнатної температури способом виливання розплавів на мідний лист. Склад стекол, а також співвідношення Li/P , Mo/P наведені у таблиці 1.

Із даних ІЧ спектроскопії (рис.1) одержаних стекол можна зробити припущення про переважання тих чи інших структурних фрагментів у склі. Смуги в межах 1263 см^{-1} та 1100 см^{-1} відносяться до валентних коливань груп PO_4^{3-} , смуга в області 910 см^{-1} , яка уширюється зі збільшенням співвідношення Mo/P у склі, відноситься до коливань тетраедра $[\text{MoO}_4]$ та октаедра $[\text{MoO}_6]$. Широка смуга в ділянці $730-790\text{ см}^{-1}$ обумовлена одночасним коливанням місткових $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ та $\text{P}-\text{O}-\text{Mo}$ зв'язків. Деформаційні коливання фосфату типово розташовані в області $500-540\text{ см}^{-1}$. Для зразка 13 характерна сильна уширеність смуг в ділянці $900-1260\text{ см}^{-1}$, що може бути пов'язано з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в якості вихідного реагенту.

Табл. 1. Мольні кількості компонентів скла зразків 1-14, співвідношення Li/P та Mo/P та їх кольорові характеристики

Зразок	Li ₂ O, мол.%	P ₂ O ₅ , мол.%	MoO ₃ , мол.%	Li/P	Mo/P	Колір
1	50	50	0	1	0,0	Немає
2	47,5	47,5	5	1	0,1	Світло-зелений
3	45	45	10	1	0,2	Зелений
4	42,5	42,5	15	1	0,4	Зелений
5	40	40	20	1	0,5	Зелений
6	37,5	37,5	25	1	0,7	Темно-зелений
7	35	35	30	1	0,9	Темно-зелений
8	49	25	26	2,0	1,1	Чорний
9	47	27	26	1,8	1,0	Чорний
10	45	29	26	1,6	0,9	Чорний
11	43	31	26	1,4	0,9	Чорний
12	40	34	26	1,2	0,8	Чорний
13	33	41	26	0,8	0,6	Чорний
14	28	46	26	0,6	0,6	Чорний

Рис.1. ІЧ спектри деяких стекол загальної формули Na₂O-P₂O₅-MoO₃ у діапазоні 400-1500 см⁻¹

- [1] Šantić, A., Nikolić, J., Renka, S., Pavić, L., Mošner, P., Koudelka, L., ... & Moguš-Milanković, A. (2022). A versatile role of WO₃ and MoO₃ in electrical transport in phosphate glasses. *Solid state ionics*, 375, 115849.
- [2] Ouachouo, L., Jerroudi, M., Ouaha, A., Es-soufi, H., Taoussi, S., Chaiboub, I., ... & Bih, L. (2024). Electrical, optical, and structural studies of lithium tungstate-based-phosphate glasses and glass-ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 308, 117591.

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ ДІ- μ -[(БІС(2-ОКСИЕТИЛ)(N-ПРОПІЛ) АМІНАТО (1-)- μ -O-O/,N] ХЛОРО МІДІ(II)} МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

Коваленко А. Л., Іванченко А. В., Кізімішина Т. О., Вдовкіна О. Є.

Дніпровський державний технічний університет

ivanchenkodgtu@gmail.com

Синтезовано координаційні сполуки Cu(II) типу $[\text{Cu}(\text{RDEA-H})\text{Cl}]_2$, де R – C_3H_5 , C_3H_5 , C_3H_7 , C_4H_7 . Визначено елементний аналіз отриманих сполук, їх розчинність, pH, електропровідність. На основі методів електронної та ІЧ-спектроскопії, електронного парамагнітного резонансу, магнітної сприйнятливості зроблено припущення про будову отриманих сполук. Отримано монокристал $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ і методом рентгеноструктурного аналізу встановлена молекулярна і кристалічна будова отриманої сполуки.

Основною особливістю кристалічної структури є асоціювання двох димерних комплексів через чотири водневі зв'язки в тетраедне утворення, в якому зв'язані попарно комплекси.

В димері у якості містку виступає один із спиртових атомів O (депротонований) триподного ліганду $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^-$.

Координаційний поліедр кожного типу міді(II) представляє собою тетрагональну піраміду, в основі якої знаходяться два кристалографічно залежних атома O1, атом N та Cl. Відстані Cu-N і Cu-Cl в середньому складають 2,061 і 2,239 Å, іон Cu(II) виходить в сторону вертикального атому O2 із середньої площини на 0,155 Å. При цьому відстань Cu-O2 дорівнює в середньому 2,29 Å. Депротонований атом O1, координований в основі тетрагональної піраміди.

Ліганд $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^-$ виступає як моноаніон. За характером прикріплення молекула $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ представляє собою тетрадентатно-містковий ліганд N,O,O-типу і Cu-Cl. При координації утворюються два п'ятичленні металоцикли. Конформація циклів різноманітна та має форму конверту або гош-конформації з виходом атомів метиленових C з площини CuON в одну або різні сторони до 1,02 Å.

Диедральний кут між двома металоциклами у одного йону міді(II) близький до 85° . Міжатомні відстані в ліганді: N-C – 1,50 Å, C-C – 1,49 Å, C-O – 1,44 Å. Кути при атомі близькі до тетраедричних. Рентгеноструктурні дослідження сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ довели її димерну будову.

Асоціація димерів в тетрамери відбувається через систему Н-зв'язків. Молекула $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ виступає як тетрадентатний містково-циклічний ліганд N,O,O-типу.

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} - ЛЕГОВАНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ З ФЕРИТОМ МАГНІЮ

Комащенко Є. О., Струтинська Н. Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

evakoma0809@gmail.com

Розробка новітніх магнітних біоматеріалів викликає значну зацікавленість серед дослідників, через їх потенційно важливе застосування в областях магнітотерапії, локальної гіпертермії при лікуванні раку та контрольованій доставці лікарських препаратів, у тому числі і композитів на основі кальцій фосфатів, що часто використовуються для усунення дефектів кісткової тканини. У якості магнітної компоненти особливу увагу звертають на ферити двовалентних металів, що характеризуються біосумісністю та високою теплопровідною здатністю. Поміж відомих кальцій фосфатів розглядають фазу апатитового типу, що є важливою кристалічною компонентою кісток, а також біфазні суміші (гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), яким притаманна остеоіндуктивність. Розширити функціоналізацію кальцій фосфатів дозволяє легування їх катіонних та аніонних підґраток, що є можливим завдяки гнучким їх каркасам. Таким чином, введення іонів Na^+ та Mg^{2+} сприяє підвищенню біоактивності та покращенню механічних властивостей, а заміщення фосфат-аніону на карбонат, що також присутній у біологічних апатитах, наблизити склад синтетичного матеріалу до відповідного природного аналогу та ціленаправлено впливати на швидкість біорезорбції матеріалу.

Метою роботи було обрано дослідження особливостей формування композитів на основі модифікованих кальцій фосфатів з частковим заміщенням за принципом: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ і $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ у структурі апатитового типу та різним вмістом фериту магнію (5, 7 та 25 мас%). А також тестування *in vitro* на предмет впливу синтезованих зразків різного хімічного та фазового складу на значення рН модельного розчину при $\text{pH} = 7,45$ та температури 37°C .

Синтез було проведено з водних розчинів за мольних співвідношень компонентів: $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} : \text{Fe}^{3+} = 9.375 : 0.25 : (0.25+x) : 5.5 : 0.5 : 2x$, ($x = 0.27, 0.37, 1.52$) з їх подальшим відпалом при 600 і 800°C . За результатами порошкової рентгенографії встановлено формування композитів на основі фази апатитового типу (гексагональна сингонія, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) з 5 мас.% магній фериту та біфазних кальцій фосфатів (суміш на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – тригональна сингонія, пр. гр. $R\bar{3}c$) та вмістом фериту 7 чи 25 мас%. Встановлено вплив фазового складу синтезованих композитів та температури їх відпалу на зміну значень рН модельного розчину протягом 7 днів дослідження. Отримані результати є важливими для одержання матеріалів спеціального призначення для сучасної ортопедії.

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (реєстраційний номер №2023.03/0109).

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ, ЩО МІСТЯТЬ ДВА РІДКІНОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ ТА ГЕРМАНІЙ

Красіцька А. М., Дармонук О. Т., Штурка З. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

anna.krasitska@lnu.edu.ua

Потрійні системи, що містять два різні рідкісноземельні метали та германій досліджували автори праць [1–10]. Визначальну роль у взаємодії компонентів у системах $R-R'-Ge$, де R і R' – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи відіграють атоми R -компонентів. Системи умовно поділимо на три групи. До першої належать системи, в яких утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НТРП), що зумовлене існуванням ізоструктурних германідів, за відхилення атомних радіусів РЗМ менше 3 % та різниці електронегативностей, що прямує до нуля: $Ce-R-Ge$ ($R = La, Y, Gd, Tb$), $Dy-Tb-Ge$. До другої групи – системи, які характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності: $Sc-R-Ge$ ($R = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb$), $Ce-R-Ge$ ($R = Ho, Lu$), $Sm-R-Ge$ ($R = Gd, Tb$), $Pr-R-Ge$ ($R = Tb, Lu$), $Gd-R-Ge$ ($R = Dy, Ho, Tm$), $Dy-R-Ge$ ($R = Y, Gd, Er$), $Ho-R-Ge$ ($R = Tm, Lu$), $Tm-Er-Ge$. Протяжність твердих розчинів визначається розмірами атомів, що взаємно заміщуються. Третя група – системи, в яких утворюються тернарні сполуки (за відхилення атомного радіусу R -компонентів 2–3 % і більше): $Sc-R-Ge$ ($R = Ce, Nd, Y, Dy$), $Nd-Tm-Ge$, $Sm-R-Ge$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), $Dy-R-Ge$ ($R = Ho, Tm, Lu$), $Lu-R-Ge$ ($R = Nd, Gd$).

Ми проаналізували зміну об'єму елементарної комірки (V) в областях НТРП і обмежених твердих розчинів на основі бінарних германідів РЗМ. Перше, що простежується, це відхилення об'єму від правила Вегарда. Щоб визначити, які чинники відповідають за ці відхилення, врахувавши різну протяжність твердих розчинів та кількість атомів в елементарній комірці за формулою $V_a = V/N \cdot x$ ($nm^3/ат. частки$), де V – об'єм елементарної комірки в області твердого розчину в nm^3 ; N – число атомів в елементарній комірці; x – протяжність твердого розчину в ат. частках, ми обчислили величину середнього атомного об'єму V_a . З'ясувалось, що немає якоїсь закономірності знаку і величини відхилення V_a від складу і структури сполук. Наприклад, у системі $Y-Dy-Ge$ для НТРП зі структурою типу Mn_5Si_3 спостерігаються, як позитивні, так і негативні відхилення V_a від прямолінійності. У системі $Ce-La-Ge$, де утворюються лише НТРП, простежуються і позитивні, і негативні відхилення, і прямолінійні зміни. Можемо припустити, що позитивні відхилення V_a в областях твердих розчинів при заміні атомів церію атомами лантану, ітрію або гадолінію ймовірно пов'язані зі зменшенням значення валентності церію, а негативне відхилення – з її збільшенням. Прямолінійність, можливо, забезпечується відсутністю впливу атомів, які заміщають церій на його валентний стан. Також це може бути пов'язано з різною електронною конфігурацією атомів, які можуть утворювати

різні типи хімічних зв'язків із Ge та з різною електронегативністю атомів. Це змінює електронну густину та впливає на параметри ґратки. При синтезі зразків, змінюються концентрації компонентів і можуть утворюватися проміжні фази, які не вписуються в лінійне правило Вегарда.

Якщо проаналізувати третю групу потрійних систем R–R'–Ge, то особливої уваги заслуговує аналіз структур тернарних германідів, утворених на перерізах RGe_2 – $R'Ge_2$. Утворені тернарні сполуки кристалізуються у структурних типах бінарних германідів або є їх похідними. Зокрема, сполуки $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$, $Dy_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$, $Dy_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$, $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ та $Nd_{0,34}Tm_{0,66}Ge_{1,85}$ належать до структурного типу $DyGe_{1,85}$, $Sc_{0,24}Y_{0,76}Ge_{1,82}$ і $Sc_{0,25}Dy_{0,75}Ge_{1,82}$ – до типу $YGe_{1,82}$, $Nd_{0,2}Tm_{0,8}Ge_{2,013}$ – до типу $ErGe_{2,16}$. Кристалічні структури дигерманідів $DyGe_{1,85}$ і $YGe_{1,82}$ можна представити як лінійну комбінацію фрагментів структурних типів AlB_2 і $ZrSi_2$, $ErGe_{2,16}$ як варіант включення атомів Ge в структуру типу $ZrSi_2$.

На фрагментах структурних типів AlB_2 і $ZrSi_2$ побудовано гомологічний ряд, що описує формула $R_{m+n}X_{2(m+n)}$, де R – рідкісноземельний метал, X – елемент Si або Ge, m – кількість структурних фрагментів AlB_2 , n – кількість структурних фрагментів $ZrSi_2$. У цьому гомологічному ряду кожна наступна сполука відрізняється на один шар (AlB_2) або один атом Si, Ge ($ZrSi_2$) у комірці. У структурі AlB_2 атоми РЗМ розташовані у вершинах тригональних призм, які без пропусків заповнюють простір, атоми Ge – в центрах призм. Структура типу $ZrSi_2$ аналогічна структурі AlB_2 , але відрізняється взаємним розташуванням тригональних призм, зміщених одна відносно одної на $\frac{1}{2}x$. Три шари тригональних призм в структурі $DyGe_{1,85}$ мають паралельне розміщення осей як і в структурному типі AlB_2 . Подібність структури типу $DyGe_{1,85}$ з $ZrSi_2$ полягає в чергуванні стін тригональних призм і ланцюгів з атомів германію, а відмінність – в кількості шарів тригональних призм, що утворюють стіни.

Теоретичний аналіз структур дає можливість за відомими параметрами ґратки і симетрією не лише вказати модель структури, що досліджується, але, комбінуючи співвідношення кількостей атомів R-більшого та атомів R'-меншого розмірів, передбачити ймовірність утворення сполук певного складу і структури.

Шпирка З. вдячна за фінансову підтримку Фонду Саймонса (Record ID: PD-Ukraine-00014574)

- [1] Bodak O.I., Shpyrka Z.M., Mokra I.R. Peculiarities of the interaction of the components in the system of two rare earth metals and germanium. J. Alloys and Comp. 1997. Vol. 247. P. 217 – 222 ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02589-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3)).
- [2] Шпирка З., Драб Л. Дослідження перетинів $DyGe_2$ – RGe_2 , де R–Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 98–102.
- [3] Гук Н., Шпирка З., Стародуб П. Дослідження системи Er–Tm–Ge в області 0,5–1,0 ат. частки Ge. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2009. Вип. 50. С. 18–27.
- [4] Мельник Т., Шпирка З., Серкіз Р. Дослідження системи Gd–Tm–Ge при 870 К. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2011. Вип. 52. С. 3–13.

- [5] Шпирка З., Воротняк В., Павлюк В., Серкіз Р. Кристалічна структура сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2012. Вип. 53. С. 66–71.
- [6] Шпирка З., Герман Н., Павлюк В. Дослідження перерізу $\text{GdGe}_2\text{--LuGe}_2$ при 870 К. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2014. Вип. 55. С. 37–46.
- [7] Кравчук О., Шпирка З., Герман Н., Павлюк В. Дослідження квазібінарного перерізу $\text{SmGe}_2\text{--LuGe}_2$. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2018. Вип. 59. Ч. I. С. 83–89 (<https://doi.org/10.30970/vch.5901.083>).
- [8] Shpyrka Z., Kluziak K., Rożdżyńska-Kiełbik B., Stetskiv A., Pavlyuk V. The isothermal section of the phase diagram of Sm–Dy–Ge ternary system at 873 K. J. Phase Equilib. Diff. 2018. Vol. 39. Issue 6. P. 750–765 (<https://doi.org/10.1007/s11669-018-0665-9>).
- [9] Шпирка З., Чех Ю., Юзів О., Герман Н., Серкіз Р., Павлюк В. Рентгеноструктурне дослідження сплавів на перерізах $\text{RGe}_2\text{--LuGe}_2$ (R--Pr, Nd) та $\text{SmGe}_2\text{--R'Ge}_2$ ($\text{R'--Gd, Tb, Ho, Er, Tm}$). Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2019. Вип. 60. С. 64–72 (<https://doi.org/10.30970/vch.6001.064>).
- [10] Shpyrka Z., Staskevych Z., Horyn A., Pavlyuk V. Phase equilibrium diagram of the Y–Dy–Ge system at 870 K. J. Phys. Chem. Solid St. 2025. Vol. P.166–173 (<https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.166-173>).

АЗИРИДИНІЄВІ ХЛОРИДНО-БРОМІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ЯК МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧКОК

Крейман Д. С.¹, Шова С.², Кучерів О. І.¹, Гуральський І. О.¹

1 Київський національний університет імені Тараса Шевченка

2 Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні», Румунія, м. Яси

DremDanya@knu.ua

За останнє десятиліття галогенідні перовськіти на основі свинцю складу APbX_3 (А = органічний або неорганічний катіон, Х = галогенід-аніон) і матеріали з подібною структурою привернули увагу через їхнє потенційне застосування для створення фотоелектричних пристроїв, таких як сонячні елементи та світлодіоди. Метою цієї роботи було синтезувати гібридні змішаногалогенідні перовськіти на основі азиридинієвого катіону, встановити закономірності складу утворених перовськітів в залежності від синтетичних умов, дослідити вплив складу перовськітів на їхню оптичну ширину забороненої зони, отримати квантові точки змішаногалогенідних перовськітів.

Монокристали сполук складу $(\text{AzrH})\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ було досліджено методом монокристалльної дифракції, встановлено їхні кристалічні структури та вплив співвідношення галогенів на дані структури. Також було з'ясовано, що бром має преференцію входження в кристалічну ґратку в порівнянні з хлором. Дані результати показують можливість отримання ряду перовськітних оптоелектронних матеріалів з керованою шириною забороненої зони в діапазоні від 2.33 до 2.99 еВ.

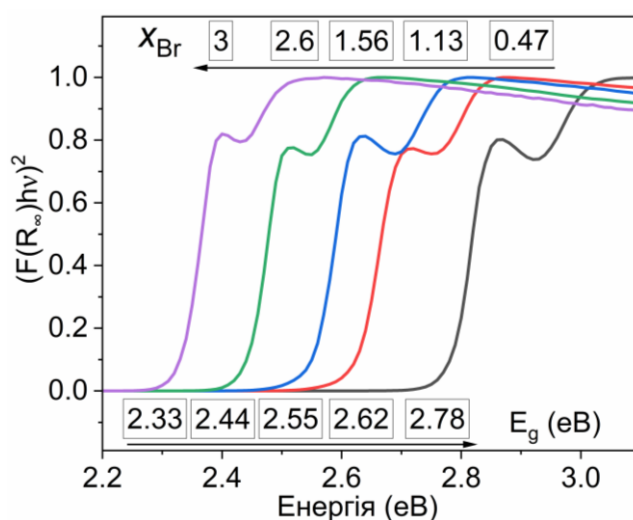


Рис. 1. Значення оптичної ширини забороненої зони в залежності від вмісту броду в змішаному перовськіті.

[1] Petrosova, H. R.; Kucheriv, O. I.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Aziridinium Cation Templating 3D Lead Halide Hybrid Perovskites. *Chem. Commun.*, 2022, 58, 5745–5748.

[2] Kucheriv, O. I.; Haleliuk, D. A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Fine-tuning of Optical Band Gap in Mixed Halide Aziridinium Lead Perovskites. *Dalton Trans.*, 2025, 54, 1618–1624.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ КАЛІЙ ФОСФАТНО-МОЛІБДАТНИХ СТЕКОЛ У ПРИСУТНОСТІ GeO_2

Пашинський Є. В., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

yegorpushynsky@gmail.com

Сучасні ізотропні матеріали на основі фосфатних стекол знайшли широке застосування як моделюючі покриття для світлодіодів [1]. Висока розчинююча здатність щодо оксидів рідкісноземельних елементів роблять такі аморфні матеріали перспективними для створення покриттів, здатних конвертувати ультрафіолетове випромінювання в видимий діапазон для підвищення ефективності сонячних панелей [2]. У таких багатокомпонентних системах визначальну роль відіграє P_2O_5 як склотвірний агент, високий вміст якого хоч і сприяє склоутворенню, однак, збільшує гідрофільність одержаної системи. Серед модифікаторів, які знижують ємність щодо вологи і при цьому визначати функціональні властивості є оксид германію(IV).

Серед факторів, що визначають властивості таких стекол є зміна структурної організації завдяки включенню груп GeO_4^{4-} з формуванням зв'язків P-O-Ge та утворенні нових структурних одиниць у склі. Також GeO_2 відомий своєю здатністю покращувати прозорість скла, особливо в області інфрачервоного спектра. Це може зробити фосфатні скла більш придатними для оптичних і лазерних застосувань. Введення оксиду германію(IV) в матрицю фосфатних стекол може підвищити стійкість до механічних пошкоджень одержаних матеріалів.

В роботі застосовується метод швидкого охолодження скла, склад якого виражається формулою $(45-0.5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-(45-0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x=0-30,0$) використовуючи як вихідні речовини натрій дигідрофосфат, молібден(VI) оксид та германій(IV) оксид. Шихта поміщалась у платиновий тигель, нагрівалась до 1000°C в шахтній печі та витримувалась при цій температурі від 1 до 4 год. Далі отриманий розплав швидко виливали на мідний лист. Склад отриманого скла наведено у Табл.1.

Табл. 1. Склад скла $(45-0,5x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3-10,0\text{GeO}_2-(45-0,5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0-30,0$), отриманого при 1000°C та розраховані значення E_g

№ зразка	Склад скла, % мол.				Співвідношення		E_g , eV
	P_2O_5	Na_2O	MoO_3	GeO_2	Na/Mo	Mo/Ge	
1	45,0	45,0	0,0	10,0	-	0,00	3,53
2	42,5	42,5	5,0	10,0	8,50	0,50	3,51
3	40,0	40,0	10,0	10,0	4,00	1,00	3,49
4	37,5	37,5	15,0	10,0	2,50	1,50	3,47
5	35,0	35,0	20,0	10,0	1,75	2,00	3,46
6	32,5	32,5	25,0	10,0	1,30	2,50	3,44
7	30,0	30,0	30,0	10,0	1,00	3,00	3,42

Вміст GeO_2 для досліджених стекол не перевищує 10% мол, оскільки саме ця концентрація є максимальною для співвідношення $\text{Na/P} = 1,0$ (табл.1), а характер взаємодії у аморфній системі вивчали ІЧ спектроскопією. Так, для усіх досліджених стекол в області $520\text{--}545\text{ см}^{-1}$ спостерігається уширена смуга, що відповідає деформаційним коливанням $\delta(\text{PO}_4^{3-})$. Смуга низької інтенсивності при $735\text{--}770\text{ см}^{-1}$ належить до коливань $\nu_s(\text{P-O-P})$ та $\nu_s(\text{P-O-Mo})$.

Ширина забороненої зони для скла оцінена на основі спектрів дифузного відбивання, які перераховано в спектри поглинання згідно перетворення Кубелки-Мунка. Встановлено, що збільшення вмісту MoO_3 від 5 до 30% мол відповідає за зниження ширини забороненої зони від 3,53 до 3,42 еВ (Табл.1).

На основі встановлених закономірностей одержання фосфатно-молібдатного скла, що модифіковано оксидом германію(IV) $(45\text{--}0.5x)\text{P}_2\text{O}_5\text{--}x\text{MoO}_3\text{--}10,0\text{GeO}_2\text{--}(45\text{--}0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0\text{--}30,0$) показано, що збільшення концентрації MoO_3 від 20 до 30% мол призводить до збільшення густини отриманого скла від 2,51 до 2,58 г/см³, збільшення гігроскопічності отриманих аморфних матеріалів та зниження розчинності щодо Eu_2O_3 при ізотермічній витримці 1000 °С. Показано, що розчинність у розплавах щодо оксиду германію збільшується за рахунок збільшення вмісту MoO_3 .

Серед спектральних особливостей отриманого люмінесцентного скла варто відмітити такі особливості: 1) в області 550 – 650 нм демонструє високоінтенсивні смуги електронних переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (595 нм) та $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 нм), які характеризуються значною асиметрією в будові; б) відсутність штарківського розщеплення відповідних електронних переходів у діапазоні 550–750 нм підтверджує аморфну природу фосфатно-германатних систем $(45\text{--}0.5x)\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10,0\text{GeO}_2\text{--}10,0\text{MoO}_3\text{--}(45\text{--}0.5x)\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 0,0\text{--}30,0$). Максимум випромінювання отриманого скла лежить в області 615 нм, що вказує на перспективу застосування отриманих стекол у складі червоних люмінофорів.

[1] Zhang J., Ming C., Song F. Spectrum conversion by luminescent glass for improving efficiency of solar cells //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – Т. 606. – С. 122217.

[2] Deubener J. et al. Glasses for solar energy conversion systems //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29. – №. 7. – С. 1203-1210.

ТРИВИМІРНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЄВОГО КАТІОНУ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Петросова Г. Р.¹, Кучерів О. І.¹, Фрицький І. О.¹, Шова С.², Гуральський І. О.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

²Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania

anna.petrosova@knu.ua

Впродовж останнього десятиліття тематика дослідження гібридних перовськітів стрімко розвивається. Передусім це пов'язано з їхніми напівпровідниковими властивостями, що відкривають широкий спектр можливих застосувань даних сполук, зокрема у фотовольтаїці, для створення фотодетекторів, світловипромінювальних діодів тощо. Актуальною залишається розробка саме «класичних» тривимірних перовськітів, а такі сполуки можуть бути утворені лише шляхом інкапсуляції до неорганічного каркасу маленького за розміром органічного катіону.

Класичні гібридні перовськіти мають загальну формулу ABX_3 (де А – це органічний катіон, В – двовалентний метал, Х – галоген). В даній роботі у якості катіона А був обраний катіон азиридинію $(AzrH)^+$, який є достатньо малим для формування саме 3D структур; у якості катіона В – йони металів Pb^{2+} Sn^{2+} або їхня суміш; у якості аніона Х – Cl^- , Br^- або I^- . Для одержаних перовськітів було досліджено їхні кристалічні структури, температурнозалежні фазові переходи та оптичні властивості, за якими визначалася ширина забороненої зони для даних сполук.

Також, для найбільш стабільних перовськітів $(AzrH)PbBr_3$ та $(AzrH)PbCl_3$ вдалося отримати тонкі плівки та дослідити їх методами скануючої електронної мікроскопії, фотоелектронної спектроскопії та методом фотолюмінесценції.

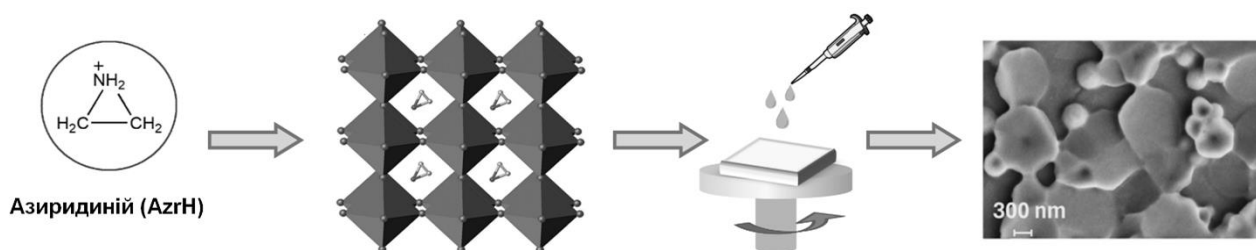


Рис. 1. Схема отримання матеріалів на основі гібридних перовськітів складу $(AzrH)PbX_3$: від монокристалів до багатошарових тонкоплівкових конструкцій

У ході виконання даної роботи було показано, що азиридиній є ефективним темплатом для утворення перовськітів, а сполуки на його основі – перспективними напівпровідниковими матеріалами з оптичною шириною забороненої зони від 1,27 еВ до 3,48 еВ в залежності від складу перовськітів.

[1] Aziridinium cation templating 3D lead halide hybrid perovskites / H. R. Petrosova, O. I. Kucheriv, S. Shova and I. A. Gural'skiy // Chem. Commun. – 2022. – Vol. 58. – P. 5745–5748.

[2] Lead-free 3D hybrid perovskites based on an aziridinium cation / O.I. Kucheriv, V.Y. Sirenko, H.R. Petrosova, V.A. Pavlenko, S. Shova, I.A. Gural'skiy // Inorg. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – P. 6953–6963.

ПЕРСПЕКТИВИ ФОРМУВАННЯ ЛЮМІНОФОРІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ ДЛЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ БІСМУТ(III) ТА ЛУЖНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Попович А. М., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

a.driga072@gmail.com

Подвійні молібдати бісмуту та лужних елементів є перспективними матрицями для формування люмінофорів, що містять йони рідкісноземельних елементів. Такі каркаси є доволі гнучкими для ізо- та гетеровалентного заміщення, що також обумовлено близькістю йонних радіусів бісмуту(III) з однойменними по заряду рідкісноземельними елементами.

В цій роботі досліджено особливості отримання шеєлітів складу $M^I\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ (M^I - Li, Na, K, Cs) в умовах кристалізації з розплаву з отриманням полікристалів та твердофазною взаємодією. (рис.1). Закономірності утворення сполук досліджено в розплавлених системах $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Для встановлення особливостей заміщення проводилися систематичні дослідження процесів кристалізації при різних співвідношеннях Na/Mo, а склад отриманих кристалів досліджувався ІЧ спектроскопією, рентгенофазовим аналізом та рентгеноструктурним аналізом монокристалів.

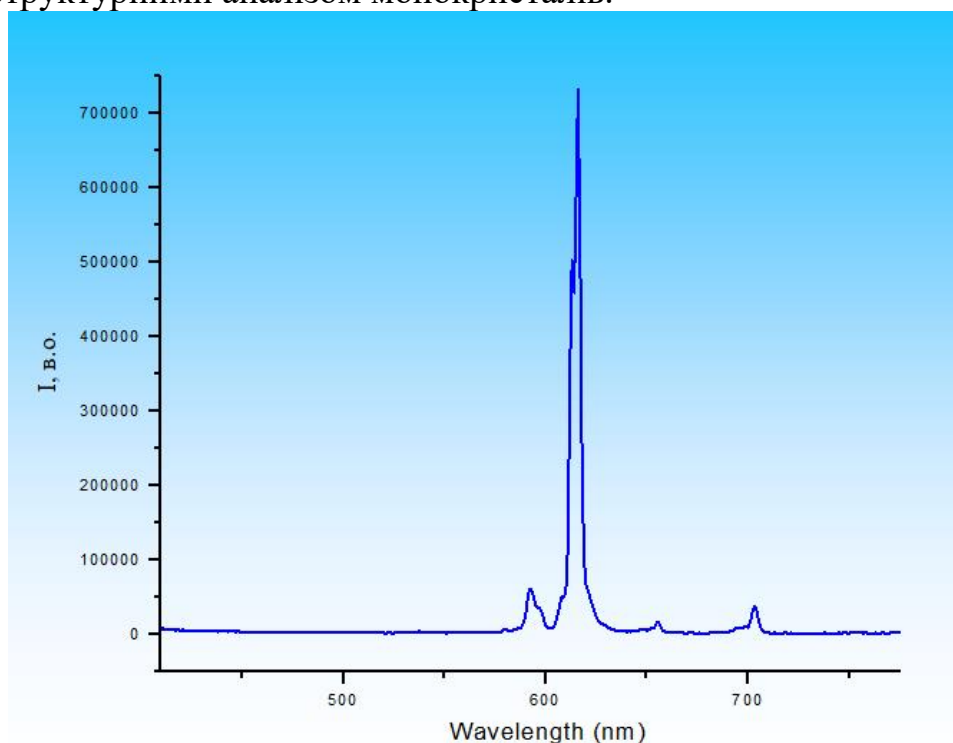


Рис. 1. Спектр люмінесценції $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2\text{:Eu}$

Отриманий ряд сполук демонструє нетривіальні люмінесцентні властивості і нетиповий спосіб входження у кристалічну ґратку шеєліту, що є свідченням домінуванням дефектного механізму заміщення.

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА СКЛАД ТА РОЗМІР НАНОЧАСТОЧОК БІОСУМІСНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ

Прохацька А. В.¹, Наумова Д. Д.²

¹ Сквирського академічного ліцею Сквирської міської ради
Білоцерківського району Київської області;

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
anutaprohatska@gmail.com

Технології імплантації та виготовлення максимально біосумісних імплантів є важливою проблемою для України, як для збереження обороноздатності, так і для післявоєнного відновлення. Основною мінеральною складовою кісткової тканини є фосфати кальцію. На сьогодні відомі такі неорганічні солі у складі кісток: апатит, що має формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, аморфний фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, альфа та бета трикальцій фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1]. Ці сполуки відповідають основній умові відновлення кісткової тканини - біомінералізації – природний процес утворення кісткової тканини шляхом накопичення йонів кальцію та фосфатних груп. Ще однією перевагою використання фосфатів кальцію є їх біосумісність – безперешкодна робота мінералу в організмі.

Найбільш відомими біоактивними фосфатами є апатит, тому на його прикладі в представленій роботі розглядається вплив молекулярної маси спирту на форму, розмір та склад отриманих наночастинок у водно-спиртових розчинах.

В роботі застосовується метод осадження фосфатів кальцію з водно-спиртових розчинів при кімнатній температурі з наступним висушуванням зразків при 200 °С. Контроль складу зразків здійснювали інфрачервоною спектроскопією та рентгенфазовим аналізом, а морфологію наночастинок вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Спирти обиралися з таких міркувань: а) чим більший карбоновий ланцюг, тим гірша розчинність спирту у воді, тому ми обмежилися спиртами до C_5 ; б) природа спирту має впливати на дисперсність та чистоту зразків отриманого апатиту. При цьому мала молекулярна маса досліджених спиртів на відсутність ефекту поверхнево-активних сполук.

Для контролю і перевірки нашої гіпотези дослідження проводилося так: а) На етапі виготовлення розчину кальцій нітрату замість дистильованої води розчин, що містить попередньо розраховану кількість спирту; б) зразком порівняння є апатит, одержаний за методикою з водного розчину; в) контроль вмісту вуглекислого газу здійснюється за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Спирт додавався на етапі виготовлення кальцій нітрату тому, що ця сіль є гарно розчинною як у воді, так і у спиртах (Табл.1).

У всіх інфрачервоних спектрах присутні коливання води та фосфатних груп. Важливо підкреслити, що карбонат має коливання тільки в області спектру 870 см^{-1} та 1500 см^{-1} і ці коливання присутні тільки у зразку, одержаному з води. Таким чином, можна зробити висновок, що для зниження вмісту карбонату варто робити осадження тільки з водно-спиртових розчинів.

Табл. 1. Кількості речовин, що були взяті для виготовлення розчинів та вихід отриманих продуктів

№ досліду	1	2	3	4	5	6
$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O})$, моль	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, моль	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077	0,0077
pH	10	10	10	10	10	10
Використаний спирт	-	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
Об'ємна частка спирту, %	33,3%	33,3 %	33,3 %	33,3 %	33,3 %	33,3 %
Вихід, %	98 %	82 %	92%	98 %	98%	98 %

Встановлено, що чим вища молярна маса моноатомного спирту у реакційній суміші, тим більший розмір отриманих часточок: від 30 нм у розчині метанолу до 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Наночасточки утворюються тільки у випадку спиртів CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, а в решті випадків утворюються мікрочасточки (рис.1).

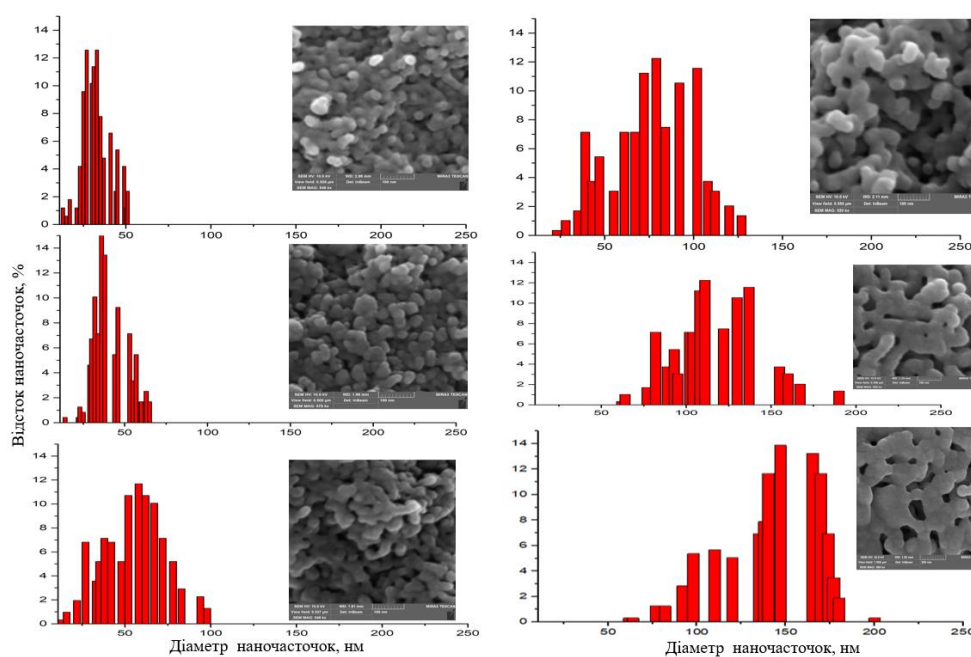


Рис.1. Зображення сканувальної електронної мікроскопії зразків 1-6.

Таким чином, вперше показано вплив присутності моноатомних спиртів на формування біоактивних фосфатів у розчині при співсадженні, а саме: завдяки введенню спирту знижується розчинність вуглекислого газу, що відповідає за домішки у складі апатиту. Встановлені закономірності відкривають нові можливості для контрольованого одержання наночасточок необхідного розміру.

[1] Tolmacheva, N., Bhattacharyya, A., & Noh, I. (2024). Calcium phosphate biomaterials for 3D bioprinting in bone tissue engineering. *Biomimetics*, 9(2), 95.

ВПЛИВ ВМІСТУ ВОЛЬФРАМАТУ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК $K_2Bi_{0,5}Eu_{0,5}PMo_{1-x}W_xO_8$

Радченко А. В., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

read.anna2000@gmail.com

Кристалохімічні характеристики шаруватого каркасу $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$: задовольняють ряд необхідних умов для ефективного введення активатора. Так, координаційне оточення поліедру бісмуту у змішаному каркасі описується координаційним числом 8 і є достатньо характерним для рідкісноземельних елементів (рис.1). Вказана матриця характеризується також високою оптичною однорідністю та добре зарекомендувала себе для розробки червоних люмінофорів з високим квантовим виходом люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$ [1].

У роботі розглядається вплив другої координаційної сфери в оточенні центра світіння $(Bi_{0,5}Eu_{0,5})O_8$ на прикладі люмінофору $K_2BiPMo_{1-x}W_xO_8$. Синтез здійснювали твердофазним спіканням в інтервалі температур 550-700°C для $x=0,1 - 1,0$. Отримані тверді розчини досліджені ІЧ та люмінесцентною спектроскопією, рентгенофазовим аналізом та КР спектроскопією.

Спектри збудження фотолюмінесценції отриманих твердих розчинів реєструвались для смуг випромінювання переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{люм}} = 595$ та 615,5 нм, відповідно). Спектри збудження фотолюмінесценції містять набір смуг, які відповідають внутрішнім $f-f$ переходам в іонах Eu^{3+} , причому найбільш інтенсивні смуги пов'язані із переходами $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, та $^7F_{0-2} \rightarrow ^5D_1$.

