Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Хімічний факультет

X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2018" (ХКЧ'18)

Тези доповідей

23–25 квітня 2018 року

Харків
2018

X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2018" (ХКЧ’18), 23–25 квітня 2018 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. – 212 с.

Рекомендовано до друку рішенням Вченої Ради хімічного факультету від 16 березня 2018 року, протокол № 3.

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Дорошенко А. О.	зав. каф. органічної хімії, д.х.н., професор
Мчедлов-Петросян М. О.	зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., професор
В’юник І. М.	зав. каф. неорганічної хімії, д.х.н., професор
Юрченко О. І.	зав. каф. хімічної метрології, д.х.н., професор
Коробов О.І.	зав. каф. хімічного матеріалознавства, д.х.н., професор
Чебанов В. А.	зав. каф. прикладної хімії, д.х.н., профессор
Колосов М.О.	заступник декана з наукової роботи, к.х.н., доцент

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Колосов М.О.	заступник декана з наукової роботи, к.х.н., доцент
Леонова Н. О.	старший викладач кафедри хімічної метрології, к.х.н.
Батрак А.С.	аспірант кафедри неорганічної хімії
Колесник Я.В.	доцент кафедри неорганічної хімії, к.х.н., доц.
Рябчунова А.В.	старший викладач кафедри неорганічної хімії
Пономарьов В.	студент 4 курсу хімічного факультету
Клочанюк О.	студент 4 курсу хімічного факультету
Калінін Д.	голова СНТ хімічного факультету, студент 5 курсу
Марфунін М.О.	студент 4 курсу хімічного факультету
Степанюк Д.С.	студент 6 курсу хімічного факультету
Крутієнко А.Г.	студент 5 курсу хімічного факультету
Підворотня А.В.	студент 5 курсу хімічного факультету
Єрмоленко Г.Ю.	студент 5 курсу хімічного факультету

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

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

23 квітня

Реєстрація та поселення учасників
(2 поверх, хол перед актовою залою) ……………………………….. 8^{00}–17^{00}
Екскурсія до Музею культур ……..…………………….……11^{00}–12^{00}
Екскурсія до Екопарку Фельдмана ………………………………13^{00}–16^{00}
Екскурсія пішохідна по м. Харкову ………………………………17^{00}–18^{00}

24 квітня

Реєстрація та поселення учасників
(2 поверх, хол перед актовою залою) ………………………………. 8^{00} –13^{00}
Екскурсія до музею Харківського метрополітену ……………………..11^{00}–12^{00}
Урочисте відкриття конференції (ауд 7-79)……………………………13^{30}–14^{00}
Робота в секціях ……………………………..……14^{00}–17^{00}
Науково-популярна лекція …………………………..…17^{00}–18^{00}
Урочисте закриття конференції (ауд 7-79)…………………………..……18^{30}–19^{00}

Регламент: доповідь 10 хвилин, включаючи відповіді на питання.
Бажаний формат презентаційних матеріалів: ppt, pptx (Экран 4:3) або pdf

СЕКЦІЇ

Неорганічна хімія

Аналітична хімія

Органічна хімія

Фізична хімія

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF STIMULI-RESPONSIVE COATING OF SILVER NANOPARTICLES WITH *poly*(2-(*N*,*N*-DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE)

Blazhynska M. M., *Kyrychenko A. V.*, *Kalugin O. N.*

V. N. Karazin Kharkiv National University

blazhynska@gmail.com

Stimuli-responsive polymers, which change their structure and physical properties in response to external stimuli, such as pH, temperature, light, and ionic strength, are very attractive materials for applications in biomaterial science and technology, such as controlled drug-delivery systems [1]. In the case of pH-responsive polymers, electrostatic interactions between charges trigger complex intra- and intermolecular interactions that have strong consequences for both static and dynamic properties of a polyelectrolyte, such as macromolecule conformation, size, shape, and solubility [2]. Therefore, pH-responsive polymeric coating of metal nanoparticles can be used for interparticle distance regulation and their colloidal behavior tuning, which introduce a novel functionality to smart sensing materials and delivery nanocarriers.

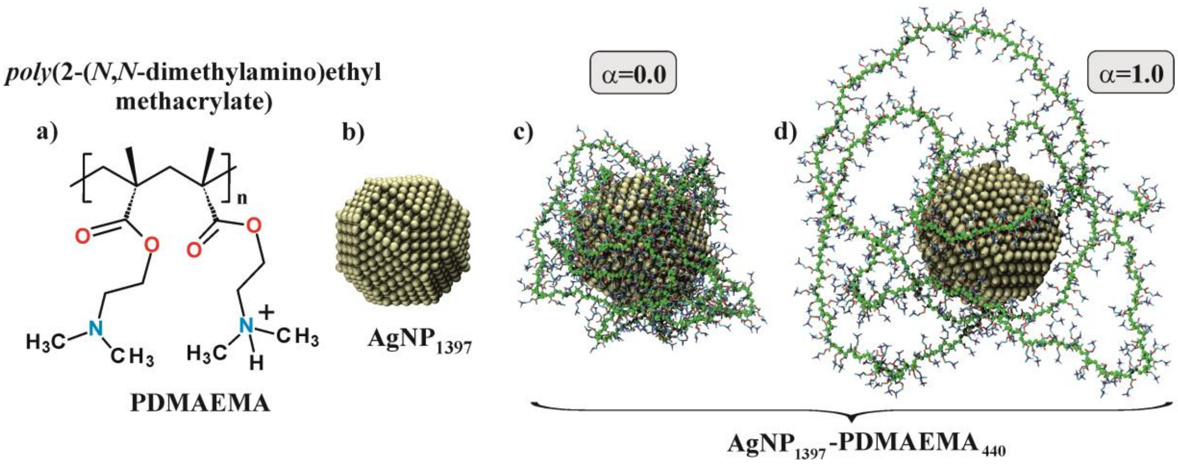


Fig. 1. (*a*) – Molecular structure of *poly*(2-(*N*,*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA), (*b*) quasi-spherical silver nanoparticle ($AgNP_{1397}$), (*c*-*d*) MD snapshots of $AgNP_{1397}$ coated by $PDMAEMA_{440}$ at the different degree of protonation α=0.0 and 1.0, respectively.

In this study, the adsorption behavior of a pH-responsive polymer PDMAEMA (Fig. 1) onto AgNP as a function of a chain length (n=220-660) and a degree of protonation (α=0.0-1.0) was studied by atomistic molecular dynamics (MD) simulation. Our MD model approximates $AgNP_{1397}$ as a quasi-spherical silver nanocrystal with diameter 3.9 nm [3]. Silver atoms were modeled as neutral, non-polarizable beads with the zero charge [3, 4]. The united-atom GROMOS force field (version G53a6) for PDMAEMA was used. All MD simulations were carried out using the GROMACS set of programs, version 4.6.5.

pH-responsive behavior of PDMAEMA is achieved by incorporating multiple copies of a titratable *N*,*N*-dimethylamino side moiety that can accept a proton and undergo changes in protonation/deprotonation degree, switching between the protonated and neutral forms, which allows relatively minor changes in chemical structure to be amplified to bring about dramatic transformations in macroscopic properties [1]. To simulate the polymer response to changes in pH, the required value of the degree-of-protonation (α) of PDMAEMA was achieved by the attachment of a proton to the nitrogen atom of the tertiary dimethylamino side group, which switches its charge from 0 to +1 (Fig. 1*a*). The degree-of-protonaton is given as $a=N_c/N_t$, where N_c is the number of charged monomers and N_t is the total number of repeating units of the polymer chain. The value of N_c was changed by random protonation of monomers along the chain in order to obtain the required discrete values of α=0 (all monomers are neutral), 0.3, 0.5, 0.7, and 1.0 (all monomers are protonated). To counterbalance the total charge of the system, Cl^- counter-ions were added into aqueous solution.

We found out that, in the neutral state at α=0, PDMAEMA was collapsed and adsorbed onto the silver nanoparticle (Fig. 1*c*). PDMAEMA adsorbs onto the AgNP surface through weak non-covalent interactions of the neutral dimethylamino moieties. The protonation of the side groups and the adjustment of α to the larger values trigger ionic interactions, which lead to extending of the polymer chain in aqueous solution, induced by the electrostatic coulomb repulsion of the generated charges. Finally, in the charged state at α=1.0, the increased solubility of PDMAEMA, resulting from ionization of side groups taking place along the polymer chains, leads to the strong decrease in the polymer-nanoparticle interactions (Fig. 1*d*). It is important to note that such protonation-triggered adsorption\desorption of PDMAEMA onto\from AgNP differ significantly from those of conventional non-ionizable polymers, such as *poly*(N-vinylpyrrolidone) [5] and *poly*(vinyl alcohol) [3].

To summarize, we showed that the pH-adaptive behavior of PDMAEMA keeps promising perspectives for the development of new generations of «smart» polymer coatings for silver nanoparticles.

[1] Schattling P., Jochum F. D. and Theato P. Multi-stimuli responsive polymers - the all-in-one talents. Polym. Chem. 2014. Vol. 5, № 1. P. 25-36.
[2] Roy D., Cambre J. N. and Sumerlin B. S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35, № 1–2. P. 278-301.
[3] Kyrychenko A., Pasko D. A. and Kalugin O. N. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: The role of polymer size and structure. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 13. P. 8742-8756.
[4] Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V. and Kalugin O. N. Molecular dynamics simulations of silver nanoparticles of cubic and bipyramidal shape. Kharkov University Bulletin. Chemical series. 2017. Vol. 29, № 52. P. 23-30.
[5] Kyrychenko A., Korsun O. M., Gubin I. I., Kovalenko S. M. and Kalugin O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinyl¬pyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length. J. Phys. Chem. C 2015. Vol. 119, № 14. P. 7888-7899.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF NEW TERNARY GALLIDE $MgNi_2Ga_5$

Pavlyuk N. V.[1], Kowalczyk G.[2], Krzyczmonik M.[2], Balińska A.[2], Dmytriv G. S.[1], Pavlyuk V. V.[1,2]

[1] Ivan Franko National University of Lviv
[2] Institute of Chemistry, Enviroment Protection and Biotechnology, Jan Dlugosz University of Częstochowa, Poland

nazar.pavlyuk@gmail.com

New ternary gallide $MgNi_2Ga_5$ was prepared from pure elements which were melted in induction furnace under continuous argon flow. Metallic grey lamine-like crystals were found by using a conventional light microscope. Single crystal data was collected by using a four-circle diffractometer (*Xcalibur Oxford Diffraction diffractometer*) with CCD detector. Scans were taken in the ω mode. The crystal structure of $MgNi_2Ga_5$ was successfully solved by direct methods. The $MgNi_2Ga_5$ is orthorombic($MgMn_2Ga_5$-type), space group *Fd-3m* and refined lattice parameters are: a = 7.0781 (8) Å. The MgNiGa is hexagonal ($MgZn_2$-type), *Pnnm* and refined lattice parameters are: a =6.2714(4) Å, b =6.6968(5) Å, c = 6.0794(3) Å. The starting atomic parameters were taken from an automatic interpretation of direct methods followed by difference Fourier syntheses using SHELX-97 package programs. Atomic coordinates and thermal displacement parameters are listed in the Table 1. The unit cell of Mg_2NiGa_3 and atomic nets is presented in Fig.1. The structure of this compounds is related to $CoGa_3$ structure type.

Table 1. Crystal data and structure refinement for $MgNi_2Ga_5$.

Empirical formula	$MgNi_2Ga_5$
Structure type	$MgMn_2Ga_5$
Formula weight, Mr (g/mol)	490.29
Diffractometer	Xcalibur Oxford Diffraction
Crystal system	orthorhombic
Space group	*Pnnm*
Pearson symbol, Z	*oP16*, 2
Unit cell dimensions:	a =6.2714(4), b =6.6968(5), c = 6.0794(3)
Calculated density (D_{calc}, g/sm^3)	6.377
Absorption coefficient (μ, mm^{-1})	33.138
collected/ unique	4236/318
Data/parameters	318/30
Goodness-of-fit on F^2	1.44
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0193; wR_2 = 0.0609
R indices (all data)	R_1 = 0.0189; wR_2 = 0.0611
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min), e·Å–3	0.74 and -0.59

Table 2. Fractional atomic coordinates, isotropic or equivalent isotropic and anisotropic displacement parameters (Å^2) $MgNi_2Ga_5$

Atoms	**Sites**	***x/a***	***y/b***	***z/c***	U_{iso}*/U_{eq}	**Occ. (<1)**
Mg	*2a*	0	0	0	0.0169 (12)	
Ni	*4g*	0.12476 (14)	0.37512 (13)	0	0.0145 (3)	
Ga1	*2b*	0	0	1/2	0.0137 (4)	
Ga2	*8h*	0.32462 (8)	0.17573 (9)	0.26521 (10)	0.0160 (3)	
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mg	0.0201 (19)	0.0184 (19)	0.012 (2)	0.0003 (14)	0	0
Ni	0.0146 (5)	0.0146 (5)	0.0144 (5)	0.0001 (3)	0	0
Ga1	0.0132 (6)	0.0160 (6)	0.0119 (6)	-0.0001 (4)	0	0
Ga2	0.0160 (4)	0.0150 (4)	0.0171 (4)	-0.0003(2)	-0.0002 (2)	0.0002 (2)

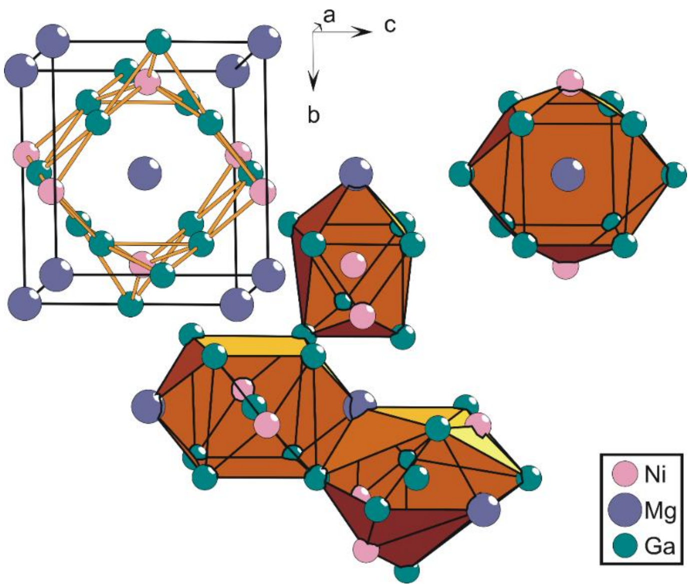


Fig. 1. Unit cel and coordination polyhedra of atoms for $MgNi_2Ga_5$

Financial support from the National Science Centre, Poland (No 2017/25/B/ST8/02179) is gratefully acknowledged.

ELECTRODEPOSITION OF Sn-Ag SOLDER ALLOY IN THE ACID SOLUTION CONTAINING 1,4-BUTYNEDIOL

Shikun M.A.

Faculty of Chemistry, Belarusian State University, Belarus

marinawerner21@gmail.com

Eutectic alloy Sn-Ag (3,5 wt.% Ag) turns out to be a good replacement for toxic lead-bearing solder due to its low melting point (221 °C), good mechanical properties and operational characteristics. Alloy coatings can be obtained by evaporation, electrochemically in the result of layer by layer metal deposition or by electrochemical metal codeposition. The joint electrodeposition of tin and silver is fast and low-cost way to obtain Sn-Ag alloy coatings of the required thickness. The difference in standard electrode potentials of E^0 (Sn^{2+}/Sn^0) and E^0 (Ag^+/Ag^0) is large and silver-ions reduction is favored. The addition of citrate-, malonate-, tartrate- ions and thiourea into the solution prone to the formation of bidentate complexes with silver which allows to diminish Ag content in the coatings up to 10-12 wt.% [1]. In order to provide deposition of the alloy with lower Ag content with near-eutectic composition the composition of the electrolyte was modified [2] with 1,4-butynediol. Latter can form stable complexes with Ag (I) acting like the additional ligand.

Composition of the solution for Sn-Ag alloy deposition includes, mole/dm^3: 0,1 $SnSO_4$, 0,005 $AgNO_3$, 0,005 H_2SO_4, 0,053 thiourea, 0,0045 hydroquinone and 7,3 mmol/dm^3 of 1,4-butynediol. Cu sheets with Ni-P barrier layer deposited electrolessly were used as the cathode and Pt foil was used as anode. All operations were carried out at temperature 22±2 °C.

Coatings deposition rate in the solution without 1,4-butynediol is higher than that in the solution with additive. Maximum rate of the alloy growth in the solution without 1,4-butynediol reaches 21 μm/h, while its presence slows coating formation up to 8 μm/h, fig. 1a. Current efficiency does not reaches 100 % for both solutions but 1,4-butynediol reduces current efficiency in 1,1-1,4 times. Silver content in the coatings decreases with the rise of current density for both solutions, tab. 1. The coatings with the lowest silver content (5,78 wt.%) are formed from a solution containing 1,4-butynediol at current density 8 mA/cm^2. The obtaining of good quality coatings is possible from both solutions at 7-8 mA/cm^2. It was established that alloy with silver 5,78 wt.% content consist of β-Sn and ε-Ag_3Sn phases, which agrees with the equilibrium phase diagram. The thermogravimetric analysis of the coating which contain 5,78 wt.% of silver shows that melting temperature of the alloy is 221 °C.

The current-potential curves (fig. 1b) were recorded for the solutions with and without 1,4-butynediol, for the solutions without Sn (II) or Ag (I). It was found that joint reduction of Sn (II) and Ag (I) ions occurs with the depolarization in comparison with the separate reduction. The presence of 1,4-butynediol in the solution makes depolarization greater.

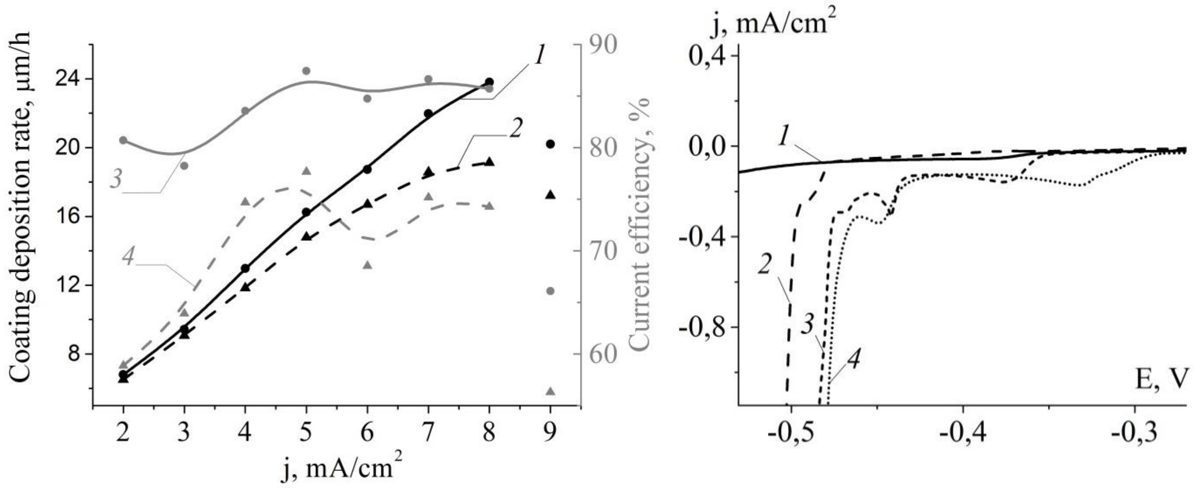


Fig. 1. **a** – The dependence of coating deposition rate (*1*, *2*) and current efficiency (*3*, *4*) on current density in the solutions without (*1*, *3*) and with (*2*, *4*) 1,4-butynediol; **b** – Current-potential curves for the solutions: *1* – without Sn (II), *2* – without Ag (I), *3* –without 1,4-butynediol but with Sn (II) and Ag (I), *4* – electrolyte with 1,4-butynediol, with Sn (II) and Ag (I). (Cu plate with a barrier layer of Ni-P was used as the working electrode, Pt and Ag/AgCl were the counter and reference electrodes, scanning rate was 2 mV/s)

Tab. 1. The dependence of silver content in the coatings on current density in the solutions without (*1*) and with (*2*) 1,4-butynediol

	j, mA/cm^2	3	5	7	8
w(Ag), wt.%	*1*	9,76	9,30	7,83	7,97
	2	12,66	8,16	6,09	5,79

The author thanks his supervisor PhD. Vrublevskaya O. N. from the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University.

[1] Vrublevskaya O. N., Shikun M. A., Vorobyova T. N. [et al.]. Electrochemical plating of Sn-Ag alloy applicable as a solder. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 83-91 (in Russ.).

[2] Nakano H., Satoshi O., Masaaki U. [et al.]: Electrodeposition of Sn-Ag Alloys and Evaluation of Connection Reliability for Automotive Connectors. *Mater. Trans.* 2010. No 51. P. 712–719.

ВСТАНОВЛЕННЯ МЕЖ ОБЛАСТЕЙ СКЛОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–Sb_2S_3, Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–As_2S_3

Березнюк О. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

orysjabereznuk@meta.ua

Халькогенідним склоподібним сплавам (ХСС) притаманний широкий спектр різних фізичних властивостей (явище оптичного затемнення, фотокристалізації, фотоіндуковані зміни об'єму і т.п.). Матеріали на основі ХСС є перспективними для створення активних елементів твердотільних лазерів, оптичних волокон та волоконно-оптичних підсилювачів. Переваги ХСС перед іншими склоподібними матеріалами полягають у здатності протистояти кристалізації під час синтезу і після технологічної обробки, більшій прозорості в інфрачервоній ділянці спектру. Це створює передумови для можливого використання ХСС в напівпровідниковій техніці, інфрачервоній оптиці, як вологонепроникних покрить напівпровідників, як робочих елементів лазерної техніки, в електронографії, в мікроелектроніці. Тому дослідження метастабільних систем Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–Sb_2S_3, Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–As_2S_3 є актуальним.

Для дослідження областей склоутворення у системах Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–Sb_2S_3, Cu_2S–$Ge(Sn)S_2$–As_2S_3 зразки синтезували прямим однотемпературним методом із простих речовин високої чистоти: Cu – 99,999 мас. %, Ge – 99,999 мас. %, Sn – 99,997 мас. %, Sb – 99,9999 мас. %., As – 99,9999 мас. %. Максимальна температура синтезу становила 1173 К. Від цієї температури зразки загартовували у воду кімнатної температури.

Дослідження сплавів проводили рентгеноструктурним аналізом, використовуючи дифрактометр рентгенівський ДРОН-4-13 ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання). Була проведена зйомка зразків в режимі сканування у інтервалі кутів 20˚ – 50˚ з кроком лічильника 0,05˚ та експозицією у точці – 2 секунди. Склоподібний стан фіксувався: 1) відсутністю інтерференційних відбить на дифрактограмах при наявності «галло», що свідчить про те, що зразки є аморфними, відсутня кристалічна фаза; 2) однорідністю полірованої поверхні при перегляді її у металмікроскоп.

Після синтезу та фазового аналізу було визначено область склоутворення у системі Cu_2S–GeS_2–Sb_2S_3. Досліджено, що вона прилягає до сторони GeS_2 – Sb_2S_3 і включає до 15 мол.% Cu_2S. На сторонах Cu_2S–Sb_2S_3, Cu_2S–GeS_2 даного концентраційного трикутника досліджувані зразки мають інтерференційні відбиття на дифрактограмах, що свідчить про те, що зразки – кристалічні.

Область склоутворення у системі Cu_2S–GeS_2–As_2S_3 прилягає до квазіподвійної системи GeS_2 – As_2S_3 і включає до 10 мол.% Cu_2S. На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалися характерні «галло», а відсутність піків свідчить про невпорядкованість атомів на відстані нанометричного порядку. На сторонах $Cu_2S–As_2S_3$, $Cu_2S–GeS_2$ даного концентраційного трикутника досліджувані зразки – кристалічні.

У системі $Cu_2S–SnS_2–Sb_2S_3$ спостерігаємо дві області склоутворення. Одна область простягається від 15 до 25 мол.% Sb_2S_3, включаючи при цьому менше 10 мол.% Cu_2S. Інша – при вмісті Sb_2S_3 65 – 85 мол.%, максимальний вміст Cu_2S, що входить до складу скла, становить 15 мол. %.

Встановлено, що при загартуванні від 1173 K область склоутворення у системі $Cu_2S–SnS_2–As_2S_3$ простягається від 75 до 100 мол.% As_2S_3 і включає до 10 мол.% Cu_2S. As_2S_3 належить до склоутворюючих сполук.

Головним чинником, що визначає область склоутворення у квазіпотрійній системі $Cu_2S–GeS_2–Sb_2S_3$ є схильність GeS_2, Sb_2S_3 до склоутворення.

АНІЗОТРОПІЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$

Бігарі К. А.[1], *Філеп М. Й.*[2]

[1] Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці ІІ
[2] НДІ Фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «УжНУ»

peonia919@gmail.com

Простий (α-$NiSO_4$×$6H_2O$) та подвійні сульфати нікелю (ІІ) типу $M_2^{I}Ni_xMe^{II}{}_{1-x}SO_4)_2$×$6H_2O$ (Me^{II} – Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}; M^{I} – Na, K, Cs, Rb, NH_4^+) активно досліджуються останні роки у якості селективних УФ-фільтрів та детекторів випромінювання [1-3]. Це обумовлено високою пропускною здатністю в діапазоні 200–300 нм, що робить їх перспективними робочими елементами у «сонячно сліпій» технології [4]. Дослідження оптичних властивостей даних кристалів проводиться на орієнтованих по площині (001) зразках.

Відомості щодо оптичних властивостей орієнтованих відносно різних кристалографічних площин кристалів α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та сульфатів нікелю (ІІ) з іншим вмістом кристалізаційної води відсутні. Метою даної роботи є дослідження анізотропії оптичних властивостей орієнтованих кристалічних зразків α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$.

Досліджувані кристали α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$ вирощували з водного розчину методом повільного випаровування. Для приготування розчинів використовували кристалічний $NiSO_4$×$7H_2O$ (ч.д.а.). pH розчинів встановлювали у межах 4.5–5 за допомогою H_2SO_4 (ч.д.а.). Умови росту кристалів наведені у табл. 1. Отримані оптично прозорі та однорідні кристали ідентифікували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА).

Табл. 1. Умови вирощування кристалів α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$

Кристал	С, моль/дм^3	Час росту, доба	Температура росту, °С
α-$NiSO_4$×$6H_2O$	1.4	30	42
$NiSO_4$×$7H_2O$	2.7	50	25

Для дослідження спектрів оптичного пропускання кристалів α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$ підготовлено плоско-паралельні зразки товщиною 0.7 мм орієнтовані по площинах (001) і (010). Контроль якості поверхні одержаних зразків здійснювали за допомогою мікроструктурного аналізу (МСА). Дослідження спектрів оптичного пропускання здійснювали з використанням спектрофотометра Libra S21 у діапазоні 326–900 нм.

Спектри пропускання α-$NiSO_4$×$6H_2O$ та $NiSO_4$×$7H_2O$ (рис.1), у досліджуваному інтервалі, містять три максимуми, що спричинене присутністю комплексного катіона $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Вікна пропускання у всіх досліджуваних зразках знаходяться приблизно в однакових діапазонах, однак зразки орієнтовані в площині (001) володіють вищими показниками пропускної здатності, ніж орієнтовані відносно площини (010). У досліджуваному діапазоні, для кристалів $NiSO_4 \times 7H_2O$ різниця у значеннях пропускання знаходиться в межах 35%, а у випадку α-$NiSO_4 \times 6H_2O$ змінюється в інтервалі 40–70 %.

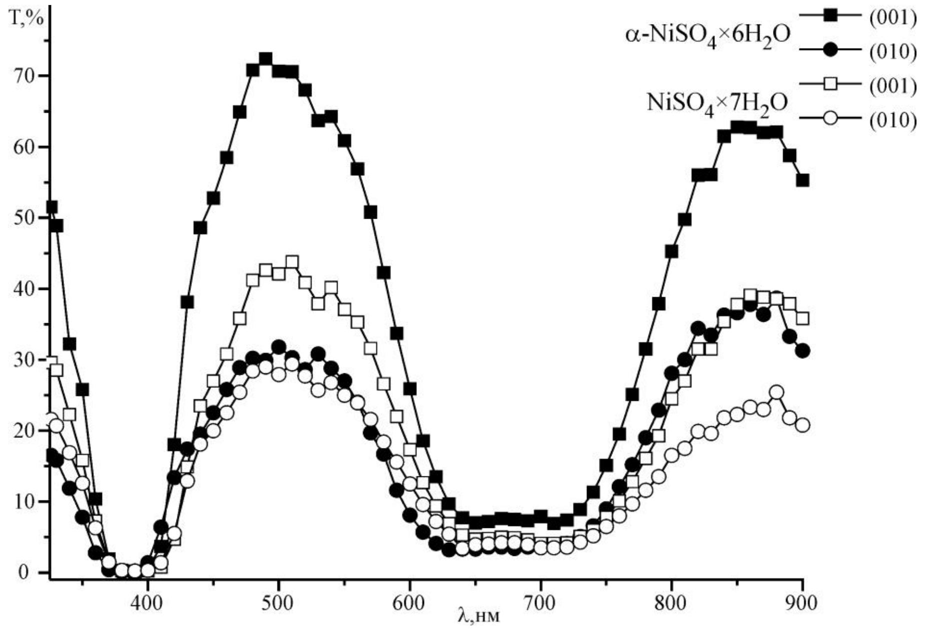


Рис.1. Спектри оптичного пропускання кристалів α-$NiSO_4 \times 6H_2O$ та $NiSO_4 \times 7H_2O$

В усьому досліджуваному діапазоні різниця у пропускній здатності між зразками α-$NiSO_4 \times 6H_2O$ та $NiSO_4 \times 7H_2O$ орієнтованим по площині (001) становить 30-45%. Найбільшою пропускною здатністю у досліджуваному діапазоні володіє зразок (001) кристалу α-$NiSO_4 \times 6H_2O$ (001).

[1] Kathiravan P., Balakrishnan T., Srinath C., Ramamurthi K., Thamotharan S. Growth and characterization of α-nickel sulphate hexahydrate single crystal // Karbala Int. J. Mod. Sci., 2016, 2, 226-238.
[2] He Y., Chen J., Su G., Zhuang X., Lee G., Jiang R. Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization // J. Cryst. Growth, 2001, 233, 4, 809–812.
[3] Vasilyeva N.A., Grigoryeva, M.S. Grebenev V.V., Voloshin A.E., Growth and properties of mixed $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)2 \times 6H_2O$ crystals // Crystallogr. Rep., 2013, 58, 646-650.
[4] Manomenova V. L., Rudneva E. B., Voloshin A. E. Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology // Russ. Chem. Rev., 2016, 85, 585-609.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$

Блашко Н. М.[1], *Марчук О. В.*[1], *Федорчук А. О.*[2], *Олексеюк І. Д.*[1]

[1] Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
[2] Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Ґжицького

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

У сучасному суспільстві науково-технічний прогрес пов’язаний зі створенням нових матеріалів, що володіли б заданими функціональними властивостями. Вивчення взаємозв’язку складу, будови і властивостей, а також встановлення термодинамічних умов існування речовин із заданими складом і структурою є основними завданнями фізико-хімічного аналізу. Кристалічна структура є однією із фундаментальних характеристик речовини, що визначає широкий спектр її фізико-хімічних властивостей. У роботі вперше представлено результати дослідження кристалічної структури нової сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$.

Зразок стехіометричного складу $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$ готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованому кварцевому контейнері. Загальна маса вихідної шихти становила 1 грам, максимальна температура синтезу – 1420 K. Гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 K. Рентгенограма отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100°$ (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0,02°, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали використовуючи пакет програм WinCSD [1].

Кристалічну структуру нової тетрарної сполуки вивчено рентгенівським методом порошку. Дифрактограма складу $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$ проіндексована в гексагональній сингонії (СТ La_3CuSiS_7 [2], ПГ $P6_3$, a = 1,01903(3) нм, c = 0,60660(2) нм). Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 1) у цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності (R_I = 0,0763, R_P = 0,1532). Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$ при цих параметрах атомів, наведена на рис. 1.

У структурі сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$ (рис. 2) атоми La розміщені у тригональних призмах з одним додатковим атомом [La $S1_3S2_3S3_1$] (КЧ = 7), атоми статистичної суміші M – у центрах октаедрів [M $S2_6$] (КЧ = 6), а атоми Ga – у тетраедрах [Ga $S1_3S3_1$] (КЧ = 4).

Табл. 1 Координати і теплові параметри атомів для сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\times10^2$ (нм^2)
La*	6c	0,3747(1)	0,1410(1)	0,2395(2)	0,85(4)
M*	2a	0	0	-0,0598(12)	0,8(2)
Ga*	2*b*	1/3	2/3	0,1710(7)	0,00(13)
S1	6*c*	0,1015(6)	0,5229(6)	0,0102(8)	-0,1(2)
S2	6*c*	0,1470(7)	0,2358(6)	0,2809(11)	0,4(2)
S3	2*b*	1/3	2/3	0,4949(14)	0,9(3)

*La – 1,13 La; M – 0,60 Ga + 0,07 Pb; Ga – 0,86 Ga.

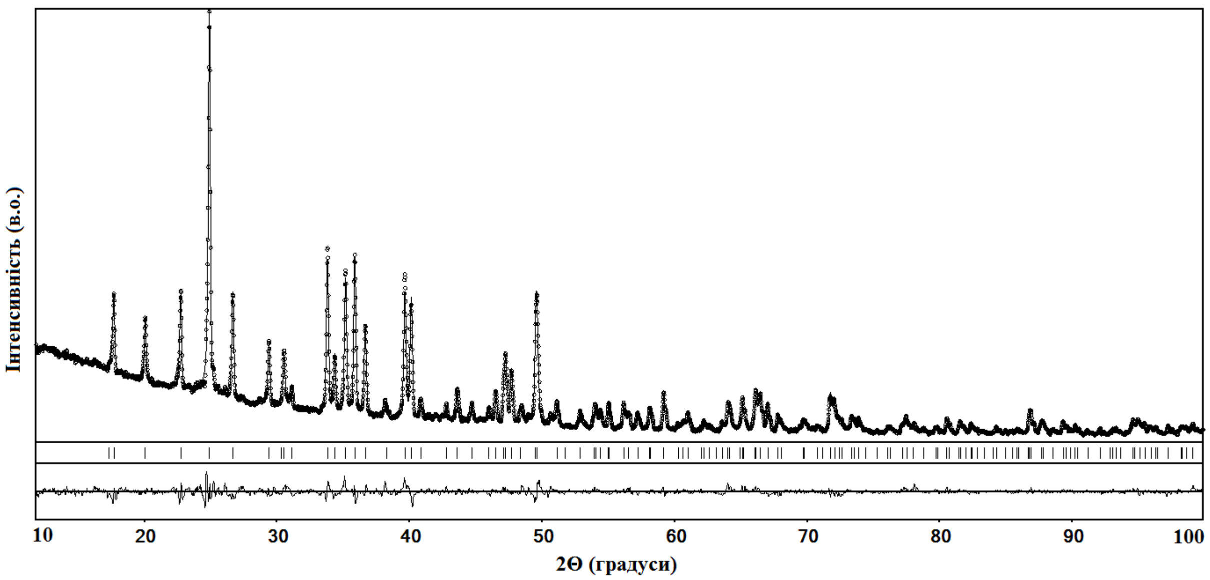


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$ та їх різницева

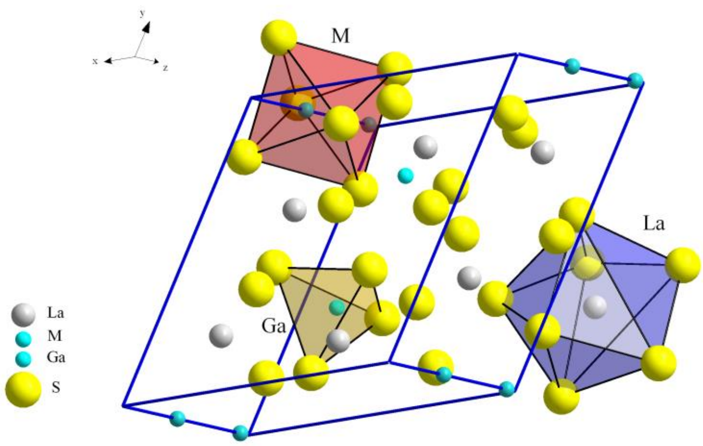


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $La_{3,39}Pb_{0,07}Ga_{1,46}S_7$

[1] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst*. 2014, Vol. 47, 803-805.

[2] Guittard M., Julien Pouzol M. Les composes hexagonaux de type La_3CuSiS_7. *Bull. Soc. Chim. Fr*. 1972, № 1972(6), 2207-2209.

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ 1D-КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ Ag(I) НА ОСНОВІ *N*-АЛІЛМОРФОЛІН-4-КАРБОТІОАМІДУ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПІЇ ЯМР ТА MALDI МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

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

[1] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
[3] Інститут органічної хімії НАН України

borovyk0112@gmail.com

Взаємодія $AgNO_3$ з карботіоамідом HL при співвідношенні M:L = 1:1 приводить до утворення 1-D координаційних полімерів (1) та (2), в яких мономерні ланки зв’язані між собою вздовж осі [010] містковим атомом μ_2-S карботіоамідного фрагмента з реалізацією ланцюгів −Ag−S−Ag− під кутом 111.44 та 129.68° (рис. 1 *а, б*).

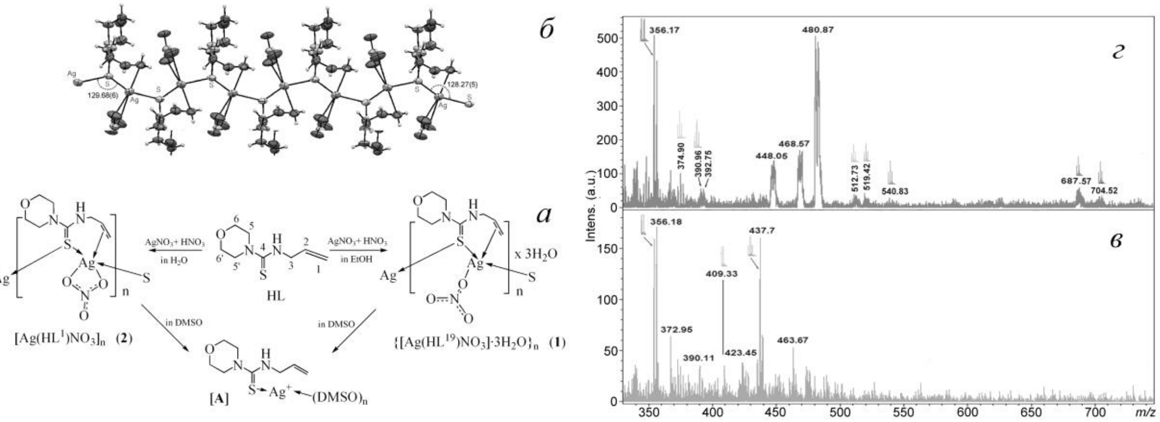


Рис. 1. Схема синтезу комлексів (1) і (2) (*а*) та формування ланцюга −Ag−S−Ag− в комплексі 2 (*б*); MALDI мас-спектри КС 1 (*в*), 2 (*г*)

Геометрія розташування «м’якого» атома S (з позиції ЖМКО) по відношенню до інших донорних центрів в молекулі карботіоаміду робить його найбільш вигідним для взаємодії з «м’яким» атомом Ag(I). Однак, наявність більш «м’якшого» алільного фрагмента сприяє утворенню π-зв’язку при перекриванні зв’язуючої π-орбіталі подвійного зв’язку C=C з вакантними 5s-орбіталями Ag(I) та вакантних розпушуючих π-орбіталей алільного замісника із заповненими 4d-орбіталями металу. Крім того, схильність іонів Ag(I) до полінуклеації при взаємодії з сірковмісними реагентами обумовлює полімерну структуру комплексів, яка встановлена методом РСА. Комплексні сполуки (КС) (1) і (2) є координаційними полімерами, які відрізняються способом координації нітрат-аніонів та кількістю молекул кристалізаційної води і, як наслідок, щільністю упаковки молекул. Такого роду сполуки можуть бути використані як мембрани для біофільтрувальних процесів, а також як каталізатори для окиснення і полімеризації олефінів. Тому актуальним є встановлення будови та дослідження їх спектральних характеристик і властивостей.

^{1}H ЯМР спектри розчинів КС (1), (2) в ДМСО містять мультиплети алільного фрагмента $–C^3H_2$-C^2H=C^1H_2 відповідно при 4.22, 5.18−5.12 та 5.95 м.ч, які зазнають незначного слабопольного зсуву відносно вільного HL на $\Delta\delta$ = +0.1-0.13, +0.08, +0.04 м.ч, рис. 2. При цьому, форма даних мультиплетів не змінюється, що вказує на розрив π-зв’язку Ag←(C^1-C^2) при розчиненні КС в ДМСО. Суттєвого зсуву зазнає лише синглет NH ($\Delta\delta$ = +0.77 м.ч.) карботіоамідного угруповання, що свідчить про наявність зв’язку Ag←S.

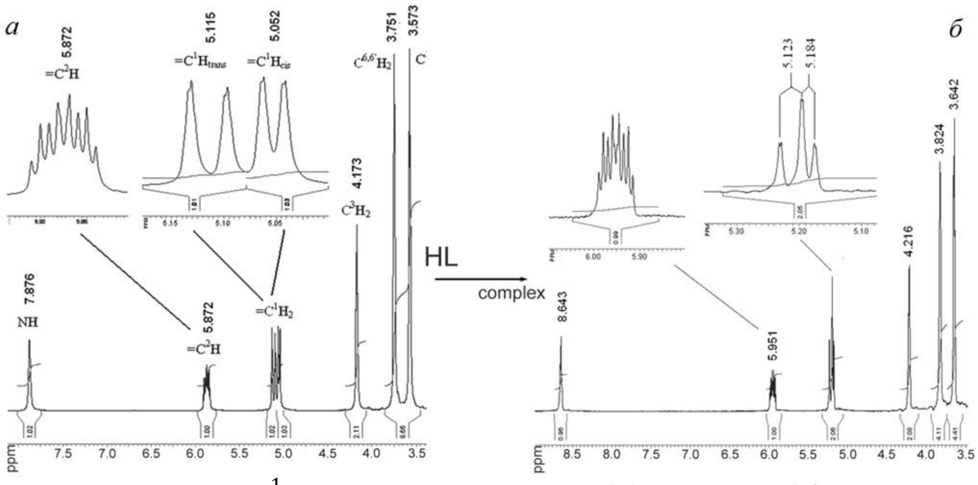


Рис. 2. ^{1}H ЯМР спектри HL (*а*) та КС 1 (*б*)

В спектрі ^{13}C ЯМР розчинів КС (1), (2) в ДМСО також не спостерігаються суттєві зсуви сигналів ^{13}C алільного фрагмента. Найбільшого зсуву зазнає тільки сигнал C^4 ($\Delta\delta$ = -4.93 м.ч., табл. 1) карботіоамідного фрагмента, що додатково свідчить про утворення зв’язку Ag←S та монодентатну координацію HL атомом S тіоуреатної групи з ймовірним утворенням комплексу [A], рис.1 *а*.

Табл. 1. Дані ЯМР ^{13}C для HL та комплексів 1, 2

Хімічні зсуви (δ, м.ч.) в HL	Хімічні зсуви (δ, м.ч.) в КС 1, 2	$\Delta\delta$, м.ч.
182 C^4, 135.47 C^2, 115.45 C^1, 65.82 $C^{6,6’}$, 48.05 $C^{5,5’}$, 48.02 C^3.	177.07 C^4, 134.1 C^2, 114.44 C^1, 65.67 $C^{6,6’}$, 48.98 $C^{5,5’}$, 48.37 C^3.	4.93 C^4, -0.37 C^2, -1.01 C^1, -0.15 $C^{6,6’}$, -0.93 $C^{5,5’}$, -0.35 C^3

Порівняння MALDI мас-спектрів (рис. 1 *в*, *г*) обох сполук показало, що вони суттєво відрізняються. Для КС (1) характерна інтенсивна фрагментація, що вказує на його миттєвий розпад в умовах мас-спектрометричного експерименту, натомість для КС (2) характерними є піки з масами (374.90–704.52 m/z), вищими за молекулярний іон складу [Ag(HL)NO_3] (356.17 m/z), що свідчить про утворення молекулярних асоціатів. Така різниця, ймовірно, зумовлена відмінністю упаковки молекул КС та різнотипною координацією в них нітрат-аніонів. У безводному КС (2) нітрат-аніон координований бідентатно, що значно ущільнює упаковку молекул та сприяє в умовах експерименту MALDI мас-спектрів утворенню молекулярних асоціатів або біядерних сполук, про що свідчать ряд патернів (374.90–704.52 m/z) з масою 463.67 і 437.35 m/z, які відповідають фрагментації молекул зі зв'язком Ag-S-Ag.

ОЦІНКА ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ТАМПОНУЮЧИХ СИСТЕМАХ

Ільницький Д. М., Круглицька В. Я., Нудченко Л. А., Пахомова В. М.

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

supakhomov@gmail.com

Якість проведення цементування свердловин багато в чому визначається властивостями тампонажного розчину. На практиці виділяють такі характеристики, як терміни тужавлення, час загустівання, реологічні властивості, водовіддача, розшарування розчину [1].

Використання таких розчинів значною мірою визначає рівень науково-технічного прогресу в нафтогазовидобувній промисловості, геології, гідротехнічному будівництві. Застосування в цементуванні знаходять розчини з цементу для «холодних», «гарячих» та високотемпературних свердловин, а також розчини на основі шлаку, беліто-кремнеземного цементу, вапняково-піщаних сумішей, полімерів, природних мінералів, гірських порід.

Структура цементного тіста, на відміну від інших дисперсних систем, має здатність швидко зміцнюватись у часі. Ця особливість водоцементних сумішей унеможливлює застосування існуючих приладів для визначення їх структурно-механічних характеристик. Для характеристики структурно-механічних властивостей висококонцентрованих дисперсних систем використовується ряд методик, серед яких і метод конічного пластометра, за допомогою якого визначається гранична напруга зсуву P_m, що відповідає зрівноваженню зовнішньої сили пластичною міцністю у часі [1]. Завдяки простоті конструкції і методиці вимірювання, конічний пластометр широко використовується, особливо у визначенні періоду формування і початку періоду зміцнення цементних систем - тіста, розчину. Гранична напруга зсуву P_m розраховується за відомою формулою П. О. Ребіндера, що не містить емпіричних постійних:

$$P_m = K \cdot F / h_m^2 , \qquad (1)$$

де F – діюче навантаження; h_m - граничне занурення конуса з кутом осьового перетину при вершині; К - константа конуса ($K = 1/\pi \cdot \cos^2\frac{\alpha}{2} \cdot \mathrm{ctg}\frac{\alpha}{2}$).

Можна стверджувати, що інтенсивність зростання граничної напруги зсуву характеризує придатність даної суміші більшою мірою, ніж весь період тужавіння і твердіння цементного тесту. Кінетика розвитку коагуляційної структури в цементному розчині при В:Ц = 0,5 з добавкою 3% розчину силікату натрію наведена на рис. 1. Екстраполяція прямолінійної частини ED кривої AE з віссю ординат відтинає відрізок ОА, що характеризує початкову міцність структури. Вона визначається здатністю до розтікання для оцінки ступеня прокачування цементного розчину помпами в свердловину. Пряма, проведена із точки D, де починається прямолінійна ділянка паралельно осі абсцис, відтинає на осі ординат відрізок АС, що відображає збільшення межі текучості за даний проміжок часу.

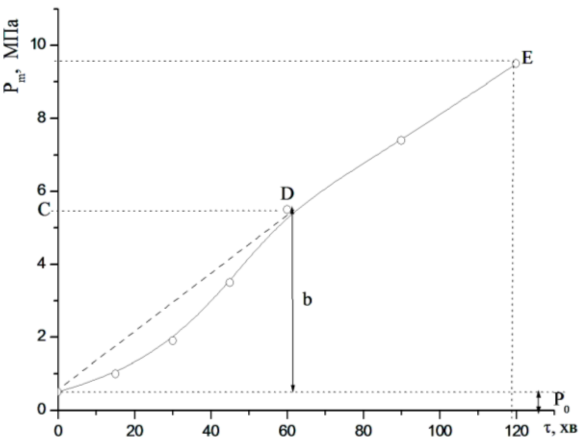


Рис. 1. Кінетика структуроутворення цементного тіста з добавкою розчину силікату натрію

Позначимо величину початкової міцності структури цементного тіста через P_o, а відрізок ОС - через P_n. Пряму ADE, як таку, що не проходить через початок координат, можна виразити як:

$$P_n = P_0 + bt. \quad (2)$$

Прямим відображенням процесу структуроутворення для оцінки якостей сумішей є середня швидкість розвитку коагуляційної структури, яка визначається з рівняння (2);

$$b = (P_n - P_0)/t\,. \quad (3)$$

Однак криві наростання міцності характеризують різну інтенсивність протікання процесів структуроутворення. Крім того, показник якості повинен відображати властивості сумішей, що перебувають у в'язко-текучому і в'язко-пластичному станах. Із цих причин показник середньої швидкості для відображення тампонуючих властивостей є непридатним.

Для зіставлення здатності наростання пластичних властивостей різних за якістю сумішей після доставки їх у зону поглинання умовно прийнята інтенсивність структуроутворення протягом 1 год. знаходження в спокої. Утримуючу здатність характеризує відношення $(P_n - P_0)/P_0$, яке має назву коефіцієнт тиксотропії. Останній показує кратність збільшення межі текучості протягом певного проміжку часу. Обидва показники відображають інтенсивності структуроутворення і мають цілком певний фізичний зміст і розмірність [2].

Структуроутворення цементних композицій – складний фізико-хімічний процес, що викликає необоротний перехід системи з в'язко–пластичного в пружно-крихкий стан, який протікає за декілька стадій. Найбільш відповідальним є перший період, коли кристали етрингіту і гідросилікату кальцію формують основну структуру цементного каменю, створюючи первинні угруповання і розділяючи поровий простір.

[1] Булатов А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин / А.И. Булатов. - М.: Недра, 1971. – 210 с.
[2] Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении / В.Д. Городнов. - М.: Недра, 1977. - 210 с.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $SnCl_4$ С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДА

Казюк В. О., Шматкова Н. В.
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
ferrus@ukr.net

Настоящая работа является продолжением изучения комплексообразования тетрахлорида олова с ароилгидразонами R-бензальдегидов [1-3] и посвящена изучению продуктов взаимодействия в системах «$SnCl_4$– изоникотиноилгидразон 2-гидрокси-1-нафтальдегида (H_2Inf)– растворитель(S)». В качестве растворителей были взяты различные по природе: протонный метанол (DN_{SbCl5} = 19.0; ε = 32.6) и апротонный ацетонитрил (DN_{SbCl5} = 14.2; ε = 36.0).

Установлено, что в метаноле образуется комплекс **I**, а из ацетонитрила выделяются два соединения (**I, III**) в соответствии с уравнениями (1, 2):

$$SnCl_4 + H_2Inf \rightarrow [SnCl_3(Inf{\cdot}H)] \downarrow(\mathbf{I}) + HCl \qquad (1)$$

$$3SnCl_4 + 4H_2Inf \rightarrow 2[SnCl_3(Inf{\cdot}H)](\mathbf{I})\downarrow + [H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]\ (\mathbf{III}) \qquad (2)$$

Из уравнений (1, 2) видно, что характер комплексообразования $SnCl_4$ с H_2Inf меняется в зависимости от природы рассматриваемых растворителей. По всей вероятности, наличие подвижного протона и более высокая донорная способность метанола препятствуют образованию в нём иона $[SnCl_6]^{2-}$, в связи с чем комплекс **III** не образуется.

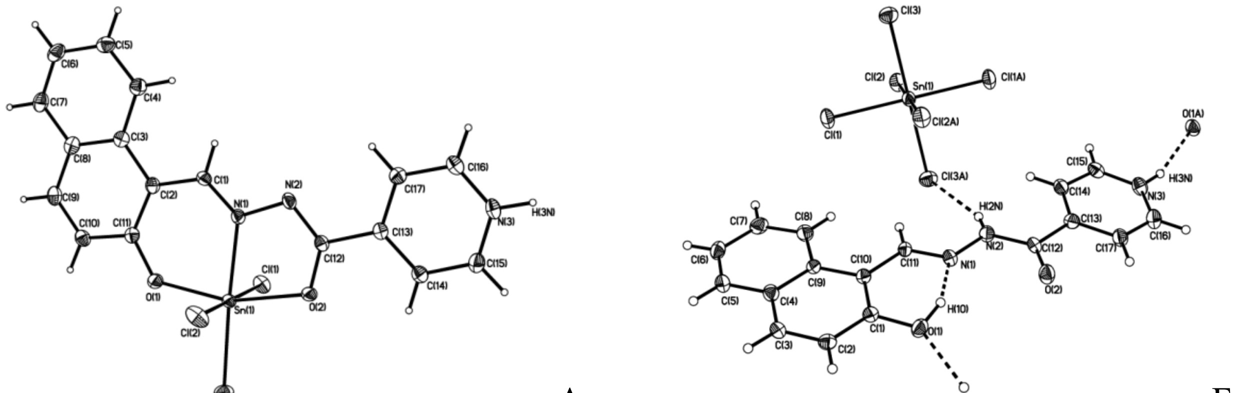
Цвиттер-ионный комплекс-неэлектролит (λ = 40.0 $Ом^{-1}см^2{\cdot}моль^{-1}$) [$SnCl_3$(Inf·H)] (**I**) с O(C-O)-N(HC=N)-O(Ph-O) координацией енольной протонированной по Npy форме лиганда, (Inf·H) что было доказано спектроскопически. Сравнение электронных спектров гидразона и комплекса **I** показало, что комплексообразование приводит к батохромному сдвигу полос пиридинамида (λ_{max}, нм ($\varepsilon{\cdot}10^{-3}$): 316,9 (20.9); 330,0 (26.5)) и 2-гидроксинафтальдимина (367,0 (23.9); 381,0 (23.6)), наблюдающихся в спектре H_2Inf (для **I**: 335,0 (17.2); 352,0 (37.1); 426,0 (34.2); 450,0 (25.2)).

По сравнению с гидразоном (ν(OH) = 3380; ν(NH)=3230, 3190; $\nu(CH)_{кольца}$ = 3050, 2930; ν(C=O) = 1670; ν(C=N) = 1620; $\nu(C{=}C)_{кольца}$= 1600, 1580, 1490; δ(NH) = 1540; ν(Ph-O) = 1290) в ИК спектре **I** отсутствовали полосы ν(C=O), ν(NH), ν(OH) и произошло низкочастотное смещение ν(C=N) на 10 $см^{-1}$ и высокочастотное – деформационных колебаний пиридинового кольца (в комплексе ~1005, 640, 415 $см^{-1}$, в гидразоне ~992, 618, 405 $см^{-1}$) и появились новые полосы валентных колебаний ν(Sn–O) = 540 $см^{-1}$ и ν(Sn←N) = 435 $см^{-1}$.

Анализ термогравиграммы **I** показал, что он характеризуется высокой термической устойчивостью: процесс термолиза начинается в интервале температур 350-460°С и сопровождается рядом близлежащих эндо-(400°С) и экзо-(430°С) эффектов на кривой ДТА с убылью массы по ТГ 56.0%. Вероятно, при этом происходит дегидрохлорирование и разложение, о чем косвенно свидетельствует наличие в масс-спектре **I** оловосодержащих частиц с m/z

479$[SnCl_2(Inf)]^+$ (группы пиков, максимальная интенсивность которых соответствует изотопу ^{120}Sn) и 36$[HCl]^+$. Высокотемпературное окисление органической части молекулы в интервале 480-700°С (580↑) заканчивается образованием твердого остатка, который по результатам химического анализа соответствует SnO_2.

Строение комплекса **I** окончательно было установлено РСА кристалла $[SnCl_3(Inf{\cdot}H)]$ ·2ДМФА(**II**) (рис.1А), полученного перекристаллизацией **I** из смеси CH_3OH : ДМФА = 1:3.



А Б

Рис.1. Строение $[SnCl_3(Inf{\cdot}H)]$ (**I**) в структуре $[SnCl_3(Inf{\cdot}H)]$ ·2ДМФА(**II**) – (А) и независимой части ячейки в структуре $[H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]$ (**III**) – (Б)

Отрицательный заряд в (**II**), который компенсируется катионной формой лиганда, локализован на оксиазинном фрагменте N(2)-C(12)-O(2). Выравнивание связей C(12)-N(2) и C(12)-O(2) указывает на то, что при образовании комплекса **II**, как **I**, происходит переход лиганда в депротонированную енольную форму $^-$O–C=N–N=CH.

Комплекс $[H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]$(**III**) –трёхионный электролит в ДМФА (λ = 150.0 $Ом^{-1}см^2{\cdot}моль^{-1}$). В его ИК спектре по сравнению со спектром лиганда происходит низкочастотное смещение ν(C=O) на 10 $см^{-1}$ и высокочастотное (на 10-15 $см^{-1}$) деформационных колебаний Npy. Частоты ν(NH) и ν(OH) практически не претерпевают изменений, что, вероятно, обусловлено сохранением системы водородных связей. По результатам РСА комплекс **III** представляет собой ониевое соединение гексахлорооловянной кислоты, в котором отрицательный заряд $[SnCl_6]^{2-}$ компенсируется положительным, сосредоточенным на пиридиновом атоме азота – $[H_2Inf{\cdot}H]^+$ (рис. 1Б). В центральном фрагменте катиона длины связей соответствуют кетонной форме O=C-NH-N=CH. Внутри сдвоенного катион-анионного слоя в структуре наблюдается π-стекинг взаимодействие подобное **II**.

[1] Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. А. Корлюков // Журн. неорган. хим. 2015, Т.60, № 9, с. 1175-1180.
[2] Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. А. Корлюков // Журн. неорган. хим. 2015, Т.60, № 7, с. 967-974.
[3] Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Д. Е. Архипов, А. А. Корлюков // Коорд. химия. 2015, Т.41, № 8, с. 467-473.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРУ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ, СТИРОЛУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ, *IN SITU* ІМОБІЛІЗОВАНОГО НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ, ЩОДО КАТІОНІВ Fe(III), Pb(II), Cd(II) ТА Cu(II)

Кондратенко О. У.[1], *Кичкирук О. Ю.*[1], *Яновська Е. С.*[2], *Михайлова Ю.*[1]

[1] Житомирський державний університет імені Івана Франка
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка

euzaglaga@ukr.net

Модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів полімерами з комплексотвірними властивостями дозволяє отримати сорбенти для вилучення зі стічних вод йонів токсичних металів. Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями є полімеризаційна (або *in situ)* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару на поверхні неорганічного носія. Такий спосіб закріплення дозволяє створити на поверхні неорганічного носія полімерний прошарок з оптимальним співвідношенням складових кополімеру.