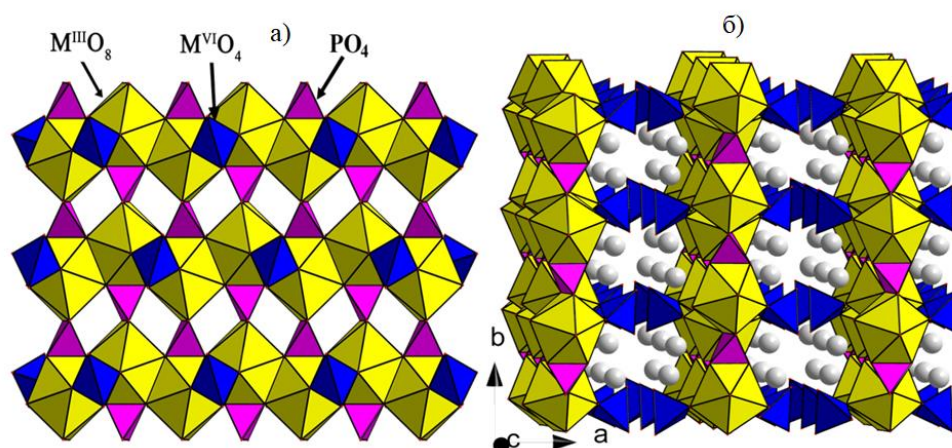


Рис.1. Кристалічний каркас $K_2Bi_{0,5}Eu_{0,5}PMo_{1-x}W_xO_8$

Показано, що колір люмінофорів на основі твердих розчинів $K_2Bi_{0,5}Eu_{0,5}PMo_{1-x}W_xO_8$ може бути контрольовано змінений співвідношенням Mo/W , що впливає не тільки на розподіл інтегральної інтенсивності люмінесценції, але й кольору утворених люмінофорів.

[1] Grigorjevaite, J., & Katelnikovas, A. (2016). ACS applied materials & interfaces, 8(46), 31772-31782.

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЙАЛЮМОСИЛКАТНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БРОНЕЗАХИСТУ

Рябінін С. О., Захаров А. В., Майстат М. С., Лігезін С. Л.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

riabinin_svyatoslav@hotmail.com

У виробництві склокристалічних матеріалів для бронезахисту критично важливою є не лише оптимізація термічних режимів, але й правильний вибір модифікуючих компонентів [1-4]. Додавання оксидів і фторидів (Na_2O , K_2O , B_2O_3 , CaO , ZnO , MgO , LiF та ін.) впливає на температуру плавлення, в'язкість скломатриці, прозорість, щільність та загальну структуру матеріалу. Ці параметри визначають енерговитрати виробництва, якість кінцевої продукції та її експлуатаційні характеристики, такі як ударостійкість і тривалість служби.

У даному дослідженні розглядається вплив модифікуючих компонентів на технологічні характеристики літійалюмосилкатних склокристалічних матеріалів, призначених для виробництва бронезахисних виробів. Одним із ключових завдань є розробка оптимальних складів, що дозволяють досягти високої частки β -сподумену шляхом вдосконалення складу основної матриці, сформованої на основі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Додавання модифікуючих компонентів, таких як суміші оксидів (Na_2O , K_2O) і B_2O_3 , а також лужноземельних оксидів (CaO , ZnO , MgO) та фторидів (LiF , CaF_2), має кілька важливих аспектів:

- Додавання Na_2O та K_2O відіграє роль флюсів, які знижують температуру плавлення скломатриці. Це дозволяє зменшити енерговитрати під час виробництва, знижуючи виробничу собівартість. Фториди (наприклад, LiF і CaF_2) сприяють подальшому зниженню температури термообробки, що робить процес більш економічним;

- B_2O_3 відіграє ключову роль у зниженні в'язкості розплаву, що сприяє рівномірному розподілу кристалічної фази. Завдяки оптимізації в'язкості розплаву досягається утворення однорідної тонкодисперсної структури з високим вмістом β -сподумену. Це, своєю чергою, покращує механічні характеристики матеріалу, забезпечує ефективне поглинання ударної енергії і знижує ризик поширення тріщин;

- Додавання B_2O_3 також сприяє зниженню показника заломлення, що забезпечує підвищену прозорість склокристалічних матеріалів. Це може бути корисним для застосувань у випадках, коли важлива оптична характеристика, наприклад, при створенні захисних екранів з оптичними вимогами;

- Оптимізація складу з використанням модифікуючих компонентів дозволяє знизити густину матеріалу до $2400-2420 \text{ кг/м}^3$. Зменшення густини сприяє виробництву легких бронезахисних виробів, що є вирішальним фактором для мобільності і ефективності систем захисту;

- Введення лужноземельних оксидів (CaO, ZnO, MgO) сприяє утворенню стабільної кристалічної матриці, що забезпечує вищу міцність при стисканні, розтязі та вигині. Така оптимізація призводить до підвищення ударостійкості та зниження крихкості матеріалу, що критично важливо для бронезахисних систем.

Результати досліджень показали, що отриманні матеріали мають нижчу густину (2400–2420 кг/м³) та високі механічні показники: твердість 8.4–8.8 ГПа, модуль пружності 318–324 ГПа і коефіцієнт тріщиностійкості 8.0–8.4 МПа·м^{0.5}, що забезпечує ефективний опір локальним деформаціям і рівномірний розподіл ударної енергії – критично важливі параметри для мобільних бронезахисних систем.

Завдяки оптимізації технологічного процесу (зниження температур плавлення, корекція в'язкості розплаву) зменшуються енергозатрати і собівартість продукції.

Отже, впровадження модифікуючих компонентів у складі літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів дозволяє:

- Знизити температуру плавлення і, відповідно, енергозатрати;
- Оптимізувати в'язкість розплаву для утворення однорідної тонкодисперсної структури;
- Покращити оптичні властивості завдяки зниженню показника заломлення;
- Знизити густину, що сприяє виробництву легких захисних виробів;
- Підвищити механічну міцність, ударостійкість і тріщиностійкість завдяки стабілізації кристалічної матриці.

Ці покращення є ключовими для досягнення економічності виробництва і високої експлуатаційної ефективності бронезахисних матеріалів, що відповідають сучасним вимогам оборонних технологій.

[1] LaSalvia, J. C., Kirihara, S., Widjaja, S. (Eds.). (2014). *Advances in Ceramic Armor IX: A Collection of Papers Presented at the 37th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, January 27-February 1, 2013, Daytona Beach, Florida. John Wiley & Sons, Incorporated.

[2] Cannillo, V., Lusvardi, L., Manfredini, T., Montorsi, M., Siligardi, C., Sola, A. (2007). Glass–ceramic functionally graded materials produced with different methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1293-1298.

[3] Savvova, O. V., Babich, O. V., Voronov, G. K., Ryabinin, S. O. (2017). High-strength spodumene glass-ceramic materials. *Strength of materials*, 49, 479-486.

[4] Savvova, O. V., Bragina, L. L., Petrov, D. V., Topchii, V. L., Ryabinin, S. A. (2018). Technological aspects of the production of optically transparent glass ceramic materials based on lithium-silicate glasses. *Glass and Ceramics*, 75, 127-132.

ВПЛИВ ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТО-БОРАТНОГО СКЛА

Саєнко Л. Д., Терєбіленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

saenkolilia25@gmail.com

Для підвищення ефективності сонячних панелей використовують покриттів, в основі яких використовують і змішані стекла як аморфної основи та часточок люмінофорів як конверторів ультрафіолетового світла до видимого діапазону. Таким чином вдається підвищити ККД полікристалічних кремнієвих сонячних панелей на 2- 4 %. Серед ефективних систем – конверторів УФ світла у видиме світло визначальну роль прийнято віддавати власне часточкам люмінофору, при цьому очевидним є зниження ефективності конвертування світла отриманого покриття у зв'язку з «розбавленням» активного компоненту в аморфній матриці. В представленій роботі розглядається можливість виготовлення скла, склад який модифіковано оксидом молібдену як можливого сенсibilізатора люмінесценції для йонів європію(III).

Скло $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)M^I_2O$ ($x = 20,0-60,0$) (M^I – Na, K) отримували методом плавлення високотемпературного розплаву з наступним швидким його охолодженням на мідному листі для загартування.

Табл.1. Склад скла $(45-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(45-0.5x)Na_2O$ ($x = 20,0-60,0$), отриманого при $1000^{\circ}C$

Склад скла, % мол.				Співвідношення	
P_2O_5	Na_2O	B_2O_3	MoO_3	Na/B	B/Mo
35,00	35,00	20,00	10,00	1,75	2,00
30,00	30,00	30,00	10,00	1,00	3,00
27,50	27,50	35,00	10,00	0,79	3,50
25,00	25,00	40,00	10,00	0,63	4,00
22,50	22,50	45,00	10,00	0,50	4,50
20,00	20,00	50,00	10,00	0,40	5,00
17,50	17,50	55,00	10,00	0,32	5,50
15,00	15,00	60,00	10,00	0,25	6,00

Про вплив оксиду молібдену на будову скла $(44,5-0.5x)P_2O_5-xB_2O_3-10,0MoO_3-(44,5-0.5x)Na_2O$ вказує значення густини отриманих стекл та розчинність оксиду європію(III), що відповідає за формування додаткових ланцюгів у склі завдяки більшій координаційній ємності боратних тетраєдрів у порівнянні з фосфатними стеклами і деполімеризуючій ролі молібдатної компоненти.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗАМІЩЕННЯ МОЛІБДАТУ НА ВАНАДАТУ ДЛЯ ДИЗАЙНУ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ РОЗКЛАДУ ВОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ СПОЛУК БІСМУТУ(III)

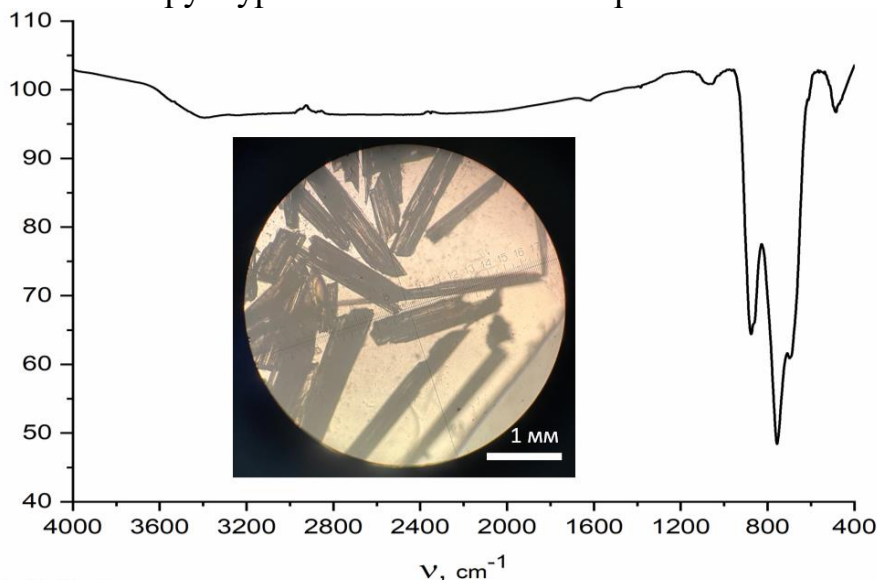
Сороченко М. Д., Тереміленко К. В., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

sorochenkomatvii@gmail.com

Розробка новітніх екологічних та дешевих фотокаталізаторів для розкладу води, які характеризуються шириною забороненої зони 1.4–3.2 еВ є вкрай актуальним напрямком досліджень. Особливий інтерес викликають заміщені похідні бісмут ванадату [1]. BiVO_4 має ширину забороненої зони $\approx 2,4$ еВ, що є оптимальним для фотокаталітичного розкладу води при роботі каталітичних систем в умовах опромінення у видимому діапазоні світла. Основним недоліком таких систем є зниження каталітичної активності з часом, що пояснюють накопиченням дефектів у високодисперсному матеріалі.

В цій роботі досліджено особливості отримання оксидних сполук бісмуту(III) в умовах кристалізації з розплаву з отриманням полікристалів (рис.1). Закономірності утворення сполук досліджено в розплавлених системах $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Для встановлення особливостей заміщення проводилися систематичні дослідження процесів кристалізації при різних Mo/V , а склад отриманих кристалів досліджувався ІЧ спектроскопією, рентгенофазовим аналізом та рентгеноструктурними аналізом монокристалів.



Вперше встановлено факт формування твердих розчинів у системі $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3\text{:Mo}$, а також визначено особливості формування твердих розчинів у системи $\text{BiVO}_4\text{ – Bi}_{2/3}\text{MoO}_4$. Одержані сполуки мають значний потенціал застосування як новітні фотокаталітичні системи розкладу води.

[1] Chen, S. H., Jiang, Y. S., & Lin, H. Y. (2020). Easy synthesis of BiVO_4 for photocatalytic overall water splitting. *ACS omega*, 5(15), 8927-8933.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1250 °C

Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Самелюк А. В., Оліфан О. І.

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

yvy4all@gmail.com

Розвиток техніки потребує новітніх керамічних матеріалів з покращеними властивостями. З цієї точки зору керамічні матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами РЗЕ, є перспективними для сучасного матеріалознавства. При легуванні діоксидів цирконію та гафнію оксидами РЗЕ утворюються тверді розчини заміщення з флюоритоподібною структурою, а також впорядкована фаза зі структурою типу пірохлору, що характеризуються підвищеними міцністю та тріщиностійкістю, високою корозійною стійкістю та температурами плавлення тощо. Матеріали на основі даних систем успішно використовуються в якості твердих електролітів із температурно-залежною іонно-кисневою провідністю, які застосовуються в твердооксидних паливних елементах (ТОПЕ, SOFC) [1] або датчиках концентрації кисню (λ -сенсорах) [2]. Цирконати та гафнати лантанодів з упорядкованою структурою типу пірохлору $\text{Pu-Ln}_2\text{Zr(Hf)}_2\text{O}_7$ є перспективними для використання в якості ТБП [3], оскільки нижча ніж в 8YSZ теплопровідність в цілому підвищує ефективність двигунів. А спроможність до формування безперервних рядів твердих розчинів та сполук змінного складу потенційно збільшує термін служби теплових машин, зокрема, завдяки зможі варіювати хімічний склад у точках контакту і поверхні ТБП з метою отримання міцного та водночас адгезивного покриття [4]. Зважаючи на інші унікальні властивості, також існує зацікавленість для їх використання в якості напівпровідників [5], оптично-прозорої кераміки [6], каталізаторів [7], для іммобілізації радіоактивних відходів [8] тощо.

Для розробки вищезазначених матеріалів існує необхідність вивчення фазових діаграм стану потрійних систем на основі діоксидів цирконію і гафнію з оксидами лантанодів. В представлений роботі вперше було досліджено фазові рівноваги в трикомпонентній системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при температурі 1250 °C та побудовано відповідний ізотермічний переріз.

Дослідження проводили з використанням рентгенофазового аналізу та мікроструктурних досліджень. Одержані результати засвідчують відсутність утворення в дослідженій системі при використаних технологічних режимах нових фаз. Встановлено, що за температури 1250 °C на повітрі в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ утворюються тверді розчини на основі гексагональної структури $\text{A-La}_2\text{O}_3$, моноклінної М-модифікації HfO_2 , тетрагональної Т-модифікації ZrO_2 , кубічної структури типу флюориту F-ZrO_2 , а також неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої кубічної фази зі структурою типу пірохлору $\text{Pu-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Pu-La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$).

Параметр a елементарних комірок в неперервному ряді твердих розчинів із кубічною структурою типу пірохлору вздовж бісектриси кута ZrO_2 зростає з 1,0762 нм для гетерогенного складу $\text{Py}+\text{A}$ (50 % $x\text{HfO}_2$ –50 % $x\text{La}_2\text{O}_3$) до 1,0765 нм для граничного складу твердого розчину Py , продовжує до 1,0769 нм для двофазного складу $\text{Py}+\text{M}$ (40 % $x\text{ZrO}_2$ –30 % $x\text{HfO}_2$ –30 % $x\text{La}_2\text{O}_3$), до 1,0774 нм для трифазного складу $\text{Py}+\text{T}+\text{M}$ (65 % $x\text{ZrO}_2$ –17,5 % $x\text{HfO}_2$ –17,5 % $x\text{La}_2\text{O}_3$) та зрештою до 1,0791 нм для двофазного складу $\text{Py}+\text{M}$ (95 % $x\text{ZrO}_2$ –2,5 % $x\text{HfO}_2$ –2,5 % $x\text{La}_2\text{O}_3$). Параметр a елементарних комірок твердих розчинів з кубічною структурою типу пірохлору на промені ZrO_2 (85 % $x\text{HfO}_2$ –15 % $x\text{La}_2\text{O}_3$) зростає з 1,0758 нм для двофазного складу $\text{Py}+\text{M}$ (85 % $x\text{HfO}_2$ –15 % $x\text{La}_2\text{O}_3$) до 1,0780 нм для трифазного складу $\text{Py}+\text{T}+\text{M}$ (75 % $x\text{ZrO}_2$ –21 % $x\text{HfO}_2$ –4 % $x\text{La}_2\text{O}_3$).

Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи ZrO_2 – HfO_2 – La_2O_3 при температурі 1250 °C характеризується утворенням однієї трифазної ($\text{Py}+\text{T}+\text{M}$) і чотирьох двофазних областей ($\text{A}+\text{Py}$, $\text{Py}+\text{T}$, $\text{T}+\text{M}$, $\text{Py}+\text{M}$).

- [1] Kendall, K. (2005). Progress in solid oxide fuel cell materials. Int. Mater. Rev., 50(5), 257–264. DOI:10.1179/174328005X41131
- [2] Halley, S., Ramaiyan, K.P., Tsui, L., Garzon, F. (2022). A review of zirconia oxygen, NO_x , and mixed potential gas sensors – History and current trends. Sens. Actuators B: Chem., 370, 132363. DOI:10.1016/j.snb.2022.132363
- [3] Zhang, J., Guo, X., Jung, Y. G., Li, L., Knapp, J. (2017). Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review. Surf. Coat. Tech., 323, 18–29. DOI:10.1016/j.surfcoat.2016.10.019
- [4] Lakiza, S.M., Hrechanyuk, M.I., Red'ko, V.P., Ruban, O.K., Tyshchenko, J.S., Makudera, A.O., Dudnik, O.V. (2021). The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings. Powder Metall. Met. Ceram., 60 (1–2), 78–89. DOI:10.1007/s11106-021-00217-1
- [5] Chun, J., Reuvekamp, P.G., Chen, D., Lin, C., Kremer, R.K. (2015). Promising high- k dielectric permittivity of pyrochlore-type crystals of $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. J. Mater. Chem. C, 3(3), 491–494. DOI:10.1039/c4tc02416h
- [6] Wang, Z., Zhou, G., Jiang, D., Wang, S. (2018). Recent development of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ system transparent ceramics. J. Adv. Ceram., 7(4), 289–306. DOI:10.1007/s40145-018-0287-z
- [7] Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Photo-catalytic degradation of erythrosine and eriochrome black T dyes using $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanostructures prepared by a modified Pechini approach. Sep. Purif. Technol., 179, 77–85. DOI:10.1016/j.seppur.2017.01.037
- [8] Sun, J., Zhou, J., Hu, Z., Chan, T.S., Liu, R., Yu, H., Zhang, L., Wang, J.Q. (2022). Controllable sites and high-capacity immobilization of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. J. Synchrotron Radiat., 29, 37–44. DOI:10.1107/S1600577521012558

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

OPTIMIZATION OF FRACTIONATION OF HUMIC SUBSTANCES IN SOIL EXTRACTS AND PHYSICOCHEMICAL STUDY OF THE OBTAINED FRACTIONS

Litvinov M. O.¹, Popirny M. A.², Kriklya (Kamneva) N. N.^{1,2}, Reshetnyak E. A.¹

¹ V. N. Karazin Kharkiv National University

² National Scientific Center «Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky», Kharkiv, Ukraine

litvinov2025xb13@student.karazin.ua

The novel understanding consider heterogenic coherent complexity of soil humic acids (HAs) as supramolecular aggregates composed from the light mass and relatively small sized molecules self-associated by hydrophobic forces and H-bonds, that can self-assemble into large micellar-like aggregates with fractal structure [1]. Humic aggregates latest time describing as aromatic hydrophobic inner core stabilized by outer layers of amphiphilic and polar molecules that impart a hydrogel-like structure (hydrophilic can play a role of hydrotrops of the aromatic structures, and under high concentration form physical hydrogel) [1]. Aggregates contain hydrophilic and hydrophobic parts contiguous to or contained in each other where hydrophilic domains may more hydrated and in contact with the external solution. Physicochemical characterization of large sized and high-molecular weight heterogeneous soil HAs need certain optimal and efficient non-invasive fractionation procedure to obtain relative small-sizes and low-weight homogeneous fraction that direct relate to humic neo-formation at molecular and nano-level that crucial in monitoring and predicting degree and intensity of humification and quality of organic matter in agricultural soils [1, 2]. Fractionation methods as size-exclusion chromatography (SEC) use to reduce the heterogeneity of soil HA [1, 2]. However, there are potential problems in the application of SEC for efficient molecular fractionation of HA: elution profile pattern is affected by ionic interaction and specific adsorption to the stationary phase of the column, which depends by aromatic structures and functional group with the presence of low-weight artifacts, fulvats and salts formed under extraction procedure. [2]. The main purpose of our work was to demonstrate and propose a sequential procedure of SEC to more efficient and optimal size fractionation of HA of soil extracts and physicochemical study of the obtained fractions.

Hydrophobic absorption would prevent the separation of HA that have high proportion of aromatic structures and the soil HAs have a significantly higher concentration of aromatic structures compare to aquatic natural organic matter [2]. To optimization, we propose use HAs from soil of different genesis with low content of total organic carbon. Our SEC include sequential separation at first use gel Sephadex G-25 and distilled water as eluent that allow separate and concentrate of large sizes high-molecular weight heterogeneous HA from fulvat, salts and change solvent from alkali soil extracts to distilled water (that allow use water as optimal eluent in second itself fractionation). The next use gel G-150 and distilled water as eluent to separate relative small size and low-weight more distinct and homogeneous humic fractions.

On fig 1 (A) showed profiles at G-150 after separation at G-25 isolated preparations of HAs from soils that represented by efficient separated high-molecular (from 100 kDa and higher molecular mass range), middle (at 80 to 20 kDa) and low-molecular weight (at 20 to 10 and lower) fractions detected at 280 nm that correspond to absorption of aromatic structures with phenol and carboxyl groups. Fig 1 (B) reflect distinct non-overlapped peaks of nanoparticles (36,1 nm) and sub-microparticles (211,4 nm) populations with highest intensity of nanoparticles (92,1 %) of humic middle-molecular weight fraction of podzol chernozem.

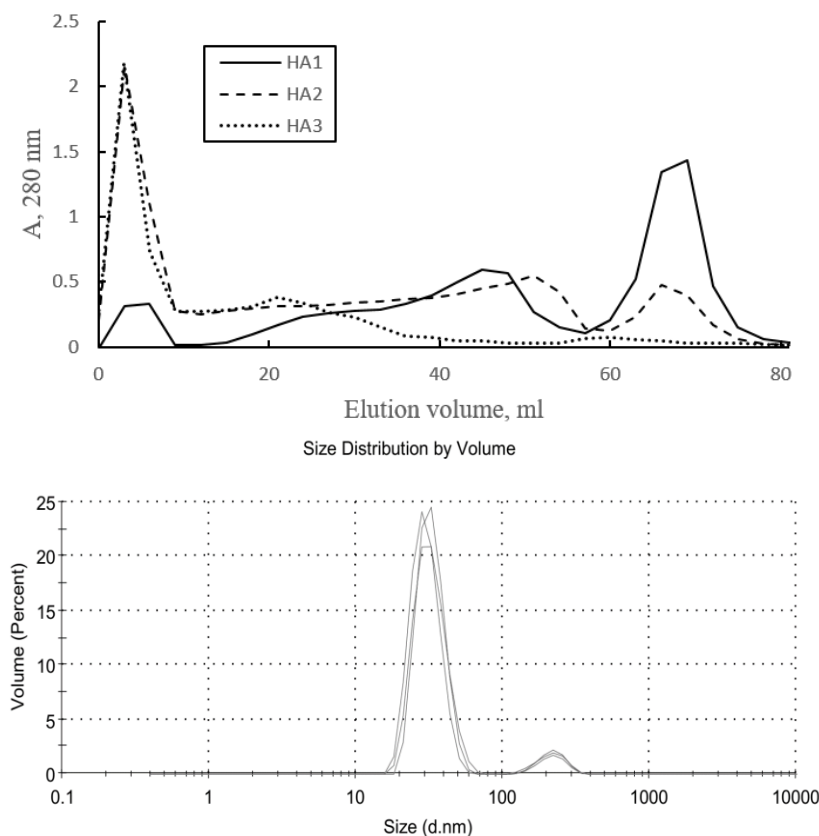


Fig 1. Chromatograph profiles after separation at G-25 isolated HA from podzol chernozem (HA1), forest (HA2), dark-chestnut (HA3) soils (A). Particle size distribution by volume of middle-molecular weight fraction of HA of podzol chernozem (B)

Different ratio of volume of obtained fractions and their absorption is due to various degree and direction of soil humification, - the highest concentration of middle and low-weight molecular fraction with nanoparticles populations attributed to HA of podzol chernozem with highest degree of humification and content of total carbon.

- [1] Angelico R. and at all. Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation-Is There Time for a New Paradigm? *Appl. Sci.* 2023, 13, 2236.
 [2] Daichi Asakawa, Yasuo Iimura, Takuro Kiyota, Yukiko Yanagi, Nobuhide Fujitake. Molecular size fractionation of soil humic acids using preparative high performance size-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 6448–6453.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ, ЦИНКУ ТА НІКЕЛЮ В ФАРМАЦЕВТИЧНИХ СУБСТАНЦІЯХ

Басараб І. О., Юрченко О. І.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків

iliabasarab@gmail.com

Для визначення елементарних домішок в фармацевтичних препаратах використовують спектрофотометрію, атомно-абсорбційну спектрометрію, атомно-емісійну спектрометрію з індуктивно-зв'язаною плазмою та інші методи. При цьому, в аналізі цих об'єктів рекомендується використовувати зелену хімію, тобто не використовувати токсичні органічні реагенти.

Нами вивчено вплив поверхнево-активної речовини Тритон Х-100 на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні міді, цинку та нікелю. Показано, що максимальна величина аналітичного сигналу при визначенні аналітів досягається при використанні Тритон Х-100 з масовою часткою 4%. Чутливість атомно-абсорбційного визначення міді підвищується в 1.26 рази, цинку – в 1.16 рази, нікелю – в 1.41 рази. Поверхнево-активна речовина зменшила поверхневий натяг та густину аналізованого розчину, а також збільшила його дисперсність. Пробопідготовку фармацевтичних субстанцій проведено з використанням ультразвуку. Найбільш повне вилучення аналітів досягнуто при обробці зразків ультразвуком протягом 20 хв, при цьому отримано гомогенні розчини.

Атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно-зв'язаною плазмою методами визначено вміст аналітів в багатокomпонентних зразках, проведена перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення аналітів методом “введено-знайдено”. Встановлено, що систематична похибка є незначною і не впливає на результати аналізу. Атомно-абсорбційним методом визначено межу виявлення міді, цинку, та нікелю. Встановлено, що вони нижче літературних даних.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ У ГРУДНОМУ МОЛОЦІ ЖІНОК

Васильєва В. М.

Донбаська національна академія будівництва і архітектури
(м. Івано-Франківськ)

v.m.mikheenko@donnaba.edu.ua

До складу материнського молока входять більше сотні корисних компонентів, серед яких: корисні жири - 4 %; вуглеводи - 7%; білки - 1 %; мікроелементи. У грудному молоці міститься безліч вітамінів, мінералів та інших корисних елементів. Окрім корисних мікро- та макроелементів грудному молоці можуть також бути присутніми важкі метали, такі як Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Sn, Hg та ін.

У грудному молоці людини елемент Cd був виявлений в невеликих концентраціях, але цей вміст підвищувався, якщо мама або батько палили, або кадмій впливав на них при професійній діяльності. Тютюновий дим – це одне з основних джерел постачання Cd в організм людини. Після вдихання кадмієвого пилу або аерозолі кадмію він швидко та повно адсорбується легенями. У м'яких тканинах Cd міститься як сполука з білком металотіонеїном [1], який утворюється в печінці. Токсичність такої сполуки нижче, ніж вільного кадмію. Протягом життя спостерігається акумуляція Cd в тканинах – головним чином у нирках та печінці.

Аналіз літературних джерел показав, що концентрація Cd в грудному молоці перші два місяці післяродового періоду була вищою у матерів, які не приймали залізо чи вітаміни. В дослідженні, яке вивчало молоко 57 жінок, концентрація Cd в молоці корелювала з концентрацією кадмію в сечі матері. Одна група дослідників припустила, що концентрація 5 мкг/л або вище має розглядатися як індикатор підвищеного рівня кадмію (нормальний вміст менше 1 мкг/л). Дослідження в групі 170 жінок в Китаї на другому місяці лактації не виявило зв'язок між концентрацією Cd в молоці та вагою немовлят, гестаційним віком чи статтю. У новонароджених дівчат концентрація Cd в молоці мам негативно корелювала з окружністю голови та вагою при народженні [2].

Автори дослідження [3] запропонували спосіб визначення Cu, Pb Cd у грудному молоці методом інверсійної вольтамперометрії. З літературних джерел відомо, що для визначення Cd у молоці методом ЕТААС в якості модифікатора матриці використовується паладій з нітратом амонію. Границя визначення Cd при цьому складала 0,5 мкг/л. На границі визначення погана відтворюваність результатів і до того ж паладій – дорогий реагент, після використання якого графітова кювета вкривається шаром паладію та не придатна до використання.

Метою даної роботи була розробка методики кількісного електротермічного атомно-абсорбційного визначення Cd у грудному молоці людини. Розкладання проб грудного молока проводили в закритих тefлонових автоклавах у мікрохвильовій печі «MARS» шляхом додавання до 1,00 мл зразка

грудного молока 1,1 мл концентрованої нітратної кислоти (о.с.ч.). Якщо неможливо було зразу провести аналіз, пробу грудного молока зберігали у замороженому стані у одноразовому пластиковому контейнері. Завжди ставили холосту пробу, яка проходила крізь ті ж стадії пробопідготовки, що і проби грудного молока.

Розкладання проб проводили за спеціально розробленою програмою у мікрохвильовій печі «MARS», потім в автоклав додавали 2,9 мл води та переносили в пластикову пробірку.

Для розробки методики кількісного визначення Cd у пробах грудного молока використовували атомно-абсорбційну спектроскопію з електротермічною атомізацією. В якості атомно-абсорбційного спектрометра з електрографітовим атомізатором використовували прилад «Solaar-M» американської компанії Thermo Electron Corporation. У цій методиці ефективним було використання графітової кювети типу «електрографіт», довжини хвилі (для лампи з полим катодом на Cd) - 228,8 нм (ток лампи 50 %), ширину щілини монохроматора - 0,5 нм, корекцію неселективного поглинання типу «Зеємановська» (магнітне поле 1,6 Тл). В якості модифікатора для проби використовували нітрат магнію (концентрація 10 г/л) з мокрим введенням (5 мкл на 20 мкл проби). Експериментально було знайдено, що оптимальною температурою піролізу була температура 400 °C, а температура атомізації – 1100 °C. Вимірювання сигналу Cd проводили за висотою піку.

Калібрувальний графік побудований методом добавок. Добавки вводились до пробопідготовки та проходили всі стадії аналізу, також ставили холосту пробу. Концентрація розчину, з якого робились добавки - 100 мкг/л Cd. Добавка перша - 1 мкг/л Cd, добавка друга - 2 мкг/л Cd, добавка третя – 3 мкг/л Cd. Знаходження добавки Cd 1 мкг/л – 99,5 %, для добавки Cd 2 мкг/л - 98,5 %, для добавки Cd 3 мкг/мл – 101,9 %. В різних пробах грудного молока жінок Донецької області визначили від 0,42 до 4,15 мкг/л Cd (норма: 2 – 5 мкг/л).

Межа визначення Cd у грудному молоці за пропонованою методикою складає 0,3 мкг/л (розрахована по 3σ критерію), що свідчить про те, що за цією методикою можна визначати не тільки токсичні концентрації, але й визначати Cd у межах норми у пробах грудного молока.

[1] Ve'ronique Marie Metallothionein response to cadmium and zinc exposures compared in two freshwater bivalves, *Dreissena polymorpha* and *Corbicula fluminea* / Patrice Gonzalez, Magalie Baudrimont, Jean-Paul Bourdineaud & Alain Boudou // *BioMetals*. – 2006. – V. 19. – P. 399–407.

[2] URL: <http://utis.in.ua/cadmium/> Інформаційна система Центру репродуктивної токсикології “Reprotox” (<http://www.reprotox.org>).

[3] Спосіб визначення вмісту міді, свинцю та кадмію у грудному молоці. пат. 74862 Україна, МПК G01N 33/483 (2006.01), заявл. 15.05.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 12. 2 с.

ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ЯК АНТИМІКРОБНИХ АГЕНТІВ У МЕДИЧНИХ ЗАСОБАХ

Герасименко К. О., Кравченко О. В.

Національний медичний університет імені О. О. Богомольця

karina.gerasimenko123@gmail.com

Однією з головних загроз для сучасної медицини є збільшення стійкості патогенних мікроорганізмів до традиційних антибіотиків. Це викликає активний пошук альтернативних антимікробних речовин, серед яких особливу увагу привертають наночастинки срібла (AgNPs). Вони показують широкий спектр антимікробної дії та можуть бути включені до складу медичних матеріалів — пов'язок, імплантатів, мазей та інших.

Метою цієї роботи є аналіз механізмів антимікробної дії наночастинок срібла та їх використання у медицині, а також оцінка безпечності для клітин людини.

Наночастинки срібла здатні взаємодіяти з клітинною стінкою бактерій, викликаючи її руйнування, і також індукують утворення активних форм кисню (ROS), що призводить до ушкодження ДНК і білків мікроорганізмів [1]. Дослідження *in vitro* показують, що AgNPs ефективні проти *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Candida albicans* [2].



Рис. 1. Механізм антимікробної дії наночастинок срібла [3].

Важливою перевагою є те, що наночастинки срібла можуть бути синтезовані за допомогою «зелених» методів — з використанням екстрактів рослин, що зменшує токсичність кінцевого продукту для організму людини [4]. Проте надлишкове накопичення срібла в тканинах може призвести до цитотоксичних ефектів, тому важливим є контроль концентрації та способу доставлення наночастинок.

Перспективним напрямом досліджень є створення комбінованих систем на основі полімерних матриць, у які вбудовані AgNPs, що дозволяє регулювати вивільнення срібла та збільшити ефективність терапії інфікованих ран.

- [1] Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.*, 2009, 27(1), 76–83.
- [2] Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 2015, 20(5), 8856–8874.
- [3] Zhou Y., Kong Y., Kundu S., Cirillo J.D., Liang H. Antibacterial activities of silver nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 92(5), 1065–1073.
- [4] Ahmed S., Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *J. Adv. Res.*, 2016, 7(1), 17–28.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ФЛАВОНОЇДІВ У КАВІ

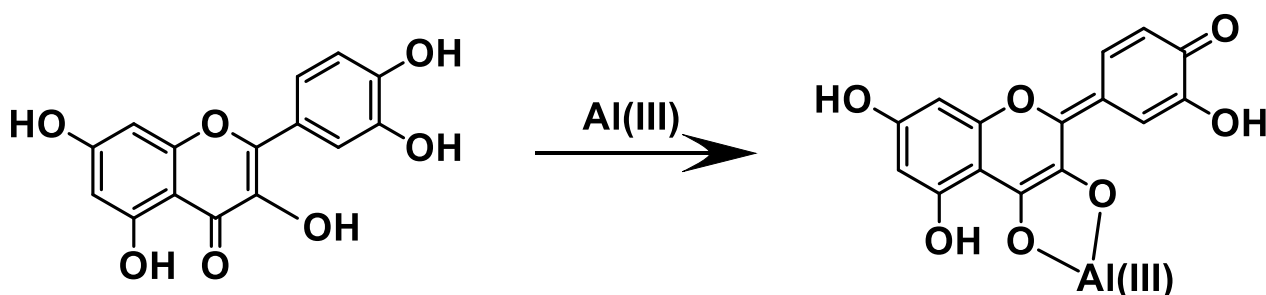
Замковий Н. О., Микитин І. М., Прокіпчук І. В.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

nikita.zamkovyi.21@pnu.edu.ua

Флавоноїди – це поліфенольні сполуки, які відіграють важливу роль як антиоксиданти у багатьох харчових продуктах [1], зокрема в каві. Їх наявність та концентрація можуть впливати на біологічну активність кавового напою, зумовлюючи протипухлинні, антиоксидантні, протизапальні та противірусні властивості [2]. У даній роботі приведено спектрофотометричне визначення загального вмісту флавоноїдів у зразках меленої кави, що наявні на споживчому ринку м. Івано-Франківська. Для дослідження було відібрано зразки кави сорту арабіка (Lavazza Qualita Oro), робуста (Mason Cafe Classic Intense), а також купажу арабіка/робуста (Кава натуральна смажена в зернах ТМ "І").

Визначення загального вмісту флавоноїдів в екстрактах кави проводили за модифікованим колориметричним методом за участі хлориду алюмінію [3], де $Al(III)$ використовується як комплексоутворювач. Метод заснований на утворенні хелатів $Al(III)$ -флавоноїдів. Завдяки багатьом оксо- та гідроксильним групам (рис. 1) флавоноїди мають здатність зв'язувати іони металів, такі як $Al(III)$. Принцип цього методу полягає в реакції між хлоридом алюмінію з кетогрупою на атомі С-4 і гідроксильною групою на сусідньому атомі С-3 або С-5 сполуки флавонольної групи, як показано на рис. 1.

Рис. 1. Ілюстрація хелату $Al(III)$ – кверцетину [4]

Перед додаванням хлориду алюмінію вводили нітрит натрію. Нітрит натрію служить нітрозуючим агентом, який є селективним для ароматичних віцинальних діолів для отримання флавоноїд-нітрокиської похідної (рис. 2), яка характеризується появою нової смуги поглинання при ~ 500 нм.

Встановлено, що вміст флавоноїдів у досліджуваних нами зразках кави варіюється в межах від 2 до 12 мг на 100 г кави у перерахунку на кверцетин. Найвищий вміст флавоноїдів (12 мг на 100 г кави) виявлено у купажі кави арабіка/робуста, 6 мг на 100 г кави мала кава сорту робуста, а 2 мг на 100 г кави – кава сорту арабіка.

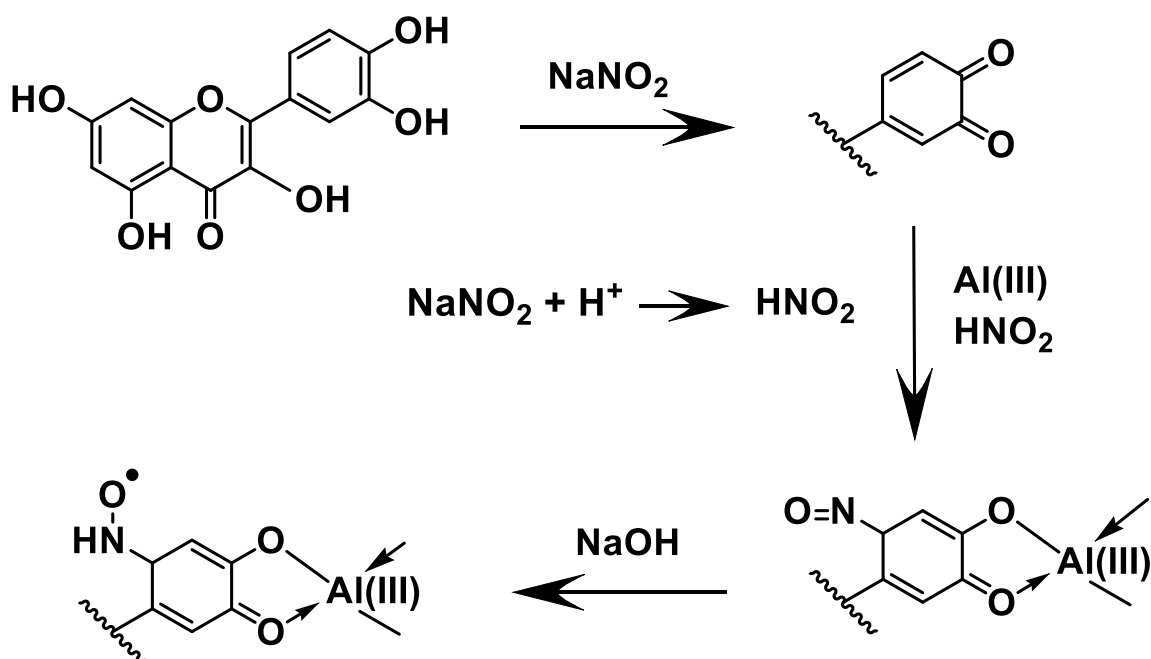


Рис. 2. Схема нітрозилування комплексів Al(III) з флавоноїдами у присутності нітриту натрію [4]

Така кількість флавоноїдів є звичною для цього продукту [5]. Отримані результати свідчать про доцільність використання спектрофотометричного методу для швидкого і доступного визначення вмісту флавоноїдів у каві. Такий підхід може бути використаний для оцінки якості харчової продукції.