Дана робота присвячена дослідженню сорбційних властивостей кополімеру 4-вінілпіридину, стиролу та малеїнового ангідриду, *in situ* іммобілізованого на поверхні силікагелю, щодо йонів Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II). Оскільки в лужному середовищі спостерігалось змивання кополімеру з поверхні силікагелю, сорбційні властивості синтезованого композиту щодо зазначених йонів досліджували у діапазоні pH від 1,2 до 5,5. Встановлено, що катіони Fe(III), Cu(II) і Pb(II) максимально сорбуються синтезованим композитом з водних розчинів їх солей. У той же час синтезований матеріал не виявляє сорбційної активності щодо йонів Cd(II). Сорбційна рівновага у статичному режимі сорбції настає для йонів Pb(II) через 60 хв взаємодії, а для йонів Fe(III) і Cu(II) – через добу контакту.

Аналіз ізотерм сорбції катіонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) на поверхні силікагелю, *in situ* іммобілізованого кополімером 4-вінілпіридину, стиролу та малеїнового ангідриду, дозволив розрахувати його сорбційну ємність щодо цих металойонів, яка становить 1,49 мг, 1,37 мг та 0,85 мг на 1 г сорбенту відповідно. Встановлено, що у порівнянні з вихідним силікагелем синтезований композит має вищу сорбційну ємність щодо іонів Cu(II) майже у 5 разів, щодо іонів Pb(II) – у 4 рази, щодо іонів Fe(III) – у 2 рази. У той же час, уведення у кополімер малеїнового ангідриду у якості третього компоненту не покращує його сорбційні властивості у порівнянні із попередньо дослідженим двокомпонентним кополімером 4-вінілпіридину та стиролу, аналогічно закріпленим на поверхні силікагелю [1].

[1] Yanovska E. S., Vretik L., Nikolaeva O. та ін. Nanoscale Research Letters. — 2017. — 12:217.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Co(III)-Mn(II) З ДІЕТАНОЛАМІНОМ

Кузеванова І. С., *Зульфігаров А. О., Потаскалов В. А., Андрійко О. О.*

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

tapinambyr2009@ukr.net

Каталітична активність перехідних 3d-металів у вигляді нанорозмірних оксидів дозволяє використовувати їх у багатьох біохімічних та високотехнологічних енергоперетворюючих процесах в якості аналогів традиційних каталітичних систем на основі значно дорожчих благородних металів. Тому отримання нових гетерометальних комплексних сполук (ГМК) з N,O-донорними лігандами, що можуть бути використані в якості прекурсорів для отримання каталітично активних матеріалів, є одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної неорганічної хімії [1].

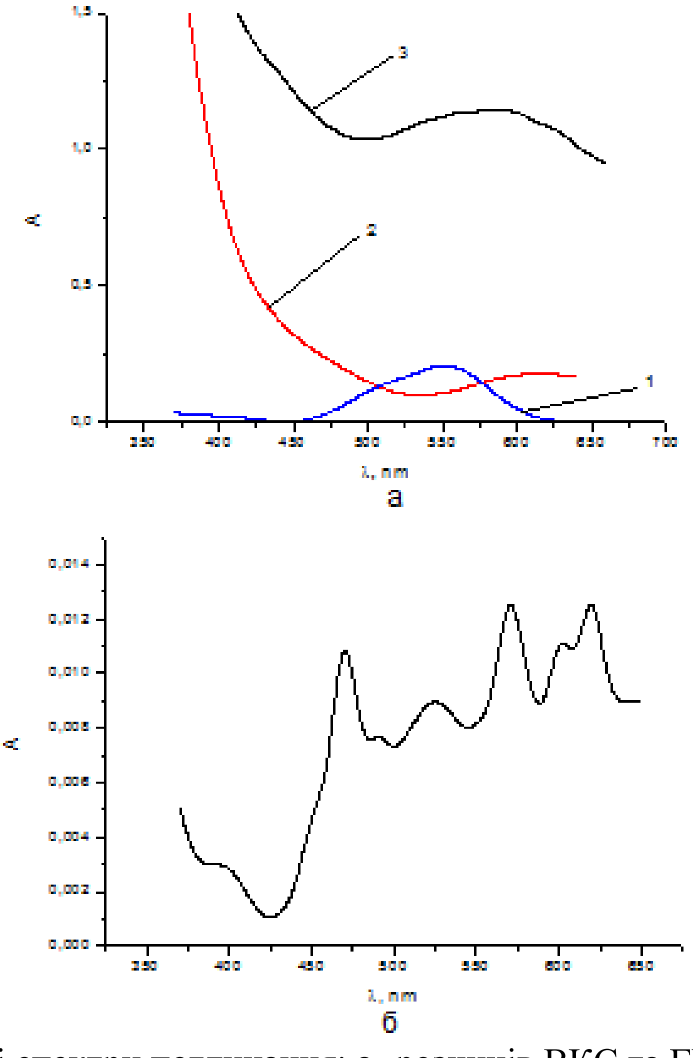


Рис. 1 Електронні спектри поглинання: а- розчинів ВКС та ГМК, б- сіль Mn(II)

Синтез гетерометалічного комплексу $\{Mn[Co(HdetmDetm)]_2\}X_2$, де $X=Cl^-$, NO_3^-, $1\backslash2SO_4^{2-}$ проводили у спиртових розчинах в дві стадії. Спочатку отримували внутрішньокомплексну сполук Co (III) з діетаноламіном (ВКС) [Co(HdetmDetm)] (Рис. 1а, крива 2) з солі Co (II) (Рис. 1а, крива 1) [2], а потім при додаванні солі Mn(II) (Рисунок 1б) проводили синтез ГМК Co(III)-Mn(II) (Рис.1а, крива 3). Спектрофотометричне дослідження показало гіпсохромне зміщення максимуму поглинання Co (III) з 620 нм до 580 нм, що вказує на протікання процесу комплексоутворення. Імовірно при утворенні гетерометалічної сполуки реалізується координація Mn-O-Co через атом оксигену діетаноламінового комплексу, який виступає в ролі складного бідетатного ліганду. Водночас відсутність яскраво виражених максимумів Mn (II) може свідчити про накладання спектральних ліній. Наймовірніше утворення високоспінового комплексу Mn^{2+} октаедричної будови, для якого характерні мала інтенсивність смуг поглинання [3].

$Hdetm^-$: $NH(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2O^-$

$Detm^{2-}$: $NH(CH_2CH_2O)_2^{2-}$

[1] Reiter L. G., Potaskalov V. A., Andriiko A. A., Kublanovsky V. S., Pirskiy Yu. K., Chmilenko M. A., Lisin V. I., Chmilenko S. M. Electrochemical activity of carbons modified by d-metal complexes with ethanolamines // NATO Series “New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems”. – Springer. Printed in the Netherlands. – 2006. – P. 333-344.

[2] Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И. Геометрическая изомерия в комплексах кобальта (III) с диэтаноламином // Укр. хим. журн. – 2003. – Т.69, №2. – С. 78-80.

[3] Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. – Москва:Академкнига. – 2007. – 487 с.

СПІВОСАДЖЕННЯ СТРОНЦІЙВМІСНИХ ФОСФАТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Лівіцька О. В., Струтинська Н. Ю., Слободяник М. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

oksanalivitska@gmail.com

Інтенсивне дослідження складнозаміщених фосфатів апатитового і вітлокітового структурних типів зумовлено наявністю в них комплексу механічних, термічних та фізико-хімічних властивостей, завдяки чому вони посідають особливе місце серед значного розмаїття складнооксидних сполук. Потенційними областями їх застосування виступають медицина (розробка матеріалів-замінників кісткової тканини), каталіз органічних реакцій, створення ефективних люмінесцентних матеріалів, адсорбентів тощо.

Властивості зазначених фосфатів значною мірою залежать від заміщень в катіонній чи аніонній підгратках їх структури та її дефектності. Гнучкість апатитового та вітлокітого типів кристалічних каркасів щодо широкого кола іонів-замісників надає можливості використання таких сполук в якості матриць для іммобілізації радіоактивних елементів, зокрема, цезію та стронцію. Включення цих елементів у кристалічний каркас фосфату може відбуватися шляхом співосадження, твердофазної чи розчин-розплавної взаємодії, формування скла та внаслідок сорбції.

Дана робота присвячена дослідженню особливостей формування стронційвмісних фосфатів у водних розчинах системи M^{II}-M^{I}-PO_4^{3-}-CO_3^{2-}-NO_3^{-} (M^{I} – Na, K, M^{II} – Sr, Ca/Sr) при мольних співвідношеннях M^{II}/P = 1.67, Ca/Sr = 1.0, CO_3^{2-}/PO_4^{3-} = 0 та 1.0. Було встановлено, що додавання катіонів кальцію у вихідні розчини при утворенні фосфатів стронцію в умовах співосадження сприяє збільшенню ступеня зв’язування стронцію у формі фосфатів вітлокітового та апатитового типів. За даними ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійної спектроскопії встановлено, що катіони калію сприяють заміщенню фосфат-аніону карбонат-іоном в структурі апатитового типу. Синтезовані складнозаміщені фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії (Рис. 1) та енергодисперсійної спектроскопії.

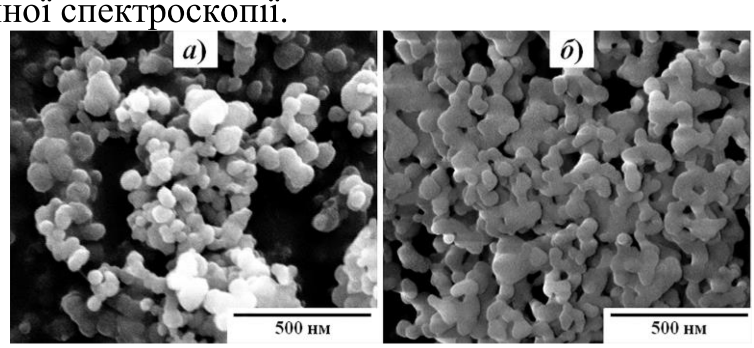


Рис. 1. СЕМ-зображення стронцій фосфату, синтезованого у водному розчині системи Na^+-Sr^{2+}-PO_4^{3-}: висушеного при 80 ºC (а) та відпаленого при 700ºC (б).

ТЕРНАРНІ АЛЮМОГЕРМАНІДИ $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$

Марискевич Д. Т., Токайчук Я. О., Гладишевський Р. Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

danylo.maryskevych@gmail.com

Системи {Zr,Hf}–Al–Ge досі систематично не досліджували. В літературі відсутні відомості про фазові рівноваги для обох систем і про існування та кристалічну структуру тернарних фаз у системі з Zr. Для системи з Hf повідомлено про кристалічну структуру фази $HfAl_{0,33}Ge_{1,67}$ (структура типу (СТ) $ZrSi_2$, символ Пірсона (СП) *oS*12, просторова група (ПГ) *Cmcm*, a = 3,7925, b = 14,879, c = 3,7578 Å [1]), склад якої знаходиться в межах твердого розчину заміщення на основі бінарного дигерманіду $HfGe_2$. Метою цієї праці є дослідження кристалічної структури фаз на ізоконцентратах 25 ат.% Zr і Hf (сплави складів $ZrAl_{3-x}Ge_x$ і $HfAl_{3-x}Ge_x$, x = 0-0,8) при 600°С.

Зразки для дослідження синтезовано сплавлянням чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Відпал сплавів здійснено у вакуумованих ампулах при 600°С впродовж 720 год. Рентгенофазовий аналіз зразків і рентгеноструктурний аналіз сполук проведено за масивами рентгенівських дифракційних даних, отриманих на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe *K*α) і STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Фазовий аналіз здійснено порівнянням дифрактограм досліджуваних сплавів з еталонними та теоретично розрахованими дифрактограмами бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів з використанням пакету програм WinXPow [2], а параметри профілю рентгенограм та параметри кристалічної структури сполук уточнено методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite [3]. Склад тернарних сполук підтверджено за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу, здійсненому на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Кристалічні структури бінарних триалюмінідів $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ при 600°С належать до структурного типу $ZrAl_3$ (СП *tI*16, ПГ *I*4/*mmm*: a = 4,00930(11), c = 17,2718(7) Å для $ZrAl_3$; a = 3,9849(3), c = 17,1443(15) Å для $HfAl_3$). Заміщення атомів Al на атоми Ge в обох фазах приводить до утворення індивідуальних тернарних сполук $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ і $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$ з тетрагональною структурою типу $TiAl_3$ (СП *tI*8, ПГ *I*4/*mmm*: a = 3,92395(11), c = 9,0476(4) Å для $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$; a = 3,9021(2), c = 8,9549(8) Å для $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$). Координати, ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій приведено у табл. 1 і 2. Обидві правильні системи точок (ПСТ) атомів *p*-елементів у структурах тернарних сполук зайняті статистичними сумішами атомів Al і Ge, однак з дещо відмінним їхнім співвідношенням.

Табл. 1. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	$B_{ізо}$, Å^2
Zr	2*a*	0	0	0	0,86(3)
*M*1[1]	4*d*	0	1/2	1/4	1,29(3)
*M*2[2]	2*b*	0	0	1/2	1,20(3)

[1] *M*1 = 0,922(4)Al + 0,078(4)Ge; [2] *M*2 = 0,675(6)Al + 0,325(1)Ge.

Табл. 2. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $HfAl_{2,6}Ge_{0,4}$

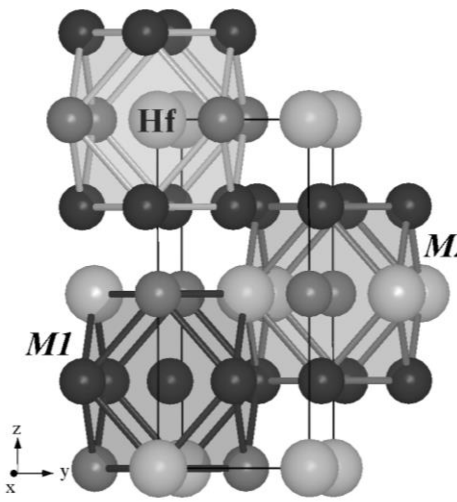
Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	$B_{ізо}$, Å^2
Hf	2*a*	0	0	0	0,584(13)
*M*1[1]	4*d*	0	1/2	1/4	1,23(8)
*M*2[2]	2*b*	0	0	1/2	1,17(8)

[1] *M*1 = 0,915(4)Al + 0,085(4)Ge; [2] *M*2 = 0,570(6)Al + 0,430(6)Ge.

Встановлено, що сполука $ZrAl_{2,5}Ge_{0,5}$ при 600°C перебуває у рівновазі з граничними складами твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $ZrAl_3$ ($ZrAl_{2,92}Ge_{0,08}$, 2 ат.% Ge, СТ $ZrAl_3$, СП *tI*16, ПГ *I*4/*mmm*, *a* = 4,00093(12), *c* = 17,2711(7) Å) і $ZrGe_2$ ($ZrAl_{0,27}Ge_{1,73}$, 9 ат.% Al, СТ $ZrSi_2$, СП *oS*12, ПГ *Cmcm*, *a* = 3,798(2), *b* = 14,936(5) , *c* = 3,788(2) Å).

Тернарну сполуку $HfAl_{2,6}Ge_{0,4}$, що існує при 600°C, можна вважати стабілізованим атомами Ge твердим розчином на основі високотемпературної модифікації бінарного триалюмініду $HfAl_3$.

Структурний тип $TiAl_3$ належить до найщільніших упаковок атомів, а координаційними многогранниками усіх атомів є кубооктаедри. Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $HfAl_{2,4}Ge_{0,6}$ зображено на рисунку.



[1] Zhao J.T., Parthé E., *J. Less-Common Met.* 162 (1990) L39–L43.
[2] STOE WinXPow (Version 2.21). – Darmstadt : Stoe & Cie, 2005.
[3] Rodriguez-Carvajal J., *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter.* 26 (2001) 12–19.

СИСТЕМА Y_2S_3 – CoS – SiS_2 ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Мельничук Х. О.[1], Гулай Л. Д.[2], Марчук О. В.[1]

[1] Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
[2] Кафедра екології та охорони навколишнього середовища
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк

krysta@i.ua

Дослідження систем R – M – Si (Ge, Sn, Si) – S(Se) (R – рідкісноземельний метал, M – d-елемент) інтенсивно проводяться з метою пошуку нових сполук, вивчення їхніх кристалічних структур та фізичних властивостей.

Сплави для досліджень готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К.

Фазовий аналіз синтезованих сплавів та розрахунок кристалічної структури тетрарної сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ здійснювали за дифрактограмами, що були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [1].

За температури відпалу сплавів тетрарна сполука перебуває у стані термодинамічної рівноваги із вихідними компонентами досліджуваної системи Y_2S_3, CoS і SiS_2 та з тернарною сполукою $Y_3Si_{1,25}S_7$ (рис. 1). Дифрактограма тетрарної сполуки проіндексована у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$, $a = 0{,}97833(2)$ нм, $c = 0{,}56408(2)$ нм). Проведені розрахунки дозволили нам констатувати приналежність структури сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ [2]. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у цій моделі (табл. 1) привело до задовільних значень фактора розбіжності (R_P = 0,1669).

Табл. 1 Координати і теплові параметри атомів для сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\times10^2$ (нм^2)
Y	6*c*	0,6432(2)	0,8707(1)	0,0176(5)	0,60(3)
Co	2*a*	0	0	0,2900*	0,9(2)
Si	2*b*	1/3	2/3	0,4298(10)	0,9(2)
S1	6*c*	0,4809(5)	0,5850(4)	0,2838(7)	0,59(9)
S2	6*c*	0,9084(4)	0,1589(3)	0,0461(7)	0,34(8)
S3	2*b*	1/3	2/3	0,8132(11)	1,1(2)

* – зафіксовано; Co = 0,5 Co.

Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ наведені на рисунку 2. Міжатомні віддалі δ(Y – S) змінюються в межах від 0,2719(3) до 0,3118(5) нм, (координаційне число – КЧ(Y) = 8); віддалі δ(Co – S) змінюються в межах від 0,2551 до 0,2589 нм, (КЧ(Co) = 6); віддалі δ(Si – S) змінюються в межах від 0,2135(4) до 0,2163(8) нм, (КЧ(Si) = 4).

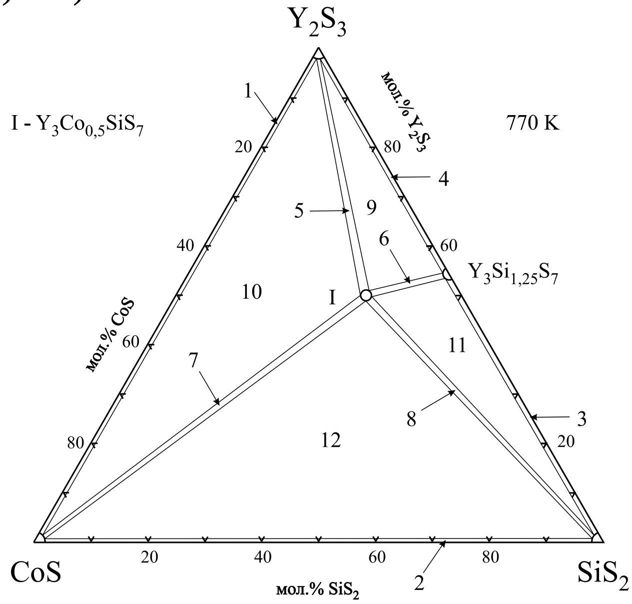


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи Y_2S_3 – CoS – SiS_2 за температури 770 К:
1 – Y_2S_3 + CoS, 2 - CoS + SiS_2, 3 – SiS_2 + $Y_3Si_{1,25}S_7$, 4 – Y_2S_3 + $Y_3Si_{1,25}S_7$, 5 – Y_2S_3 + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 6 – $Y_3Si_{1,25}S_7$ + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 7 – CoS + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 8 – SiS_2 + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 9 – Y_2S_3 + $Y_3Si_{1,25}S_7$ + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 10 – CoS + Y_2S_3 + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 11 – SiS_2 + $Y_3Si_{1,25}S_7$ + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$, 12 – CoS + SiS_2 + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$

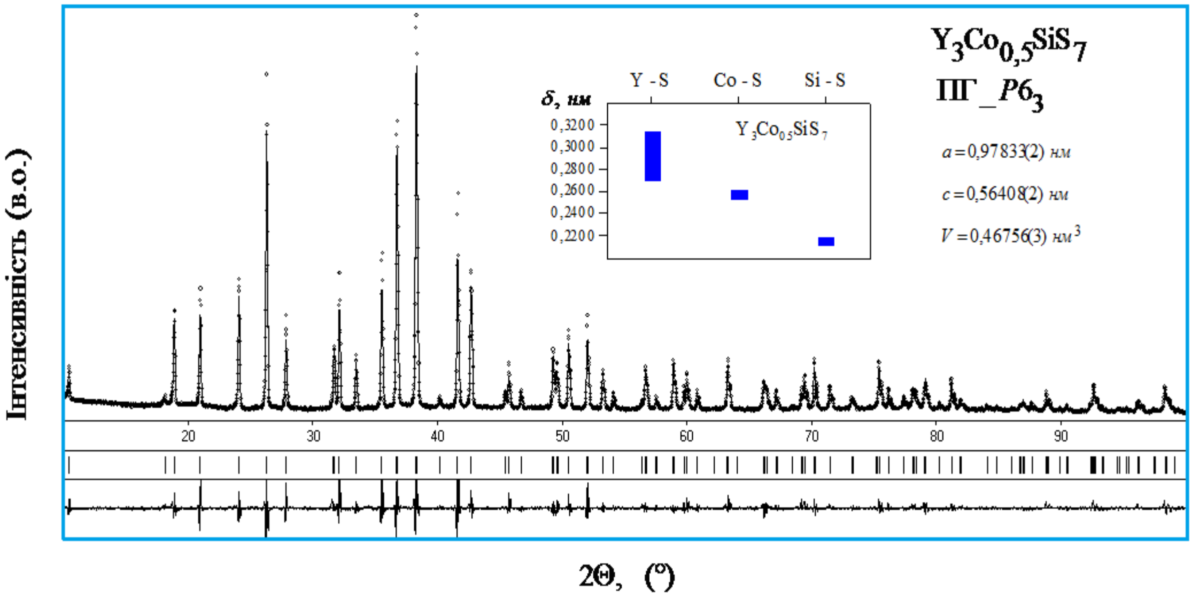


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ і міжатомні віддалі Y – S, Co – S та Si – S

[1] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, Vol. 47, 803-805.
[2]. Collin G. Laruelle P. Structure cristalline de $La_6MnSi_2S_{14}$. *C. R. Seances l'Acad. Sci*. 1970, Vol. 270, 410-412.

СИСТЕМИ $Y(Pr)_2S_3$ – NiS – SnS_2 ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Мельничук Х. О.[1], *Озірська І. В.*[1], *Марчук О. В.*[1], *Гулай Л. Д.*[2]

[1] Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
[2] Кафедра екології та охорони навколишнього середовища
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

krysta@i.ua

Детальне дослідження характеру фазових рівноваг у багатокомпонетних халькогенідних системах за участю РЗМ та встановлення умов термодинамічної стійкості нових тетрарних фаз є одним із перспективних напрямків розвитку напівпровідникових технологій. Системи R_2X_3 – Co(Ni) – $D^{IV}X_2$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) характеризуються високою ймовірністю утворення тетрарних сполук [1], [2] і ін. Вихідними компонентами досліджуваних систем є бінарні напівпровідникові сполуки, кристалічна структура яких вивчена та описана у літературі.

Сплави для досліджень готували сплавлянням вихідних компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах циліндричної форми. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 K, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 K. Після закінчення відпалу сплавів проводили їх гартування у воду кімнатної температури не розбиваючи ампул.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих сплавів проводили за дифрактограмами, що були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 80°$ (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0,05°, експозиція у кожній точці – 5 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [3].

За результатами проведених досліджень побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем Y_2S_3 – NiS – SnS_2 і Pr_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 K (рис. 1) і (рис. 2).

У системі Y_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури відпалу сплавів (770 K) у стані термодинамічної рівноваги перебуває 13 фазових полів: 4 – однофазних, 6 – двофазних та 3 – трифазних.

У системі Pr_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури відпалу сплавів (770 K) у стані термодинамічної рівноваги перебуває 17 фазових полів: 5 – однофазних, 8 – двофазних та 4 – трифазних.

У досліджених системах підтверджено існування тетрарних сполук $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ та $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, основні кристалографічні характеристики яких представлено в таблиці 1.

Табл. 1 Основні кристалографічні характеристики тетрарних сполук $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ і $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, нм		
		a	*b*	*c*
$Y_3Ni_{0,5}SnS_7$	$P6_3$	0,95959(2)	–	0,61963(1)
$Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$	$P6_3$	1,00095(3)	–	0,60944(3)

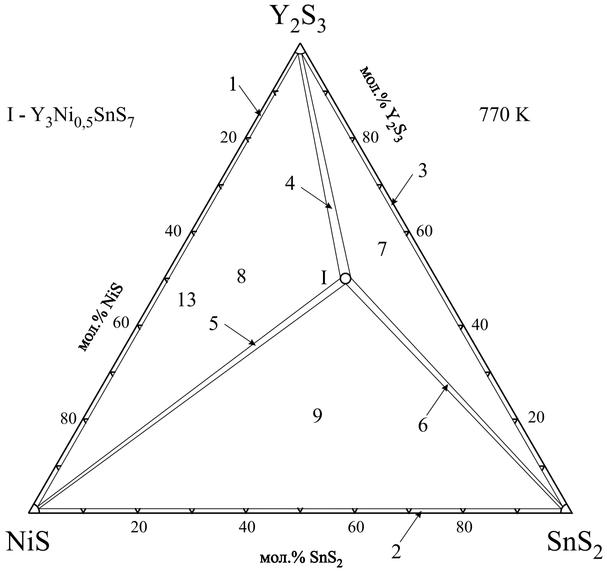


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи Y_2S_3 – NiS – SnS_2: 1 – Y_2S_3 + NiS, 2 – NiS + SnS_2, 3 – SnS_2 + Y_2S_3, 4 – Y_2S_3 + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, 5 – NiS + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, 6 – SnS_2 + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, 7 – NiS + SnS_2 + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, 8 – Y_2S_3 + NiS + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, 9 – NiS + SnS_2 + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$

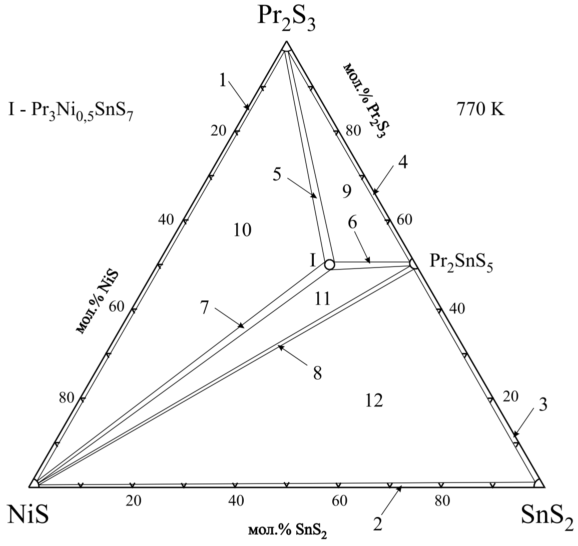


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи Pr_2S_3 – NiS – SnS_2: 1 – NiS + Pr_2S_3, 2 –NiS + SnS_2, 3 – SnS_2 + Pr_2SnS_5, 4 – Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5, 5 – Pr_2S_3 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, 6 – Pr_2SnS_5 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$,7 – NiS + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, 8 – NiS + Pr_2SnS_5, 9 – Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, 10 – NiS + Pr_2S_3 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, 11 – NiS + Pr_2SnS_5 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, 12 – NiS + SnS_2 + $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$

[1] Daszkiewicz M., Pashynska Yu. O., Marchuk O. V. et al. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) and $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm). *J. Alloys compd*. 2015, Vol. 647, 445-455.
[2] Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$. *Науковий вісник Ужгородського університету, серія “Хімія”*. 2016, № 2(36), 10-13.
[3] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, Vol. 47, 803-805.

ДИФФУЗИЯ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛИНЫ, ВРЕМЕНИ И СКОРОСТИ ТРАНСЛЯЦИОННОГО СМЕЩЕНИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ (ЭТГ)

Минаков В. А.[1], *Вьюнник И. Н.*[1], *Булавин В. И.*[2]

[1] Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
[2] Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

witalik.minakow.1997@mail.ru

При исследовании [1] микроскопических характеристик диффузионного смещения, рассчитанных по данным о коэффициентах диффузии $\left(D_i^0\right)$ 19-ти однозарядных ионов в воде, была установлена корреляция между отклонением длины дискретного диффузионного смещения $\bar{d}$ от структурного радиуса иона $\left(r_i\right)$, $\left(\bar{d}-r_i\right)$ или $\left(\bar{d}/r_i\right)$и сольватируемостью ионов по Самойлову [2]. Факт установления такой корреляции позволяет использовать параметр $\bar{d}$ в качестве количественной характеристики ближней сольватации ионов и заменить [1, 3] концепцию «Стоксовский радиус» на длину диффузионного смещения. Такой подход позволил дать качественное объяснение динамики молекул воды вблизи ионов в рамках гидродинамической модели переноса, основанной на уравнении Стокса.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования предложенного подхода [1, 3] к исследованию растворов однозарядных ионов (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Me_4N^+, Et_4N^+, Bu_4N^+, F^-, Cl^-, Br^-, BPh_4^-) в ЭТГ, растворителе с пространственной сеткой Н-связей.

По известным данным о предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) указанных ионов [4] и вязкости растворителя $\left(\eta_0\right)$[5] с использованием приведенных в [1] уравнений были определены коэффициенты диффузии $\left(D_i^0\right)$, длина $\left(\bar{d}\right)$, время $\left(\tau\right)$ и скорость $\left(v\right)$ диффузионного смещения однозарядных ионов в ЭТГ при температурах 278,15 – 448,15 К.

Из проведенного анализа изотерм $\bar{d}-\frac{1}{r_i}$, $\left(\bar{d}-r_i\right)-\frac{1}{r_i}$, $\frac{\bar{d}}{r_i}-\frac{1}{r_i}$ и политерм $\bar{d}-T$, $\left(\bar{d}-r_i\right)-T$, $\tau-T$, $v-T$ для исследованных ионов в воде и ЭТГ установлены следующие закономерности:

1. Величина $\bar{d}$ для рассматриваемых ионов в ЭТГ зависит, как и в воде, от структурного радиуса иона, от температуры, от растворителя и коррелирует с сольватируемостью ионов по Самойлову [3].

2. В исследованном интервале температур в ЭТГ, как и в воде, ионы:

а) Li^+, Na^+, F^- сольватированы положительно $\left(\bar{d} - r_i\right) > 0$ или $\dfrac{\bar{d}}{r_i} > 1$;

б) Cs^+, Me_4N^+, Et_4N^+, Bu_4N^+, Br^-, BPh_4^- в ЭТГ сольватированы отрицательно $\left(\bar{d} - r_i\right) < 0$ или $\dfrac{\bar{d}}{r_i} < 1$;

в) для ионов K^+ и Rb^+ в ЭТГ имеет место переход от отрицательной сольватации к положительной;

3. Как и в воде, величина $\bar{d}$ для отрицательно сольватированных одноатомных ионов в ЭТГ при постоянной температуре остается приблизительно постоянной.

4. Изотермы $\bar{d} - \dfrac{1}{r_i}$, $\left(\bar{d} - r_i\right) - \dfrac{1}{r_i}$, $\tau - \dfrac{1}{r_i}$, $v - \dfrac{1}{r_i}$ описываются в ЭТГ, как и в воде, кривыми с минимумом или максимумом.

5. Установлены противоположные знаки ТК величины $\bar{d}$: а) $\dfrac{\partial \bar{d}}{\partial T} \leq 0$ для дифильно отрицательно сольватированных ионов (Et_4N^+, Bu_4N^+, BPh_4^-) в ЭТГ; б) $\dfrac{\partial \bar{d}}{\partial T} > 0$ для сольвофильно положительно (Li^+, Na^+, F^-) и отрицательно (K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-) сольватированных ионов. Ионы Bu_4N^+ и BPh_4^- в воде сольватированы сольвофобно. По отношению к амфифильным ионам Et_4N^+, Bu_4N^+ и BPh_4^- ЭТГ не является сольвофобным растворителем.

Для объяснения результатов расчета микроскопических характеристик диффузионного смещения и установленных закономерностей для однозарядных ионов в ЭТГ использовали основное положение кинетической теории [2], согласно которому ближняя сольватация определяется энергетической разностью ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в растворе, а также разработанными в [1] положениями для водных растворов однозарядных ионов.

[1] Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Лазарева Я.И. Укр. физ. журн. 2017, Т.62, №9, С. 765–774.

[2] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР. Москва. 1957

[3] Лазарева Я.И., Вьюнник И.Н., Булавин В.И. Тези доповідей IX Всеукр. наук. Конференції студентів і аспірантів. Хімічні Каразінські читання – 2017. Харків, 2017, С. 22-23

[4] Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. Part I. Conductance measurement and experimental data treatment. J. Chem. Faraday Trans, 1998, 94(15), P. 2097–2101.

[5] Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Part II. Limiting ion conductances and ion-molecule interactions. J. Chem. Faraday Trans, 1998, 94(15), P. 2103–2107.

ПРОТИКОРОЗІЙНІ ПІГМЕНТИ-МОДИФІКАТОРИ РЕОЛОГІЇ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Пархоменко М. О., Толмачев Д. В., Кот А. Г., Гуріна Г. І.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М.Бекетова
masha.parhomencko@yandex.ua

Однією з рушійних сил розвитку сучасної технології полімерних композиційних матеріалів є вимоги національних та міжнародних стандартів до їх екологічних характеристик, вмісту легколетких органічних розчинників та токсичних компонентів. Тому створення нових протикорозійних пігментів без свинцю, хрому (VI) є актуальною задачею.

У даній роботі досліджена можливість одержання екологічно чистих протикорозійних пігментів на основі бентоніту та фосфатів заліза, що утворюються внаслідок модифікації залізовмісного червоного бентоніту ортофосфорною кислотою. При наступній інтеркаляції четвертинних амонійних солей естерів триетаноламіну був одержаний протикорозійний пігмент з можливістю впливу на в'язкість пігментованих систем. Таким чином, синтез протикорозійних пігментів перебігав паралельно з органомодифікацією бентоніту для забезпечення пігментованим системам одночасно протикорозійних та тиксотропних властивостей.

Факт інтеркаляції та активації бентоніту фосфорною кислотою досліджено методами спектроскопії у видимій області спектру у діапазоні 400-720 нм, інфрачервоної спектроскопії за змінами положення та інтенсивності смуг поглинання ν(SiO), ν(OH) монтморилоніту та ν(NH) інтеркалянта та рентгенофазового аналізу за збільшенням величини міжшарових відстаней або параметру «с» кристалічної решітки монтморилоніта.

Визначені фізико-технічні характеристики синтезованих пігментів. Так, для органобентоніту з протикорозійними властивостями щільність – 2570 кг/м^3, маслоємкість – 64 г/100г, pH водної витяжки – 9, відсутність водорозчинних речовин, укривістість – 215 г/м^2. Для покращення показника укривістості одержані суміші синтезованого пігменту з синтетичним жовтим залізо оксидним пігментом з укривістостю від 20 до 60г/м^2.

Одержані гліфталеві грунтівки ГФ-021 та ГФ-0119 за стандартними рецептурами, в яких тетраоксіхромат цинку був замінений на новий протикорозійний пігмент з тиксотропними властивостями. Встановлено відповідність властивостей матеріалів вимогам нормативно-технічної документації за всіма показниками.

Проведені порівняльні дослідження протикорозійної дії покриттів та встановлено підвищення протикорозійних властивостей при застосуванні нового пігменту при дії на покриття 3% -го водного розчину NaCl.

Встановлено збільшення стабільності пігментованих алкідних матеріалів при зберіганні внаслідок впливу нового пігменту на реологічні властивості та збільшення в'язкості лакофарбових матеріалів.

ІНТЕРКАЛЯЦІЙНІ СПОЛУКИ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ АМОНІАКУ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ

Пархоменко М. О., Толмачев Д. В., Кот А. Г., Гуріна Г. І.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
masha.parhomencko@yandex.ua

Досліджено процес інтеркаляції четвертинних солей амоніаку: алкіл-бензіл-диметиламоній хлориду, диметил ди-н-октадецил-амоній хлориду, (9-2карбоксифеніл)-6-диетиламіно-3-ксантеніліден) диетиламоній хлориду, тетраетил-4,4-діамінотрифенілметан хлориду з метою одержання наповнювачів та пігментів – модифікаторів реології для стабілізації пігментних дисперсій.

У даній роботі вивчені концентраційні залежності домінуючої довжини хвилі зразків вибіленого та нейтралізованого монтморилоніту для обраних четвертинних солей амоніаку у розчинах етанолу та встановлений концентраційний поріг інтеркаляції для досліджених систем. Домінуючі довжини хвиль визначені за результатами спектрофотометричного методу визначення параметрів кольоровості інтеркаляційних сполук.

Реакції інтеркаляції досліджені методом інфрачервоної спектроскопії за змінами положення смуг поглинання ν(SiO), ν(OH), ν(NH) монтморилоніту та молекул-інтеркалянтів.

Методом рентгенофазового аналізу зафіксовано збільшення величини міжплощинних відстаней кристалічної неорганічної матриці, що відповідають параметру «с» кристалічної решітки монтморилоніту та є свідченням перебігання процесу інтеркаляції.

Синтез протикорозійних пігментів здійснено шляхом модифікації бентоніту фосфатовмісними розчинами та осадження фосфатів заліза, а також інтеркаляції у міжшарові проміжки монтморилоніту барвників малахітового зеленого та родаміну з їх спиртових розчинів. Встановлено відсутність водорозчинних речовин у пігментах зеленого та фіолетового кольору та pH водної витяжки пігментів, що дорівнювала 8-9.

Визначення порогових значень концентрацій інтеркаляції, менше яких при температурі досліджень 20°С, інтеркаляція не відбувалася, дозволило провести оптимізацію умов синтезу протикорозійних пігментів.

Встановлені технічні характеристики синтезованих пігментів: маслоємкість, укривістість. Для покращення укривістості пігментів методом механо-хімічної модифікації одержані суміші синтезованих пігментів з червоним залізо оксидним та фталоціаніновим зеленим пігментами. Кількість пігментів для сумішей була обмежена економічною доцільністю.

Виміряні індекси тиксотропії для пігментованих систем на основі розчинів пентафталевих та гліфталевих алкідних олігомерів та розроблені рекомендації по застосуванню синтезованих пігментів для протикорозійних емалей, грунт-емалей та грунтівок з ізолюючм та протикорозійним захистом металевих поверхонь від корозії.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНЕННЯ ЄВРОПІЙ (III) ОКСИДУ У РОЗПЛАВІ K_2SrCl_4 У ПРОЦЕСІ КАРБОГАЛОГЕНУВАННЯ

Ребров О. Л.[1,2]*, Юрченко О. І.*[1]*, Реброва Т. П.*[2]*, Чергинець В. Л.*[1,2]*,*
Пономаренко Т. В.[2]

[1] Харківський Національний університет ім. В.Н. Каразіна
[2] Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

alrebrov@outlook.com

Сучасним трендом у галузі люмінесцентного та сцинтиляційного матеріалознавства є розробка матриць на основі галогенідів стронцію для одержання функціональних матеріалів, активованих Eu^{2+}. Це зумовлено повним ізоморфізмом катіону Sr^{2+} до одного з найбільш ефективних активаторів – катіону Eu^{2+}.

Колективом авторів протягом тривалого часу проводяться дослідження процесів обробки галогенідних розплавів у реактивному газовому середовищі з метою видалення оксигенвмісних домішок (оксид-іонів). Це дозволяє вирішити ряд проблем при одержанні монокристалічних функціональних матеріалів, як от: покращення оптичних характеристик, запобігання втраті активатора внаслідок взаємодії з оксид-іонами з утворенням нерозчинного оксиду. Процес такої обробки можна відобразити наступним чином (на прикладі карбохлорування):

$$2O^{2-} + CCl_{4,газ} \rightarrow CO_{2,газ} + 4Cl^{-}. \qquad (1)$$

Разом з тим, значною проблемою є одержання активатора у потрібній формі – двовалентного галогеніду.

У роботі [1] було показано, що Eu_2O_3 може розчинятися у йодидному розплаві з утворенням EuI_2. Автори [2] стверджують, що європій хлорид (III) може частково відновлюватись у розплаві LiCl-KCl.

Метою нашої роботи було дослідження можливості розчинення Eu_2O_3 у розплаві K_2SrCl_4 в процесі карбохлорування і подальшого відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} для оцінки перспективності введення активатора в матрицю одержуваного функціонального матеріалу таким способом.

Ідея роботи полягала в наступному. Розчинність Eu_2O_3 у розплаві лімітується його добутком розчинності при визначеній температурі:

$$Eu_2O_{3,тв} \rightleftarrows 2Eu^{3+} + 3O^{2-}. \qquad (2)$$

Як зазначалося вище, проведення процесу (1) веде до зниження концентрації O^{2-} і зсуву рівноваги процесу (2) вправо згідно з принципом Ле Шательє. Витримка розплаву під вакуумом має стимулювати наступний відновний процес:

$$2Eu^{3+} + 2Cl^{-} \rightleftarrows 2Eu^{2+} + Cl_{2,газ}. \qquad (3)$$

внаслідок видалення хлору.

Дослідження процесу карбохлорування розплаву, що містить наважку Eu_2O_3, проводили у потенціометричній комірці з використанням наступного кола з переносом:

$$Ag \mid Ag + (0.1 \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}), K_2SrCl_4 \vdots\vdots K_2SrCl_4, O^{2-}, \mid ZrO_2(Y_2O_3) \mid (O_2)Pt \quad (4)$$

з використанням електроду $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ у якості індикаторного (оборотного до оксид-іонів). Контроль перебігу процесу проводили, виходячи з поточної концентрації O^{2-}, яку визначали з використанням кола (4).

Було встановлено, що обробка суміші K_2SrCl_4+Eu_2O_3 парою CCl_4 веде до повного розчинення осаду Eu_2O_3, при цьому концентрація оксид-іонів у розплаві після закінчення обробки знижується до $9 \cdot 10^{-9}$ моль·кг$^{-1}$. Карбохлорування і розчинення європій (III) оксиду у хлоридному розплаві відбувається в інтервалі концентрацій оксид-іонів від $4.4 \cdot 10^{-6}$ до $1.5 \cdot 10^{-7}$ моль·кг$^{-1}$; тривалість обробки 50 г розплаву, що містив 0.1 г Eu_2O_3, складала 15-20 хв. За допомогою методу Вант-Гоффа кінетичний порядок процесу розчинення оцінено, як перший (1.05±0.08). Після обробки розплав був охолоджений до кімнатної температури. Одержана шихта мала склад K_2SrCl_4:0,5% Eu.

Шихту розплавили у ростовій ампулі, і після 24-годинного вакуумування піддали спрямованій кристалізації за Бріджменом-Стокбаргером. З різних частин одержаного зливку були вирізані зразки і проведене дослідження їх люмінесцентних властивостей, яке показало практично повну відсутність у кінцевому матеріалі Eu^{3+}.

Таким чином, запропонована методика розчинення європій (III) оксиду у $SrCl_2$-вмісних хлоридних розплавах у процесі карбохлорування дозволяє значно спростити процес введення активатора у ростовий розплав і вирощувати кристали люмінесцентних (сцинтиляційних) матеріалів, активованих Європієм (II).

[1] Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisil E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V. 55, № 12. – P. 5696-5700.
[2] T.-J. Kim, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana Quantitative analysis of Eu^{2+} and Eu^{3+} in LiCl-KCl eutectic melt by spectrophotometry and electrochemistry // J. Nuc. Mat. – 2011. – V. 409. – P. 188-193.

СИСТЕМА $GeS_2 – Er_2S_3 – Pr_2S_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Смітюх О. В., Чорний С. В., Марчук О. В.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк

oleksandr.smituh@i.ua

Невід'ємною частиною пошуку нових матеріалів для напівпровідникових технологій є вивчення характеру фазових рівноваг у квазісистемах та кристалічної структури сполук, що в них утворюються. Результати таких досліджень є основою термодинамічного прогнозування окремих фізичних та хімічних властивостей нових матеріалів, а також підгрунтям для створення та дизайну напівпровідникових матеріалів із наперед заданими технологічними властивостями. Вивчення кристалічної структури сполук є важливим, як для практичного застосування, так і для теоретичного узагальнення та систематизації знань про механізм та термодинаміку їх утворення. Накопичення експериментальних даних про умови утворення та існування сполук забезпечує процес створення нових матеріалів на їх основі більш цілеспрямованим. Представлені результати є продовженням систематичних досліджень взаємодії компонентів квазіпотрійних систем $GeS_2 – R_2S_3 – R'_2S_3$ (R – метал Y-підгрупи, R' – метал підгрупи La) [1], [2] і ін. з метою пошуку нових тетрарних сполук.

Зразки для досліджень готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Розрахунок кристалічної структури тетрарної сполуки здійснювали за дифрактограмою, що була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [3].

Комплекс проведених досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $GeS_2 – Er_2S_3 – Pr_2S_3$ за температури 770 К. За температури відпалу сплавів тетрарна сполука перебуває у стані термодинамічної рівноваги із вихідними компонентами досліджуваної системи Er_2S_3 і GeS_2 та з тернарною сполукою $Pr_4Ge_3S_{12}$ (рис. 1). Встановлено також, що в досліджуваній системі за умов проведеного експерименту реалізується дві бінарні рівноваги $Er_2S_3 – Pr_4Ge_3S_{12}$ і $Er_2S_3 – Pr_3Ge_{1,25}S_7$.

Дифрактограма тетрарної сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ проіндексована в гексагональній сингонії (*структурний тип* $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, *просторова група* $P6_3$) з параметрами елементарної комірки: $a = 0{,}97481(5)$ нм, $c = 0{,}58459(4)$ нм. У структурі дослідженої сполуки атоми Ge приймають участь у формуванні двох видів многогранників: тетраедрів [Ge_1 $4S_3$] і октаедрів [Ge_2 $6S_1$] (рис. 2).

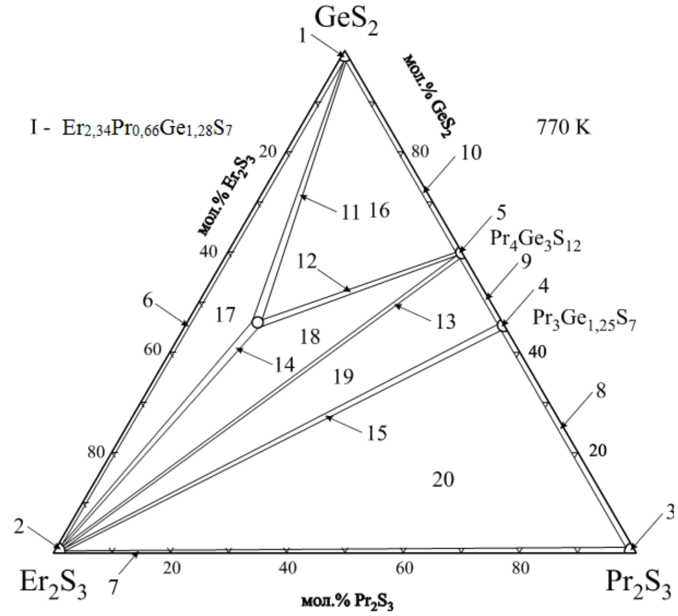


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи GeS_2 – Er_2S_3 – Pr_2S_3 за температури 770 К: 1 – GeS_2; 2 – Er_2S_3; 3 – Pr_2S_3; 4 – $Pr_3Ge_{1,25}S_7$; 5 – $Pr_4Ge_3S_{12}$; 6 – GeS_2 + Er_2S_3; 7 – Er_2S_3 + Pr_2S_3; 8 – Pr_2S_3 + $Pr_3Ge_{1,25}S_7$; 9 – $Pr_3Ge_{1,25}S_7$ + $Pr_4Ge_3S_{12}$; 10 – GeS_2 + $Pr_4Ge_3S_{12}$; 11 – GeS_2 + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 12 – $Pr_4Ge_3S_{12}$ + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 13 – Er_2S_3 + $Pr_4Ge_3S_{12}$; 14 – Er_2S_3 + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 15 – Er_2S_3 + $Pr_3Ge_{1,25}S_7$; 16 – GeS_2 + $Pr_4Ge_3S_{12}$ + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 17 – GeS_2 + Er_2S_3 + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 18 – Er_2S_3 + $Pr_4Ge_3S_{12}$ + $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$; 19 – Er_2S_3 + $Pr_3Ge_{1,25}S_7$ + $Pr_4Ge_3S_{12}$; 20 – Er_2S_3 + Pr_2S_3 + $Pr_3Ge_{1,25}S_7$

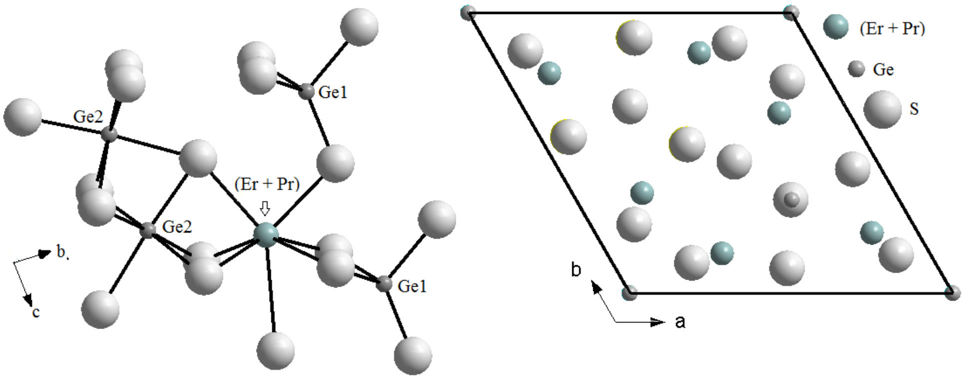


Рис. 2. Координаційне оточення атомів та проекція елементарної комірки тетрарної фази $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ на площину *ab*

[1] Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. The Y_2S_3 – La_2S_3 – GeS_2 system at 770 K. *J. Alloys compd*. 2016, Vol. 698, 739-742.
[2] Daszkiewicz M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Gulay L. D. The crystal structure of $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er). J. Alloys compd. 2018, Vol. 738, 263-269.
[3] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst*. 2014, Vol. 47, 803-805.

ОЦІНКА ІНТЕНСИФІКУЮЧОГО ЕФЕКТУ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ПОМЕЛ ЦЕМЕНТУ

Флейшер Г. Ю., Соломко Є. О.

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

watrushkoo@gmail.com

На помел сировинних матеріалів, палива та цементу витрачається 60-70 % електроенергії. При цьому на помел цементу витрачається 30-80 кВт/год, що становить приблизно 30 % всієї електроенергії, яка витрачається на виробництво цементу. Тому для зменшення енерговитрат застосовують органічні добавки – інтенсифікатори помелу. Основний ефект добавок полягає у збільшенні питомої поверхні матеріалу або збільшенні продуктивності млина [1].

На сьогоднішній день прийнято поділяти інтенсифікатори помелу на два типи: 1) власне інтенсифікатори, які збільшують питому поверхню цементу та покращують його дисперсність; 2) модифікатори, які додатково впливають на фізико-механічні та технологічні властивості цементу. Інтенсифікатори – це сильно полярні поверхнево-активні речовини, які під час помелу адсорбуються на поверхні частинок, потрапляють у макротріщини і попереджають їх злипання, зменшують поверхневу енергію та поверхневий натяг на межі розділу цемент-повітря [2].

Інтенсифікатори помелу, які набули великого практичного значення, представлені етаноламінами (триетаноламін, моноетаноламін та триізопропаноламін) та гліколями (етиленгліколь, пропіленгліколь). Приймаючи до уваги фінансові витрати, деякі виробники переходять на більш дешеві кислотні інтенсифікатори помелу. З цієї причини проводилися дослідження інтенсифікації помелу при використанні жирних кислот (сонячної олії, олеїнової, стеаринової, міристинової та лауринової кислот) [3]. Ще одним шляхом отримання інтенсифікаторів є хімічна модифікація вже відомих добавок, наприклад, застосування ефірів триетаноламіну [4].

Величина інтенсифікуючого ефекту залежить від: 1) структури органічної молекули; 2) структури радикалів; 3) мінералогічного складу клінкеру; 4) мінералогічного складу активних мінеральних добавок; 5) макро- та мікроструктури клінкеру.

Узагальнені експериментальні дані вказують на наступне. Модифікатори класу амінів впливають на дисперсність цементу, нейтралізують заряд на поверхні частинок цементу, прискорюють процеси гідратації та розвиток міцності в ранні і пізні терміни тверднення. Гліколі мало впливають на дисперсність цементу, але нейтралізують заряд на поверхні частинок і перешкоджають їх агломерації. Водні розчини поверхнево-активних речовин суттєво покращують дисперсність цементу, нейтралізують заряд і зменшують ступінь агломерації частинок, однак, мають негативний вплив на міцність цементного каменю.

Метою приведеного дослідження є визначення впливу функціональних груп на процес помелу клінкеру. Оцінки впливу проводилася за величиною залишку цементу на ситі № 008 після 1,5 год помелу в однакових умовах. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Ситовий аналіз цементу

Найменування добавки	Залишок на ситі № 008, мас. %, після 1,5 год помлу при концентрація добавки, мас. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
Триетиламін	7,4	10,3	5,5	5,3
Діетилтриамін	7,4	1,8	1,8	2,2
Ізопропанол	7,4	6,5	8,2	8,5
Пропіленгліколь	7,4	0,6	0,5	0,0
Етиленгліколь	7,4	0,4	0,9	0,3
Гліцерин	7,4	0,7	0,5	0,4
Діетаноламін	7,4	0,8	0,3	0,4
Триетаноламін	7,4	1,8	1,0	1,1

Результати дослідження вказують на те, що всі добавки при певних концентраціях зменшують залишок цементу на ситі. Загалом найкращі результати показують багатоатомні спирти. Одноатомний спирт виявився найменш ефективним.

Якщо порівнювати аміни та етаноламіни, то останні виявляються більш ефективними інтенсифікаторами. Таким чином, поєднання у структурі молекули гідроксильних та аміно-груп сприяє збільшенню технологічного ефекту інтенсифікатора.

Якщо порівняти спирти та етанолламіни, можна вважати, що аміногрупа у складі добавки, навпаки, зменшує технологічний ефект інтенсифікації помелу.

Також варто зазначити, що симетричні молекули мають менший технологічний ефект, ніж несиметричні.

[1] Ghiasvand E. Effect of grinding method on energy consumption and particle size distribution of blended cements / E. Ghiasvand, A.A. Ramezanianpour // Transactions of civil engineering, 2015. – Vol. 39, No. C2. – P. 423-433
[2] Shakhova L.D. Intensification of cement grinding with apply grinding aids with modify effect / L.D. Shakhova, L.G. Luginina, R.A. Cherkasov // Moder applied science, 2014. – Vol. 8, No. 6. – P. 296-305.
[3] Harb J. Use of cement grinding aids to optimize clinker factor / J. Harb, J.J. Assaad // Advances in cement research, 2010. – Vol. 22 (1). – P. 29-36. DOI:10.1680/adcr.2008.22.1.29.
[4] Zhao J. Characteristics and mechanism of modified triethanolamine as cement grinding aids / J. Zhao, D. Wang, X. Wang, S. Liao // Journal of Wuhan University of Technology, 2015. – Vol. 30, Is. 1. – P. 134-141.

ПЛІВКОВІ БІНАРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ СУЛЬФІДУ ТА СЕЛЕНІДУ МЕРКУРІЮ – HgS/ZnS, HgSe/ZnS, HgS/CdS, HgSe/CdS

Стаднік В.Є., Созанський М.А., Гумінілович Р.Р., Шаповал П.Й, Ятчишин Й.Й.

Національний університет «Львівська політехніка»

vitalii.y.stadnik@lpnu.ua

Плівки меркурій сульфіду (HgS) хімічно синтезували з робочого розчину, який готували змішуванням водних розчинів 0,05 М меркурій (II) нітрату ($Hg(NO_3)_2$), 0,10 М тіокарбаміду ($(NH_2)_2)CS$), як комплексоутворюючого реагента і халькогенізуючого реагента та додаванням тринатрій цитрату як регулятора pH середовища. В цей розчин занурювали скляні підкладки, з попередньо осадженими на їх поверхні плівками цинк сульфіду (ZnS) та кадмій сульфіду (CdS). Тривалість синтезу HgS – 5 хв, температура – 90 °C, pH ~7,0.

Плівки меркурій селеніду (HgSe) хімічно синтезували з робочого розчину, який готували змішуванням водних розчинів 0,05 М меркурій (II) нітрату ($Hg(NO_3)_2$), 1,0 М натрій тіосульфату ($Na_2S_2O_3$), як комплексоутворюючого реагента, 0,25 М натрій селеносульфату (Na_2SeSO_3) як халькогенізуючого реагента та додаванням тринатрій цитрату як регулятора pH середовища. В цей розчин занурювали скляні підкладки, з попередньо осадженими на їх поверхні плівками ZnS та CdS. Тривалість синтезу HgSe – 180 хв, температура – 10 °C, pH ~8,5.

Після закінчення синтезу зразки бінарних структур HgS/ZnS, HgSe/ZnS, HgS/CdS, HgSe/CdS виймали з робочого розчину, промивали дистильованою водою та сушили на повітрі.

Проведено рентгенофазовий аналіз зразків (дифрактометр ДРОН-3.0, Co K_α- випромінювання) отриманих структур HgS/ZnS, HgSe/ZnS, HgS/CdS, HgSe/CdS. За його результатами встановлено наявність фаз відповідних сполук (рис. 1). Отримані дані наведено в табл. 1.

Для зразків синтезованих структур отримані оптичні спектри світлопропускання (спектрофотометри Lambda 25 «Perkin-Elmer» та Xion 500 «Dr. Lange») (рис. 2). Кожен з них містить два перегини, що відповідає сполукам, що входить в склад структури. Для зразків, що містять ZnS вони є в районі ~300 нм, для CdS – ~450 нм, для HgS – ~350 нм, HgSe – ~500 нм.

Результати досліджень морфології поверхонь досліджуваних плівкових структур HgS/ZnS, HgSe/ZnS, HgS/CdS, HgSe/CdS на растровому електронному мікроскопі (РЕМ-106И, «Селмі») показують, що вони є однорідними та суцільними з незначними включеннями конгломератів та мікрокристалів.