У роботі згадуються деякі комерційні торгові марки кави виключно з науковою та аналітичною метою, без наміру рекламувати або дискредитувати будь-який з брендів. Усі згадані торговельні марки є власністю відповідних правовласників.

[1] Panche A. N., Diwan A. D., Chandra S. R. Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*. 2016. Vol. 5. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>

[2] Ullah A. et al. Important Flavonoids and Their Role as a Therapeutic Agent. *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 22. P. 5243. <https://doi.org/10.3390/molecules25225243>

[3] Hudáková J., Marcinčáková D., Legáth J. Study of Antioxidant Effects of Selected Types of Coffee. *Folia Veterinaria*. 2016. Vol. 60, no. 3. P. 34–38. <https://doi.org/10.1515/fv-2016-0026>

[4] Shraim A. M. et al. Determination of total flavonoid content by aluminum chloride assay: A critical evaluation. *LWT*. 2021. Vol. 150. P. 111932. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111932>

[5] Górecki M., Hallmann E. The Antioxidant Content of Coffee and Its In Vitro Activity as an Effect of Its Production Method and Roasting and Brewing Time. *Antioxidants*. 2020. Vol. 9, no. 4. P. 308. <https://doi.org/10.3390/antiox9040308>

ЕНЗИМНО-КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКОПОЛАМІНУ БУТИЛБРОМІДУ У ПІГУЛКАХ «БУСКОПАН 10 МГ»

Блажесівський М. Є., Ковальська О. В.

Національний фармацевтичний університет

lena05021985ukr.net

3,3',5,5'-Тетраметилбензидин (ТМВ) є широко використовуваним хромогеном, який цінується за його неканцерогенну природу, який після окиснення утворює продукти з високим коефіцієнтом поглинання. Це робить ТМВ ключовим компонентом у ферментних аналізах, забезпечуючи чудову чутливість і низькі межі виявлення порівняно з багатьма комерційно доступними хромогенними реагентами.

Метою роботи було опрацювати методику визначення скополаміну бутилброміду у пігулках «Бускопан 10 мг» №10 ензимно-кінетичним методом з використанням ТМВ як індикаторної речовини.

Матеріали та методи. Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2» світлофільтр №2 ($\lambda_{\text{сф}}=364$ нм). Скляний електрода ЭСЛ 43-07 в парі з насиченим калій хлоридом хлоридосрібним електродом типу ЭВЛ-1М3.1 на йономірі лабораторному И-160М.

Для досліджень використовували всі реагенти кваліфікації ч.д.а. Пігулки «Бускопан» по 10 мг № 20 Дельфарм Реймс, Франція, серія STE301.

Результати та їх обговорення

Кінетичні криві спряженого окиснення ТМВ гідроген пероксидом в присутності різних концентрацій СББ, що мали на початковій стадії лінійний характер. Це дає можливість використовувати для оцінювання швидкості реакції тангенс кута нахилу (кутовий коефіцієнт нахилу) отриманих кінетичних прямих, побудованих в координатах оптична густина (А) – час (t, хв), хв^{-1} як величину значення аналітичного сигналу, який відповідає певному вмісту інгібітора у пробі (рис.1).

Рівняння залежності ступеня інгібування (U, %) ферментної реакції гідролізу ацетилхоліну від концентрації скополаміну бутилброміду мало лінійний характер: $U, \% = 3,847 \cdot 10^6 c + 12,103$, ($r = 0,986\%$), де c (СББ) у моль/л. Вміст скополаміну бутилброміду в пігулках «Бускопан 10 мг» №10, у мг, розраховували за формулою:

$$m(\text{СББ}) = \frac{U_x \cdot m_{\text{st}} \cdot 100 \cdot \bar{m}}{U_{\text{st}} \cdot \omega_{\text{st}} \cdot m}$$

де U_x – ступінь інгібування у робочому досліді з пробією розчину випробуваної субстанції, %; U_{st} – ступінь інгібування у досліді з пробією розчину робочого стандартного зразка СББ, %; m – наважка порошку пігулок СББ, мг; m_{st} – наважка стандартного зразка СББ, мг; ω_{st} – масова частка СББ у РСЗ, %, $\bar{m}$ – середня маса пігулки, у мг. Результати кількісного визначення СББ у пігулках «Бускопан 10 мг» наведені в таблиці 1.

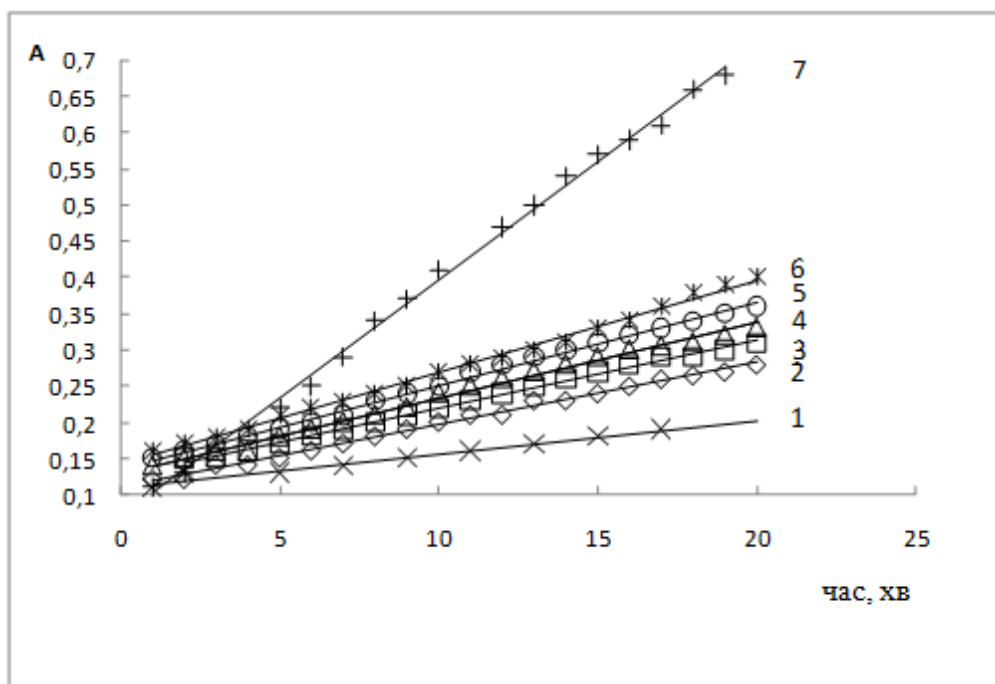


Рис. 1. Кінетичні криві спряженого окиснення ТМБ гідроген пероксидом у системі: 1 – АСh+ChE, 2- 6 – АСh+(ChE+СББ) , 7 – АСh. $C(\text{АСh}) = 0,1\%$; $\text{ChE} = 0,25 \text{ Е}$; $C(\text{СББ}), 10^{-6} \text{ моль/л}$: 2–1.0, 3– 2.0, 4–3.0, 5 –4.0, 6 – 5.0.

Таблиця 1. Метрологічні характеристики результатів кількісного визначення скополаміну бутилброміду у пігулках «Бускопан 10 мг» №10

Взято СББ, г	Знайдено СББ		Метрологічні характеристики ($n=5$; $P=0,95$)
	мг	%	
9,80*	9,82	98,20	$\bar{X} = 9,85 (100,51\%)$ $S = 0,162$ $S_{\bar{X}} = 0,061$ $\Delta \bar{X} = 0,150$ $RSD = 1,65\%$ $(\delta^{**} = 0,5\%)$
	10,01	99,30	
	9,61	100,10	
	9,75	101,20	
	10,05	101,00	
	9,73	99,29	
	9,95	101,53	

Примітка. * За даними методу ВЕРХ з сертифікату; $**\delta = (\bar{X} - a) \cdot 100\% / a$

Висновки. Опрацьована методика та показана можливість здійснення кількісного визначення скополаміну бутилброміду у пігулках «Бускопан 10 мг» №10 ензимно-кінетичним методом з використанням ТМБ як індикаторної речовини. $LOQ = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ (для ступня інгібування реакції $U = 20\%$). При визначенні вмісту скополаміну бутилброміду у пігулках «Бускопан» по 10 мг $RSD = 1,65\%$ ($\delta = +0,5\%$).

УМОВИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МЕНТОЛУ В ПРОДУКТАХ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ М'ЯТИ ПЕРЦЕВОЇ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Мельник П. В., Нікітіна Н. О.

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

xa12680705@student.karazina

Ментол є основною біологічно активною складовою ефірної олії м'яти перцевої (*Mentha piperita*), що широко використовується у фармацевтичній, косметичній та харчовій промисловості. Завдяки своїм знеболювальним, заспокійливим, протизапальним властивостям, ментол входить до складу ряду лікарських засобів, таких як «Валідол», «Барбовал» тощо. Також є популярними серед населення чаї та настоянки на основі м'яти перцевої як протинудотні та заспокійливі засоби. В державній фармакопеї України відсутні будь-які нормативні методики визначення ментолу в лікарських засобах, тоді як контроль якості продукції має важливе значення для забезпечення їхньої ефективності та безпеки використання. Тому розробка точного та швидкого та способу визначення ментолу є актуальною задачею.

Визначення ментолу методом високоефективної рідинної хроматографії обмежено використанням рефрактометричного детектора [1], тому було вирішено обрати метод газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором (ГХ-ПІД). Метод відзначається гарною чутливістю, швидкістю аналізу та підходить для визначення летких сполук, що робить його доцільним для визначення терпеноїдів, до яких належить ментол. Для ГХ-ПІД розділення та визначення ментолу було використано газовий хроматограф Agilent 6890 GC оснащений полум'яно-іонізаційним детектором, колонкою DB-WAX (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0.25 мм, товщина шару нерухомої фази 0.25 мкм). Параметри розділення: температура інжектора 230 °С, поділ потоку 1:80, програмування температури колонки від 40 °С до 190 °С, лінійна швидкість рухомої фази (азот) 1 мл/хв, час аналізу 5.9 хв. Час утримування ментолу за таких умов знаходиться в діапазоні 4.71 – 4.76 хв (Рис. 1).

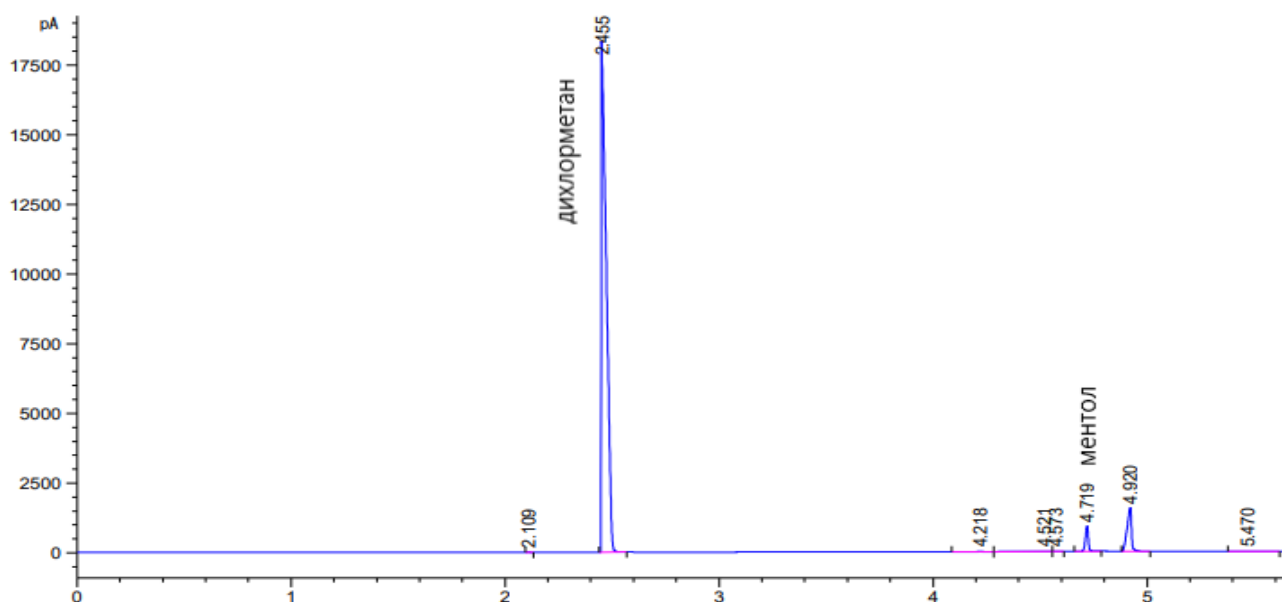


Рис. 1. Типова хроматограма ГХ-ПІД визначення ментолу.

Для вилучення ментолу із рослинної сировини запропоновано використовувати метилтретбутиловий етер (МТБЕ) [2], а для визначення ментолу у таблетках «Валідол» – безпосереднє розчинення препарату в етанолі [3]. На модельних сумішах водно-спиртових розчинів ментолу було показано, що використання дихлорметану (ДХМ) у якості розчинника для екстракції, є вдвічі ефективнішим за МТБЕ, тому ДХМ й було обрано для подальшої роботи. Переваги ДХМ перед МТБЕ було доведено й при вилученні ментолу з таблеток «Валідол». Ступінь вилучення ментолу становить 98.5-101.2 % як при розчиненні таблеток безпосередньо в дихлорметані, так і при екстракції ментолу із водної суспензії, що утворилась при розчиненні порошку препарату у воді. Слід відмітити, що пряме розчинення таблеток в етанолі є також ефективним для визначення ментолу, такий спосіб можна використовувати для контролю якості препарату «Валідол», але він не підходить для визначення кількості ментолу, що міститься в рослинній сировині.

- [1]. Shaikh K. A., Patil S. D. Sensitive and selective method for the analysis of menthol from pharmaceutical products by RP-HPLC with refractive index detector // Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences. – 2010. – Vol. 2., №. 4. – 360-364 pp. doi:10.4103/0975-7406.72141.
- [2]. Martin Lo Y. et al. Menthol as the flavour quality indicator for tablets containing peppermint oil // Food science and technology international. – 2002. – Vol. 8., №. 4. – 249-254 pp. doi:10.1177/1082013202008004117.
- [3]. Tsvetkova B., Pencheva I., Zlatkov A., Peikov P. Validated GC method for determination of validol in tablet dosage forms // Asian Journal of pharmaceutical and clinical research. – 2012. – Vol. 5., Suppl 3. – 96-97 pp.

ВИПРОБУВАННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ТЕРМІНІВ ПРИДАТНОСТІ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ РОЗЧИНУ ДЛЯ ІН'ЄКЦІЙ 50 МГ/МЛ

Петренко П. О., Решетняк О. О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

polinapetrenko573@gmail.com

Дослідження стабільності лікарських засобів є невід'ємною процедурою для фармацевтичної розробки та контролю якості продукції. Випробування стабільності дозволяють визначити здатність лікарського засобу зберігати свої фізико-хімічні та мікробіологічні властивості в межах допустимих норм протягом визначеного часу. Вивчення стабільності дозволяє встановити оптимальні умови зберігання препаратів, запобігти утворенню неактивних або токсичних продуктів деградації лікарських засобів, визначити сумісність діючих речовин з допоміжними речовинами, та найважливішим результатом випробувань стабільності є визначення терміну придатності.

Процедура випробувань стабільності описується в методах контролю якості, які індивідуально розробляються в кожній фармацевтичній компанії, проте основні вимоги для досліджень регламентуються Державною Фармакопеею України. Всі дослідження проводилися нами відповідно до вимог ДФУ 2.0.

Аскорбінової кислоти розчин для ін'єкцій, 50мг/мл, є стерильним розчином аскорбінової кислоти у воді для ін'єкцій, із натрію гідрокарбонатом, натрію сульфідом/метабісульфідом та натрію едетатом у складі лікарського засобу [1].

Для досліджень було обрано розчини для ін'єкцій, виготовлені трьома українськими фармацевтичними компаніями (Л***; ЛБ***; Д***. В подальшому – Л; ЛБ; Д.), з наступними термінами зберігання: 0 місяців, 6 місяців, 12 місяців, 18 місяців та 24 місяці, оскільки термін придатності розчинів для ін'єкцій аскорбінової кислоти становить 2 роки. Дослідження, які проводилися, включали в себе опис, ідентифікацію методом тонкошарової хроматографії, якісну реакцію на аскорбінову кислоту з розчином аргентум нітрату в кислому середовищі та якісну реакцію з розчином метиленового синього, зазначену в Фармакопеї США [2]., вимірювання рН розчинів, випробування на вміст щавлевої кислоти та кількісне визначення аскорбінової кислоти. Кількісне визначення проводили методом прямого титрування. Як титрант використовували 0,0167 М розчин калію йодату. Відомо, що 1 мл 0,0167 М розчину калію йодату відповідає 8,81 мг аскорбінової кислоти.

Згідно з Державною Фармакопеею України, лікарський засіб має відповідати наступним вимогам:

1. Опис. Прозора, безбарвна або злегка жовтувата рідина.

2.Тонкошарова хроматографія (ТШХ). На хроматограмі випробуваного розчину має виявлятися основна пляма на рівні основної плями на хроматограмі розчину порівняння, відповідна їй за розміром.

3.Якісна реакція з нітратом срібла/метиленовим синім (МС). Утворюється сірий осад/синє забарвлення розчину зникає через 3 хв.

4.рН. Від 6,0 до 7,0

5.Щавлева кислота. Менше 0,3%.

6.Вміст аскорбінової кислоти. Не менше 95,0% (47,5 мг/мл) і не більше 105,0% (52,5 мг/мл) від номінального вмісту.

Результати досліджень зведено в табл. 1.

Табл. 1. Результати дослідження стабільності

	0 міс.			6 міс.			12 міс.			18 міс.			24 міс.		
	Л	ЛБ	Д	Л	ЛБ	Д	Л	ЛБ	Д	Л	ЛБ	Д	Л	ЛБ	Д
Опис	Прозора безбарвна р-на			Прозора безбарвна р-на			Прозора безбарвна р-на			Прозора злегка жовтувата р-на			Прозора злегка жовтувата р-на		
ТШХ	На хроматограмі випробуваного розчину виявляється основна пляма на рівні основної плями на хроматограмі розчину порівняння, відповідна їй за розміром														
AgNO ₃	Темно-сірий осад			Темно-сірий осад			Темно-сірий осад			Світло-сірий осад			Світло-сірий осад		
МС	Синє забарвлення розчинів зникає через 3 хв														
рН	6,43Л 6,41Л Б	6,14Д		6,50Л 6,49Л Б	6,19Д		6,56Л 6,59Л Б	6,25Д		6,80Л 6,79Л Б	6,31Д		6,92Л 6,89Л Б	6,50Д	
Щавл.к-та	Менше 0,3% щавлевої кислоти														
Вміст а.к	50,2	50,4	50,6	50,0	50,1	50,1	49,8	49,5	49,6	48,7	48,9	48,8	47,6	47,8	47,6

З результатів бачимо, що зі збільшенням терміну зберігання, рН розчинів поступово збільшується, а кількісний вміст аскорбінової кислоти зменшується. При 24 місяцях зберігання маємо результати рН та кількісного визначення близькі до граничних, тож, можна припустити, що при подальшому зберіганні результати досліджень не відповідатимуть вимогам ДФУ. Також були проведені дослідження препаратів, що зберігалися більше 24 місяців, і отримані результати не відповідали вимогам ДФУ. Отже термін придатності аскорбінової кислоти розчинів для ін'єкцій не можуть перевищувати 2 років.

[1] Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

[2] United States Pharmacopeia. Ascorbic Acid Injection [Електронний ресурс] // USP-NF. – Rockville, MD: United States Pharmacopeial Convention, 2022. – Режим доступу: https://doi.org/10.31003/USPNF_M6050_03_01 (дата звернення: 14.04.2025).

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДИКАТОРА ХІНАЛЬДИНОВОГО ЧЕРВОНОГО, ІММОБІЛІЗОВАНОГО В ОТВЕРДІЛОМУ ЖЕЛАТИНОВОМУ ГЕЛІ

Сирота А. О., Крикля(Камнєва) Н. М, Решетняк О. О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

kamneva@karazin.ua

Хінальдиновий червоний є органічним кислотно-основним індикатором, який змінює забарвлення залежно від рН середовища та знаходить застосування в аналітичній хімії. Одним із перспективних підходів до підвищення зручності використання індикаторів є їх іммобілізація у твердих матрицях, зокрема на основі гелів. Желатиновий гель — біосумісна, доступна та легко структурована матриця, що забезпечує фіксацію індикатора без істотного впливу на його функціональні властивості. Вивчення кислотно-основних властивостей іммобілізованого індикатора є важливим для розуміння змін його функціональності в твердій фазі, а також для розробки ефективних аналітичних методів на його основі.

Як сорбент у роботі запропоновано застосовувати оптично прозорий полімерний матеріал – затверділий желатиновий гель фотографічних плівок для офсетного друку фірми AGFA з товщиною желатинового шару ~20 мкм. Вихідні зразки плівок розміром 1×4 см були безбарвними і прозорими, з них попередньо видаляли галогеніди срібла з використанням комерційних розчинів. Желатин – амфоліт, що містить у своїй структурі різні функціональні групи кислотної та основної природи, ізоелектрична точка желатину відповідає значенню рН 4.5. Така структура сорбенту сприяє іммобілізації різних аналітичних реагентів, а прозорість твердого носія дозволяє застосовувати желатинові плівки для розробки чутливих методик сорбційно-спектроскопічного визначення аналітів.[1]

Для вибору оптимального значення рН готували серію розчинів з концентрацією індикатора $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л і змінним значенням рН від 0.5 до 4.3. Для приготування розчинів використовували дистильовану воду, розчин додецилсульфату натрію з $c = 0,1$ моль/л та розчин хінальдинового червоного з $c = 1 \cdot 10^{-4}$. Задане значення рН у досліджуваних розчинах створювали добавками НСІ. Значення рН у розчинах уточнювали потенціометричним методом із застосуванням комбінованого скляного електроду. Розчини виливали у чашки Петрі, занурювали безбарвні зразки плівок на 10 хвилин. Після висихання плівки фотометрували. Вимірювання спектрів поглинання індикатора проводили за допомогою спектрофотометра Hitachi U–2000 при 25°C у діапазоні 350-700 нм.

Кислотно-основну рівновагу описували у загальному вигляді рівнянням реакції(заряд частинок опущено):



Для оцінки константи рівноваги застосовували стандартний метод спектрофотометричного визначення констант кислотності:

$$pK_a^{ap} = pH + \lg \frac{A_R - A}{A - A_{HR}} \quad (2)$$

де A_R та A_{HR} – світлопоглинання плівок, що містять лише форму R або HR; A – світлопоглинання плівки, що містить обидві форми.

На рис. 1 представлені спектри поглинання хінальдинового червоного в желатиновій плівці, витриманій в розчинах з різним значенням рН. Спектральні смуги поглинання індикатору в плівці мали максимум при довжині хвилі 533 нм. Для оцінки константи кислотності індикатору була отримана залежність світлопоглинання модифікованих плівок від рН розчинів, у яких витримували плівки

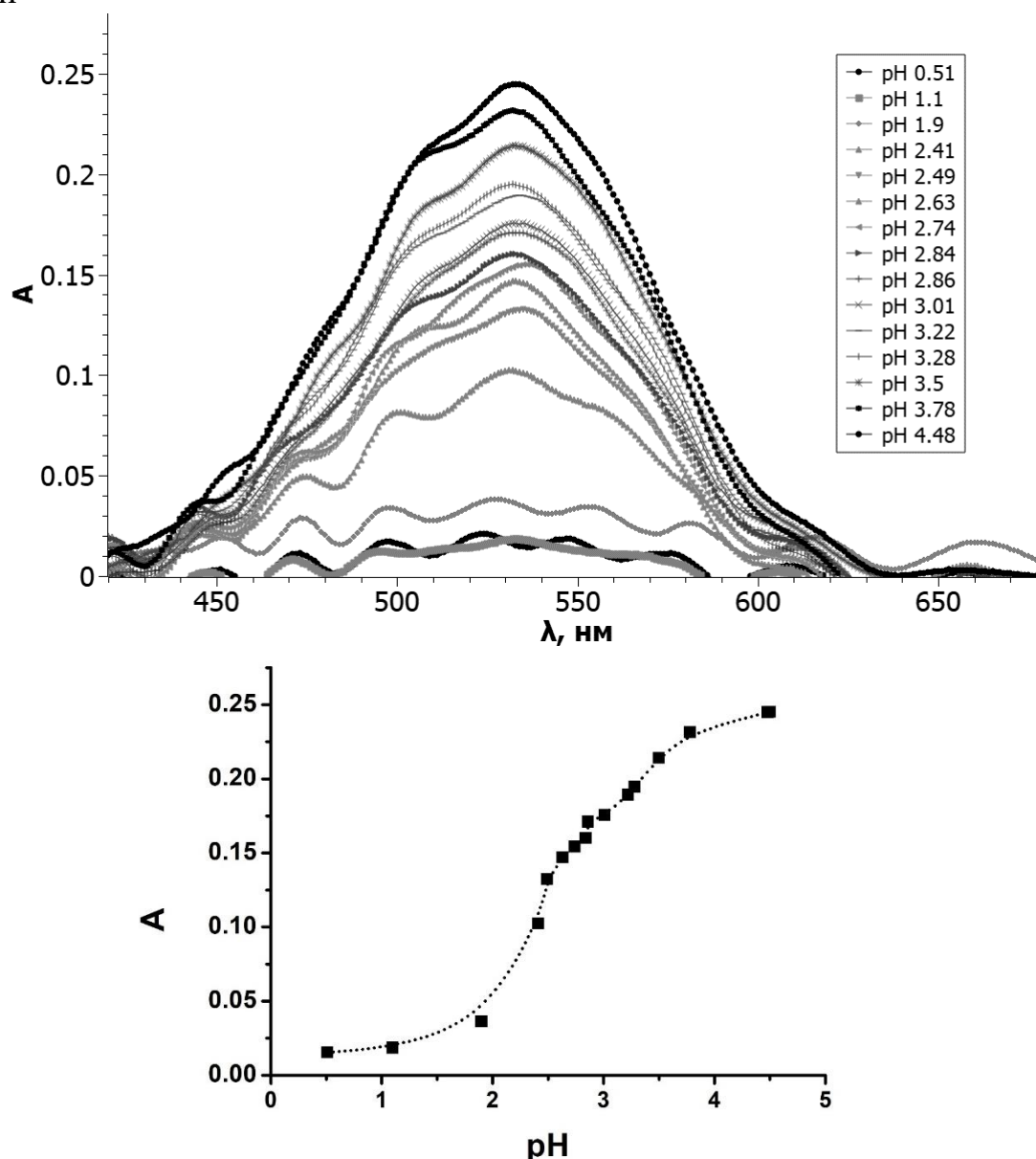


Рис. 1. Спектри поглинання хінальдинового червоного в отверділому желатиновому гелі та залежність світлопоглинання желатинової плівки з іммобілізованим хінальдиновим червоним від рН розчину при $\lambda = 533$ нм.

Розрахунок pK_a^{app} проводили за рівнянням (2), було отримано 12 значень констант, які усереднили і знайшли інтервал невизначеності: $pK_a^{app} = 2,57 \pm 0,06$. Отримане значення pK_a^{app} досить близько до літературного – 3,19.[2]

Отримані результати підтверджують збереження аналітичних властивостей індикатора в твердофазному середовищі та засвідчують перспективність застосування желатинових плівок у спектрофотометричному аналізі.

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

[2] Мchedlov-Петросян Н.О. Диференціювання сили органічних кислот у справжніх та організованих розчинах. Харків: Вид. ХНУ ім. В.М. Каразіна, 2004. - 326с.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРЕГАБАЛІНУ МЕТОДОМ МІЦЕЛЯРНОЇ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Смаглій Я. О.¹, Ренкевич А. Ю.², Єфімов П. В.¹

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Приватне акціонерне товариство «Хімфармзавод «Червона зірка», м. Харків

xa12680574@student.karazin.ua

Прегабалін є важливим фармацевтичним препаратом, який активно використовується для лікування епілепсії, нейропатичного болю та тривожних розладів. Молекула прегабаліну є органічною сполукою, яка складається з пірролідинового кільця, аміногрупи та карбоксильної групи. Його хімічна формула — $C_8H_{17}NO_2$. Він має властивості, характерні для амінокислот, і є біоактивним з'єднанням

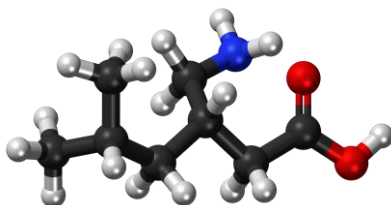


Рис. 1. Прегабалін

Оскільки препарати, що містять прегабалін, повинні точно відповідати вказаній дозі для забезпечення ефективності та безпеки лікування, важливо здійснювати контроль якості. Традиційні методи аналізу не завжди є достатньо точними або зручними для виявлення низьких концентрацій препарату.

Методи ідентифікації та аналізу, зокрема хроматографічні, дозволяють точно визначити кількість активного інгредієнта в готових лікарських формах.

Метою цієї роботи була розробка методики ідентифікації прегабаліну в лікарських формах методом міцелярної тонкошарової хроматографії (МТШХ).

В якості міцелярних рухомих фаз використовувалися Tween 80 та ЦПХ (цетилпіридинію хлорид) у вигляді водних розчинів при $pH=2$. Досліджувані розчини були виготовлені на основі метанолу. Концентрація прегабаліну не перевищувала 1 мг/мл. Використовувалися платівки TLC Silica gel 60. Висушені платівки обробляли розчином нінгідрину.

Показано, що метод МТШХ є ефективним для ідентифікації прегабаліну. Розроблена методика має хорошу точність і повторюваність. Використання МТШХ дозволяє здійснювати швидкий контроль якості лікарських засобів тому застосування міцелярної тонкошарової хроматографії є перспективним методом для ідентифікації та кількісного визначення прегабаліну.

З економічної точки зору, якісне і швидке тестування прегабаліну знижує витрати на виробництво ліків та забезпечує високу конкурентоспроможність на ринку фармацевтичної продукції. Визначення концентрації активної речовини в препаратах дозволяє гарантувати їх високу якість, що в свою чергу підвищує довіру до бренду та зменшує кількість дефектних партій.

ВИКОРИСТАННЯ УДЪТРАЗВУКУ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ХРОМУ В РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ

Шевченко І. Р., Юрченко О. І., Бакланов О. М.

Хімічний факультет ХНУ імені В. Н. Каразіна

ivan.shevchenko333@gmail.com

Хром відноситься до токсичних елементів, які мають сильну канцерогенну дію на організм людини. У зв'язку з різною його токсичністю, окремо регламентується вміст як хрому (III), так і хрому(VI). В кухонній солі фоновий вміст загального хрому становить 0,03 - 3,06 мг/кг, в залежності від місця видобутку. Згідно санітарно - протиепідемічних та санітарно - протитоксикологічних правил вміст хрому не повинен перевищувати 3,0 мг/кг.

Пряме визначення хрому в кухонній солі є неможливим у зв'язку з сильними матричними впливами, а також його низьким вмістом. Саме тому використовують попереднє концентрування співосадженням, екстракцією, сорбцією та інш. Для визначення хрому (III) використовують атомно-абсорбційний метод після його екстракції у вигляді ацетилацетонату хрому в ацетилацетон або метилізобутилкетон. Однак, дана методика триває протягом 60-65 хв. При цьому, ступінь вилучення хрому (III) - 90-93 %, а кількісне вилучення хрому можливо із розчинів кухонної солі з концентрацією до 90 г/л.

На попереднє концентрування хрому із розчинів кухонної солі також впливають гумінові й фульвокислоти, які зв'язують хром у міцні комплексні сполуки, які утруднюють процеси попереднього концентрування екстракцією та співосадженням. Саме тому для руйнування розчинних органічних сполук хрому найбільше поширення одержали методи, засновані на використанні дії ультразвуку та мікрохвильового опромінення, при чому найбільш ефективним виявилось застосування одночасної дії високочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти.

Саме тому метою роботи було розробити методику атомно-абсорбційного визначення хрому в різних формах існування в розчинах кухонної солі з використанням високочастотного ультразвуку для прискорення синтезу ацетилацетонату хрому, а також одночасної дії надвисокочастотного ультразвуку та ультразвуку низької частоти для руйнування розчинних органічних сполук хрому.

Для визначення вмісту хрому(III) наважку кухонної солі розчиняли в бідистильованій воді в ділильній лійці, додавали певну кількість хлоридної кислоти (1:1) (до рН 3), суміш ацетилацетону з хлороформом (1:1), струшували протягом 1 хв, відокремлювали органічний шар. Водну фазу переносили в реактор з водяною сорочкою, додавали амоніак до рН 6, рівну кількість ацетилацетону та впливали ультразвуком з частотою 4,5 – 7,0 МГц, інтенсивністю 5,0-8,0 Вт/см², протягом ≥ 2 хв. До отриманого розчину додавали хлоридну кислоту до рН 3 та екстрагували хром (III) ацетилацетоном протягом 1

хв. Суміш центрифугували при 2000 об/хв. В органічній фазі визначали вміст хрому(III) у відновлювальному полум'ї «ацетилен-повітря» при резонансній лінії 357,9 нм. Оскільки у вигляді ацетилацетонату екстрагується тільки хром (III), то при визначенні загального хрому, хром (VI) відновлювали до хрому (III) сульфідною кислотою. Вміст хрому (VI) встановлювали по різниці між вмістом загального хрому (III+VI) та хрому (III).

Для визначення загального вмісту хрому та хрому, пов'язаного з органічними лігандами, наважку кухонної солі розчиняли в бідистильованій воді та проводили руйнування розчинних органічних сполук хрому дією низькочастотного ультразвуку, одночасною дією ультразвуку низької та високої частот, а також одночасною дією ультразвуку низької частоти та ультразвуку надвисокої частоти. Далі визначали вміст загального хрому. Для визначення хрому, пов'язаного з органічними сполуками, від загального хрому віднімали сумарний вміст хрому (III) та хрому (VI).

Було вивчено використання ультразвуку високої частоти для утворення ацетилацетонату хрому при кімнатній температурі в розчинах кухонної солі. Експериментально встановлено оптимальні параметри ультразвуку: частота 5,0–6,0 МГц, інтенсивність 6,0-7,0 Вт/см², час дії не менше, ніж 3,0 хв. При використанні дії високочастотного УЗ для утворення ацетилацетонату хрому, ступінь вилучення хрому (III) із розчинів з концентрацією хлориду натрію 90 г/л та 120 г/л підвищується, порівняно з використанням УЗ низької частоти з 94,0-95,0 % та 90,4 – 90,8 % до 97,0-98,0% та 94,3-95,0 % відповідно.

Показано, що обробка аналізованих розчинів УЗ зазначених параметрів не змінює стану хрому, що підтверджується збігом результатів аналізу тих самих проб з використанням дії ультразвуку як низької, так і високої частоти та при кип'ятінні проби з ацетилацетоном.

Також було вивчено використання одночасної дії ультразвуку надвисокої частоти та ультразвуку низької частоти при руйнуванні розчинних органічних сполук хрому. Оптимальними параметрами є частота надвисокочастотного ультразвуку 10,0-11,0 МГц, частота ультразвуку низької частоти – 21,0-24,0 кГц, інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку 6,0–8,0 Вт/см², інтенсивність ультразвуку низької частоти – 1,0 – 2,5 Вт/см², час дії ультразвуку – не менше, ніж 2,0 хв. Їх одночасне використання призводить до підвищення ступеню руйнування з 95-96 % до 98-99 %.

Було розроблено комплекс методик визначення вмісту хрому в кухонній солі в різних формах існування: хрому(III), хрому(VI) та хрому з органічними лігандами. Правильність методики перевіряли методом «введено-знайдено», а також аналізом тих самих проб альтернативним методом. В якості альтернативного методу вибрано спектрофотометричний метод з дифенілкарбазидом. При цьому хром (III) співосаджували з гідроксидом магнію, а хром (VI) відновлювали до хрому(III) сульфідною кислотою. Межа виявлення хрому - 0,01 мг/кг (було проаналізовано 20 холостих розчинів атомно-абсорбційним методом). При використанні одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот стандартне відхилення становить 0,053–0,061. Вміст хрому у зразках солі не перевищує ГДК.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ У ГРУНТІ

Шендерюк В. О., Федорченко С. В.

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, м.Івано-Франківськ

vladyslav.shenderiuk.20@pnu.edu.ua

У природних умовах у ґрунті найбільше Cr(III). Хром у природному середовищі вступає у окисно-відновні реакції, які змінюють його фізичні та хімічні властивості. У ґрунтах, забруднених стічними водами шкіряних заводів, часто спостерігається концентрація Cr(III) вища, ніж Cr(VI), оскільки Cr₂(SO₄)₃ використовується як стабілізатор колагену. Однак, згідно досліджень, концентрація Cr(VI) у них з часом зростає [1]. Cr(VI) зазвичай вважається в 1000 разів більш токсичним, ніж Cr(III). Оскільки Cr(VI) становить велику загрозу для людини, очищення ґрунту та води від цього забруднювача має вирішальне значення.

Впродовж останніх кількох років робилися різні спроби зменшити токсичність Cr у забруднених ґрунтах. Забруднення хромом можна усунути кількома різними способами: фізичним, хімічним, біологічним. У сфері рекультивації хрому у ґрунті інноваційними засобами стали багатошарові подвійні гідроксиди (ПШГ). ПШГ продемонстрували багатообіцяючі можливості стабілізації важких металів, включаючи хром, тим самим відновлюючи родючість ґрунту та якість води. У сфері рекультивації хрому (Cr) у ґрунті інноваційними засобами стали багатошарові подвійні гідроксиди (LDH). LDH продемонстрували багатообіцяючі можливості стабілізації важких металів, включаючи хром, тим самим підвищуючи родючість ґрунту та якість води. Хоча композиційні матеріали на основі гідроксидів магнію та алюмінію й цеоліту Mg/Al-LDH-цеоліт (MALZ) широко використовується для очищення води та стічних вод, його застосування для іммобілізації важких металів у ґрунті було відносно обмеженим.

Синтезовано Mg/Al-ПШГ-цеоліти і вивчено вплив кількох змінних на іммобілізацію e-Cr при внесення одержаного композиційного матеріалу у забруднені хромом ґрунти. При рН ґрунту 5,0, ваговому співвідношенні Mg/Al-ПШГ-цеоліти – ґрунт 3% - 97%, інкубаційному періоді 30 днів і рівні вологості 70% найбільше зниження вмісту e-Cr досягло 19,82% (еквівалентно 10,08 мг/кг). Майже весь e-Cr був перетворений у різні форми, включаючи зв'язаний карбонатом, органічним комплексом і оклюдований оксидом Fe-Mn завдяки комбінації заповнення пор, процесів відновлення, співосадження, органічних взаємодій та електростатичних механізмів. Таким чином, Mg/Al-ПШГ-цеоліт продемонстрував високу ефективність як екологічно чистий адсорбент із потенціалом іммобілізації e-Cr, особливо в умовах кислого ґрунту.

[1] M. Bagherzadeh, B. Aslibeiki, N. Aarsalani, Preparation of Fe₃O₄/Vine Shoots derived activated carbon nanocomposite for improved removal of Cr(VI) from Aqueous solutions, Sci. Rep. 13 (2023) 3960, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31015-x>.

БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ ЯК ОСНОВА ЖИВЛЕННЯ ДЕЯКИХ КІМНАТНИХ РОСЛИН

Кичкирук О. Ю., Яремчук Д. С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Біогенні елементи є невід'ємною складовою життєдіяльності рослин. Вони беруть участь у ключових біохімічних процесах, забезпечуючи ріст, розвиток та стійкість до несприятливих факторів навколишнього середовища. Кімнатні рослини особливо чутливі до дефіциту або надлишку біогенних елементів, оскільки їхнє живлення повністю залежить від субстрату та внесених добрив.

Вплив біогенних елементів поширюється на формування клітинної структури, архітектуру рослин, механізми поглинання й транспортування іонів, процеси фотосинтезу, дихання, обмінні реакції в клітинах.

Кімнатні рослини, зважаючи на обмеженість об'єму ґрунту, часто потерпають від дефіциту або надлишку окремих елементів, що негативно позначається на їхньому стані. Тому важливо дослідити фізіологічну роль макро- та мікроелементів у живленні кімнатних рослин, виявити їхній вплив на ріст і розвиток та визначити оптимальні способи поповнення запасів необхідних речовин.

Біогенні елементи поділяються на макро- та мікроелементи. Макроелементи (N, P, K, Ca, Mg, S) складають основну частину сухої речовини рослин і є критично важливими для їхнього життєвого циклу. Мікроелементи (Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Co, Ni) беруть участь у ферментативних реакціях, активують біохімічні процеси та впливають на формування тканин.

Фізіологічна роль макроелементів визначається їхньою функцією в життєдіяльності рослин. Азот (N) є складовою білків, хлорофілу та нуклеїнових кислот, стимулює ріст зеленої маси. Фосфор (P) бере участь у синтезі енергоносіїв (АТФ), забезпечує ріст кореневої системи та цвітіння. Калій (K) регулює обмін води, підвищує стійкість до хвороб та впливає на якість плодів. Кальцій (Ca) необхідний для стабільності клітинних мембран, запобігає розвитку фізіологічних захворювань. Магній (Mg) є центральним компонентом хлорофілу, сприяє активному фотосинтезу. Сірка (S) входить до складу амінокислот і ферментів, необхідна для синтезу білків.

Значення мікроелементів для кімнатних рослин також є суттєвим, оскільки вони забезпечують ключові фізіологічні процеси. Залізо (Fe) впливає на синтез хлорофілу та запобігає хлорозу листя. Марганець (Mn) сприяє активації ферментів та регуляції фотосинтезу. Бор (B) необхідний для поділу клітин та формування зав'язі. Цинк (Zn) бере участь у синтезі гормонів росту. Мідь (Cu) підвищує стійкість до грибкових захворювань.

Таблиця 1. Вплив біогенних елементів на деякі кімнатні рослини.

Рослина	Ключові елементи для розвитку	Дефіцит елементів
Фікус	N, K, Mg	Пожовтіння листя, слабкий ріст
Орхідея	P, K, B	Погане цвітіння, сухість коренів
Герань	Ca, Fe, Mn	Хлороз, ламкість листя
Драцена	N, Fe, Zn	Ослаблений ріст, бліді листки
Кактуси	K, Mg, Cu	Зниження імунітету, відсутність цвітіння

Ознаки дефіциту та надлишку біогенних елементів можуть негативно впливати на стан рослин. Недостатність макро- та мікроелементів може призводити до пожовтіння, скручування листя, відмирання кореневої системи, слабого цвітіння або навіть загибелі рослин. Водночас, надлишок добрив може спричинити токсичний ефект, порушення водного балансу, гальмування росту та зниження імунітету рослин, що негативно позначається на їхньому розвитку та декоративних якостях.

Оптимальні способи внесення біогенних елементів:

Для забезпечення оптимального живлення кімнатних рослин застосовують такі методи:

- Кореневе підживлення: внесення рідких або гранульованих добрив у ґрунт.
- Позакореневе підживлення: обприскування листя розчинами мікроелементів.
- Органічні добрива: використання перегною, компосту, деревної золи.
- Мінеральні добрива: комплексні препарати з макро- та мікроелементами.

Біогенні елементи відіграють критичну роль у житті кімнатних рослин, впливаючи на їхній ріст, цвітіння та стійкість до стресів. Оптимальне внесення макро- та мікроелементів забезпечує гармонійний розвиток рослин, що особливо важливо в умовах обмеженого простору та субстрату.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

FUROCUMARIN FROM TAMARIX RAMOSISSIMA LEDEB.

Pirniyazov A.^{1,2}, Nietbaev R.¹, Matchanov A.², Ishimov U.²

¹ Karakalpak State University named after Berdakh, Nukus, Uzbekistan

² Institute of Bioorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

nietbaevrufat93@gmail.com

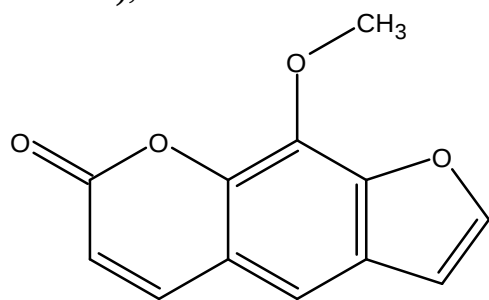
Tamarix ramosissima Ledeb. is a halophytic plant traditionally used in folk medicine for the treatment of inflammation, infections, and wound healing. Recent studies have revealed its rich phytochemical profile, primarily composed of flavonoids, phenolic acids, and other antioxidant compounds.

Phytochemical investigations of *Tamarix hispida* have identified a wide range of secondary metabolites, including flavonoids, phenolic acids, tannins, and lignans. Sultanova et al. [1] conducted one of the earliest studies, demonstrating significant antioxidant and antimicrobial activities of *T. hispida* extracts, which were attributed to the presence of phenolic compounds.

In the present study, we examined the ethyl acetate fraction derived from the bark of the aerial parts of another *Tamarix* species, namely *Tamarix ramosissima* Ledeb., collected from the Aral Sea region (Karakalpakstan, Uzbekistan).

The purified ethyl acetate fraction was obtained according to the procedure described in [2]. For chemical profiling, Q-TOF ESI(+) analysis using the DDA (Auto MS-MS) method ($MS^n = 2$) was performed.

As a result, a furocoumarin compound with the molecular formula $C_{12}H_8O_4$, identified as **9-methoxyfuro[3,2-g]chromen-7-one** (commonly known as **methoxsalen**), was detected.



9-methoxyfuro[3,2-g]chromen-7-one

[1] Sultanova, N. A., Abilov, Z. A., Omurkamzinova, V. B., & Chaudri, I. M. (2002). Flavonoids of the aerial part of *Tamarix hispida*. *Chemistry of Natural Compounds*, 38(1), 98–99. <https://doi.org/10.1023/A:1015706520986>

[2] Pirniyazov, A. Zh., Abdulladzhanova, N. G., Mavlyanov, S. M., Kamaev, F. G., & Dalimov, D. N. (2003). Polifenoly kostochech vinograda [Polyphenols of grape seeds]. *Khimija Prirodnikh Soedinenij*, (4), 252–256.

EXPERIMENTAL ASSESSMENT OF GRAPE SEED-DERIVED POLYPHENOLS IN RODENT MODELS OF HYPOXIA

Pirniyazov A.^{1,2}, Matchanov A.², Abdullajanova N.²

¹ Karakalpak State University named after Berdakh, Nukus, Uzbekistan

² Institute of Bioorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

ximtexpac.2019@gmail.com

Detailed analysis of the purified butanol fraction isolated from grape seeds revealed the presence of oligomeric proanthocyanidins, which exhibit pronounced anti-hypoxic effects.

A chemically similar preparation is *Endotelon*, a purified dry extract of grape seeds that contains polyphenols of the same class. *Endotelon* is recommended for the relief of leg fatigue associated with impaired blood and lymphatic circulation and increased vascular permeability. Consequently, comparative assessments were conducted using experimental models of vascular permeability disorders.

The comparative evaluation was performed on mice and rats. *Gutimin* was used as the reference drug for assessing anti-hypoxic activity. The tested substances were administered in aqueous solutions at concentrations of 0.5%, 1%, and 3%. In studies of anti-hypoxic efficacy, the substances were used at their optimal doses: gutimin at 100 mg/kg, and grape-derived polyphenols at doses of 20, 40, and 120 mg/kg.

The experiments were conducted using a model of hypobaric hypoxia (barochamber hypoxia) in white rats. At an equivalent simulated altitude of 11,000 meters, animals in the control group survived on average for 5.0 ± 1.4 minutes (latency to death).

Intraperitoneal administration of the grape polyphenol fraction at a dose of 20 mg/kg increased survival time to 24.0 ± 4.75 minutes (a 3.8-fold increase); at 40 mg/kg, to 35.5 ± 5.42 minutes (a 6-fold increase), with 50% of the animals surviving beyond 45 minutes at this altitude.

At 120 mg/kg, survival extended to 39.0 ± 3.8 minutes (a 6.8-fold increase), with 67% of animals remaining alive after 45 minutes of exposure.

In comparison, gutimin at 100 mg/kg extended survival by 5.4 times (from 3.6 ± 0.19 to 19.5 ± 3.8 minutes), but failed to protect any animals during a 45-minute exposure.

In a model of normobaric hypoxia, experiments were conducted on white mice. At 50 mg/kg, the tested grape-derived compound extended survival in a sealed chamber by 1.9 times (control group: 26.25 ± 2.5 min; experimental group: 50.0 ± 3.6 min).

Gutimin at 100 mg/kg increased lifespan by 1.6 times (from 32.3 ± 1.97 to 52.0 ± 2.07 min).

In a model of cytotoxic hypoxia induced by a lethal dose of sodium cyanide (8 mg/kg, intraperitoneally), the tested compound at 50 mg/kg prolonged survival by 3.1 times (control: 2.71 ± 0.28 min; experimental: 8.56 ± 1.60 min).

Gutimin at 100 mg/kg produced a comparable 3.1-fold increase (experimental: 8.6 ± 1.72 min), identical to that of the tested fraction.

The purified butanol fraction isolated from grape seeds demonstrated approximately twice the activity of gutimin in experimental models of hypoxic conditions, including hypobaric, normobaric, and cytotoxic hypoxia.

СИНТЕЗ НОВИХ ЛІГАНДІВ Е3 ЛІГАЗИ НА ОСНОВІ СПОЛУК ПІРАЗОЛУ ТА ТЕТРАЗОЛУ

Вальтер Є. Б.¹, Забігайло Р. А.², Пільо С. Г.¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

² ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ», м. Київ

y.valter@enamine.net

В останні роки широкого розповсюдження набула нова стратегія пошуку лікарських засобів PROTAC (PROteolysis TARgeting Chimeras), яка спирається на каталітичний механізм деградації білків в клітині. PROTAC є гетерофункціональною молекулою, що складається з двох лігандів білків та лінкера, що їх з'єднує. Один з лігандів зв'язує білок, який підлягає протеасомному деградуванню, тобто цільовий білок (Protein of Interest, POI), у той час як інший зв'язується з субстратним рецептором Е3 лігази (E3 ligase). Молекула PROTAC, об'єднавши всі компоненти, створює унікальний третинний комплекс, який сприяє убіквітинуванию цільового білка та його подальшому розкладанню в протеасомах.

Ця стратегія вже дала успіхи у вигляді нещодавно зареєстрованих клінічних кандидатів лікарських препаратів. Зокрема, ARV-110, який націлений на андрогеновий рецептор і може бути використаним для лікування раку простати [1].

Значна частина лігандів Е3 лігази, які наразі використовуються в технології PROTAC є похідними талідоміду. Будова комплексу талідомід-Е3 лігаза була встановлена за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу науковою групою Фішера (рис. 1) [2].

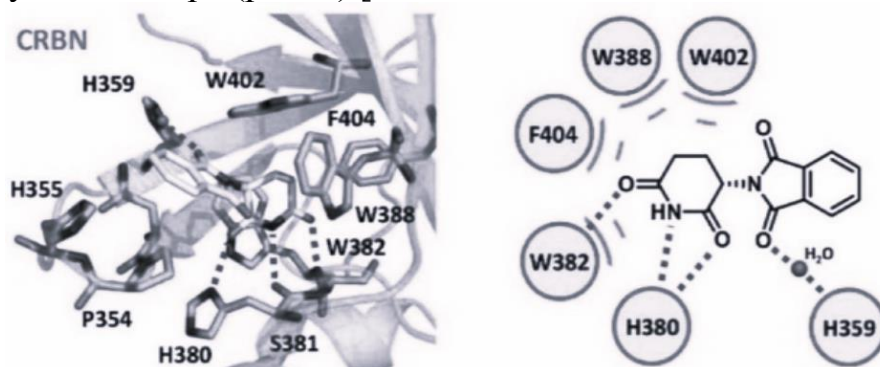


Рис. 1. Схематичне зображення кристалічної структури комплексу талідоміду та Е3 лігази [3]

В даній роботі ми представляємо синтез нових похідних glutarimіду на основі піразолу та тетразолу, які є потенційними лігандами Е3 лігази. Молекулярні маси синтезованих сполук на порядок нижчі за молекулярні маси похідних талідоміду, що, ймовірно, має покращувати фармакокінетичні властивості.

Сполуки **3** і **6**, були отримані внаслідок взаємодії комерційно доступного 3-бромопіперидин-2,6-діону **1** з відповідно 4-нітропіразолом **2** та пінаколатом 4-піразолілборонової кислоти **5**. Варто зауважити, що умови проведення даної реакції алкілювання значною мірою залежать від природи субстратів (рис. 2).

Що ж до синтезу тетразолів, то нами була застосована популярна стратегія клік-хімії. Для цього із згаданого вище броміду **1** був синтезований азид **7**, який в подальшому був введений у взаємодію з відповідними ацетиленами **8** та **11**. Внаслідок цієї реакції отримані 1,2,3-триазоли **9** та **12**.

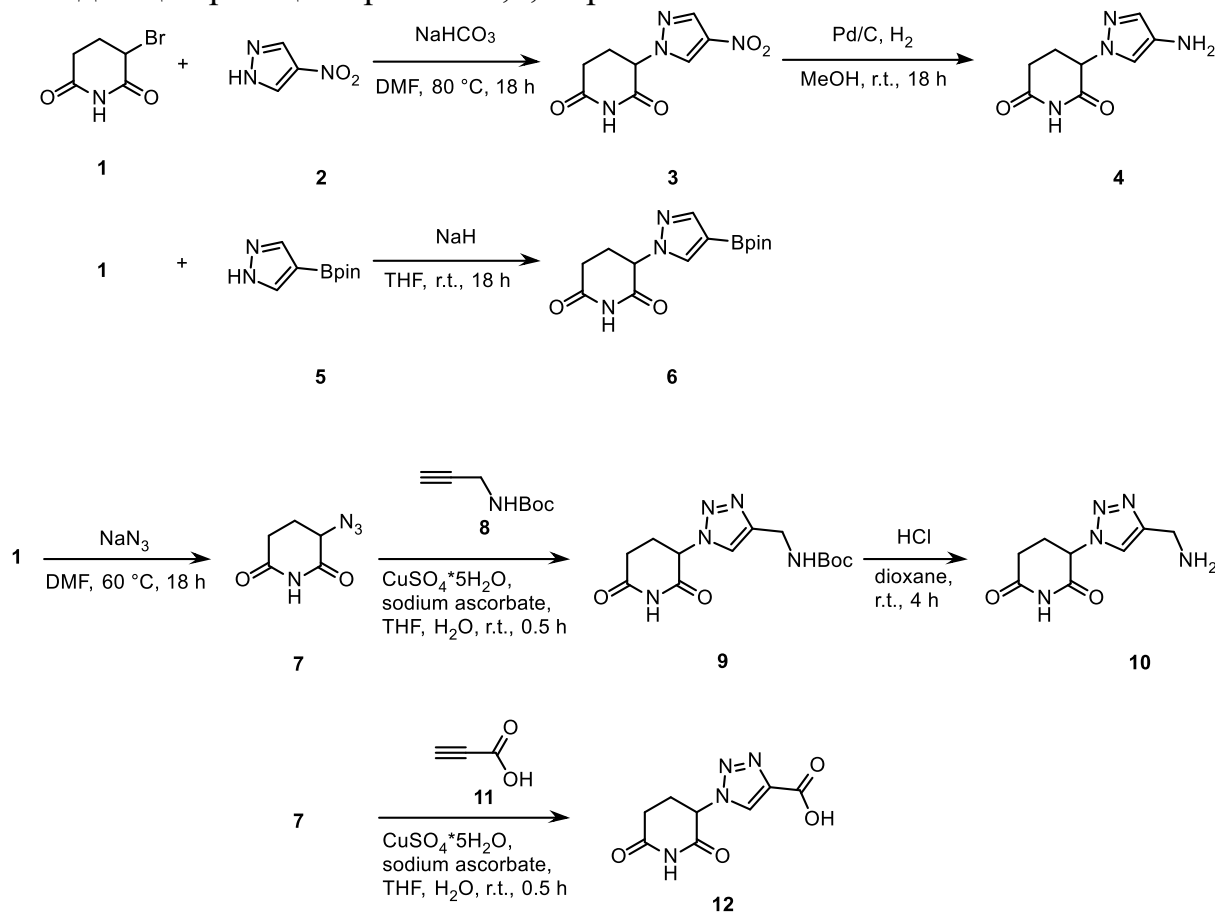


Рис.2. Схема синтезу похідних піразолу та тетразолу

В подальшому планується вивчити можливості хімічної модифікації отриманих речовин, дослідити їх фізико-хімічні властивості, а саме, кислотно-основні властивості (pK_a), розчинність у воді та ліпофільність (LogP). Також нашою метою є порівняти біологічну активність синтезованих сполук та відомих похідних талідоміду.

- [1] Winter, G. E.; Buckley, D. L.; Paulk, J.; Roberts, J. M.; et al. *Science* 2015, 348 (6241), 1376.
- [2] Fischer, E. S.; Böhm, K.; Lydeard, J. R.; Yang, H.; Stadler, M. B.; Cavadini, S.; Nagel, J.; Serluca, F.; Acker, V.; Lingaraju, G. M.; et al. *Nature* 2014, 512, 49.
- [3] Dong, G.; Ding, Y.; He, S.; Sheng, C. J. *Med. Chem.* 2021, 64, 10606–10620.

ІТЕРАТИВИЙ СИНТЕЗ БІС-СКВАРАЇНІВ З ТЕРФЕНІЛЬНИМ ЯДРОМ

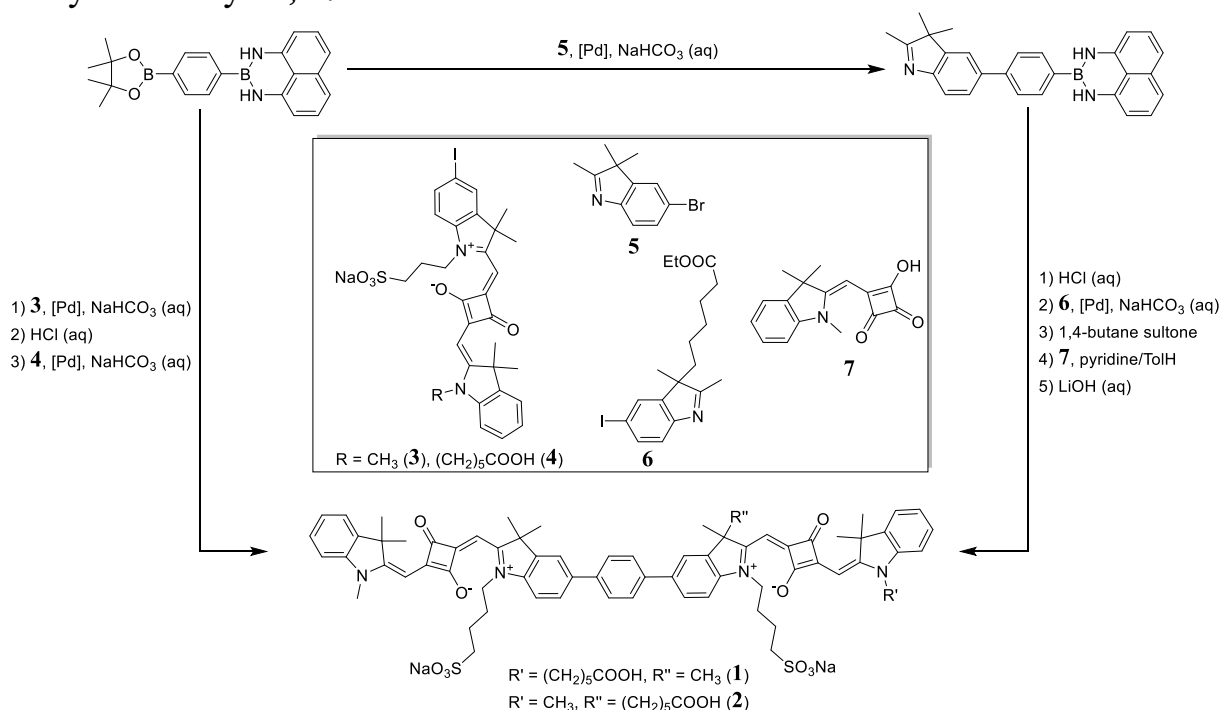
Ващенко А. П., Кривошей О. І., Колосова О. С., Татарець А. Л

Інститут хімії функціональних матеріалів,
ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України

xa13121136@student.karazin.ua

Біс-сквараїнові барвники **1**, **2** можуть бути корисні для побудови програмованих оптичних макетних плат на основі кон'югатів барвників з ДНК [1].

Схема синтезу барвника **1** з використанням послідовних конденсацій Кневенагеля відзначається незадовільною відтворюваністю через низьку розчинність проміжних сполук, що містять терфенільний фрагмент і сульфогрупи. Тому в даній роботі запропоновано спосіб синтезу за стратегією ітеративного сполучення Судзукі-Міяури [2, 3]. Використання цього способу дозволяє, по-перше, уникнути проблем із розчинністю напівпродуктів і, по-друге, гнучко варіювати положення реакційноздатної функціональної групи в молекулах сполук **1**, **2**.



Структуру напівпродуктів та цільових сполук підтверджено за допомогою ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

[1] Mathur, D.; et al. Pursuing excitonic energy transfer with programmable DNA-based optical breadboards. *Chem. Soc. Rev.* 2023, 52, pp 7848–7948.

[2] Hiroyoshi, N.; et al. Boron-Masking Strategy for the Selective Synthesis of Oligoarenes via Iterative Suzuki-Miyaura Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (4), pp 758–759.

4-АЗАСПІРО[2.3]ГЕКСАН, НЕДООЦІНЕНИЙ ІЗОСТЕР ПІПЕРИДИНУ: МУЛЬТИГРАМОВИЙ СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНА ТА СТРУКТУРНА ОЦІНКА

Галавський С. О.^{1,2}, Черних А. В.^{2,3}, Маханькова В. Г.^{1,2}, Ляшук О. С.^{1,2},
Волочнюк Д. М.^{1,2,3}, Рябухін С. В.^{1,2,3}, Григоренко О. О.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Enamine Ltd

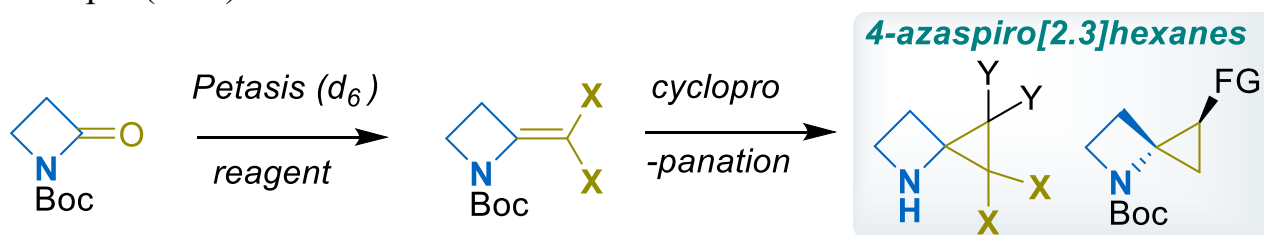
³ Інститут органічної хімії НАН України

galavskiy99@gmail.com

Розроблено ефективний підхід до синтезу похідних 4-азаспіро[2.3]гексану. Синтетична схема складається з олефінування N-Бок-захищеного 2-азетидинону за допомогою реагенту Петасиса $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ з подальшим циклопропануванням отриманого проміжного продукту [1].

З огляду на нещодавні історії успіху у відкритті ліків за участю дейтерованих сполук продемонстровано перше використання дейтерованого реагенту Петасиса, $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CD}_3)_2$, у синтезі дейтеровмісних будівельних блоків для потреб медичної хімії.

Розроблені протоколи дозволяють отримувати цільові будівельні блоки у мультиграмовій кількості (до 52 г). Щоб проілюструвати потенціал отриманих похідних 4-азаспіро[2.3]гексану для ізостеричних замінів, проведено їх фізико-хімічну та структурну характеристику, а саме вимірювання основності (pK_a) та ліпофільності (Log P), рентгеноструктурний аналіз та аналіз діаграми вихідних векторів (EVP).



X = H or D; Y = H or F; FG = CO_2H , NH_2

☑ piperidine/cyclohexane **isosteres**

☑ **pK_a and LogP** effects

☑ up to **52 g** synthesis

☑ **exit vector** analysis

Рис. 1 Синтез похідних 4-азаспіро[2.3]гексану

[1] Sergiy Galavskyy, Anton Chernykh, Oleksandr Liashuk et al., 4-Azaspiro[2.3]hexane, an Overlooked Piperidine Isostere: Multigram Synthesis and Physicochemical and Structural Evaluation. J. Org. Chem. 2024, 89, 24, 18477–18486

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ АЗААНЕЛЬОВАНИХ СОЛЕЙ БЕНЗОТІАЗОЛІУ

Галега О. В.¹, Онисько М. Ю.¹, Остапчук Є. М.²

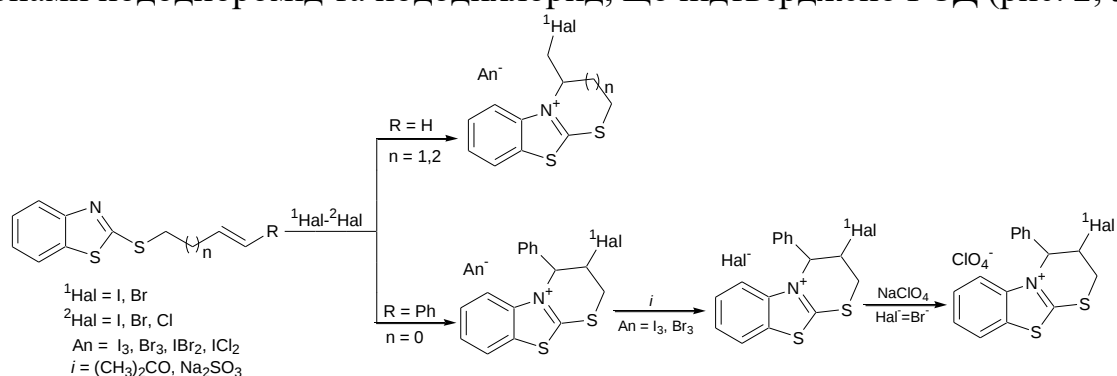
¹ ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

² ТОВ «Єнамін», м. Київ

haleha.olha@student.uzhnu.edu.ua

Конденсовані та гібридні гетероцикли на основі бензотіазолу є добре відомими сполуками, які проявляють високу біологічну активність. Одним із шляхів синтезу конденсованого бензотіазолу є метод електрофільної галогеноциклізації його алкенільних тіопохідних. В представленому повідомленні наведені дослідження галогеноіндукованої гетероциклізації термінальних та інтернальних алкенільних тіоестерів бензотіазолу.

Як вихідні субстрати використані цинамільний та термінальні бутенільний і пентенільний тіоестери бензотіазолу, а як електрофільні реагенти – молекулярні та гібридні галогени. Встановлено, що для цинамільного та бутенільного тіоестерів при галогенуванні в оцтовій кислоті анелюється тіазиновий цикл, а для пентенільного – тіазепіновий цикл з утворенням солей. Регіохімія гетероциклізації була в певній мірі очікувана, але вид аніону в азаанельованих солях бензотіазолію виявився достатньо несподіваним. Так, при дії молекулярних галогенів (йод, бром) утворювалися тригалогеніди, які ефективно переведені в моногалогеніди. Монобромід легко вступає в реакцію йонного обміну з утворенням перхлорату (рис.1). Натомість дія гібридних галогенів (бромід і хлорид йоду) на алкенілтіобензотіазоли приводить до утворення солей з аніонами йододибромід та йододихлорид, що підтверджено РСД (рис. 2, 3).



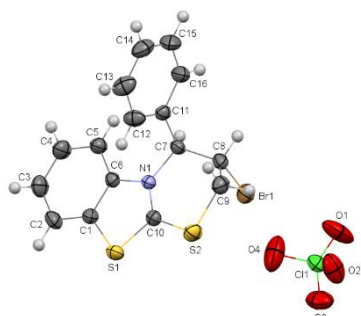


Рис. 1. РСД перхлорату

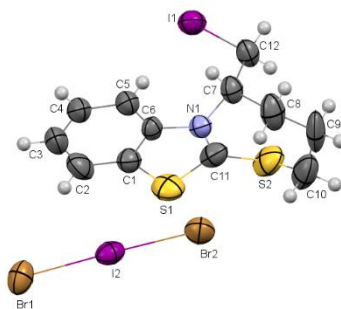


Рис. 2. РСД йододиброміду

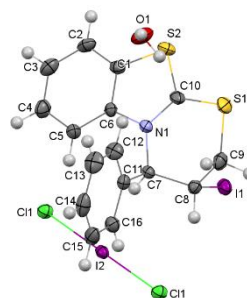


Рис. 3. РСД йододихлориду

ФОТОХІМІЧНЕ С-Н АРИЛЮВАННЯ ЦИКЛІЧНИХ ЕТЕРІВ

*Дичкова П. С.^{1,2}, Даценко О. П.², Колосов М. О.¹*¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна² ТОВ НВП "Єнамін", Київ*dychkova2025xb11@student.karazin.ua*

Однією з головних задач органічного синтезу є створення С-С зв'язків. Відкриття паладій-каталізованих реакцій сполучення значно розширило межі можливостей тонкого органічного синтезу, залишивши безмежний простір для подальших досліджень. Так, циклічні етери залишаються хімічно інертними до таких перетворень, що обумовлює їх використання як апротонних розчинників, тож їх арилпохідні зазвичай отримують закриттям відповідного циклу, що у свою чергу може супроводжуватись рядом труднощів.

У роботі розроблено новий ефективний підхід до арилювання циклічних етерів шляхом фотохімічної активації С-Н зв'язку етеру і введенням згенерованого радикалу у реакцію з галогенарилами у присутності нікелевого каталізатора:

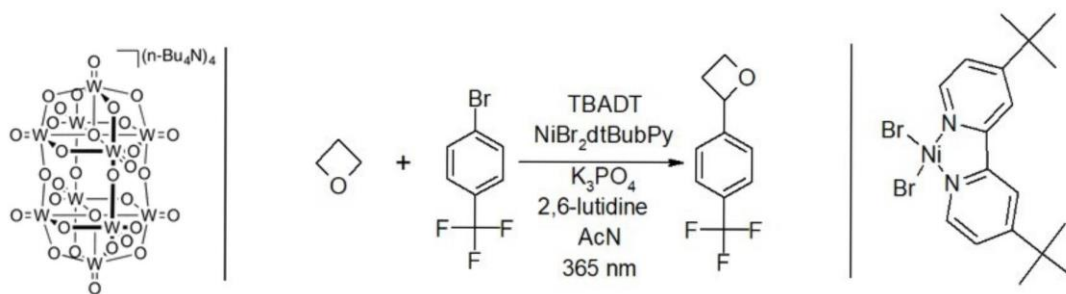


Рис. 1. Загальна схема перетворень

У ході дослідження було отримано похідні 4-х, 5-ти, 6-члених насичених оксигеновмісних гетероциклів, а також арилпохідні 15-краун-5 та 18-краун-6 етерів.

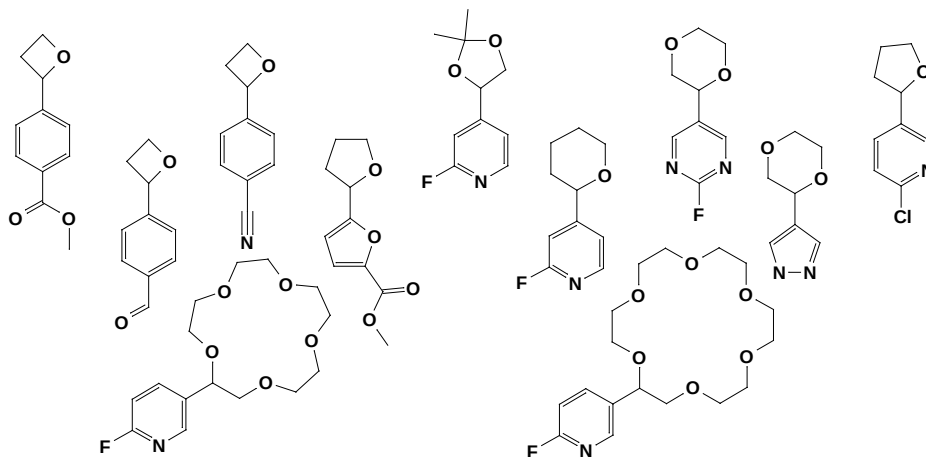


Рис. 2. Приклади одержаних сполук

Представлений метод дає можливість вводити у реакцію широкий спектр ароматичних та гетероароматичних сполук, а також демонструє толерантність до більшості функціональних груп. Продукти реакції були піддані подальшим перетворенням, що збільшило можливості подальшого застосування.

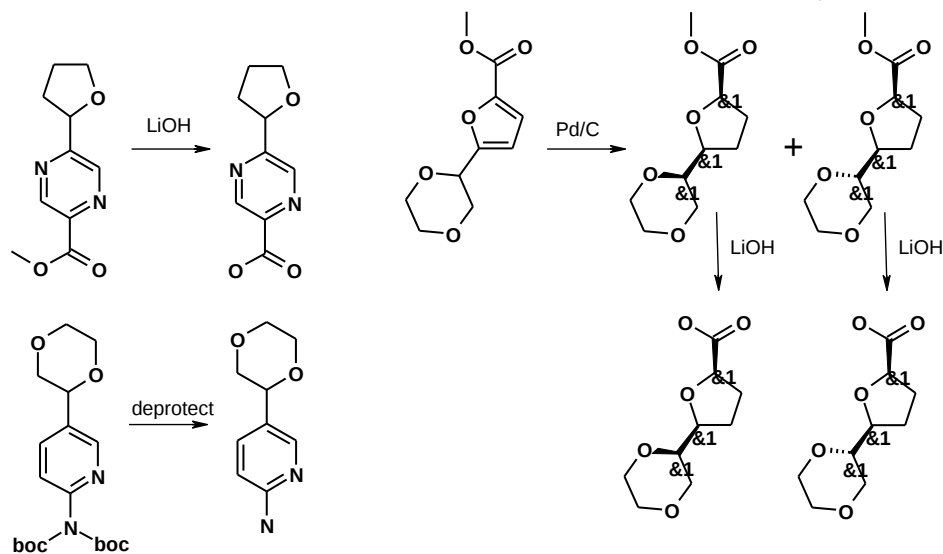


Рис. 3. Подальші хімічні перетворення

Окрім можливості проведення зазначених хімічних перетворень, представлена фотохімічна реакція становить додаткову цінність будучи «зеленою» технологією: вона використовує світло як стійкий вид енергії, що забезпечує м'які реакційні умови і мінімізує кількість побічних продуктів шляхом зменшення кількості синтетичних кроків.

Таким чином, запропоновано перспективний метод синтезу потенційно привабливих сполук у медичній хімії.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГІДРО-4Н-ІНДОЛ-4-ОНІВ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ЗА ПІРОЛЬНИМ ЦИКЛОМ

Кравчук О. Ф., Колос Н. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

oleg.f.kravchuk@gmail.com

Похідні 4,5,6,7-тетрагідроіндол-4-онів мають у своєму складі відновлене бензольне ядро і приваблюють спеціалістів в галузі медичної хімії як міметики індолу з великою долею sp^3 -гібридизованих атомів, адже заміна плоского каркасу ациклічними фрагментами є загальною стратегією, яка сприяє оптимальному зв'язуванню з активними центрами ферментів та забезпечує кращу розчинність субстанцій. One-pot синтез за участю єнаміонів 1,3-циклогександіонів, арилглюксалів та β -дикарбонільних сполук дозволяє отримувати сполуки тетрагідроіндолунового ряду, функціоналізовані за п'ятичленним циклом [1-3].

В роботі наведено результати синтезу похідних тетрагідроіндол-4-онів з використанням глюксалів **1a-c**, малонового естеру **2** та єнаміону **3**. Сполука **3** була одержана за відомою літературною методикою шляхом конденсації димедону та метиламіну. Виявилося, що масштабування реакції веде до утворення продукту складу 1:2 - проходить приєднання метиламіну, як за подвійним зв'язком, так і за карбонільною групою. Проведення реакції між глюксалем **1a**, естером **2** та єнаміном **3** при нагріванні в ДМФА супроводжується утворенням 2-х нових продуктів **4** та **5**, відповідно, жоден з яких не містить залишку малонового естеру в положенні 3 біциклу. Синтез сполуки **5** включає приєднання нуклеофільного реагенту (димедону) на стадії формування пірольного циклу.

Більш обнадійливі результати було отримано в експериментах з постадійним введенням реагентів: малоновий естер та глюксалі **1b,c** обробляли метилатом натрію в *i*-PrOH, а потім додавали єнаміон **3** і нагрівали. В результаті було отримано продукт **6c** з хорошим виходом. Сполука **6b** так і не була одержана, навіть при проведенні реакції в автоклаві.

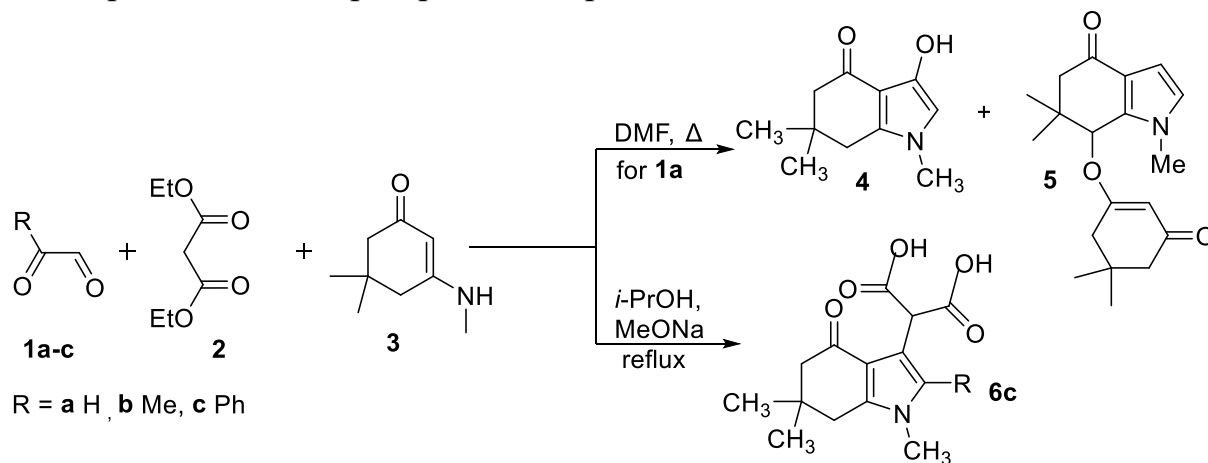


Рис.1. Схема трьохкомпонентної конденсації глюксалів, малонового естеру і (5,5-диметил-3-оксоциклогекс-1-ен-1-іл)метиламіну.

В ході реакції естерні груп зазнають гідролізу, однак декарбоксилювання не спостерігається. Це відкриває можливості для можливих функціоналізацій за участю карбоксильних груп.

Структури отриманих сполук **4-6** були підтверджені за допомогою ЯМР ^1H і ^{13}C спектроскопії та мас-спектрометрії.

- [1] Horsten, T.; Dehaen, W. 4,5,6,7-Tetrahydroindol-4-Ones as a Valuable Starting Point for the Synthesis of Polyheterocyclic Structures. *Molecules* 2021, 26, 4596. <https://doi.org/10.3390/molecules26154596>
- [2] Kateryna I. Marchenko, Nadiia N. Kolos. Multicomponent synthesis of 1,5,6,7-tetrahydro- 4H-indol-4-one derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2023, 59(11/12), 717–722
- [3] Bayat, M.; Nasri, S.; Notash, B. Synthesis of new 3-cyanoacetamide pyrrole and 3-acetonitrile pyrrole derivatives. *Tetrahedron* 2017, 73, 1522.