Табл. 1. Фазовий склад отриманих зразків плівкових структур

Структура	Виявлені фази		
HgS/ZnS	β-HgS (стр. тип ZnS)	α-HgS (стр. тип HgS)	ZnS (стр. тип ZnS)
HgSe/ZnS	HgSe (стр. тип ZnS)	ZnS (стр. тип ZnS)	–
HgS/CdS	β-HgS (стр. тип ZnS)	α-CdS (стр. тип ZnS)	β-CdS (стр. тип ZnO)
HgSe/CdS	HgSe (стр. тип ZnS)	α-CdS (стр. тип ZnS)	β-CdS (стр. тип ZnO)

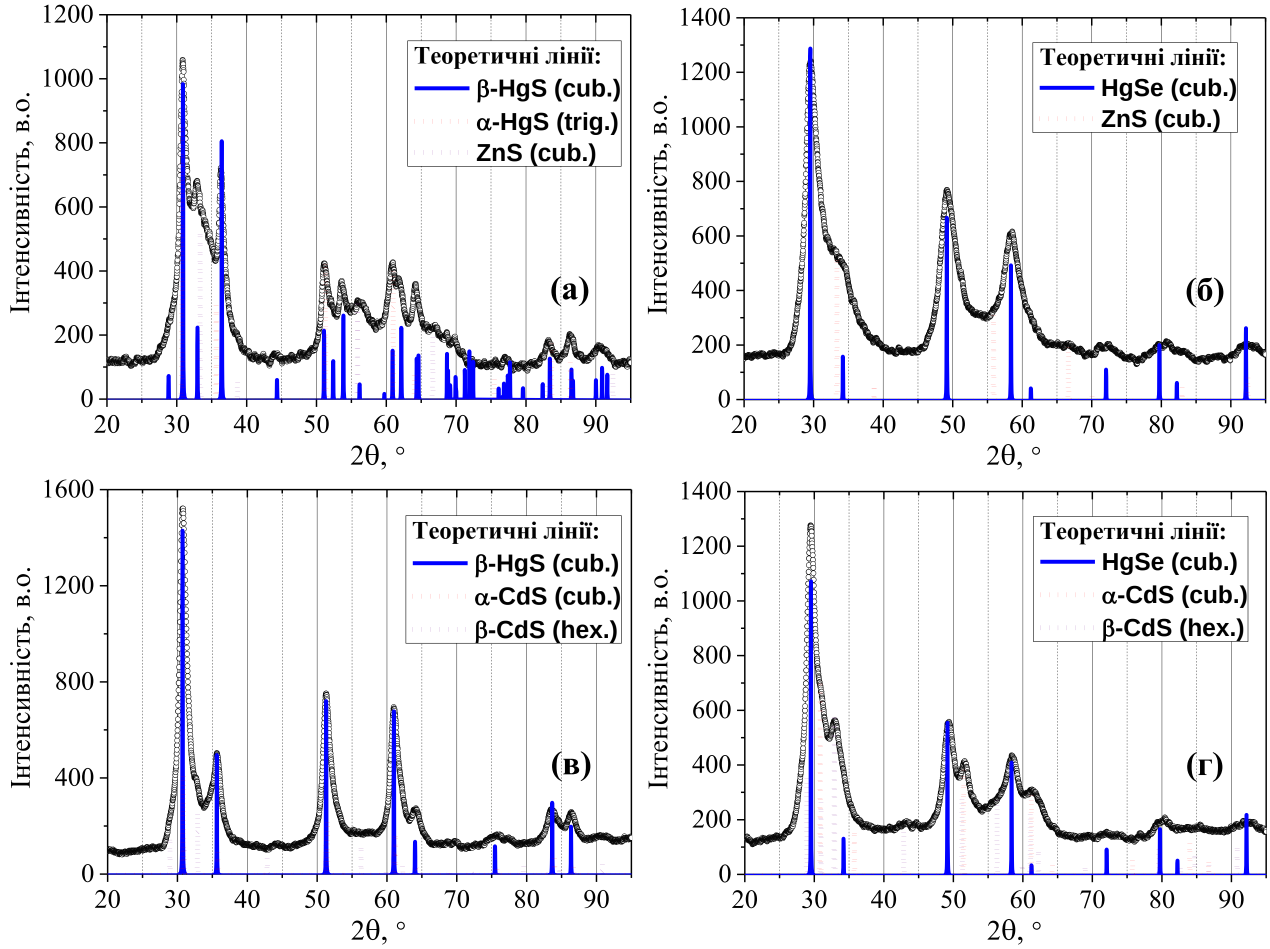


Рис. 1. Експериментальні профілі дифрактограм плівкових бінарних структур HgS/ZnS (а), HgSe/ZnS (б), HgS/CdS (в), HgSe/CdS (г)

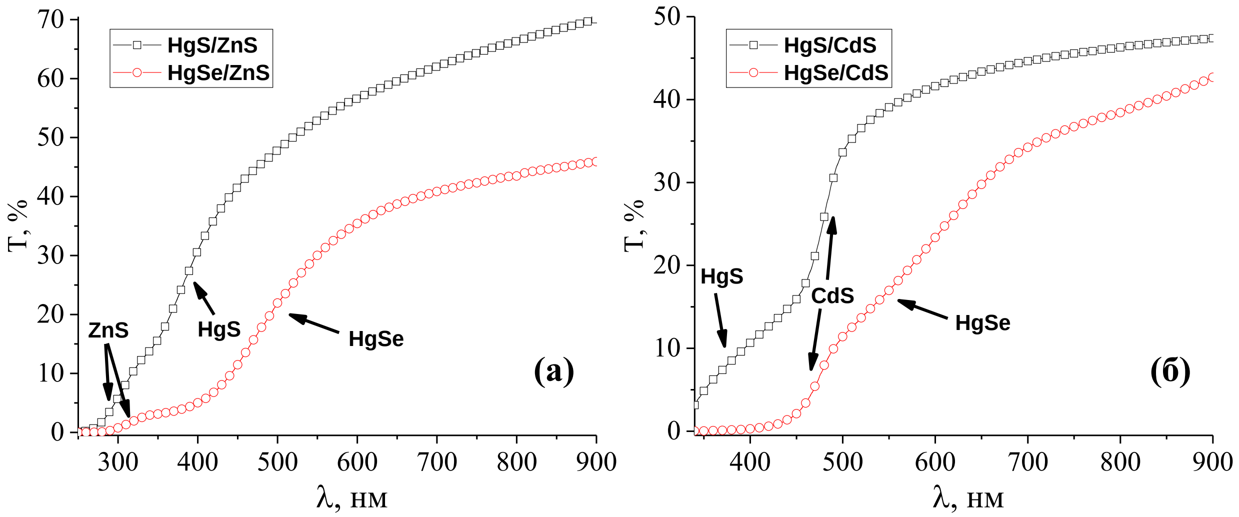


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання плівкових бінарних структур HgS/ZnS і HgSe/ZnS (а), HgS/CdS і HgSe/CdS (б)

Цю роботу виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (Реєстраційний номер 0117U004455).

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Y-Dy-Ge

Стаськевич З. С., Горинь А. М., Шпирка З. М.

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка

zoryna1995@gmail.com

Фізичні властивості (магнітні та електричні) твердих розчинів або тернарних сполук, що містять два рідкісноземельні метали та *p*-елемент (Si, Ge, Sn) вивчені недостатньо. У літературі є відомості про дослідження силіциду $Dy_{5-x}Nd_xSi_3$ [1], який характеризується антиферомагнітною поведінкою магнітної сприйнятливості з позитивними значеннями парамагнітних температур Кюрі. Автори праці [2] досліджували електричні та магнітні властивості тернарних сполук складу *R*ScGe (*R* – Eu, La, Ce, Pr, Nd, Sm). За невеликими від'ємними значеннями термо-е.р.с. встановлено, що зразки *R*ScGe (*R* – Eu, La, Ce, Pr) проявляють металевий тип провідності, а за температурною залежністю магнітної сприйнятливості сполука NdScGe є парамагнетиком Кюрі-Вейса і LaScGe – парамагнетик Паулі. Під час дослідження фізичних властивостей бінарних сполук Dy_3Ge_5 та $DyGe_{1,9}$ [3] виявлено, що сполуки є антиферомагнетиками з температурами антиферомагнітного впорядкування T_N = 12 K та T_N = 29 K, відповідно.

Для дослідження фізичних властивостей сплавів потрійної системи Y–Dy–Ge було обрано сплави з області неперервних рядів твердих розчинів (Y, Dy)$Ge_{1,5}$ (СТ AlB_2) та (Y, Dy)Ge_{2-x} (СТ $DyGe_{1,85}$) [4]. Зразки виготовляли методом електродугового сплавляння шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас.%) з подальшим гомогенізуючим відпалюванням при 873 K упродовж 720 год.

Залежність питомого електроопору від температури визначали потенціометричним методом на зразках правильної геометричної форми, виготовлених із застосуванням електроіскрового різання. Спади напруги U_1 і U_2 визначали мікровольтметром, приєднуючи потенціальні контакти до нього за допомогою комутатора. Температуру зразка вимірювали за допомогою мідь-константанової термопари. Для дослідження температурних залежностей диференціальної термо-е.р.с. *S(T)* зразки закріпляли в зонді між двома плоскими мідними контактами з приєднаними спаями ідентичних каліброваних мідь-константанових термопар, мідні вітки яких водночас використовують для вимірювання термоелектрорушійної сили. Градієнт температури на зразку підтримували в межах 5-10 K.

Температурні залежності питомого електроопору ρ(T) та диференціальної термо-е.р.с. *S*(T) для зразків складу $Dy_5Y_{30}Ge_{65}$ і $Dy_{30}Y_5Ge_{65}$ досліджено в інтервалі температур 80-380 K, для зразків $Dy_{10}Y_{30}Ge_{60}$ і $Dy_{20}Y_{20}Ge_{60}$ питомий електроопір вимірювався в інтервалі 290-380 K, а диференціальна термо-е.р.с. –

при 80-380 K. У процесі дослідження спостерігалось помітне зростання диференціальної термо-ерс з підвищенням температури для усіх зразків, за винятком зразка $Dy_{20}Y_{20}Ge_{60}$. Результати вимірювань залежності диференціальної термо-е.р.с. від температури засвідчують, що досліджувані зразки $Dy_5Y_{30}Ge_{65}$ і $Dy_{30}Y_5Ge_{65}$ характеризуються малими додатними значеннями диференціальної термо-е.р.с., а зразки $Dy_{10}Y_{30}Ge_{60}$ і $Dy_{20}Y_{20}Ge_{60}$ – малими від'ємними значеннями, можливо, через різницю вмісту Ge і РЗМ. Поступове зростання питомого електроопору з температурою, невеликі значення опору та диференціальної термо-е.р.с. доводять, що для досліджених зразків характерний металічний тип провідності в заданому температурному інтервалі.

Залежність магнітної сприйнятливості від температури вимірювали методом Фарадея шляхом визначення сили, з якою зразок втягувався магнітним полем напруженості H_i, яка залежить від струму, що проходить крізь електромагніт ФЛ-1 і контролюється за допомогою амперметра.

Температурну залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ досліджено для зразка складу $Dy_5Y_{30}Ge_{65}$ у магнітному полі H = 7,1 кЕ та температурному інтервалі 115-410 K. Обернена магнітна сприйнятливість $\chi^{-1}(T)$ відповідає закону Кюрі-Вейса, з якої визначено парамагнітну температуру Кюрі (θ_p = 45,35 K) та розраховано ефективний магнітний момент на атом рідкісноземельного металу $\mu_{еф}$ = 10,83 $\mu_Б$, який є близьким до теоретично обчисленого для йона Dy^{3+} ($\mu_{теор}$ = 10,65 $\mu_Б$). Отже, згідно проведених досліджень магнітних властивостей зразок $Dy_5Y_{30}Ge_{65}$ є парамагнетиком Кюрі-Вейса, а Dy перебуває у стані Dy^{3+}.

[1] *Ganapathy E. V.* Magnetic properties of some rare earth silicides: GdSi, Gd_5Si_3, $Dy_{5-x}Nd_xSi_3$ / E. V. Ganapathy, K. Kugimiya, H. Steinfink, D. I. Tchernev // J. Less-Com. Met. 1976. – N 44. – P. 245–258.
[2] *Bodak O. I.* Peculiarities of the interaction of the components in the system of two rare earth metals and germanium / O. I. Bodak, Z. M. Shpyrka, I. R. Mokra // J. Alloys Compd. 1997. – N 247. – P. 217-222.
[3] *Schobinger-Papamantellos P.* Crystallographic and magnetic structure of Dy_3Ge_5 та $DyGe_{1,9}$ / P. Schobinger-Papamantellos, D. B. de Mooij, K. H. J. Buschow // J. Less-Common Met. 1990. – N 163. – P. 319–330.
[4] *Стаськевич З.* Переріз YGe_{2-x} – $DyGe_{2-x}$: синтез, фазовий аналіз зразків / З. Стаськевич, З. Шпирка // Матер. IV Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених і студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи”. – Луцьк, 2016. – С. 77–79.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕКАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-БУТИЛГЛИКОЛЬНОЙ СРЕДЕ

Усачев О. М., Зюбрицкая Ю. И., Радио С. В., Розанцев Г. М.

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса

usachov_o@donnu.edu.ua

Возможность применения солей изополианионов – декавольфрамата ($W_{10}O_{32}^{4-}$) и гексавольфрамата со структурой Линдквиста ($W_6O_{19}^{2-}$) в различных отраслях науки и техники требует решения проблемы создания воспроизводимых и целенаправленных методик их синтеза, базирующихся на предварительном исследовании состояния изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в растворах. Анализ литературных данных показал, что эта проблема решена для водных, и частично – для водно-органических систем, где в качестве второго растворителя может содержаться: диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) или ацетонитрил (АН). Однако стоит отметить, что данные об исследовании состояния изополивольфрамат-анионов в других органических растворителях, кроме указанных выше найдены не были.

В данной работе методами pH-потенциометрического титрования и математического моделирования с использованием программы CLINP 2.1 исследованы взаимодействия в водном и водно-бутилгликольном растворах натрия вольфрамата ($C_W = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.) при разной кислотности [$Z = m/n = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-})$] и постоянной ионной силе I (NaCl) = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. На основании полученных данных были подобраны модели равновесных процессов образования частиц, которые адекватно описывают экспериментальные зависимости pH = f(Z). Рассчитаны концентрационные константы образования вольфрамсодержащих форм в водном и водно-бутилгликольном растворе. Проведен сравнительный анализ состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе с состоянием в водно-бутилгликольном растворе. Предложенная оптимальная модель, включающая следующие ИПВА и рассчитанные для них концентрационные константы равновесий образования представлена в табл. 1.

Таблица 1. Значения концентрационных констант lgK_c образования ИПВА (с доверительной вероятностью 95%

Частица	Z	lgK_c ($I(NaCl) = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при содержании бутилгликоля, масс. %			
		20%	30%	40%	50%
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	1,00	52,91	53,61	54,23	54,28
$W_7O_{24}^{6-}$	1,14	68,74	69,21	70,07	69,78
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	1,16				123,58
$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$	1,25				128,33
$HW_7O_{24}^{5-}$	1,29		74,67	75,06	
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	1,33	131,95			133,97
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	1,42	136,70	137,98	138,31	
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	1,50	140,98	142,77	142,83	142,92
$W_{10}O_{32}^{4-}$	1,60	120,91	122,50		
$W_6O_{19}^{2-}$	1,66			74,04	73,75
$HW_{10}O_{32}^{3-}$	1,70	123,24	126,04		125,84
$H_2W_{10}O_{32}^{2-}$	1,80			129,43	129,17
$H_3W_{10}O_{32}^{-}$	1,90	130,41	132,07	132,51	131,55

СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ π-КОМПЛЕКСІВ Cu(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ ПСЕВДОТІОГІДАНТОЇНУ

Федорчук А. А.[1], *Сливка Ю. І.*[1], *Кітик І. В.*[2], *Миськів М. Г.*[1]

[1] Львівський національний університет імені Івана Франка
[2] Institute of Optoelectronics and Measuring Systems, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology Poland

andrii.fedorchuk@ukr.net

Сполуки на основі тіазолідин-4-ону володіють цінними біологічними та фармакологічними властивостями. Вони також проявляють люмінесцентні та нелінійно-оптичні (НЛО) властивості, одним із способів посилення яких є утворення відповідних координаційних сполук, зокрема π-комплексів Cu(I) [1, 2].

У цій роботі представлено результати синтезу та дослідження кристалічної структури дев'яти нових π-комплексних сполук Cu(I) з N-алільними похідними 1,3-тіазолідин-4-ону (псевдотіогідантоїну) (Табл. 1, Рис. 1), а саме – з 2-іміно-3-аліл-1,3-тіазолідин-4-оном (*napt*), 2-аліламіно-1,3-тіазолідин-4-оном (*aapt*), (2*Z*)-2-феніліміно-3-аліл-1,3-тіазолідин-4-оном (*papt*) та (2*Z*)-3-аліл-2-аліліміно-1,3-тіазолідин-4-оном (*dapt*). Всі сполуки синтезовані методом зміннострумного електрохімічного синтезу [3]. Для сполук **6**, **7** та **9** досліджено НЛО властивості, а саме – генерування другої та третьої гармонік.

Із лігандом *napt* вдалось одержати лише купрум(I) хлоридний комплекс **1**. У ньому молекула органічного ліганду виконує хелатну функцію, координуючись до атома Cu(I) подвійним зв'язком C=C алільної групи та атомом N іміногрупи. З ізомерним лігандом – *aapt* – одержано серію із трьох схожих комплексів **2**–**4**. У них, завдяки одночасній координації молекули ліганду атомом N ядра, C=C подвійним зв'язком та атомом оксигену оксогрупи, виникає оригінальний катіонний фрагмент $[Cu_2(aapt)_2Cl]^+$. У зовнішній координаційній сфері знаходиться відповідний аніон – NO_3^-, BF_4^- чи ClO_4^-. При заміні однозарядного аніону на двозарядний SiF_6^{2-} (**5**) спостерігається обєднання згаданих фрагментів у катіонний ланцюг $[Cu_2(aapt)_2Cl]_n^{n+}$ [4].

При спробі отримати π-комплекс із диалільним лігандом *dapt* утворився тетраядерний комплекс **6**, у якому відбувається одночасна координація обох алільних груп органічної молекули. Схожа молекула *papt*, у якій одна з алільних груп замінена на фенільну, має подібну до *napt* координаційну поведінку, але в галогенідних комплексах утворює не мономерні (як в **1**), а димерні фрагменти (**7**, **8**). При заміні галогенідного аніону на нітратний утворюється полімерний комплекс **9**.

Табл. 1. Основні кристалографічні характеристики π-комплексів **1**–**9**.

№	Склад комплексів	ПГ	*V*, Å^3	*Z*	Cu–C=C, Å
1	[Cu(*napt*)Cl]	*P-1*	430.1(3)	2	1.931(3)
2	$[Cu_2(\mathit{aapt})_2Cl]NO_3$	$P2_1/n$	1822.6(10)	4	1.949(5) – 1.958(5)
3	$[Cu_2(\mathit{aapt})_2Cl]BF_4$	$P2_1/n$	1913.7(11)	4	1.938(5) – 2.001(13)
4	$[Cu_2(\mathit{aapt})_2Cl]ClO_4$	$P2_1/n$	1935.3(11)	4	1.936(11) – 2.012(11)
5	$[Cu_2(\mathit{aapt})_2Cl]_2SiF_6\cdot 2H_2O$	*Ccce*	3696(2)	4	1.954(4)
6	$[Cu_4(\mathit{dapt})_2Cl_4]\cdot 0.38EtOH$	*R-3*	6135.2(6)	9	1.931(2) – 1.964(4)
7	$[Cu_2(\mathit{papt})_2Cl_2]$	$P2_1/n$	1269.9(8)	2	1.964(2)
8	$[Cu_2(\mathit{papt})_2Br_2]$	$P2_1/n$	1295.5(2)	2	1.971(3)
9	$[Cu(\mathit{papt})NO_3]$	$P2_1/n$	1302.6(7)	4	1.914(3)

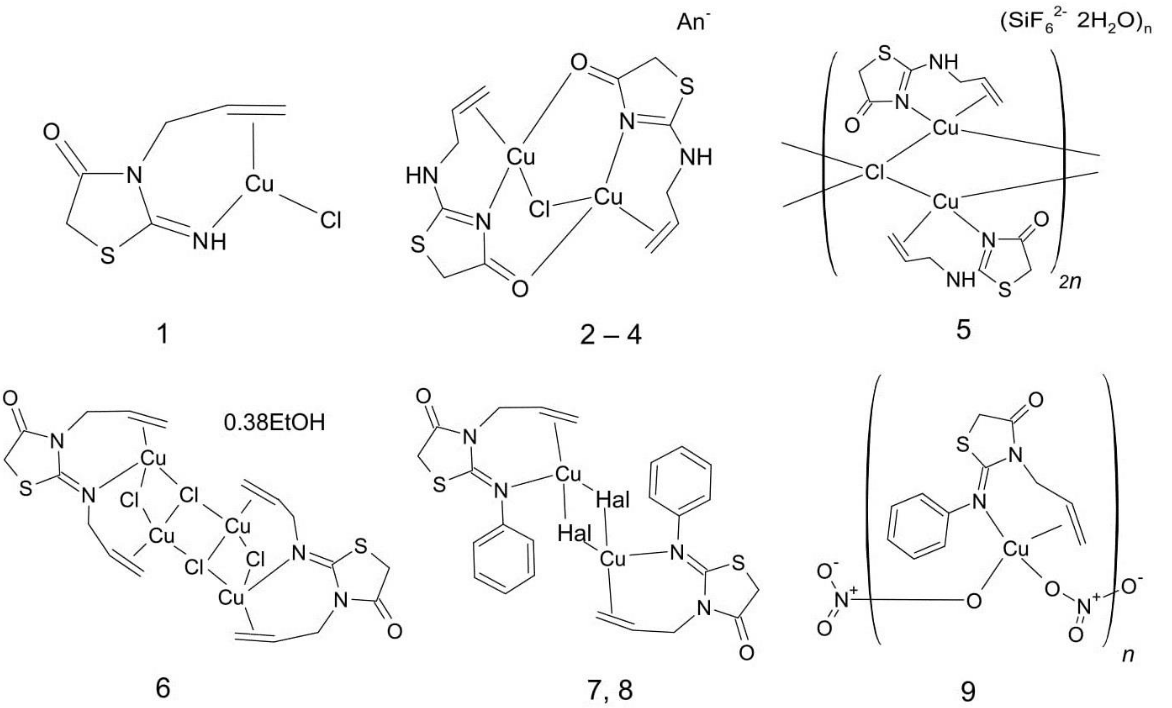


Рис. 1. Виявлені структурні фрагменти у комплексах **1**–**9**. $An^{-} = NO_3^{-}$, BF_4^{-}, ClO_4^{-}; $Hal^{-} = Cl^{-}$, Br^{-}.

[1] Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv, *Chemical Physics Letters*, **694**, 112-119 (2018).
[2] Yu.I. Slyvka, A.A. Fedorchuk, N.T. Pokhodylo, T. Lis, I.V. Kityk, M.G. Mys'kiv, *Polyhedron*, in press (https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.03.015).
[3] Сливка Ю. І., Павлюк О. В., Лук’янов М. Ю., Миськів М. Г. Патент України 118819, Бюл. № 16, 2017.
[4] A.A. Fedorchuk, V.V. Kinzhybalo, Yu.I. Slyvka, E.A. Goreshnik, T.J. Bednarchuk, T. Lis, M.G. Mys’kiv, *J. Coord. Chem.*, **70**, 871-884 (2017).

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

FOOD SAFETY, ANALYSIS AND MANAGEMENT IN NIGERIA WITH ASSOCIATED RISKS

Dr. Fakolade Olayemi S

V.N Karazin National University, Kharkiv

fakoladeolayemi@ymail.com

In Nigeria, the National Agency for Food, Drugs, Administration and Control (NAFDAC) plays a vital role in terms of regulating high grade food and products and to ensure safety and protection of public health. In addition, the food and products safety norms should be uniform at national and international standards which corresponding to well define scientific regulations. Consequently, the subject of NAFDAC is very important due to; Increased risks of food-borne illness; Adulteration of food and soft drinks (e.g., monosodium glutamate (MSG)); Food or its ingredients prepared, handled and packed in non-hygiene conditions (e.g., toxic vegetables and fruits in Nigeria, especially those imported illegally from surrounding countries); Pesticides, fertilizers and endocrine mimicking hormones (e.g., pesticides in soft drinks, bisphenol-A in canned food); Food packaging materials (e.g., migration of chemicals from packaging materials to food); Increased globalized food supply which requires stringent food safety systems (e.g., food manufacturers should have Certificates of Analysis from their suppliers for the exportation); Presence of dioxins, veterinary drugs, heavy metals, microorganisms, residues, genetically modified and bio-active substances, allergens and animal proteins are tested by NAFDAC, with certification issued to production companies. NAFDAC could be holding in her hands the safety line of the entire population of Nigeria. Adulterates foods is extremely dangerous.

BODY: Risk analysis is widely recognized as the fundamental methodology underlying the development of food safety standards. Risk analysis is composed of three separate but integrated elements, namely risk assessment, risk management and risk communication. That definition recognized risk communication as an interactive process of exchange of information and opinion on risk among risk assessors, risk managers, and other interested parties. Food risk management is defined as the process weighing policy alternatives in the light of the results of risk assessment and, if required, selecting and implementing appropriate control options, including regulatory measures. The outcome of the risk management process is the development of standards, guidelines and other recommendations for food safety.

In Nigeria, it is likely that different risk management decisions could be made according to different criteria and different ranges of risk management options for food. Risk managers like NAFDAC, in developing approaches to managing risk, utilize the risk characterization that results from the risk assessment process. An important principle already recognized is the functional separation of risk assessment from risk management.

The significant world-wide increase in foodborne illness that has been recognized in recent years, especially arising from enteric organisms and complex bioactive substances, suggests the need for more effective control using internationally agreed risk management methods.

CONCLUSION: Food security analysis hinges on a tripod-quantity, quality and safety. So far, a steady rise in Nigeria's agricultural profile, food production practice and food consumption habits has been noted. The high rate of food incidents in Nigeria suggests that the regulation against unwholesome (fake, adulterated, sub-standard) food is to some extent being violated by food manufacturers and handlers. There is need to further materially and financially support NAFDAC and other organizations that fight against activities that pose imminent risk to public health.

[1] Bing.com. (2018). [online]
[2] Fao.org. (2018). Consumers and food safety: A food industry perspective. [online]

THE ESTABLISHMENT OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF ANALYTICAL METHODS CONCERNING THE QUANTIFICATION OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOLIC PRODUCTS

Korban A. L.[1,2], *Sabalenka L. N.*[1,2]

[1] Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Belarus
[2] Faculty of Chemistry, Belarusian State University, Belarus

karbonat7@gmail.com

Alcohol consumption concerns almost everyone. The fact is that alcoholic products are foodstuff therefore the quality control tests are of top priority. The quantitative determinations of volatile compounds are among the most important tests. Volatile components presenting in alcoholic beverages are by-products of manufacturing process and are the simplest organic molecules of primary alcohols, esters and aldehydes.

There are some approaches of quantification of volatiles in alcoholic products. They are methods of internal and external standards. Method of internal standard (IS) is indicated in regulatory documents of European Union [1] and USA. External Standard (ES) method is applied in countries of Commonwealth of Independent States. The advanced analytical method called “Ethanol as Internal Standard” was created and developed by Belarusian scientists [2]. This approach consists in usage of the main volatile component (ethanol) as an IS compound. In spite of being non-traditional this method was proved to be accurate and simple.

In order to establish the metrological characteristics and make subsequent comparative evaluation of the proposed method a row of standard solutions was prepared gravimetrically and measured with three analytical methods which were traditional and advanced IS methods and ES method. The standard solutions were water-ethanol mixtures with alcohol by volume (ABV) values equal to 40% and contained added volatile compounds with concentrations differed from few to more than 5000 mg/L of absolute alcohol units. Solution “WES-C” was chosen as a calibration point for all three methods, its chromatogram is shown in the fig. 1. The calibration parameters of the used methods were relative response factors for two IS methods (2-pentanol and ethanol) and response factors for ES method. All the remaining standard solutions were measured triply by gas chromatography (GC) in three laboratories of various departmental affiliations. The calculated inter-laboratory metrological characteristics were biases, repeatability limits, limits of quantification and uncertainties [3].

The analysis of obtained data showed that the advanced method “Ethanol as Internal Standard” is comparable with the traditional IS method from analytical point of view. It was showed that this method is robust and can be applied at a wide range of volatiles concentrations. The obtained metrological characteristics between traditional and novel IS methods showed the great similarity. Here the question about the possibility of using ethanol as IS compound can be answered positively. It was shown, that in spite of the fact that ethanol concentration is 10^5 more than volatiles, modern GC systems allow to do correct quantification procedures.

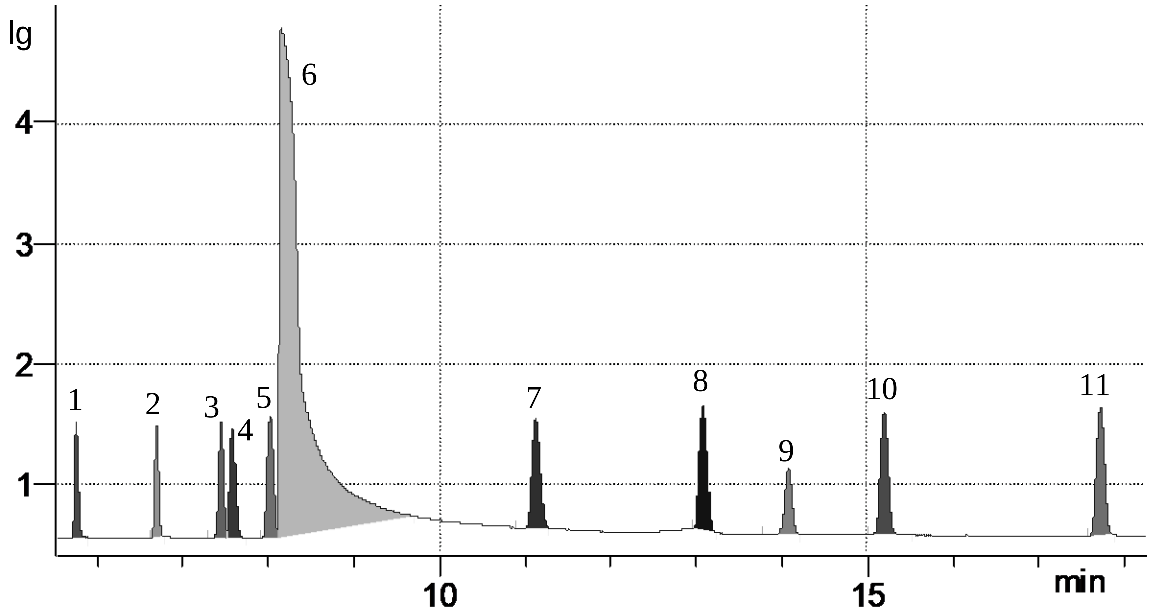


Fig. 1. The typical chromatogram of standard solution "WES-C" obtained in LAR
1 – acetaldehyde, 2 – methyl acetate, 3 – ethyl acetate, 4 – methanol, 5 – 2-propanol, 6 – ethanol, 7 – 1-propanol, 8 – isobutyl alcohol, 9 – 2-pentanol, 10 – 1-butanol, 11 – isoamyl alcohol

In addition the "Ethanol as Internal Standard" method can be validated according to the inter-laboratory test of prepared standard solutions similarly to [1]. No more additional measurements and operations required except taking ethanol peak area into calculations.

It should be also pointed out that method "Ethanol as IS" is the best from the traditional ones technically as there is no need to add IS compound in analysed sample and measure the density of the sample in order to establish its ABV value. As a result the correct quantification of volatile compounds in alcoholic products becomes cheaper, faster and easier when the advanced method is applied.

The author thanks his supervisors Dr. S. Charapitsa and Dr. S. Sytova from Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University.

[1] Commission regulation (EC) No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks.
[2] S.V. Charapitsa, A. N. Kavalenka, N. V. Kulevich et al. (2013). Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61, 2950–2956.
[3] B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014).

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Буряк Є. І.[1,2], *Буніна З. Ю.*[1,2], *Бєліков К. Н.*[1,2]

[1] ХНУ ім. В. Н. Каразіна
[2] НТК «Інститут монокристалів» НАН України

evheniiaburiak@gmail.com

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) використовують у таких областях сучасної техніки, як радіоелектроніка, приладобудування, машинобудування і металургія. Для того, щоб функціональні матеріали з РЗЕ, що використовуються у цих областях, мали необхідні властивості, вміст РЗЕ у них має строго відповідати нормативним документам і його необхідно контролювати. Але емісійний спектральний аналіз матеріалів, які містять кілька РЗЕ, становить складну задачу, тому що має місце перекривання великої кількості спектральних ліній цих елементів. Тому існує проблема визначення їх вмісту без попереднього розділення. [1]

Вирішити задачу, що постає, можливо за допомогою імпринтованих полімерів. Ідея іонного імпринтингу полягає у проведенні полімеризації з додаванням у реакційну суміш іон-шаблонів, які після закінчення процесу видаляють. Отриманий таким чином полімер має порожнини, що здатні до специфічних комплементарних взаємодій з цільовими іон-шаблонами, або близькими їм за розміром і властивостями. [2]

У даному дослідженні було проведено серію кополімеризацій метакрилової кислоти з дивінілбензеном і отримано іон-імпринтовані і неімпринтовані полімери з різним ступенем зшивання. Як комплексоутворювач обрали Алізариновий червоний S, іон-шаблон – гадоліній. Завершення полімеризації було підтверджено за допомогою ІЧ-спектрометрії: на ІЧ-спектрах полімерів відсутні піки, що відповідають подвійним зв'язкам у молекулах мономерів. Методом скануючої електронної мікроскопії було визначено, що отримані полімери існують у формі агрегатів сферичних частинок (рис. 1).

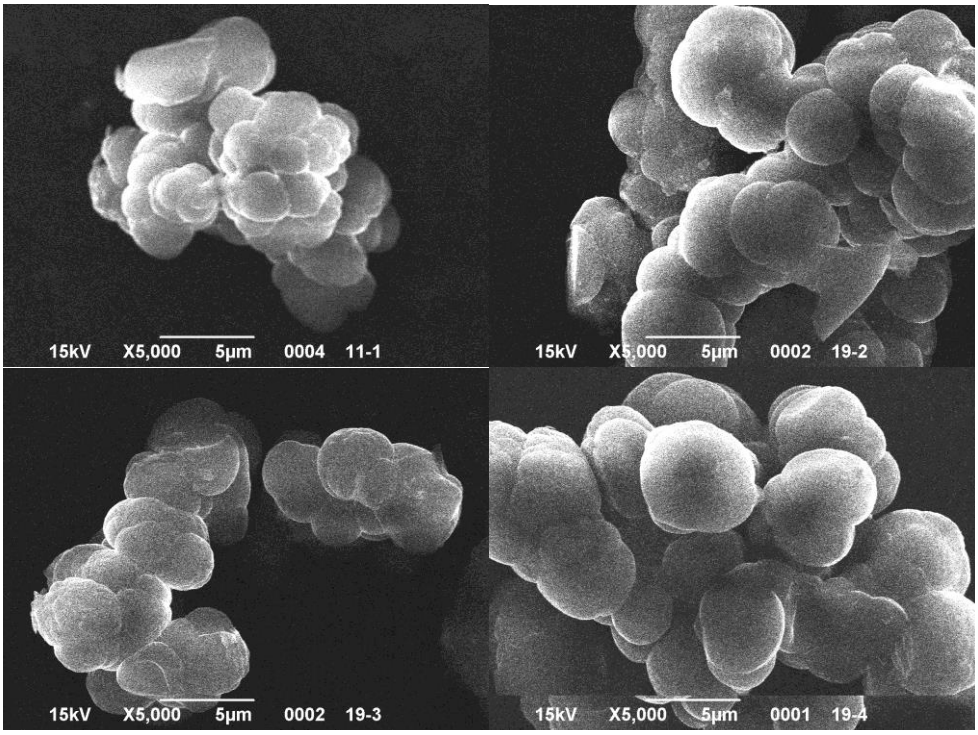


Рис. 1 Агрегати сферичної форми серії сорбентів 19.1-19.4.

Далі було проведено дослідження сорбції гадолінію в залежності від кислотності розчину. Вже при pH > 4 залежність ступеню вилучення іонів Gd(III) від pH виходить на плато, тому для подальших досліджень було обрано pH 6. Для всієї серії сорбентів було отримано ізотерми сорбції. При конкурентній сорбції лантаноїдів на синтезованих частинках було виявлено тетрадний ефект, що підтверджує хімічну природу адсорбції РЗЕ на отриманих полімерах. Це дає можливість використовувати такі матеріали для розділення РЗЕ у динамічному або статичному режимах на етапі підготовки проб до аналізу.

[1] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. Adsorbtion of rare earth metals: A review of recent literature // J. Mol. Liq. – 2016. –V. 221 – P. 954-962.
[2] Biju V.M. Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications / V.M. Biju, J.Mary Gladis T. Prasada Rao // Analytica Chimica Acta. — 2003.— P. 43-51.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЛІЇ ПЛОДІВ ОБЛІПИХИ МЕТОДАМИ ЯМР ^{1}Н СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Дудка О. М., Коробка Ю.В., Ковальова С. О.

Національний університет харчових технологій

figuess@ukr.net

Вступ. Олія обліпихи є джерелом високоцінних речовин, у тому числі насичених і ненасичених жирних кислот. Масова частка олії та її жирнокислотний склад залежать не тільки від того, з якої частини рослини її добуто, але також від сорту рослини і регіону її вирощування.

Матеріали та методи. Досліджено олію плодів обліпихи крушиноподібної, поширеної на території України. Олію добували методом екстракції з висушених ягід обліпихи, зібраних у жовтні - листопаді 2017 року на території Київської області. Екстракцію проводили гексаном в апараті Сокслета при температурі 50-60° С. Жирнокислотний склад олії досліджували методом ЯМР ^{1}Н спектроскопії у розчині дейтерованого хлороформу та методом газорідинної хроматографії (ГРХ).

Результати. Кількісне порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів атомів Гідрогену алільних (H_a) і біс-алільних (H_b) груп з інтенсивністю третинного (H_g) і вторинних атомів Гідрогену CH_2 груп гліцеринового фрагменту дозволяє зробити висновок про якісний і кількісний жирнокислотний склад досліджуваного зразка олії. Резонансні сигнали протонів жирнокислотних залишків представлені відповідно літературним даним (Табл. 1).

Табл. 1. Хімічні зсуви протонів у ЯМР ^{1}Н спектрах

Номер	Атомне угрупування	Хімічний зсув (ppm)	
		Естери мононенасичених кислот	Естери поліненасичених кислот
1	$–CH_3$	0.82 – 0.96 (дд.)	0.81 – 0.94 (дд.)
2	$–CH_3$ (Омега-3)	-	0,92 – 0,98 (дд.)
3	$–CH_2$-	1.16 – 1.43 (м.)	1.16 – 1.43 (м.)
4	$–CH_2$-C-CO_2	1.51 – 1.70 (м.)	1.51 – 1.70 (м.)
5	–C-CH_2-C=C-	1.91 – 2.11 (м.)	1.85 – 2.15 (м.)
6	$–CH_2$-CO_2-	2.21 – 3.38 (м.)	2.25 – 2.39 (м.)
7	–C=C-CH_2-C=C-	-	2.69 – 2.88 (т.)
8	–C-CH_2-O-CO-C	4.08 – 4.21 (дд.)	4.08 – 4.21 (дд.)
9	–C-CH_2-O-CO-C	4.22 – 4.36 (дд.)	4.22 – 4.36 (дд.)
10	–CH(-C-O-CO-C-)$_2$ + C-HC=CH-C	5.13 – 5.43 (м.)	5.13 – 5.43 (м.)

Мультиплетність сигналів: с, синглет; д, дублет; т, триплет; м, мультіплет

За результатами ЯМР ^{1}H (Рис. 1) спектроскопії і ГРХ досліджуваний зразок олії плодів обліпихи містить гліцериди переважно ненасичених жирних кислот, про що свідчать співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів гліцеринового фрагменту і сигналів, характерних для протонів ненасичених кислот при 1.85 – 2.15 м д., 2.69 – 2.88 м. д. і 5.13 – 5.43 м. д.

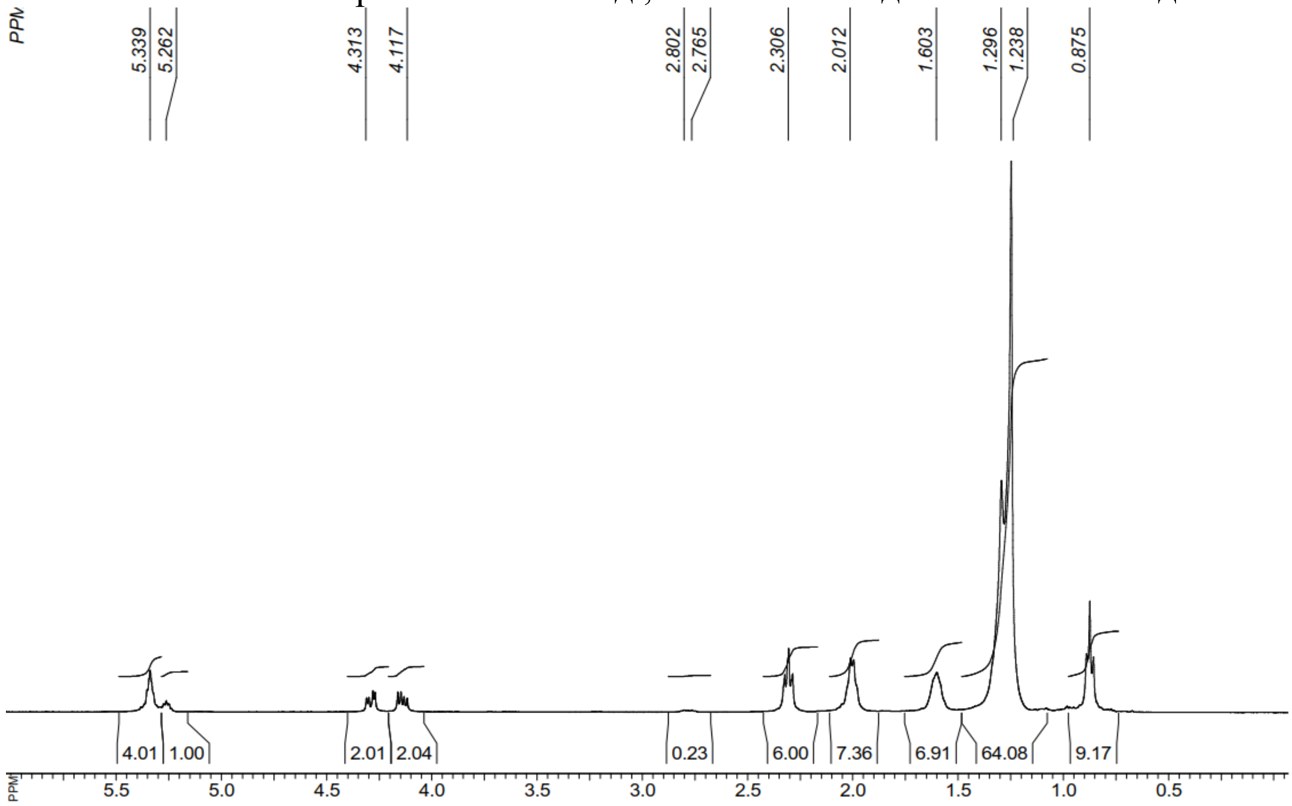


Рис. 1. ЯМР ^{1}H спектр олії плодів обліпихи крушиноподібної ($CDCl_3$)

Мольне співвідношення насичених і ненасичених кислот становить майже 2 : 3. Згідно даних ГРХ домінуючими представниками ненасичених і насичених кислот є відповідно пальмітолеїнова (Омега-7) і стеаринова кислоти ($C_{18:0}$) у мольному співвідношенні 1,97 : 1. Також добре ідентифікується поліненасичена лінолева кислота. Співвідношення моно- і поліненасичених кислот становить 13 : 1. Слід зазначити, що у спектрі ЯМР ^{1}H наявність сигналів, характерних для кінцевих метильних груп жирних кислот Омега-3 при 0,92 – 0,98 м. д., не спостерігається. Це свідчить про відсутність у досліджуваному зразку представників ряду Омега-3 у кількостях, достатніх для ідентифікації методом ЯМР спектроскопії.

Одержані результати спектрального аналізу узгоджуються з виміряним значенням йодного числа (59 г I_2/100 г олії) досліджуваного зразка. Розрахована середня молекулярна маса молекул тригліцеридів становить 830 а. о.

Висновки. Жирнокислотна композиція дослідженого зразка олії плодів обліпихи характеризується наявністю переважно мононенасичених вищих кислот, серед яких домінує пальмітолеїнова кислота (Омега-7). ЯМР ^{1}H спектроскопія і ГРХ є перспективними експресними методами аналізу складу рослинних олій і альтернативою тривалим хімічним методам дослідження.

ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ Е 102 И Е 133 МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Кобзарь Е. Г, Коновалова О. Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

elizaveta.kobzar39@gmail.com

Пищевые красители Е 102 и Е 133 широко используются в пищевой и фармацевтической промышленностях Украины. Однако эти красители могут вызывать серьезные аллергические реакции и в ряде европейских стран их использование запрещено. Поэтому контроль содержания Е 102 и Е 133 в продуктах питания является актуальной задачей.

Ранее нами были выбраны оптимальные условия электрофоретического разделения красителей Е 102 и Е 133: 1% агарозный гель, предельная сила тока и напряжение 400 мА и 200 В соответственно, pH 6, время электрофореза и наблюдения эффекта 2 ч и 30 мин соответственно [1].

Фотометрирование растворов и гелиевого слоя с красителями указало на отсутствие эффекта среды агар-агарового геля: максимум поглощения красителя наблюдался при длине волны 425 нм (Е 102) и 630 нм (Е 133) в обеих средах.

Для количественного описания методики используют набор метрологических характеристик. В работе для спектрофотометрического анализа в геле оценены пределы определения красителей Е 102 и Е 133, которые составили $1{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л и $2{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л соответственно. Линейная зависимость светопоглощения красителей в агар-агаровом геле сохраняется до $1\cdot10^{-2}$ моль/л для Е 102 и до $1\cdot10^{-3}$ моль/л для Е 133. В работе оценены пределы определения красителей в геле при полуколичественном анализе с использованием цветовой шкалы, они составили $1{,}2\cdot10^{-4}$ моль/л для Е 102 и $2\cdot10^{-5}$ моль/л для Е 133.

[1] Радомская А.П. Электрофоретическое разделение ряда синтетических пищевых красителей в агаровом геле / Радомская А.П., Коновалова О.Ю. // Тезисы док. VIII Всеукр. конферен. студентов и аспирантов «Химические Каразинские Чтения – 2016» - Харьков – 2016. – С.70

ТИПОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Кондрев В. С., Гулевич А. Л.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

kondrev-1986@yandex.ru

Экстракция является одним из важнейших методов, разделения, выделения и концентрирования веществ. Также при определенных условиях можно устанавливать коэффициенты активности тех или иных соединений как в водных, так и в неводных фазах. Многообразие классов веществ и растворителей для экстрагирования дает широкие возможности для изучения возможности пробоподготовки веществ, прогнозирования коэффициентов распределения, степени извлечения и разделения соединений. Однако на сегодняшний момент не существует всеобъемлющего математического аппарата, способного описать равновесия в таких системах, поэтому приходится пользоваться упрощенными математическими моделями, а также обучать им студентов, выполняющих исследования в области экстракции, в силу широты и разрозненности (и иногда противоречивости) представленных литературных данных. Наиболее удобной является построение таких моделей по типу экстрагируемого соединения. Так, можно выделить экстракцию молекулярных форм, экстракцию соединений, вступающих в протолитические равновесия, экстракцию веществ, вступающих в равновесия комплексообразования, сопряженные трехфазные системы «твердая фаза – фаза экстрагента 1 – фаза экстрагента 2», экстракцию заряженных форм (катионо- и анионообменная экстракция, экстракция ионных ассоциатов).

Предложенная типизация, а также разработанный для нее математический аппарат, не претендует на универсальность, однако они оказались весьма удобными при построении спецкурса «Экстракционные методы разделения и концентрирования» на химическом факультете БГУ. В качестве величины, от которой отталкивалось построение типов, или так называемой главной переменной (величиной, от которой зависит коэффициент распределения, степень извлечения или степень разделения веществ), использовался логарифм концентрации частицы, определяющей тип совмещенного равновесия (протон, лиганд или подобное). При таких заданных условиях можно типировать модели следующим образом:

1. Экстракция молекулярных форм:

1.1. одной молекулярной формы;

1.2. двух и более молекулярных форм.

2. Экстракция веществ, вступающих в кислотно-основные равновесия:

2.1. индивидуальных однопротонных нейтральных кислот, оснований и амфолитов;

2.2. индивидуальных двух- и более протонных нейтральных кислот, оснований и амфолитов;

2.3. смесей из двух однопротонных нейтральных кислот, оснований и амфолитов;

2.4. смесей из двух двух- и более протонных нейтральных кислот, оснований и амфолитов.

2.5. усложненные равновесия.

3. Экстракция нейтральных металлокомплексов:

3.1. не осложненных комплексообразованием катиона с нейтральными молекулами;

3.2. осложненных комплексообразованием катиона с нейтральными молекулами;

3.3. экстракция смешаннолигандных комплексов;

4. Ионообменная экстракция:

4.1. анионообменная экстракция (в качестве противоиона – однозарядный катион):

4.1.1. однозарядных анионов;

4.1.2. многозарядных анионов.

4.2. анионообменная экстракция (в качестве противоиона – двухзарядный катион):

4.2.1. однозарядных анионов;

4.2.2. многозарядных анионов.

5. Экстракция ионных ассоциатов по типам:

5.1. однозарядный катион-однозарядный анион;

5.2. многозарядный катион-однозарядный анион;

5.3. однозарядный катион-многозарядный анион;

5.4. многозарядный катион-многозарядный анион.

Существуют и другие, значительно менее универсальные, классификации экстракционных систем и процессов, которые полноценной классификации не поддаются. Так, например, при экстракции органических соединений типизировать можно по классам органических соединений, в экстракции соединений бензола можно выделить экстракцию монофункциональных соединений, бигомофункциональных соединений, бигетерофункциональных соединений, полифункциональных соединений и т.д. Все такие типизации применимы лишь в узкой области современных исследований.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАНГАНУ ТА ФЕРУМУ В ГРУНТІ БІЛЯ ГАЗОДОБУВНОЇ СВЕРДЛОВИНИ

Лебедєв В. В., Юрченко О. І., Тітова Н. П.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна
kh135.lebedevvlad@gmail.com

Багато досліджень повідомляють про високу концентрацію металів в ґрунті біля газодобувної свердловини. Рухливість важких металів у ґрунтах залежить від багатьох факторів, але їх затримка у ґрунті залежить від pH ґрунту, органічної матерії, іонообмінної ємності, електропровідності ґрунту, наявності оксидів металів, які виступають у ролі сорбентів. У кислих ґрунтах (pH< 6,5) рухливість Fe, Mn значно збільшується, це збільшує рухливість токсичних елементів, в свою чергу це впливає на рослини які знаходяться у цьому ґрунті, а саме збільшує забруднення рослин токсичними елементами у 20 разів. Рухливість важких металів залежить від багатьох факторів, хімічних властивостей та видів, клімату.

Забруднення важкими металами є серйозною проблемою через негативні наслідки для здоров'я людини та навколишнього середовища. Важкі метали не розкладаються та можуть накопичуватись. При надлишковому надходженні Феруму до організму людину можуть проявлятися такі наслідки: пригнічення антиоксидантної системи організму, виникнення новоутворень, при хворобах Паркінсона і Альцгеймера відбувається погіршення клінічної картини, підвищена пігментація шкіри, розвиток діабету, атеросклерозу, артритів. При надлишку Мангану нерідко виникають порушення всмоктування Феруму. А ось такі мікроелементи, як Ферум, Фосфор і Кальцій, навпаки, гальмують його засвоєння.

Мета роботи - визначення концентрації Мангану та Феруму в ґрунті біля газодобувної свердловини атомно-абсорбційним і рентгенофлуоресцентним методами.

В експерименті використовували розчин ПАР Тритон Х-100 для зниження поверхневої натягу. Тритон Х-100 мілкодесперсний розчин який дозволяє підвищити чутливість методу. Градуювальні розчини Мангану та Феруму (1; 3; 5; 7; 10 * 10^{-4} г / л) були приготовлені шляхом розбавлення вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 0,1 г/л. В грунті метали знаходяться у вигляді металоорганічних сполук. Для підвищення прецизійності при визначенні аналітів було використано градуювальні розчини на основі ацетилацетанатів мангану та феруму (1; 3; 5; 7; 10 * 10^{-4} г / л) .

Пробопідготовка була виконана таким чином — була підібрана серія наважок, далі їх розчиняли у концентрованій азотній кислоті, потім випарювали та фільтрували. Атомно-абсорбційним методом визначено вміст Мангану та Феруму в грунті біля газодобувної свердловини. Правильність результатів аналізу підтверджено методом "введено-знайдено" та співставленням результатів отриманих двома незалежними методами.

УЗГОДЖЕННІСТЬ РЕЗУЛЬТАТІВ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ, ФЕРУМУ ТА МАНГАНУ У СОЛЕВИХ РОДОВИЩАХ м.БАХМУТ

Маляренко М. В., Юрченко О. І., Тітова Н. П.

Харківський національний університет ім.В.Н.Каразіна

nikita.maliarenko1868@gmail.com

Забруднення токсичними елементами є глобальною проблемою для безпеки навколишнього середовища та безпеки харчових продуктів. Мікроелементи значно впливають на біологічні організми, важливо визначити слідові кількості елементів у різних типах зразків для вивчення їх біологічних наслідків та моніторингу забруднення навколишнього середовища.

Важкі метали в харчових продуктах, як правило, визначаються сучасними методами: полум'яною атомно-абсорбційною та атомно-емісійною з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопією.

Визначення мікроелементів та забруднень у багатокомпонентних зразках, таких як харчові продукти, часто потребує складної пробопідготовки. Підготовка зразків повинна бути ефективною, швидкою, відновлювальною, безпечною та екологічною. При цьому досягаються результати в збільшенні селективності методу, найбільш повного вилучення.

В атомній абсорбції найбільше значення має ефективність розпорошення аналізованих зразків. Мілкодисперсні розчини дозволяють більше утримувати в атомарному стані визначувані аналіти. Це дозволяє підвищити прецизійність результатів аналізу. Тому в нашій роботі проведено наступні дослідження: дослідження впливу та концентрації поверхнево-активних речовин на величину аналітичного сигналу атомно-абсорбційного визначення аналітів.

Важливу роль відіграють стандартні зразки складу: ми використовували ацетилацетонати металів, щоб наблизити за складом аналізовані та градуювальні розчини, а також підвищити прецизійність визначення.

Проведення пробопідготовки зразків харчової солі: до наважки зразку додавали 4 мл водного розчину Трітон Х-100 (w= 3%), 0.5 мл ацетилацетону в мірну колбу місткістю 10 мл доводили до мітки дистильованою водою, після чого обробили ультразвуком (час обробки – 20 хвилин). При цьому отримували стабільні та однорідні розчини, які не розшаровуються протягом 5 днів.

Правильність визначення аналітів у пробах проведено методом «введено – знайдено» та співставлення отриманих результатів з результатами атомно - емісійної спектроскопії з індуктивно – зв'язаною плазмою.

АНТИОКСИДАНТНА ДІЯ ЕКСТРАКТІВ ЛІКАРСЬКИХ РОСЛИН РОДИНИ *ASTERACEAE* НА СТАБІЛЬНІСТЬ ОЛІЇ СОНЯШНИКОВОЇ В ПРОЦЕСІ ЗБЕРІГАННЯ

Мохнар М. В., Кадикало Е. М.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

mariia_moxnar@meta.ua

Під час зберігання жирові системи окиснюються з утворенням первинних і вторинних продуктів окиснення, які знижують харчову цінність продукції.

Однією з найголовніших проблем харчової промисловості є гальмування процесу окисного псування олійно-жирових продуктів.

Пошук ефективних, специфічно діючих на ту чи іншу систему антиоксидантів (біоантиоксидантів) усе більше спрямовується на використання природних біологічно активних сполук, важливим джерелом яких є лікарські рослини [1, 2].

Антиоксидантна активність олійних екстрактів лікарських рослини родини *Asteraceae* – кульбаби, ехінацеї, пижмо, череди – мало вивчена порівняно з представником цієї родини – ромашкою, тому метою даної роботи є дослідження антиоксидантної дії екстрактів цих рослин на олію соняшникову в процесі її зберігання.

У експериментальних дослідженнях було використано підготовлену сировину лікарських рослин, рафіновану дезодоровану виморожену соняшникову олію – марки П.

Олійні екстракти подрібненої рослинної сировини готували застосовуючи перколяційний метод, у якості екстрагента використовували соняшникову олію. Аналогічно готували контрольні проби (олію).

На першому етапі дослідження: готували серію олійних екстрактів із використанням для екстракції 1,0 г підготовленої рослинної сировини (квітів і листя ехінацеї пурпурової, коріння кульбаби лікарської, квітів і листя череди трироздільної та квітів і листя пижма звичайного).

На другому етапі дослідження проводили визначення пероксидного числа для досліджуваних олійних екстрактів рослинної сировини. Визначення пероксидного числа проводили згідно ДСТУ 4570:2006 “Жири рослинні та олії. Метод визначення пероксидного числа” [3].

Згідно з літературними даними, процес окиснення ліпідів відбувається за експоненційним законом, тому для аналізу одержаних результатів будували експонентну лінію тренду.

Отже, з графіка (рис. 1) видно, що приготовлені олійні екстракти на основі пижма звичайного володіють більшою антиоксидантною активністю у порівнянні з екстрактом череди трироздільної та контрольним зразком олії.

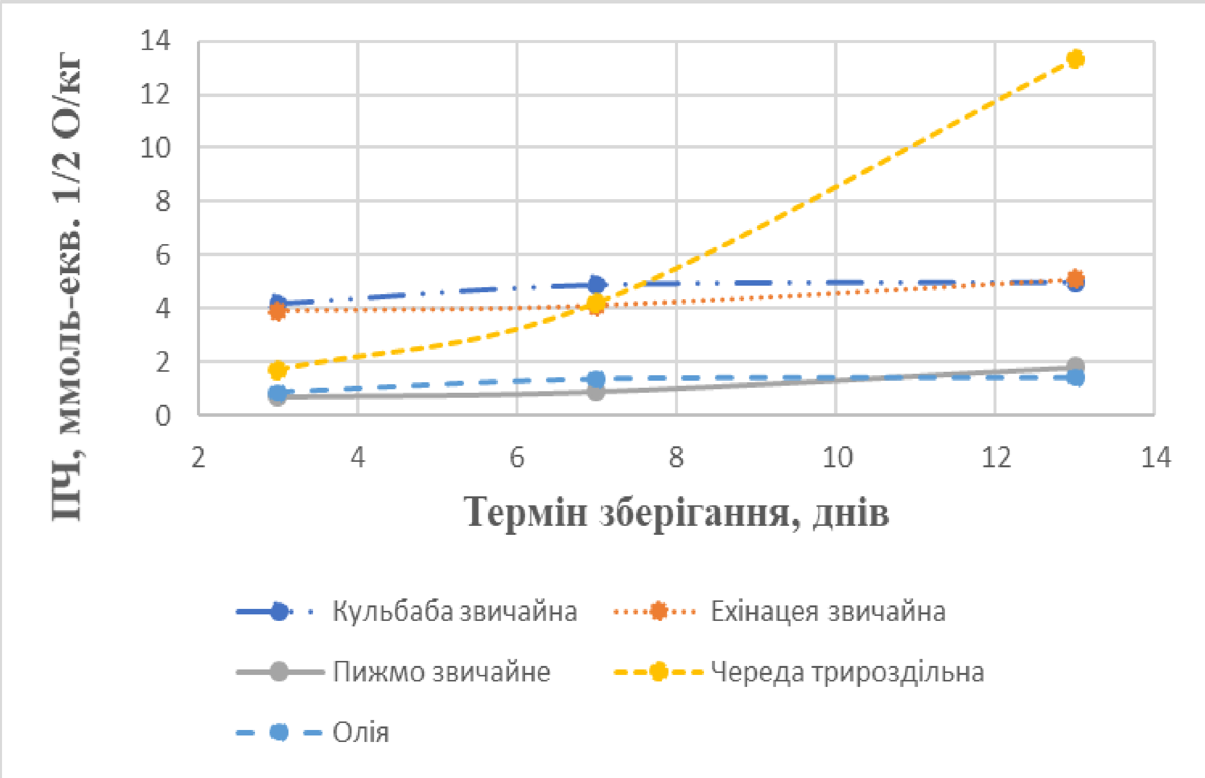


Рис. 1. Графік залежності П.Ч. від терміну зберігання для олійних екстрактів досліджуваних лікарських рослин.

Результати експериментальних визначень показали, що додавання олійних екстрактів пижма звичайного, кульбаби лікарської, ехінацеї пурпурової до соняшникової олії підвищує її стійкість до окиснення. При відповідному дозуванні хороші антиоксидантні властивості виявляють усі рослинні екстракти.

Дані показники дозволяють рекомендувати згадані вище лікарські рослини як нові біоантиоксиданти, які здатні стабілізувати жирові системи в процесі їх зберігання.

[1] Демидов И. Изучение возможности использования экстрактов растений как антиоксидантов окисления жиров / И. Демидов, Л. Данилова // Изв. вузов. Пищ. техн. – 1992. – №3-4. – С. 30-32.
[2] Калинкина Г. Метод определения антиоксидантной активности растительных водно-спиртовых экстрактов / Г. Калинкина, С. Писарева // Хим. фарм. журнал. – 2000. – Т.34, №11. – С. 65–67.
[3] Жири рослинні та олії. Метод визначання пероксидного числа: ДСТУ ISO 4570:2006. – [Чинний від 2007-04-1]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 9 с. – (Національні стандарти України).

ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕТРОНІДАЗОЛУ В РОЗЧИНІ ДЛЯ ІНФУЗІЙ

Плотнікова К. М., *Дубенська Л. О.*

Львівський національний університет імені Івана франка

katerina27pl@gmail.com

Метронідазол (2-метил-5-нітроімідазол-1-етанол) належить до групи препаратів нітроімідазолу. Згідно з міжнародними рекомендаціями, метронідазол також є складовою частиною багатьох лікарських засобів для терапії інфекцій Helicobacter pylori, яка є основною причиною гастриту і фактор ризику для раку шлунка. Проте, високі дози і тривале системне лікування з метронідазолом пов'язані з розвитком лейкопенії, нейтропенії, підвищений ризик периферичної нейропатії та токсичного ураження центральної нервової системи.

Більшість з методів визначення метронідазолу є трудомісткими, затратними, тривалими та потребують висококваліфікованого персоналу. Розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення нітроімідазолів у водних середовищах, а також у лікарських засобах та біологічних об'єктах є актуальним [1, 2].

Дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці у триелектродній комірці з ртутним краплинним індикаторним електродом методом полярографії зі швидкою розгорткою [3].

Ми перевірили надійність полярографічної методики визначення метронідазолу. Методика ґрунтується на відновленні полярографічно активного метронідазолу на ртутному краплинному електроді.

Виконали валідацію методики полярографічного визначення метронідазолу в розчині для інфузій. Були визначені головні валідаційні параметри: робасність, лінійність, правильність, прецизійність у всьому діапазоні застосування методики.

Валідаційну характеристику робасність частково дослідили під час розроблення методики полярографічного визначення метронідазолу: це вплив pH розчину для полярографування, вплив температури, природи буферного розчину. Встановлено, що на фоні універсальної буферної суміші з pH = 9,6 за кімнатної температури, метронідазол відновлюється з утворенням характерного піку при -0,64 В.

Для дослідження лінійності приготували розбавленням з РСЗ дев'ять модельних розчинів в межах діапазону застосування методики (від 80 % до 120 % відносно номінального вмісту метронідазолу в розчині для інфузій). Параметри лінійної залежності:

a = 2,54
Δa = 1,48049
b = 1,03127
Δb = 0,01461
S_0 = 0,70757
R = 0,9993

Отримали градуювальний графік для визначення метронідазолу. Залежність граничного дифузійного струму відновлення від концентрації метронідазолу спостерігається в інтервалі від $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ М, (коефіцієнт кореляції R=0,99977), що дає змогу використовувати її для кількісного визначення метронідазолу. Нижня визначувана концентрація метронідазолу становить $4{,}6 \cdot 10^{-7}$ М.

[1] Song H. Molecularly imprinted polymer functionalized nanoporous Au-Ag alloy microrod: Novel supportless electrochemical platform for ultrasensitive and selective sensing of metronidazole / Han Song, Lu Zhang, Feng Yu, Bang-Ce Ye, Yingchun Li // Electrochimica Acta. – 2016. – 29 p.
[2] Державна Фармакопея України // Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». 1-е вид., Доповнення 2. − Харків: РІГЕР, 2008. – С 506.
[3] http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm

РАЗРАБОТКА УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФАВИРЕНЦА

Слабяк О. И.[1], *Иванчук И. М.*[1], *Клименко Л. Ю.*[2]

[1] Ивано-Франковский национальный медицинский университет
[2] Национальный фармацевтический университет

lynnne2@ukr.net

Эфавиренц относится к группе антиретровирусных препаратов и используется для терапии ВИЧ-инфекции, при этом оказывает значительное влияние на нервную систему и способствует развитию психоневрологических нарушений, что приводит к отравлениям – как при случайном приеме чрезмерной дозы, так и при намеренном злоупотреблении. Поэтому препарат вызывает интерес с точки зрения химико-токсикологического анализа [1, 2].

Для определения эфавиренца широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, обеспечивающий высокую селективность и чувствительность анализа [3, 4]. Для медицинских целей эфавиренц применяется в высоких концентрациях; однократная пероральная доза составляет 600 мг [1, 2]. Таким образом, мы можем использовать для его определения менее чувствительные методы анализа, такие как спектрофотометрия.

Целью нашей работы является разработка УФ-спектрофотометрических методик количественного определения эфавиренца.

Исходя из химической структуры эфавиренца можно предположить для него ряд превращений при изменении pH среды (рис. 1).

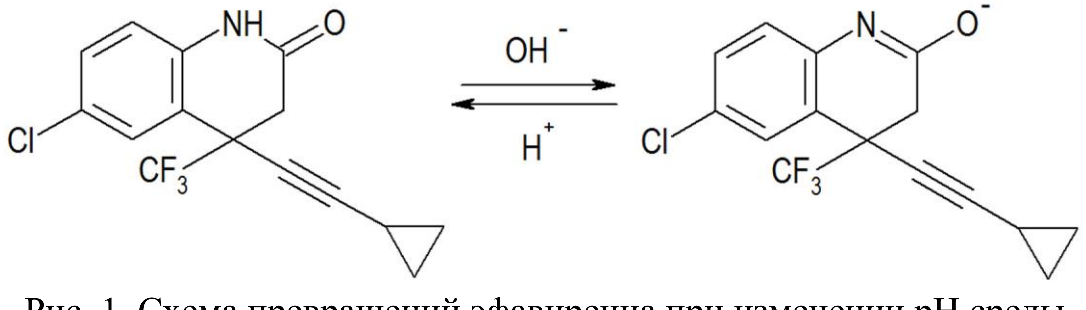


Рис. 1. Схема превращений эфавиренца при изменении pH среды

Наличие такого рода превращений подтверждается УФ-спектрами (рис. 2) эфавиренца в 96% этаноле (A) и 0,1 М растворе натрия гидроксида (B). Для каждого максимума поглощения и растворителя соответственно рассчитаны значения удельного показателя поглощения в диапазоне концентраций 4 – 28 мкг/мл.

С использованием полученных данных относительно максимумов поглощения эфавиренца в УФ-области спектра разработаны методики его количественного определения с применением соответствующих растворителей.

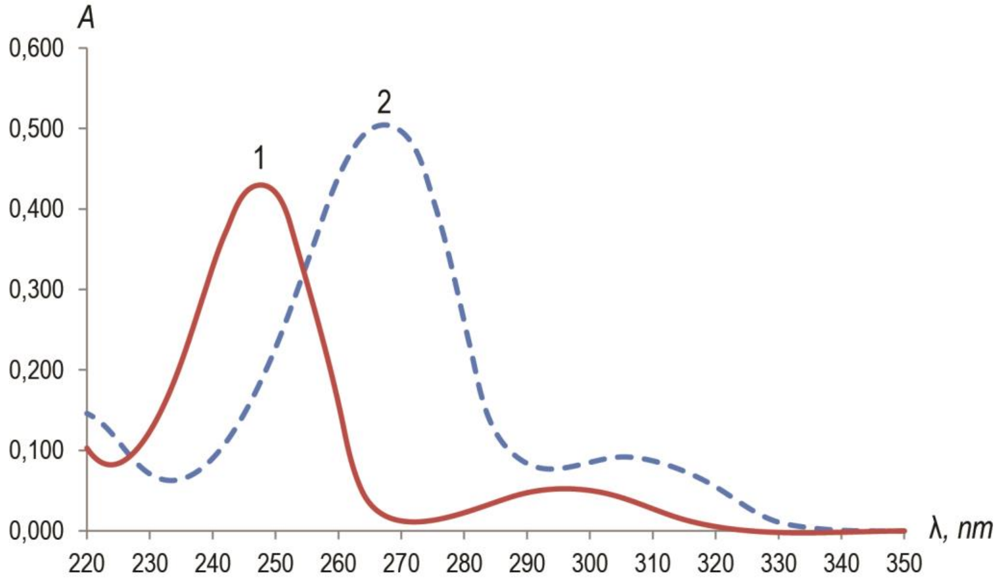


Рис. 2. УФ-спектры эфавиренца (l = 10 мм; концентрация 10 мкг/мл):
1 – 96% этанол, λ_{max} = 247 нм ($A_{1cm}^{1\%}$ = 530) и 295 нм;
2 – 0,1 М раствор натрия гидроксида, λ_{max} = 267 нм ($A_{1cm}^{1\%}$ = 610) и 307 нм

Проведена валидация разработанных методик по таким параметрам, как стабильность, линейность, правильность и прецизионность в вариантах метода калибровочного графика и метода стандарта для диапазона применения – 4 – 20 (24, 28) мкг/мл. Процедуры А и В количественного определения эфавиренца пригодны для применения.

Лучшие показатели линейности, правильности и прецизионности были зафиксированы для методики А в варианте метода калибровочного графика для диапазона применения 4 – 24 мкг/мл (RSD_0^{model} = 1,684, R_c^{model} = 0,9995, δ^{model} = 0,17%, Δ_{RR}^{model} = 2,58%) и для методики В в варианте метода стандарта для диапазона применения 4 – 20 мкг/мл (RSD_0^{model} = 1,014, R_c^{model} = 0,9999, δ^{model} = 1,31%, Δ_Z^{model} = 2,60%).

[1] Bastos MM, Costa CCP, Bezerra TC, da Silva FC, Boechat N. Efavirenz a nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor of first-generation: approaches based on its medicinal chemistry. Eur J Med Chem. 2016; 108: 455–465.
[2] Andany N, Gold WL. Single-tablet antiretroviral treatment (once daily). CMAJ. 2016; 188(13): 971.
[3] Curley P, Siccardi M, Moss DM, Owen A. Development and validation of an LC-MS/MS assay for the quantification of efavirenz in different biological matrices. Bioanalysis. 2016; 8(20): 2125–2134.
[4] Barreiros L, Cunha-Reis C, Silva EM, Carvalho JR, das Neves J, Sarmento B, Segundo MA. Development and validation of a liquid chromatography-MS/MS method for simultaneous quantification of tenofovir and efavirenz in biological tissues and fluids. J Pharm Biomed Anal. 2017; 136: 120–125.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Соболенко Л. Н.[1,2], *Корбан А. Л.*[1,2]

[1] Институт ядерных проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

lidia.sobolenko@gmail.com

Представлены алгоритмы приготовления и метрологические характеристики стандартных образцов (СО) количественного состава летучих компонентов (ацетальдегид, сложные эфиры, метанол, высшие спирты) в спиртосодержащей продукции. Величины концентраций исследуемых компонентов представлены в размерности мг на литр абсолютного этанола в полном соответствии с требованиями регулирующих документов на спиртосодержащую продукцию [1-2]. Заявленные диапазоны величин концентраций позволяют использовать данные СО как для калибровки измерительных приборов, так и в качестве контрольных образцов при определении правильности выполняемых испытаний.

Для удобства пользователей смеси расфасованы в стандартные 2 мл микровиалы (рис. 1) для автоматических дозаторов жидких проб газовых хроматографов и готовы к непосредственному использованию без какой-либо предварительной пробоподготовки.

Рис. 1. Внешний вид стандартных образцов

Величины относительных неопреденностей массовых концентраций летучих компонентов для стандартных образцов РВЭ-3 не превосходят 4%, а в случае остальных СО – 2 %. Характеристики СО приведены в табл. 1.

Шаблоны в виде таблиц MS Excel с алгоритмами расчета величин концентраций и их неопределенностей размещены в свободном доступе по ссылке http://inp.bsu.by/labs/lar/ethanol.html.

Табл. 1. Характеристики стандартных образцов

Компонент	Концентрация	Интервалы допускаемых аттестованных значений				
		РВЭ-3	РВЭ-2	РВЭ-1	РВЭ-С	РВЭ-В
Уксусный альдегид (ацетальдегид)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Метиловый спирт (метанол)	мг/л (АА)* мг/л % (АА)* %	10,00-15,00 4,00-6,00 0,00130-0,00190 0,00050-0,00075	90,0-140,0 36,0-54,0 0,0114-0,0170 0,0045-0,0068	180,0-270,0 72,0-110,0 0,0230-0,0340 0,0090-0,014	200-300 80-120 0,0250-0,0380 0,0100-0,0150	400-600 160-240 0,0500-0,0750 0,0200-0,0300
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Пропиловый спирт (1-пропанол)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Бутиловый спирт (1-бутанола)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240
Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанола)	мг/л (АА)* мг/л	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	17,5-25,0 7,0-10,0	200-300 80-120	400-600 160-240

* В пересчете на безводный спирт (АА – Absolute Alcohol)

Авторы выражают признательность С.В. Черепице и С.Н. Сытовой из Института ядерных проблем Белгосуниверситета.

[1] Commission regulation (EC) No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks.
[2] International Organization of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin. OIV-MA-BS-14 : R2009.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СОФОСБУВІРУ З СИРОВАТКОВИМ АЛЬБУМІНОМ ЛЮДИНИ

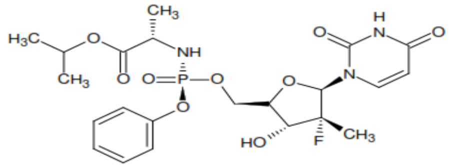
Федосенко Г. О.[1], *Єгорова А. В.*[1], *Мальцев Г. В.*[2], *Скрипинець Ю. В.*[1], *Антонович В. П.*[1]

[1] Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
[2] ТДВ «ІНТЕРХІМ»

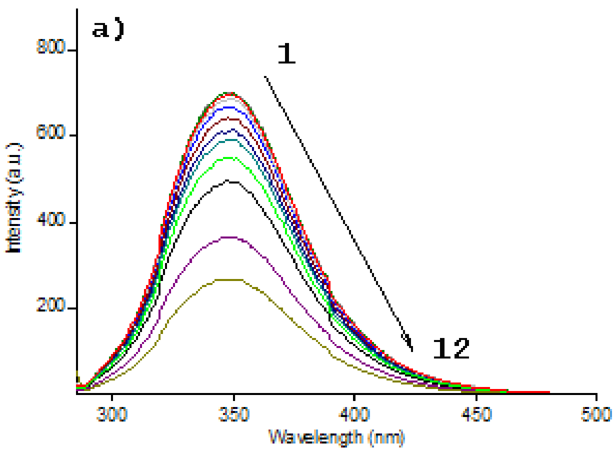
yegorova@interchem.com.ua

При вивченні взаємодії між білком і лікарською речовиною in vitro в якості моделі використовують сироватковий альбумін людини (САЛ), завдяки змінам в спектрах власної флуоресценції, що в свою чергу відбуваються внаслідок змін конформаційних станів протеїну.

В модельних фізіологічних умовах досліджено взаємодію між софосбувіром (СОФ) та САЛ методом флуоресценції. Софосбувір - (S)-ізопропіл-2-(S))-(((2R,3R,4R,5R)-5-(2,4-діоксо- 3,4-дигідропіримідин-1(2H)-іл)-4-фтор-3-гідрокси-4-метилтетрагідрофуран-2-іл)метокси)-(фенокси)фосфорил аміно) *пропаноат* - нуклеотідний аналог, який використовується в комбінації з іншими лікарськими засобами для лікування гепатиту С:



Емісія САЛ характеризується широкою смугою при 346 нм. При збільшенні концентрації СОФ інтенсивність флуоресценції САЛ помітно зменшується (рис. 1, а). На рис. 1, б представлені графіки залежності lgY від lgX, з яких розраховані lgK_A та кількість місць зв'язування (n) в системі САЧ-СОФ.



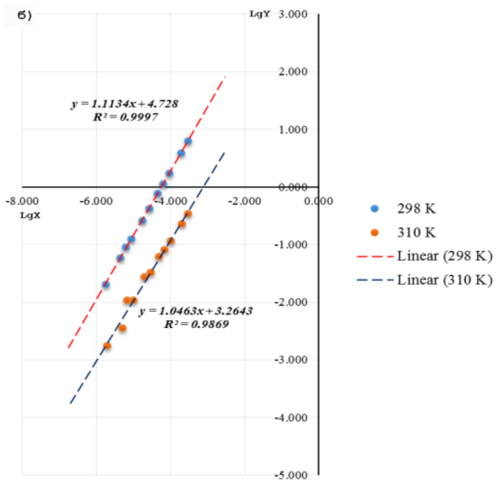


Рис. 1. Спектри флуоресценції САЛ (а) у присутності різних кількостей СОФ ($C_{СОФ} \times 10^{-6}$ моль/л), криві (1-12): 0, 2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 200,300; pH 7,5, $\lambda_{збуд}$ = 280 нм, $C_{САЛ} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, T = 298 K) та графік для розрахунку констант зв'язування (б)

Результати експерименту показують, що СОФ гасить власну флуоресценцію білка в результаті статичної взаємодії в системі САЛ-СОФ, що підтверджується зменшенням константи зв'язування для системи САЛ-СОФ з підвищенням температури. Встановлено константу (K_A) та число місць зв'язування (n) системи САЛ-СОФ (таблиця).

Табл. Параметри взаємодії системи САЛ-СОФ

T(K)	$K_A \cdot 10^{-3}$(*л·моль*$^{-1}$)	*n*	*r*	ΔH^0 (*кДж ·моль*$^{-1}$)	ΔG^0 (*кДж·моль*$^{-1}$)	ΔS^0 (*Джмоль*$^{-1}\cdot$*K*$^{-1}$)
298	5,35	1,11	1,04	-215,7	-27,0	-633,4
310	1,84	1,05	1,69		-19,4	

Згідно з літературними даними негативні значення ΔH^o і ΔS^o можна віднести до ван дер Ваальсових взаємодій і до утворення водневих зв'язків. Синхронні спектри флуоресценції САЛ (рис. 2) у присутності різних кількостей СОФ при $\Delta\lambda$ = 60 нм показують батохромний зсув від 280 нм до 290 нм, а при $\Delta\lambda$ = 15 нм – від 285 нм до 290 нм, що свідчить про наявність змін конформації білка близько залишків триптофану та тирозину.

Перекривання спектра поглинання СОФ та спектра флуоресценції САЛ наведено на рис.3.

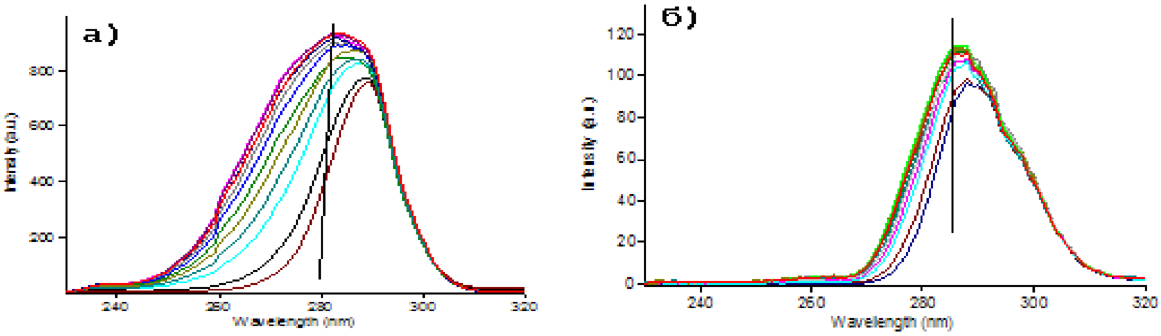


Рис. 2. Синхронні спектри флуоресценції САЛ при додаванні різних кількостей СОФ ($\Delta\lambda$ = 60 нм (а) и $\Delta\lambda$ = 15 нм (б)

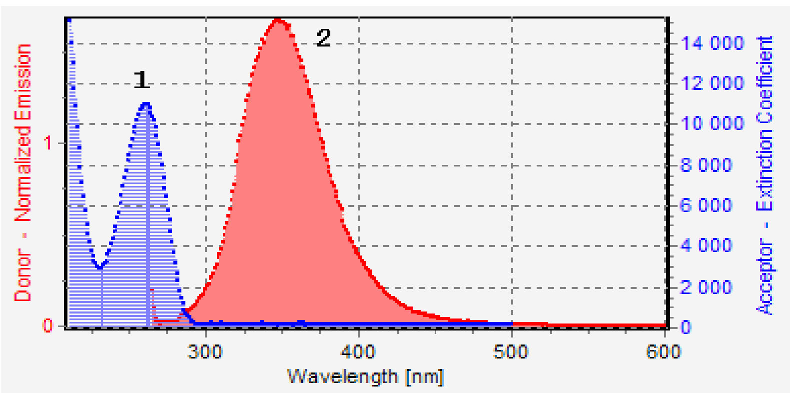


Рис. 3. Перекривання спектра поглинання СОФ (1) та спектра флуоресценції САЛ (2) ($C_{САЛ}/C_{СОФ}$ = 1:1, 1 × 10^{-5} моль/л, T = 298 K, $\lambda_{збул}$ = 280 нм)

Відповідно до теорії резонансного переносу енергії (FRET) встановлено, що середня відстань між донорними (САЛ) і акцепторними (СОФ) молекулами для системи САЛ-СОФ становить 1,04 нм, інтеграл перекривання спектра емісії донора та спектра поглинання акцептора 3,51× 10^{-16} см^3·л·моль$^{-1}$, R_0 – 1,41 нм.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРАКЦІЇ МЕТРОНІДАЗОЛУ ТА СЕКНІДАЗОЛУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Шовкова О. В., Шкарлат Г. Л., Клименко Л. Ю., Шовкова З. В.

Національний фармацевтичний університет

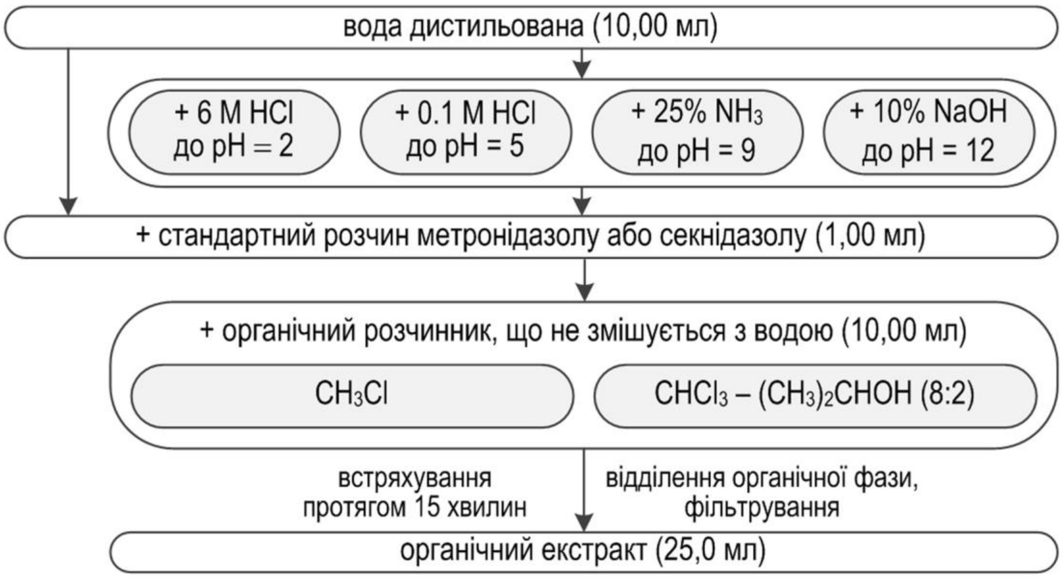
lina_klimenko@nuph.edu.ua

Для визначення будь-якого аналіту в біологічних об’єктах потрібно провести його ізолювання з матриці, для чого часто застосовують екстракцію органічними розчинниками [1].

Метою даного дослідження є встановлення оптимальних умов застосування екстракції в хіміко-токсикологічному аналізі біологічних об’єктів на метронідазол та секнідазол для екстракційної очистки та виділення аналітів.

Метронідазол та секнідазол за своїми властивостями є типовими амфолітами, і достовірно передбачити їх поведінку в рамках стандартних процедур екстракції не є можливим. У водних розчинах при певних значеннях pH можлива присутність одночасно двох таутомерних форм метронідазолу та секнідазолу у різних співвідношеннях, а це, в свою чергу, може впливати на ступінь екстракції препаратів з водних розчинів при зміні pH середовища.

Нами запропоновано схему дослідження рідинно-рідинної екстракції метронідазолу та секнідазолу органічними розчинниками, що не змішуються з водою:



У випадку застосування рідинно-рідинної екстракції хлороформом або сумішшю хлороформ–ізопропанол (8:2) спостерігається збільшення ступеня екстракції метронідазолу та секнідазолу при збільшенні значення pH середовища.

Для метронідазолу фіксується різке збільшення ступеня екстракції в діапазоні pH від 4 до 5, а потім відбувається поступовий приріст до pH = 12. Додавання ізопропанолу до хлороформу призводить до значного збільшення ступеня екстракції метронідазолу (в середньому на 30 – 40%) в діапазоні pH від 7 до 12 (відповідно до 60 – 75%).

Максимальний ступень рідинно-рідинної екстракції секнідазолу хлороформом спостерігається при pH = 9 (≈ 55%). Додавання ізопропанолу до хлороформу підвищує ступінь екстракції секнідазолу з водних розчинів (до ≈ 70%), проте зміщує максимум екстракції у нейтральне середовище.

Слід зазначити, що ступень екстракції метронідазолу та секнідазолу хлороформом у сильно кислому середовищі є дуже низьким (≈ 7%), що дозволяє рекомендувати такий варіант обробки для очистки водних витягів з біологічного матеріалу від співекстрактивних речовин для подальшого кількісного визначення препаратів.

[1] Moffat AC, Osselton MD, Widdop B. Clarke’s analysis of drugs and poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material, Pharmaceutical Press, London, 2011, 4th ed.

СПІВСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ ТА ЦИНКУ В ГРУНТІ БІЛЯ ГАЗОДОБУВНОЇ СВЕРДЛОВИНИ

Шутько М. О., Юрченко О. І., Тітова Н. П.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

maxshutko321@gmail.com

Мікроелементи є природними складовими в навколишньому середовищі. Деякі мікроелементи є важливими для людини, тварин та рослин, однак вони можуть стати шкідливими, якщо їх концентрація підвищенна в екосистемах. Ґрунти є динамічними екосистемами, і їх генезис з часом залежить від декількох факторів, включаючи материнський матеріал, клімат, положення в ландшафті, гідрологічний режим.

Джерела мікроелементів в грунті можуть бути природними або антропогенними. Природні процеси, що впливають на концентрацію важких металів в грунтовому середовищі, включають вивітрювання мінералів, седиментація та природна ерозія, та інше. Антропогенні вклади в основному пов'язані з промисловою діяльністю, такими як видобування, скидання стічних вод та відходів.

Екологічне забруднення мікроелементами є загальносвітовою проблемою і може мати значний вплив на навколишнє середовище та в кінцевому підсумку на здоров'я людини,оскільки вони можуть легко переноситись з грунту до харчового ланцюга людини через харчові та кормові культури.

Мета роботи - визначення концентрації Цинку та Купруму в грунті біля газодобувної свердловини атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами, та співставлення результатів між собою.

В експерименті використовували розчин ПАР Тритон Х-100 для зниження поверхневої натягу та в’язкості. Градуювальні розчини Цинку та Купруму (1; 3; 5; 7; 10 * 10^{-4} г / л) були приготовлені шляхом розбавлення вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 0,1 г / л. В грунті метали знаходяться у вигляді метелоорганічних сполук. Для підвищення прецизійності при визначенні аналітів було використано градуювальні розчини на основі ацетилацетанатів купруму та цинку (1; 3; 5; 7; 10 * 10^{-4} г / л).

Пробопідготовку зразів проводили наступним чином: відбирали серію наважок і подальшому їх розчиненням в концентрованій нітратній кислоті, потім розчини випарюють та фільтрують.

В ході експерименту було встановлено концетрацію Цинку та Купруму в грунті біля газодобувної свердловини. Проведена перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення аналітів в данних зразках методом «введено-знайдено» та співставлення з результатами рентгенофлуоресцетного визначення аналітів.

ВМІСТ СУХИХ РЕЧОВИН У ФРУКТОВИХ НЕКТАРАХ

Ярова М. Д., Рибалка А. К. , Панасенко Т. В.

Кафедра хімії, Запорізький Національний Університет

marina142515@gmail.com

Український ринок сокової продукції за останні 10 років змінився і продовжує модернізуватись. Люди вживають соки для поповнення організму вітамінами або використовують в якості дієтичних продуктів. Оскільки український ринок розширюється, відповідно виникають нові класифікації сокових продуктів.

Фруктовий сік - сік, отриманий з доброякісних стиглих, свіжих або збережених свіжими фруктів, незброджений, але здатний до бродіння, призначений для безпосереднього вживання в їжу або для промислової переробки.

Фруктовий сік прямого віджиму - сік, отриманий безпосередньо з фруктів віджиманням, центрифугуванням або протиранням.

Відновлений фруктовий сік - сік, отриманий шляхом відновлення концентрованого фруктового соку питною водою в співвідношенні, що забезпечує збереження фізико-хімічних, мікробіологічних, поживних і органолептичних властивостей соку, з одночасним відновленням аромату, шляхом додавання концентрованих натуральних летючих ароматизаторів.

Фруктовий нектар - продукт, отриманий змішуванням фруктового соку (соків) і / або концентрованого фруктового соку (соків), чи доведеної до пюреподібного стану їстівної частини стиглих, свіжих або збережених свіжими фруктів з питною водою, цукром чи цукровим сиропом, в якому загальна масова частка фруктового соку і / або пюре становить в залежності від виду фруктів не менше 25%, незброджений, але здатний до бродіння, консервований фізичними способами [1].

Через збільшення попиту на сокові продукти виникають різні способи їх фальсифікації, що може нанести шкоду організму людини. Тому доцільним є перевірка фізико-хімічних показників якості фруктових нектарів. Серед найважливіших показників виділяють визначення розчинних у воді сухих речовин, складу органічних кислот, титрованої кислотності, концентрації вітаміну С, патуліну та цукру [2].

Під назвою сухі речовини розуміють те, що залишається після видалення вологи з досліджуваного матеріалу (вітамін С, цукри, органічні кислоти, мінеральні добавки). Вода є середовищем, в якому відбуваються процеси обміну речовин в живому рослинному організмі, і яка сама бере участь в цих процесах. Зокрема, значний вміст води активує діяльність ферментів, тому від вмісту сухих речовин залежать, певною мірою, біохімічні процеси, що відбуваються в сировині при зберіганні. [3].

Кількість сухих речовин у фруктах, ягодах і продуктах їх переробки, здебільшого, коливається від 10 до 20%. В окремих випадках (деякі сорти винограду) може досягати 25% і вище [3].

Метою роботи є визначення вмісту розчинних у воді сухих речовин гравіметричним методом у фруктових нектарах українського виробництва: «Наш Сік», «Садочок».

У ході аналізу було підібрано оптимальний температурний режим та проміжок часу для повного видалення вологи. Результати дослідження наведені в табл. 1.

Табл.1. Вміст розчинних сухих речовин у фруктових нектарах

Найменування нектару	Торгова марка	Розчинні сухі речовини, %		Дисперсія S^2	Критерій Фішера F
		Фактична	Гарантована		
Яблуневий	Наш Сік	15,61	14,20	$9,8*10^{-6}$	5,82
Мультифруктовий вітамізований	Садочок	14,62	13,60	$5,7*10^{-5}$	

Отримані результати дещо перевищують гарантований виробником вміст сухих речовин. Фактичний вміст за критерієм Фішера не перевищує норму встановлену ДСТУ-Н CODEX STAN 247:2014 [1].

[1] ДСТУ-Н CODEX STAN 247:2014 Загальний стандарт Кодексу для фруктових соків та нектарів / Нац. стандарт України. – Вид. офіц. – [чинний від 2015-05-01]. – Київ, 2015. – 21 с.
[2] Gallo M. The Evolution of analytical chemistry methods in foodomics/ M. Gallo, P. Ferranti. // Journal of Chromatography A. – 2016. – P. 3–15.
[3] DeMan J. Principles of Food Chemistry / J. DeMan. – Springer, 2018. – 614 p. – (Food Science Text Series).

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

OXIDATION OF C-H BONDS OF HYDROCARBONS USING *DICHOMITUS ALBIDOFUSCUS*

Skorobohatko O. S.[1,2], *Zorn H.*[2], *Zhuk T. S.*[1,2]

[1] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv
[2] Justus Liebig Giessen University

os.skorobohatko@gmail.com

To date, the approaches to obtaining most organic compounds have overcome such obstacles as long duration of synthesis, low yield of the target product and selection of optimal approaches for its purification. However, the issues of toxicity of the chemical synthesis, its by-products, as well as high costs, which often accompany the reactions crucial for obtaining industrially valuable compounds, remain unsolved.

The most successful example of environmentally friendly transformations is natural processes that continuously occur in all living organisms with the participation of biocatalysts – enzymes, and are characterized not only by exceptional safety and balance, but also by extraordinary efficiency under mild conditions. Among the variety of biocatalysts, enzymes of Basidiomycota are of high current attention, as these biosystems are able to degrade complex biopolymers, in particular lignin, only with the help of extremely effective enzyme systems, and use it as an energy source.

Recently, we have discovered the potential of the above-mentioned enzymes for the selective aerobic CH-oxidation of alkanes, the most complex objects of organic synthesis, using the basidiomycete *Dichomitus albidofuscus*, which is by the way widespread in the forest zone of Ukraine, in the form of a submerged culture. The high selectivity of 3º/2ºC-H-oxidation and the magnitude of the kinetic isotope effect indicate the presence of metal-containing enzymes in the C-H activation stage (Fig. 1).

At present, we have shown the possibility of using this approach to oxidizing toluene and substituted methylbenzenes to the corresponding alcohols and aldehydes. The next issue that we are currently working on is the determination of an enzyme that is responsible for the oxidation of CH-bonds. The approach is based on the change in the concentrations of enzyme-specific oxidants (H_2O_2 for peroxidase and O_2 for solvent), regarding to the preparative yields, selectivity and the values of the kinetic isotopic effects of transformation of model

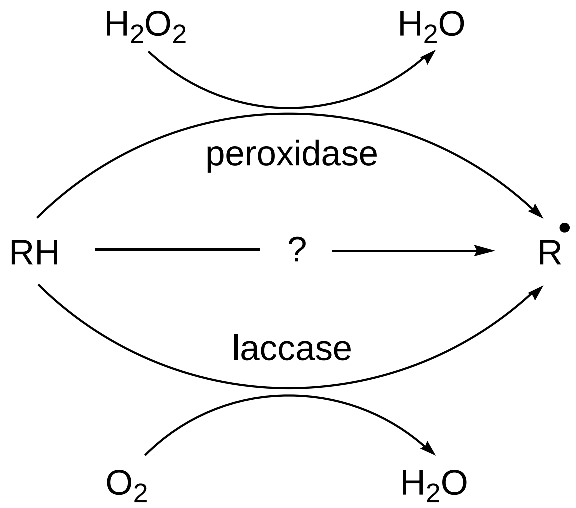


Fig. 1. Scheme of biotransformation hydrocarbons.

FORMATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE STRUCTURES OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED DIAZOCROWN ETHERS CONTAINING Fe-NANOPARTICLES

Vezirova L.

RI Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Azerbaijan

L_vez@mail.ru

Supramolecular structures play a vital role in functioning of living organism. Their feature is that they arise spontaneously, via hydrophobic interactions, electrostatic effects that in turn arise from the interaction of functional groups of biomolecules with an aqueous environment and through non-covalent bonds. Synthetic analogues of such systems are of great interest. They imitate the properties of naturally occurring systems. The crown ethers can demonstrate the properties of naturally occurring membrane active antibiotics. Macrocycle cavity of crown ether binds the cations trough ion-dipole and dipole-dipole non-covalent bonds [1-4].

The aim of this work is to functionalize iron nanoparticle with hydroxyl substituted diazacrown ether which is able to mimic natural siderophores. Synthesis of macrocycle 1,13-Diaza-5,9-dioxa-7-hydroxy-3,4:10,1-dibenzocyclopentadecan was carried out according to the method. Synthesis of nanostructures was carried out by functionalization of Fe_3O_4 with MC (MC@Fe_3O_4 NPs). Magnetic iron oxide nanoparticles are prepared by wet chemical precipitation from aqueous iron salt solutions in alkaline milieu, created by using NH4OH, in the atmosphere of gaseous nitrogen [5].

The formed Fe_3O_4 nanoparticles (NPs) were separated by NdFeB permanent magnet, repeatedly washed with distilled water and dispersed in ethanol. The ethanol solution of MC, taken in excess, was added to ethanol solution of Fe3O4 nanoparticles and thoroughly stirred. After stirring during 8 hours in ambient conditions, the prepared nanostructures were separated by strong NdFeB permanent magnet and repeatedly washed with distilled water. The obtained NPs were dried in ambient conditions and the iron content in the samples was analyzed by atom absorption spectroscopy performed on Varian SpectrAA 220FS Atomic absorption spectrometer. Samples were prepared by Milestone ETHOS 1 Microwave extraction unit. The UV spectra were recorded on Spectrophotometer Specord 250 Plus. UV spectra were recorded at the 275 nm range for standard solutions of MC. Antibacterial activity of MC andMC@Fe3O4 was tested by diffusion method, performed on Petri dishes, on Staphylococcus aureus, Klebsiella spp. and Escherichia coli [6].

The synthesized substances were taken in amount equal to 30 μg. Escherichia coli were cultivated on Endo's medium, Klebsiella spp. on Sabouraud medium and Staphylococcus aureus on Baird-Parker agar (cultures were kindly provided by one of the clinical laboratories of Baku, Azerbaijan).

Due to the fact that this method provides only quality data, microdilution method was also performed. By this method the MIC of prepared substances on Staphylococcus aureus, Klebsiella spp. and Escherichia coli was identified. To perform microdilution method the stock solutions of different concentrations of the substances were prepared in distilled sterile water and were distributed in 96 multi-well plates.

Our research's results show that synthesized hydroxyl substituted diazacrown shows a significant antibacterial effect and low MIC on Gram-positive Staphylococcus aureus, whereas nanostructured hydroxyl substituted azacrown produces an effect and low MIC on Gram-negative microorganism Klebsiella spp. and Escherichia coli, and even has ability to inhibit their growth in biofilm in all concentrations.

[1] Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd., **2009,** Chapter 1.7, 27-38.
[2] Peter J.C. Supramolecular Chemistry: *From Biological Inspiration to Biomedical Applications, Springer*. **2010.** DOI: 10.1007/978-90-481-2582-1.
[3] Liu L., Chen S. *Journal of Nanomaterials*. 2015, Article ID 276191, DOI: 10.1155/2015/276191.
[4] J.J. Chris and J.R. Thornback. *Medicinal Applications of Coordination Chemistry, The Royal Society of Chemistry*. **2007**. Chapter 4, 203-205.
[5] Massart R. *IEEE Transactions on Magnetics*. **1981.** *17,* 1247-1248. DOI: 10.1109/TMAG.1981.1061188.
[6] Mayrhofer S., Domig K.J., Mair C., Zitz U., Huys G., Kneifel W. *Applied and Environmental Microbiology*. **2008.** *12*, 3745-3748. DOI: 10.1128/AEM.02849-07.

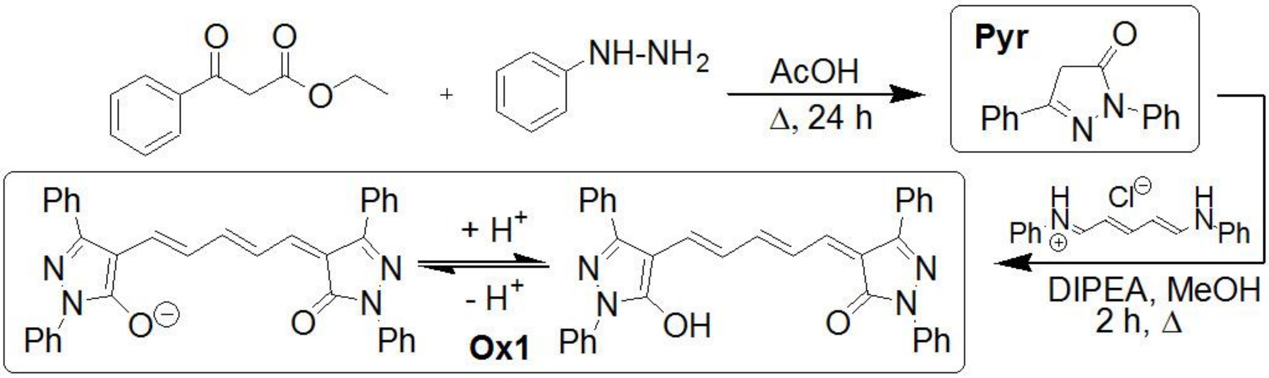
ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ОКСОНОЛОВИЙ БАРВНИК НА ОСНОВІ ДИФЕНІЛПІРАЗОЛОНУ

Бондар К. В., Бокань М.

Аріельський університет, Ізраїль

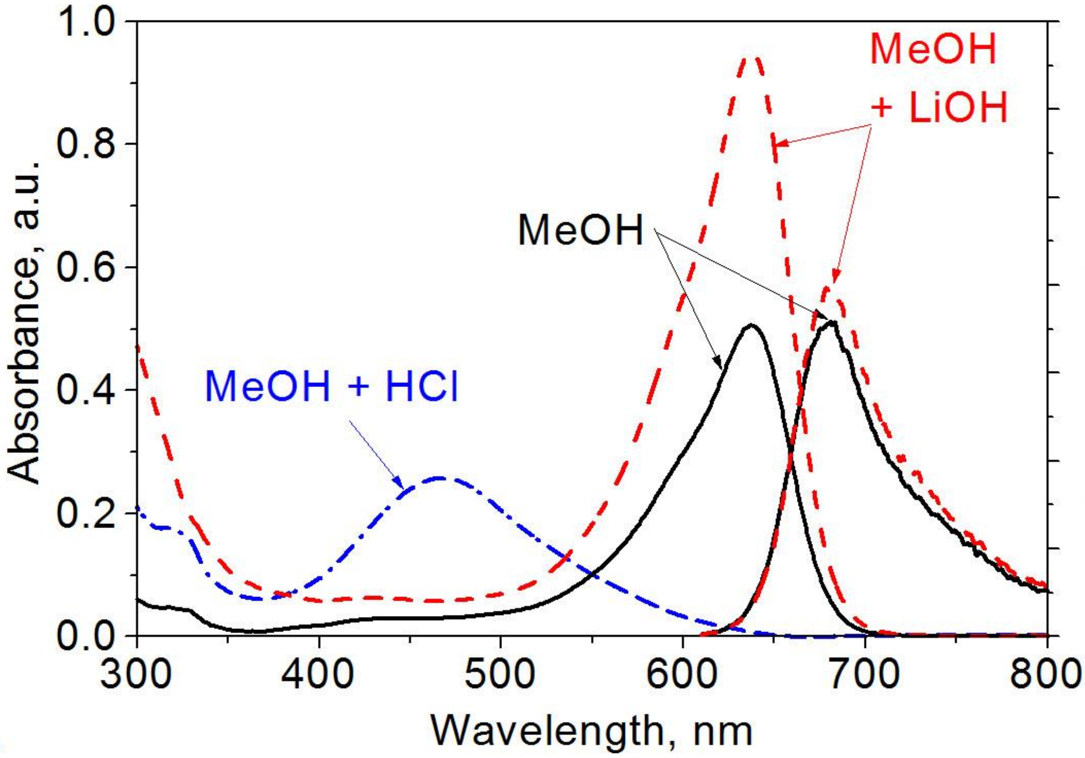
kateryna.bondar@msmail.ariel.ac.il

Оксонолові барвники використовують як флуоресцентні зонди для визначення потенціалу клітинних мембран та для інших медико-біологічних застосувань. Нами синтезовано новий пентаметиновий оксоноловий барвник **Ox1** на основі 1,3-дифеніл-1*H*-піразол-5(4*H*)-ону (**Pyr**) та досліджено його спектрально-люмінесцентні та кислотно-основні властивості.



Спектральні властивості барвника **Ox1** досліджено в метанолі, у водно—метанольних розчинах (1:1, об.), а також у присутності HCl та LiOH. В метанолі та у присутності LiOH барвник **Ox1** поглинає при 638 нм та випромінює при 680 нм. Додавання LiOH майже вдвічі збільшує інтенсивність смуги поглинання, але флуоресценція майже не зростає. Аналогічний характер спектральних кривих **Ox1**, виміряних в метанолі та у присутності LiOH, свідчать про те, що цей барвник існує в цих середовищах у негативно зарядженій депротонованій формі. В кислому середовищі довгохвильова смуга поглинання зникає та з'являється нова смуга з максимумом 467 нм. Це свідчить про протонування піразолонового атома кисню. Інтенсивність цієї нової смуги приблизно вдвічі нижча, ніж у метанолі. Протонована форма має дуже слабку флуоресценцію в синьо-зеленому спектральному діапазоні.

Одержані дані свідчать про те, що оксоноловий барвник **Ox1** може бути застосований як базова структура для одержання флуоресцентних сенсорів різного призначення.



Спектри поглинання та флуоресценції барвника **Ox1** в метанолі та у присутності HCl та LiOH. λ* = 600 нм

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2-(*1H*)-ОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

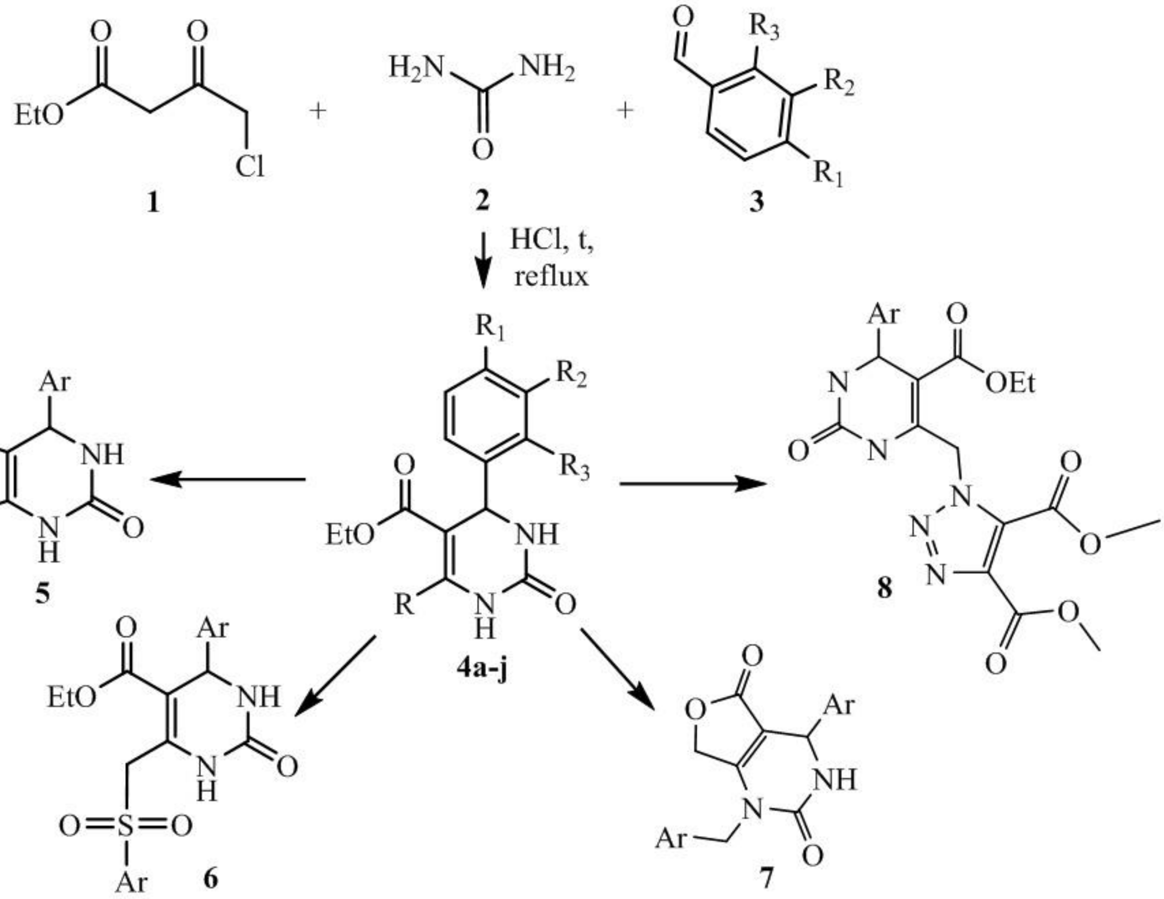
Гелеверя А. А., Никишин А. А., Коваленко С. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

guliver55510@ukr.net

3,4-Дигидропиримидин-2(1*H*)-оны являются важным классом гетероциклических соединений, которые обладают широким спектром биологической активности, что обуславливает широкое их применение в качестве лекарственных препаратов с такими видами активности: противоопухолевая, противовоспалительная, антибактериальная, противовирусная, противогрибковая, противотуберкулезная, антигипертензивная, антиаретмическая, блокаторы кальциевых каналов. Поэтому, синтез 3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-онов является актуальным. Метод Биджинелли является удобным для получения таких веществ. Так, нами был получен ряд продуктов, которые являются базовыми структурами для дальнейшей их модификации с целью поиска новых биологически активных веществ. Трехкомпонентная конденсация β-дикарбонильного соединения **1** с альдегидами **3** и мочевиной **2** приводит к образованию билдинг-блока **4a-j** на основе которого были получены производные 3,4-дигидропиримидинов (**5, 6, 7, 8**), как перспективные объекты для изучения биологической активности.

Структура полученных вещества была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H и масс-спектроскопия.



4a C_6H_5; **4b** $R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$; **4c** $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$; **4d** $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = H$; **4e** $R_1 = H$, $R_2 = Cl$, $R_3 = H$; **4f** $R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = H$; **4g** $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OCH_3$; **4h** $R_1 = i\text{-}Pr$, $R_2 = H$, $R_3 = H$; **4i** $R_1 = Et$, $R_2 = H$, $R_3 = H$; **4j** $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$

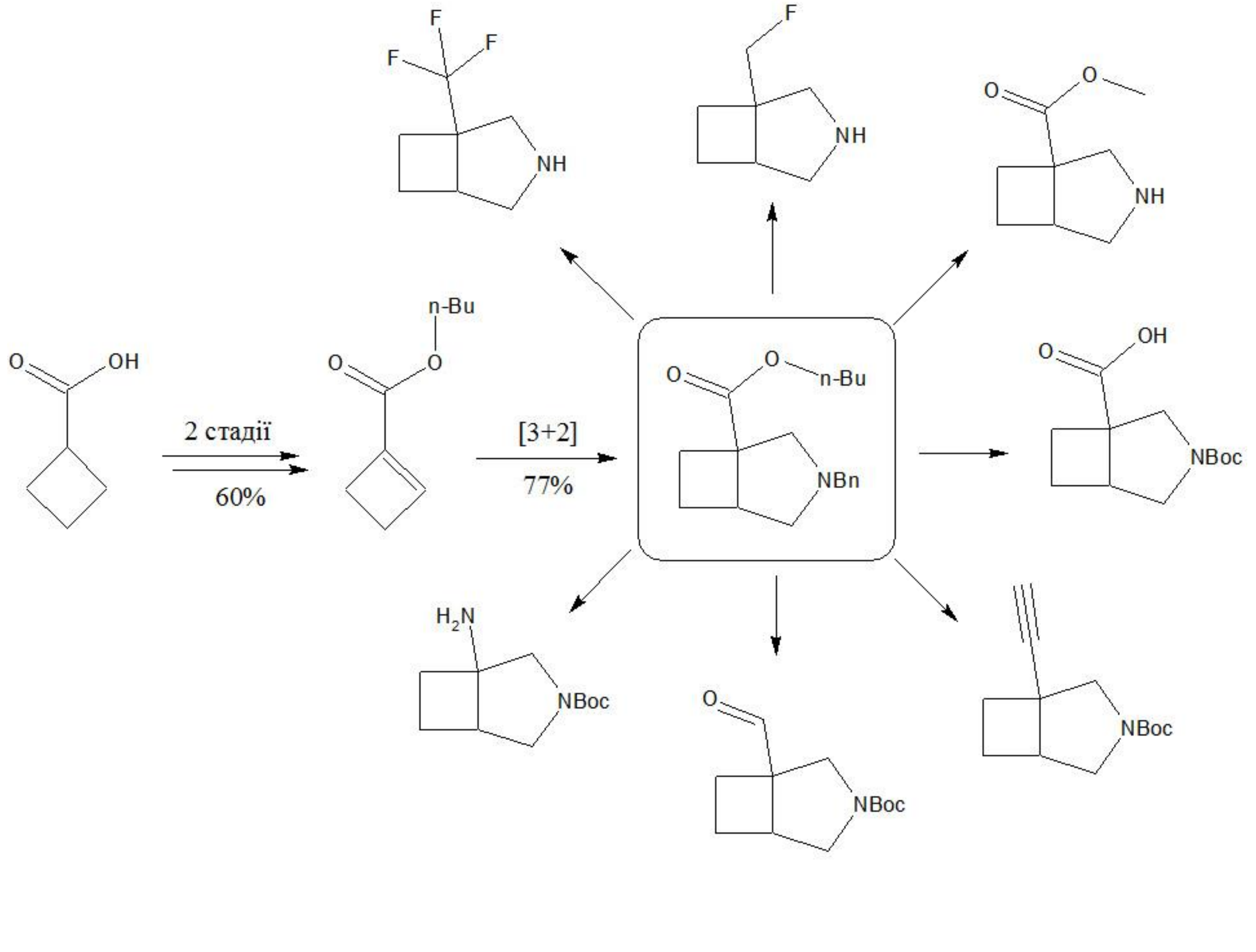
СИНТЕЗ 3,4-ЕТАНО-β-ПРОЛІНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Гомон А. А.[1,2], *Грищук О. В.*[1,2], *Комаров І. В.*[1,2]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
[2] Enamine Ltd., Київ

tonygomon@gmail.com

Конформаційно обмежені будівельні блоки мають чітко визначену просторову орієнтацію функціональних груп, завдяки чому привертають до себе увагу медичних хіміків в контексті розробки нових лікарських засобів. З іншого боку, похідні пролінів дуже часто використовуються у пошуку нових біологічно активних сполук. Метою даної роботи є синтез 3,4-етано-β-проліну – нового конформаційно обмеженого біциклічного аналогу проліну, а також деяких його похідних – моно- та біфункціональних будівельних блоків на основі скелету 3-азабіцикло[3.2.0]гептану.



ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 1,2-БЕНЗОКСАТІЇН-4(3*Н*)-ОН 2,2-ДІОКСИДУ З МЕТИЛЕНАКТИВНИМИ НІТРИЛАМИ ТА АЛІЦИКЛІЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

Григорів Г. В., Лега Д. О., Черних В. П., Шемчук Л. А.

Національний фармацевтичний університет

galkagrigoriv@gmail.com

Як структурний аналог 1,3-дикарбонільних сполук 1,2-бензоксатіїн-4(3*H*)-он 2,2-діоксид є перспективним синтоном для використання у багатокомпонентних реакціях (БКР) з метою конструювання конденсованих гетероциклічних систем. Однією з таких БКР є взаємодія енолнуклеофілів, метиленактивних нітрилів та карбонільних сполук, що перебігає за типом Кневенагеля/Міхаеля/*гетеро*-Торпа-Циглера з утворенням похідних 2-аміно-4*H*-пірану. Останні відомі у медичній хімії як сполуки, що виявляють антибактеріальну, протизапальну та протипухлинну активність. У даному дослідженні було вивчено взаємодію 1,2-бензоксатіїн-4(3*H*)-он 2,2-діоксиду (1), метиленактивних нітрилів (2) та аліциклічних альдегідів (3a-c).