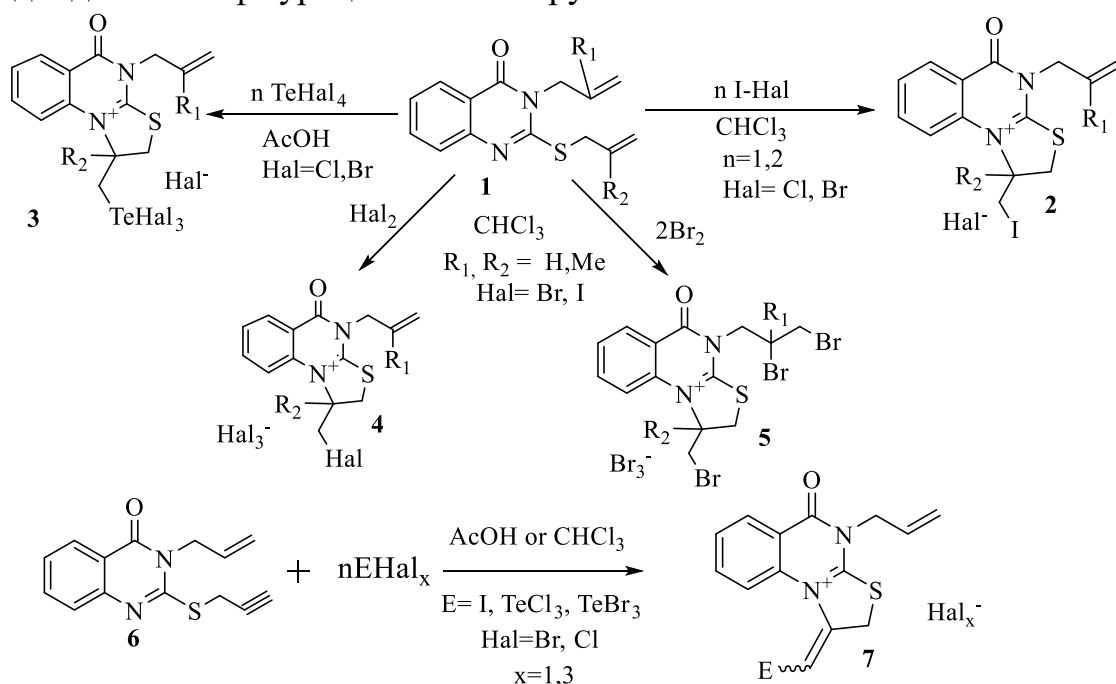
РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 2,3-
ДИАЛКЕНІЛ(АЛКІНІЛ) ХІНАЗОЛІН-4-ОНІВ*Куля Д. Ю., Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю.*

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

kulia.diana@student.uzhnu.edu.ua

Реакції електрофільної гетероциклізації є одними із важливих методів одержання конденсованих похідних хіназоліну. Процес гетероанелювання додаткового циклу залежить від багатьох факторів: поляризація кратного зв'язку, природа нуклеофільного центру, наявність стеричних факторів у молекулі субстрату, природа електрофіла та полярність розчинника. Метою нашого дослідження є вивчення регіоселективності та напрямленості реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації диалкеніл(алкініл) тіохіназолін-4(3*H*)-онів під дією галогеновмісних електрофільних реагентів.

Вихідні тіоетери **1**, які містять в своїй структурі два алкенільні фрагменти та два нуклеофільні центри — атом нітрогену N¹ хіназоліну та атом оксигену C=O групи реагують з гібридними галогенами чи тетрагалогенідами телуру з утворенням ангулярних тіазолохіназолінів у вигляді моногалогенідних солей **2**, **3**. Дія бром (1:1), йоду (1:1, 1:2) на тіоетери **1** приводить до утворення тригалогенідів **4**, а, надлишок бром крім анелювання тіоалкенільного фрагменту приєднується до C=C зв'язку біля N³ атома хіназоліну. Введення пропаргільного фрагменту в положення 2 хіназоліну не впливає на регіохімію та регіонапрямленість реакції електрофільного гетероанелювання. В результаті проведених реакцій виявлено, що незалежно від співвідношення реагентів регіоселективно утворюються моногалогенідні солей тіазолохіназолінію **7** у вигляді одного конфігураційного ізомеру.



Таким чином, у даному дослідженні встановлені закономірності перебігу електрофільної гетероциклізації 2,3-диалкеніл(алкініл)тіохіназолін-4-онів під дією різних за природою електрофільних агентів і розроблено керований метод синтезу ангулярних солей тіазолохіназолінію.

НОВІ ДОМІНО РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ 4,7-ДІОКСО-7-ФЕНІЛГЕПТАНОВОЇ КИСЛОТИ ТА БІОІЗОСТЕРНОЇ 4,7-ДІОКСО-7-(2-ТІЄНІЛ)ГЕПТАНОВОЇ КИСЛОТ

Матійчук В.¹, Кінжибало В.², Горак Ю.¹, Дмитрів Г.¹, Обушак М.¹

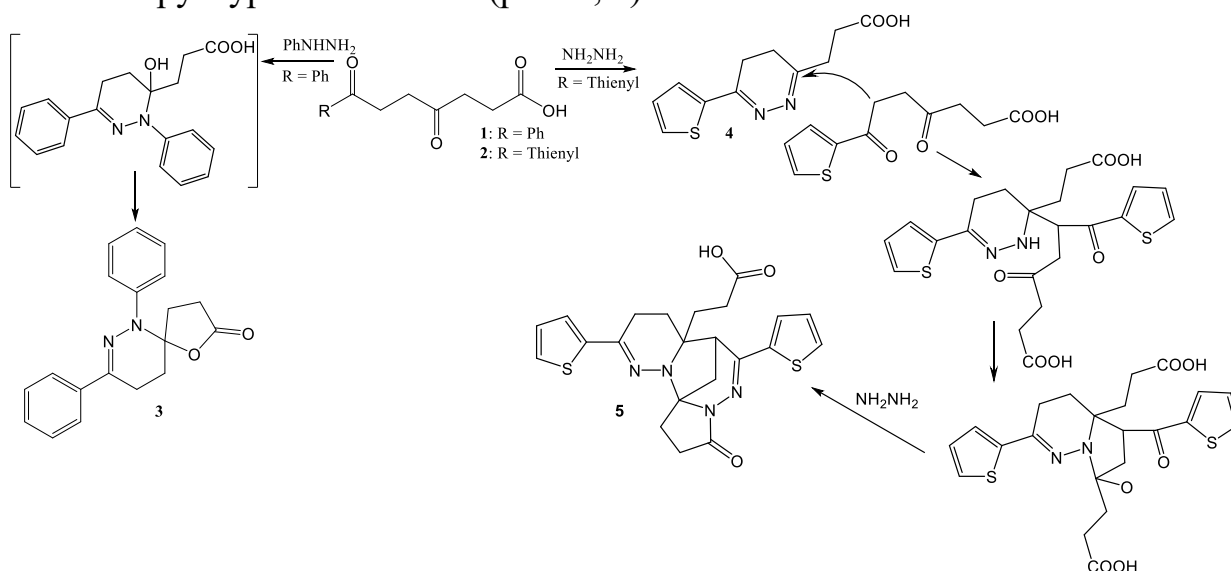
¹ Львівський національний університет імені Івана Франка

² Інститут низьких температур і структурних досліджень,
ПАН, Вроцлав, Польща

viktoriia.matiichuk@lnu.edu.ua

Доміно реакції дозволяють синтезувати органічні молекули значної молекулярної складності в одну стадію без виділення проміжних продуктів. Для них характерна ефективність, високе значення економії атомів, значна економічна вигода. В більшості випадків доміно реакції відповідають критеріям зеленої хімії.

Встановлено, що у реакції фенациллевулінової кислоти **1** з фенілгідразином формується піридазиновий цикл, з наступною лактонізацією і утворенням 6,8-дифеніл-1-окса-6,7-діазаспіро[4.5]дек-7-ен-2-ону **3**. Натомість, якщо R = Thienyl, то кислота **2** реагує з гідразином з утворенням тієнопіридазинопропанової кислоти **4**, з якою взаємодіє наступна молекула кислоти **2**, що в кінцевому результаті веде до утворення піридазинопіролотриазепінопропанової кислоти **5**. Виходи сполук **3** та **5** становили 74% та 70% відповідно. Їхню будову підтверджено методом ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії та рентгеноструктурним аналізом (рис. 1, 2).



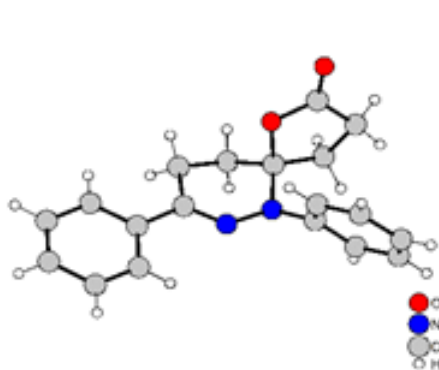


Рис. 1. Молекулярна
структура сполуки **3**

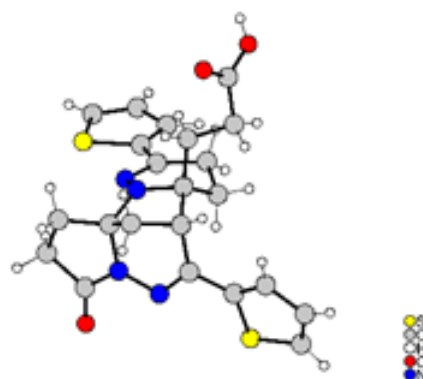


Рис. 2. Молекулярна
структура сполуки **5**

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ ДІФЛУОРОЦИКЛОПЕНТАНОВОГО СКЕЛЕТУ

Оліфір О. С.^{1,2}, Черних А. В.^{2,3}, Кондратов І. С.^{1,2}, Григоренко О. О.^{2,4}

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

² Enamine Ltd., 02094, м. Київ

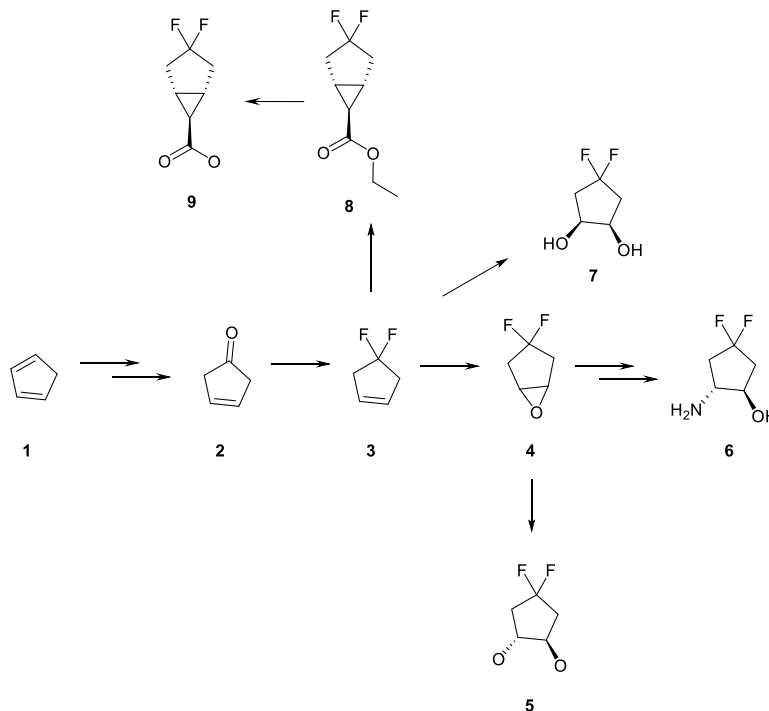
³ Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, Київ

⁴ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

alex.olifir2014@gmail.com

Циклоалкани є важливими структурними фрагментами. Вони мають чітко визначену просторову орієнтацію функціональних груп, завдяки чому є цікавими для медичної та біоорганічної хімії в контексті розробки нових лікарських засобів та дослідження механізмів їх дії. Циклоалкани, які мають флуоровмісні замісники, мають високу значимість в таких областях, як матеріалознавство, каталіз, медицина та біохімія. Це обумовлено тим, що реакційна здатність і властивості молекул можуть значно змінюватися за наявності фторованих фрагментів. Таким чином, існує зростаючий попит на розвиток безпрецедентних шляхів доступу до фторованих білдинг-блоків.

В даній роботі описаний практичний підхід до синтезу діфлуороциклопентану заснованого на деоксофторуванні кетоалкену. Сполука **3** є ключовим прекурсором для синтезу похідних 4,4-діфлуороциклопентанового скелету: транс-амінолу, цис- та транс-діолів, тощо.



ГАЛОГЕНОЦИКЛІЗАЦІЯ 1-ПЕНТИНІЛПІРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГІДУ

Повідайчик М. В.¹, Костик А. Ю.¹, Онисько М. Ю.¹, Остапчук Є. М.²

1 ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород

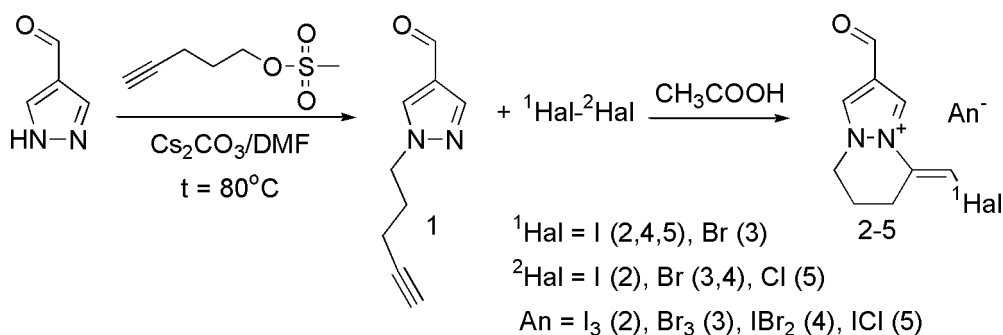
2 ТОВ «Єнамін», м. Київ

mariannapovidajchych@gmail.com

Конденсовані функціоналізовані сполуки на основі піразолу, відомі своєю біологічною активністю. Вони здатні проявляти такі активності як антимікробну, протизапальну, болезаспокійливу тощо. Такий широкий спектр властивостей вказує на перспективність досліджень по синтезу нових гетероциклічних сполук з піразольним циклом, які можуть бути отримані методом електрофільної гетероциклізації N-ненасичених похідних піразолу.

Тому метою роботи було дослідити напрямок гетероциклізації N-пентинілпіразол-4-карбальдегіду під дією таких електрофільних реагентів як молекулярні і гібридні галогени.

Вихідний N-пентинільний альдегід **1** синтезували з піразол-4-карбальдегіду та пентинілмезилату в середовищі ДМФА за участю цезій карбонату. Альдегід **1** піддали дії еквімолярних кількостей молекулярних та гібридних галогенів в крижаній оцтовій кислоті. Реакційну суміш перемішували 2 (бром) та 12 годин (йод, йодомонобромід, йодомонохлорид), в результаті чого виділено тверді продукти реакції – галогенометиліден заміщені піразолопіридазини **2-5** у вигляді галогенідів. Спектральні дані ЯМР ¹H вказували на зміщення сигналів протонів галогенометиліденової групи у більш слабе поле при 9.61-9.64 м.ч., а також зміщення сигналу атома карбону цієї групи 78.4-79.0 м.ч. та 104.8 м.ч. за даними спектрів ЯМР ¹³C, що свідчить про проходження процесу електрофільної галогеноіндукованої гетероциклізації. Двократне збільшення кількості електрофільного реагенту в реакції гетероциклізації впливало на незначне збільшення виходів солей **2-5**.



Виділені солі **2-5** є перспективними для подальшої модифікації за функціональною групою та аніоном.

ПІДБІР УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЮ ДЕГРАДАЦІЇ ДОКСИЦИКЛІНУ У РІДКИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ ДЛЯ НАШКІРНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Попова М. Е., Салій О. О., Тарасенко Г. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

popova.me@knutd.edu.ua

На українському ринку препарати доксицикліну (DOX) (альфа-6-дезокситетрациклін), що є напівсинтетичним аналогом окситетрацикліну, представлено тільки двома лікарськими формами: таблетки та капсули в дозуванні 100 мг [1]. За фізико-хімічними властивостями DOX нестабільний у водних та органічних розчинниках, розкладається та утворює продукти деградації, що є обмеженням для створення рідких форм, як розчини для внутрішнього застосування [2], гелі, ранові пов'язки, плівки, піни нашкірні, тощо.

DOX при стресових умовах (температура, світло, рН) піддається деградації та епімеризації – процесу, при якому змінюється просторова конфігурація хімічних центрів, особливо в кислому середовищі. Епімеризація може відбуватися за положенням С6, що призводить до утворення 6-епідоксицикліну. DOX в положенні С4 може епімеризуватися, утворюючи 4-епідоксициклін. 4-епі-6-епідоксициклін утворюється під час синтезу DOX через серію складних хімічних реакцій. Метациклін – це дегідратований аналог DOX, який утворюється внаслідок втрати елемента води з його структури. Продукти розпаду мають дуже низьку протимікробну дію, а деякі є токсичними.

Згідно вимог провідних фармакопей до лікарських засобів домішки мають бути визначені, тому для контролю профілю домішок DOX розроблено методики із застосуванням високоефективної рідинної хроматографії (HPLC) за допомогою ультрафіолетової, діодної, флуоресцентної або мас-спектрометрії.

Для твердих лікарських форм Державна фармакопея України (ДФУ) встановлює як суму домішок максимально допустимий вміст 6-епідоксицикліну та метацикліну до 2%, тоді як інші неідентифіковані домішки не повинні перевищувати 0,5%. Домішка 4-епідоксициклін є технологічною домішкою, контролюється в сировині, не контролюється як специфічна у твердих формах і не входить до загальної суми домішок. Але при розробці рідких форм DOX нестабільний і перетворюється саме у 4-епідоксициклін, який у часі при перевищенні межі більше 0,5%, змінює колір всіх розчинників з жовтого на коричневий.

Нами розроблено методику HPLC визначення DOX та органічних домішок у рідких формах. Визначення базується на вдосконаленні методики фармакопей USP "Doxycycline Hyclate Tablets", а саме ведено ідентифікацію та розрахунок 4-епідоксицикліну (домішки С) при дослідженні довгострокової стабільності.

Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а., стандартні зразки домішок, дистильовану воду, субстанцію DOX виробництва "Hebei Jiupeng Pharmaceutical Co., Ltd", Китай. Застосоване обладнання: рідинний хроматограф Waters 2996 Alliance HPLC (США) з УФ-детектором. Приготовано 2 експериментальних розчини з DOX для піни наскірної, що містять розчинники як пропіленгліколь, етанол, ДМСО у різних співвідношеннях.

Результати визначення DOX та органічних домішок при дослідженні довгострокової стабільності в умовах (температура 25 °С, вологість 60 %) наведено в таблиці 1.

Табл. 1. Результати визначення DOX та органічних домішок при дослідженні довгострокової стабільності в умовах (температура 25 °С, вологість 60 %)

Точки контролю,	Кількісний вміст, %		Кожної окремої неідентифікованої домішки, %		Сума домішок, %		Домішка С 4-епідоксидокліну, %	
Місяць	90,0 – 110,0		Не більше 0,5		Не більше 2,0		фактично	
	Склад 1	Склад 2	Склад 1	Склад 2	Склад 1	Склад 2	Склад 1	Склад 2
0	100,5	100,5	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3
3	100,5	100,1	0,0	0,1	0,4	0,4	0,4	0,5
6	100,0	100,0	0,0	0,1	0,5	0,7	0,5	0,8
9	99,0	99,5	0,1	0,2	0,6	0,8	0,6	0,9
12	98,7	98,4	0,2	0,2	0,6	0,8	0,6	1,1
18	98,4	98,0	0,2	0,3	0,7	1,0	0,7	1,5
24	98,9	97,3	0,3	0,3	0,9	1,3	0,9	2,6
36	97,6	96,2	0,3	0,4	1,2	1,7	1,4	3,4

Висновки. Експериментально встановлено, що у рідких носіях спостерігається ріст як неідентифікованих домішок, суми домішок та домішки С. Збільшення частки етанолу як допоміжної речовини в системі розчинників покращило стабільність композицій DOX протягом більш тривалого періоду. Зменшення кількісного вмісту DOX можливо компенсувати за рахунок надлишку при розрахунку складу. Домішка С демонструє найбільший відсоток деградації, тому при розробці специфікації для рідких форм пропонується домішку С контролювати як специфічну ідентифіковану та робити подальший пошук механізмів стабілізації фармацевтичної композиції.

- [1] Токменко І. І., Гетало О. В., Салій О. О. Перспективи використання доксицикліну в проблематиці антибіотикорезистентності // Health & Education. – 2024. – №. 2. – С. 149-156. <https://doi.org/10.32782/health-2024.2.19>
- [2] Jutglar M., Foradada M., Caballero F., Hoogmartens J., Adams E. (2018). Influence of the solvent system on the stability of doxycycline solutions / Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Vol. 159. – P. 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.06.054>.

ЙОДОІНДУКОВАНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛІЛ(ПРОПАРГІЛ)-3- ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ХІНОЛІНУ

Сабо Т. Ш.¹, Онисько М. Ю.¹, Онисько П. П.²

¹ ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

² Інститут органічної хімії НАН України, Київ

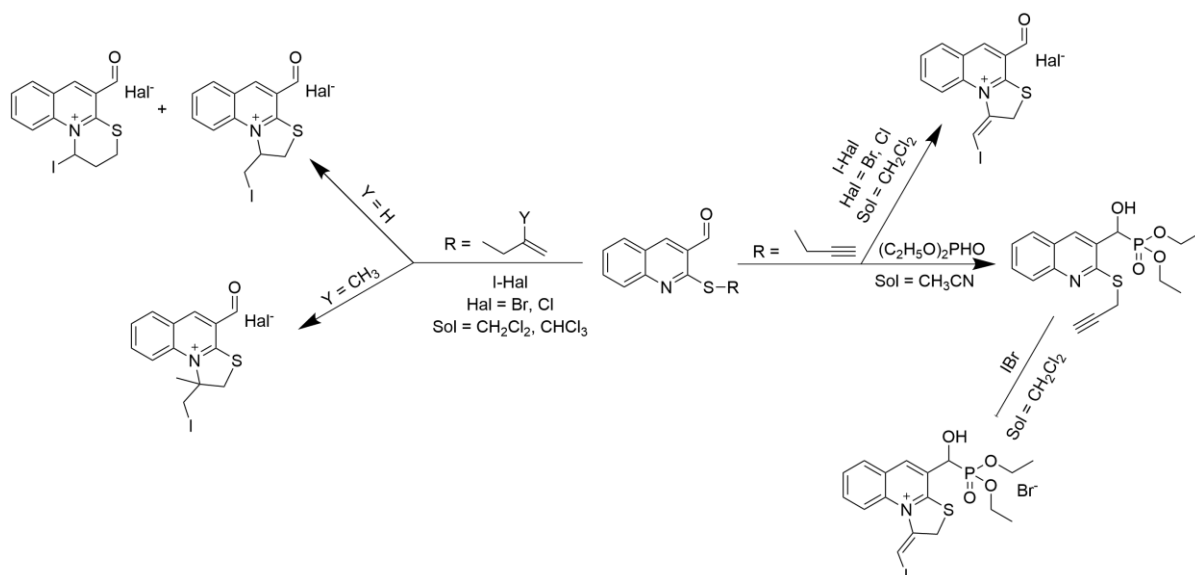
tiberii.sabo@uzhnu.edu.ua

Синтез нових функціоналізованих поліциклічних галогеновмісних похідних хінолінів методом електрофільної циклізації є актуальною проблемою. Для вирішення поставленого завдання шляхом алкілування 2-меркаптохінолін-3-карбальдегіду отримано вихідні 2-аліл(металіл, пропаргіл)тіохінолін-3-карбальдегіди. З такими алкілненасиченими хінолінкарбальдегідами вже проводили галоциклізацію бромом та йодом, але дані про використання в таких реакціях гібридних галогенів відсутні.

Галоциклізацію 2-аліл(металіл)тіохінолін-3-карбальдегідів проводили бромідом та хлоридом йоду в дихлорметані або хлороформі. Слід відмітити, що у випадку галогеноциклізації 2-алілтіохінолін-3-карбальдегіду, відбувається нерегіоселективна йодоіндукована циклізація з утворенням суміші тіазоліно- та тіазинохіноліній галогенідів. Зауважимо, природа розчинника, швидкість прикапування електрофільного реагенту, розведення та час перемішування не впливає на регіохімію процесу. Натомість, йодоіндукована циклізація у випадку 2-металілтіохінолін-3-карбальдегіду відбувається регіоселективно з анелюванням тіазолінового циклу.

При використанні для галогеногетероциклізації 2-пропаргілтіохінолін-3-карбальдегіду гібридними галогенами процес є не тільки регіоселективний з анелюванням тіазолінового циклу, а також і стереоселективний з утворенням продукту *E*-конфігурації.

Для визначення впливу функціональної групи в положенні 3 хіноліну на процес галогеноциклізації було проведено реакцію 2-пропаргілтіохінолін-3-карбальдегід з диетилфосфітом в інертному середовищі в ацетонітрилі і отримано 2-пропаргілтіохінолін-3-гідроксиметилфосфонат. При дії на нього бромиду йоду також відбувається йодоіндукована гетероциклізація з утворенням солі тіазолінохіноліній бромиду, що підтверджено спектральними даними (ЯМР ^1H , ^{13}C та ^{31}P). Таким чином, встановлено, що природа функціональної групи в положенні 3 хіноліну не впливає на напрямок процесу йодогетероциклізації.



РЕГІОСЕЛЕКТИВНЕ КУПРУМ-КАТАЛІЗОВАНЕ ГІДРОБОРУВАННЯ ГЕТЕРОАЛІФАТИЧНИХ АЦЕТИЛЕНІВ

*Семончук Я. А.^{1,2} Клебан І. М.^{2,3} Лящук О. С.^{4,5},
Рассукана Ю. В.³, Григоренко О. О.^{2,5}*

¹ Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

² Enamine Ltd., Київ

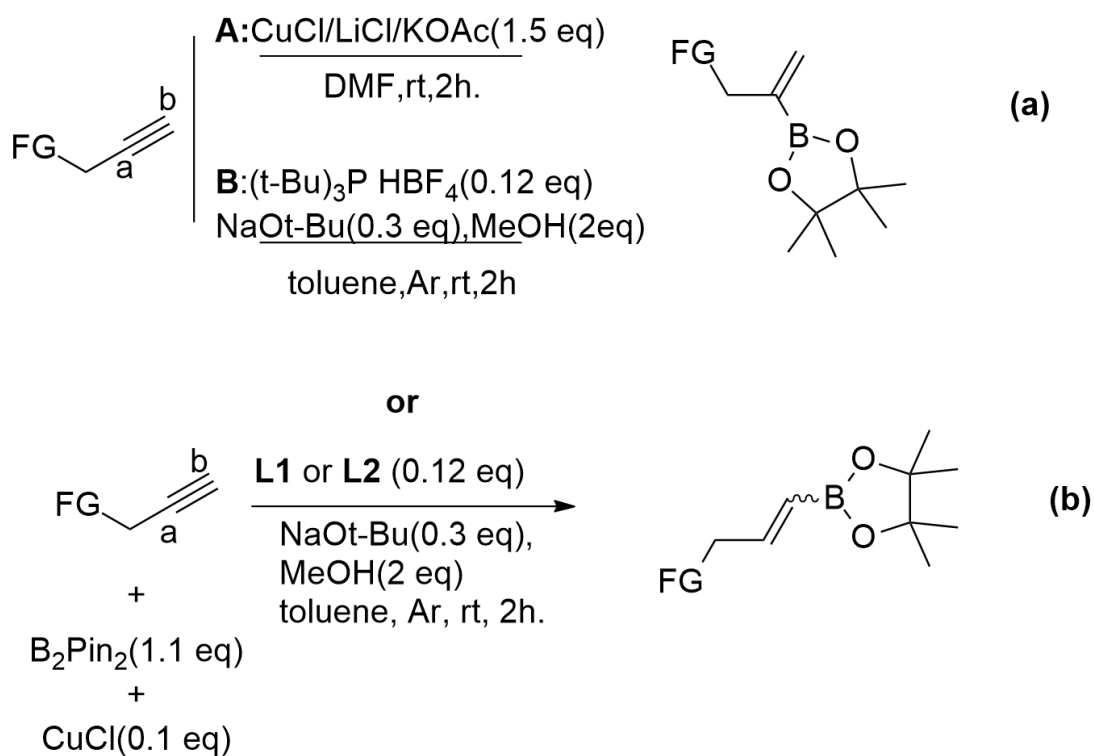
³ Інститут органічної хімії НАН України, Київ

⁴ ПУ «НДІ Єнамін», Київ

⁵ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Боровмісні сполуки залишаються одними з найуніверсальніших синтетичних інструментів сучасної хімії [1]. Зокрема, функціоналізовані вінілборонати становлять інтерес завдяки своїй придатності для подальших трансформацій. Серед стратегій їх синтезу все більшої популярності набуває реакція формального гідроборування алкінів за участі реагентів типу B_2Pin_2 [1].

Це дослідження було спрямовано на вивчення регіоселективності такої реакції у випадку гетероаліфатичних ацетиленів, зокрема похідних пропаргілового типу. З огляду на практичність і економічну доцільність, було протестовано каталітичні системи на основі Купруму з використанням BINAP, PPh_3 , $[(t-Bu)_3PH]BF_4$ та $LiCl$ у якості лігандів. Було показано, що найбільший середній вихід забезпечував $[(t-Bu)_3PH]BF_4$ (73%), тоді як PPh_3 та $LiCl$ демонстрували близькі значення (63% та 61% відповідно), а BINAP — найменший (50%). Щодо регіоселективності, арилфосфіни (BINAP та PPh_3) сприяли переважному утворенню лінійних ізомерів, тоді як $[(t-Bu)_3PH]BF_4$ та $LiCl$ демонстрували зворотну селективність — з формуванням розгалужених вінілборонатів. При цьому $LiCl$ виявився ефективним для гомопротаргілових і довголанцюгових субстратів, а $[(t-Bu)_3PH]BF_4$ — для пропаргілових сполук. Водночас, хоча трис(трет-бутил)фосфін демонстрував майже нульову селективність у випадку довголанцюгових алкінів, середній вихід залишався на прийнятному рівні (63%).



L1= Ph_3P , **L2**=BINAP(rac.)

FG: -OH, - CH_2OH , - $\text{OSiMe}_2\text{Bu-t}$, -BocNH, -BocNH CH_2 .

Рис.1 Загальна схема синтезу інтернальних(а) і термінальних(б) вінілборонатів

[1] Carretero J.C., et al. Copper-Catalyzed Hydroboration of Terminal Alkynes: A Combined Experimental and Theoretical Study // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77. – P. 10707–10718.

ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЦІАНО-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ

*Сніжко А. Д., Буханцова Д. В., Терещенко А. Ю., Гладков Є. С.,
Чепелєва Л. В., Кириченко О. В.*

Науково-дослідний інститут хімії, Хімічний факультет, Харківський
національний університет імені В.Н. Каразіна

arsenii.snizhko@karazin.ua

Барвники на основі 3-гідроксифлавону (ЗНФ) здатні до внутрішньомолекулярного переносу протону в збудженому стані є перспективними молекулярними зондами завдяки їхній двосмуговій емісії, великим Стоксовим зсувам і спектральній чутливості до змін середовища. Спектрально-флуоресцентні властивості таких барвників значною мірою визначаються хімічною природою замісників, їхнім електронним впливом на електронно-збуджений стан та взаємодію зонду з оточенням. З метою створення нових ЗНФ зондів було синтезовано два нових діціано-заміщених (diCN) похідних та вивчено вплив природи розчинника на їхні флуоресцентні властивості (Рис. 1).

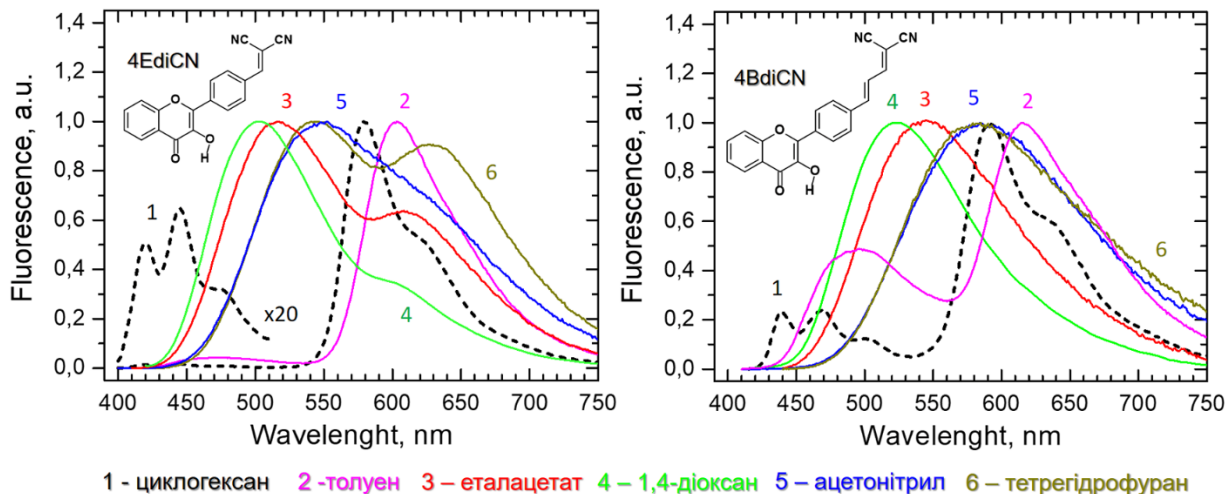


Рис. 1. Нормалізовані спектри флуоресценції зондів 4EdiCN (зліва) і 4BdiCN (справа) у розчинниках різної природи.

Синтез нових похідних 4EdiCN і 4BdiCN (Рис. 1) виконувався шляхом введення diCN групи, кон'югованої з ядром флавону через етиленові та бутадієнові фрагменти. Спектрально-флуоресцентні дослідження в розчинниках різної природи (циклогексан, толуен, етилацетат, 1,4-діоксан, ацетонітрил і тетрагідрофуран) показали суттєві зміни у спектрах поглинання та флуоресценції (Рис. 1).

Для модифікованих 3-гідроксифлавонів спостерігався чіткий батохромний зсув, як у спектрах поглинання, так і у випромінювання. Максимум поглинання в циклогексані змістився з 340 нм для 3HF до 386 нм і 403 нм для 4EdiCN і 4BdiCN, відповідно. У неполярному циклогексані, зонди 4EdiCN і 4BdiCN демонструють значний батохромний зсув максимуму випромінювання таутомерної форми T^* , від 528 нм (для 3HF) до 580 нм і 591 нм, відповідно. Використовуючи TD-DFT розрахунки нами показано, що наявність електронно-акцепторної диціано-групи у поєднанні з розширенням π -системи приводить до зменшення енергетичної різниці HOMO-LUMO. Введення диціано-групи в молекулу 3-гідроксифлавону змінює електронну структуру барвника шляхом розширення π -кон'югації та збільшення дипольного моменту у збудженому стані. Це ефекти визначають сольватохромні властивості нових зондів та дозволяють контролювати параметри внутрішньомолекулярного переносу протону.

У апротонних полярних розчинниках, таких як тетрагідрофуран, етилацетат, ацетонітрил, в спектрах флуоресценції спостерігалась поява додаткової смуги випромінювання, яка може бути віднесена до флуоресценції аніонної форми A^* . Таким чином, введення сильної електронно-акцепторної диціаногрупи у молекулу 3HF приводить до конкуренції між переносом протону у збудженому стані та фотодисоціацією у полярних та слабополярних розчинниках.

Підсумовуючи, слід відзначити, що завдяки високій чутливості флуоресцентного сигналу до природи розчинника нові зонди 4EdiCN і 4BdiCN мають великий потенціал для різноманітних застосувань у медико-біологічних дослідженнях.

3-МЕТИЛ-6,11-ДИГІДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[4',3':1,6]ПІРИДО[3,4-*b*]ІНДОЛ-5-КАРБОНОВА КИСЛОТА ТА ЇЇ ЕСТЕРИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАРМАКОЛОГІЧНИ ПОТЕНЦІАЛ

Федотов С. О., Гоцуля А. С., Британова Т. С.

Запорізький державний медико-фармацевтичний університет

serjioolegovich@gmail.com

Поєднання індольного фрагмента з ядром 1,2,4-триазолу, які характеризуються високою біологічною активністю, відкриває нові можливості для створення перспективних терапевтичних агентів [1, 2]. Формування конденсованих систем на їх основі дозволяє одержувати сполуки з вдосконаленими фармакокінетичними та фармакодинамічними властивостями. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним характеристикам та широкому спектру біологічної дії, похідні індолу та 1,2,4-триазолу залишаються актуальним об'єктом досліджень у сфері розробки інноваційних фармацевтичних препаратів [3].

Метою роботи була первинна оцінка індоловмісних похідних 1,2,4-триазолу як перспективної основи для створення біологічно активної субстанції.

Матеріали та методи. Підбір структур для *in silico* досліджень здійснювався на основі аналізу наукової літератури та принципів органічної хімії з метою раціонального поєднання фармакофорних фрагментів. Оцінка безпеки та токсичності сполук проводилася за допомогою програмного забезпечення TEST (EPA, США). Фізико-хімічні властивості та фармакокінетичні параметри аналізувалися із використанням онлайн-ресурсу SwissADME. Для прогнозування потенційної біологічної активності та взаємодії з молекулярними мішенями застосовувалися методи молекулярного докінгу з використанням програм AutoDock Tools 1.5.6, AutoDock Vina, Discovery Studio 4.0, а також MarvinSketch і HyperChem для побудови та оптимізації структур лігандів.

Результати та обговорення. Серед досліджуваних сполук найсприятливіший профіль безпеки за результатами *in silico* оцінки продемонструвала 3-метил-6,11-дигідро[1,2,4]триазоло[4',3':1,6]піридо[3,4-*b*]індол-5-карбонова кислота. Натомість її ізопропіловий та *n*-бутиловий естери виявили вищу ймовірність токсичного впливу, що вказує на доцільність подальших досліджень їхньої потенційної токсичності та безпечності. Найвищу спорідненість до ланостерол-14 α -деметилази, пептидної деформілази та циклооксигенази-2 продемонстрував *n*-бутиловий ефір, що може свідчити про широкий спектр його потенційної біологічної активності. Етиловий ефір, так само як і відповідна карбонова кислота, проявили виражену здатність до взаємодії з кіназою анапластичної лімфоми. Усі досліджувані сполуки відповідають критеріям лікоподібності та характеризуються сприятливими фармакокінетичними властивостями, зокрема високою прогнозованою

біодоступністю, що підтверджує доцільність їх подальшого детального вивчення.

Висновки. Результати *in silico* моделювання для 10 сполук засвідчили перспективність індоловмісних конденсованих похідних 1,2,4-триазолу, які поєднують сприятливий токсикологічний профіль, відповідність критеріям лікоподібності та здатність до специфічної взаємодії з біологічно значущими мішенями, що обґрунтовує доцільність їх подальшого вивчення. Високі показники прогнозованої біодоступності та здатність долати основні фармакокінетичні бар'єри свідчать про потенціал цих сполук як кандидатів для створення пероральних лікарських засобів.

[1] Berwal, P., Rohilla, S., Mathur, N., Rani, K. (2024). Synthesis, molecular docking and biological evaluation of novel indole-triazole conjugates. *Curr Drug Discov Technol.*, 21(6): e120324227917. <https://doi.org/10.2174/0115701638295739240222074426>

[2] Rohilla, S., Goyal, G., Berwal, P., Mathur, N. (2024). A review on indole-triazole molecular hybrids as a leading edge in drug discovery: current landscape and future perspectives. *Current topics in medicinal chemistry*, 24(18), 1557-1588. <https://doi.org/10.2174/0115680266307132240509065351>

[3] Yele, V., Pindiprolu, S., Sana, S., Ramamurty, D., Madasi, J., Vadlamani, S. (2021). Synthesis and preclinical evaluation of indole triazole conjugates as microtubule targeting agents that are effective against MCF-7 breast cancer cell lines. *Anticancer Agents Med Chem.*, 21(8), 1047-1055. <https://doi.org/10.2174/1871520620666200925102940>

СИНТЕЗ 3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 6-АЗАБІЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНІВ

*Черних А. В.^{1,2}, Ващенко Б. В.^{1,3}, Шишкіна С. В.²,
Волочнюк Д. М.^{1,2,3}, Григоренко О. О.^{1,3}*

¹ Enamine Ltd., м. Київ

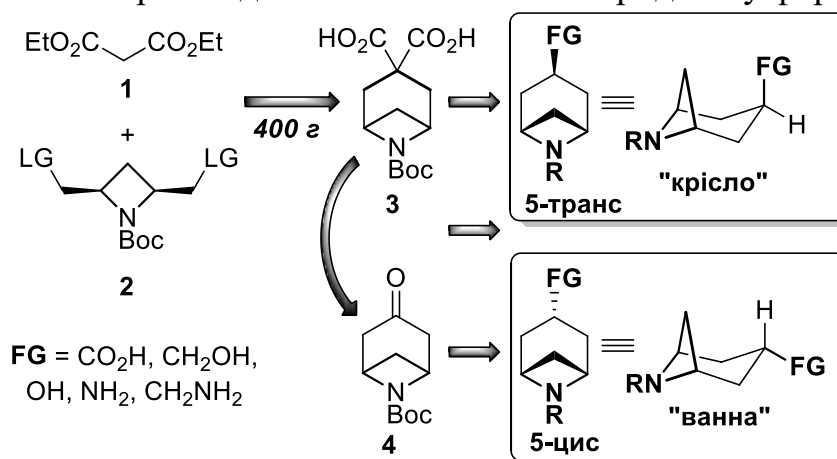
² Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, Київ

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

chernikh.av@gmail.com

Піперидин є насиченим гетероциклом, який найбільш часто використовується у відкритті ліків і, отже, часто розглядається як фрагмент для ізостеричних замінів. Нами було розроблено мультиграмовий синтетичний підхід до 3-заміщених 6-азабіцикло[3.1.1]гептанів, які є зменшеними гомологами тропану з конформаційно зафіксованими формами «крісла» та «ванни» для піперидинового каркасу.