При використанні як метиленактивного нітрилу малонодинітрилу було одержано 2-аміно-4-циклоалкан-4*H*-пірано[3,2-*c*][1,2]бензоксатіїн-3-карбонітрил 5,5-діоксиди (4a-c) (схема 1). Взаємодія перебігала при кімнатній температурі у присутності каталітичної кількості триетиламіну. У випадку використання замість малонодинітрилу етилціаноацетату похідні 2-аміно-4*H*-пірану виділені не були, а реакція з циклогексанкарбальдегідом (3c) привела до утворення несподіваного продукту – триетиламонієвої солі 5c. Розширити ряд сполук даного типу також вдалося , використовуючи двокомпонентну взаємодію 1,2-бензоксатіїн-4(3*H*)-он 2,2-діоксиду (1) та аліциклічних альдегідів (3a-c) у співвідношенні 2:1 в результаті чого були одержані похідні 5a-c. Структуру синтезованих сполук було підтверджено за допомогою методу ^{1}H ЯМР спектроскопії.

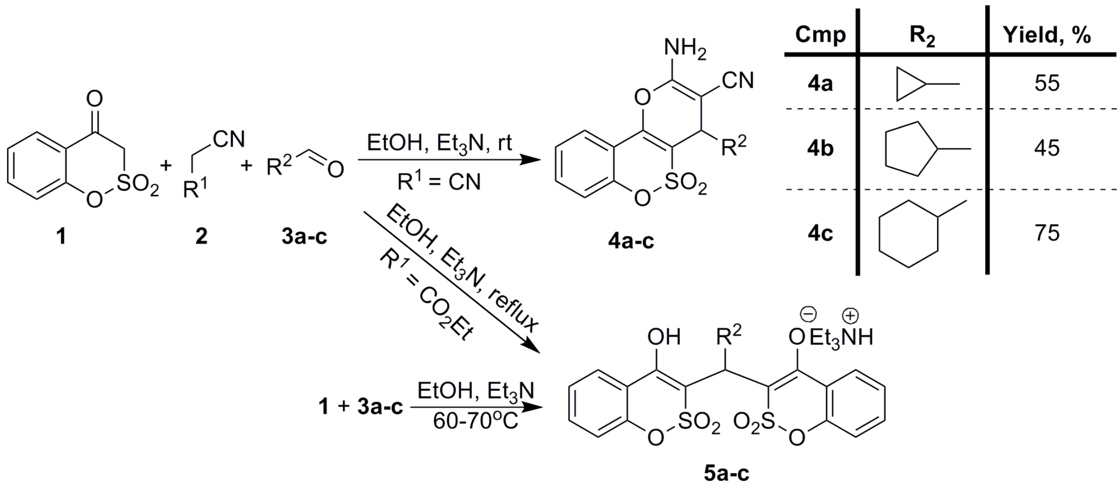


Схема 1. Трикомпонентна взаємодія 1,2-бензоксатіїн-4(3*H*)-он 2,2-діоксиду з метиленактивними нітрилами та аліциклічними альдегідами

БКР ТА КЛІК РЕАКЦІЇ ЯК ЗАСОБИ ОТРИМАННЯ ЗАМІЩЕНИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛТЕТРАЗОЛІВ

Желавський О. С.[1], *Звягін Є. М.*[2], *Сисоєв С. Д.*[3], *Чебанов В. А.*[1,2]

1 Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
2 ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України
3 University of Konstanz, Germany

zhelavskyy97@gmail.com

Вилучення катіонів важких металів із водних розчинів є однією із екологічних проблем сучасності, особливо для України, де існують розвинуті промислові підприємства. Окрім цього, в технологічній сфері досі є актуальним питання ефективного виділення та концентрування рідкоземельних та розсіяних металів [1]. Останнім часом, все частіше починають з'являтися сполуки, що є похідними триазолів та тетразолів, які можуть мати високі сорбційні властивості, проявляти дуже низьку токсичність (LD_{50}>3000 мг/кг), а модифікація цими групами полімерів часто призводить до появи «smart»-властивостей [2].

Багатокомпонентні реакції (БКР) та клік-реакції є потужними засобами для синтезу 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолів. Використовуючи ці методи, із похідних ароматичних азидів були синтезовані похідні поліазольної сполуки **1** (рис. 1).

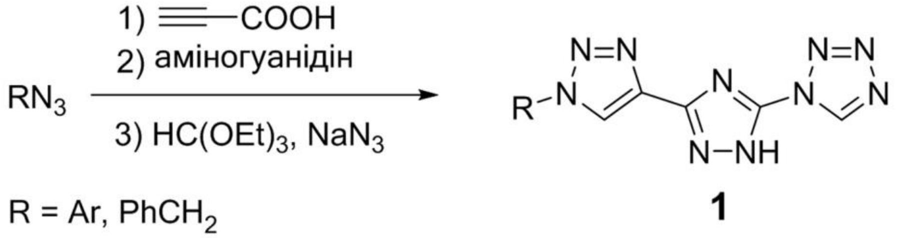
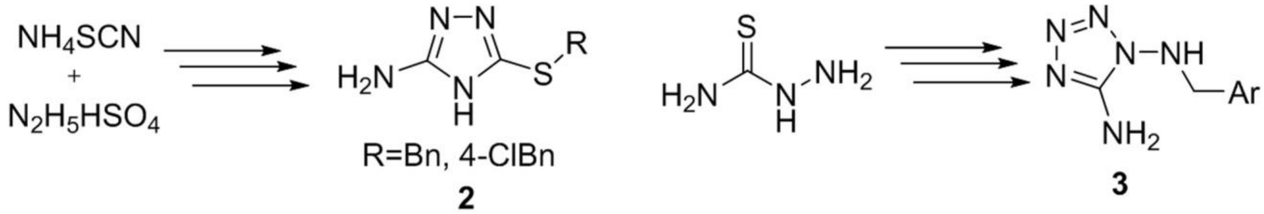


Рис. 1. Синтез поліазольної сполуки **1**

Наступним етапом дослідження був синтез похідних 5-аміно-4Н-1,2,4-триазол-3-тіолу **2** та 2,5-диамінотетразолу **3**, які можуть бути в подальшому використані для модифікації вже існуючих полімерних сполук.



2 **3**

Рис. 2. Вихідні речовини для отримання сполук **2** та **3**

[1] Lai, J., Yang, F., Guo, H., Jiao, Z. *Iran. Polym. J.* (*Eng. Ed.* **23**, 899–906 (2014)).
[2] Ermakova, T. G. *et al. Russ. J. Appl. Chem.* **85**, 35–40 (2012).

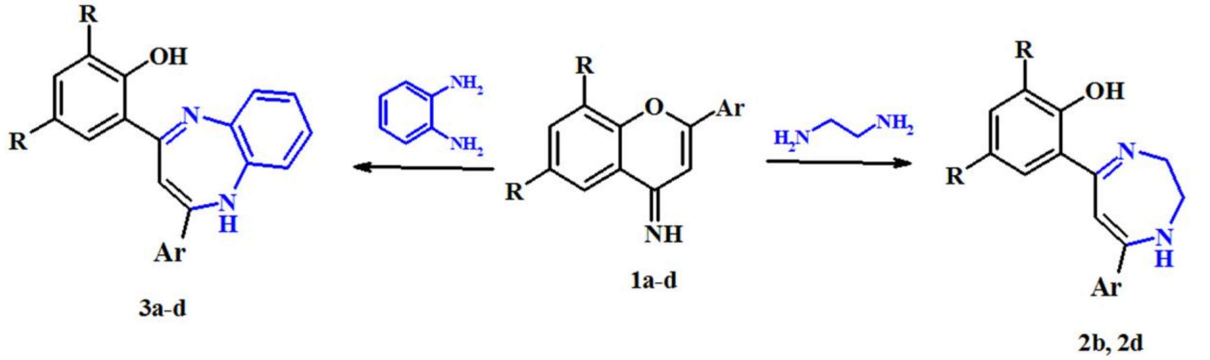
РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 4Н-ХРОМЕН-4-ИМИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,4-ДИНУКЛЕОФИЛОВ

Загорулько С. П.[1], *Золотухина К. Д.*[1], *Фарат О. К.*[2], *Варениченко С. А.*[1], *Марков В. И.*[1]

[1] ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ZahorulkoSerhii92@gmail.com

Многостадийные превращения благодаря таким достоинствам как минимизация числа отдельных стадий, отсутствие необходимости выделения и очистки промежуточных веществ или изменения реакционных условий на последующих стадиях синтеза еще очень долгое время будут привлекать к себе внимание. Наряду с другими преимуществами данные реакции позволяют в одну стадию получать разнообразные гетероциклические соединения, которые другими методами синтезировать достаточно сложно. Хорошим примером подобных многостадийных превращений является перегруппировка геминальных 1,3-бензоксазинов под действием реактива Вильсмайера-Хаака [1], в результате которой нами были получены полифункциональные иминопроизводные хроменов **1a-d.** Дальнейшее их взаимодействие с 1,4-динуклеофилами в результате каскада превращений позволяет получить соединения, содержащие два фармакофорных фрагмента: бензодиазепиновый цикл и о-гидроксифенильную группу.



a – R = H, Ar = Ph; **b** – R = H, Ar = 4-$NO_2C_6H_4$;
c – R = i-Pr, Ar = 4-$NO_2C_6H_4$; **d** – R = H, Ar = 4-BrC_6H_4

Взаимодействие проводили кипячением в ДМФА исходных реагентов в течении 2-3 ч без катализатора. Присутствие каталитических количеств уксусной кислоты приводит к увеличению выхода продуктов. В результате *7-экзо-триг-циклизации* получены 2,3-дигидро-1,4-диазепин-5-ил]фенолы **2b, 2d** и 1,5-бензодиазепин-4-ил-фенолы **3a-d.**

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании анализа комплекса спектральных данных.

[1] Farat O.K., Markov V.I., Varenichenko S.A., Dotsenko V.V., Mazepa A.V. // Tetrahedron – 2015.– № 71. – P.5554-5561.

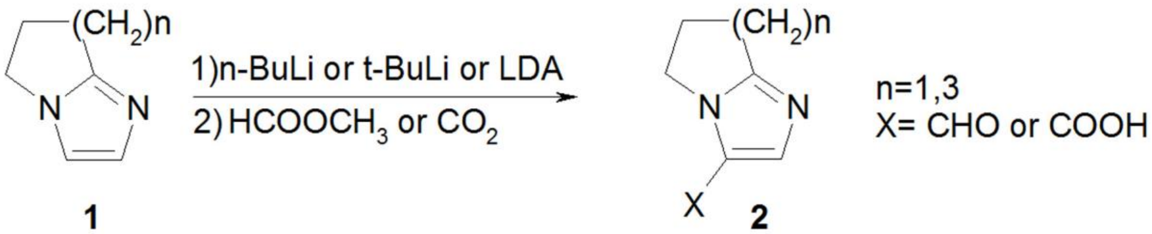
ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ 1,2-ПОЛІМЕТИЛЕНІМІДАЗОЛІВ МЕТАЛООРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Задорожко К. А.[1], *Швиденко К. В.*[1], *Швиденко Т. І.*[1], *Назаренко К. Г.*[1], *Толмачов А. О.*[2], *Костюк О. М.*[1]

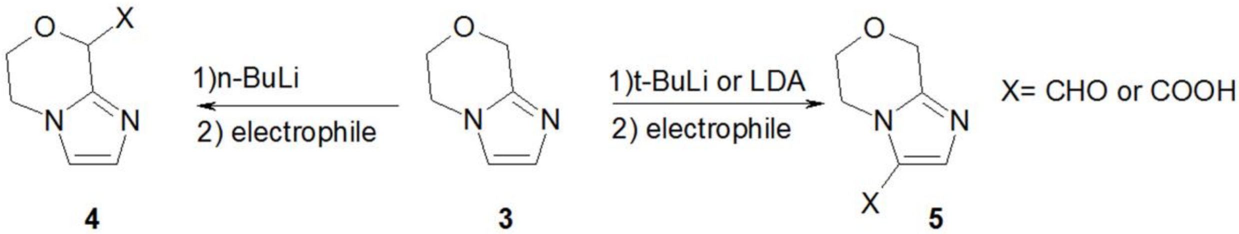
[1] Інститут органічної хімії НАН України, Київ
[2] Національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ.

katerinazadorozko@gmail.com

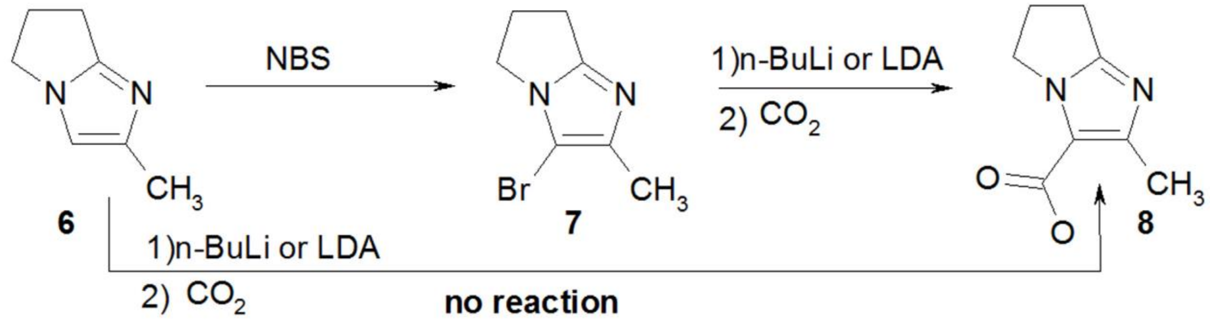
Імідазоли та їх похідні є важливими синтетичними білдінг-блоками, оскільки цей гетероциклічний фрагмент зустрічається як у природних сполуках, так і у багатьох фармацевтичних препаратах [1]. Основними методами отримання різних похідних імідазолів є побудова імідазолієвого ядра із заданими замісниками чи безпосередня функціоналізація гетероциклу , наприклад, із застосуванням металоорганічних реагентів. Останній метод і був використаний у даній роботі. Нами знайдено, що при дії n-BuLi, t-BuLi або LDA на імідазоли **1** утворюються виключно 5-С похідні **2** незалежно від розміру насиченого циклу.



Похідна морфоліну **3** дає переважно 5-С похідні **5** при дії t-BuLi або LDA. У випадку використання n-BuLi як металюючого агенту спостерігається депротонування метиленової групи біля атому кисню оксазинового циклу, що дозволяє проводити функціоналізацію електрофільними реагентами з утворенням імідазолів **4**.



Введення у С-4 положення імідазолу метильної групи затруднює пряме літіювання гетероциклу, що не дозволяє використати вказаний вище підхід для утворення 5-С похідних **8**. Проте такі сполуки ми синтезували, базуючись на відомому у літературі методі. Бромування та наступне металювання субстрату **7** призводять до отримання сполуки **8**.



[1] A. Kleemann, J. Engel. Pharmazeutische Wirkstoffe: Synthesen, Patente, Anwendungen. Georg Thieme, Stuttgart, 1978.

ВИВЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК, ЗАМІЩЕНИХ АНІЛІНІВ І АРИЛГЛІОКСАЛЕЙ

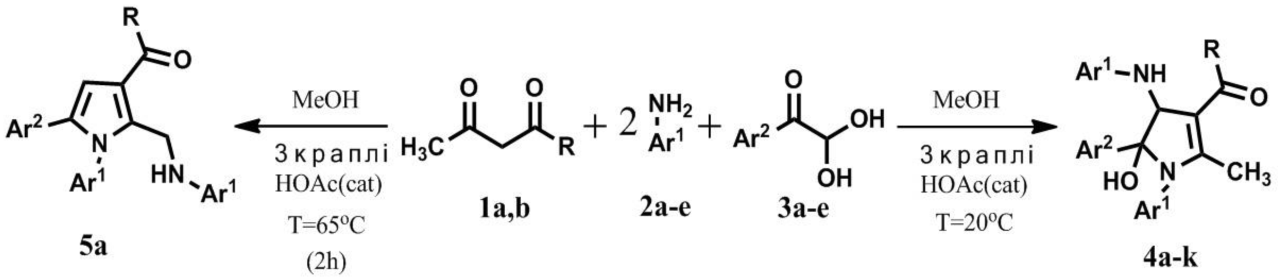
Карпань С. О., Колос Н. М.

Харківский національний університет імені В.Н.Каразіна

kolos_n@ukr.net

Похідні піролу відносяться до одного із найбільш важливих типів нітрогеновмісних гетероциклів. Хлорофіл, вітамін B_{12}, гем (небілкова складова гемоглобіну) вміщують пірольні ядра. Серед відомих лікарських засобів слід відзначити аторвастатин (знижує рівень холестерину), толметин, кеторолак (протизапальні засоби), сунітініб (лікування онкології), піролнітрін (антимікотик) та інші.

Раніше одним із нас **[**1**]** було встановлено, що нагрівання в метанолі β-дикарбонільних сполук **1a,b**, *o*-галогензаміщених анілінів **2** та арилгліоксалів **3** у співвідношенні 1:2:1 приводить до утворення піролів **5**. Однак, проведення аналогічної конденсації за участю аніліну або його *п*-заміщених не було наскільки однозначним і нам не вдалося виділити сполуки **5**. Тому ми дослідили вказану реакцію в більш м'яких умовах, а саме: перемішування вихідних реагентів в метанолі (5-6 год.) при кімнатній температурі в присутності HOAc. Продуктами взаємодії виявилися неочікувані 4,5-дигідропіроли **4a-k.**



1a, 4a, d, e, g, i, j, k 5a R = Me, **1b, 4b, c, f, h** R = OEt;
2a, 4a-h $Ar^1 = C_6H_5$, **2b, 4i** Ar^1 = 4-ClC_6H_4, **2c, 4j** Ar^1 = 3-ClC_6H_4, **2d, 4k** Ar^1 = 4-BrC_6H_4, **2e, 5a** Ar^1 = 2-ClC_6H_4;
3a, 4a, b $Ar^2 = C_6H_5$, **3b, 4c** Ar^2 = 3-FC_6H_4, **3c, 4d** Ar^2 = 4-FC_6H_4, **3d, 4e, f, i, j, k 5a** Ar^2 = 2-FC_6H_4,
3e, 4g, h Ar^2 = 4-$NO_2C_6H_4$

Механізм синтезу піролів **5** наведено в роботі **[**1**]**. Можливий механізм утворення піролів **4** включає стадію утворення єнамінокетону, який взаємодіє з арилгліоксалем (утворення проміжного 4,5-діольного похідного) з наступним нуклеофільним заміщеням 4-гідроксигрупи.

Обговорено вплив електронного характеру замісників і їх положення в ароматичному ядрі аміну на хід протікання реакції. Структура і склад синтезованих сполук доведені з використанням спектрів ЯМР ^{1}H, ^{13}C, мас-спектрів, РСА та елементного аналізу.

[1] Колос, Н. Н.; Зубарь, В. В.; Омельченко, И. В.; Мусатов, В. И. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2016**, *52*, 237. [*Химия гетероцикл. соединений* **2016**, *52*, 237.243].

СИНТЕЗ ЦИКЛІЧНИХ АЛКЕНІЛБОРОНАТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЇ МЕТАТЕЗИСУ ТА ЇХ ЦИКЛОПРОПАНУВАННЯ

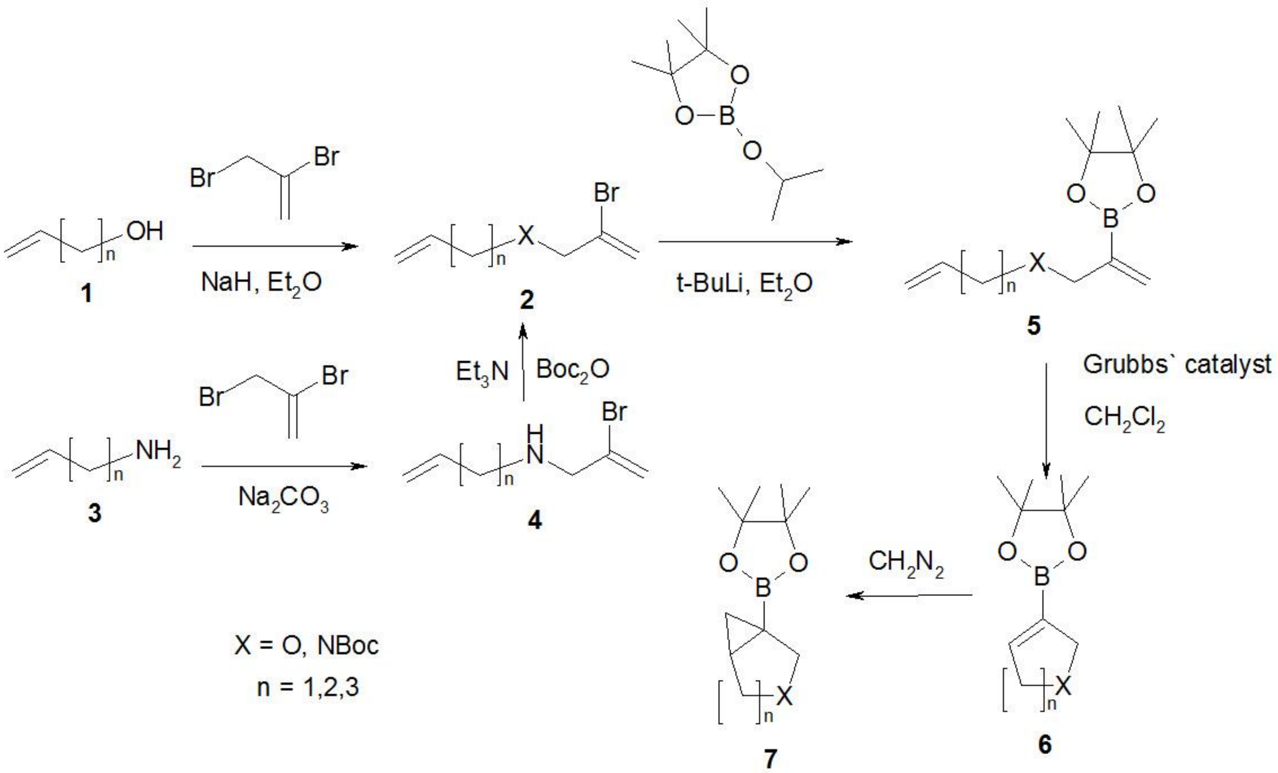
Клебан І. М.[1,2]*, Тимцунік А. В.*[2,3]*, Рассукана Ю. В.*[1,3] *,Григоренко О. О.*[2,4]

[1] Інститут органічної хімії Національної академії наук України
[2] ТОВ «НВП «ЄНАМІН»
[3] НТУУ «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського»
[4] Київський національний університет імені Тараса Шевченка

kleban_ihor@ukr.net

Реакція метатезису широко використовується для синтезу різноманітних карбо- та гетероциклічних молекул. Відомо, що термінальні дієни різної будови, в яких один з атомів карбону заміщений на гетероатом, вступають в реакції циклізації під дією каталізатору Граббса. У більшості випадків за даним підходом синтезують циклічні молекули, що містять дизаміщені алкенові фрагменти. У даній роботі реакцію метатезису із замиканням циклу використано для синтезу карбо- та гетероциклічних похідних боронових кислот.

Алкенілборонові естери та кислоти є дуже цікавими синтетичними будівельними блоками, насамперед для паладій-каталізованих реакцій типу крос-сполучення Сузукі – Міяури. У даній роботі показано синтез п’яти-, шести- та семичленних гетероциклічних алкенілборонатів **6**, які можуть бути отримані з високим виходом через реакцію метатезису ациклічних олефінових боропінаколатів **5**, а також їх циклопропанування за участі діазометану.



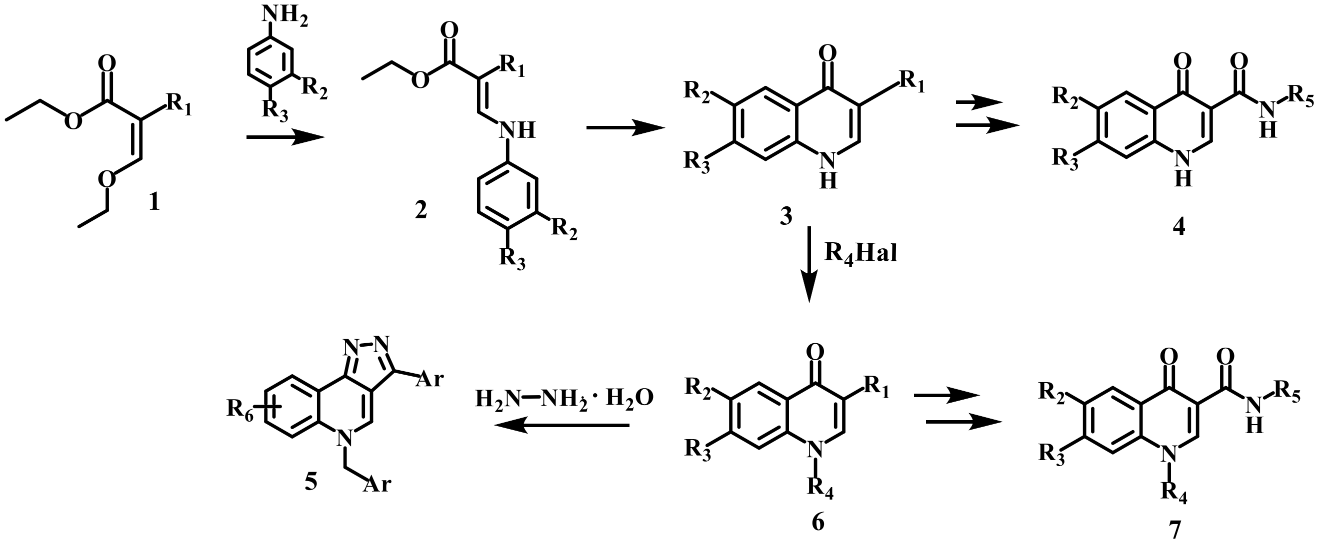
СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИН-4(1*H*)-ОНОВ

Комышняя Е. В., Никишин А. А., Коваленко С. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

liz.romanova@outlook.com

Хинолин-4(1*H*)-оны и их производные являются важными билдинг-блоками для получения перспективных, обладающих широким спектром биологической активности веществ, которые могут быть использованы для получения лекарственных средств. Синтез осуществляется из этоксипроизводных CH-кислот (1) через соответствующие енамины (2) с дальнейшей циклизацией по Гоулду – Джекобсу, что приводило к целевым продуктам (3). Наличие нескольких активных центров в этих молекулах позволяет осуществить модификацию хинолин-4(1*H*)-онов (3) посредством алкилирования (6), конденсации (5), амидирования(4,7), а также нуклеофильного замещения Фтора в седьмом положении (7). Это позволяет существенно расширять разнообразие потенциальных антибиотиков для борьбы с резистентными штаммами микроорганизмов.



R_1=CN, COOEt, p-OMe$C_6H_4CH_2$; R_2 = F, OMe, Br; R_3=H, F; R_4 = Me, Et, p-OMe$C_6H_4CH_2$; R_5 = $NHNH_2$; *p*-F$C_6H_4CH_2$; CH_2-2-C_4H_3S

Строение полученных веществ было подтверждено с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H и хромато-масс-спектрометрии.

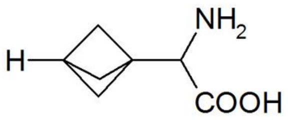
СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТ НА ОСНОВІ БІЦИКЛО[1.1.1]ПЕНТАНУ

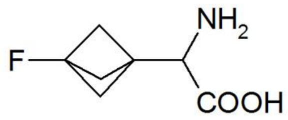
Кохан С. О.[1,2], *Тимцунік А. В.*[2,3], *Михайлюк П. К.*[1,2]. ,*Комаров І. В.*[1,2]

[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
[2] ТОВ «НВП «ЄНАМІН»
[3] НТУУ «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського»

serk2@rambler.ru

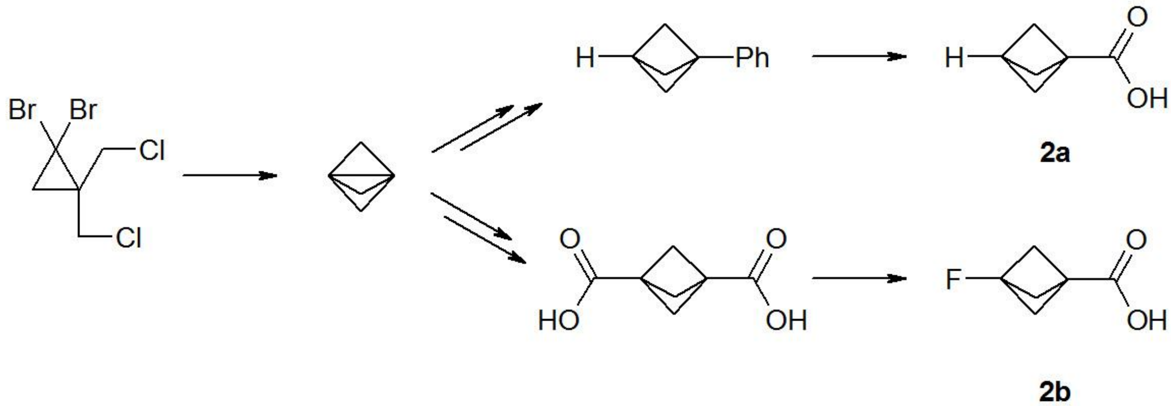
Останнім часом похідні біцикло[1.1.1]пентану викликають підвищений інтерес з боку медичної хімії. Даний фрагмент є малодослідженим, переважно через важкість отримання його похідних, але досить перспективним [1,2]. Серед біологічно активних сполук важливе місце займають пептиди, а також блоки з яких вони побудовані – амінокислоти. Заміна одних амінокислот в пептиді на інші є зручним методом зміни таких характеристик пептиду як ліпофільність, метаболітична стабільність, розчинність, а також його біологічна активність. Нами було розроблено підходи до стереоселективного синтезу біцикло[1.1.1]пентилгліцину **1a** та (3-флуоробіцикло[1.1.1]пентил)гліцину **1b** – потенційних аналогів неполярних амінокислот (лейцин, ізолейцин, трет-лейцин).



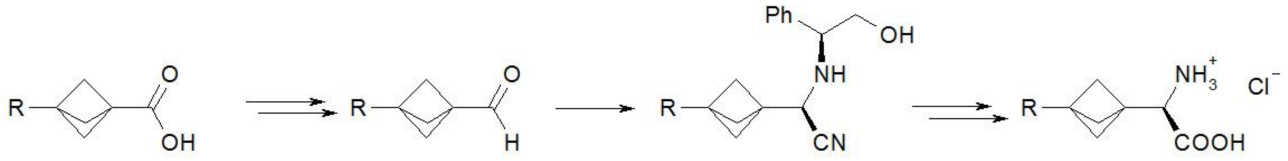


1a **1b**

Вихідними сполуками для одержання **1a** та **1b** є біцикло[1.1.1]пентан карбонова кислота **2a** та 3-флуоробіцикло[1.1.1]пентан карбонова **2b**, відповідно. Сполука **2a** отримана в кількості 25 грам у результаті окиснення відомого фенілбіцикло[1.1.1]пентану в системі $NaIO_4/RuCl_3$. Для одержання сполуки **2b** було застосовано реакцію флуородекарбоксилювання до відомої біцикло[1.1.1]пентан-1,3-дикарбонової кислоти за участю реагенту Selectfluor при каталізі $AgNO_3$.



Кислоти **2a** та **2b** було перетворено на леткі альдегіди **3a** та **3b**, які було введено в асиметричний варіант реакції Штрекера з TMSCN та енантіомерно чистим фенілгліцинолом в якості хірального індуктора. Одержані діастереомерні пари аміно нітрилів **4** було розділено методом колонкової хроматографії. Далі амінонітрили було переведено в гідрохлориди амінокислот обробкою $Pb(OAc)_4$ та конц. соляною кислотою.



2a,b   3a,b   4a,b   1a,b

a - R = H
b - R = F

Одержані амінокислоти **1a** та **1b** було перетворено на Fmoc-похідні, які є зручними для твердофазового синтезу пептидів, та успішно введено в пептидний синтез. За даними ВЕРХ на хіральній стаціонарній фазі Fmoc-похідних амінокислот **1a** та **1b** енантіомерні надлишки отриманих амінокислот становлять 95%.

[1] A. F. Stepan, et al., Application of the Bicyclo[1.1.1]pentane Motif as a Nonclassical Phenyl Ring Bioisostere in the Design of a Potent and Orally Active γ-Secretase Inhibitor *J. Med. Chem.*, 2012, 55, 3414.
[2] Westphal, M. V., Wolfstädter, B. T., Plancher, J. , Gatfield, J. and Carreira, E. M. (2015), Evaluation of tert-Butyl Isosteres: Case Studies of Physicochemical and Pharmacokinetic Properties, Efficacies, and Activities. ChemMedChem, 10: 461-469.

НОВІ АНАЛОГИ ПЕНТАМІДИНУ

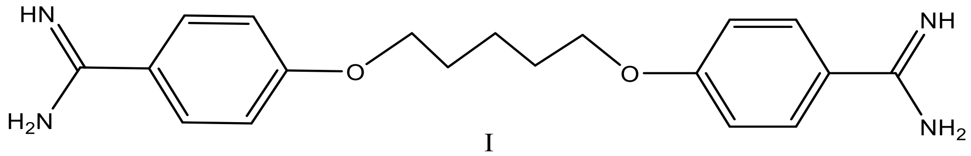
Кузьменко І. С., Чайковська О. О., Суховєєв В. В., Костюк О. М.

Інститут органічної хімії Національної академії наук України, м. Київ
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

irinka_kuzmenko@ukr.net

Бензамідинові фрагменти є головними фармакофорами декількох препаратів, що є комерційно доступними для лікування паразитарних та грибкових інфекцій. Ці препарати характеризуються симетричною будовою, у якій ароматичні кільця розділені коротким ациклічним лінкером.

Пентамідин (I) є найбільш відомим препаратом цієї серії. Він активний по відношенню до трипаносом, лейшманій, пневмонійної палички, деяких патогенних грибів [1].



I

Пентамідин

Пентамідин застосовують у медицині для лікування вісцерального та шкіряного лейшманіозу, пневмоцистної пневмонії у хворих на ВІЛ.

Огляд сучасної літератури показує, що сполуки на основі біс-бензамідинів широко вивчаються з метою пошуку серед них найбільш активних та менш токсичних аналогів, що діють на нові біологічні мішені.

Ми розробили метод синтезу нового перспективного аналогу пентамідину IV на основі раніше невідомого 6-бромотриазолопіримідину II (схема I).

Біологічна активність сполуки IV досліджується.

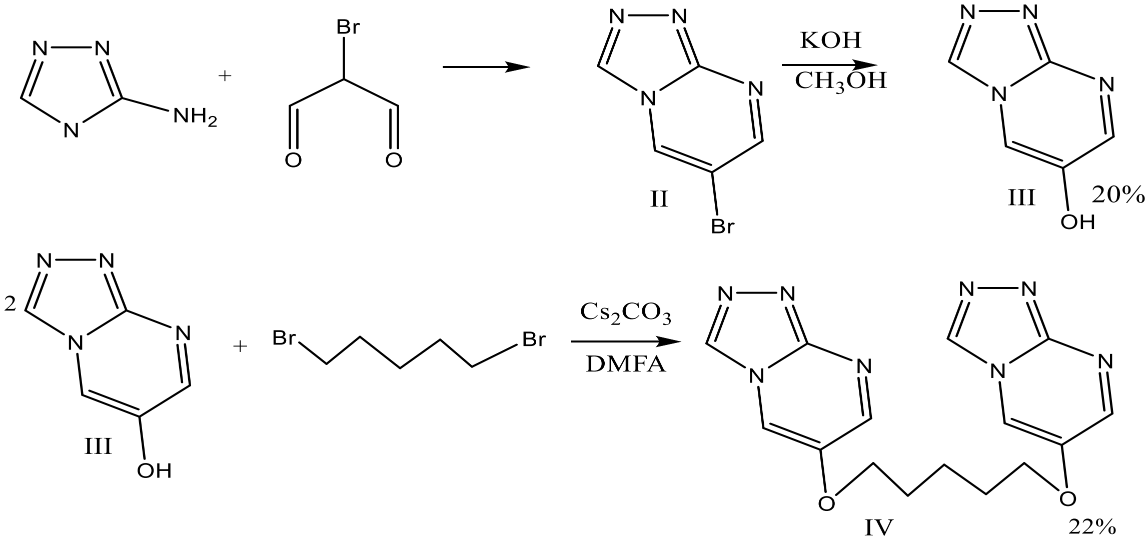


Схема I. Синтез нового аналогу пентамідину IV

[1] Bioorganic and Med. Chem., 22(2014), 1983-1992.

СИНТЕЗ СПІРОПІРОЛІЗИДИН-3,2'-ОКСІНДОЛЬНИХ КЕТОКИСЛОТ РЕАКЦІЄЮ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

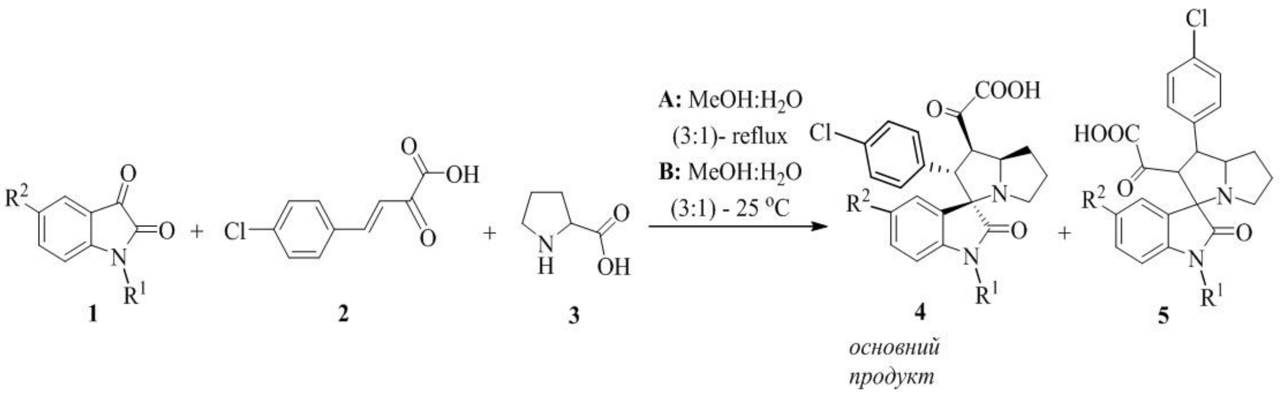
Кулик К. В.[1], *Павловська Т. Л.*[1,2], *Ліпсон В. В.*[1,2]

[1] Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
[2] ДНУ«НТК «Інститут монокристалів» НАН України

karinka235@ukr.net

3-Спіропіролізидин-2-оксіндоли належать до «лікоподібних» сполук та є синтетично доступними аналогами алкалоїдів зі спіро[піролідин-3,3'-оксіндольним] фрагментом, які володіють широким спектром біологічної активності. 1,3-Диполярне циклоприєднання нестабілізованих азометин-ілідів до активованого подвійного зв'язку є найефективнішим методом отримання спірооксіндольного циклу [1]. Значний інтерес має циклоприєднання несиметричних диполярофілів до 2-оксіндолазометин-ілідів, оскільки в даному випадку окрім стереохімічних аспектів формування піролізидинового циклу виникає питання щодо регіонаправленості його утворення [2,3].

Трикомпонентні конденсації ізатинів **1**, ариліденових похідних піровиноградної кислоти **2** та проліну **3** завершуються утворенням суміші спіропродуктів **4** та **5** з переважним вмістом перших. В індивідуальному вигляді вдалося виділити основні ізомери **4**, наявність циклоаддуктів **5** встановлено за допомогою ЯМР ^{1}H спектра некристалізованого зразка.



Для з'ясування взаємного розташування арильного та кетокарбоксильного замісників і протонів у піролізідиновому циклі проведено комплексний аналіз ЯМР (NOESY, COSY, HSQC, HMBC) для сполуки **4b**.

[1] T.L. Pavlovska, R.G. Redkin, V.V. Lipson, D.V. Atamanuk, *Mol Divers* **20**, 299 (2016).
[2] T.L. Pavlovskaya, V.V. Lipson, F.G. Yaremenko, V.I. Musatov, *Russ J Org Chem* **49**, 1712 (2013) (*Russian Original* **49**, 1728).
[3] T.L. Pavlovskaya, F.G. Yaremenko, V.V. Lipson, S.V. Shishkina, O.V. Shishkin, V.I. Musatov, A.S. Karpenko, Beilstein J Org Chem **10**, 117(2014).

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ ПОХІДНИХ СПОЛУК ХІНОЛІНІВ

Лагрон А. В., Бражко О. О., Сільванович О. О., Завгородній М. П.

Запорізький національний університет

alicelagron@gmail.com

В останні десятиріччя ведуться активні дослідження окиснювального стресу у клітинах і його патологічної дії на організм. Активні форми кисню (АФК) накопичуючись у клітинах порушують їх нормальний метаболізм і провокують окиснені порушення макромолекул. Найбільш ефективним засобом нейтралізації АФК у клітині являється використання антиоксидантів. Великий інтерес викликають речовини антиоксидантної природи такі як похідні хіноліну. Дані сполуки, включаючись у багаточисленні обмінні реакції, можуть визвати як пряму, так і опосередковану антиоксидантну дію. Механізм дії даних сполук різний однак доведено їх позитивний вплив на зменшення окислювального стресу у клітинах.

Дослідження механізму уповільнення вільнорадикальних (ВР) процесів, що пов'язані з токсичною дією кисню в живому організмі за допомогою фізіологічно активних речовин (ФАР), які містять антиоксидантні властивості - є актуальною проблемою хімічної регуляції біологічних процесів.

Пошук речовин з антиоксидантною активністю (АОА) передбачає обов'язкове вивчення їх на різних експериментальних моделях ініціювання вільнорадикального окиснення (ВРО). Це пов'язано з тим, що активація ВРО є провідною ланкою патогенезу багатьох захворювань, які різняться між собою за механізмом ініціювання ВР реакцій.

Для досліджень АОА потенційних лікарських засобів, особливо на початкових етапах фармакологічного скринінгу, абсолютно необхідним є використання методів первинної оцінки антиоксидантних антирадикальних властивостей у дослідах in vitro. При цьому фармакологічні вивчення АОА нових речовин доцільно проводити на кількох моделях ініціювання ВР реакцій, які відображають різні етапи складного ланцюгового процесу активації ВРО.

За допомогою комп'ютерної програми QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) було спрогнозовано спектри біологічної активності синтезованих сполук. Для оцінки in vitro АОА речовин, що досліджувалися, застосовували комплекс методів. Скринінгові експерименти проводили методом вивчення впливу ФАР на швидкість реакції авто окислення адреналіну в адренохром, який грунтується на їхньому інгібуванні утворення супероксиданіону (O_2^{-}).

Антиоксидантну та антирадикальну активність досліджуваних сполук оцінювали також за новим розробленим в ІБОНХ експрес-методом з використанням імпульсивної вольтамперометрії для генерування гідроксильних радикалів та інших інструментів відновлення кисню у водному середовищі на електродах із міді, що може слугувати моделлю елементарних стадій окисно-відновних реакцій за участю кисню в біосистемах. Принципово новий підхід до використання електрохімічних реакцій кисню у вивченні АОА ФАР базується на цьому методі [1].

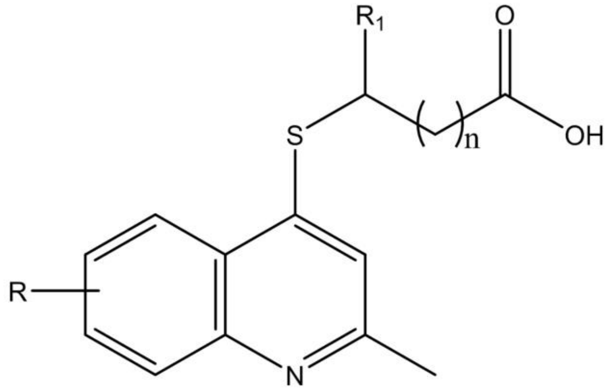
При поляризації мідного катоду в імпульсному 126 режимі на dI/dE − E вольтамперній кривій (рис. 5.6, 5.7) вдається виділити хвилі АФК − самого молекулярного кисню (хвиля II) при E= −0,6 В, перекису водню (хвиля III) при E = −1,1В та гідроксильних радикалів (хвиля I) при E = −0,2 В, що утворюються в процесі одноелектроного відновлення перекису [2].

I хвиля $^{\bullet}OH + e^- \rightarrow OH^-$

II хвиля $O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$

III хвиля $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$

$H_2O_2 + e^- \rightarrow H_2O_2^- \rightarrow {}^-OH + {}^{\bullet}OH$



R_1=H, COOH; n=0,1

Рис. 1. Похідні 2-метил(хінолін-4-ілтіо) карбонових кислот 1-3

Табл. 1. АОА, АРА та антиокиснювальна активність досліджуваних сполук

Шифр сполуки	Сумарна АОА (С= 0,4 мМ)	АРА (С= 0,4 мМ)	Антиокиснювальна активність (С= 0,4 мМ)
1	1,6	1,0	2,81
2	1,9	1,22	1,61
3	2,67	1,3	3,4

Висновок: проведені дослідження показали, що найбільшу антиоксидантну активність проявляють сполуки 2-метил(хінолін-4-ілтіо) карбонових кислот, що наведені вище. Встановлено, що в процесі ВР окиснення вони набувають властивостей «пасток» , перехоплюють гідроксил-радикал, знижують рівень пероксидів.

[1] Дослідження антиоксидантної активності тіопохідних хіноліну//. Громова В.П. Омельянчик Л.О. Бражко О.А. Завгородній М.П. Шаповал Г.С Тарасюк О.П: Укр.біохім.журнал, 2005, т. 77, №3 .

[2] Бражко О.О. Біологічна активність похідних 2-метил(феніл)заміщених (хінолін-4-ілтіо)карбонових кислот : дис. … канд. біол. наук : 02.00.10 Запоріжжя, 2016. 242 с.

СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ ПОХІДНИХ 1,3-БЕНЗОКСАТІОЛ-2-ОНУ

Лисенко О. М.[1]*, Коновалова С. О.*[2]*, Авдєєнко А. П.*[2]

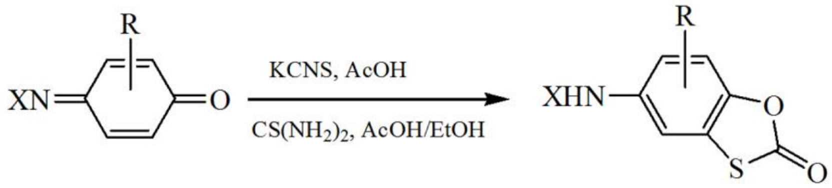
[1] Донецький національний медичний університет
[2] Донбаська державна машинобудівна академія

chimist@dgma.donetsk.ua

Гетероциклічні сполуки проявляють високу біологічну активність [1, 2], але їх синтез потребує використання дорогих реактивів та устаткування, високих тисків та температур, що спонукає синтетиків до подальшої оптимізації методів їх синтезу.

Метою даної роботи є пошук доступних методів синтезу гетероциклічних похідних на основі *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, а також прогнозування біологічної активності синтезованих сполук.

У даному дослідженні вивчено реакції хінонмоноімінів (I) з: 1) калій тіоціанатом (1:2) у середовищі концентрованої оцтової кислоти за кімнатної температури; 2) тіосечовиною у концентрованій оцтовій кислоті при співвідношенні 1:13,5, помірному нагріванні та у присутності каталітичної кількості хлоридної кислоти; 3) тіосечовиною у середовищі етанолу при співвідношенні реагентів 1:6,5 та 2:1 за кімнатної температури та у присутності каталітичної кількості хлоридної кислоти. В усіх випадках в результаті проведення реакцій ми отримали похідні 1,3-бензоксатіол-2-ону (схема 1).



X = NH_2CO, *n*-$ClC_6H_4N{=}C(Me)$, *n*-$MeC_6H_4N{=}C(Me)$; R = H, Me.

Схема 1

Експеримент показав, що найбільш ефективним методом синтезу 1,3-бензоксатіол-2-онів на основі *N*-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів (I) є реакція хінонмоноімінів (I) з надлишком тіосечовини в етанолі та оцтовій кислоті – отримано більш чисті продукти з високими виходами.

На підставі даних у роботі [3] можна було припустити, що окрім похідних 1,3-бензоксатіол-2-ону при взаємодії хінонмоноімінів (I) з калій тіоціанатом можуть бути отримані бензоксазол-2-тіони (III), а в результаті реакції з тіосечовиною – 2-амінобензотіазоли (IV), утворенню яких сприяє проведення реакції в етанолі (схема 2). Але нам не вдалось отримати ці сполуки. Даний факт можна пояснити на основі квантово-хімічних розрахунків.

За результатами розрахунків енергія перехідного стану **A**, що відповідає приєднанню до хіноніміну тіоціанат-іона атомом Нітрогену, вища за енергію перехідного стану **C**, що відповідає приєднанню до хіноніміну тіоціанат-іона атомом Сульфуру. Тому для хінонмоноімінів (I) приєднання тіоціанат-іона атомом Сульфуру є більш вигідним, що узгоджується з результатами експерименту – виділено лише похідні 1,3-бензоксатіол-2-ону (II), а похідні бензоксазол-2-тіону (III) зафіксувати та виділити не вдалося (схема 2).

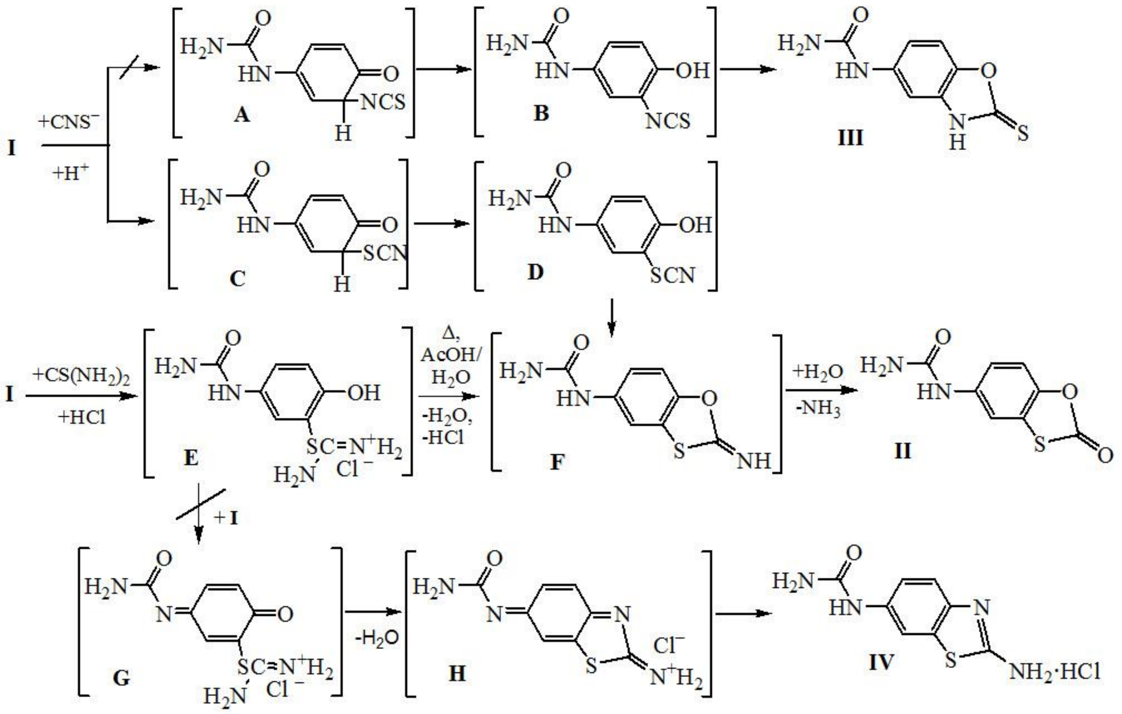


Схема 2

При утворенні сполук (IV) важливе значення мають окисно-відновні процеси, що перебігають під час реакції (схема 2). Тому відсутність похідних 2-амінобензотіазолу (IV) серед продуктів реакції хінонімінів (I) з тіосечовиною можна пояснити високим окисно-відновним потенціалом вихідних хінонімінів.

За допомогою програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [4] виконані розрахунки можливої біологічної активності (P_a) синтезованих сполук (II), які показали високу ймовірну активність у лікуванні нейродегенеративних захворювань (94–96%), кератолітичну активність (94–96%) та можливість застосування як інгібітора фосфатази білків (69–80%).

[1] Kapileshwar S. 2-(2-Arylphenyl)benzoxazole As a Novel Anti-Inflammatory Scaffold: Synthesis and Biological Evaluation / S. Kapileshwar, S. K. Garg, Raj Kumar [et al.] // ACS Medicinal chemistry letters. – 2014. – Vol. 5. – P. 512–516.
[2] Chazin E. de L. Synthesis and Biological Evaluation of Novel 6-Hydroxy-benzo[d][1,3]oxathiol-2-one Shiff Bases as Potential Anticancer Agents / E. de L. Chazin, P. de S. Sanches, E. B. Lindgren [et al.] // Molecules. – 2015. – Vol. 20. – P. 1968–1983.
[3] Роданирование N-арил-, N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]производных 1,4-бензохинонмоноимина / С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, О. П. Леденёва [и др.] // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, Вып. 5. – С. 650–660.
[4] Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource / D. A. Filimonov, A. A. Lagunin, T. A. Gloriozova [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2014. – Vol. 50. – № 3. – P. 444–457.

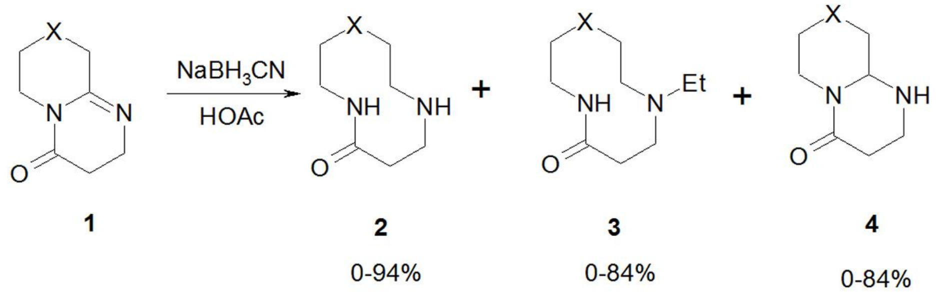
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ СРЕДНИХ- И МАКРОЦИКЛОВ

Лысенко В. А.[1], *Швиденко К. В.*[1], *Швиденко Т. И.*[1],
Назаренко К. Г.[1], *Толмачев А. А.*[2], *Костюк А. Н.*[1]

[1] Институт органической химии НАН Украины, Киев
[2] Национальный университет им. Т.Шевченка, Киев

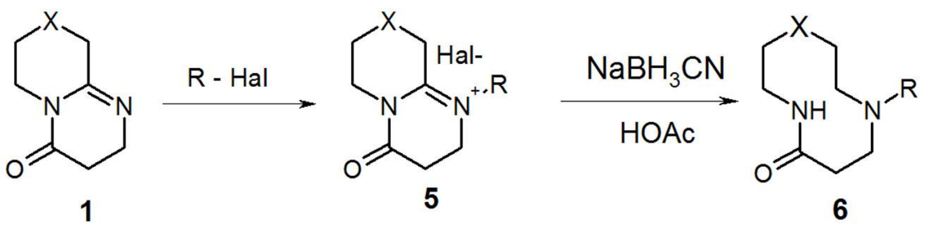
viacheslavlysenko@ukr.net

Производные средних- и макроциклов, содержащих один и более гетероатом, являются перспективными, но труднодоступными веществами, которые могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов. Одним из методов синтеза этих соединений является реакция восстановительного расщепления бициклических систем, содержащих общий амидиновый фрагмент [1]. Нами найдено, что действие восстанавливающих реагентов на полиметилендигидропиримидоны **1,** которые были получены путем взаимодействии эстера β-аланина с соответствующими лактимными эфирами, приводит к образованию смеси продуктов в определенных соотношениях в зависимости от размера насыщенного цикла и условий проведения реакции.



X= bond, CH_2, $(CH_2)_2$, O

Можно было предположить, что кватернизация модельных полиметилендигидропиримидонов **1** и введение их в реакцию восстановительного расщепления предотвратит образование побочных продуктов **3** и **4**. Оказалось, что действие восстанавливающих реагентов на **5** приводит к продуктам расщепления **6**, а сама реакция происходит легче, чем при использовании соответствующих оснований **1**.



X= bond, CH_2, $(CH_2)_2$, O
R= Me, Et, Bn

[1] H. H. Wasserman, R. P. Robinson, Tetrahedron Lett. 1983, Vo1.24, No.34, 3669-3672.

СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ 5-(БРОМОМЕТИЛ)-2-ІЛІДЕН -2,3-ДИГІДРО-1,3-ТІАЗОЛІВ

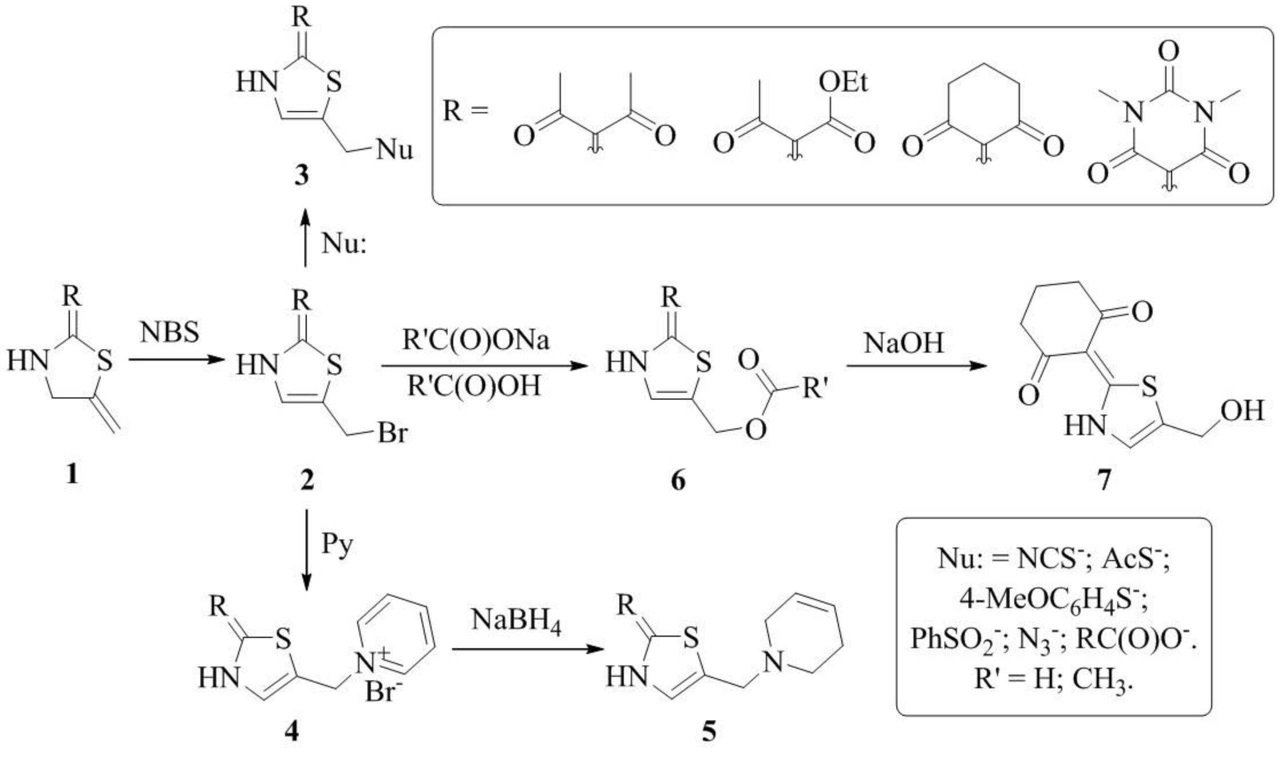
Літвінчук М. Б.[1], Бентя А. В.[2], Сливка Н. Ю.[1], Вовк М. В.[2]

[1] Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
[2] Інститут органічної хімії НАН України

mariia.litvinchuk@gmail.com

Похідні 2-іліден-2,3-дигідро-1,3-тіазолів є перспективними попередниками для синтезу нових біоактивних сполук. Нами розроблено зручний спосіб одержання 5-бромометил-2-іліден-2,3-дигідро-1,3-тіазолів, які є ефективними алкілюючими агентами та зручними субстратами для подальшої функціоналізації тіазольного циклу різноманітними *S*-, *N*- та *O*-нуклеофілами. Оптимальними умовами синтезу цільових бромідів є використання 2-іліден-5-метилен-1,3-тіазолідинів **1** та NBS як галогенуючого агенту. Враховуючи високу реакційну здатність і нестабільність бромідів **2** продукти нуклеофільного заміщення були одержані за однореакторною методикою без виділення 5-бромометилпохідних **2** в індивідуальному стані.

При дії на броміди **2** *S*- та *N*-нуклеофілів отримані відповідні похідні **3**. В свою чергу, взаємодія еквівалентної кількості піридину із сполуками **2** приводить до піридинієвих солей **4**, які при дії боргідриду натрію відновлюються до перспективних для подальшої функціоналізації тіазолів **5**. Результатом взаємодії 5-бромометилпохідних **2** з форміатом та ацетатом натрію в середовищі мурашиної та оцтової кислот є відповідні естери **6**. Їх лужний гідроліз виявився ефективним для отримання відповідних спиртів **7** – перспективних темплатів для одержання біоактивних сполук.



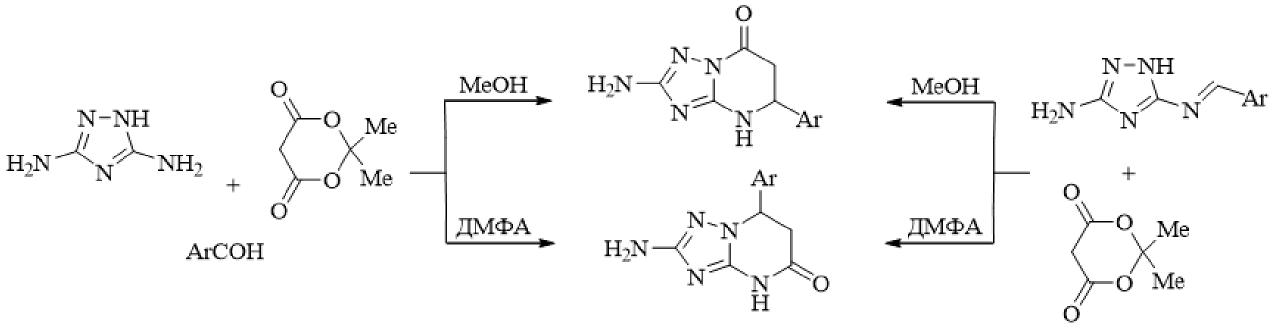
КИСЛОТА МЕЛЬДРУМА В РЕАКЦІЯХ З ПОХІДНИМИ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ ТА 2,6-ДІАМІНОПІРИДИН-4-ОЛАМИ

Марченко К. І., Замігайло Л. Л., Колос Н. М.

Харківский національний університет ім. В.Н.Каразіна

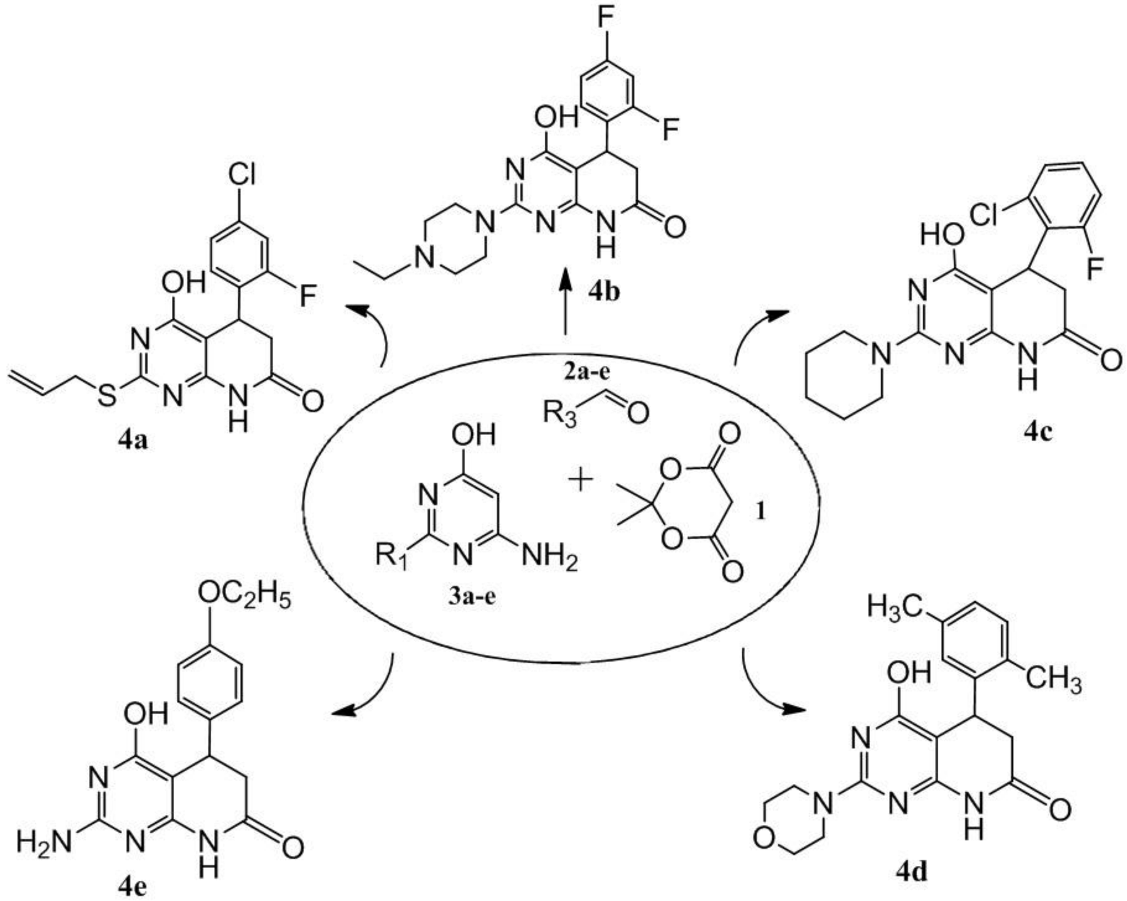
katrin_marchenko@yahoo.com

Мета роботи полягала у вивченні продуктів трикомпонентних конденсацій за участю кислоти Мельдрума, похідних 6-амінопіримідину та заміщених бензальдегідів. Раніше одним із нас була вивчена взаємодія аміноазолів (5-аміно-3-R-1H-1,2,4-триазоли, 3-метил-5-аміно-1H-піразол, 1-феніл-3-метил-5-амінопіразол) з ароматичними альдегідами та кислотою Мельдрума і було показано, що реакція супроводжується деструкцією 1,3-діоксан-4,6-діонового циклу з утворенням азолопіримідинових систем [1]. Було встановлено, що у випадку 3,5-діаміно-1,2,4-триазолу в умовах кінетичного контролю реакції (розчинники – MeOH, EtOAc-Py) утворюються 7-оксопохідні, тоді як в ДМФА (термодинамічний контроль) – 5-оксопохідні триазолопіримідину [2].



Нами показано, що нагрівання ароматичних альдегідів, кислоти Мельдрума і 2-заміщених 4-гідрокси-6-амінопіримідинів в 2-метоксиетанолі також супроводжується елімінуванням молекули ацетону і вуглекислого газу з утворенням піридопіримідинів **4a-e**.

Хімізм реакції полягає у взаємодії ароматичного альдегіду та кислоти Мельдрума, що веде до продукту конденсації Кньовенагеля. Подальша взаємодія α, β- ненасиченої сполуки з найбільш нуклеофільним центром амінів – атомом C_5, і наступна циклоконденсація дозволяє виділити продукти **4a-e**. Їх структура і склад доведені з використанням спектрів ЯМР ^{1}H і елементного аналізу.



2a-e: **a** R_3 = 2-F-4-ClC_6H_3, **b** R_3 = 2,4-$(F)_2C_6H_3$,**c** R_3 = 2-F-6-ClC_6H_3,**d** R_3 = 2,5-$(Me)_2C_6H_3$,**e** R_3 = 4-EtOC_6H_4;
3a-e: **a** R_1 = C_3H_5S, **b** R_1 = $EtN(C_2H_4)_2N$, **c** R_1 = $C_5H_{10}N$, **d** R_1 = $O(C_2H_4)_2N$, **e** R_1 = H_2N

[1] Чебанов В. А. Многокомпонентные реакции гетероциклизации с управляемой селективностью / В. А. Чебанов, С. М. Десенко // Химия гетероцикл. соед. – 2012. – № 4. – С. 607–625.
[2] Липсон В. В. Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума / В. В. Липсон, М. Г. Широбокова, В. В. Бородина // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 95–99.

СИНТЕЗ 4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

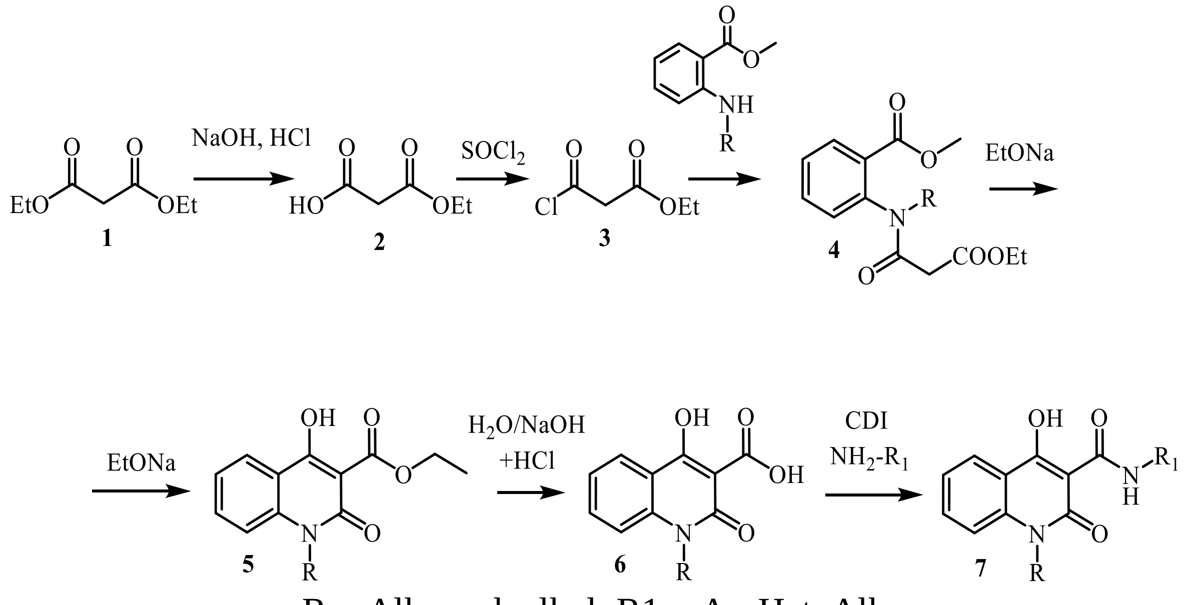
Марченко М. В., Никишин А. А., Коваленко С. Н.
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
marchenko.mv8@gmail.com

Производные 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолонов являются перспективными в разработке новых лекарственных средств. Химия хинолонов вызывает особый интерес в связи с высокой биологической активностью данного класса веществ. Благодаря наличию химически активных центров можно существенно расширить спектр биологической активности этих соединений: антималярийная, противоспалительная, анальгезирующая, жаропонижающая, антимикробная и противогрибковая активности [1,2].

Нами были получены базовые структуры, которые являются билдинг-блоками для получения новых биологически активных веществ и разработки лекарственных средств на их основе.

Синтез основан на *N*-замещенных эфирах антраниловой кислоты **4**, которые благодаря наличию метиленактивной компоненты в основной среде способны внутримлекулярно циклизоваться с образованием соответствующих хинолонов **5**. Полученные хинолоны **6** обладают несколькими активными центрами, что способствует дальнейшей модификации. Так, например, из хинолоновых кислот **6** при активации последних карбонилдиимидазолом через соответствующие имидазолиды *in situ* можно получить амиды **7**.

Строение полученных веществ было подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и хромато-масс-спектрометрии.



R = Alk, cycloalkyl; R1 = Ar, Het, Alk

[1] Synthesis and antibacterial activity of new 4-alkoxy, 4-aminoalkyl and 4-alkylthioquinoline derivatives / M. Kayirere, A. Mahamoud, J. Chevalier et al. // Eur. J. Med. Chem. – 1998. – Vol. 33, № 1. – P. 55–63.
[2] Antifungal properties of new series of quinoline derivatives / R. Musiol, J. Jampilek, V. Buchta et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14, № 10. – P. 3592–3598.

РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ 3-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АРИЛНИТРИЛОКСИДАМИ И АРИЛАЗИДАМИ

Назаренко Н. В., Колос Н. Н.

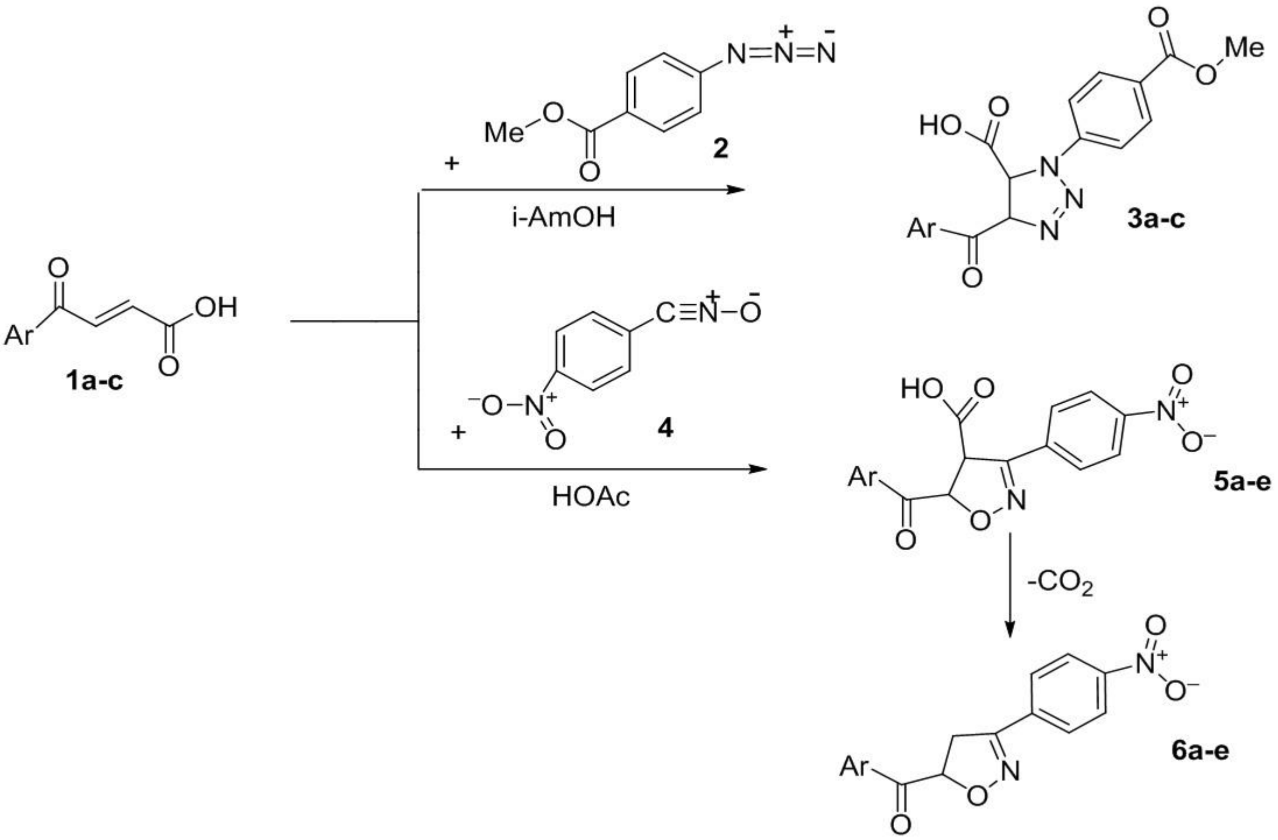
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

nikolajnazarenko1988@gmail.com

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения являются хорошо известным способом формирования пятичленных гетероциклических систем. Типичными диполярофилами в таких реакциях могут выступать и 3-ароилакриловые кислоты, содержащие активированную двойную связь. Вместе с тем литературные данные о реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения в ряду 3-ароилакриловых кислот весьма ограничены.

Целью данной работы стало исследование продуктов реакции кислот **1a-c** с арилазидом **2** и нитрилоксидом **4**. Указанные 1,3-диполи были выбраны ввиду их синтетической доступности, их получение описано в литературе.

Было обнаружено, что реакция между арилазидом **2** и кислотами **1a-c** протекает достаточно трудно, оптимальным оказалось многочасовое кипячение исходных веществ в изоамиловом спирте, при этом выходы целевых соединений не превышали 20%.



1,3,5,6: a Ar=C_6H_5; b Ar=4-Me-C_6H_4; c Ar=3,4-$(Me)_2$-C_6H_3; d R=2,4-$(Me)_2$-C_6H_3; e R=4-EtO-C_6H_4.

Арилнитрилоксид **4**, напротив, легко реагировал с 3-ароилакриловыми кислотами при нагревании в HOAc в течение 5-10 мин. Образующиеся карбоновые кислоты **5a-e** при дальнейшем кипячении декарбоксилируются, превращаясь в продукты **6a-e.** Последние оказались весьма устойчивыми: они не реагируют с бромом при нагревании и не изменяются при непродолжительном кипячении с избытком 30% пергидроля в HOAc.

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и рентгеноструктурного анализа.

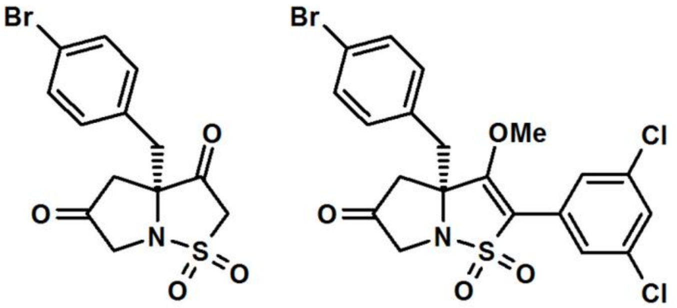
ФУНКІОНАЛІЗАЦІЯ 3*a*-МЕТИЛГЕКСАГІДРО-1*H*-1λ^6-ПІРОЛО[1,2-*b*]-ІЗОТІАЗОЛ-1,1-ДІОНІВ

Омельян Т. В., *Добриднєв О. В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

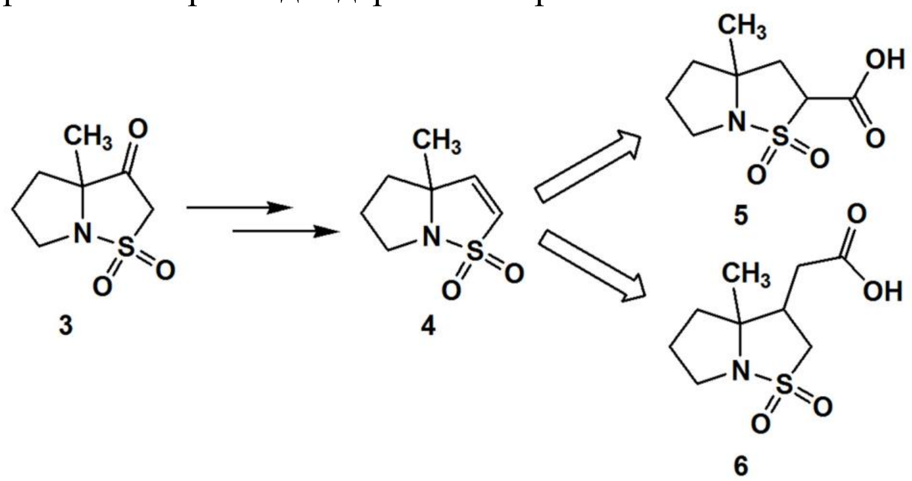
devaytis.of.dead@gmail.com

Циклічні сульфаміди, хоча і не зустрічаються в природі, входять до складу багатьох біологічно активних сполук. Сульфаміди, як правило, стабільні в фізіологічних умовах і тому застосовуються в медичній хімії в якості вихідних та цільових сполук. Так, заміщені 3*a*,4,5,6-тетрагідропіроло[1,2-b]-ізотіазол-1,1-діони **1** та **2** використовувались для лікування запалень та аутоімунних захворювань були запатентовані Novartis Pharma GmbH. [1]



1 **2**

Ми розробили методи синтезу нових тетрагідро-1*H*-1λ^6-піроло[1,2-*b*]ізотіазол-1,1,3(2*H*)-трионів та в рамках подальших досліджень зосередили увагу на функціоналізації сультамного фрагмента. В якості модельної вихідної сполуки та основного синтону було обрано піроло[1,2-*b*]ізотіазол-1,1-діон **4.** Наявність активованого подвій-ного зв’язку відкриває широкі можливості для взаємодії як з нуклеофілами, так і з електрофілами (карбо- та гетероатомними). Значний синтетичний потенціал вінільного сульфаміду **4** продемонстровано на прикладі одержання карбонових кислот **5** та **6**.



[1] Baumann, K. (Novartis Pharma GmbH), **2007**, WO2007039616

СИНТЕЗ НОВИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ α-АМІНОАМІДИНІВ

Оніпко О. В.[1,2], *Гладков Є. С.*[1,2], *Чебанов В. А.*[1,2]

[1] Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
[2] ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків

onipko_o@outlook.com

Амідини широко використовуються в органічному синтезі як реагенти для отримання різноманітних гетероциклічних сполук, таких як триазоли, триазини, піримідини, імідазоли та ін. Включення аміногрупи до згаданих гетероциклічних систем може суттєво збільшити спектр їхнього використання в якості біологічно активних речовин та значно розширити їхні синтетичні можливості. Тим не менш введення аміногрупи до готової гетероциклічної системи далеко не завжди є зручним і виправданим способом одержання відповідних речовин. В даній роботі запропонований шлях синтезу амінопохідних імідазолів та піримідинів із відповідних α-аміноамідинів.

Синтез α-аміноамідинів було здійснено з використанням лінійної стратегії, як найбільш надійної та однозначної. Захищені α-амінонітрили було перетворено у відповідні α-аміноамідоксими. Останні піддавалися реакції ацилювання з наступним відновленням до α-аміноамідинів, які в подальшому було введено в реакції гетероциклізації (рис 1).

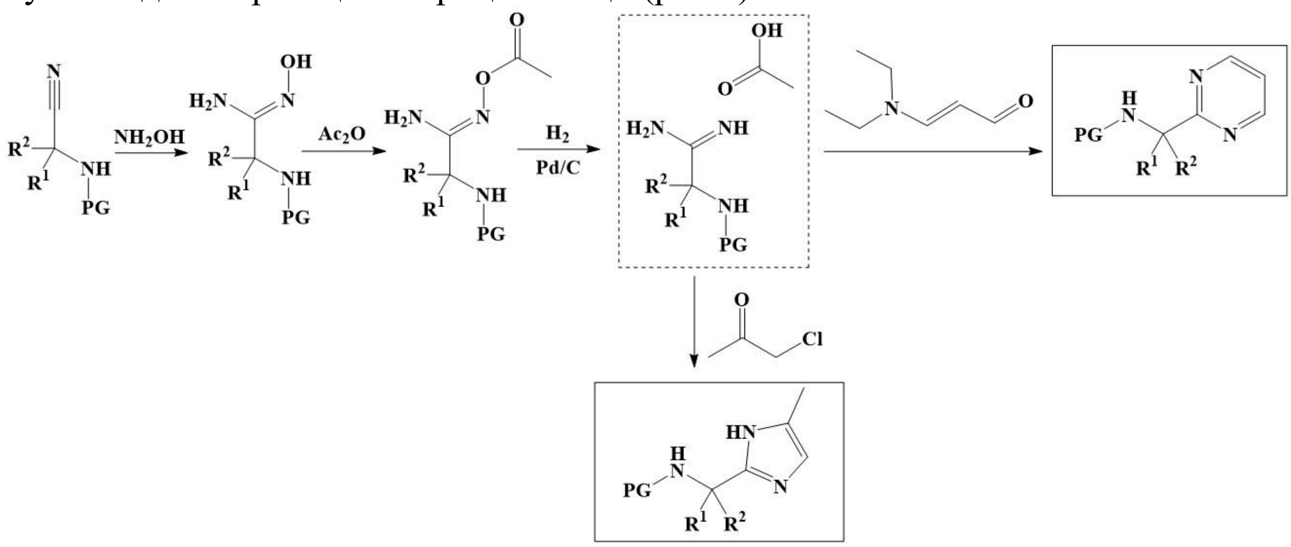


Рис. 1. Загальна схема отримання α-аміноамідинів та відповідних гетероциклічних похідних

Структури цільових речовин підтверджено за допомогою методів ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії.

ЦИКЛОАЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ β КЕТОСУЛЬФАМИДОВ И β-КЕТОСУЛЬФОНОВ

Подворотняя А. В., Колосов М. А., Швец Е. Г.

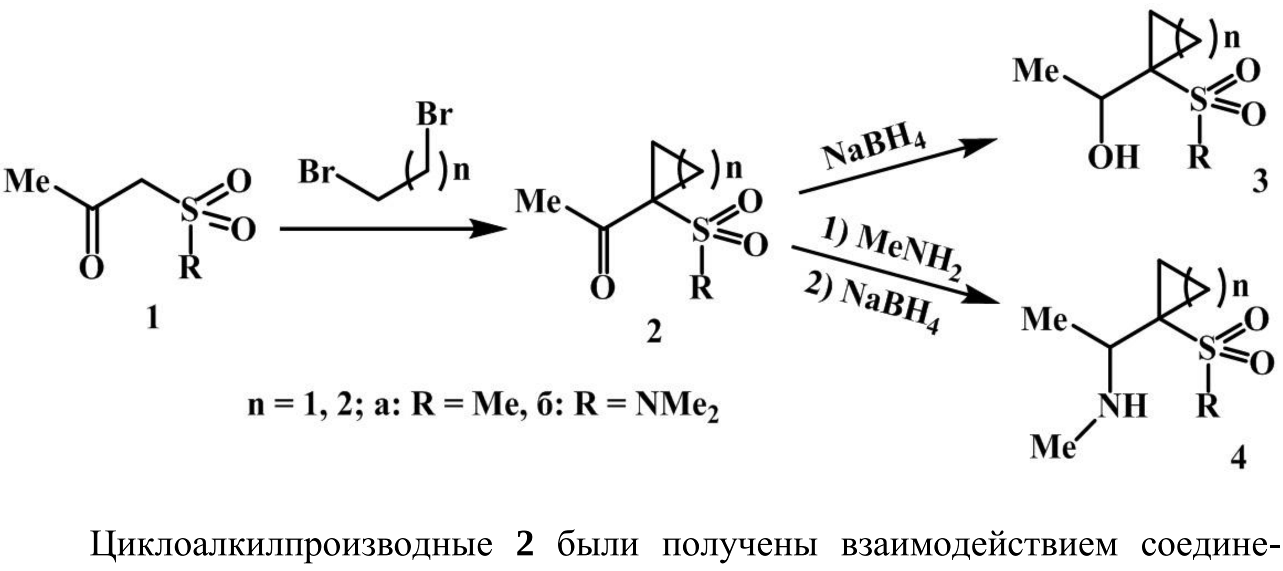
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

anastasiya.podvorotnyaya@gmail.com

На настоящий момент потребность в низкомолекулярных биологически активних производных, содержащих конформационно жесткие фрагменты, фармакофорные и функциональные группы и весьма велика.

Основной целью данной работы является синтез циклопропил- и циклобутилпроизводных β-кетосульфамидов и β кетосульфонов, т.к. подобные билдинг-блоки в дальнейшем могут быть использованы в качестве полупродуктов для получения биологически активных веществ. Молекулы целевых соединений привлекательны благодаря наличию в своём составе сульфоновой или сульфамидной группы, циклоалкильного фрагмента и определенной функциональной группы, а также весьма низкой молекулярной массе.

Кетонсульфон **1а** мы получили при взаимодействии хлорацетона с $MeSO_2Na$ [1]. Синтез соединения **1б** был осуществлен двумя разными способами: а) окислением β-гидроксисульфамида, полученного, в свою очередь, при взаимодействии литированного N,N-диметилметансульфамида с соответствующим альдегидом [2]; б) с помощью реакции N,N-диметилметан-сульфамида с этилацетатом в условиях конденсации Кляйзена [3].



Циклоалкилпроизводные **2** были получены взаимодействием соединений **1** с 1,2-дибромэтаном или 1,3-дибромпропаном в присутствии основания.

Было установлено, что соединения **2** схожи по химическим свойствам алифатическими кетонами. Так, при действии $NaBH_4$ CO-группа восстанавливается до спиртовой (соединения **3**), а при последовательном взаимодействии с метиламином и $NaBH_4$ даёт вторичные амины **4**.

[1] E. Diez-Barra, A. de la Hoz A., Moreno Pr., Sanchez-Verdъ // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1991. – N 4. – P. 2593–2596.
[2] М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2015. – Вып. 51, № 7. – С. 691–694.
[3] Швец Е. Г., Колосов М. А., Подворотняя А. В., Орлов В. Д. // Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія".– 2016. – Вип. 27, N 50. – С. 56–59.

СТРУКТУРНО-ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ, ЩО МІСТИТЬ ГІДРОФОБНІ ПІРЕНОВІ МІТКИ

Славгородська М. В., Кириченко О. В.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

maryslavgorodsckaja7@gmail.com

Полімери, здатні до pH-чутливої конформаційної перебудови, є перспективними матеріалами у багатьох галузях хімії та споріднених наук [1], що дозволяє використовувати їх у системах контрольованої доставки ліків, біотехнології, колоїдної стабілізації систем та ін. [2]. Використання флуоресцентних міток, ковалентно пов'язаних з певною ділянкою полімерного ланцюга, дозволяє вивчати вплив pH, температури та іонної сили на структурно-динамічні властивості полімеру [3-4]. Однак, вплив самої флуоресцентної мітки на фізико-хімічні властивості полімеру, що досліджується, у багатьох випадках залишається не з’ясованим [4].

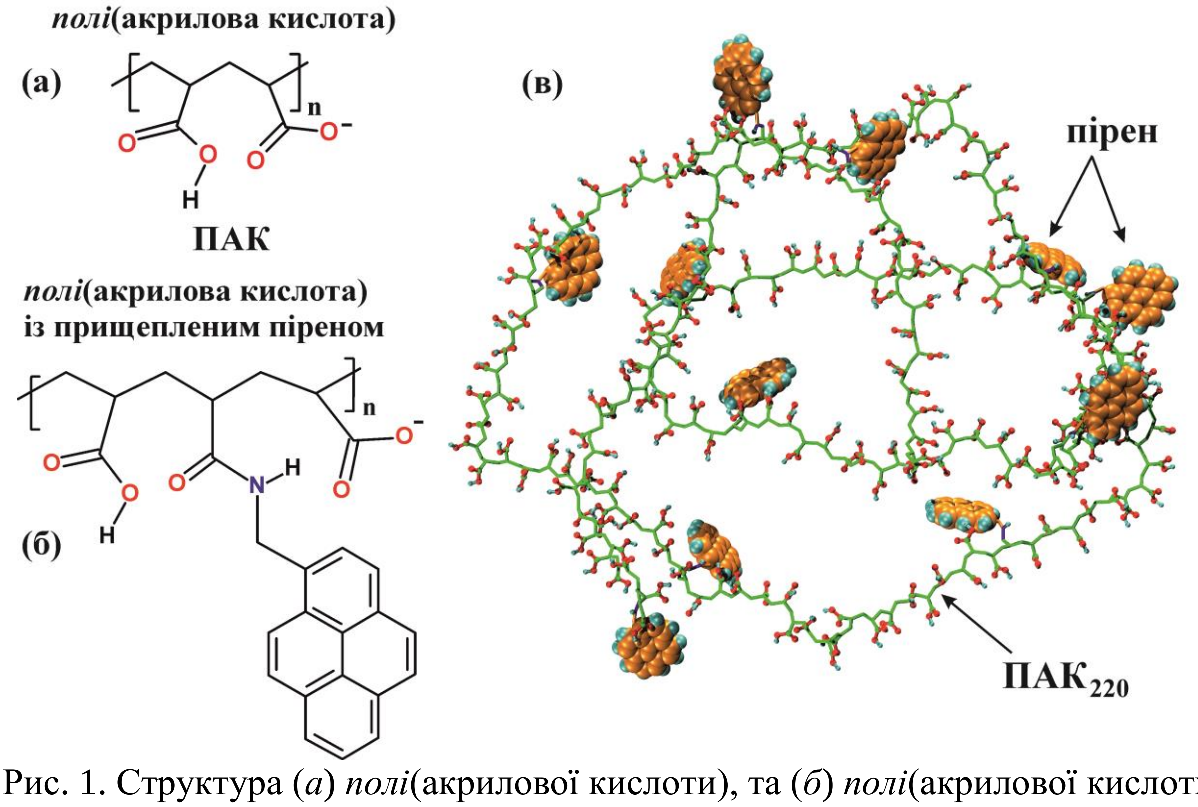


Рис. 1. Структура (*а*) *полі*(акрилової кислоти), та (*б*) *полі*(акрилової кислоти) із прищепленою піреновою міткою. (*в*) Початкова конформація макромолекули ПАК$_{220}$ (α=0), що містить піренові мітки.

У цій роботі, з використанням методу молекулярно-динамічного (МД) моделювання, було досліджено будову макромолекули та динаміку структурних перетворень *полі*(акрилової кислоти) (ПАК), що містить ковалентно зв’язані піренові мітки (рис. 1), у водному розчині при різних pH.

Параметри силового поля для ПАК та піренового фрагменту були адаптовані з силового поля GROMOS G53a6. Конформаційна поведінка $ПАК_{220}$ та $ПАК_{220}$, міченого піреном, була досліджена як функція ступеня дисоціації (α=0.0-1.0). Для моделювання впливу pH на конформацію макромолекули, її ступінь дисоціації (α) задавалась, як співвідношення дисоційованих ($-COO^-$) та нейтральних (-COOH) функціональних груп у полімері, що відповідає α=0.0 для всіх нейтральних та α=1.0 для всіх заряджених карбоксильних груп (рис. 1а-б). Для моделювання розчинника використовувалась SPC модель для води. МД моделювання було виконано в NPT ансамблі з використанням програмного пакету GROMACS, версія 4.6.5.

Встановлено, що наявність декількох гідрофобних піренових міток суттєво впливає на конформаційну поведінку макрололекули $ПАК_{220}$. Показано, що для α=0, що відповідає кислому середовищу з pH<3, гідрофобні піренові мітки, які розташовані вздовж полімерного ланцюга, здатні утворювати димери та тримери, що стабілізовані за рахунок стекінг взаємодії між π-системами піренів. При α = 0.5, спостерігається зміна конформації макромолекули незаміщеної $ПАК_{220}$ та розгортання її полімерного ланцюга за рахунок відштовхуючої електростатичної взаємодії між зарядженими карбоксильними групами. У цих умовах утворення π-π стекінгу між піреновими мітками призводить до згортання конформації міченого полімеру у форму клубка. Тільки при α=1.0, що відповідає лужному середовищу з pH>10, вплив піренової мітки стає незначним.

Таким чином, нами показано, що при використанні флуоресцентних міток для дослідження структурно-динамічних властивостей полімерів, що здатні різко змінювати свою конформацію під впливом pH, необхідно враховувати гідрофобну природу піренової мітки. Краще розуміння впливу мітки на поведінку полімеру сприяє цілеспрямованому керуванню їх властивостями, що видається перспективним з погляду створення «розумних» pH-чутливих наносистем.

[1] Duhamel J. Pyrene Fluorescence to Study Polymeric Systems. Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers. 2005. Woodhead Publishing. P. 214-248.
[2] Dong J., Zhang R., Wu H., Zhan X., Yang H., Zhu S. and Wang G. Polymer nanoparticles for controlled release stimulated by visible light and pH. Macromol. Rapid Commun. 2014. Vol. 35, № 14. P. 1255-1259
[3] Seixas de Melo J., Costa T., Miguel M. d. G., Lindman B. and Schillén K. Time-resolved and steady-state fluorescence studies of hydrophobically modified water-soluble polymers. J. Phys. Chem. B 2003. Vol. 107, № 46. P. 12605-12621.
[4] Costa T., Sérgio Seixas de Melo J., Castro C. S., Gago S., Pillinger M. and Gonçalves I. S. Picosecond dynamics of dimer formation in a pyrene labeled polymer. J. Phys. Chem. B 2010. Vol. 114, № 39. P. 12439-12447.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ ЕТИЛЕН-N,N'-*БІС*(СПІРОІНДОЛ-3,3'-ПІРОЛО[3,4-*С*]ПІРОЛ-2А',5А'-ДИГІДРО-2,2',6'(1*Н*,1'*Н*,5'*Н*)-ТРИОНУ)

Сюмка Є. І., Ситнік К. М., Шемчук Л. А., Черних В. П.

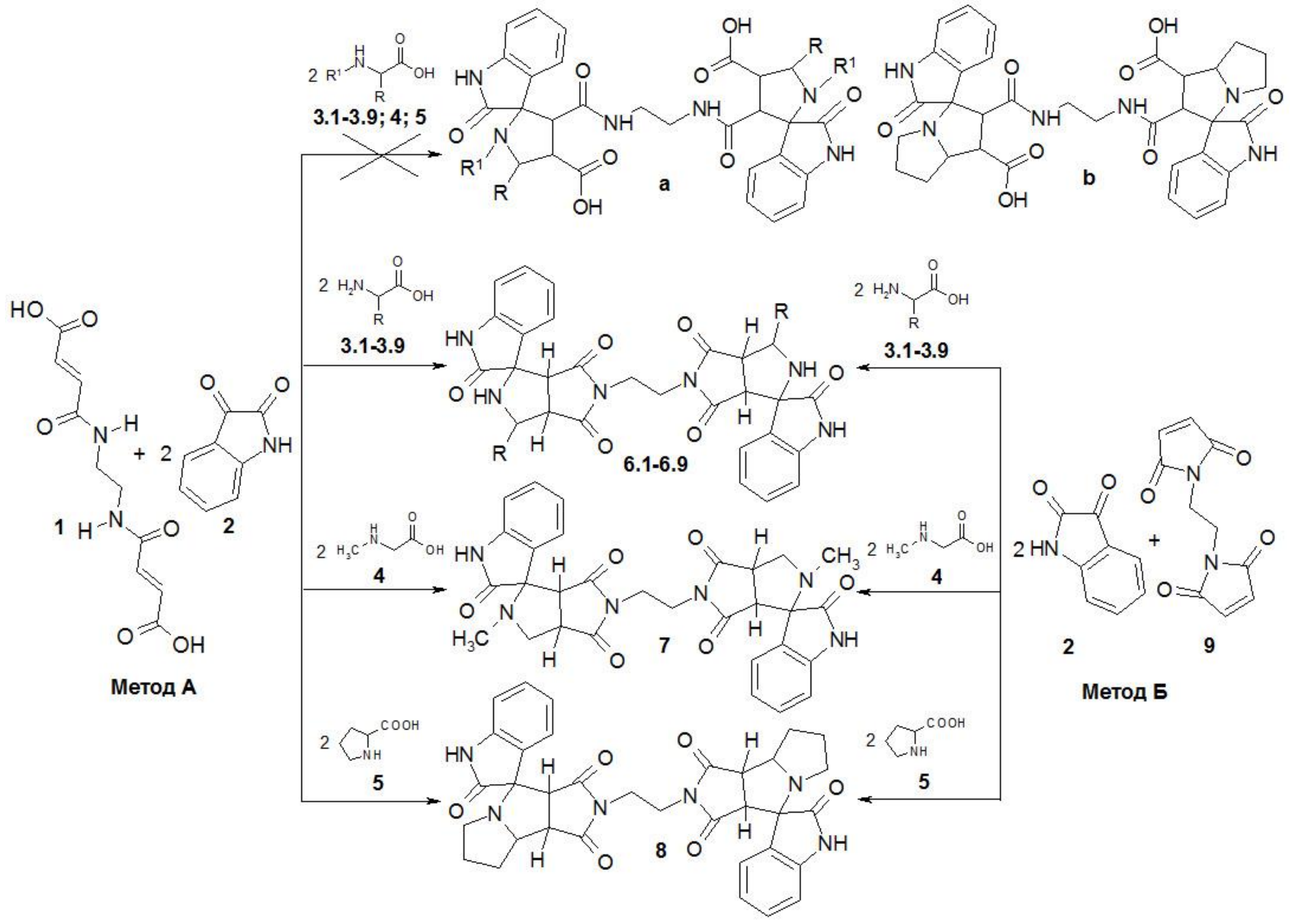
Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна

evge17smk@gmail.com

Спірооксіндоли є привабливою групою органічних сполук, оскільки їх природні та синтетичні похідні характеризуються досить різноманітним спектром біологічних властивостей. Так, ядро спірооксіндолу лежить в основі багатьох природних алкалоїдів, у тому числі і *біс*-похідних, таких як: *гелеганідин С*, *гелеганімін В*, *біплеофіллін*, які завдяки своїй бінарній, неплоскій структурі, серед іншого, проявляють антибактеріальну активність. Жорстко просторово організовані молекули спірогетероциклів потенційно більш комплементарні трьохмірним сайтам зв'язування біомішеней (ферменти, рецептори, іонні канали) і, отже, становлять інтерес для пошуку нових лікарських препаратів. Модифікація каркасу *біс*-спіро-2-оксіндол-3,3'-піролів є перспективним напрямком у створенні нових біологічно активних молекул. За допомогою численних варіантів реакції 1,3-диполярного циклоприєднання азометинілідів можливо синтезувати різноманітні спіропіролооксіндоли.

Продовжуючи дослідження з пошуку нових потенційних антимікробних агентів, ми поставили за мету синтезувати ряд похідних етилен-N,N'-*біс*(спіроіндол-3,3'-піроло[3,4-*с*]пірол-2а',5а'-дигідро-2,2',6'(1*Н*,1'*Н*,5'*Н*)-триону) **6.1-6.9**, **7**, **8** та дослідити їх антибактеріальні властивості. При цьому, нами було вибрано два шляхи синтезу даних похідних. За методом **А** в якості диполярофіла вирішено було використати N,N'-ди(3-карбоксипропеноїл)-1,2-етилендіамін **1**, схожий за своєю хімічною структурою на відомий антибактеріальний лікарський препарат етамбутол (2,2'-[1,2-етандіілдііміно]*біс*[1-бутанол]), а за методом **Б** – етиленбісмалеїнімід **9**. Нами не були отримані похідні N,N'-етан-1,2-діїл-*біс*-спіро-2-оксіндол[3,2']-3'Н,4'Н,5'Н-піроло-4'-карбоксі-3'-карбоксаміду **а**, **б** за методом **А**, як можна було припустити, що свідчило про циклізацію N,N'-ди(3-карбоксипропеноїл)-1,2-етилендіаміну **1** у процесі даної трикомпонентної взаємодії з ізатином **2** та амінокислотами **3.1-3.9**, **4**, **5**. Метод **Б** виявився більш ефективним: сполуки **6.1-6.9**, **7**, **8** одержані з більшими виходами та за менший час проведення реакції.

Будову одержаних сполук **6.1-6.9**, **7**, **8** надійно підтверджено методоми ^{1}Н ЯМР і ІЧ-спектроскопії, елементним аналізом та зустрічним синтезом.



R = H, CH_3, *i*-Pr, *i*-Bu, Ph, Bn, 4-OH-C_6H_4-CH_2-, CH_2OH, -CH_2(3-індоліл); R^1 = H, CH_3

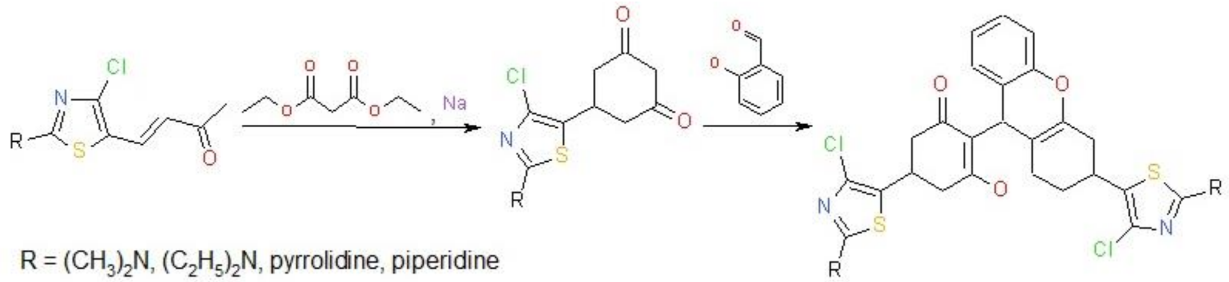
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНОВ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛЬНЫХ БУТЕНОНОВ

Тарасенко Д. О., Коломойцев А. О., Педан П. И., Котляр В. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Известно, что 1,3-циклогександионы представляют большой интерес в качестве прекурсоров для различных биологически активных препаратов [1].

Мы в нашей работе остановились на реакциях получения бутенонов и циклогександионов с наибольшими выходами.



R = $(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, pyrrolidine, piperidine

Ранее был известен синтетический подход к получению бутенонов путем конденсации соответствующих альдегидов с ацетоном, инициируемой щелочью. Однако использование данного подхода в случае с производными тиазола приводило к образованию смеси продуктов, а также к относительно низким выходам. Нами же был отработан метод с использованием реактива Хорнера, что привело к образованию целевых продуктов с количественным выходом.

Далее непредельные кетоны вводились в конденсацию с диэтилмалонатом в присутствии металлического натрия с получением полупродуктов, которые в свою очередь в присутствии щелочи *in situ* вступали в реакцию внутримолекулярной циклоконденсации с образованием 1,3-циклогександионов. Тем же путем были получены спироциклические аналоги на основе циклоалканонов.

Особого внимания заслуживает явление кето-енольной таутомерии, которое характерно для соединений данного строения. Наличие гидроксильных групп открывает широкие возможности для комплексообразования с атомами переходных металлов. Стоит отметить, что для спироциклических аналогов характерно существование именно енольной формы.

Нами предложено последующее взаимодействие 1,3-циклогександионов на основе тиазольных бутенонов с салициловым альдегидом с получением полициклических структур ксантенового строения. Как известно, представители ряда соединений, содержащие бензопирановый фрагмент, являются эффективными инсектицидами и фунгицидами. Структура всех полученных соединений установлена с помощью комплекса спектральных методов.

[1] Keith G. Watson. Cyclohexane-1,3-dione Oxime Ether Grass-Specific Herbicides and the Discovery of Butroxydim / Watson K.G. // Australian Journal of Chemistry.– 2011.–N. 64.– P. 367-372.

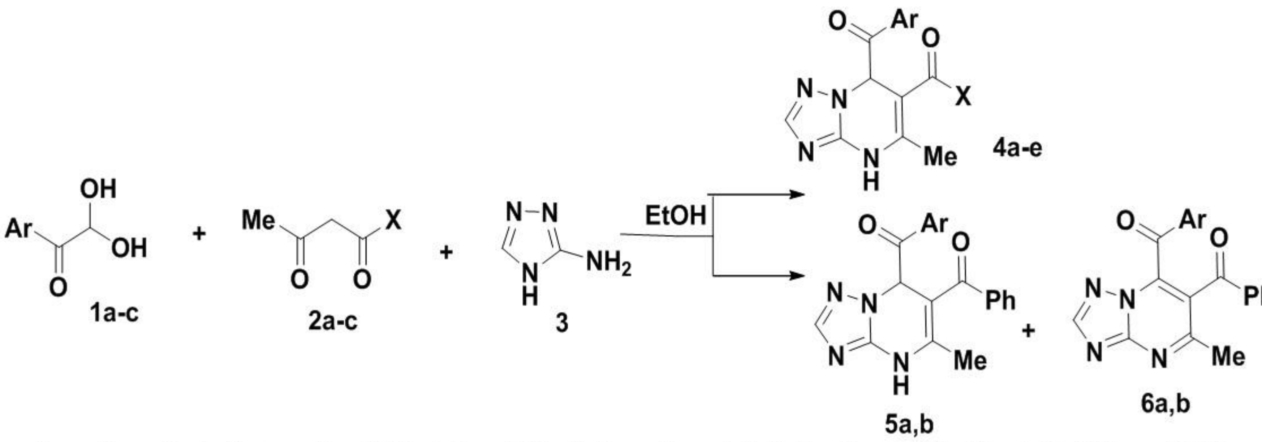
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АМІНОТРИАЗОЛУ З АРИЛГЛІОКСАЛЯМИ ТА β-ДИКАРБОНІЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ

Ходирєва В. О., *Колос Н. М.*

Харківский національний університет імені В.Н.Каразіна,

kolos_n@ukr.net

Гетероциклічні сполуки в наші дні знаходять широке застосування в різних галузях науки, техніки, медицини. Одним з найбільш важливих напрямків органічної хімії є пошук нових біологічно активних речовин та їх синтез. Останнім часом зріс інтерес саме до однореакторних синтезів, класичним прикладом якого є реакція Біджінеллі – ефективний підхід до формування дигідропіримідинового фрагмента.



1a-c, 4a-c, 5a,b, 6a,b: a Ar= C_6H_5, b Ar= 4-Me-C_6H_4, c Ar= 4-BrC_6H_4; 2a-c: a X = Me, b X= OMe, c X=Ph

Ця робота присвячена вивченню продуктів реакції, подібної до конденсації Біджінеллі, а саме взаємодії арилгліоксалів **1a-c**, β-дикарбонільних сполук **2a-c** та 3-амінотриазолу **3**. Нами показано, що реакція проходить гладко при кип'ятінні вихідних компонент в EtOH з утворенням дигідротриазолопіримідинів **4**. Однак, використання в реакції бензоїлацетону веде до утворення суміші дигідро- і ароматизованих триазолопіримідинів, **5** чи **6**, відповідно. Більш тривале кип'ятіння реакційної дозволяє одержати продукти **6**, без домішків дигідротриазопіримідину. Утворення продуктів проходить через стадію фенациліденпохідного, приєднання іміногрупи аміну **3** по активованому подвійному зв'язку з подальшою циклоконденсацією, що завершується формуванням анельованого піримідинового циклу.

Будову отриманих сполук підтверджено спектрами ЯМР ^{1}H , ^{13}C, ІЧ спектрами та даними елементного аналізу.

[1] Наталия В. Чечина, Надежда Н. Колос, Владимир И. Мусатов *Chem. Heterocycl. Compd*. **2018**, *54(1)*, 58-62. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, *54(1)*, 58-62].

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРХИНОЛОНОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С РЕЗИСТЕНТНОСТЬЮ МИКРООРГАНИЗМОВ

Цилюрик А. С., Никишин А. А., Коваленко С. Н.

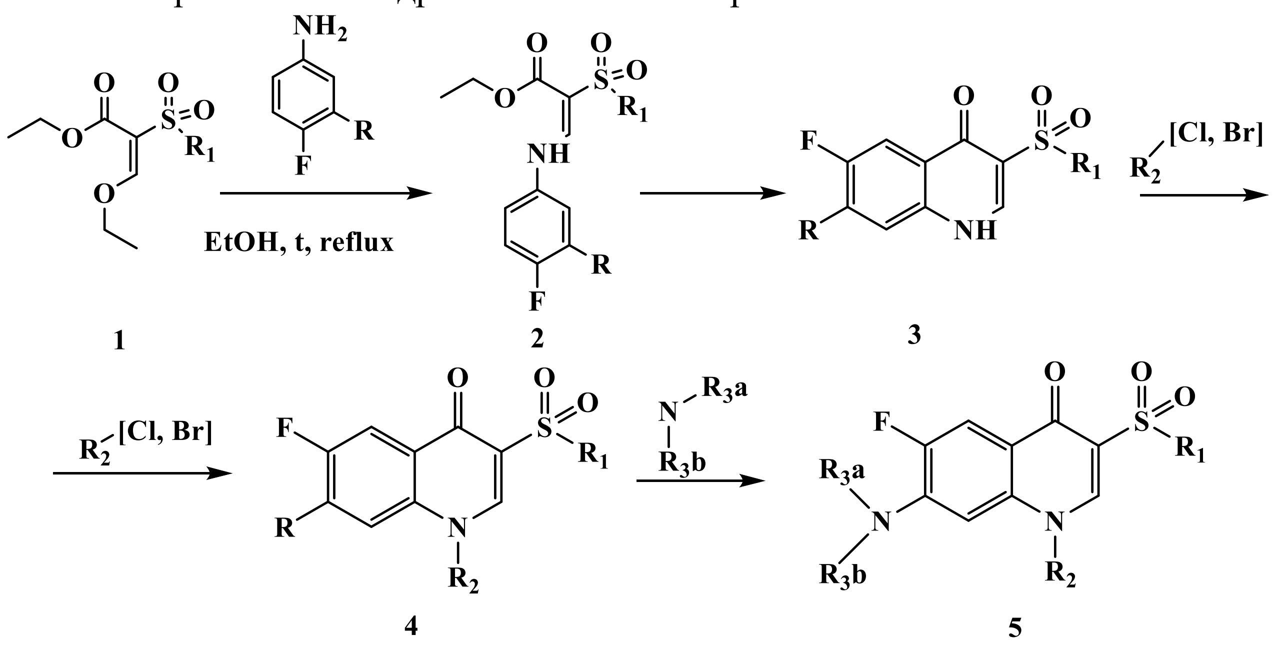
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Alina.Tsyliuryk@gmail.com

В настоящее время фторхинолоны по количеству современных антимикробных лекарственных средств уступает только *β*-лактамным антибиотикам. После появления первого фторхинолона (норфлоксацин) были синтезированы многочисленные соединения этого ряда. Широкое применение фторхинолонов в медицинской практике обусловлено рядом их свойств (антимикробное действие, механизм действия, особенности фармакокинетики), которые в совокупности выгодно отличают эти препараты от лекарственных средств других фармакологических групп. Однако, развивающаяся резистентность микроорганизмов требует синтеза новых продуктов.

Синтез хинолин-4-он-3-сульфопроизводных был осуществлен по методу Гоулда-Джекобса. Нами предварительно были получены этоксиметилен-производные **1** и на их основе с фторанилинами синтезированы енамины **2**. Последние являются хорошими билдинг-блоками для внутримолекулярной циклизации енаминов **2** в целевые фторхинолоны **3** по Гоулду-Джекобсу. Фторхинолоны **3** обладают несколькими химически активными центрами, что позволяет существенно расширить ряд этих соединений.

Структура полученных веществ была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H и масс-спектроскопии.



R = F, H; R_1 = C_6H_5, 4-Me$C_6H_4CH_3$, 4-MeOC_6H_4, 4-ClC_6H_4; R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, 4-$C_6H_5CH_2$, R_3 = R_3a + R_3b = $(CH_2)_5$, $(CH_2)_4$N, $(CH_2)_4$O.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОПОЛІМЕРІВ ПОХІДНИХ АКРИЛАМІДУ ТА 2-ГЕТАРИЛ-ФУРАНУ

Чех Р. В., Шкумат А. П.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Roman.96.2@yandex.ru

Поліакриламід (ПАА), його модифіканти, кополімери на основі акрилової кислоти - важливі поліфункціональні матеріали. Завдячуючи, що ці полімерні матеріали водорозчинні, сфера їх використання значна: адсорбенти в гель проникаючій хроматографії; добавки багатоцільового призначення на стадії буріння свердловин; агенти зменшення гідравлічного опору; флокулянти у різних галузях промисловості тощо. Промислові зразки ПАА мають в результаті часткового гідролізу, що протікає паралельно полімеризації, в своєму складі вільну карбоксильну групу, що додає полімерам властивості поліелектроліту. Характерно, що в'язкість промислових зразків ПАА в деякій мірі залежить від pH, що дозволяє використовувати ПАА як компонент водного змащувального матеріалу, особливістю якого є його негорючість і неньютонівські властивості.

Важливим способом синтезу полімерів на основі акриламіду (АА) в умовах виробництва є полімеризація мономеру у водних розчинах. Основними чинниками, що визначають поширеність цього способу полімеризації є високі швидкості утворення полімерів і можливість отримання в цих умовах полімеру з високою молекулярною масою.

В той же час осаджувальна полімеризація досить широко використовується в лабораторних умовах. Цінним є те, що в реакцію кополімеризації АА може вступати з ненасиченими сполуками різних класів, що дозволяє отримувати кополімерів АА з нетиповими для ПАА бічними групами. Особливий інтерес представляють мономери, що мають флуоресцентні властивості. Такі кополімери, імовірно, можна використовувати при проведенні гельпроникаючої хроматографії, для дефектоскопії і в інших сферах використання поліакриламіду.

На всіх стадіях синтезу (після очищення відповідних продуктів) проводився їх ТСХ аналіз на наявність вихідних, інших супутніх або побічних продуктів.

Одержані зразки кополімерів – речовини білого та жовтувато-білого, що легко розчинні у воді та мають у твердому стані і в розчинах флуоресценцію. Для кополімерів виміряні та проаналізовані ІЧ спектри, електроні спектри поглинання та спектри флуоресценції.