Ключовий етап підходу базувався на реакції подвійного алкілювання малонату з цис-2,4-біс(мезилоксиметил)азетидин-1-карбоксилатом **1**. Після гідролізу була синтезована N-Вос-6-азабіцикло[3.1.1]гептан-3,3-дикарбонова кислота **3** (до 400 г), яку використовували як загальний проміжний продукт. Наступне Pb(OAc)₄-опосередковане окислювальне декарбоксилювання дикислоти **3** приводить до похідного 2,6-метанопіперидону **4** (масштаб до 400 г), тоді як монодекарбоксилювання дало N-Вос-6-азабіцикло[3.1.1]гептан-3-карбоксильні кислоти **5** у вигляді легкокороздільної суміші цис- і транс-діастереомерів (масштабом до 100 г). Подальші перетворення функціональних груп сполук **3** та **4** приводило до діастереомерночистих цис- і транс-N-Вос-монозахищених діамінів та аміноспиртів. Аналіз молекулярної структури на основі РСА з використанням параметрів вихідного вектора (EVP) показав, що цис-ізомери 3-заміщених 6-азабіцикло[3.1.1]гептанів є тривимірними аналогами загального конформера 1,4-дизаміщеного піперидинового «крісла», тоді як транс-ізомери можна розглядати як незвичайні піперидини у формі «ванни».



СИНТЕЗ ЦИС-1,2-ДИЗАМІЩЕНИХ ФТОРАЛКІЛЦИКЛОБУТАНІВ

Черних А. В.^{1,2}, Ляшук О. С.^{1,3}, Кононенко К. О.¹, Мічуда А. Я.^{1,3}, Оліфір О. С.¹,
Шийкіна С. В.², Волочнюк Д. М.^{1,2,3}, Григоренко О. О.^{1,3}

¹ Enamine Ltd., м. Київ

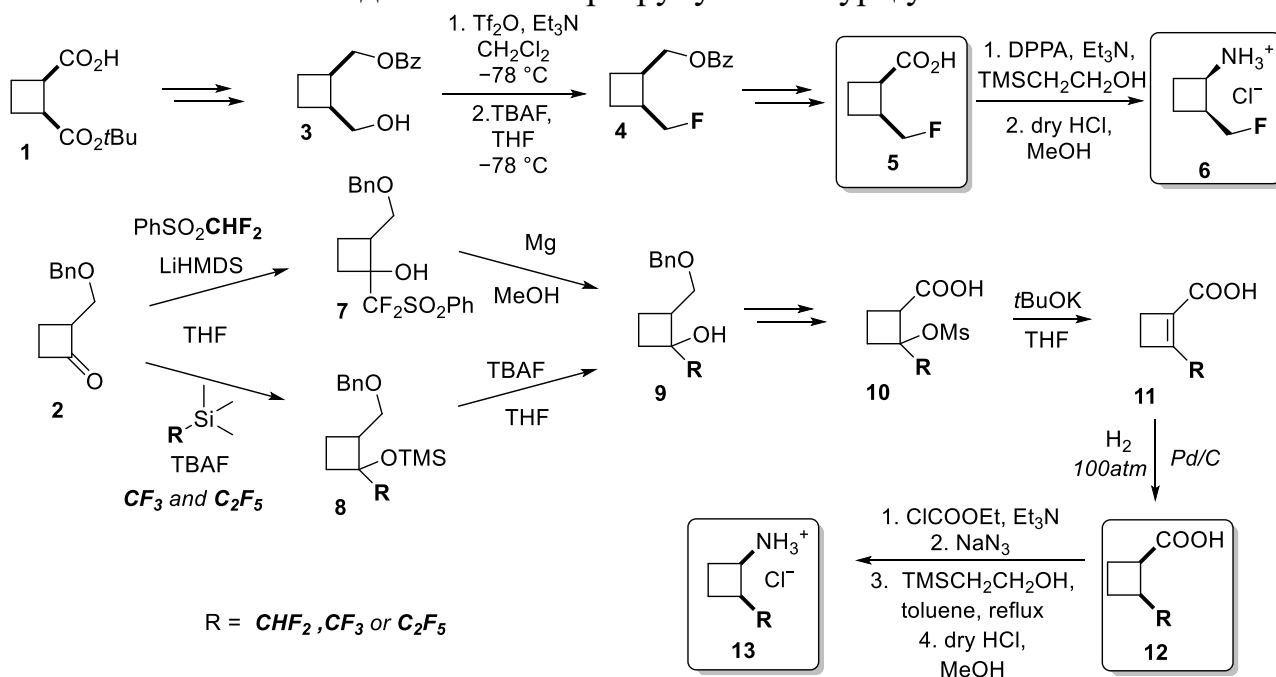
² Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, Київ

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

chernikh.av@gmail.com

Фтор має значний внесок у розвиток і виробництво нових лікарських засобів – понад 20% з сучасних лікарських препаратів містять фтор. Нами розроблено синтетичний підхід до бібліотеки функціоналізованих *цис*-2-((фтор)алкіл)циклобутанів, що дозволяє отримувати відповідні аміни та кислоти у мультиграмових кількостях.

Вихідною сполукою для монофторметилзаміщених кислоти **5** та аміну **6** була естерокислота **1**. Введення фтору відбувалося в два етапи: активація гідрокисельної групи відповідного спирту **3** з подальшим нуклеофільним заміщенням фторид-аніоном. Для отримання CHF₂-похідних використали PhSO₂CHF₂, літєва сіль якого легко приєднується до кетону **2**, а наступне десульфонілювання магнієм **7** перетворює PhSO₂CF₂-групу на CHF₂-замісник. Перфторовані групи CF₃ та C₂F₅ було введено реакцією циклобутанону **2** з TMSCHF₃ або TMSC₂F₅ відповідно. Наступне мезилування спиртів **9**, зняття бензильного захисту та окиснення первинної спиртової групи приводило до кислот **10**. Потім були проведені реакції елімінування та відновлення подвійного зв'язку циклобутенів **11**, що дозволило отримати *цис*-кислоти **12**. Відповідні аміни **6** та **13** синтезовані за допомогою перегрупування Курціуса з кислот **5** та **12**.



ДІАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ ЦИС-3-(ДИ- /ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ПРОЛІНІВ ТА ЦИС-(3-(ДИ- /ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ПІРОЛІДИН-2-ІЛ)МЕТАНАМІНІВ

Шерстюк О. А.^{1,2}, Редька М. О.^{2,3}, Мельников К. П.^{1,2}, Кондратов І. С.^{2,3}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² ТОВ НВП "Єнамін", м. Київ

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря
Національної академії наук України

Введення фтору в органічні молекули змінює їх властивості і часто підвищує біологічну активність, з чого випливає підвищений інтерес до методів отримання фторовмісних сполук, які потенційно можуть бути цінними у фармакології, медичній хімії, агрохімії та матеріалознавстві.

Ця стратегія досягла таких успіхів, що сьогодні більш, ніж 20 % лікарських засобів містять хоча б один атом флуору¹. З іншого ж боку, амінокислоти, зокрема протеїногенні, є досить цікавими будівельними блоками для побудови складних молекул включаючи пептиди. Тож, передбачається зацікавлення синтезованими сполуками для розробки лікарських засобів та потенційне використання у медичній хімії.

У даній роботі розроблено мультиграмовий діастереоселективний підхід до синтезу цис-3-(ди-/трифлуорометил)пролінів та цис-(3-(ди-/трифлуорометил)піролідін-2-іл)метанамінів.

Для синтезу цис-3-(трифлуорометил)проліну (6) та, відповідно, цис-(3-(трифлуорометил)піролідін-2-іл)метанаміну (17) за основу взято реакцію Бартона-Зарда², з подальшим відновленням пірольного фрагменту, з досить помітним надлишком цис-ізомерів (d.r. 93:7), діастереомери вдалося відділити за допомогою кінетичного розділення на етапі гідролізу сполуки 4. Значна різниця у швидкостях гідролізу діастереомерів свідчить про значні стеричні перешкоди, які можуть стати цінною властивістю у дизайні пептидоміметиків, що ймовірно підвищать їх гідролітичну стійкість.

Ключова стадія утворення пірольного кільця для синтезу цис-3-(дифлуорометил)проліну (11) та цис-(3-(дифлуорометил)піролідін-2-іл)метанаміну (16) – каталізоване сріблом ізоціанід-алкін циклоприєднання³. Після подальшого бокування і гідрування (d.r. 90:10), насичені продукти були розділені за допомогою колонкової хроматографії.

Перетворення 12 в 15 та 16 в 17 було досягнуто шляхом відновлення до спирту, що протікає досить довго, через стеричні перешкоди. Далі – перетворення спиртової групи на кращу відхідну групу з наступною стадією – заміщення на азидну і її подальше відновлення до кінцевих амінів 15 та 17.

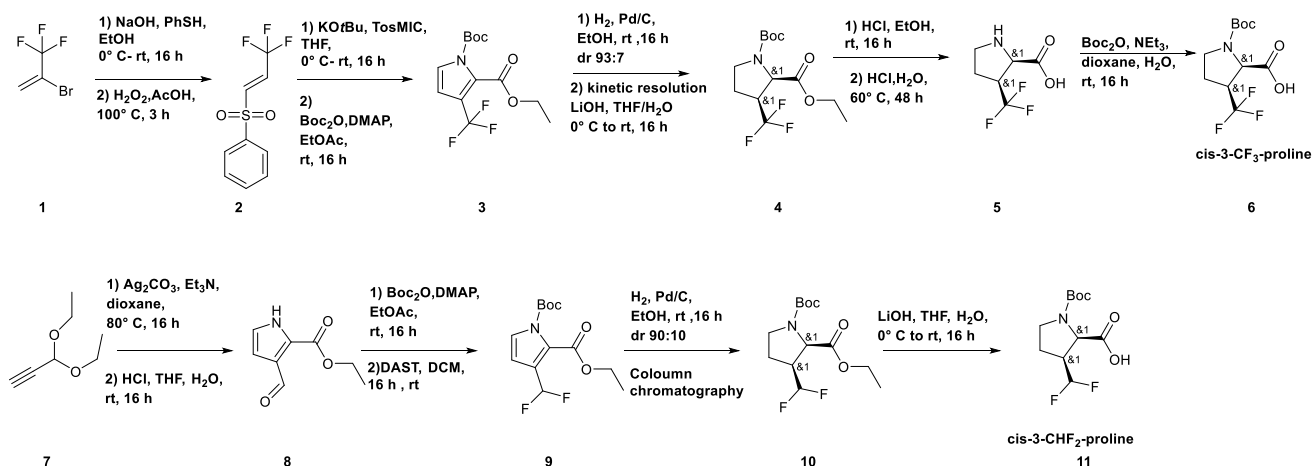


Схема 1

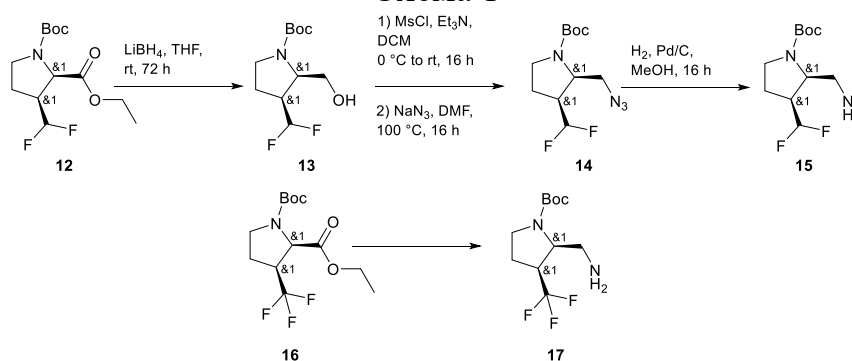


Схема 2

[1] Huchet, Q. A.; Kuhn, B.; Wagner, B.; Kratochwil, N. A.; Fischer, H.; Kansy, M.; Zimmerli, D.; Carreira, E. M.; Müller, K. Fluorination Patterning: A Study of Structural Motifs That Impact Physicochemical Properties of Relevance to Drug Discovery. *J Med Chem* 2015, 58 (22), 9041–9060. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01455>.

[2] Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. A New Synthesis of Pyrroles from Nitroalkenes. *J Chem Soc Chem Commun* 1985, No. 16, 1098–1100. <https://doi.org/10.1039/c39850001098>.

[3] Liu, J.; Fang, Z.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Bi, X. Silver-Catalyzed Isocyanide-Alkyne Cycloaddition: A General and Practical Method to Oligosubstituted Pyrroles. *Angewandte Chemie - International Edition* 2013, 52 (27), 6953–6957. <https://doi.org/10.1002/anie.201302024>.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОАРОМАТИЗАЦІЇ ДИГІДРОАЗОЛОПІРИДИНІВ ТА ДИГІДРОАЗОЛОПІРИМІДИНІВ

Шшикіна М. О., Десенко С. М.

Інститут хімії функціональних матеріалів
ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

masha.o.shishkina@gmail.com

Частково гідровані Нітрогеновмісні гетероцикли викликають увагу завдяки своїй будові та реакційної поведінки. 1,4-Дигідропіридиновий цикл входить до складу нікотин амідoadенін динуклеотиду (NADH) і є центральним елементом енергетичного обміну в клітинах, приймаючи участь у клітинних окисно-відновних реакціях і впливаючи на ряд життєво важливих функцій в організмі. Дигідолазоліпіридини та дигіроазолопіримідини є аннелюваними похідними відповідних дигідроазинів і представляють собою інтерес як сполуки з потенційною біологічною активністю.

Експериментально було встановлено, що на відміну від дигідроазинів процес окиснення дигідроазолопіримідинів конкурує з процесом електрофільного заміщення при взаємодії з окиснювальним реагентом (Рис. 1). Це може бути зумовлено впливом азольного циклу на електронну структуру дигідрогетероциклу та на потенціали іонізації нейтральної молекули та радикалу.

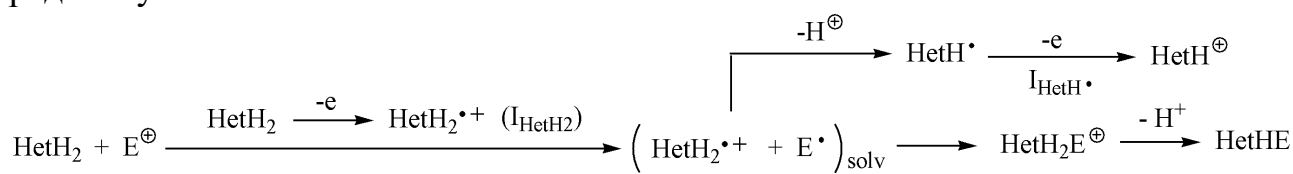


Рис. 1. Механізм взаємодії частково гідрованого гетероциклу з окиснювальним реагентом.

Для встановлення впливу азольного циклу на процес гетероароматизації було виконано квантово-хімічне моделювання всіх стадій процесу, вивчено електронну будову нейтральної молекули, катіон-радикалу та радикалу, а також потенціали іонізації для всіх можливих дигідроазолопіридинів та дигідроазолопіримідинів (Рис. 2). Було порівняно потенціали іонізації Купманса, розраховані як енергія вищої зайнятої або вищої напівзайнятої молекулярної орбіталі, та адіабатичні потенціали іонізації, розраховані як різниця енергій оптимізованих катіон-радикалу та нейтральної молекули або катіону та радикалу. Результати дослідження показали, що на відміну від дигідроазолопіридинів, процес відриву електрону в дигіроазолопіримідинах зумовлює значну перебудову електронної структури, що відображається в значних дефектах Купманса.

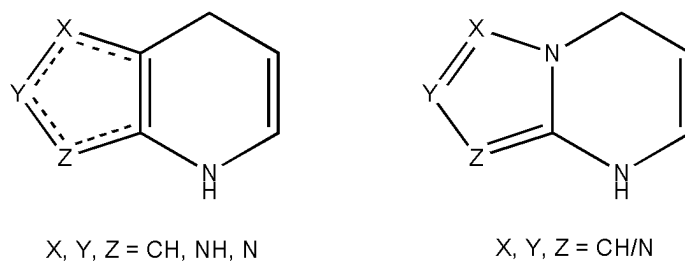


Рис. 2. Дигідроазолопіридини та дигідроазолопіримідини.

Отримані дані дозволяють припустити, що дигідроазолопіримідини слід розглядати як відносно самостійний тип частково гідрованих сполук. Це проявляється в їх реакційній здатності, особливо в тих випадках, коли механізм реакції включає процес одноелектронного переносу на першій стадії.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF PERFLUORINATED ETHERS: THE COMPONENTS OF NEXT GENERATION LIQUID ELECTROLYTE

Dikarieva K. S.¹, Koverga V.^{2,3}, Kalugin O. N.¹

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² University of Illinois Chicago, Chicago, USA

³ Argonne National Laboratory, Lemont, USA

katernadikarieva@gmail.com

Development of high-energy-density lithium-metal batteries (LMBs) represents an urgent scientific priority driven by the rapidly expanding demand for portable electronic devices. However, the implementation of novel LMBs faces significant challenges, primarily dictated by the electrolyte composition – a key element that determining the performance of the target device and its safety. Therefore, the design of advanced electrolyte systems and the understanding their physicochemical properties is a fundamental challenge in battery electrochemistry.

Most current commercial LMBs use liquid volatile and flammable carbonate-based electrolytes, which offer good anodic stability but are accompanied by the formation of an unstable passivating solid electrolyte interphase on lithium metal anodes, hence, resulting in poor cycling performance. In contrast, ether-based electrolytes have emerged as a promising alternative in recent years, providing more stable interfacial layers and exhibiting better compatibility with lithium metal. Regardless of these attractive features, ethers like 1,2-dimethoxyethane (DME) tend to degrade at higher voltages due to limited oxidative stability at typical salt concentrations of 1M, which restricts their use in LMBs employing high-voltage cathodes [1,2].

To address this challenge, hydrofluoroethers have been introduced as inert diluents that not only enhance lithium interfacial stability but also improve battery cycle life and safety.

Despite the recognized efficiency of fluoroethers in enhancing Li-ion mobility, a critical knowledge gap remains regarding the atomistic understanding of structure organization and the underlying ion transport mechanisms in ether-based system. To shed light on this uncertainty, we employed molecular dynamics simulations on an electrolyte system containing 1M lithium bis(fluorosulfonyl)imide in an equimolar mixture of DME and bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether. The structure of the components of the simulated electrolyte solution is shown in Fig. 1.

Following a stepwise approach, we evaluated four different force field databases (OPLS/AA, GROMOS54a7, AMBER and CHARMM) in terms of their ability to reproduce a broad range of physicochemical properties. Within the framework of the present study, we also revealed the key role of the Li coordination environment, governed by intermolecular interactions between the two ether solvents. This comprehensive approach represents a first step toward understanding the nature of

diluent-dependent ion transport enhancement and provides important insights for the rational design of fluorinated ether electrolytes with optimized performance characteristics for next-generation LMBs.

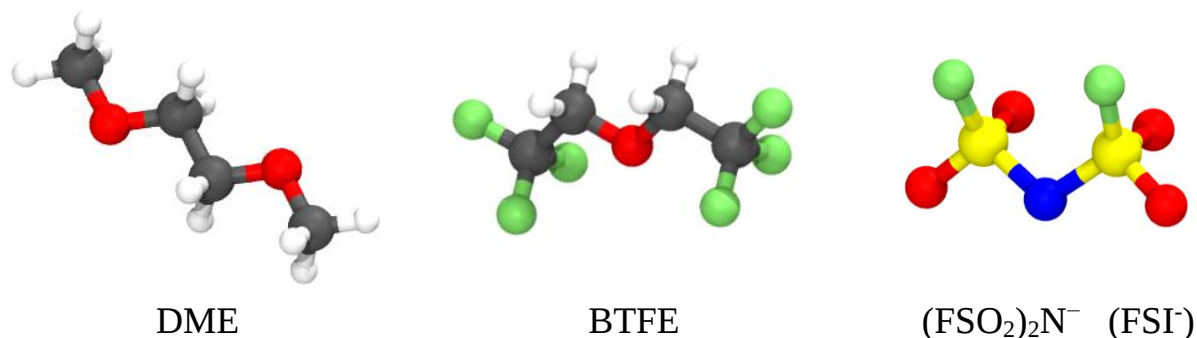


Fig. 1. The structure of the components of the simulated electrolyte solution

[1]. Holoubek, J.; Kim, K.; Yin, Y.; Wu, Z.; Liu, H.; Li, M.; Chen, A.; Gao, H.; Cai, G.; Pascal, T.; Liu, P.; Chen, Z. Electrolyte Design Implications of Ion-Pairing in Low-Temperature Li Metal Batteries. *Energy & Environmental Science* 2022, EE-ART-11-2021-003422.R1.

[2]. Kamphaus, E. P.; Balbuena, P. B. Localized High Concentration Electrolyte and Its Effects on Polysulfide Structure in Solution. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 20157-20170.

Mn-DOPED ZINC OXIDE: DFT INVESTIGATION

Hrytsenko B.^{1,2}, Elsner J.², Kalugin O. N.¹, Behler J.²

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² Lehrstuhl für Theoretische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum; Atomistic Simulations, Research Center Chemical Sciences and Sustainability, Research Alliance Ruhr, Bochum, Germany

mdchemist.bhr24@gmail.com

Manganese-doped zinc oxide has attracted significant attention due to its potential applications in heterogeneous catalysis, spintronics, and magneto-optical devices. Doping ZnO with transition metals like Mn introduces localized 3d states and induces magnetic behavior, making it a promising material for water-splitting reactions, particularly the oxygen evolution reaction (OER)[1]. To accurately model the effects of Mn doping on the structure and electronic properties of ZnO, this study employed density functional theory (DFT) with both Hubbard U-corrected functionals (DFT+U) and hybrid functionals (PBE0, HSE06). All calculations were performed using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) with the projector augmented-wave (PAW) method.

A series of bulk and slab ZnO models with varying doping concentrations (5.5–12.5%) were constructed, and the Mn atom was introduced by substituting a Zn atom in the ZnO lattice. Three supercell sizes ($2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 1$, and $4 \times 2 \times 1$) were used to evaluate the influence of doping concentration on the density of states (DOS).

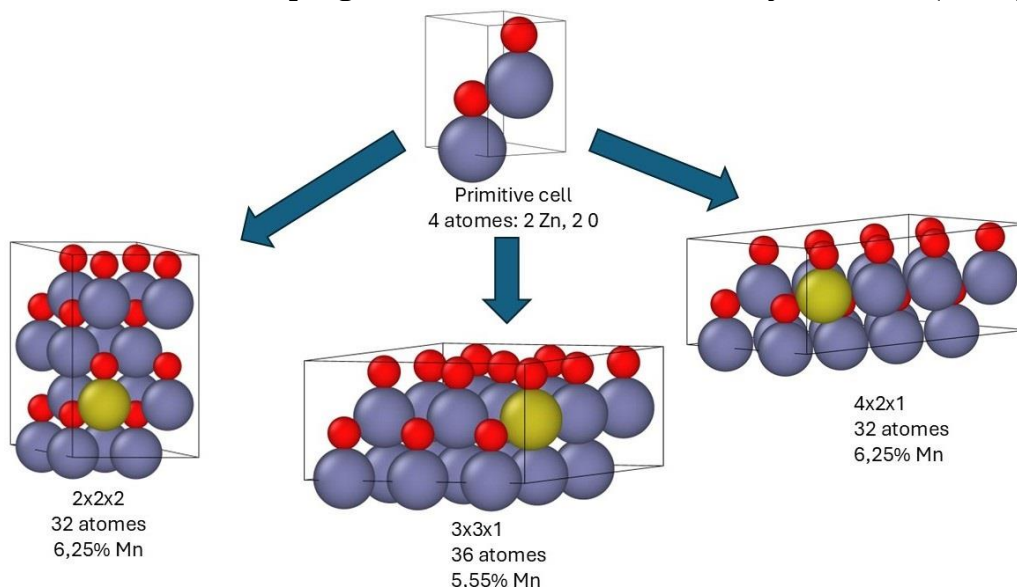


Fig. 1. Schematic of Mn-doped ZnO supercells. Zn atoms are shown in purple, O atoms in red, and the substituted Mn atom is highlighted in green.

The Hubbard-U correction was applied using Dudarev's approach[2] with optimized parameters $U(\text{Zn}) = 4.0$ eV and $U(\text{Mn}) = 2.0$ eV.

A key result of the study was the importance of initializing magnetic moments (MAGMOM = 5 μ B) on Mn atoms in spin-polarized DFT calculations. Without this initialization, the system often converged to an unphysical low-spin or non-magnetic state, misrepresenting the material's true electronic and magnetic behavior.

In addition to bulk models, slab calculations were performed on ZnO surfaces. Mn was manually substituted into six inequivalent Zn sites within the slab, ranging from the surface layer to subsurface positions[3].

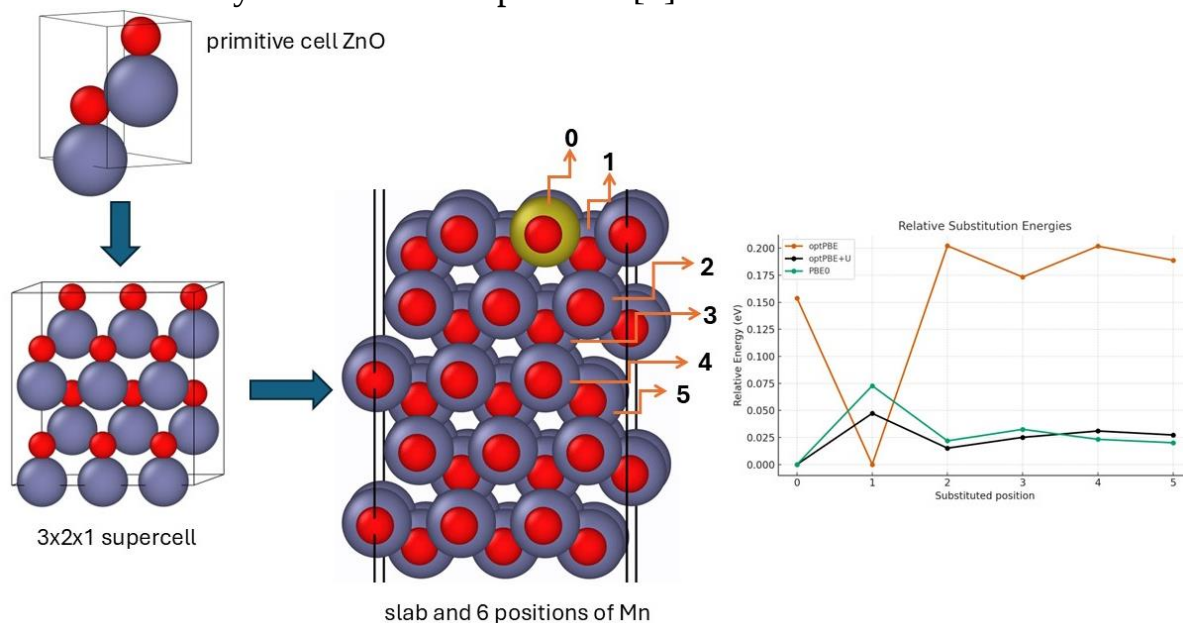


Fig. 2. Construction of Mn-doped ZnO surface slab models and relative substitution energies for Mn at six inequivalent Zn sites.

Using optPBE+U and hybrid functionals, it was found that Mn prefers surface site(position 0), where the substitution energy was lowest. The optPBE+U method not only provided good agreement with more computationally intensive hybrid functionals in terms of optimized geometries and DOS but also captured essential magnetic and electronic features, making it a highly efficient alternative for modeling Mn-doped oxides. These findings pave the way for large-scale simulations using machine learning potentials (MLPs), particularly for modeling ZnO–water interfaces under realistic conditions.

[1] Sharma, P.; Gupta, A.; Owens, F. J.; Inoue, A.; Rao, K. V. Room Temperature Spin-Tronic Material—Mn-Doped ZnO Revisited. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 282, 115–121. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2004.04.028>.

[2] Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B* 1998, 57 (3), 1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>

[3] Liang, Y.; Hu, C.; Huo, Z.; Hu, L.; Luo, W. Mn-Doped ZnO with Rich Oxygen Vacancies for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem* 2021, 14 (14), 3081–3088. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100715>

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF A SOLUTION OF 2-METHYL-5-PHENYL-1-(4-METHYLPHENYL)-PYRROLE-3-CARBOXYLIC ACID IN ALCOHOLS

Kostiuk R. R.¹, Horak Y. I.², Sobeckho I. B.¹

¹ Lviv Polytechnic National University

² Ivan Franko National University of Lviv

rostyslav.r.kostiuk@lpnu.ua

Organic compounds containing a pyrrole fragment with various substituents on the ring are of significant interest to both the scientific community and industry. They are widely used in the production of dyes, catalysts, corrosion inhibitors, as well as in the manufacture of batteries, semiconductors, and solar cells [1-2]. In the pharmaceutical field, compounds with a pyrrole fragment also attract considerable attention due to their diverse biological activities, including antioxidant, antibacterial, and anti-inflammatory effects, making them important components of medicinal products [3].

This research explores the interactions between solvents and solutes, which are fundamental to purification techniques—particularly recrystallization from solutions—and the synthesis of this class of compounds. Investigating how substances interact with solvents used as reaction media presents an innovative scientific approach aimed at enhancing the production of high-purity end products in the pharmaceutical field. The thermodynamic parameters of the solubility of 2-methyl-5-phenyl-1-(4-methylphenyl)-pyrrole-3-carboxylic acid were determined in butane-1-ol, butane-2-ol, propane-1-ol, and propane-2-ol.

The synthesis of the compound was carried out in two stages using a reactor equipped with a thermometer, a stirrer, and a reflux condenser. In the first stage, ethyl 2-acetyl-4-oxo-4-phenylbutanoate was obtained. In the second stage, the target acid was recrystallized from ethanol. The overall yield was 79%. The structural formula of the obtained acid is shown in Fig. 1.

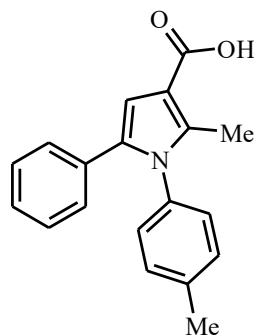


Fig. 1. Structural formula of 2-methyl-5-phenyl-1-(4-methylphenyl)-pyrrole-3-carboxylic acid

Higher and lower alcohols, which are volatile compounds, were used for the solubility studies. Among the lower alcohols, propane-1-ol and propane-2-ol were

selected due to their lower toxicity compared to methanol and their similar properties to ethanol. Moreover, they do not form azeotropic mixtures with water and are more readily available. From the group of higher alcohols, the first representatives of the homologous series were chosen—those with relatively low boiling points compared to other members. For example, the boiling point of butane-1-ol is 390.85 K, while that of pentan-1-ol is 411 K.

Table 1 shows the results of calculating the thermodynamic parameters of the dissolution process at 298.15 K.

Tab.1. Thermodynamic functions for the solubility of 2-methyl-5-phenyl-1-(-4-methylphenyl)-pyrrole-3-carboxylic acid in alcohols at 298.15K.

Solvent	X ₂ (298.15)	$\Delta_{sol}H$, kJ/mol	$\Delta_{mix}H$, kJ/mol	$\Delta_{sol}S$, J/(mol·K)	$\Delta_{mix}S$, J/(mol·K)
Propane-1ol	25,3±1,1	-13,5±7,9	33,4±2,7	-38±15	25,3±1,1
Butane-1-ol	26,26±0,85	-12,54±7,8	37,5±2,8	-34±15	26,26±0,85
Propane-1-ol	33,2±1,1	-5,6±7,9	57,7±3,5	-13,3±15	33,2±1,1
Butane-2-ol	33,6±1,1	-5,2±7,9	60,4±3,7	-10,6±15	33,6±1,1

The results of experimental studies of the thermodynamic parameters of the solubility of 2-methyl-5-phenyl-1-(-4-methylphenyl)-pyrrole-3-carboxylic acid in linear and branched alcohols indicate the homogeneity of the interaction between the solute and hydroxyl solvents due to the formation of hydrogen bonds between the polar hydroxyl group in alcohols and the carbonyl group in the substance under study. The values of entropy and enthalpy of mixing or dissolution are also logical, since more negative values ($\Delta_{mix}H$ or $\Delta_{mix}S$) are typical for solutions with a linear solvent structure, since less energy is spent on the destruction of primary bonds than is released as a result of the formation of new bonds between propane-1-ol or butane-1-ol molecules and our carboxylic acid.

- [1] Ana Filipa L.O.M. Santos; Manuel A.V. Ribeiro da Silva. Calorimetric and Computational Study of 2- and 3-Acetyl-1-Methylpyrrole Isomers. *Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114 (8), 2846–2851. <https://doi.org/10.1021/jp911323c>
- [2] Ana Filipa L.O.M. Santos; Manuel A.V. Ribeiro da Silva. Molecular Energetics of Alkyl Pyrrolicarboxylates: Calorimetric and Computational Study. *Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117 (24), 5195-5204 <https://doi.org/10.1021/jp4032628>
- [3] Ana Filipa L.O.M. Santos; Manuel A.V. Ribeiro da Silva. Calorimetric and Computational Study of the Thermochemistry of Halogenated 1-Phenylpyrrole Derivatives. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2010, 42 (12), 1441–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.06.012>

COMPARATIVE STUDY OF POLARIZABLE CONTINUUM MODELS FOR THE THEORETICAL DESCRIPTION OF SOLVATOCHROMISM

Kyrpa M. O., Khristenko I. V., Ivanov V. V.

V.N. Karazin Kharkiv National University

kyrpa@karazin.ua

Prediction and understanding the solvatochromic behavior that is the shift of a molecule's absorption spectrum as a function of solute-solvent interaction remains a central challenge for the rational design of photoactive materials, sensors, and functional dyes. This study presents a systematic evaluation of three widely used polarizable continuum models (PCMs) for implicit solvation: the Linear Response (LR), State-Specific (SS), and Solvation Model based on Density (SMD). These models differ in how they treat solute-solvent interaction under electronic excitation. LR assumes the same polarization response in both ground and excited states, while SS incorporates excited-state-specific solvent relaxation. SMD, however, is a parameterized model that encompasses both electrostatic and non-electrostatic solvent contributions, which are distinct in its hybrid strategy.

The investigation was conducted for three structurally and electronically different dyes: Phenol Blue, Effenberger dye, and Nile Red (Fig. 1).

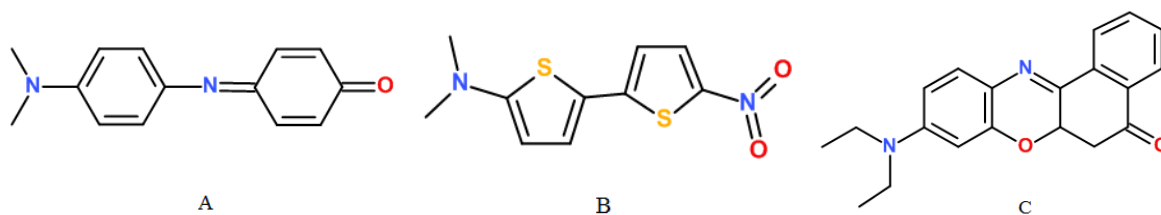


Fig. 1. Three dyes under consideration: Phenol Blue (A), Effenberger dye (B) and Nile Red (C)

Phenol Blue is a planar dye with a simple push-pull system; the Effenberger dye is characterized by a highly polarized π -conjugated backbone; and Nile Red, a benzophenoxazone derivative, exhibits intense intramolecular charge transfer and high solvatochromic effect due to its elongated aromatic backbone. All molecules presented here are donor-acceptor π -conjugated systems. This suggests significant solvatochromic effects.

Phenol Blue and Effenberger dye were studied using two DFT functionals, B3LYP and CAM-B3LYP, in the 6-31+G(d,p) basis set. CAM-B3LYP incorporates long-range correction essential to describe charge-transfer character and excited-state polarity, whereas B3LYP remains a popular hybrid functional with known limitations for excited states. For Nile Red seven functionals were employed to test the transferability of trends discovered.

The results obtained for Phenol Blue indicate that the SS model with B3LYP yields a very low correlation coefficient with experiment ($R^2 < 0.5$), which corresponds

to its poor performance in the description of solvatochromic effects. CAM-B3LYP, by contrast, yields strong correlation with experimental data ($R^2 > 0.91$), especially in the LR model. This functional does systematically overestimate excitation energies, with mean absolute errors above 6 kcal/mol. Despite the fact that B3LYP provides smaller RMSD (1.15 for LR and 1.12 for SMD), it cannot reproduce the spectral shifts in various solvents, underestimating the solvatochromic effect.

This compromise is also reflected in the asymmetry index, the signed sum of all absolute deviations of experimental excitation energies. CAM-B3LYP yields a very negative asymmetry (< -6.0), which mirrors the systematic overestimation of excitation energies, while B3LYP exhibits a near-zero asymmetry ($+0.10$), which indicates nearer agreement in absolute values but poor trend reproduction.

Parallel behavior was recorded for Effenberger dye and Nile Red. Thus, the study demonstrates the utmost system-dependence for PCM descriptonal adequacy. In polar or charge-transfer systems with intense polarity the CAM-B3LYP coupled with LR approach appears more reliable to reproduce solvatochromism at the qualitative level in spite of the excesses in excitation energies. Our results draw attention to a guarded, case-by-case examination of functionals and solvation models as key to the success of absorption spectra studies.

The work was partially supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (grant BF/32-2021, state registration number 0121U112886).

COMPUTER-AIDED DESIGN OF NEW INHIBITORS OF SERINE/ THREONINE KINASE 17A

Morozova V. O.^{1,2}, Kyrychenko A. V.¹, Kalugin O. N.¹, Ronco C.²

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University

² L'Institut de Chimie de Nice, l'Université Côte d'Azur, Nice, France

vira.morozova@student.karazin.ua

Serine/threonine kinase 17A, also known as death-associated protein kinase-related apoptosis-inducing protein kinase 1 (DRAK1), is a member of the death-associated protein kinase family and belongs to what is referred to as the "dark kinome." DRAK1 plays a significant role in the tumorigenesis of several cancers including glioblastoma multiforme. However, there are currently no selective inhibitors available for DRAK1. To address this, a focused library of DRAK1 inhibitor has been designed and synthesized based on previous docking studies and structure-activity relationship (SAR) analyses. The library consists of compounds sharing a common 1H-1,2,4-triazole ring as the core scaffold. To rationalize the SAR obtained and evaluate improved analogues toward lead optimization, molecular dynamics (MD) simulations of ligand-receptor complexes are necessary. This process begins with selecting an appropriate structure of DRAK1 [1].

To develop the MD receptor model, two X-ray structures of DRAK1 were analyzed: 7QUF (resolution 2.6 Å, with 5 missing residues in chain A) and 7QUE (resolution 2.4 Å, with 9 missing residues in chain A). Given that 7QUF has fewer missing residues, it was chosen as the starting structure for model building. Additionally, since DRAK1 naturally exists as a dimer, we also considered the implications of using dimeric versus monomeric forms in our analysis.

To validate the receptor model, we first conducted docking studies on both the monomer and dimer of 7QUF, using reference compounds from the literature as well as our local ligands. Although our triazole-based ligands showed slightly lower predicted affinities compared to the literature compounds, their binding scores were still in a similar range (Figure 1 and Table 1). The docking results indicated that the binding score trends for both the monomer and dimer were similar, suggesting that the monomer model is a suitable setup for MD simulations (Table 1). Additionally, the docking scores for 7QUF and 7QUE were comparable, further supporting the selection of 7QUF as the representative structure. However, it is important to note that our docking predictions do not always correlate well with biological assay data. Therefore, a more realistic flexible receptor model is required, which can be achieved through atomistic MD simulations. To prepare the structure for these simulations, we modeled the missing residues in the 7QUF monomer using the SWISS-MODEL server [2]. This model retained docking behavior consistent with the crystal structure of 7QUF, confirming its suitability for the subsequent MD simulations (see Figure 1).