Нами було синтезовано 5 зразків кополімерів АА з фурановими мономерами (ФМ) за приведеною нижче схемою:

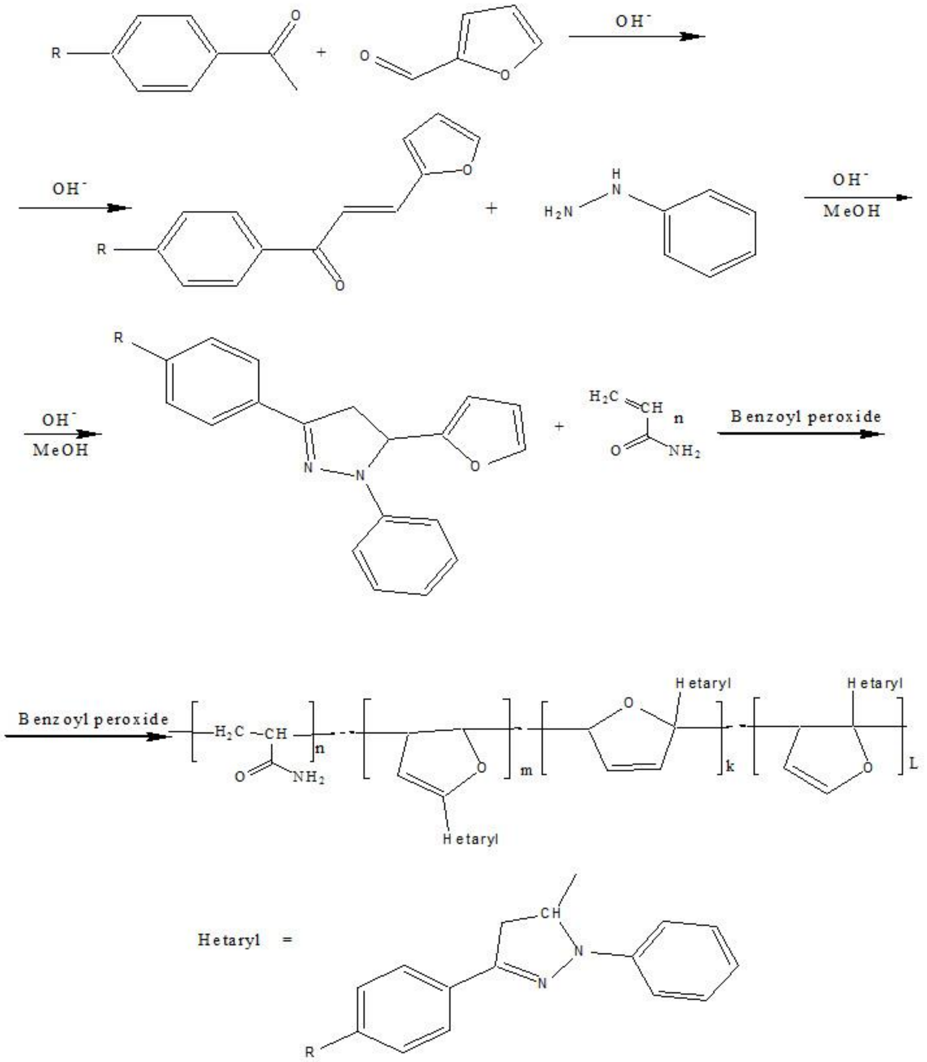


Рис. 1. Схема синтезу кополімеру
де R = Ph- (I), Cl- (II), Br-(III), H-(IV), $CH_3C(O)NH$-(V)

Високомолекулярні сполуки ПАА – ФМ, які отримані осаджувальною кополімеризацією акриламіду (АА) і фуранових мономерів (ФМ), в середовищі ацетонітрилу при ініціюванні пероксидом бензоїлу зберігають водорозчинність, притаманну ПАА, і мають інтенсивну флуоресценцію в області 20600 - 2100 $см^{-1}$ та нормальний стоксів зсув (до 6300 $см^{-1}$).

Проведені спектральні дослідження (ІЧ-спектри, ЕСП і спектри флуоресценції) комплексно підтверджують утворення вище зазначених полімерних з'єднань. Аналіз ІЧ-спектрів полімерів підтверджує наявність структурних фрагментів: -$CONH_2$, -COOH, CH_3CO-, CH<, -CH_2-, ароматичних систем. Сумісний аналіз спектрів поглинання і флуоресценції вихідних сполук і кополімерів вказує на збереження в процесі синтезу хромофорних систем, які відповідають за довгохвильові переходи So → S_1 і флуоресценцію в мономерах, і в отриманих полімерних сполуках.

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЇ КРОС-СПОЛУЧЕННЯ 1,2-ДИЗАМІЩЕННИХ ЦИКЛОПРОПІЛТРИФТОРБОРАТІВ

Юров Є.[1,2], *Грищук О. В.*[1,2], *Григоренко О. О.*[1,2], *Ковтуненко В. О.*[1]

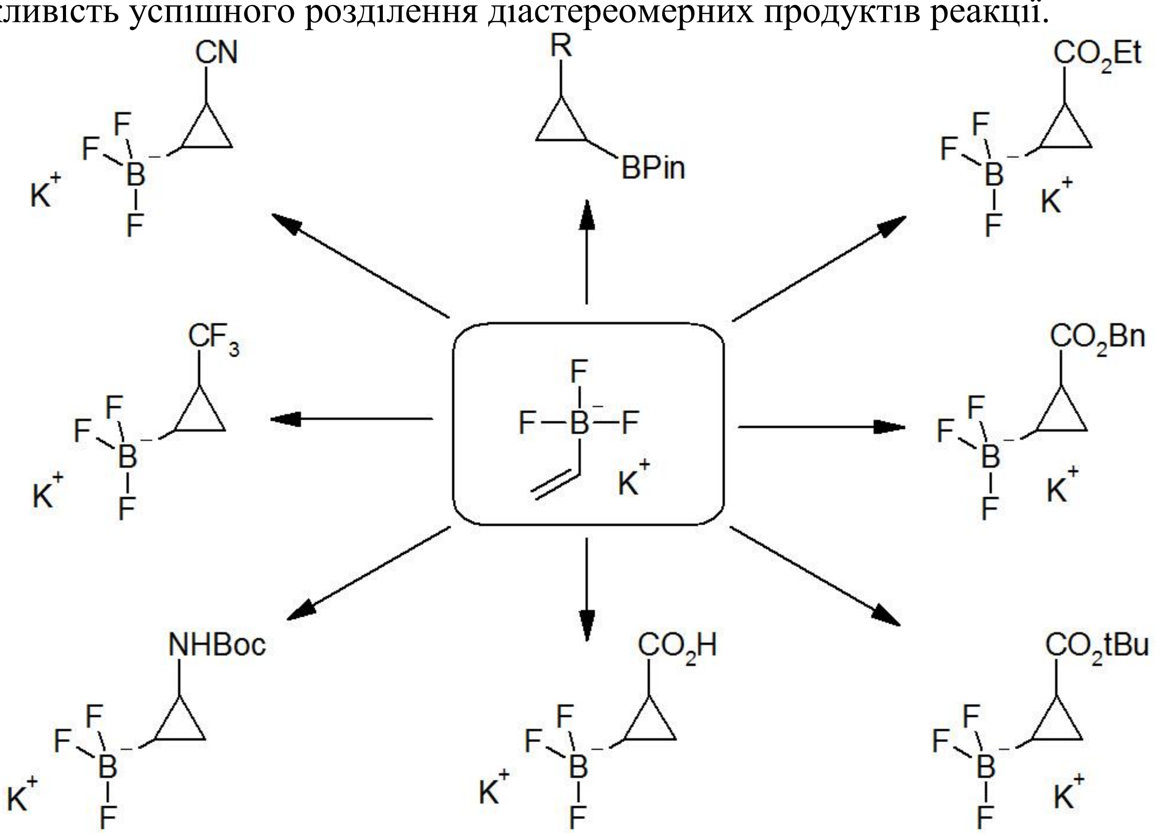
[1] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
[2] ТОВ НВП "Єнамін" м.Київ

ujinurov@gmail.com

Циклопропанове кільце є досить поширеним фрагментом у лікарських засобах. Копланарність трьох атомів карбону, дещо коротші С–С зв'язки та більш міцні С–Н зв'язки роблять циклопропан метаболічно стабільнішим та підвищують активність препаратів. Тому головною метою данної роботи була необхідність знайти простий та ефективний спосіб синтезу та введення циклопропільного фрагменту.

Трифторборати є стабільними борорганічними сполуками, що дуже зручні для створення нового С–С зв'язку. Реакція Сузукі широко використовується в органічній хімії для отримання складних молекул, які дуже важко синтезувати з використанням інших реакцій. Трифторборати нетоксичні, стабільні до дії повітря та легко очищуються, що є великою перевагою у порівнянні з іншими вихідними сполуками для крос-сполучення.

У межах даної роботи були досліджені реакції діастереоселективного циклопропанування вінілтрифторборату. Були знайдені оптимальні умови та каталізатори для циклопропанування різними діазоалканами, а також показано можливість успішного розділення діастереомерних продуктів реакції.



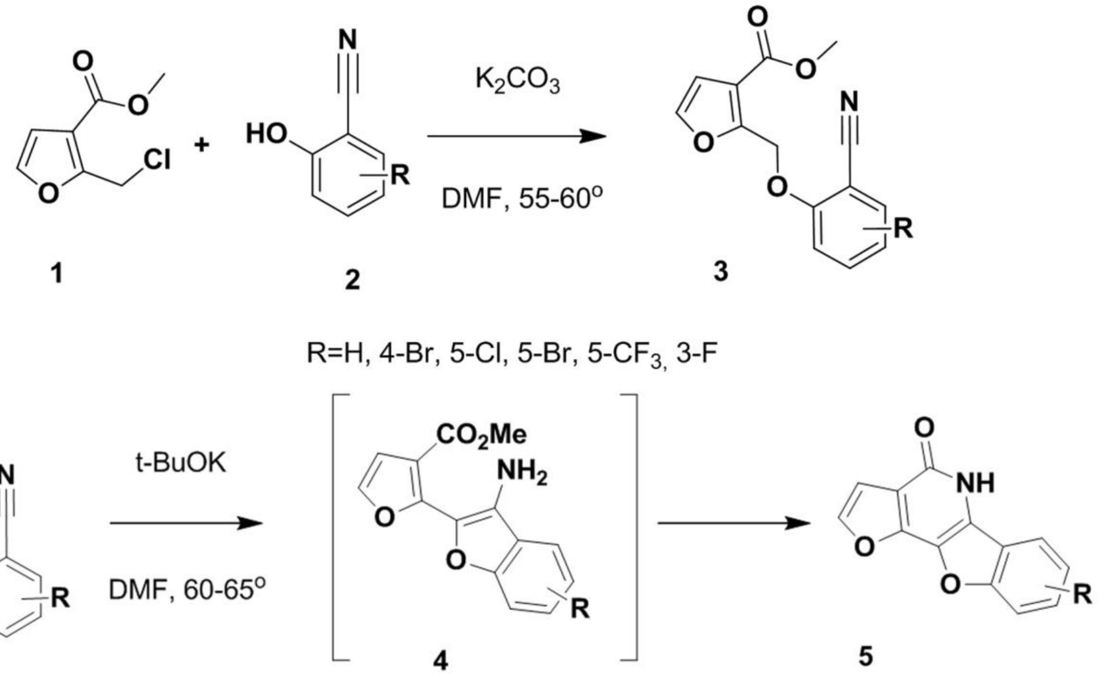
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ НОВОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОЇ СИСТЕМИ БЕНЗОФУРО[3,2-*B*]ФУРО[2,3-D]ПІРИДИНУ

<u>Ягодкіна-Яковенко М. С.</u>, Скоропад Р. О., Вовк М. В.

Інститут органічної хімії Національної академії наук України

yagodkoo@ukr.net

Похідні конденсованих фуропіридинів є перспективними об`єктами для медикобіологічних досліджень. Нами встановлено, що метил-2-[(ціанофенокси)метил]-3-фуроати **3**, одержані алкілюванням метил-2-(хлорметил)-3-фуроатом **1** саліцилонітрилів **2**, у присутності надлишку *t*-BuOK в розчині ДМФА при 60-65° циклізуються до бензофуро[3,2-*b*]фуро[2,3-d]піридин-4(5H)-онів **5**.



Знайдена реакція є реалізацією ефективного методу синтезу перших представників раніше невідомої гетероциклічної системи **5**, що базується на тандемній гетероциклізації фуроатів **3**, яка здійснюється через проміжні амінобензофурани **4**. Склад та структура всіх синтезованих сполук надійно підтверджені методами хроматомас-спектрометрії та ЯМР ^{1}H (^{13}C) спектроскопії.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

HYBRID POLYMER/POLYMERIC FILM COMPOSITES OF CELLULOSE/POLYANILINE AND CELLULOSE/POLYVINYLALKOHOL/POLYANILINE

Bubis M.[1], *Zhuravetska I.*[1], *Vereshchagin O.*[2], *Stetsiv Yu.*[1], *Yatsyshyn M.*[1]

[1] Ivan Franko National University of L'viv
[2] SE Tylose GmbH & Co. AG, Wiesbaden, Federal Republic of Germany

maria_bubis@ukr.net

During the last decade, the creation of polymer/non-electrically conductive composite materials (NECP) as well as instrinsic conductive polymers (ICP), such as polyaniline, has led to the development of totally new class of conducting polymers as a promising sample. Nowadays artificial polymers based on substituted cellulose, such as cellulose diacetate, cellulose triacetate, carboxymethylcellulose or methylhydroxyethyl-cellulose (MHEC) etc. functionalized cellulose can serve as a matrix carrier or form hybrid composites with polyaniline (PANI). Cellulose is one of the most abundant biopolymer on earth. Polyaniline is the most important representative of instrintic conductive polymers (ICP), posses an extremely wide variety of chain morphology, high electrical conductivity, chemical resistance and environmentally friendly. The combination of the properties of both these polymers will allow us to get new electrically active, absorptive and catalytic coatings, optical sensors, supercapacitors etc [1].

Hydroxypropylmethylcellulose (Cel), polyvinylalcohol (PVA), aniline (An), ammonium peroxodisulphate (APS), citric acid (CA), distilled water, polystyrene Petri dish and films of cellulose acetate were used in this study. Hybrid polymeric film composites are obtained by evaporation of solvent from aqueous prepared solutions: Cel-An-PVA or Cel/PVA-An-APS. Hybrid composite film is prepared by oxidation of an aniline with ammonium peroxydisulfate. The formed films of thickness 10, 20 and 30 microns has a green color due to the presence of emeraldine salt - polyaniline citrate.

It has been established the influence of the concentration of An and APS to form hybrid composite films Cel/PANI and Cel/PVA/PANI.

The following general conclusion can be drawn:

- formation of hybrid composite film depends on concentration of An/APS;
- concentration of aniline and ammonium peroxodisulfate should not exceed the coagulation threshold of molecular aggregates of polyaniline.

The deposition of the hybrid films Cel/PANI and Cel/PVA/PANI on the surface of cellulose film increases the mechanical strength of the formed film-film composite with high adhesion. The properties of hybrid film composites have been studied and analyzed.

[1] Mo Z.-L., Zhao Z.-L., Chen H., Niu G.-P., Shi H.-F. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties // Carbohyd. Polym. – 2009. – Vol. 75. – P. 660–664.

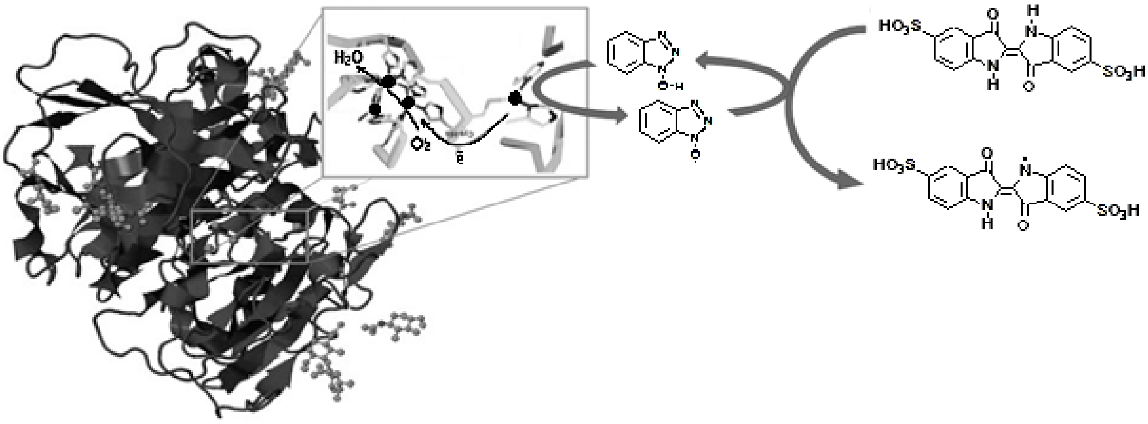
BIOTRANSFORMATION OF INDIGO CARMINE USING LACCASE AND MEDIATORS - 1-HYDROXYBENZOTRIAZOLE AND VIOLURIC ACID

Hordieieva I. O.[1], *Zocenko O. O.*[1], *Kushch O. V.*[1,2], *Shendrik A. N.*[1]

[1] Educational and Scientific of Chamistry of Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia
[2] L.M. Litvinenko Institute of Physico-organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine

i.Hordieeva@donnu.edu.ua

Alternative processes of decolorization and detoxification dye-contaminated effluents based on biotechnological principles are attracting increasing interest. Laccase-based catalysts are effective and environmentally feasible systems for dye degradation processes. Laccases are multi-copper oxidases that catalyze the direct oxidation of electron-rich substrates with the concomitant reduction of O_2 to water. The use of mediators allows to significantly expand the possibilities of using enzymes. N-OH derivatives - 1-hydroxybenzotriazole (HBT) and violuric acid (VA) are oxidised by the Cu center of laccase to the corresponding *N*-oxyl radicals, which are the active species in the oxidation of the substrate. We have studied oxidation of indigo carmine (IC) using laccase *Trametes versicolor* in combination with redox-mediators HBT and VA. Figure illustrates a possible mechanism for laccase catalysed degradation of IC in the presence of N-OH mediators.



The reaction mixture consisted of laccase, N-OH mediator and an aqueous solution of IC in citrate buffer pH 4,5. The concentration IC was monitored by UV spectroscopy. The dependence of the decolorization rate of the dye solution on the temperature and concentration of HBT and VA was studied. It is shown that, when the experimental conditions vary, the kinetic curve always has a linear character, which can be due to the complex mechanism of the decoloration process. When the initial concentration of indigo carmine was repeatedly added to the system after complete decolorization of the solution, a decrease in the rate of the process was observed, possibly due to the unproductive expenditure of the mediator in the system. It is shown, at least eight cycles of IC degradation were performed with slight reduction of the decolorization rate. Consequently, investigated laccase-mediator systems are very efficient biocatalysts in the repeated use for dye degradation.

IRON CHELATING ACTIVITY OF THE TEAS AND PLANTS EXTRACTS

Kondratenko K. A.[1], *Liashuk O. S.*[1], *Hordieieva I. A.*[1], *Zocenko O. A.*[1], *Kushch O.V.*[1,2]

[1] Department of chemistry, Vasyl' Stus Donetsk national university, Vinnytsia
[2] L.M. Litvinenko Institute of physico-organic and coal chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv

liashuk.o@donnu.edu.ua

Reactive oxygen species could be generated in cell in the participation of transition metals like iron and copper. Ferrous ions are the effective pro-oxidants; which reacts with hydrogen peroxide in biological systems to form highly reactive hydroxyl radicals *via* the Fenton and Haber-Weiss reactions. Thus, chelation of Fe^{2+} is the important process for the inhibition $HO^{\bullet}$ generation in cell and the strict regulation of iron metabolism. The extracts of tea and plants are the rich sources of bioactive compounds – flavonoids. Due to their ability to radical scavenging and iron coordinating, flavonoids are ones of the most effective of natural antioxidants that used for treatment and prevention of conditions associated with oxidative stress. In the present study were to evaluate and compare the content of polyphenols and screening of potential in vitro antioxidant activities of the commercial teas and medicine plants extracts using ferrous ion-chelating ability assay.

The determination of the phenolics content was performed using the Folin-Ciocalteu reagent. The total polyphenolics content of the different teas varied from 25 to 315 mg/g of gallic acid equivalent. The results indicate that green tea «Exclusive Gun Powder» is the richest source of phenolics while black tea «First row» exhibited the lowest total phenolic content. The all plants extracts contained various amount of polyphenolics from 0,5 to 47 mg/g. The total phenolics content of the plants extracts following the trend: mint > aloe > arnica > lavender > bilberry > lemon.

The ability of the teas and plants extracts to chelate Fe^{2+} was measured using ferrozine ligand, which can quantitatively form stable magenta-colored complexes with ferrous ion (Fe^{2+}). The color intensity of complexes decreases in the presence of other complexing agents. Due to the presence of carbonyl and hydroxyl groups flavonoids of tea and plants can coordinate metal ions and form complexes. Measurement of absorbance at 562 nm allows the estimation of the chelating activity of the investigated chelator. The percentage inhibition of ferrozine–Fe^{2+} complex formation was calculated as $[(A_0 - A_S)/ A_S] \times 100$, where A_0 is the absorbance of the control, and A_S is the absorbance of investigated extract. Ethylene diamine tetraacetate (EDTA) and quercetin were used as reference standards. EDTA is excellent chelator for ferrous ions and its IC_{50} was 0,05 mg/ml, that much higher than all the investigated extracts. Quercetin showed considerably lower effect IC_{50} = 0,15 mg/ml. All extracts reduce the absorption of iron and ferrozine complex, suggesting that they possess chelating activity. Ferrous ion chelating activity increased with the increasing concentration.

Iron chelation represents an important part of biological activity of polyphenols. It was shown that there is a positive, but not a strict linear relationship between antioxidant activity and total polyphenol content for plant extracts (see Fig.1).

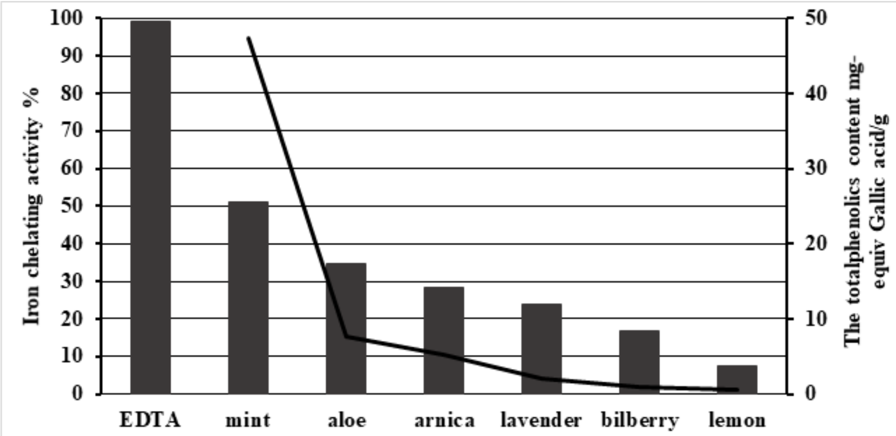


Fig.1. Relationship between antioxidant activity at C= 0,0023 g/ml and total polyphenol content for plant extracts

On the other hand, for the tea extracts not a positive relationship between total polyphenolic content and their iron chelating abilities (see Fig.2). We can assume that in addition to the content of polyphenols, the structure and spectrum of polyphenolic compounds and the ratio between them are equally important for determining the antioxidant potential. In addition, phenolic antioxidants can manifest the effects of synergism and antagonism, strengthening or weakening its effect.

Thus, green tea is characterized by the highest polyphenolic content and shows high metal chelating activity in comparison to other five varieties and plant extracts. Green tea extracts possessed significantly higher antioxidant activity due to the presence of antioxidant compounds such as catechins (flavonol-3-ol), proanthocyanidins and phenolic acids. Green tea is unfermented product and this kind of tea contains a larger quantity of catechins than the black one. The potential coordination sites to chelate metal ions in catechins are the two hydroxyl groups in 3 and 4 positions in the B-ring.

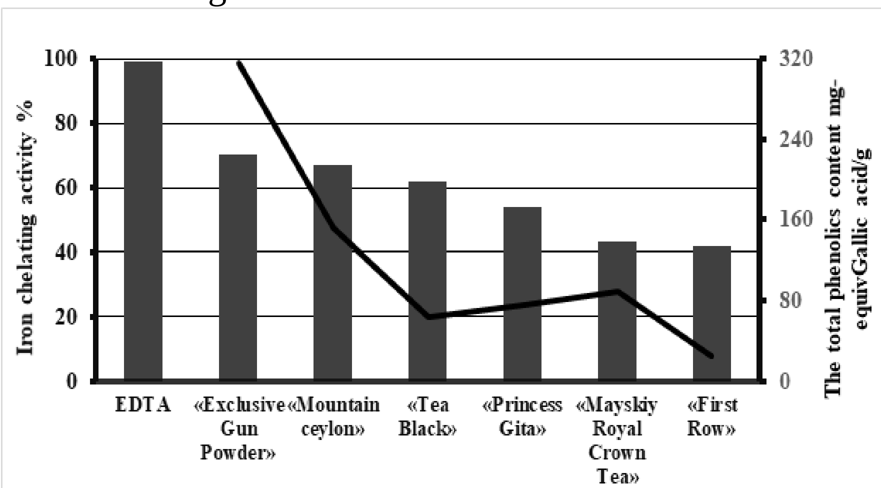


Fig.2. Relationship between antioxidant activity at C== 0,0023 g/ml and total polyphenol content for tea extracts.

MICROSCOPIC ENVIRONMENT OF D205 IN ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS

Stepaniuk D. S.[1,2], Koverga V. A.[1,2], Idrissi A.[2], Kalugin O. N.[1]

[1] V. N. Karazin Kharkiv National UniversityUkraine
[2] University of Lille – Faculty of Science and Technology

d.s.stepaniuk@gmail.com

The Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) is one of the alternatives for sustainable energy sources. It is based on the use of room temperature ionic liquid (RTIL) with or without molecular solvents as electrolytes and the indoline dyes that serve as antenna to harvest the photons of the incident light [1]. It was shown that the D205 dye (Fig. 1) can be used in DSSC due to high molar light absorption coefficient, the presence of anchor -COOH group, binding to substrate, electrochemical, photochemical and thermal stability for a long time, ability to absorb photons in all visible range, good solubility in molecular solvents.

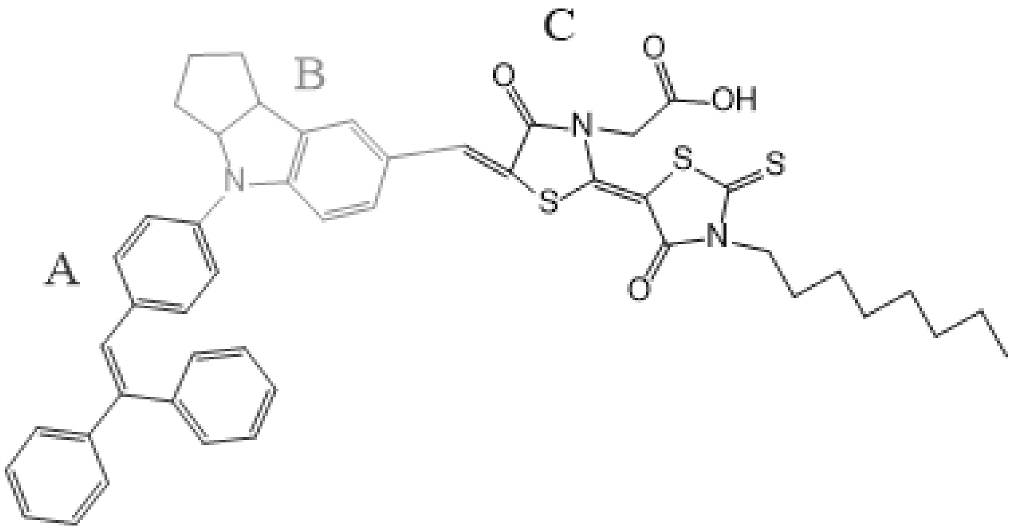


Figure 1. Indoline dye D205.

The efficiency of a DSSC depends on the properties of the excited state of the dye used, as well as its ability to transfer the electron. All these characteristics are determined primarily by microsolvation of a dye in a liquid environment.

Here we present the results of the investigation of D205 dye local solvation in $BmimBF_4$, $BmimPF_6$, BmimTFO and BmimTFSI RTILs. To study the processes occurring at the microscopic level molecular dynamic (MD) simulations were performed by using GROMACS software [2]. A local solvation of the D205 molecule were analyzed in terms of radial, spatial and combined distribution functions using TRAVIS package [3]. A special attention was paid to a possibility of H-bonding between cation and anion of the investigated RTILs with the different fragments of the D205 molecule. The biggest number of interactions was identified for the indoline part (B in Fig. 1). The number of interaction decrease in the raw $BmimBF_4$ >

$BmimPF_6$ > BmimTFSI > BmimTFO in the case of the anion-D205 interactions. The $TFSI^-$ anion is localized near the triphenyl part (A on fig.1), TFO^- prefers to surround the acceptor part (C on Fig.1), whereas BF_4^- and PF_6^- are located near the fragment B and all other available atoms. The strongest cation-D205 interactions are observed for $BmimPF_6$ and BmimTFO.

[1] Cheng, H.-M. and W.-F. Hsieh, High-efficiency metal-free organic-dye-sensitized solar cells with hierarchical ZnO photoelectrode. Energy & Environmental Science, 2010. 3(4): p. 442-447.
[2] Berendsen, H.J.C., D. van der Spoel, and R. van Drunen, GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. Computer Physics Communications, 1995. 91(1): p. 43-56.
[3] Brehm, M. and B. Kirchner, TRAVIS - a free analyzer and visualizer for Monte Carlo and molecular dynamics trajectories. J Chem Inf Model, 2011. 51(8): p. 2007-23.

HYBRID POLYMER COMPOSITESBASED ON MICROFIBRILS OF CELLULOSE AND POLYANILINE

Sukhara A.[1], Kozlovska O.[1], Vereshchagin O.[2], Stetsiv Yu.[1], Yatsyshyn M.[1]
[1] Ivan Franko National University of L'viv
[2] SETyloseGmbH&Co. AG, Wiesbaden, Federal Republic of Germany
alina.s.v.6.10@gmail.com

During the last decade, the creation of polymer/non-electrically conductive compo¬site materials (NECP), such as polyethylene, polymethylmethacrylate, polystyrene and others NECP, as well as instrinsic conductive polymers (ICP), such as polyaniline, polypyrrole, polythiophene and others has led to the development of totally new class of smart materials. Nowadays artificial based cellulose polymers are widely used in various industries and technologies such as packaging materials, astringent components, food additives etc.

In contrast to others NECP cellulose has a number of advantages, for example low cost, low density, non-toxity, renewable character, ability to biodegradation, the ability to form stable aqueous suspensions and excellent mechanical properties, which allows to improve the mechanical characteristics of ICP.

Cellulose (Cel) in the form of micro- or nanofibers can serve as an important component, as well as carrier matrix of ICP, such as polyaniline (PAn), in composite materials, giving them hybrid properties. Such composites have been aimed at the development of thenew electrically active, absorptive and catalytic coatings, optical sensors, supercapacitors etc.

In the present research, the properties of composites cellulose/polyaniline (Cel/PAn), doped with citric acid were synthesized and investigated. Cellulose fibers Linters (ADM, USA), pulp 1290 μm, viscosity of 37050 mPa and with degree of polymerization of 2050 were used in this study.

The Cel/PAn composites were synthesized as follows: by chemical oxidation of aniline using ammonium peroxodisulphate as an oxidizing agent in 0,5 M water solution of citric acid in the presence of cellulose microfibers. The ratio (g : g) aniline: ammonium peroxodisulphate was 1,0 : 2,5 and the ratio of aniline : cellulose (g : g) in the reaction mixtures was 1,0 : 0,1 or 1,0 : 0,25 or 1,0 : 0,5 or 1,0 : 0,75 or 1,0 : 1,0 and 1,0 : 2,5 accordingly. The composites and „pure" PAn were analyzed by XRD (diffractometer DRON-4 with Cu-Kα radiation (λ = 1,54060 Å), ATR FTIR (NICOLET IS 10 spectrophotometer) and Thermogravimetric Analysis (TGA) – (Derivatograf Q 1500-D). The surface morphlogies of Cel/PAn blends have been analysed by scanning electronmicroscopy (SEM)-microanalyzer REMMA-102-02.

It has been established that cellulose and formed PAn in composites have an amorphous structure. Aniline/cellulose ratio during the reaction does not affect the diffraction patterns of the composites. According to FTIR spectra Cel/PAn composites we come to consclusion that between the surface groups of Cel and PAn exists phase interaction due to H-bonding. The formation of supramolecular chains of PAn occurs due to the 1,4 addition of aniline. Specific electrical conductivity of the obtained composites is $0{,}13\times10^{-3}$–$1{,}61\times10^{-3}$ Sm·cm^{-1} and exceeds the electrical conductivity of cellulose substantially.

COMPOSITES BASED ON METHYLHYDROXYETHYLCELLULOSE AND POLYANILINE

Lavrys' A. Z.[1], *Sydorko M. S.*[1], *Vereshchagin O. M.*[2], *Yatsyshyn M. M.*[1], *Reshetnyak O. V.*[1]

[1] Ivan Franko National University of L'viv
[2] SE Tylose GmbH & Co. KG, Kasteler Straße 45, 65203 Wiesbaden, Germany

annalavrus@gmail.com

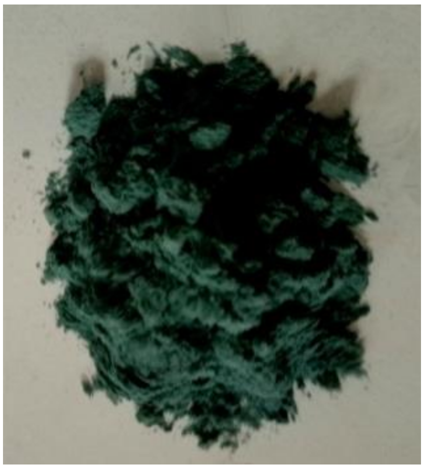
During the last decade, the design of polymer/polymer composite materials on the base of electrically non-conducting polymers (NCP), namely polyethylene, polymethylmethacrylate, polystyrene and others, and electrically conducting polymers (ECP), such as polyaniline (PAn), polypyrole, polythiophene etc., led to the development of totally new class of smart materials [1]. Nowadays artificial polymers based on substituted cellulose, namely cellulose diacetate, carboxymethylcellulose or methylhydroxyethylcellulose (MHEC) etc., are widely used in various industries and technologies as packaging materials, cosmetics, cleaning solutions, astringent components, thickening agent, food additives etc. Such polymers can serve as a matrix/carrier or component of the hybrid composite with ECP. While the cellulose is one of the most widened reproducible biopolymer on thr Earth, the polyaniline is the most important representative of conducting polymers, which posses extremely high electrical conductivity, chemical resistance and environmentally friendly. Therefore the combination of the properties of both these polymers will allow us to get the materials for the antistatic or electromagnetic shielding, high-selective-membranes for gas separation materials. As a rule, the specific electrical conductivity for antistatic applications should be within 10^{-6} – 10^{-5} См/см, but for electro-magnetic shielding within 10^{-3} – 10^{-1} См/см.

The functionalization of MHEC fibers with PAn (synthesis of MHEC/PAn composites) was carried out mechanochemical (solid phase) method: sample of aniline sulphate was triturated with MHEC (Figure 1,*a*) in porcelain mortar, then ammonia peroxodisulfate was added and mixture was triturated again.

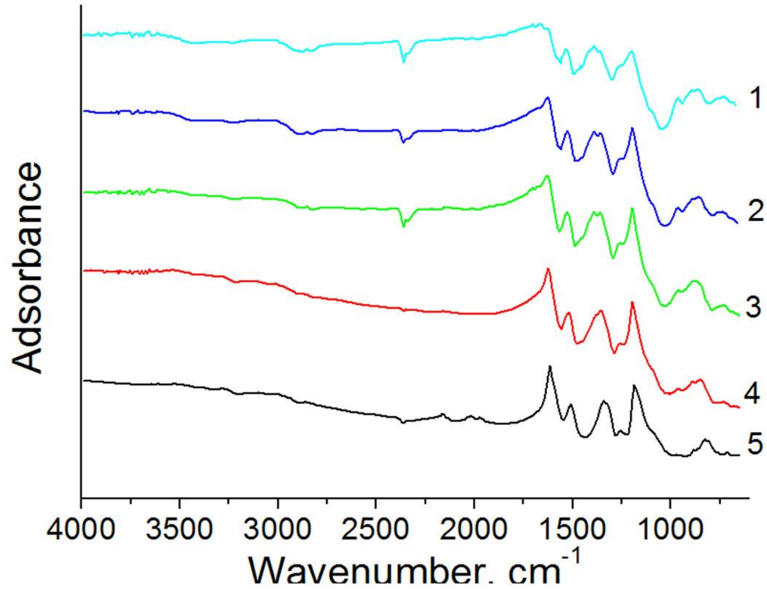
Afterwards samples were left for 24 hours in argon-filled desiccator. Finally, all samples were washed with 500 ml of distilled water, dried at first in air during three days and then in vacuum for 24 hours.

Produced MHEC/PAn composites doped by H_2SO_4 has dark green (Figure 1,*b*) or green-black color. It has been established, that the amorphous-crystalline structure of MHEC after mechanochemical functionalization by polyaniline does not change. However, the sharp diffraction peaks (in particular at 2θ = ~21.5 and 2θ = ~26 degree), which are characteristic for the crystalline domains of PAn, observes on the background of the peaks of MHEC matrix. Besides, the results of FTIR spectroscopy (Figure 1,*c*) indicated that there is a strong interphase interaction between the components of MHEC/PAn composite.

a



b



c

Figure 1. Synthesis of composite: (*a*) initial MHEC, (*b*) composite MHEC/PAn after 24 hours, (*c*) FTIR spectra of the produced MHEC/PAn composites

[1] Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V. Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites // Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Chapter 12 / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. – P. 423–472.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ИНДИКАТОРА 4,5-ДИНИТРОСУЛЬФОФЛУОРЕСЦИИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Андрияшкина Ю. В., Крикля Н. Н, Решетняк Е. А.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

ya.yuliya22@gmail.com

Индикаторные реагенты являются полезными инструментами для контроля кислотности различных жидкофазных систем, как гетерогенных, так и гомогенных [1].

Целью данной работы было исследование описанного ранее индикатора 4,5-динитросульфофлуоресциина [2], а именно кинетика его реакции с ионом HO^{-} при различных значениях pH.

Измерения спектров поглощения индикатора проводили при помощи спектрофотометра Hitachi U–2000 при 25°C. Время между приливанием щелочи и измерением спектра не превышало 1 минуты. Измерение спектра поглощения проводилось каждые 2 минуты до момента прекращения изменений в спектре (установления равновесия). На рисунке 1 представлены спектры поглощения 4,5-динитросульфофлуорисцеина и кинетическая кривая зависимости поглощения от времени при pH 13; цифрами 1-11 отмечены спектры, которые измерялись по истечению 0-108 минут, соответственно.

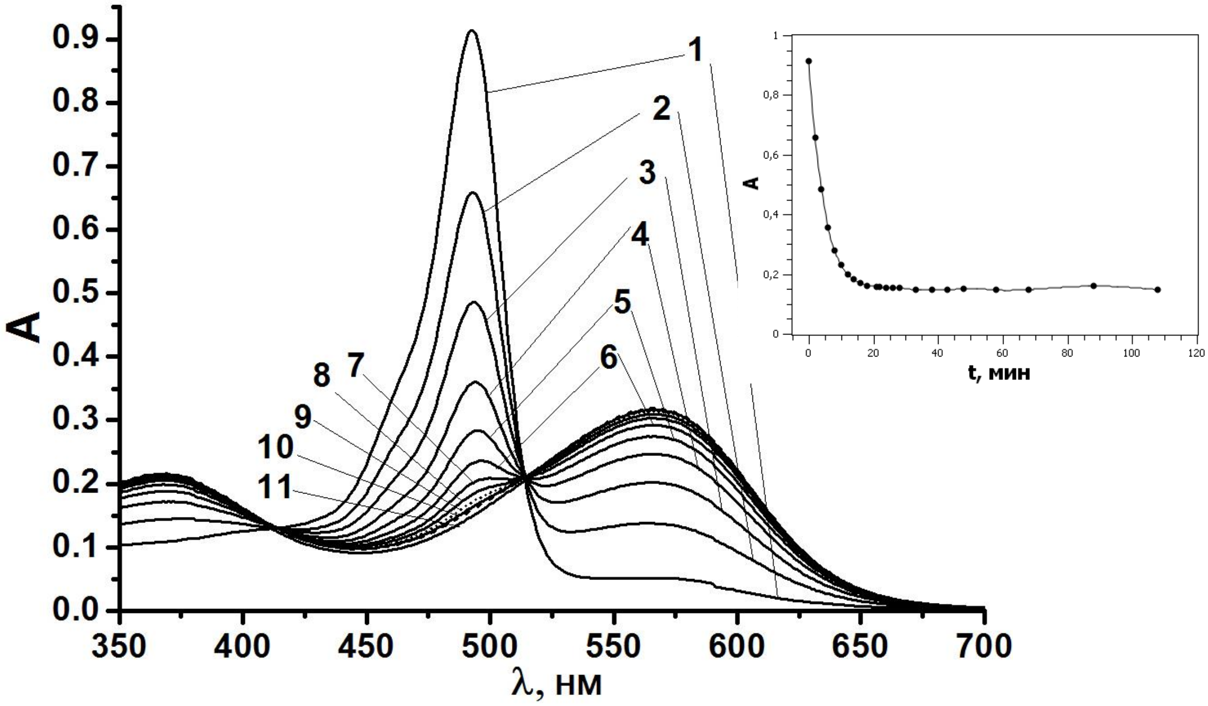


Рис. 1 Спектры поглощения индикатора 4,5-динитросульфофлуоресцеина
Вставка: кинетическая кривая зависимости поглощения от времени при λ=492 нм в водных растворах NaOH при pH 13 (в концентрационной шкале) от времени

На рис.1 представлены спектры поглощения индикатора с концентрацией c(DNSfFl) = 8.76×10^{-6} M. Для растворов с другими значениями pH наблюдается аналогичная картина, полное превращение происходит примерно за 20 мин, в последующий промежуток времени индикатор сохраняет стабильность и поглощение не изменяется даже спустя несколько дней и недель.

Также была рассчитана константа скорости реакции размыкания пиронового цикла псевдопервого порядка для значения pH = 13. На рисунке 2 приведена зависимость $\ln(c_0/c_t)$ от времени для индикатора при λ=492 нм, исходя из которой и рассчитывалась константа скорости реакции(k').

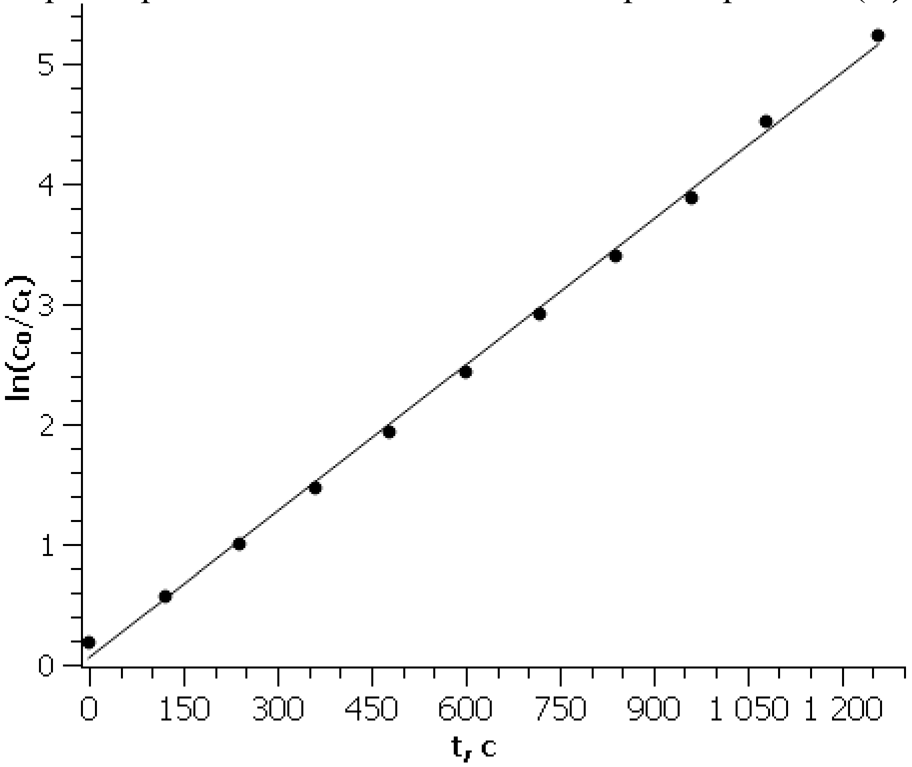


Рис. 2 График зависимости $\ln(c_0/c_t)$ от времени индикатора 4,5-динитросульфофлуоресцеина при λ=492 нм в водных растворах NaOH при pH 13 (в концентрационной шкале); где c_0 – начальная концентрация индикатора, c_t – концентрация индикатора в момент времени t

Откуда k' = 0.0041 c^{-1}, при R^2 = 0.9983.

[1] Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных рас творах. Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326с.
[2] Shekhovtsov S. V. New orange dyes: nitroderivatives of sulfonefluorescein / S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, T. Yu. Gromovoy // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2014. – Issue 24 (47). – P. 7–18.

ХАРАКТЕР ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ У ТЕТРАЯДЕРНОМУ КОМПЛЕКСІ Cu(II) З ТЕТРАПОРФІРИНОВИМ ЛІГАНДОМ

Баришнікова А. Т., *Мінаєв Б. П.*

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
pidgorna_alina@ukr.net

Останнім часом синтетичні розробки по створенню π-спряжених макроциклічних порфіринових асоціатів набувають все більших масштабів у світлі можливостей їх застосування в сучасних пристроях органічної електроніки, сенсорах, фотогальванічних пристроях, тощо. Особливістю таких сполук є те, що вони характеризуються наявністю трьох С–С зв’язків між атомами Карбону у *мезо*- та *β*-положеннях. За рахунок цього вихідний порфіриновий макроцикл може бути сполучений з іншими такими ж макроциклами у всіх чотирьох напрямках відносно центру порфіринового циклу. За таким принципом були синтезовані ди- та тетрапорфіринові системи у протонованій формі та у формі комплексів з йонами перехідних металів (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{2+}, тощо). Серед останніх, комплекси Cu^{2+}, Ag^{2+} привертають увагу магнетохімії завдяки наявності одного неспареного *d*-електрона для кожного йону металу. Завдячуючи тому, що поліпорфіриновий ліганд є плоским та спряженим, неспарені *d*-електрони йонів металів взаємодіють між собою за рахунок слабкої обмінної взаємодії і виявляють феро- або антиферомагнітну сутність в залежності від знаку та величини константи обмінної взаємодії.

Теорія спінової обмінної взаємодії у бі- та триядерних комплексах Cu^{2+} достатньо добре відома та розроблена на рівні формалізму спін-Гамільтоніану Гейзенберга-Дірака-Ван Флека. В той же час, число тетраядерних комплексів Cu^{2+} достатньо обмежене, а наявність шести сильнокорельованих констант обмінної взаємодії у асиметричних тетраядерних комплексах сильно ускладнює процедуру розрахунку цих констант. Чудовим прикладом для дослідження ефектів спінового обміну у системі чотирьох електронів є квадратна орієнтація парамагнітних центів. У такому випадку спін-Гамільтоніан приймає спрощений вигляд:

$$\mathbf{H} = -\boldsymbol{J}_1(S_1S_2+S_1S_3+S_2S_4+S_3S_4) - \boldsymbol{J}_2(S_1S_4+S_2S_3), \quad (1)$$

де $\boldsymbol{J}_1$ та $\boldsymbol{J}_2$ відповідають значенням констант обмінної взаємодії, S_1, S_2, S_3, S_4 – спінові квантові числа електронів (+1/2 та –1/2 для різної орієнтації спіну). Перший член рівняння (1) описує обмінну взаємодію між кожною парою сусідніх електронів, тоді я другий член рівняння (1) відповідає за взаємодію між діагональними парамагнітними центрами (Рис. 1). У даній роботі нами розглянуто специфіку спінових обмінних взаємодій у тетраядерному комплексі Cu(II) з тетрапорфіриновим лігандом [1], як одному з небагатьох прикладів симетричного квадратного розташування парамагнітних центрів. Відстань між найближчими атомами Cu(II) складає близько 8.4 Å, що дозволяє очікувати дуже слабкий ефект обмінної взаємодії. Дійсно, експериментальні вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятності вказують на анти-феромагнітний характер взаємодії неспарених електронів у досліджуваному комплексі з відповідним значенням константи обмінної взаємодії –1.16 $см^{-1}$ [1]. Для встановлення природи основного антиферомагнітного стану та відносного положення триплетного та квінтетного станів комплексу нами були виконані квантово-хімічні розрахунки цієї системи на рівні теорії функціоналу густини із застосуванням формалізму порушеної симетрії (Broken Symmetry Approximation). Розрахунки були здійснені з використанням функціоналу B3LYP та розширеного базису атомних орбіталей 6-311++G(3df, 3pd) для іонів Cu(II). Для легких атомів C, N та H використовувався базис 6-31G(d). Для коректного врахувати далекодіючих обмінних взаємодій нами додатково була введена емпірична дисперсійна поправка другого порядку (за Гріммом).

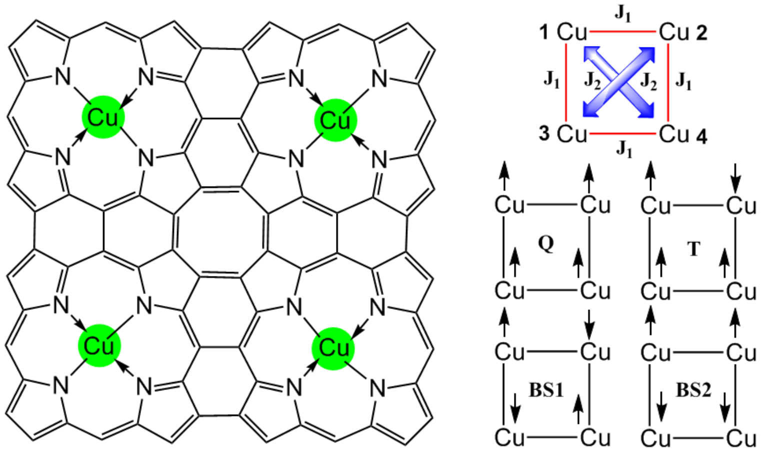


Рис. 1. Будова тетраядерного комплексу Cu(II) з тетрапорфіриновим лігандом (зліва) та схема обмінних взаємодій в ньому і зазначенням спінової орієнтації для електронних станів різної мультиплетності.

Виходячи зі спрощеного вигляду спін-Гамільтоніану (1) внаслідок високої симетрії комплексу (D_{4h}), енергетична різниця між розрахованими електронними станами описується простими рівняннями наступного вигляду:

$$E(\mathbf{Q})–E(\mathbf{BS1}) = –4\boldsymbol{J}_1 \quad (2)$$

$$E(\mathbf{Q})–E(\mathbf{BS2}) = –2\boldsymbol{J}_1–2\boldsymbol{J}_2 \quad (3)$$

$$E(\mathbf{Q})–E(\mathbf{T}) = –2\boldsymbol{J}_1–\boldsymbol{J}_2, \quad (4)$$

де **Q**, **T**, **BS1** та **BS2** відповідають квінтетному, триплетному та двом синглетним електронним станам з різною орієнтацією спінів, як це показано на рис. 1. Розраховані значення повної енергії цих станів повністю узгоджується з експериментальним висновком про антиферомагнітний характер взаємодії у даному комплексі. Більше того, розрахунок вказує що основний стан досліджуваного комплексу відповідає стану **BS1**, тоді як другий синглетний стан **BS2** лежить навіть вище ніж **T** стан. Розраховані за формулами (2)-(4) константи обмінної взаємодії $\boldsymbol{J}_1$ та $\boldsymbol{J}_2$ складають -1.11 та +0.09 $см^{-1}$, відповідно у повній відповідності експериментальному значенню -1.16 $см^{-1}$. Таким чином, проведене квантово-хімічне моделювання дозволило достовірно ідентифікувати природу основного стану комплексу Cu(II) з тетрапорфіриновим лігандом як синглет з відкритою оболонкою **BS1** типу (рис. 1), а також оцінити величину обмінної взаємодії між сусідніми та діагональними парамагнітними центрами.

[1] Y. Nakamura, N. Aratania, K. Furukawa, A. Osuka, Tetrahedron 2008, 64, 11433.

УСТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СТРИХНИНА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ МЕТОДАМИ ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Белов К. В.[1], *Ходов И. А.*[2,3]

[1] Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, г. Иваново, Россия

[2] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

[3] Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Многие алкалоиды, будучи биологически активными соединениями, представляют особый интерес для химического сообщества. Представленный класс соединений используется человеком во многих отраслях деятельности, таких как: фармацевтика, медицина, сельское хозяйство и.др. Среди огромного многообразия представителей данного класса соединений, можно выделить стрихнин, обладающий сложной, а потому и наиболее интересной для изучения структурой. Исследование данного представителя алкалоидного класса играет особую роль в понимании биологических и химических процессов на молекулярном уровне, так как он, в терапевтических дозах, оказывает стимулирующее действие на органы чувств (обостряет зрение, слух, тактильное чувство), возбуждает сосудодвигательный и дыхательный центры, а также мышцу сердца, стимулирует процессы обмена. Фармакологическое действие и биологическая активность данного соединения на настоящий момент недостаточно изучены, поэтому особый интерес представляет исследование данного соединения в различных растворителях с целью понимания его химических превращений. Для этого нами был применен комплексный подход, который включает в себя использование различных методов ЯМР спектроскопии.

В частности, для достижения поставленных задач нами была произведена серия экспериментов методами ЯМР спектроскопии (^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{1}H TOCSY) в сильно полярном диметилсульфоксде (ДМСО). Используемый подход, позволил нам не только однозначно определить химическую структуру исследуемого соединения, но и выявить внутримолекулярные взаимодействия. Стоит отметить, что данный поход является достаточно эффективным при изучении таких сложных структур как алкалоиды, а используемые нами двумерные методы, позволяют построить целостную картину поведения исследуемого соединения в растворе ДМСО.

В представленной работе были рассмотрены достоинства и недостатки ЯМР метода при изучении сложных систем, применительно к анализу их структуры. Таким образом, были получены двумерные спектры стрихнина в диметилсульфоксиде, произведено отнесение сигналов в спектрах, выявлены соответствующие корреляции в двумерных спектрах, и определена однозначная структура исследуемой молекулы.

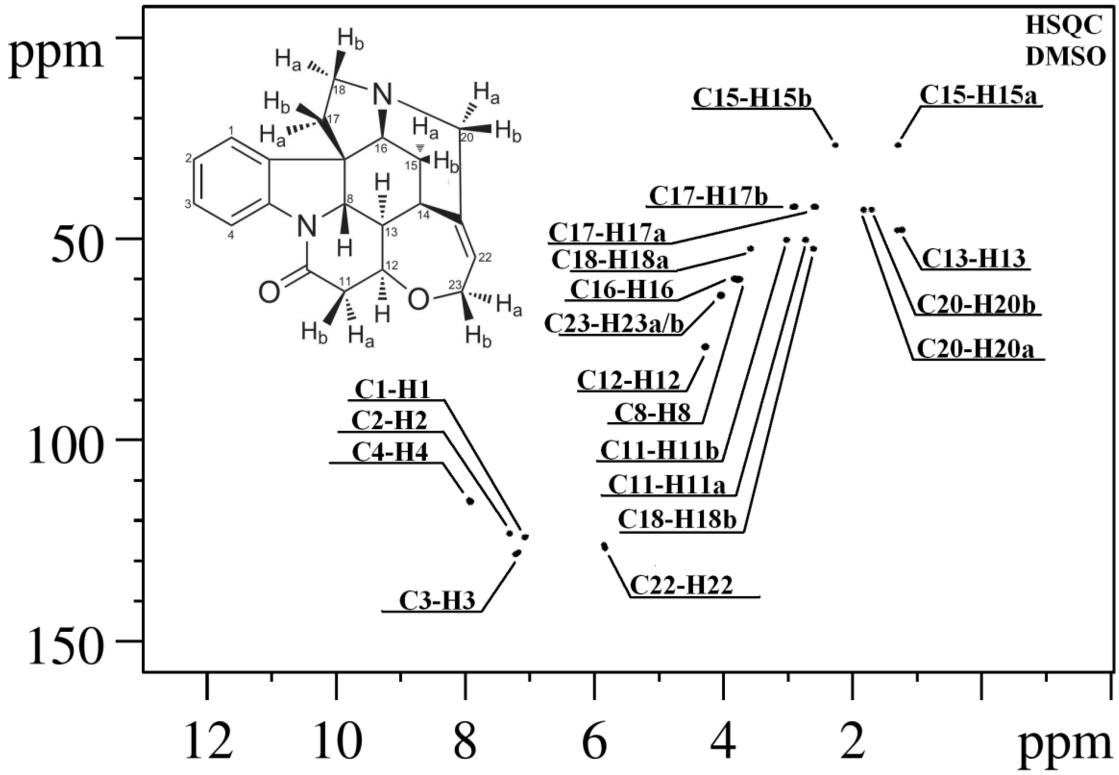


Рисунок 2. Спектр ^{1}H-^{13}C HSQC стрихнана в диметилсульфоксиде

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержки фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.

[1] Kalmykov, P. A. Theoretical and experimental study of imine-enamine tautomerism of condensation products of propanal with 4-aminobenzoic acid in ethanol / Khodov, I. A., Klochkov, V. V., Klyuev, M. V. // Russian Chemical Bulletin, 2017, 66(1), pp.70-75.
[2] Khodov, I. A. The importance of suppressing spin diffusion effects in the accurate determination of the spatial structure of a flexible molecule by nuclear overhauser effect spectroscopy / Efimov, S. V., Klochkov, V. V., Batista De Carvalho, L. A. E., Kiselev, M. G. // Journal of Molecular Structure, 2016, 1106, pp.373-381.
[3] Khodov, I. A. Comment on "conformational analysis of small organic molecules using NOE and RDC data: A discussion of strychnine and α-methylene-γ-butyrolactone" / Kiselev, M. G., Efimov, S. V., Klochkov, V. V. // Journal of Magnetic Resonance, 2016, 266, pp.67-68.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ОТ СВОЙСТВ ИХ КОМПОНЕНТОВ

Блинков М. А, Рищенко И. М, Булавин В. И.

Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”

nikolayblinkov@yahoo.com

Образование неорганических кристаллогидратов происходит путем упорядочивания положения гидратированного катиона и/или аниона, что завершается формированием кристаллической решетки, в которую входит кристаллизационная вода. В то же время их термическое разложение представляет собой процесс, аналогичный процессу кипения водного раствора, так как сами кристаллогидраты имеют сходство с водными растворами. Следовательно, для них также по умолчанию выполняются законы Рауля, несмотря на то, что, в отличие от них, они обладают упорядоченным, кристаллическим положением, тогда как растворы являются хаотичными системами [1].