The two force field and water model combinations — OPLS-AA/TIP3P and CHARMM36/modified TIP3P — were benchmarked for MD simulations of DRAK1.

Structural analyses, including RMSD, RMSF, and radius of gyration (R_g), indicated that the CHARMM36/TIP3P system provided better overall stability. Thus, it is recommended as the preferred setup for subsequent MD simulations of DRAK1–ligand complexes.

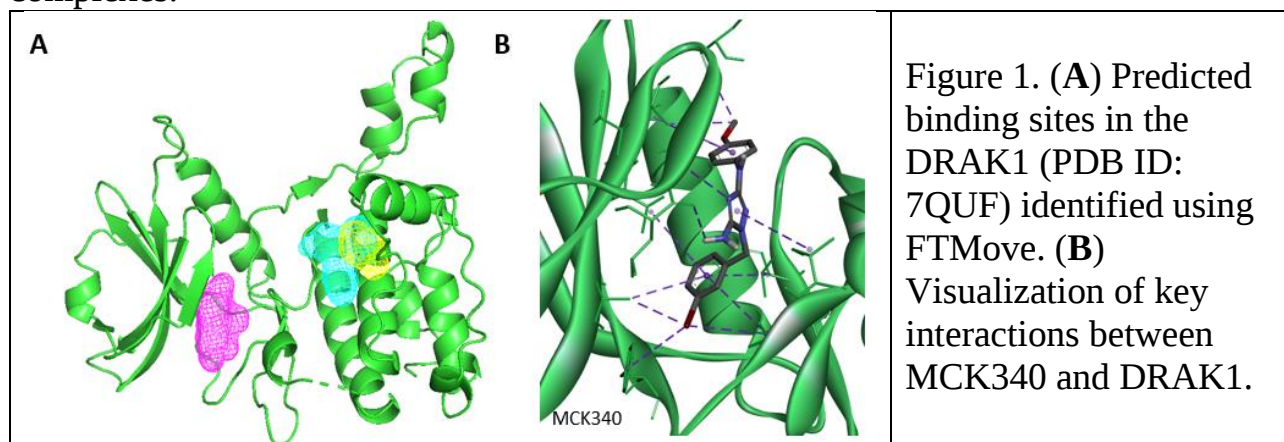


Table 1. Docking scores (kcal/mol) and biological assay results

Literature Ligands	IC ₅₀ , nM	7QUF Monomer	7QUF Dimer	7QUE Dimer	SWISS- Model Monomer
AT9283	10-30	-8.3±0.1	-8.9±0.1	-8.1±0.1	-8.4±0.2
BAY 985	311	-9.3±0.1	-9.6±0.2	-9.1±0.2	-9.4±0.2
CK23	131	-10.7±0.1	-11.1±0.1	-10.1±0.1	-10.8±0.0
CK156	31	-10.4±0.1	-10.4±0.0	-9.8±0.0	-9.3±0.1
CK228	49	-11.2±0.1	-11.3±0.0	-9.8±0.0	-10.4±0.1
CKJB68	15	-10.7±0.0	-10.8±0.1	-10.7±0.1	-10.7±0.1
Tomivosertib	155	-9.6±0.0	-9.6±0.0	-9.4±0.0	-9.4±0.0
ATP	-	-7.5±0.2	-7.5±0.1	-7.5±0.1	-7.6±0.1
Our local ligands	Binding activity at 0.5 μM	7QUF Monomer	7QUF Dimer	7QUE Dimer	SWISS Model Monomer
MCK249	3	-7.6±0.0	-7.6±0.0	-7.6±0.0	-7.8±0.0
MCK264	23	-7.8±0.0	-7.9±0.0	-8.1±0.0	-7.9±0.1
MCK301	3	-8.3±0.1	-8.2±0.2	-7.9±0.0	-8.3±0.0
MCK369	1	-7.9±0.0	-7.9±0.0	-7.6±0.2	-8.0±0.0
MCK340	53	-7.9±0.1	-8.0±0.0	-7.9±0.2	-8.1±0.0

Our current ligand discovery efforts involve MD simulations of DRAK1 complexes, including analyses of RMSD, binding energies, and per-residue decomposition to support the rational design of novel inhibitors.

[1] Kurz C. G., Preuss F., Tjaden A., Cusack M., Amrhein J. A., Chatterjee D., Mathea S., Berger L. M., Berger B.-T., Krämer A., Weller M., Weiss T., Müller S., Knapp S., Hanke T. Illuminating the dark: highly selective inhibition of serine/threonine kinase 17A with pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-based macrocycles. *J. Med. Chem.* 2022, 65 (11), 7799–7817.

[2] Waterhouse A., Bertoni M., Bienert S., Studer G., Tauriello G., Gumienny R., Heer F. T., de Beer T. A. P., Rempfer C., Bordoli L., Lepore R., Schwede T. SWISS-MODEL: homology modelling of protein structures and complexes. *Nucleic Acids Res.* 2018, 46, 296–303.

АДСОРБЦІЯ ТА ІНГІБУЮЧА ДІЯ *n*-БУТАНОЛУ У МЕТАНСУЛЬФОНАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Аміруллоєв Р. С., Скнар Ю. Є., Аміруллоєва Н. В., Скнар І. В.

Український державний університет науки і технологій

amirulloeva.nataly@pdaba.edu.ua

Альтернативою звичним електролітам для нанесення металевих і сплавних покриттів можуть бути розчини на основі метансульфонатної кислоти (МСК). До основних переваг таких електрохімічних систем належать висока розчинність солей МСК, можливість роботи з великими густинами струму, відмінна електропровідність, легкість у очищенні стічних вод, стабільність, низька токсичність та здатність до швидкого біологічного розкладу [1].

Отриманий обсяг експериментальних даних щодо впливу структури подвійного електричного шару (ПЕШ) і адсорбції ПАР на електрохімічні процеси, а також складу електроліту та режимів електролізу на фізико-механічні характеристики нанокристалічних покриттів із метансульфонатних електролітів, слугує основою для розробки нових ефективних технологій нанесення гальванічних покриттів з передбачуваними властивостями [2].

Аліфатичні спирти є вдалим модельним об'єктом для виявлення специфіки адсорбції органічних сполук з метансульфонатного середовища оскільки вони мають просту будову, близьку до сферичної конфігурацію і для них є вичерпні адсорбційні дані в сульфатних розчинах на різних електродах. У зв'язку з цим було досліджено адсорбцію бутилового спирту на Hg-, Zn- і Cd-електродах у метансульфонатному середовищі (табл. 1).

Табл.1. – Адсорбційні параметри бутилового спирту на різних електродах в метансульфонатному розчині ($T = 298\text{K}$, $1\text{ н NaCH}_3\text{SO}_3 + 0,05\text{ н МСК}$)

Електрод	a_0	V_0 , л/моль л/моль	C'_d , мкФ/см ²	E_N , В	$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$-\Delta G^0_0$, кДж/моль
Hg	1,4	8,5	6,3	0,25	3,8	15,3
Cd	1,5	2,8	9,5	0,05	3,0	12,5
Zn	1,6	1,8	11,9	0,09	2,8	11,5

Аналіз представлених у табл. 1 параметрів показує, що на твердих електродах найбільш істотно змінюються величини констант адсорбційної рівноваги V , гранична адсорбційна ємність C'_d і граничний адсорбційний стрибок потенціалу E_N . Зменшення величини V і зростання C'_d для цинкового та кадмієвого електродів пов'язані з підвищеною гідрофільністю поверхні електродів. Зменшення значень E_N може бути обумовлено зміною орієнтації молекул органічної речовини і розчинника у поверхневому шарі, що відбувається через специфічну взаємодію функціональної групи адсорбата з

електродом, на можливість якого поблизу $E_{q=0}$ і при позитивно зарядженій поверхні електрода вказувалося в [3].

Очевидно, що адсорбція н-бутанолу з метансульфонатного електроліту на різних електродах описується рівнянням ізотерми Фрумкіна. У порівнянні з сульфатними середовищами виявлено незначне зменшення констант адсорбційної рівноваги і зростання атракційної взаємодії в поверхневому шарі.

Для оцінки специфіки кінетики електровідновлення металів у метансульфонових середовищах були проведені кулоностатичні та двоімпульсні гальваностатичні методи на відповідних стаціонарних амальгамних електродах. Отримані залежності струмів обміну від концентрацій розряджуваних іонів та метансульфонатного аніону показали, що константи швидкості розряду іонів кадмію та цинку у метансульфонатних електролітах дещо вищі, ніж у сульфатних, що можна пояснити електростатичним ефектом (табл.2).

Табл. 2. – Кінетичні параметри реакції розряду металів на амальгамних електродах з метансульфонового електроліту

Фон	Cd, мкФ/см ²	k_s , см/с	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	α
Cd(II)/Cd(Hg)	28	0,17	24,0	0,30
Zn(II)/Zn(Hg)	15,4	$3,8 \cdot 10^{-3}$	30,2	0,35

Було виявлено слабку залежність струму обміну від концентрації розряджуваних іонів, що свідчить про можливу зміну механізму реакції в метансульфонатному електроліті. Підтвердженням цього є певні зміни ефективної енергії активації процесів у метансульфонатному середовищі, виявлені за результатами температурно-кінетичних вимірювань. Існує ймовірність, що у метансульфонатному електроліті відбувається утворення комплексів між розряджуваним іоном та аніоном, що змінює схему реакції, що, в свою чергу, може мати суттєве значення для подальших досліджень у цій галузі.

Встановлено, що бутиловий спирт проявляє високу інгібуючу дію при перенесенні заряду на амальгамних електродах в метансульфонатному середовищі.

[1] K. Binnemans and P. T. Jones, “Methanesulfonic Acid (MSA) in Hydrometallurgy,” J. Sustain. Metall., vol. 9, no. 1, pp. 26–45, 2023, doi: 10.1007/s40831-022-00641-6.

[2] Y. E. Sknar, N. V. Amiruloeva, I. V. Sknar, and F. I. Danylov, “Influence of methylsulfonate anions on the structure of electrolytic cobalt coatings,” Mater. Sci., vol. 52, no. 3, pp. 396–401, 2016, doi: 10.1007/s11003-016-9970-9.

[3] V. V. Emets and B. B. Damaskin, “Effect of the metal nature on the n-butanol adsorption in the absence of the metal–water chemisorption interaction,” J. Electroanal. Chem., vol. 582, no. 1–2, pp. 97–108, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2005.01.032.

СПЕКТРАЛЬНІ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ЧЕРВОНОГО У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Вертій А. О., Єрмолова А. М., Водолазька Н. О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

anna.vertii@student.karazin.ua

Нейтральний червоний (НЧ) – катіонний індикаторний барвник ($\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R}$, K_a), який відноситься до діазинових барвників, добре розчиняється у воді та етанолі. Використовується у багатьох областях хімії та біології, зокрема для дослідження властивостей наночастинок у розчинах, у тому числі вірусів, та прижиттєвого забарвлення клітинних культур [1, 2]. На рис. 1 наведено структурну формулу та схему дисоціації НЧ.

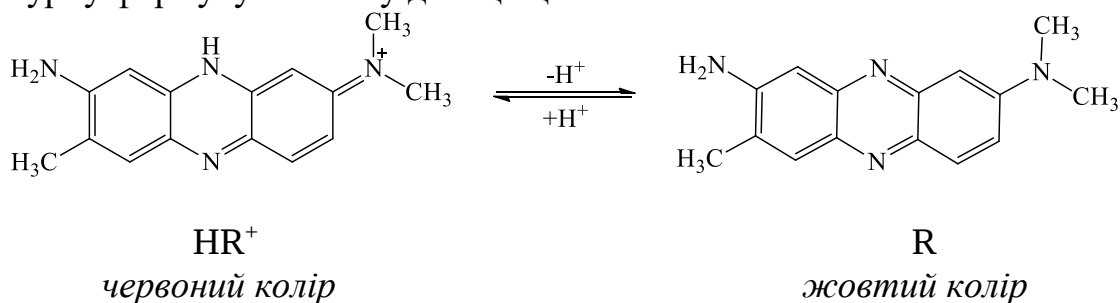


Рис. 1. Схема дисоціації нейтрального червоного (3-аміно-7-диметиламіно-2-метилфеназин хлористий)

Раніше [1] у нашій лабораторії було досліджено поверхневі властивості бактеріофага MS2 за допомогою НЧ. Однак, при вивченні літературних даних щодо спектральних та кислотно-основних властивостей даного барвника у різних середовищах виявились значні розбіжності у даних про величини pK_a та λ_{max} навіть у водних розчинах. Наприклад, у книзі [3] можна знайти такі дані для НЧ у воді: λ_{max} 540 нм, 533 нм, 544 нм, 529 нм, 454 нм та pK_a 6.7, 7.4.

Тому метою даного дослідження було отримати спектральні та кислотно-основні характеристики НЧ у воді, водному етанолі (50 % за масою) та розчині поліпептиду (желатину, 0.5%) в таких самих умовах (зразок індикатора, його концентрація, іонна сила та інш.), як ми проводили дослідження у дисперсіях з бактеріофагом MS2, щоб у подальшому провести коректне порівняння даних, зробити висновки щодо мікрооточення НЧ та провести оцінку електростатичного потенціалу вірусних частинок MS2.

Кислотно-основні рівноваги НЧ у обраних системах було досліджено спектрофотометричним методом із потенціометричним контролем рН водної фази. У разі 50 %-го (за масою) водного етанолу $pa_{H^+}^*$ оцінюється з поправкою: $pa_{H^+}^* = pN_{\text{інстр}} - 0.2$. Концентрація індикаторного барвника була порядку $2 \cdot 10^{-5}$ М; іонна сила (I) розчинів підтримувалась постійною 0.03 М (компоненти буферних розчинів + NaCl); $t = 25^\circ\text{C}$. Значення pK_a розраховували за рівнянням:

$$pK_a = pH_w + \lg \frac{A_R - A}{A - A_{HR^+}} \quad (1)$$

де A – поглинання НЧ при відповідному значенні рН; A_R та A_{HR^+} – значення A при повному перетворенні індикаторного барвника в крайні форми R і HR^+ відповідно. Для розрахунків значень pK_a використовували довжини хвиль у максимумах спектрів поглинання обох форм НЧ та при $\lambda_{max} \pm 5$ нм.

На рисунку 2 наведено спектри поглинання НЧ та залежність A від рН у 0.5%-вому розчині желатину.

Значення λ_{max} та pK_a НЧ у рідких середовищах надано у таблиці 1.

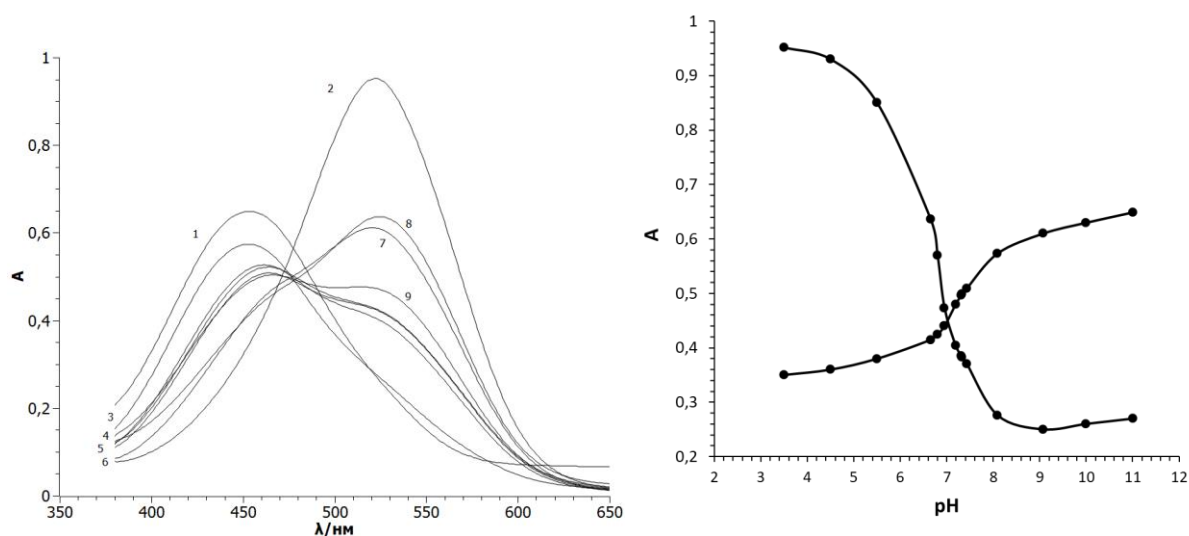


Рис. 2. Спектри поглинання НЧ та залежність A від рН у 0.5%-вому розчині желатину: 1 – форма R ; 2 – форма HR^+ ; розчини № 3–9 з рН від 8.1 до 6.6 відповідно

Табл. 1. Значення λ_{max} та pK_a НЧ у рідких середовищах, $I=0.03$ М, 25°C

Середовище	λ_{max} , нм (± 5)		Розрахунки pK_a у діапазоні λ_{max} форм:	
	R	HR^+	R	HR^+
Вода	450	532	7.43 ± 0.10	6.94 ± 0.10
Водний етанол (50 %-вий (за масою))	459	542	6.49 ± 0.10	6.20 ± 0.10
Розчин желатину (0.5%-вий (за масою))	454	523	7.37 ± 0.06	6.76 ± 0.04

У доповіді порівнюються одержані λ_{max} та pK_a НЧ з численними літературними даними у різних середовищах та робляться висновки щодо значних розбіжностей у значеннях. Надаються пояснення стосовно відмінностей у величинах pK_a , які розраховані при λ_{max} форм R та HR^+ НЧ (табл. 1).

[1] N. A. Vodolazkaya et al. // J. Phys. Chem. B. Vol. 126 (41). 2022. P. 8166.

[2] N. A. Nikitina et al. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 22 (5). 2011. P. 857.

[3] R. W. Sabnis Handbook of Acid-Base Indicator, CRC Press, 1st Ed., 2007, 416 p.

ПРОГНОЗ ^1H ЯМР СПЕКТРІВ У СУМІШАХ $\text{C}_4\text{C}_{11}\text{ImCl}$ /ВОДА В НАБЛИЖЕННІ ЯВНИХ СОЛЬВАТАЦІЙНИХ СУСІДІВ

Іванова. А. М.¹, Коверга В. А.^{2,3}, Калугін О. М.¹

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Іллінойський університет у Чикаго, Чикаго, США

³ Аргонська національна лабораторія, Лемонт, США

Пошук ефективних і стабільних електролітів для сучасних джерел енергії є одним із актуальних завдань сучасної електрохімії. Іонні рідини (ІР), зокрема на основі імідазолію, мають унікальний набір фізико-хімічних характеристик, що зумовлює їхній потенціал як екологічно безпечної та ефективної альтернативи традиційним органічним розчинникам. Однак їхня висока в'язкість обмежує їх застосування в електрохімічній енергетиці.

Для розуміння можливих сфер використання ІР ключову роль відіграє точне мікроскопічне розуміння міжмолекулярних взаємодій, яке допоможе у прогнозуванні макроскопічних характеристик сумішей з молекулярними розчинниками.

Спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) дає можливість вивчати локальну структуру іон-молекулярних систем, але потребує додаткового використання методів комп'ютерної хімії для побудови мікроскопічних моделей та глибокого аналізу відповідних систем.

Метою цієї роботи був подальший розвиток та апробація наближення явних сольватаційних сусідів (ESNA) для прогнозу ^1H ЯМР спектрів системи 1-бутил-3-метилімідазолій хлорид ($\text{C}_4\text{C}_{11}\text{ImCl}$)/вода. Ідея методу полягає в поєднанні результатів молекулярно-динамічного (МД) моделювання та квантово-хімічних розрахунків для аналізу впливу складу суміші на хімічні зсуви протонів катіону та молекул води. На відміну від кластерних підходів, ESNA дозволяє виявляти навіть незначні зміни хімічних зсувів, пов'язані з концентрацією іонної рідини, але залишається невирішеною проблема кореляції між геометричними параметрами та спектральними даними.

В роботі було проведено класичне МД моделювання з використанням гнучких і жорстких потенціальних моделей для систем 1-бутил-3-метилімідазолій хлорид ($\text{C}_4\text{C}_{11}\text{ImCl}$)/вода у різному співвідношенні компонентів з використанням пакету LAMMPS. Обробка отриманих траєкторій руху частинок за допомогою коду TRAVIS дозволила отримати функції радіального розподілу (RDF), що описують міжіонні, міжмолекулярні та іонно-молекулярні взаємодії. За допомогою МД-розрахунків та RDF було виділено конфігурації катіон/аніон/вода, катіон/аніон, катіон/вода у межах першої сольватної оболонки для проведення квантово-хімічних розрахунків з використанням програмного пакету Gaussian. Результати дозволили отримати ЯМР-хімічні зсуви для ключових атомів у системі $\text{C}_4\text{C}_{11}\text{ImCl}$ /вода та порівняти їх з експериментальними даними.

ПОШУК ІНГІБІТОРІВ ПРОТЕАЗИ HIV

Кашуба О. О., Іванов В. В.

V. N. Karazin Kharkiv National University

kashuba2025xb11@student.karazin.ua

Вірус імунодефіциту людини (HIV-1) є ретровірусом, який веде до тяжкого захворювання – синдрому набутого імунного дефіциту. На сьогоднішній день відомо ряд сполук, і лікарських препаратів на їх основі, які використовуються в терапії ВІЛ інфекції у дорослих і дітей. Серед них речовини, які блокують протеазу – важливий ензим HIV, що розщеплює білкові структури на фрагменти, які, в свою чергу, у купі із генетичним матеріалом HIV, формують новий вірус. Серед відомих лікарських засобів Atazanavir, Indinavir, Lopinavir, Nelfinavir та інші.

Слід відзначити, що багато з цих препаратів дають тяжкі побічні ефекти оскільки мають значну токсичність. Серед таких проявів висипи, виразки, панкреатит, гепатит, алергічні реакції тощо. Крім того, багато з лікарських речовин мають фізико-хімічні властивості, які не відповідають формальним умовам drug-likeness як от погані водорозчинність та біодоступність.

Таким чином пошук альтернативних структур – можливих інгібіторів протеази представляється актуальною задачею. Метою даної роботи є спроба отримати варіанти структур інгібіторів виходячи із відомих лігандів. Для цього ми розглядали комплекс протеази із лігандом SDZ283-910 (pdb код: 1A8G). Вказаний ліганд (Рис. 1) включає значну кількість пептидних фрагментів, які гарантують утворення водневих зв'язків «ліганд-фермент».

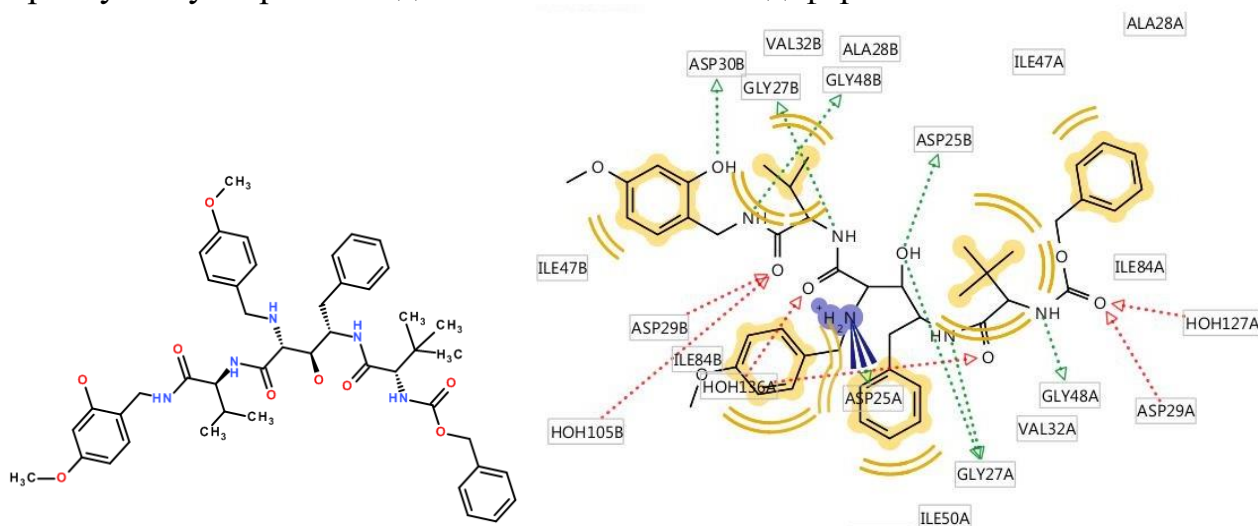


Рис. 1. Ліганд SDZ283-910 (зліва) та система його взаємодії із ферментом (справа). Зеленим і червоним вказано донори, та акцептори водневого зв'язку відповідно.

Нами розглянуто підхід, що базується на структурно-хімічній трансформації вихідного ліганду (побудова ізомерів, помірною/обмеженою модифікацією структури, зміна замісників тощо).

Проведений докінг отриманих молекул із протеазою 1A8G виявив ряд структур із значним зв'язуванням. Серед них та, що представлена на Рис. 2.

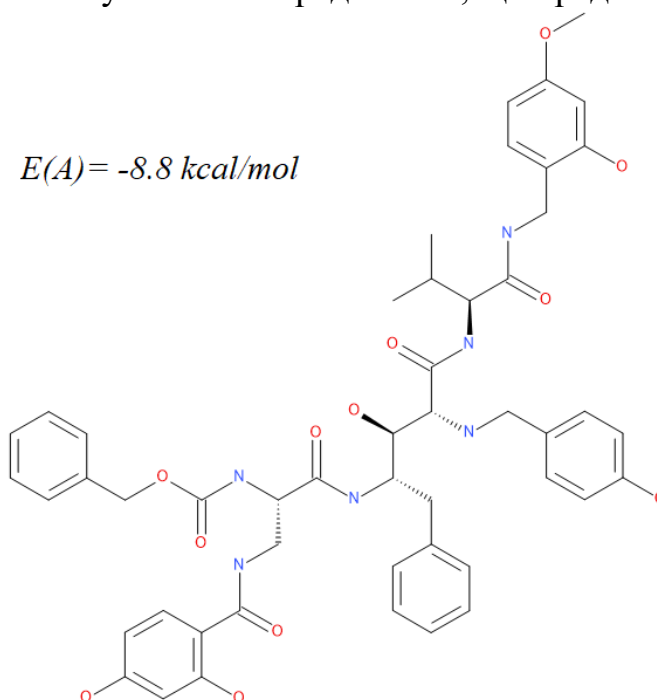


Рис. 2. Одна з найкращих модифікацій вихідного інгібітору за результатами докінгу.

Розрахунки свідчать про потенційну здатність отриманих молекул інгібувати фермент HIV-протеази. Параметри зв'язування, співставні а іноді кращі ніж у вихідного інгібітору SDZ283-910. Запропоновані структури можуть бути цікавими для подальшої модифікації.

МОДЕЛЬ СИЛОВОГО ПОЛЯ ДЛЯ МД МОДЕЛЮВАННЯ СУМІШІ ЕТИЛАМІН + МУРАШИНА КИСЛОТА / МЕТИЛАМОНІЙ ФОРМІАТ

Піскунов І. І., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

i.i.piskunov@gmail.com

Іонні полімер-металеві композити (ІПМК) є перспективними матеріалами, що поєднують механічну гнучкість полімерів з електрохімічною функціональністю іонних середовищ та металевих нанофаз. Основне застосування ІПМК пов'язане з виробництвом гнучких сенсорів, активаторів та накопичувачів електричної енергії. Проте існуючі електроліти, зокрема на основі нафйону, мають ряд недоліків: високу вартість, складність утилізації, обмежену стабільність у широкому діапазоні температур і вологості. Тому актуальним завданням є пошук альтернативних протон-провідних середовищ із кращими фізико-хімічними характеристиками та екологічною безпекою [1].

Протонні іонні рідини (ІПР) – це особливий підклас іонних рідин, утворений шляхом переносу протона від сильнішої кислоти до слабшої основи. Такі системи демонструють значну термічну та електрохімічну стабільність. Завдяки високій електропровідності та можливості налаштування властивостей, ІПР розглядаються як потенційні електроліти для ІПМК. Їх також можна поєднувати з полімерними матрицями для створення функціональних композитів. [2]

Однак кількісне описання іонної та протонної провідності в ІПР досі залишається проблемою. Це зумовлено складністю визначення ступеня іонізації, та механізмів переносу протону, які можуть включати як транспортний, так і естафетний механізм (механізм Гроттуса).

У рамках цієї роботи було розроблено силове поле для класичного МД моделювання двох систем: молекулярної системи на основі етиламіну та мурашиної кислоти та йонної системи метиламоній форміат. Параметризація потенціалів проводилася з урахуванням квантово-хімічних розрахунків геометрії, електростатичного потенціалу та енергії взаємодії компонентів системи.

Валідація силового поля здійснювалася шляхом порівняння результатів МД моделювання із експериментальними і теоретичними даними щодо густини, функції радіального розподілу, поточного координаційного числа та коефіцієнтів трансляційної самодифузії. Отримані результати добре узгоджуються із експериментальними даними [3], що дозволяє використовувати розроблену модель для подальших досліджень іонної структури, механізмів переносу заряду та оптимізації складу ІПР для створення ефективних електролітів у складі ІПМК.

[1] Shahinpoor M., et al. SMS 1998, 7.

[2] Wang H. S., et al. J. Ind. Eng. Ch. 2021 96, 194-201.

[3] Reddy N. Th. D., et al Comp. Theor. Ch. 2020, 1172, 112663.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УЛЬТРАМАЛИХ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНИМ БАРВНИКОМ AlexaFluor 647

Прудь М. В., Кириченко О. В., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

mykyta.prud@gmail.com

Ультрамалі наночастинки золота (НЧЗ) є перспективними для діагностики та доставки ліків. Функціоналізація НЧЗ флуоресцентними барвниками відкриває можливості для їхнього використання для біовізуалізації при медичних дослідженнях.

У роботі досліджено будову та структурно-динамічні властивості НЧЗ покритих глутатіоновими лігандами та функціоналізованих барвником AlexaFluor 647 з використанням молекулярно-динамічного моделювання у водному розчині при різному рН. Параметри силового поля для функціоналізованих НЧЗ були розроблені з використанням силового поля OPLS-AA (рис. 1).

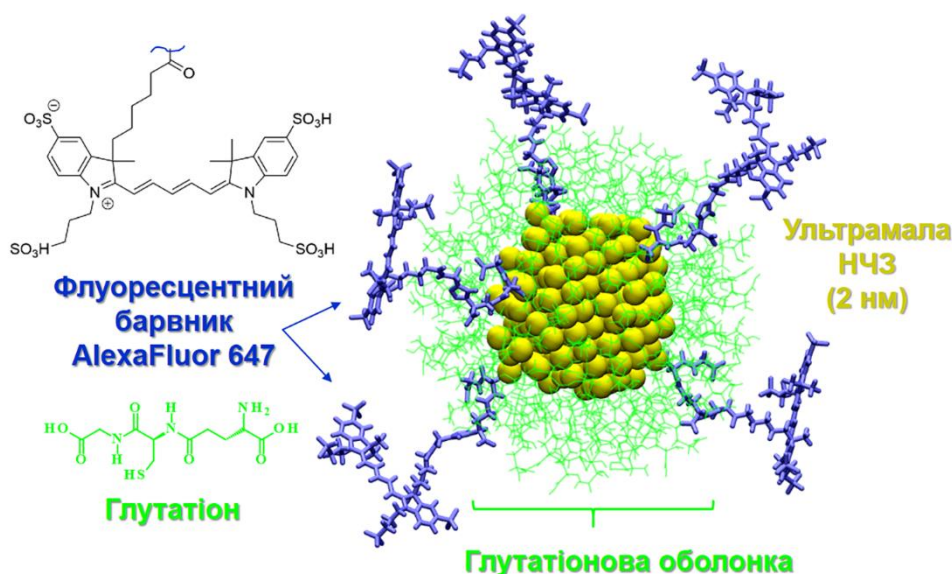


Рис. 1 Молекулярно-динамічна модель НЧЗ модифікованої флуоресцентним барвником AlexaFluor 647.

Встановлено, що у водному розчині будова органічної оболонки кон'югату барвник-НЧЗ, щільність розташування лігандів та конформація барвника залежить від протонування/депротонування глутатіонових лігандів та сульфогруп флуоресцентного барвника. Розроблену МД модель функціоналізованої НЧЗ буде в подальшому використано для оцінки біосумісності нанокон'югату з ліпідними мембранами та білками.

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку (грант № 0121U112886).

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ДЕЯКИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФУЛЕРЕНУ C₇₀ У РОЗЧИННИКУ ДМСО-ВОДА (2:8, об.: об.) ПІД ДІЄЮ РЯДУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Радіонов П., Марфунін М.

Харківський національний університет ім. Каразіна

radpetromikh@gmail.com

Наночастки, зокрема фулерени, є достатньо цікавою темою для вивчення. Істинні розчини фулеренів, їх водні та неводні дисперсії використовують у багатьох сферах життя, таких як медицина та електроніка [1]. Тому вивчення таких систем є достатньо перспективним [1,2].

Метою нашої роботи було оцінити поріг швидкої коагуляції для колоїдних систем на основі фулерену C₇₀ у розчиннику ДМСО-Вода (2 : 8, об. : об.) у присутності ряду електролітів.

За допомогою методу динамічного розсіювання світла (ДРС) визначали розміри частинок фулерену та їх електрокінетичні потенціали, а метод спектрофотометрії використали для оцінки їхньої концентрації та для підтвердження стабільності систем з часом. Об'єктом дослідження були дві системи з різною концентрацією частинок фулерену ($5,0 \times 10^{-7}$ моль/л та $5,0 \times 10^{-6}$ моль/л). В ході дослідження визначено поріг швидкої коагуляції (ПШК) в залежності від концентрації катіонів різного заряду (Na^+ , Ba^{2+} та La^{3+}). Одержані результати наведено у таблиці 1. Для кожної системи було проведено по два дослідження (для підтвердження відтворюваності даних).

Таблиця 1. Залежність ПШК від концентрації фулерену C₇₀
в розчиннику ДМСО-Вода (2:8, об./об.) в присутності електролітів

Система	C ₇₀ , $5,0 \times 10^{-7}$ моль/л	C ₇₀ , $5,0 \times 10^{-6}$ моль/л
Концентрація NaCl, ммоль/л	50; 45	100; 95
Концентрація Ba(NO ₃) ₂ , ммоль/л	3,7; 3,0	3,0; 3,0
Концентрація La(NO ₃) ₂ , ммоль/л	0,04; 0,06	0,10; 0,13

Для визначення стабільності вихідних золей фулеренів було досліджено зміну форми їхніх спектрів поглинання з часом (впродовж 10 тижнів).

У ході досліджень було уточнено концентрацію золей, визначено, що концентрація фулерену впливає на значення ПШК для однозарядних катіонів (NaCl). Згідно зі спостереженнями, для вищих концентрацій фулерену характерні більші значення ПШК. Різниця ПШК для однозарядного катіону (натрію) є значно більшою ніж для двозарядного катіону (барію) та тризарядного (лантану) у системах з різною концентрацією фулерену.

Отримані результати можна застосувати для визначення допустимого діапазону концентрацій електроліту, за якого можливе використання розчинів

фулерену. Ці результати можна використати для оцінки транспортних характеристик і поведінки фулеренів в електрохімічних процесах, так як в обраних системах вплив побічних факторів (адсорбція гідроксид-іона катіоном, неповна дисоціація електроліту) є мінімальним.

[1] Марфунін М.О. Формування агрегатів фулерену C_{70} та коагуляція електролітами в розчинниках різної природи Дисертація на здобуття наук. ступ. док. філософії за спец. 02.00.04 - фізична хімія, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2024.

[2] Mchedlov-Petrossyan N. O., Marfunin M. O., Tikhonov V. A., Shekhovtsov S. V. Unexpected Colloidal Stability of Fullerenes in Dimethyl Sulfoxide and Related Systems. *Langmuir*. 2022, 38(32), 10000–10009.

ЕКСТРАГУВАННЯ ЛІПОФІЛЬНИХ БАРВНИКІВ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Салєба Л. В., Драглюк В. М.

Херсонський національний технічний університет, м. Хмельницький

lyudmilasaleba@gmail.com

Для ефективного вилучення біологічно активних речовин з рослинної сировини можна використовувати двофазні системи розчинників, оскільки різні за полярністю екстрагенти дозволяють отримати різні за складом екстракти цінних сполук.

В роботі проводили дослідження екстрагування похідних хлорофілів (ПХ) із рослинної сировини на прикладі висушеної наземної частини петрушки листового виду. Хлорофіл та його похідні проявляють бактерицидну і антиоксидантну дію, використовуються у медицині, ветеринарії, при виробництві ряду косметичних засобів, а також в якості натурального пігменту для харчових продуктів. Використання системи розчинників водний розчин етилового спирту – рослинна олія із застосуванням поверхнево-активних речовин дозволяє отримати одночасно два екстракти, які різняться набором біологічно активних сполук. Попередніми дослідженнями було виявлено, що з висушеної сировини природні сполуки екстрагуються ефективніше ніж із сирої, оскільки у висушеній сировині порушена структура клітини і це сприяє кращому вилученню ПХ [1]. Вилучення проводили на водяній бані при температурі 50°C протягом 1,5 годин у відповідності до варіантів дослідів табл.1.

Для розрахунку кількості екстрагованих ПХ емульсію центрифугували при 9000 об/хв протягом 5 хв, розділяли в ділильній воронці, масляну фазу розводили хлороформом і вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 668 нм на спектрофотометрі Spekol 11. Для розрахунку ПХ, мг% (мг/100г) використовували формулу:

$$X = \frac{DP1000}{755} \quad (1)$$

де D – оптична густина; P – кратність розведення масляного розчину хлороформом; 755 – питомий показник поглинання хлорофілу при 668 нм; 1000 – перерахунок концентрації з % в мг%.

Результати досліджень емульсій 2-го роду при співвідношенні основних компонентів водний розчин етилового спирту : олія (1 : 2) показали, що ефективність екстракції зменшується у відповідності до розташування варіантів: 3>4>5>2>1. Кількість ПХ, вилучених такими емульсіями, найбільша для 3-го варіанту з використанням фосфоліпиду і складає 7,815 мг%. Результати досліджень емульсій 1-го роду (3 : 1) показали, що ефективність екстракції зменшується у відповідності до розташування варіантів: 6>7>8. Кращі результати отримані для 6-го варіанту 8,060 мг%, що на 20 % більше ніж із використанням оксиетильованих спиртів C₁₆ – C₂₀.

Табл. 1. Варіанти проведених дослідів

Компоненти	Варіанти досліду							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Етиловий спирт 60 %	-	5	5	5	5	30	30	30
Олія соняшнику, мл	10	10	10	10	10	10	10	10
ОС-20, г	-	-	-	0,15	0,15	-	0,15	-
Фосфоліпід, г	-	-	0,15	0,15	-	0,15	-	-
Концентрація ПХ в масляній фазі, мг%	2,901	5,510	7,815	7,470	5,927	8,060	6,722	6,040

[1] Салєба Л.В. Дослідження процесу екстракції природного пігменту хлорофілу / Л.В. Салєба, Д.Г. Сарібекова, О.С. Кондя // Харчова промисловість. Київ. НУХТ. – 2017. – № 21. – С. 101 – 108.

ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ АА2024 ІНГІБІТОРНОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО БІОПОЛІМЕРУ НАТРІЮ АЛЬГІНАТУ

Сободош Н. Й., Хлопик О. П., Корній С. А.

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

natkasobodosh@gmail.com

Алюмінієві сплави є важливим конструкційним матеріалом, який широко застосовують в промисловості. Для підвищення міцності алюмінієві сплави легують різними елементами, які водночас знижують їх корозивну тривкість. Одним із найефективніших методів протикорозійного захисту алюмінієвих сплавів є застосування інгібіторів. Сьогодні використовують переважно синтетичні інгібітори, які часто є токсичними, тож актуальним є розроблення екологічно безпечних альтернатив. Ними можуть слугувати біополімери рослинного походження, зокрема натрій альгінат. Відомо, що захисну ефективність полісахаридів підвищують речовинами-синергістами [1, 2]. Тому метою роботи було дослідити захисну ефективність композиції натрію альгінату та цинку ацетату для алюмінієвого сплаву АА2024 в нейтральному хлоридовмісному середовищі.

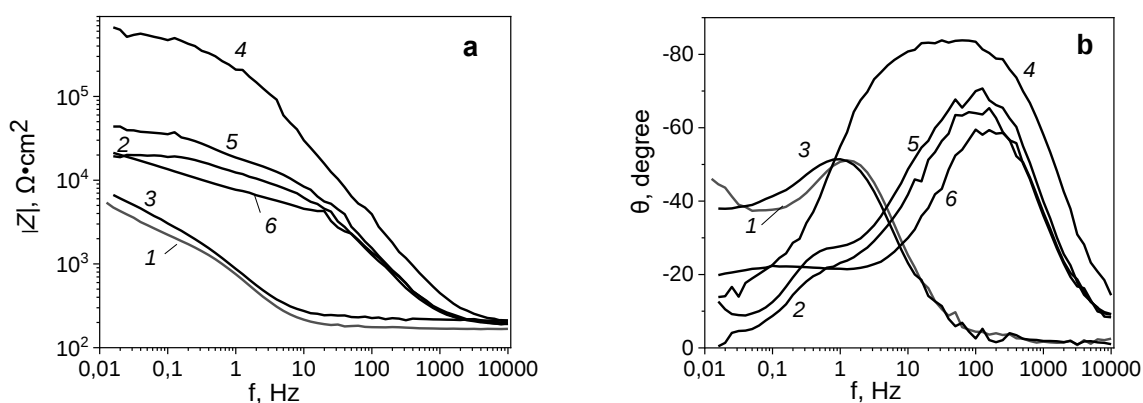


Рисунок 1. Частотні залежності модуля імпедансу (а) та фазового кута (б) для сплаву АА2024 після 24 h експозиції у 0,1% розчині NaCl (1) та з додаванням інгібітора 1 g/l: 2 – цинку ацетату, 3 – натрію альгінату, 4 – натрію альгінату та цинку ацетату за співвідношення 1:1, 5 – натрію альгінату та цинку ацетату за співвідношення 1:3, 6 – натрію альгінату та цинку ацетату співвідношення 3:1.

Результати імпедансних вимірювань, які подані у вигляді діаграми Бode (рис. 1а) підтверджують високі протикорозійні характеристики композиції на основі натрію альгінату та цинку ацетату за співвідношення компонентів 1:1 порівняно з неінгібованим середовищем. Тут було встановлено, що модуль імпедансу алюмінієвого сплаву за частоти змінного струму 0,1Hz в інгібованому

даною композицією розчині після 24 h є найвищим та становить $5,1 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Менш виражений інгібувальний ефект спостерігали за окремого використання цинку ацетату, композицій за співвідношення компонентів 1 до 3 та 3 до 1. Тут параметр $Z_{0,1}$ металу у даних розчинах знаходився в межах $1,98 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $3,49 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1,37 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ відповідно після 24 h експозиції. Використання натрію альгінату як самостійного інгібітора корозії не забезпечило достатнього захисту металу. Тут імпедансна характеристика сплаву знижується, що вказує на відсутність інгібувальних властивостей. На частотній залежності фазового кута (рис. 1b) алюмінієвого сплаву за використання композиції натрію альгінату та цинку ацетату за співвідношення компонентів 1 до 1 спостерігали розширений пік максимуму фазового кута. Величина цього максимуму досягала 84° та зміщувалась в область середніх частот змінного струму. Цей результат вказує на формування на поверхні адсорбційної плівки, яка знижує швидкість корозійних процесів.

Отже, натрію альгінат як самостійний інгібітор не забезпечує достатнього рівня захисту алюмінієвого сплаву AA2024 у 0,1% розчині NaCl. Застосування екологічно безпечної інгібувальної композиції натрію альгінату та цинку ацетату у співвідношенні 1:1 суттєво підвищує корозійну стійкість сплаву. Такий ефект зумовлений, з одного боку, здатністю альгінату адсорбуватися на поверхні металу завдяки наявності гідроксильних і карбоксильних груп. З іншого боку, додатковий захист забезпечується утворенням нерозчинних сполук цинку на катодних ділянках поверхні. У результаті адсорбційна альгінатна плівка може ущільнюватися, що сприяє підвищенню інгібувальної дії та підтверджується результатами електрохімічних імпедансних вимірювань.

- [1] Korniy S.A., Zin I.M., Khlopyk O.P., N. Yo. Sobodosh. Corrosion inhibition of D16T aluminum alloy by sodium alginate and zinc acetate composition in neutral chloride-containing environment. – Materials Science. – 2025. <https://doi.org/10.1007/s11003-025-00860-8>
- [2] Danyliak M.-O., Korniy S.A. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy by Eco-Friendly Composition Based on Gum Arabic and Zinc Acetate. Materials Science. – 2023. – 59, – № 1. – P. 83–90. doi: 10.1007/s11003-023-00747-6.

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ БІОПОЛІМЕРУ КРОХМАЛЮ В ХЛОРИДОВІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Федорів В. І., Тимусь М. Б., Корній С. А.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів

volodymyrfedoriv@ukr.net

Вуглецева сталь типу Ст3сп широко використовується для виготовлення зварних і незварних елементів та арматурного прокату несучих будівельних конструкцій, завдяки високим експлуатаційним характеристикам. Однак, ця сталь є схильною до корозійного руйнування під час взаємодії з корозійно-активними середовищами в процесі експлуатації. Ефективним методом її захисту є використання інгібіторів корозії, які часто додають під час приготування бетонних сумішей. На сьогодні пріоритетним є застосування екологічно безпечних речовин, які є перспективними інгібіторами [1-2]. Зокрема, до них відносять природний біополімер – крохмаль. Це загально доступний біодеградабельний полісахарид, який добувають з сільськогосподарської сировини. Здебільшого експериментальні дослідження даного полісахариду проводять в кислих середовищах [3], тому актуальним було встановити його інгібувальну поведінку в нейтральному середовищі.

У даному дослідженні розглянуто корозійну поведінку вуглецевої сталі Ст3сп у 0,1 % розчині NaCl за наявності крохмалю (КР) та натрію глютаміновокислого (НГК). У корозивний розчин додавали як окремі речовини, так і їх композиції. Корозійні властивості досліджували із застосуванням потенціостату Gill AC. Площа поверхні зразків становила 1 см².

Після проведення електрохімічних випробувань (рис. 1а) видно, що КР сповільнює корозію сталі Ст3сп за концентрації 2 г/л, оскільки має найвище значення параметру модуля імпедансу за частоти 0,1 Гц, що відповідає $4,2 \cdot 10^3$ Ом·см², порівняно з неінгібованим середовищем, де значення складало $5,1 \cdot 10^2$ Ом·см² (рис. 1а). Однак, після 3 год експозиції використання одного КР було малоефективним, оскільки спостерігались на поверхні видимі продукти корозії. Для покращення інгібувальних властивостей КР у корозивне середовище додавали НГК із співвідношенням концентрацій 1:1. Згідно досліджень (рис. 1б), композиція КР+НГК 1:1 із вмістом по 1,0 г/л виявилась найбільш оптимальною, на що вказує найвище значення параметру модуля імпедансу, яке становить $9,7 \cdot 10^3$ Ом·см² порівняно зі значеннями $5,1 \cdot 10^2$ Ом·см² в неінгібованому 0,1 % розчині NaCl. Подальше збільшення концентрацій композиції КР+НГК виявилось недоцільним, оскільки погіршились протикорозійні характеристики, а саме опір переносу заряду R_{ct} , ступінь захисту η (табл. 1). Ймовірно, це пов'язано із здатністю полісахариду КР змінювати рН середовища і сприяти подальшій іонізації металу з переходом катіонів Fe²⁺ та Fe³⁺ в розчин. Згідно з таблицею,

R_{ct} сталі СтЗсп після 3 год експозиції в розчині інгібованому синергічною композицією КР+НГК 1:1 по 1,0 г/л становив $1,09 \cdot 10^4$ Ом·см², що більше в 16 разів, ніж у 0,1 % розчині NaCl та ступенем захисту понад 90 %. Окрім того, спостерігаєм зменшення на два порядки провідності $Y_0(Q_{dl})$ стосовно значення в неінгібованому 0,1 % розчині NaCl, що дорівнює $3,8 \cdot 10^{-5}$ сⁿ/Ом·см² відносно $3,1 \cdot 10^{-3}$ сⁿ/Ом·см² за експозиції 3 год та свідчить про утворення на поверхні щільної, органічної, захисної плівки із блокуванням проходження на поверхні сталі корозійних реакцій.

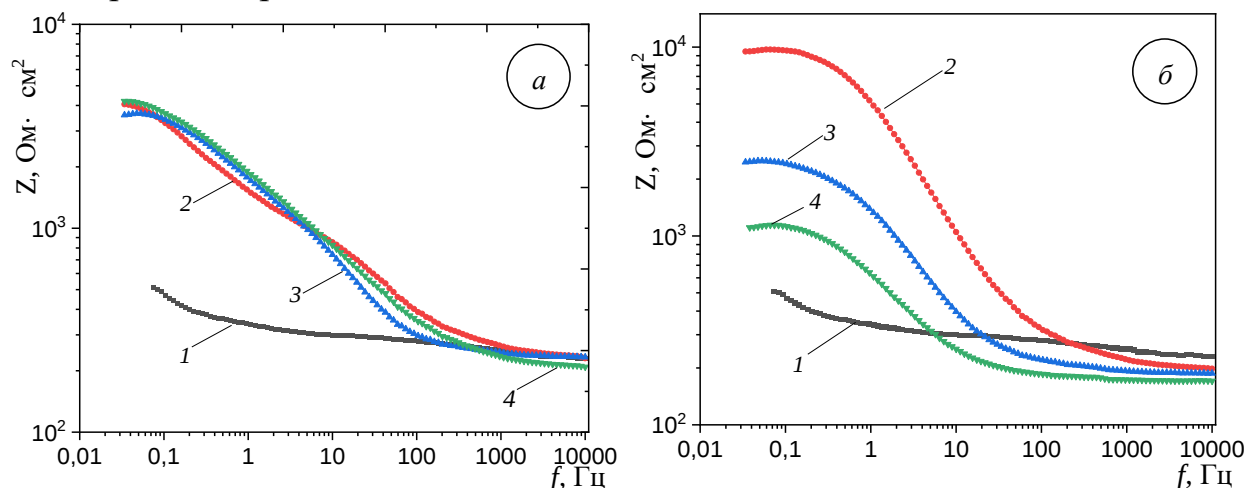


Рис. 1. Частотні імпедансні залежності вуглецевої сталі СтЗсп після експозиції 3 год за додавання окремо КР (а) та композиції КР+НГК 1:1 (б) в 0,1 % NaCl:
(а): 1 – 0,1 % NaCl; 2 – 1 г/л; 3 – 1,5 г/л; 4 – 2 г/л;
(б): 1 – 0,1 % NaCl; 2 – по 1 г/л; 3 – по 1,5 г/л ; 4 – по 2 г/л.

Таблиця 1. Характеристики еквівалентного електричного кола R(QR), розраховані на основі імпедансних спектрів сталі СтЗсп в 0,1 % розчині NaCl та інгібованих композицією КР+НГК (1:1) розчинах за експозиції 3 год

Номер кривої (рис.1б)	R_{ct} , Ом·см ²	$Y_0(Q_{dl})$, с ⁿ / Ом·см ²	$n(Q_{dl})$	R_s , Ом·см ²	η , %
1	680	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,55	239	-
2	1760	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,61	198	61
3	10894	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,79	212	94
4	2653	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,74	190	74

Інгібуюча здатність крохмалю пов'язана з його молекулярною структурою, що містить багаті на електрони гідроксильні групи, які сприяють адсорбції полісахариду та формуванню поверхневих комплексів із іонами заліза [3]. Використання НГК, як співсинергіста, покращує інгібувальну здатність КР, оскільки має здатність в нейтральних середовищах переходити в йонну форму й працювати через хімічну адсорбцію за донорно-акцепторним механізмом.

1. Steel corrosion inhibition by microbial polysaccharide and tartrate mixture / S. Korniy, I. Zin, M. Tymus, O. Khlopyk, M. Holovchuk // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. – 2022. – V. 8. – № 6, P. 1-8, doi/10.1007/s40735-021-00605-5.
2. M.-O.M. Danyliak, I.M. Zin, S.A. Korniy, Corrosion inhibition of low-alloy carbon steel by gum Arabic and zinc acetate in neutral chloride-containing environment // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – V. 129, P. 267-277, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.039>.
3. Umoren S. A., Eduok U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 140. – P. 314-341. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.038>.

СПЕКТРАЛЬНІ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІТРО-ПОХІДНИХ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ

Харченко Д. В., Чейнеш Т. О., Шеховцов С. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

darya1kharchenko@gmail.com

Флуоресцеїн та його похідні належать до одних з найбільш вивчених і широко застосовуваних барвників завдяки їхнім виразним спектральним властивостям і здатності до кислотно-основних перетворень. Модифікація структури флуоресцеїну електронноакцепторними групами, такими як нітро-група, дозволяє цілеспрямовано впливати на його фізико-хімічні характеристики. [1]

Особливий інтерес становить дослідження таких сполук у різних середовищах, оскільки властивості молекули суттєво змінюються залежно від полярності розчинника. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених флуоресцеїну, питання впливу нітрозамісників на його кислотно-основну рівновагу та спектри поглинання в змішаних розчинниках залишаються недостатньо висвітленими. [2]

Спектри поглинання у видимій області при різних значеннях рН у воді на рис. 1 при іонній силі $I = 0,05$ М, за винятком розчинів із $\text{pH} < 1,3$. Значення рН наведено в шкалі активності до рН 1,3; нижче цього значення використовувалась концентраційна шкала (логарифм концентрації НСІ).

Найбільш помітною відмінністю при переході від водного до водно-етанольного середовища є суттєве зниження молярної екстинкції нейтральної форми H_2R . Це, ймовірно, зумовлено зсувом таутомерної рівноваги в бік безбарвної лактонної форми, що характерно для менш полярного середовища. У разі 3'-нітрофлуоресцеїну також були виявлені слабкі ознаки присутності цвіттеріонної форми, що вказує на її нестабільність в органічному середовищі та водночас підтверджує підвищену кислотність карбоксильної групи в присутності NO_2 -групи у орто-положенні.

Зниження кислотності фенольної групи (pK_0) у водно-етанольному середовищі порівняно з водним є незначним, що узгоджується з типовим впливом розчинника на катіонні та нейтральні кислоти. Натомість значне зростання значень pK_1 (що відповідає за дисоціацію COOH -групи) свідчить про підвищену чутливість цієї рівноваги до полярності середовища.

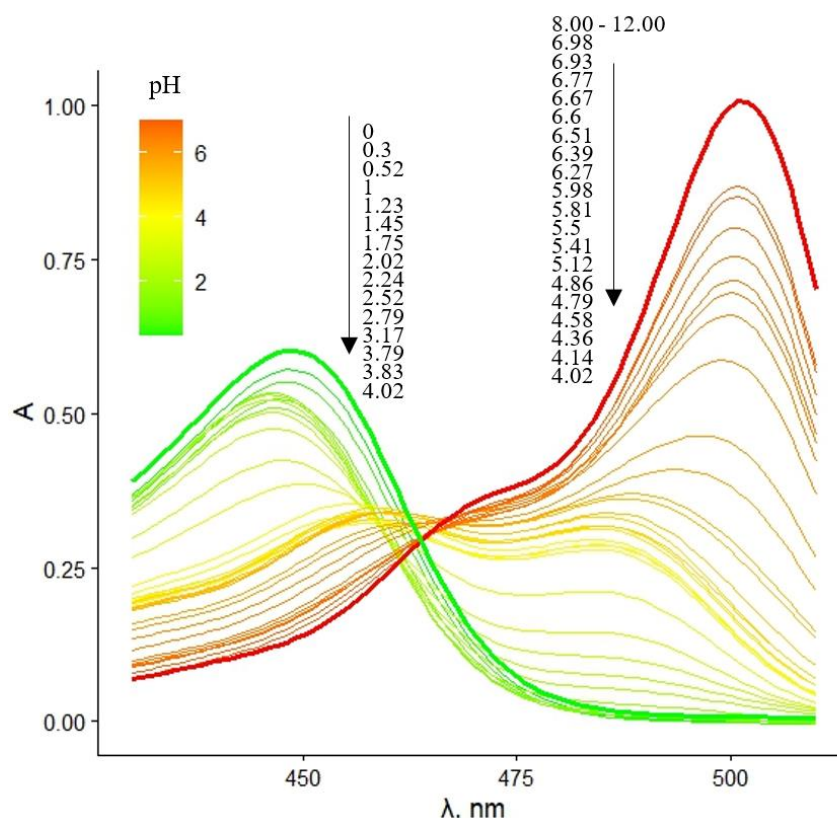


Рис. 1. Спектри поглинання 3'-нітрофлуоресцеїну у водних розчинах за температури 25 °С при різних значеннях рН;

Табл.1. Параметри іонної рівноваги 3'нітрофлуоресцеїна, I = 0.05 M

Параметри	Вода	50 % етанол
pK_{a0}	0.94 ± 0.06	0.99 ± 0.005 (0.96)
pK_{a1}	2.99 ± 0.02 (3.06)	4.32 ± 0.01 (4.48)
pK_{a2}	6.267 ± 0.004 (6.52)	6.97 ± 0.01 (7.44)
$\lambda_{max} / \varepsilon$ (H_3R^+) $\times 10^{-3}$	449 nm / 55.72	454 / 49.37
$\lambda_{max} / \varepsilon$ (H_2R) $\times 10^{-3}$	446 nm / 49.85	444 / 2.631 479 / 1.645
$\lambda_{max} / \varepsilon$ (HR^-) $\times 10^{-3}$	459 nm / 31.44; 485 nm / 29.96	448 / 31.519 477 / 27.880
$\lambda_{max} / \varepsilon$ (R^{2-}) $\times 10^{-3}$	501 nm / 93.1	508 / 101.08

[1] Alharbi, A.; Khan, S. Antimicrobial, Antioxidant, Cell Imaging and Sensing Applications of Fluorescein Derivatives: A Review. Analytical Biochemistry 2024, 115479. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2024.115479>.

[2] Kharchenko, D. V.; Shekhovtsov, S. V.; Cheipesh, T. A.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Mononitrofluoresceins in Aqueous Media: Acid-Base Equilibria, Tautomerism, and Hydrolysis of Diacetates. Ukrainian Chemistry Journal 2024. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.9.2024.3-18>.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА ІОННА АСОЦІАЦІЯ ТЕТРАБУТИЛАМОНІЄВИХ СОЛЕЙ У СУМІШІ ДИМЕТОКСИЕТАН-ПРОПІЛЕНКАРБОНАТ

Хирна І. О., Панченко В. Г., Калугін О. М.

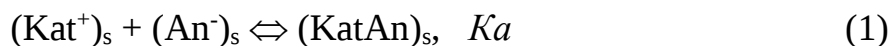
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

irina.khrynaya@ukr.net

Кондуктометричне дослідження 1-1 електролітів в неводних розчинниках залишається актуальним як з точки зору фундаментального розуміння процесів в іон-молекулярних системах, так із огляду на практичне застосування для розробки нових та оптимізації існуючих електрохімічних джерел струму. Для розробки таких накопичувачів електричної енергії особливу увагу приділяють змішаним апротонним розчинникам, в яких електрична провідність електролітів у багатьох випадках вища, ніж в окремому будь-якому чистому розчиннику.

В даній роботі проведено детальний аналіз експериментальних кондуктометричних даних розчинів Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NPh_4 в сумішах диметоксиетану з пропіленкарбонатом (з масовою часткою пропіленкарбонату 10,76 %) при 298.15 K [1] з метою визначення величин граничної молярної електричної провідності (Λ_0) іонів (катиона та аніона) та іонних трійників (Λ_{OT}), а також констант іонної асоціації з утворенням іонних пар та іонних трійників.

Для розрахунків використовували програмні пакети LOPT та TRIPLE (розробники Калугін О.М., Платухін В.Ф.) [3] та рівняння Лі-Уїтона для симетричних та складноасоційованих електролітів [2,3]. Розрахунки проводили за методикою, описаною в [4-6]. При проведенні розрахунків враховували рівноваги асоціації електролітів з утворенням іонних пар (1) та утворення іонних трійників (2а) та (2б)



Початкові наближення для розрахунків граничної молярної електричної провідності та чисел переносу задавали з використанням граничних молярних електричних провідностей іонів у даному розчиннику [1]. Параметр найбільшого наближення іонів задавали за моделлю Бартеля, як показано в [4].

Розрахунки показали, що в досліджених системах іонні трійники утворюються вже в розведених областях концентрацій.

З використанням парного міжіонного потенціалу та моделі квадратичного некулонівського потенціалу з експериментальних констант асоціації іонів в іонні пари розраховані значення некулонівських потенціалів для досліджених електролітів, які пояснюються в термінах іон-молекулярної взаємодії.

Константи асоціації іонів в іонні трійники мають дещо нижчі значення, ніж константи асоціації іонів в іонні трійники. На основі аналізу одержаних величин

параметра найбільшого зближення іонів в іонних трійниках (α_3), розрахованого за рівнянням Дельсигноре [7] зроблене припущення про утворення в досліджених системах переважно контактних іонних пар та іонних трійників.

- [1] Salomon M., Plichta E.J. Conductivities of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents – II. Dimethoxyethane mixtures with propylene carbonate and 4-butyrolactone. *Electrochimica Acta*, 1985. Vol. 30, No. 1. P. 113-119.
- [2] Kalugin O.N., V'yunnik I.N. Some Questions Concerning Conductometric Data Processing. Complex Associated and Unsymmetrical Electrolytes. *Russ. Zh. Obshch. Khim.*, 1989. V. 59. P. 1633–1637.
- [3] Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 2. Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1978. V. 74, №8. P. 1456-1482.
- [4] Kalugin O.N., Panchenko V.G. Interpretation of the concentration dependence of electrical conductivity in solutions with low dielectric constant taking into account the formation of ion pairs and triple ion formations. *Russ. Journal of Physical Chemistry*, 2003. Vol. 77, No. 8. P. 1463 - 1467.
- [5] Kalugin O.N., Panchenko V.G., V'yunnik I.N. A Conductometric Study of Ionic Association and Interparticle Interactions in Solutions of 1-1 Electrolytes in Ethyl Acetate at 5–45. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2005. V. 79(4). P. 629-634.
- [6] Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. Ідентифікація іонних трійників у розчинах натрій йодиду та літій броміду в октан-1-олі за результатами кондуктометричного експерименту // XVI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання - 2024». м. Харків. 30 квітня 2024 року. Харків, 2024. С. 51-53.
- [7] Delsignore M., Farber H., Petrucci S. Molecular relaxation dynamics and ionic association of LiBF_4 in dimethoxymethane. *J. Phys. Chem*, 1986. V. 90(1). P. 66-72.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ ЙОНІВ НІКЕЛЮ З СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ

Шаповал В. М., Пилипенко О. І., Зайцева І. С.

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова

Viktoriya.Shapoval@kname.edu.ua

Дослідження сорбції йонів нікелю іонообмінними смолами є предметом значної кількості досліджень [1]. Це пов'язане з тим, що нікель широко використовується у металургії як легуючий компонент сплавів; значного поширення знайшло застосування гальванічного нікелювання для надання виробам декоративного вигляду або одержання функціональних покриттів. Вилучення йонів нікелю із промислових стічних вод дозволяє не лише знизити екологічне навантаження на довкілля, але у повернути в оборот цінну сировину. Для очищення води від йонів Ni^{2+} здебільшого використовується метод реагентної обробки, який дозволяє провести осадження нікелю у вигляді малорозчинних сполук. Однак більш перспективним є метод йонного обміну, заснований на застосуванні явища оборотної сорбції іонообмінними сорбентами [2].

Важливим моментом під час проведення сорбції у статичному режимі є визначення динаміки процесу та його тривалості, яка є необхідною для встановлення сорбційної рівноваги; під час динамічної сорбції важливим є визначення оптимальної тривалості контакту води з сорбентом, оскільки реальне вилучення йонів Ni^{2+} проводиться у безперервному режимі. Найбільш перспективним інструментом для подібних визначень є використання оптичних методів аналізу, які дозволяють проводити безперервний аналіз води з високою точністю [3]. Застосування інших методів контролю процесу сорбції у даному випадку є або ненадійним, або пов'язане з використанням складного та дороговартісного обладнання.

[1] Pylypenko O., Zaitseva I., Panayotova T. “Smart” sorbents based on iminodiacetic acid for selective sorption of heavy metal ions. Lecture Notes in Networks and Systems. 2023. Vol. 80. P. 382–390.

[2] Зайцева І. С., Комихов С. О., Чебанов В. А. [та ін.]. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу в аналізі об'єктів довкілля. Комунальне господарство міст. 2017. Вип. 135. С. 108–111.

[3] Пилипенко О. І., Зайцева І. С., Шаповал В. М., Манзолевський В. О., Тимченко Є. С. Оптичні методи дослідження процесів вилучення йонів важких металів з водних розчинів. Екологічно сталий розвиток урбосистем: виклики та рішення в контексті євроінтеграції України : матеріали Всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. : до дня пам'яті Ф. В. Стольберга, Харків, 05–06 листоп. 2024 р. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; [редкол.: Д. В. Дядін, О. М. Дрозд, О. В. Хандогіна та ін.]. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 232 с. С. 184–186.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Behler J.	107	Галега О. В.	76
Blashko N. M.	11	Галелюк Д. А.	15
Dikarieva K. S.	105	Герасименко К. О.	49
Elsner J.	107	Гладков Є. С.	94
Fedorchuk A. O.	11	Горак Ю.	84
Horak Y. I.	109	Гоцуля А. С.	96
Hrytsenko B.	107	Григоренко О. О.	75, 86, 92
Ishimov U.	69		98, 99
Ivanov V. V.	111	Гуральський І. О.	15, 28, 31
Kalugin O. N.	107, 113, 105	Гуріна Г. І.	17
Khristenko I. V.	111	Дармонук О. Т.	25
Kostiuk R. R.	109	Даценко О. П.	78
Koverga V.	105	Десенко С. М.	102
Kriklya (Kamneva) N. N.	44	Дичкова П. С.	78
Kyrpa M. O.	111	Дмитрів Г.	84
Kyrychenko A. V.	113	Довгопол А. В.	17
Litvinov_M. O.	44	Драглюк В. М.	126
Marchuk O. V.	11	Єрмолова А. М.	117
Matchanov A.	69, 70	Єфімов П. В.	62
Morozova V. O.	113	Забігайло Р. А.	72
Nietbaev R.	69	Заболотній Є. В.	19
Pirniyazov A.	69, 70	Зажигалов В. О.	19
Popirny M. A.	44	Зайцева І. С.	137
Reshetnyak E. A.	44	Замковий Н. О.	51
Ronco C.	113	Замула М. В.	41
Smitiukh O. V.	11	Захаров А. В.	37
Sobechko I. B.	109	Зозуля В. О.	21
Abdullajanova N.	70	Іванов В. В.	120
Аміруллоєв Р. С.	115	Іванова А. М.	119
Аміруллоєва Н. В.	115	Іванченко А. В.	23
Бакланов О. М.	63	Калугін О. М.	119, 122, 123, 135
Басараб І. О.	46	Кашуба О. О.	120
Блажесвський М. Є.	53	Кириченко О. В.	94, 123
Британова Т. С.	96	Кичкирук О. Ю.	66
Буханцова Д. В.	94	Кізимішина Т. О.	23
Вальтер Є. Б.	72	Кінжибало В.	84
Васильєва В. М.	47	Клебан І. М.	92
Ващенко А. П.	74	Коваленко А. Л.	23
Ващенко Б. В.	98	Ковальська О. В.	53
Вдовкіна О. Є.	23	Коверга В. А.	119
Вертій А. О.	117	Колос Н. М.	80
Водолазька Н. О.	117	Колосов М. О.	78
Войналович А. С.	13	Колосова О. С.	74
Волочнюк Д. М.	75, 98, 99	Комащенко Є. О.	24
Галавський С. О.	75	Кондратов І. С.	86, 100

Кононенко К. О.	99	Прохацька А. В.	34
Корнієнко О. А.	41	Прудь М. В.	123
Корній С. А.	128, 130	Радіонов П.	124
Костик А. Ю.	87	Радченко А. В.	36
Кравченко О. В.	49	Рассукана Ю. В.	92
Кравчук О. Ф.	80	Редька М. О.	100
Красіцька А. М.	25	Ренкевич А. Ю.	62
Крейман Д. С.	28	Решетняк О. О.	57, 59
Кривошей О. І.	74	Рябінін С. О.	37
Крикля(Камнева) Н. М.	59	Рябухін С. В.	75
Куля Д. Ю.	82	Сабо Т. Ш.	89
Курмач М. М.	19	Саєнко Л. Д.	39
Кут Д. Ж.	82	Салєба Л. В.	126
Кут М. М.	82	Салій О. О.	88
Кучерів О. І.	15, 28, 31	Самелюк А. В.	41
Лігезін С. Л.	37	Семончук Я. А.	92
Ляшук О. С.	75, 92, 99	Сирота А. О.	59
Майстат М. С.	37	Скнар І. В.	115
Марфунін М.	124	Скнар Ю. Є.	115
Матійчук В.	84	Слободяник М. С.	13, 21, 29, 33 36, 39, 40
Маханькова В. Г.	75	Смаглій Я. О.	62
Мельник П. В.	55	Сніжко А. Д.	94
Мельников К. П.	100	Сободош Н. Й.	128
Микитин І. М.	51	Сороченко М. Д.	40
Мічуда А. Я.	99	Струтинська Н. Ю.	24
Наумова Д. Д.	34	Тарасенко Г. В.	88
Нікітіна Н. О.	55	Татарець А. Л.	74
Обушак М.	84	Теребіленко К. В.	13, 21, 29, 33 36, 39, 40
Оліфан О. І.	41	Терещенко А. Ю.	94
Оліфір О. С.	86, 99	Тимусь М. Б.	130
Онисько М. Ю.	76, 82, 87, 89	Федорів В. І.	130
Онисько П. П.	89	Федорченко С. В.	65
Остапчук Є. М.	76, 87	Федотов С. О.	96
Панченко В. Г.	135	Фрицький І. О.	31
Пашинський Є. В.	29	Харченко Д. В.	133
Петренко П. О.	57	Хирна І. О.	135
Петрик І. С.	19	Хлопик О. П.	128
Петросова Г. Р.	31	Циба М. М.	19
Пилипенко О. І.	137	Чейпеш Т. О.	133
Пільо С. Г.	72	Чепелева Л. В.	94
Піскунов І. І.	122	Черних А. В.	75, 86, 98, 99
Повідайчик М. В.	87	Шаповал В. М.	137
Попова М. Е.	88	Шевченко І. Р.	63
Попович А. М.	33		
Прокіпчук І. В.	51		

Шендерюк В. О.	65
Шерстюк О. А.	100
Шеховцов С. В.	133
Шишкіна М. О.	102
Шишкіна С. В.	98, 99
Шова С.	15, 28, 31
Шпирка З. М.	25
Шупрова І. В.	17
Юрченко О. І.	46, 63
Юрченко Ю. В.	41
Яремчук Д. С.	66

ПРОГРАМА УСНИХ ДОПОВІДЕЙ

29 квітня 2025

РОБОТА В СЕКЦІЯХ

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Войналович А.С., Тереміленко К.В., Слободяник М.С. ВПЛИВ БІСМУТ(III) ОКСИДУ ЯК МОДИФІКАТОРА НА ОБЛАСТЬ СКЛУВАННЯ В СИСТЕМІ P_2O_5 - MoO_3 - Bi_2O_3 - K_2O14¹⁵ – 14³⁰

Галелюк Д.А., Кучерів О.І., Шова С., Гуральський І.О.
ЗМІШАНОГАЛОГЕНІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ: НАПІВПРОВІДНИКОВІ
МАТЕРІАЛИ З РЕГУЛЬОВАНОЮ ШИРИНОЮ ЗАБОРОНЕНОЇ
ЗОНИ.....14³⁰ – 14⁴⁵

Зозуля В.О., Тереміленко К.В., Слободяник М.С. ЛІТІЙВІСНІ ФОСФАТО-
МОЛІБДАТНІ СТЕКЛА: УНІКАЛЬНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ
МОДЕЛЮВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ІЗОТРОПНИХ
МАТЕРІАЛІВ14⁴⁵ – 15⁰⁰

Комащенко Є.О., Струтинська Н.Ю. КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ Mg^{2+} ,
 Na^+ , CO_3^{2-} - ЛЕГОВАНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ З ФЕРИТОМ
МАГНІЮ.....15⁰⁰ – 15¹⁵

Крейман Д.С., Шова С., Кучерів О.І., Гуральський І.О. АЗИРИДИНІЄВІ
ХЛОРИДНО-БРОМІДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ЯК МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ
КВАНТОВИХ ТОЧКОК.....15¹⁵ – 15³⁰

Пашинський Є.В., Тереміленко К.В., Слободяник М.С. ЗАКОНОМІРНОСТІ
ФОРМУВАННЯ КАЛІЙ ФОСФАТНО-МОЛІБДАТНИХ СТЕКОЛ У
ПРИСУТНОСТІ GeO_215³⁰ – 15⁴⁵

Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О.
ТРИВИМІРНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНІЄВОГО КАТІОНУ
ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХНІЙ ОСНОВ.....15⁴⁵ – 16⁰⁰

Прохацька А.В., Наумова Д.Д. ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА
СКЛАД ТА РОЗМІР НАНОЧАСТОЧОК БІОСУМІСНИХ ФОСФАТІВ
КАЛЬЦІЮ.....16⁰⁰ – 16¹⁵

Саєнко Л.Д., Тереміленко К.В., Слободяник М.С. ВПЛИВ ОКСИДУ
МОЛІБДЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТО-БОРАТНОГО
СКЛА.....16¹⁵ – 16³⁰

Сороченко М.Д., Тереміленко К.В., Слободяник М.С. ЗАКОНОМІРНОСТІ
ЗАМІШЕННЯ МОЛІБДАТУ НА ВАНАДАТУ ДЛЯ ДИЗАЙНУ
ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ РОЗКЛАДУ ВОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ
СПОЛУК БІСМУТУ(III)16³⁰ – 16⁴⁵

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Шевченко І. Р., Юрченко О. І., Бакланов О. М. ВИКОРИСТАННЯ
УДЬТРАЗВУКУ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ХРОМУ В
РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ
СОЛІ.....14¹⁵ – 14³⁰

Litvinov_M.O., Popirny M.A., Kriklya (Kamneva) N. N., Reshetnyak E.A.
OPTIMIZATION OF FRACTIONATION OF HUMIC SUBSTANCES IN SOIL
EXTRACTS AND PHYSICOCHEMICAL STUDY OF THE OBTAINED
FRACTIONS.....14³⁰ – 14⁴⁵

Сирота А.О., Крикля (Камнева) Н.М, Решетняк О.О. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ
ВЛАСТИВОСТІ ІНДИКАТОРА ХІНАЛЬДИНОВОГО ЧЕРВОНОГО,
ІММОБІЛІЗОВАНОГО В ОТВЕРДІЛОМУ ЖЕЛАТИНОВОМУ
ГЕЛІ.....14⁴⁵ – 15⁰⁰

Басараб І. О., Юрченко О. І. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-
ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ,
ЦИНКУ ТА НІКЕЛЮ В ФАРМАЦЕВТИЧНИХ СУБСТАНЦІЯХ ...15⁰⁰ – 15¹⁵

Смаглій Я.О., Ренкевич А.Ю., Єфімов П.В. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРЕГАБАЛІНУ
МЕТОДОМ МІЦЕЛЯРНОЇ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ..15¹⁵ – 15³⁰

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Аксьонова М.В., Красножон Г.В., Литвин Р.З., Обушак М.Д.
МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН СПОЛУК ТИПУ ДОНОР-АКЦЕПТОР З
ФРАГМЕНТАМИ КАРБАЗОЛУ ТА ХІНОЛІН-2-ОНУ.....14¹⁵ – 14³⁰

Кравчук О.Ф., Колос Н. М. МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИЙ СИНТЕЗ
ТЕТРАГІДРО-4Н-ІНДОЛ-4-ОНІВ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ЗА
ПІРОЛЬНИМ ЦИКЛОМ.....14³⁰ – 14⁴⁵

Дичкова П.С., Даценко О.П., Колосов М.О. ФОТОХІМІЧНЕ С-Н
АРИЛЮВАННЯ ЦИКЛІЧНИХ ЕТЕРІВ.....14⁴⁵ – 15⁰⁰

Шишкіна М.О., Десенко С.М. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ГЕТЕРОАРОМАТИЗАЦІЇ ДИГІДРОАЗОЛОПІРИДИНІВ ТА
ДИГІДРОАЗОЛОПРИМІДИНІВ.....15⁰⁰ – 15¹⁵

Сніжко А.Д., Буханцова Д.В., Терещенко А.Ю., Гладков Є.С., Чепелєва Л.В., Кириченко О.В. ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЦАНО-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ.....15¹⁵ – 15³⁰

Вікторія Матійчук, Василь Кінжибало, Юрій Горак, Григорій Дмитрів, Микола Обушак. НОВІ ДОМІНО РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ 4,7-ДІОКСО-7-ФЕНІЛГЕПТАНОВОЇ КИСЛОТИ ТА БІОІЗОСТЕРНОЇ 4,7-ДІОКСО-7-(2-ТІЄНІЛ)ГЕПТАНОВОЇ КИСЛОТ.....15³⁰ – 15⁴⁵

Ващенко А. П., Кривошей О. І., Колосова О. С., Татарець А. Л. ІТЕРАТИВНИЙ СИНТЕЗ БІС-СКВАРАЇНІВ З ТЕРФЕНІЛЬНИМ ЯДРОМ.....15⁴⁵ – 16⁰⁰

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Вертій А.О., Єрмолова А.М., Водолазська Н.О. СПЕКТРАЛЬНІ ТА КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕЙТРАЛЬНОГО ЧЕРВОНОГО У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....14¹⁵ – 14³⁰

Bohdan Hrytsenko, Jan Elsner, Oleg N. Kalugin, Jörg Behler. Mn-DOPED ZINC OXIDE: DFT INVESTIGATION.....14³⁰ – 14⁴⁵

Dikarieva K. S., Koverga V., Kalugin O. N. MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF PERFLUORINATED ETHERS: THE COMPONENTS OF NEXT GENERATION LIQUID ELECTROLYTE.....14⁴⁵ – 15⁰⁰

Кашуба О. О., Іванов В. В. ПОШУК ІНГІБІТОРІВ ПРОТЕАЗИ HIV..15⁰⁰ – 15¹⁵

Курта М.О., Khristenko I.V., Ivanov V.V. COMPARATIVE STUDY OF POLARIZABLE CONTINUUM MODELS FOR THE THEORETICAL DESCRIPTION OF SOLVATOCHROMISM.....15¹⁵ – 15³⁰

Morozova V.O., Kyrychenko A.V., Kalugin O.N., Ronco C. COMPUTER-AIDED DESIGN OF NEW INHIBITORS OF SERINE/THREONINE KINASE 17A 15³⁰ – 15⁴⁵

Піскунов І.І., Калугін О.М. МОДЕЛЬ СИЛОВОГО ПОЛЯ ДЛЯ МД МОДЕЛЮВАННЯ СУМІШІ ЕТИЛАМІН+МУРАШИНА КИСЛОТА/МЕТИЛАМОНІЙ ФОРМІАТ.....15⁴⁵ – 16⁰⁰

Прудь М.В., Кириченко О.В., Калугін О.М. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УЛЬТРАМАЛИХ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНИМ БАРВНИКОМ AlexaFluor 647.....16⁰⁰ – 16¹⁵

Радіонов П., Марфунін М. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ДЕЯКИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФУЛЕРЕНУ C70 У РОЗЧИННИКУ ДМСО-ВОДА (2:8, об.: об.) ПІД ДІЄЮ РЯДУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....16¹⁵ – 16³⁰

Сободош Н. Й., Хлопик О. П., Корній С. А. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ AA2024 ІНГІБІТОРНОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО БІОПОЛІМЕРУ НАТРІЮ АЛЬГІНАТУ ...16³⁰ – 16⁴⁵

Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА ІОННА АСОЦІАЦІЯ ТЕТРАБУТИЛАМОНІЄВИХ СОЛЕЙ У СУМІШІ ДИМЕТОКСИЕТАН-ПРОПІЛЕНКАРБОНАТ16⁴⁵ – 17⁰⁰

ЗМІСТ

Програма конференції.....	4
Неорганічна хімія	10
Аналітична хімія.....	43
Органічна хімія.....	68
Фізична хімія.....	104
Авторський показчик	138
Програма усних доповідей	142

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

XVII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2025"
(ХКЧ'25)
(29 квітня 2025 року, м. Харків)

Тези доповідей
Українською, англійською мовами

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*

Підписано до друку ХХ.04.25
Папір офсетний
Друк. арк –
Зам. №131/20

Обл.-вид. арк. –

Формат 60х84/16
Друк різнограф
Наклад 20 прим.
Ціна договірна

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майд. Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна
Тел. : 707-24-32