Согласно первому закону Рауля, относительное понижение давления пара растворителя в растворе прямо пропорционально его мольной доле, и вне зависимости от природы растворенного вещества, что демонстрирует (1). А согласно второму закону Рауля, - понижение температуры плавления и повышение температуры раствора (криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные) прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B \qquad (1)$$

$X_в$ – мольная доля растворителя в растворе, P^0_A – давление пара над чистым растворителем при заданной температуре, P_A – значение относительного понижения давления пара.

Исходя из второго закона Рауля, температура регенерации всех кристаллогидратов, полной или же частичной, должна зависеть только от степени их насыщения кристаллизационной водой. Никакие другие характеристики образовавшей их неорганической соли, на эбулиоскопическую постоянную, не оказывают.

Литературные и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для многих кристаллогидратов второй закон Рауля полностью выполняется, однако известно и большое количество не соответствующих ему соединений, например $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, требующий температуру в 400 °С, а $AlPO_4 \cdot xH_2O$ (x = 2-5) разлагается лишь при Т >1300 °С. Причиной этих аномалий является не учитываемая законами Рауля энергия гидратации. Так, энергия гидратации возрастает при повышении степени окисления катиона и увеличения основности кислоты, на основе которой было построено вещество [2].

Таблица 1. Расчетная температура регенерации кристаллогидратов, исходя из второго закона Рауля и степени насыщения их кристаллизационной водой (моль воды на 1 моль адсорбента)

Мольный состав кристаллогидрата	Т регенерации, исходя из второго закона Рауля (°C)
x • 0,5 H_2O	133,4
x • $1H_2O$	120,4
x• $3H_2O$	108,2
x • $5H_2O$	105,2
x • $7H_2O$	103,7
x • $12H_2O$	102,2

В качестве иллюстративного примера были взяты хлориды щелочноземельных металлических элементов одной степени насыщения кристаллизационной водой (дигидраты).

Таблица 2. Зависимость температуры регенерации дигидратов щелочноземельных металлических элементов от периода.

Период	Элемент	Кристаллогидрат	Температура регенерации (°C)
2	Be	$BeCl_2 \cdot 2H_2O$	400
3	Mg	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	300
4	Ca	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	175
5	Sr	$SrCl_2 \cdot 2H_2O$	125
6	Ba	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	100
7	Ra	$RaCl_2 \cdot 2H_2O$	100

Данные о регенерации показывают, что влияние сил электростатических притяжений связей между катионами щелочноземельных металлов и молекулами воды оказывается настолько значительным, что доказывает невозможность выполнения для кристаллогидратов закона Рауля. Эти значения, в частности, иллюстрируют энергии гидратации катионов.

В пределах одного периода эти значения возрастают слева направо, и вскоре начинают превышать значение энергии ионизации молекулы воды, что объясняет невозможность существования катионов с высокими степенями окисления в водном растворе. Например, Al^{3+} и Be^{2+} могут существовать в водном растворе, а B^{3+} - нет.

[1] Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия — М.: Высшая школа, 1999. — 527 с.

[2] Киселев Ю. М. Химия координационных соединений. — М.: Интеграл-Пресс, 2008.—728 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗМОЧУВАЧІВ НА ВОДОВІДШТОВХУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ СУПЕРГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ

Бурдулі Д. В.[1], *Полєжаєва М. О.*[1], *Сіволапов П. В.*[2], *Миронюк О. В.*[1]

[1] Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" ім. Ігоря Сікорського
[2] ТОВ «Компанія «Полігон»»

BurduliDV@ukr.net

Супергідрофобними називаються покриття, що захищають вкриті ними матеріали від змочування водою. Принцип їх дії базується в утворенні повітряного бар'єру між робочою поверхнею і водою, що призводить до її відштовхування [1]. Покриття такого типу широко застосовуються для захисту високовольтних ліній електропередач, як корозостійкі лакофарбові покриття, ізолюючий шар для підводного устаткування. Часто вода потрапляє на гідрофобізовані поверхні не в чистому вигляді, а у складі сумішей з іншими рідинами, іноді органічного походження, тому важливо знати поведінку цих поверхонь в змінених таким чином умовах.

Метою даної роботи є визначення порогу водовідштовхуючої здатності супергідрофобного покриття під дією рідин з низьким поверхневим натягом.

Для отримання рідин з низьким поверхневим натягом були приготовані водні розчини ізопропанолу і бутанолу з концентраціями 1, 3, 4, 5%. Поверхневий натяг розчинів визначався за допомогою методу підрахунку крапель за формулою (1), на лабораторному сталагмометрі, в якості стандартної рідини, як і для приготування розчинів, була використана дистильована вода.

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 * \rho}{n * \rho_0} \qquad (1)$$

де σ, σ_0 - значення поверхневого натягу досліджуваної і стандартної рідин відповідно, мН/м; n, n_0 - кількість крапель; ρ, ρ_0 – густини досліджуваної та стандартної рідин, г/см^3.

Характер залежності, наведеної на Рис. 1 вказує, що зі збільшенням концентрації спирту поверхневий натяг розчину зменшується. Помітна відмінність в значеннях σ бутанолу і ізопропанолу можна пояснити більшою довжиною вуглеводневого ланцюга у бутанолу, в порівнянні з ізопропіловим спиртом.

Для отримання супергідрофобного покриття були використанні гідрофобна крейда, аеросил R-106 та плівкоутворювач Pliolite Ac-80. Покриття наносилися тонким шаром не поверхню скла. Оцінку гідрофобності покриття проводили за допомогою кутів скочування крапель рідини з обробленої поверхні.

Зі зменшенням поверхневого натягу рідини кут скочування збільшується (Рис.2), при чому, бутиловий спирт впливає на зміну цього параметру покриття менш значно, ніж ізопропіловий. Зменшення кутів зкочування спостерігається вже при невеликих концентраціях спиртів. Так, при зниженні поверхневого натягу водного розчину на 5 мН/м у порівнянні з чистою водою кут зкочування підвищується з 14,7 до 61 град.

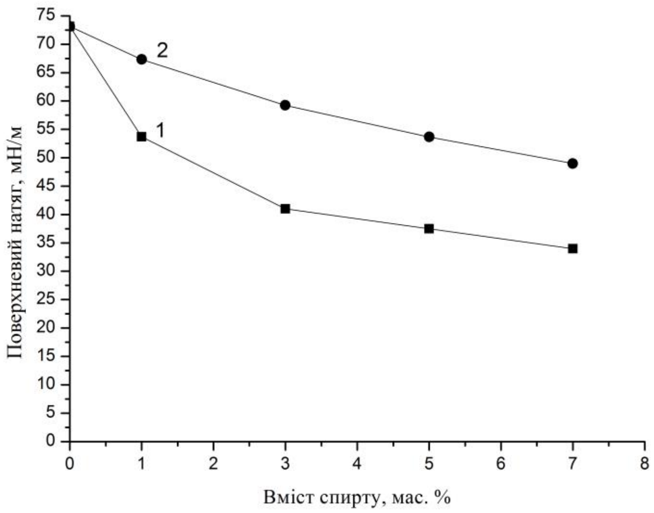


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації спирту: 1 – бутанол; 2 – ізопропанол.

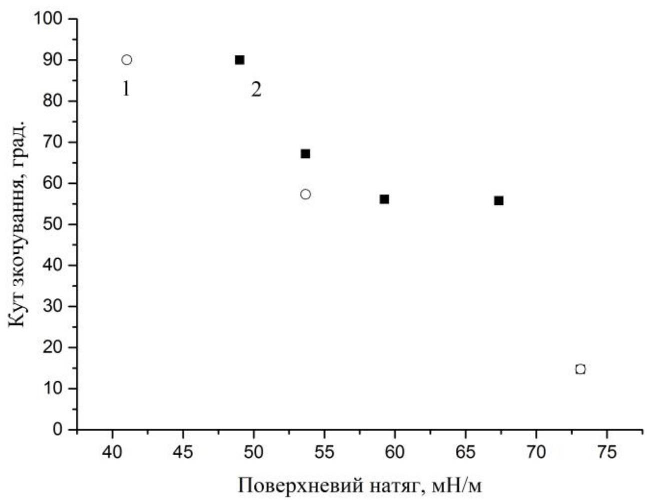


Рис. 2. Залежність кута зкочування від поверхневого натягу: 1 – бутанол; 2 – ізопропанол.

В даній роботі було з’ясовано, що кут зкочування рідин з супергідрофобних поверхонь є дуже чутливою характеристикою по відношенню до значень поверхневого натягу цих рідин. Втрата стану Касі відбувається вже при невеликих концентраціях спирту у водно-спиртових розчинах.

[1] Пашинин А. С. Создание и исследование супергидрофобных покрытий на поверхности полимерных электроизоляционных материалов / Андрей Сергеевич Пашинин. // Москва."ЛКМ". – 2008.

МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНО ОСАДЖЕНИХ, НА АМОРФНОМУ АЛЮМІНІЙВМІСНОМУ ЕЛЕКТРОДІ З РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Влад Х. І., Костів В. Т., Яцишин М. М., Бойчишин Л. М., Решетняк О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка

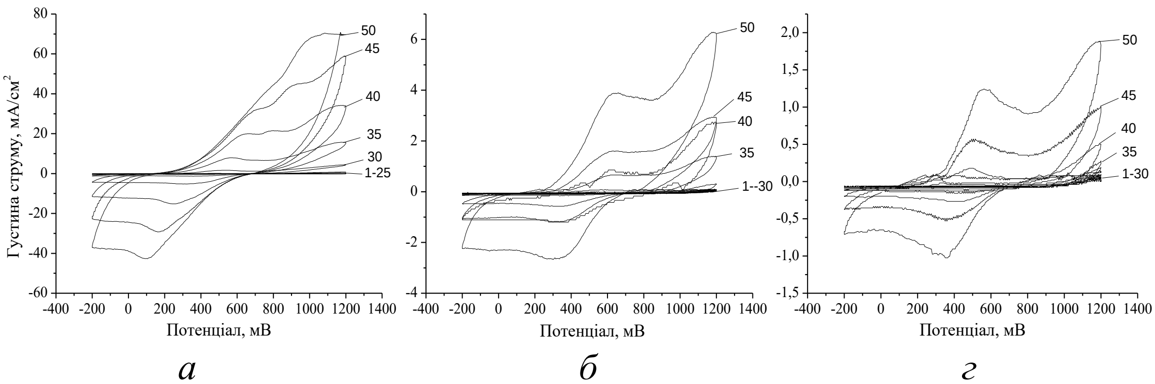
kristinavlad1998@gmail.com

Використання активних металів (Fe, Al, Cu, Ni та ін.) та сплавів на їхній основі як електродів для електрохімічного синтезу електропровідних полімерів (ЕПП) і поліаніліну (ПАн), зокрема, є актуальною проблемою. Такі електроди, а особливо алюмінієві, є дешевими і з успіхом замінюють електроди з благородних металів. Окрім завдань зумовлених дослідженням антикорозійного захисту активних металів та сплавів на їхній основі, подібні електроди можуть слугувати платформами для електрохімічного синтезу наноструктурованого ПАн, тощо. Аморфні сплави на основі Алюмінію можуть бути цікавими як для виготовлення електродів різноманітного призначення, так і для електрохімічного осадження ЕПП. Серед методів електрохімічних синтезів ПАн найбільш популярним є потенціодинамічний метод окиснення аніліну (Ан), який дозволяє контролювати процес осадження ПАн і отримувати його в різних формах-станах [1].

Потенціодинамічне осадження ПАн проводили на електроді з аморфного сплаву на основі алюмінію складу $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (AlNiYDy електрод) з 0,25 М розчинів Ан у водних розчинах 0,5 М H_2SO_4 в межах -200–1200 мВ впродовж 75 циклів за різних швидкостей розгортання потенціалів. Морфологію утворень ПАн на поверхонь РЕ, досліджували за допомогою ІЧ-ФП НПВ (NICOLET IS 10) аналізу та растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02).

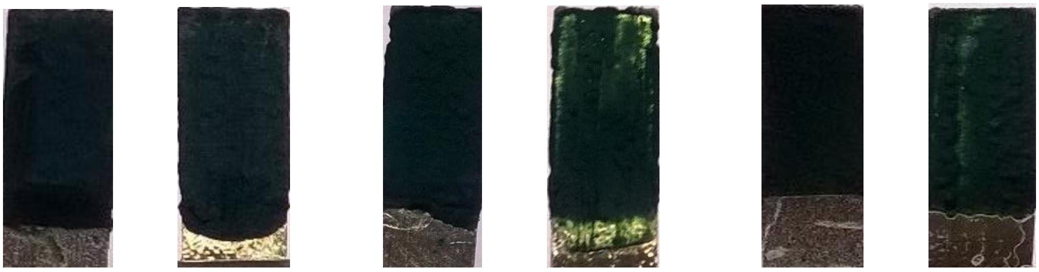
На рис. 1 зображено ЦВА AlNiYDy електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 за різних швидкостей розгортання потенціалу.

На рис. 2 зображені поверхні AlNiYDy електрода з плівкою ПАн, осадженою за різних швидкостей розгортання потенціалу.



а *б* *г*

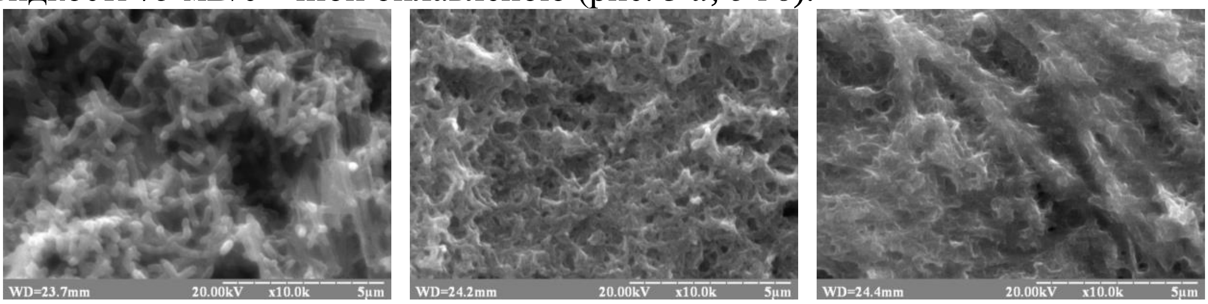
Рис. 1 ЦВА-криві AlNiYDy електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 за різних швидкостей розгортання потенціалу, мВ/с: *а* –25, *б* –50, *в* –75.



а *б* *в*

Рис. 2 Фото AlNiYDy електрода (контактний і зовнішній бік) з плівкою ПАн. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: *а* –25, *б* –50, *в* –75.

Як видно з рис. 3 поверхнева морфологія змінюється при зміні швидкості розгортання потенціалу. За швидкості розгортання потенціалу 25 мВ/с поверхня плівки ПАн є досить пористою, на якій чітко видно утворені стрижні, які мають діаметр ~164 нм і довжину ~220 нм, при швидкості розгортання потенціалу 50 мВ/с поверхня стає губчастою більш компактною, а при швидкості 75 мВ/с – ніби оплавленою (рис. 3 *а*, *б* і *в*).



а *б* *в*

Рис. 3 СЕМ зображення AlNiYDy електрода (контактний бік) з плівкою ПАн. Концентрація Ан – 0,25 М, а H_2SO_4 – 0,5 М. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: *а* –25, *б* –50, *в* – 75. Збільшення ×10000.

Властивості ПАн та його плівок досліджені за допомогою ІЧ-ФП НПВ аналізу і Боде діаграм, які підтверджують утворення ПАн у формі емеральдинової солі та пористий характер плівок, який змінюється залежно від збільшення швидкості розгортання потенціалу.

[1] Morphology of Polyaniline's Films Electrochemically Deposited on the Surface of Al-Based Amorphous Metal Alloys. Chapter 2 / M.M. Yatsyshyn, L.M. Boichyshyn, I.I. Demchyna, Yu.A. Hnizdiukh / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / O.V. Reshetnyak, G.E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor@ Francis Group), 2017. – P. 61–91.

ВЛИЯНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ S485, Sq634 И Sq685

Говор И. В.

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины»

govor@isc.kharkov.com

Фотофизические свойства органических красителей — спектры поглощения и излучения, коэффициенты экстинкции (ε) и квантовые выходы флуоресценции (Φ_F) — могут существенно зависеть от таких параметров среды, как полярность, вязкость, кислотность, температура и наличие специфических взаимодействий. Эти сольватохромные и сольватофлуорохромные эффекты используются на практике для аналитических и биоаналитических целей, в том числе, для изучения конформационных изменений в протеинах, вызванных химическими и биологическими веществами, лекарственными препаратами, болезнями и другими внешними факторами.

Мы исследовали влияние мочевины (до 7 М), протеинов и конформационных изменений в протеинах, вызванных мочевиной, на фотофизические свойства красителей **S485**, **Sq634** и **Sq685**, а также на Фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в донорно-акцепторных (**D–A**) парах этих красителей **S485(D)–Sq634(A)** и **Sq634(D)–Sq685(A)**. Красители разработаны в НТК "Институт монокристаллов" и коммерчески доступны в фирме (SETA BioMedicals, США). В качестве протеинов выбраны обезжиренные (**ff**) и содержащие жирных кислоты (**wf**) альбумины человека (HSA) и быка (BSA), а также пероксидаза хрена (HRP). Измерения проводили в фосфатном буфере (PB) pH 7.4.

Показано, что фотофизические свойства красителей чувствительны к среде (табл.), к присутствию протеинов (образуют комплексы с протеинами) и к конформационным изменениям в протеинах, индуцированным мочевиной (рис. 1). При увеличении концентрации мочевины наблюдается раскручивание молекулы протеина, и интенсивность флуоресценции красителей снижается, что позволяет контролировать степень конформационных изменений протеина.

Таблица. Фотофизические свойства красителей

Краситель	Среда	λ_{max}Ab, nm	ε, $M^{-1}cm^{-1}$	λ_{max}Em, nm	Φ_F, %
S485	PB	456	н/д	615	0.6±0.1
	хлороформ	490	56000	585	6.6±0.1
	7 М мочевины / PB	465	35700	615	1.1±0.1
Sq634	PB	622	285000	634	1.7±0.1
	хлороформ	634	312000	644	27±1
	7 М мочевины / PB	465	260400	615	4±1
Sq685	PB	653	138000	672	0.7±0.1
	хлороформ	683	202000	703	32±1
	7 М мочевины / PB	660	214200	678	5±1

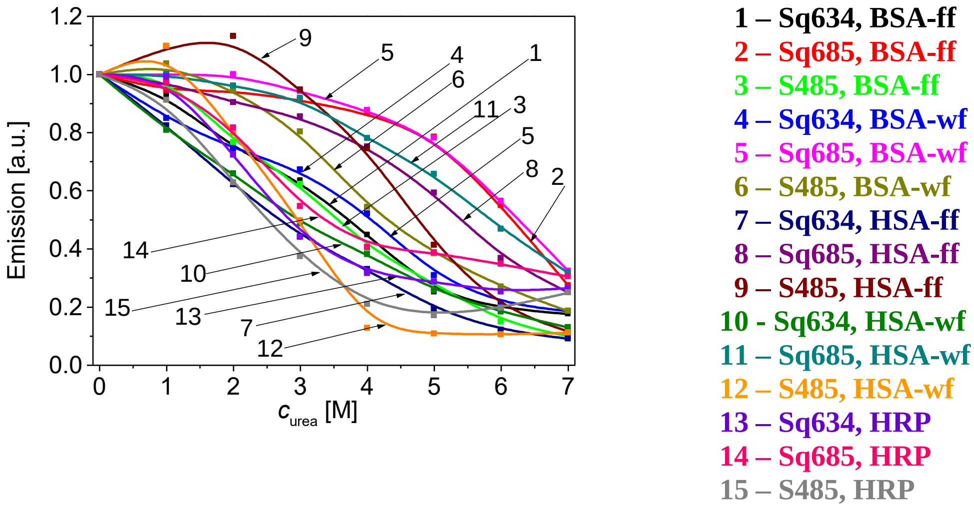


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции красителей **S485, Sq634** и **Sq685** в комплексах с протеинами от концентрации мочевины (0–7 M). c_{Dye} = 1 μM; c_{Protein} = 1 μM

Мы исследовали также влияние конформационных изменений в протеинах на перенос энергии, оцененный как эффективность FRET [$\boldsymbol{E}_{\mathbf{FRET}} = 1 - I_{\mathrm{DA}}/I_{\mathrm{D}}$] (рис. 2,а) и FRET ratio [**FRET ratio** = $(I_{\mathrm{AD}} - \alpha I_{\mathrm{DA}})/I_{\mathrm{DA}}$] (рис. 2,б), где I – интенсивность флуоресценции: донора в присутствии акцептора (I_{DA}), донора без акцептора (I_{D}), акцептора в присутствии донора (I_{AD}), α – отношение интенсивности флуоресценции донора без акцептора на длине флуоресценции акцептора к интенсивности флуоресценции донора в максимуме флуоресценции донора без акцептора. Интересно, что E_{FRET} — более чувствительный параметр при использовании пары **Sq634(D)–Sq685(A)**, а FRET ratio — для пары **S485(D)–Sq634(A)**.

Показано, что все три исследованных параметра флуоресценции — интенсивность флуоресценции индивидуальных красителей, E_{FRET} и FRET ratio чувствительны к конформационным изменениям в протеинах и могут применяться для их мониторинга. Однако чувствительность каждого из этих параметров зависит от конкретного протеина и использованного красителя, что необходимо учитывать при разработке практических методов анализа.

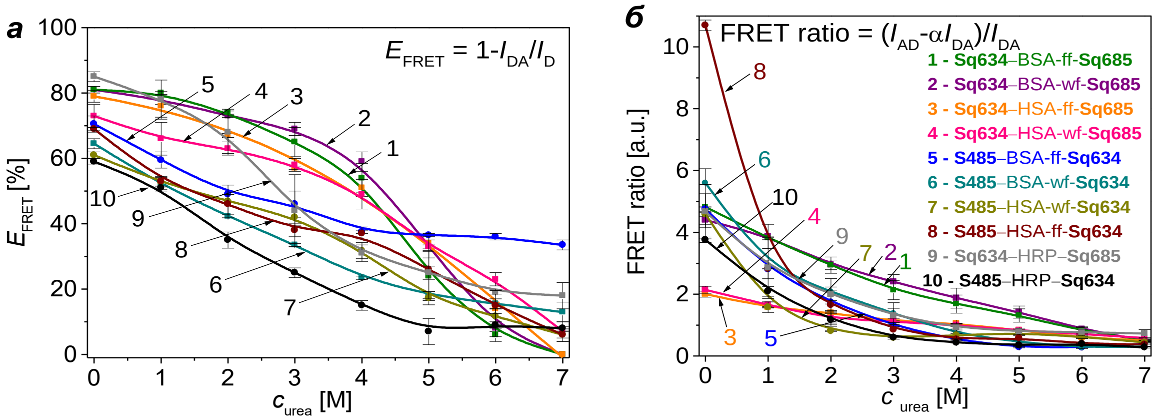


Рис. 2. Влияние индуцированных мочевиной конформационных изменений в протеинах на E_{FRET} (***а***) и FRET ratio (***б***) для пар красителей **S485(D)–Sq634(A) и Sq634(D)–Sq685(A)**

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИЛАКТИДОВ

Гомзяк В. И.[1,2], *Ковтун И. Д.*[2], *Грицкова И. А.*[2], *Чвалун С. Н.*[1,2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2] Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

vgomzyak@gmail.com

Синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают важное место в современной коллоидной химии и широко используются в качестве эмульгаторов, пенообразователей, диспергаторов, флотореагентов и др. Поверхностные и объемные свойства растворов ПАВ обусловливают их огромную роль в материальном производстве, процессах современных нанотехнологий, а также в различных сферах жизнедеятельности человека - от решения бытовых косметико-гигиенических проблем и фармации, до проблем, связанных с утилизацией отработанных ПАВ и охраной окружающей среды.

Перспективными полимерами для создания биодеструктируемых ПАВ являются сложные сополиэфиры α-гидроксикислот, например, полилактид, полигликолид, поли(ε-капролактон), полидиоксанон, а также их сополимеры, благодаря их биосовместимости и способности к разложению до нетоксичных и легко выводимых из организма соединений. В то же время, блок-сополимеры α-гидроксикислот, содержащие полярные блоки (например, полиоксиэтиленовые), могут представлять собой новые биосовместимые и биоразлагаемые поверхностно-активные вещества, которые могут найти применение в качестве стабилизаторов эмульсий различного назначения.

Одним из перспективных подходов к синтезу полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам является гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии водонерастворимых ПАВ, образующих прямые эмульсии типа «масло-в-воде», например, кремнийорганические ПАВ. В промышленном производстве эмульсионных полимеров существенным недостатком является большой расход эмульгаторов, в связи с чем проблема очистки сточных вод является весьма важной и актуальной. Перспективность использования биоразлагаемых ПАВ состоит в том, что они способны распадаться в окружающей среде до нетоксичных низкомолекулярных веществ, что существенно упрощает очистку сточных вод.

В данной работе синтезированы и охарактеризованы комплексом физических методов линейные и сверхразветвленные блок-сополимеры лактида и исследованы их коллоидно-химические свойства на межфазной границе масло/вода. Показано, что все полимеры характеризуются выраженными поверхностно-активными свойствами и снижают межфазное натяжение на границе углеводородный раствор ПАВ/вода до низких значений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-33-00899 мол_а).

ВПЛИВ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ТА ТЕРМООБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy)

Даниляк М.-О. М., Бойчишин Л. М., Хрущик Х. І.

Львівський національний університет імені Івана Франка

danuliak-olena@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють унікальними фізико-хімічними властивостями, які залежать від їхнього компонентного складу. Перш за все їх особливістю є поєднання високої твердості та міцності [1]. Відомо [2], що АМС характеризуються лінійною залежністю між твердістю та міцністю, модулем пружності, границею текучості (для сплавів на основі заліза, $H_v = 3.2\sigma_т$).

Об’єктом дослідження були АМС: $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ у вигляді стрічок з товщиною і шириною $(20\text{-}25)\cdot10^{-6}$ м і $3\cdot10^{-3}$ м, відповідно, синтезовані методом спінінгування розплаву [3]. Дані аморфні сплави виготовлені в Інституті металофізики НАН України (м. Київ).

Для здійснення модифікації аморфних металевих сплавів їх зразки піддавали термообробці за температур І-го фазового переходу (для $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ ~ 686 К; для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ ~ 798 К), які визначено за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Відпал проводили протягом 1 год в атмосфері повітря. Температуру І-го фазового переходу досягали із швидкістю 10 К/хв.

Для встановлення механічних характеристик вихідних та відпалених АМС систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) використовували визначення мікротвердості за Вікерсом [4]. Для випробування на мікротвердість застосовували прилад ПМТ-3. Мікротвердість визначали для контактного та зовнішнього боків вихідних та відпалених АМС.

З таблиці, бачимо що механічні параметри для контактного та зовнішнього боків вихідних АМС відрізняються. Ця різниця зумовлена технологічним процесом виробництва аморфних стрічок. Зокрема, мікротвердість для зовнішнього боку вихідних АМС є значно більшою. Легування RE сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ збільшує мікротвердість для обох боків стрічки. Приріст мікротвердості внаслідок легування RE коливається в діапазоні 0.85–1.90 ГПа для контактного боку та в діапазоні 3.04–3.89 ГПа для зовнішнього боку стрічки АМС. Легування базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ лише 2 ат. % RE збільшує значення мікротвердості усіх сплавів, що зумовлено присутністю оксидних шарів утворених RE на поверхні АМС внаслідок контакту із повітрям. Найбільшим значенням мікротвердості серед легованих вихідних сплавів володіє сплав $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Відпал змінює механічні властивості досліджених АМС. Для сплавів відпалених в атмосфері повітря мікротвердість зовнішнього боку сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ є більшою порівняно зі значеннями мікротвердості зовнішніх боків легованих сплавів. Значення мікротвердості для контактного боку сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ є більшими порівняно з контактними боком відпаленого сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$. Відпал в атмосфері повітря зумовлює приріст мікротвердості для контактного боку та незначне зменшення для зовнішнього боку легованих сплавів.

Таблиця. Мікротвердість і границі текучості контактного (*1*) та зовнішнього (*2*) боків вихідних та відпалених АМС

Склад АМС	Тип поверхні	H_v, ГПа		$\sigma_т$, МПа	
		Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря	Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*1*	8.73	9.65	2728	3016
	2	9.44	12.81	2950	4003
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*1*	9.91	14.77	3097	4616
	2	12.48	12.42	3900	3881
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*1*	9.58	11.18	2994	3494
	2	12.81	12.48	4003	3900
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*1*	9.84	10.35	3075	3234
	2	12.93	11.86	4041	3706
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*1*	10.63	15.61	3322	4878
	2	13.33	12.42	4166	3881

Одержані значення мікротвердості та границь текучості засвідчують високу механічну стійкість досліджених сплавів, яка не знижується під впливом термічної обробки, що пояснюється утворенням нанокристалічної фази в аморфній матриці.

[1] Белозеров В., Стародубцев Ю. Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. – 2009. – №2. – С. 86–89.
[2] Никируй Ю.С., Мудрий С.І., Борисюк А.К. Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості аморфного сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13(4). С. 890–894.
[3] Носенко В.К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енергоефективних технологій // Вісн. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 68–79.
[4] Лисов В.І., Цареградська Т.Л., Турков О.В., Саєнко Г.В. Отримання аморфно-нанокристалічних сплавів частковою кристалізацією металевих стекол // Журнал нано- та електронної фізики. . – 2017. – Т. 9(3). С. 03006-1–03006-4.

СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ТЕТРАФТОРОБОРАТ МЕДИ (II) - АЦЕТОНИТРИЛ - 3-ГИДРОКСИФЛАВОН

Дончик К. Н., Новиков Д. О., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Donchik310@gmail.com

Изучение комплексов катионов металлов с флавоноидами является актуальным благодаря их широкому применению в самых разных областях химии, медицины и биологии.

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования тетрафторобората меди (II) в ацетонитриле (AN) при участии 3-гидроксифлавона (flv) в качестве лиганда. Целью работы было детальное исследование микроскопической структуры и динамики комплексов катиона меди (II) с молекулами AN и flv.

Молекула flv рассматривалась как жесткая, состоящая из девятнадцати взаимодействующих центров, где каждая CH-группа фенильного и хромонового колец была представлена как объединенный атом (CH→C) (рис. 1). Внутренняя геометрия молекулы была фиксирована за исключением возможности вращения фенильной группы вокруг связи C_8C_{13} и гидроксильной группы вокруг связи C_9O_{12} [1]. Модели потенциальных полей для ацетонитрила и терафторобората взяты из работ [2,3]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для Cu^{2+} были оптимизированы таким образом, чтобы воспроизвести коэффициент самодиффузии катиона, рассчитанный по экспериментальным значениям эквивалентной ионной проводимости. Моделирование всех систем проводили в *NVT* ансамбле с помощью пакета MDNAES [4]. Моделирование выполнялось в четыре этапа: 1) создание системы; 2) уравновешивание; 3) расчет функций радиального распределения; 4) расчет динамических характеристик.

Микроструктура первой координационной сфере (ПКС) катиона меди были описана в терминах межатомных ион-молекулярных функций радиального распределения, а также мгновенных конфигураций ПКС. По результатам моделирования было установлено, что Cu^{2+} образует комплекс нехелатного типа, при этом сольватное число катиона уменьшается на единицу. Показано, что образование комплекса $[Cuflv]^{2+}$ приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи между атомом H гидроксильной группы и атомом O карбонильной группы и развороту водорода к фенильному кольцу.

Для описания динамики сольватации молекул в ПКС катиона были использовали автокорреляционные функции линейной и вращательной скоростей молекул, а также трансляционные коэффициенты самодиффузии. Было обнаружено образование динамически устойчивой сольватной оболочки из молекул растворителя вокруг катиона Cu^{2+}. В тоже время подобный характер функции не прослеживался для тетрафторборат аниона. Этот факт согласуется с литературными данными о плохой сольватации этого аниона в полярных апротонных растворителях.

Показано что комплексообразование катиона Cu^{2+} с 3-гидроксифлавоном в исследуемой системе осуществляется через атом кислорода карбонильной группы (O_{11}). Существенного влияния на положение и высоту пика Cu^{2+}-N (молекулы ацетонитрила) в процессе комплексообразования обнаружено не было. При образовании комплекса катиона Cu^{2+} с молекулой 3-гидроксифлавона трансляционная динамика частиц существенно замедляется по сравнению с объемной фазой.

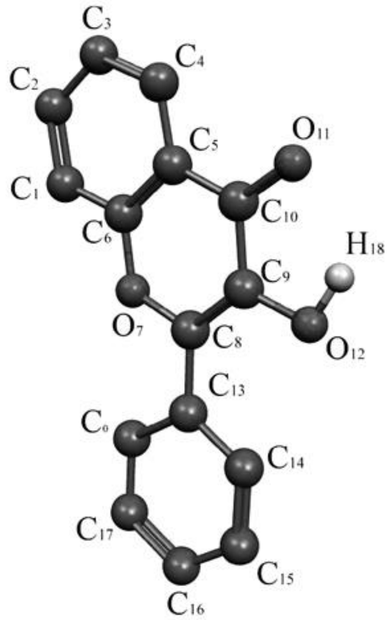


Рис. 1. Модель молекулы 2-фенил-3-гидроксихромона

[1] Vira N. Agieienko, Yaroslav V. Kolesnik, and Oleg N. Kalugin. The Journal of Chemical Physics 140, 194501 (2014)
[2] Nikitin A.M., Lyubartsev A.P.. New Six-site Acetonitrile Model for Simulations of Liquid Acetonitrile and its Aqueous Mixtures// J. Comput. Chem. – 2007. – Vol. 28. – P. 2020-2026.
[3] Chernozhuk T.V., Kalugin O.N., Kolesnik Ya.V. Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate // Kharkov University Bulletin. – 2013. – Vol. 1085., Chemical Series. Iss. 22 (45). – P. 25-38.
[4] Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия. 1999. Т. 454, No 4 (27), С. 58-79

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ В СМЕСЯХ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Дударев Д. С.[1], *Коверга В. А.*[1,2], *Колесник Я. В.*[1], *Калугин О. Н.*[1]

[1] Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
[2] University of Lille Sciences and Technologies

dimadudariev@gmail.com

Семейство 1-алкил-3-метилимидазолиевых ($Rmim^+$) ионных жидкостей (ИЖ) с различными анионами (PF_6^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$), а также смеси таких ИЖ с низкомолекулярными растворителями оказались хорошими кандидатами для таких электрохимических устройств как суперконденсаторы. Для успешного использования таких систем актуальной задачей является исследование динамических свойств их компонентов.

В данной работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование смесей тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия $[Bmim][BF_4]$ в пропиленкарбонате (ПК) с суммарным количеством в 864 частицы (молекулы растворителя + ионные пары).

Силовые поля для аниона тетрафторобората (BF_4^-) и катиона ($Bmim^+$) были взяты из [1,2], для ПК – из авторских разработок. Все расчёты проводили в *NPT* ансамбле (T=298.15 K, P=1 атм., Δt=0.5 фс) при помощи программного пакета GROMACS [3].

Коэффициенты диффузии частиц в исследуемых системах получали по соотношению Грина-Кубо:

$$D = \frac{1}{3}\int_0^\infty C_{vv}(t)dt\,. \qquad (1)$$

Было обнаружено, что для молекул растворителя коэффициент диффузии несколько выше во всех соотношениях смесей ИЖ-ПК, чем для катиона, что согласуется с экспериментальными данными [4].

В работе детально исследовано влияние различных факторов на концентрационную зависимость трансляционных коэффициентов диффузии ионов.

[1] Chernozhuk, T.V., Kalugin, O.N., Kolesnik, Ya.V., Kharkov University Bulletin., 1085, p. 25-38 (2013).
[2] Mondal,A.; Balasubramanian, S. J. Phys. Chem. B, 118, p. 3409-3422 (2014).
[3] Berendsen, H.J.C., D. van der Spoel, and R. van Drunen, Comp. Phys. Comm., 91(1): p. 43-56 (1995).
[4] Marekha, B. A.; Kalugin, O. N.; Bria, M.; Buchner, R.; Idrissi, A. J. Phys. Chem. B, 118, p. 5509-5517 (2014).

ПОРІВНЮВАЛЬНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ ПОБУДОВИ РЕГРЕСІЙНИХ МОДЕЛЕЙ QSAR В ОПИСІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Дяченко А. В., *Іванов В. В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

abcqwerty1997kj@gmail.ua

На сьогоднішній день актуальною є проблема отримання регресійних рівнянь типу “структура-властивість” в багатьох галузях науки, зокрема в хімії. Регресійні моделі важливі при пошуку нових лікарських сполук та матеріалів із заданими властивостями. При цьому переважна маса розрахунків проводиться з використанням стандартного методу найменших квадратів (*Ordinary Least Squares*, **OLS**). Проте в науковій літературі відомі також альтернативні підходи до побудови регресійних рівнянь. Зокрема метод найменших модулів (*Least Absolute Deviation*, **LAD**), який хіміками майже не використовується. В сучасній хімічній літературі відсутні систематичні порівняння результатів, які отримані різними методами побудови регресійних рівнянь. Метою даної роботи було знаходження адекватних регресійних рівнянь для визначення фізико-хімічних параметрів ряду сполук із використанням різноманітних молекулярних дескрипторів. Розглядались проблеми побудови регресійних рівнянь для опису октанових чисел, температур кипіння органічних сполук *та ін*.

Для ілюстрації приведемо деякі результати розрахунку рівнянь для октанових чисел вуглеводнів (ON). Регресійне рівняння калібрувалося на вибірці з 26 сполук. За нашими розрахунки з 197 дескрипторів найбільш важливими э три. А саме: HVcpx (індекс складності молекулярного графа), IDE (теоретико-інформаційний індекс) та DELS (молекулярний електротопологічний індекс). За результатами розрахунків були отримані наступні рівняння:

OLS: $ON = 188.8 - 89.4\ HVcpx + 32.8\ DELS,\quad R^2 = 0.970,\ Q^2 = 0.962$ (1)

LAD: $ON = 231.4 - 105.6\ HVcpx + 28.7\ DELS,\quad R^2 = 0.967,\ Q^2 = 0.964$ (2)

Тут R^2 та Q^2 – коефіцієнти детермінаціїї. Причому Q^2 відповідає процедурі перехресної оцінки (*leave-one-out cross validation*, LOO-CV). Як бачимо, обидва рівняння, що були отримані в **OLS** та **LAD**, хоч і різняться за відповідними коефіцієнтами, але практично однакові в прогностичній здатності – Q^2 досить великі.

Отримані рівняння є певною мірою найпростішими для даного набору дескрипторів. Тому додавання ще одного параметру (IDE) не поліпшує величини R^2 та Q^2.

OLS: $ON = 194.9 - 106.1\ HVcpx + 14.4\ IDE + 31.7\ DELS,\quad R^2 = 0.971,\ Q^2 = 0.958$ (3)

LAD: $ON = 222.9 - 163.2\ HVcpx + 60.7\ IDE + 30.3\ DELS,\quad R^2 = 0.967,\ Q^2 = 0.955$ (4)

Результати розрахунків за рівняннями (1) та (2) представлено на рис. 1 та рис. 2. відповідно.

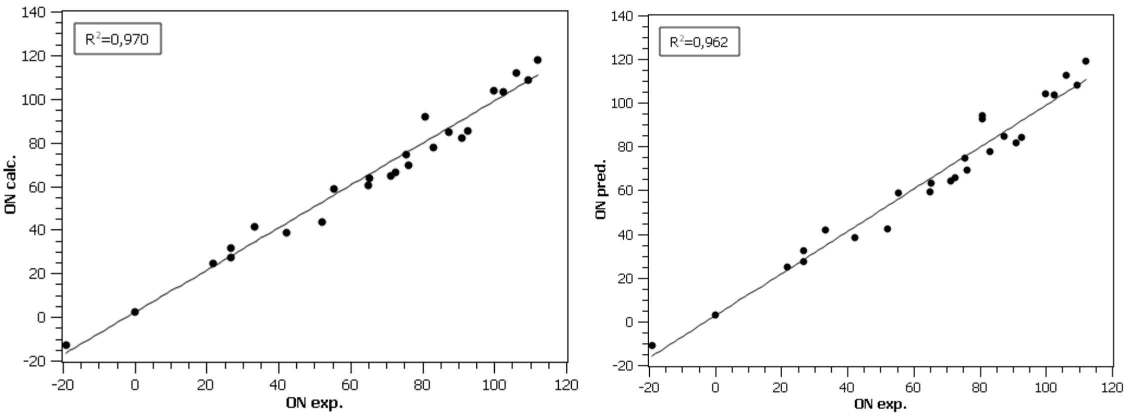


Рис. 1. Залежність експериментальних октанових чисел від розрахованих та прогнозованих відповідно. Знайдено за методом **OLS**, рівняння (1).

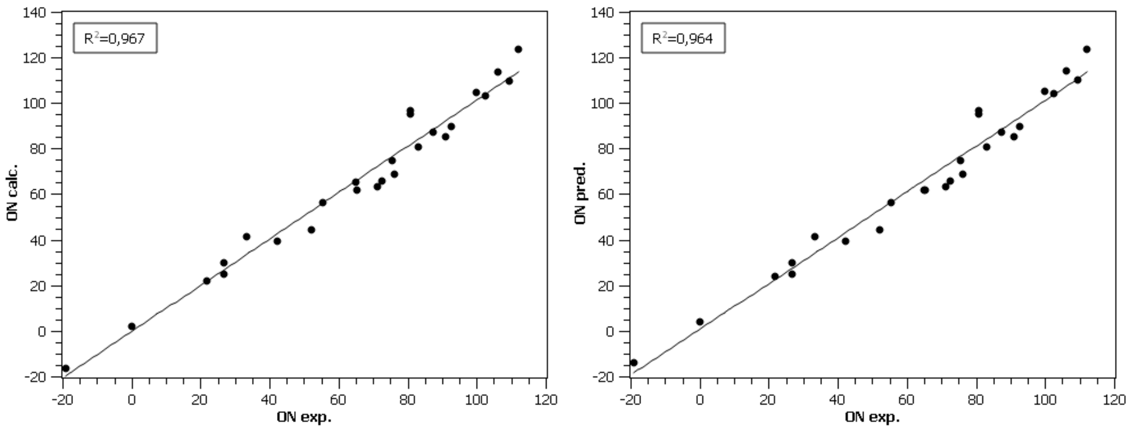


Рис. 2. Залежність експериментальних октанових чисел від розрахованих та прогнозованих відповідно. Знайдено за методом **LAD,** рівняння (2)

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕЛЛАНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ВОДОЙ И ДРУГ С ДРУГОМ

Евстифеева В. Н., Адамова Л. В., Сафронов А. П.

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

verabox2015@yandex.ru

Полимерные гели представляют большой интерес с точки зрения их применения в биотехнологии и медицине. Перспективным материалом являются pH-чувствительные гели на основе синтетического полимера - полиакриловой кислоты (ПАК), которые имеют широкий спектр использования в биомедицине и фармацевтике, а именно в области адресной доставки лекарств. Одним из способов расширения возможностей гелевых композиций, придания им биосовместимости, является создание комбинированных структур на основе смесей синтетических и биополимеров, в частности природных полисахаридов.

Использование полисахаридов в медицине в значительной мере определяется их биологической активностью. В фармацевтике они применяются в качестве основы для изготовления лекарственных форм, стабилизируют и пролонгируют действие лекарственных препаратов.

Одним из природных полисахаридов, используемых для различных фармацевтических целей, является гелеобразующий полимер геллан. Геллан по химическому строению представляет собой анионный линейный полимер с тетрасахаридной повторяющейся последовательностью, которая состоит из остатков глюкозы, рамнозы, глюкуроновой кислоты и О-ацетильных групп в С-6 положении одного из остатков глюкозы. Пространственная структура молекулы геллана представляет собой трёхвитковую левозакрученную двойную спираль.

На свойства гелевых композиций влияет большое количество факторов - химический состав, степень ионизации, плотность сшивки, pH, ионная сила и температура, но в значительной степени они зависят от взаимодействия компонентов друг с другом. Эти взаимодействия целесообразно изучать на модельных системах - смесях линейных полимеров. В связи с этим цель данной работы состоит в исследовании термодинамики взаимодействия геллана и линейной полиакриловой кислоты с водой и друг с другом.

Термодинамическую совместимость компонентов оценивали знаком и величиной энергии Гиббса их смешения Δg_x, которую определяли с использованием сорбции паров общего растворителя – воды, образцами индивидуальных полимеров и их смесей разных составов при 298 К.

Для расчета величины средней энергии Гиббса смешения использовали уравнение

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\varpi_1 * \Delta G_I + \varpi_2 * \Delta G_{II}),$$

где ΔG_I, ΔG_{II}, ΔG_{III} - энергии Гиббса смешения первого, второго полимера и их смесей с общим растворителем, отнесенные к 1 грамму полимерного компонента, ω_1, ω_2 – массовые доли полимеров в полимерной смеси.

В качестве объектов исследования служили пленки геллана, ПАК и смесей ПАК-геллан разного состава. Все образцы были получены из 1% водных растворов. Удаление воды из системы ПАК-геллан производили при 25°С и 70°С сначала на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^{-1} атм.

На всех образцах изучена равновесная, изотермическая сорбция паров воды при 298 К. Использовали объёмный вариант сорбционного метода, реализованный с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерных компонентов $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса взаимодействия полимеров и смесей с водой Δg_m и друг с другом Δg_x.

Обнаружено, что энергии Гиббса смешения геллана с полиакриловой кислотой отрицательны при всех соотношениях компонентов ($\Delta g_x < 0$). Вторая производная энергии Гиббса по составу $\partial^2 g / \partial \varpi_2^2$ имеет разные знаки. В широкой области составов $\partial^2 g / \partial \varpi_2^2 > 0$, т.е. компоненты смеси друг с другом совместимы.

Установлено, что повышение температуры приготовления пленок увеличивает их сорбционную способность по отношению к воде и совместимость друг с другом.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОГУ ШВИДКОЇ КОАГУЛЯЦІ В ГІДРОЗОЛЯХ ДЕТОНАЦІЙНИХ НАНОДІАМАНТІВ

Єрмоленко Г. Ю., Крикля Н. М.

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

kamneva@chemist.com

Нанодіаманти детонаційного синтезу (ДНД) являють собою особливу форму вуглецевих наноматеріалів, що відрізняються унікальними характеристиками, які роблять їхінноваційними об’єктами для створення нових матеріалів з незвичайними функціями. Розмір частинок нанодіаманту в детонаційній сажі становить близько 2-10нм.Як і для всіх ультрадисперсних порошків, для нанодіамантів характерне велике значення питомої поверхні, яка надає їм високу сорбційну ємність, тому саме поверхня частинки таксильновпливаєнаїхні властивості.

Концентрований гідрозоль був приготовлений в науково-дослідному інституті NanocarbonResearch (Японія). Розмір досліджуваних частинок у розчині 0,0036%(мас./об.)визначали методом динамічного світлорозсіювання на приладі ZetasizerNano ZS MalvernInstruments. Значення електрокінетичного потенціалу в 0,0036% гідрозолі позитивне і лежить у межах +(30-40) мВ, а розмір частинок d = 92±2 нм.Таким чином, він має тенденцію до формування агрегатів на відміну від вихідного 5%-го розчину.Коагуляція електролітами проходить у відповідності із знаком заряду колоїдних частинок і підпорядковується класичному правилу Шульце–Гарді. Пороги швидкої коагуляції при додаванні електролітів NaCl, NaOH, Na_2SO_4 та $K_3[Fe(CN)_6]$ були визначені за допомогою методу динамічного розсіювання світла. Приклад залежностей розміру частинок від часу для NaCl та NaOHнаведено на рис. 1.

Поріг коагуляції розчином NaCl лежить в діапазоні від 4,8 ммоль/л до 4,9 ммоль/л, що на порядок вище, ніж поріг коагуляціїNaOH, 0,30 ммоль/л. Це підтверджує кислотно-основну природу заряду поверхні нанодіамантів.

Пороги коагуляції розчинами Na_2SO_4 та $K_3[Fe(CN)_6]$ дорівнюють 0,1 ммоль/л та 0,008 ммоль/л, відповідно.

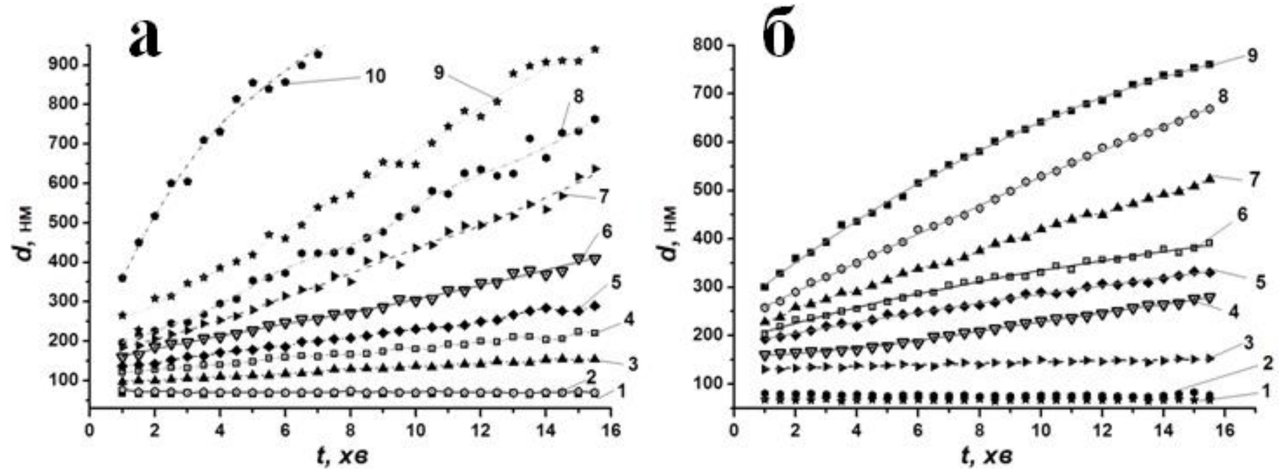


Рис. 1 Залежності розміру частинок ДНД від часу для 0,0036% гідрозолю: а) з NaCl1 – золь нанодіамантів 0,0036% без електролітів; 2 – з добавками NaCl 3,5ммоль/л; 3 – 4,5ммоль/л; 4 – 4,6ммоль/л; 5 – 4,8ммоль/л; 6 – 4,9ммоль/л; 7 – 5,0ммоль/л; 8 – 5,3ммоль/л; 9 – 5,5 ммоль/л; 10 – 6,0ммоль/л; б) з NaOH1 – золь нанодіамантів 0,0036% без електролітів; 2 – з добавками NaOH0,28ммоль/л; 3 – 0,285ммоль/л; 4 – 0,29ммоль/л; 5 – 0,30ммоль/л; 6 – 0,32ммоль/л; 7 – 0,35ммоль/л; 8 – 0,38ммоль/л; 9 – 0,40ммоль/л.

ИОННЫЙ ОБМЕН В КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛАХ КАТИОННЫХ ПАВ

Калмыкова А. В., *Лагута А. Н.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

lagutaanna22@gmail.com

Мицеллы ПАВ находят широкое применение в качестве эффективного инструмента для регулирования равновесий и скоростей реакций. Кинетический мицеллярный эффект представляет собой изменение константы скорости реакции, вызванное присутствием мицелл ПАВ в растворе.

При исследовании мицеллярного эффекта на скорость бимолекулярных реакций следует учитывать конкуренцию между реагирующими ионами и противоионами ионных мицелл. Например, в случае мицелл катионного ПАВ и реакции между метиловым фиолетовым и гидроксид ионом устанавливается равновесие между OH^- и противоионом, X^-. Этот процесс в рамках псевдофазной ионообменной модели описывается схемой

$$\mathrm{OH}_m^- + X_w^- \xrightleftharpoons{K_{X^-}^{\mathrm{OH}^-}} \mathrm{OH}_w^- + X_m^-$$

и константой ионного обмена

$$K_{X^-}^{\mathrm{OH}^-} = \frac{[\mathrm{OH}_w^-][X_m^-]}{[\mathrm{OH}_m^-][X_w^-]}$$

Для определения констант ионного обмена были установлены зависимости константы скорости реакции между метиловым фиолетовым и гидроксид ионом от концентрации инертных электролитов: NaF, NaCl, NaBr, NaN_3, NaBz, в диапазоне от 0 до 0.4 моль/л, при постоянной концентрации (0.01 моль/л) катионного ПАВ – цетилтриметиламмония гидроксида. Результаты показывают, что константы скорости уменьшаются экспоненциально с увеличением концентрации соли в растворе, а по снижению константы скорости соли располагаются в ряд: NaF < NaCl < NaN_3 < NaBr < NaBz, что подтверждает предположение о конкуренции между гидроксид ионами и анионом соли в слое Штерна катионной мицеллы. Этот эффект находится в количественном согласии с псевдофазной ионообменной моделью.

Значения констант ионного обмена получены обработкой экспериментальных зависимостей константы скорости от концентрации инертного электролита по уравнениям псевдофазной ионообменной модели используя метод нелинейных наименьших квадратов. Полученное значение $K_{X^-}^{\mathrm{OH}^-}$ больше единицы для Cl^-, N_3^-, Br^- и Bz^-, и близко к единице для F^-, что свидетельствует о большем сродстве хлорид, бромид, азид и бензоат ионов к мицеллярной поверхности, по сравнению с гидроксид ионом.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНА BMIM$^+$ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Карабцова В. М, Рябчунова А. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

karabtsovav@gmail.com

Смеси ионных жидкостей (ИЖ) с молекулярными жидкостями (МЖ) в настоящее время широко применяются в качестве электролитов в современных электрохимических устройствах [1]. В подобного рода системах используют, как правило, ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM$^+$) (рис.1), а также растворители с широким электрохимическим окном: ацетонитрил, γ-бутиролактон, этиленкарбонат и пропиленкарбонат (ПК) [2]. Очевидно, что важные с практической точки зрения макроскопические свойства бинарных смесей ИЖ с МЖ во многом определяются совокупностью ион-молекулярных, ион-ионных и межмолекулярных взаимодействий.

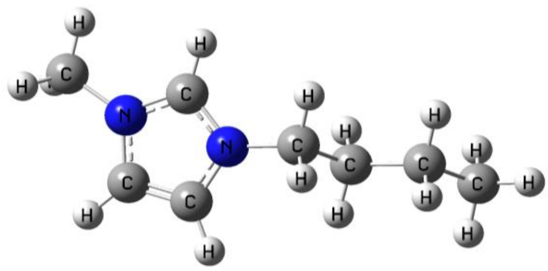


Рис. 1. Строение катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM$^+$).

В настоящей работе выполнено детальное исследование сольватации катиона BMIM$^+$ в ПК с использованием комбинации денсиметрического эксперимента и молекулярно-динамического моделирования (МДМ).

В работе исследована плотность растворов трёх ионных жидкостей тетрафторобората (BMIMBF$_4$), гексафторофосфата (BMIMPF$_6$) и бромида (BMIMBr) 1-бутил-3-метилимидазолия в пропиленкарбонате в интервале концентраций 0.005 – 0.1 моль/дм^3 при температурах 298.15, 318.15, 338.15 и 358.15 К.

Концентрационная зависимость рассчитанных из денсиметрического эксперимента кажущихся парциальных мольных объемов ИЖ V_ϕ была описана уравнением Мессона:

$$V_\phi = \overline{V}_2^0 + S_V \cdot c^{1/2} \qquad (1)$$

По уравнению Мессона были определены предельные парциальные мольные объемы растворенного вещества $\overline{V}_2^0$. С использованием литературных данных по парциальным мольным объемам анионов при 298.15 К, проведена оценка величины $\overline{V}_i^0$ (BMIM$^+$). Для детальной интерпретации полученных данных было сделано предположение, что предельный парциальный мольный объем иона $\overline{V}_i^0$ может быть представлен суммой собственного парциального объема иона $\overline{V}^0_{\text{int}r}$ и величины $\Delta\overline{V}^0_i$ (2), описывающей всю сумму изменений в ближайшем пространстве вокруг иона

$$\overline{V}^0_i = \overline{V}^0_{\text{int}r} + \Delta\overline{V}^0_i \qquad (2)$$

Для расчета парциального мольного объема (ПМО) $BMIM^+$ по формуле $\overline{V}^0_{\text{int}r} = \frac{4}{3}\pi R_i^3 N_A$ была произведена оптимизация его геометрии и эффективного радиуса с помощью квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/ 6-311++G(d, p).

Сравнение величины $\overline{V}^0_i$ и $\overline{V}^0_{\text{int}r}$ для $BMIM^+$ позволило сделать вывод об отрицательном вкладе ион-молекулярных взаимодействий (сольватации) в величину ПМО $BMIM^+$ в ПК.

Для изучения микроскопического строения сольватной оболочки $BMIM^+$ в ПК было выполнено МДМ бесконечно разбавленного раствора $BMIM^+$ в ПК (1 $BMIM^+$ + 215 ПК) в *NVT* ансамбле при 298.15 К с использованием программного пакета MDNAES [3].

По результатам анализа межатомных функций радиального распределения установлено, что молекулы ПК, входящие в первую сольватную оболочку, координируется преимущественно кислородом карбонильных групп вокруг $BMIM^+$. При этом, наиболее вероятными центрами сольватации катиона оказываются атомы водорода имидазольного кольца (рис. 2).

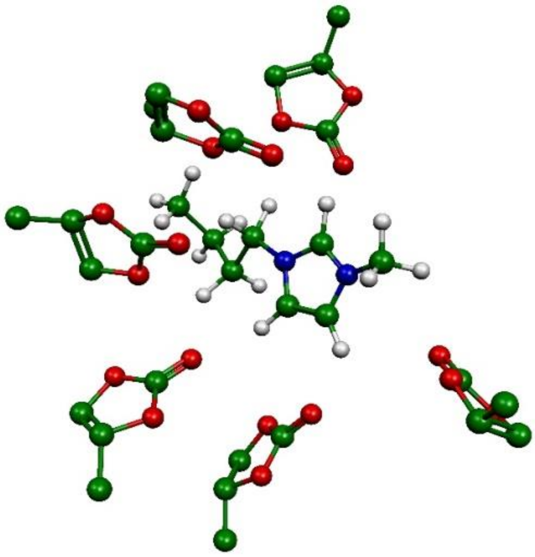


Рис. 2. Мгновенная конфигурация первой сольватной оболочки $BMIM^+$

Оценка наиболее вероятных расстояний между атомами молекул ПК и $BMIM^+$ позволяет сделать вывод о «проникновении» молекул растворителя во внутреннее пространство катиона, что полностью согласуется с результатами денсиметрического эксперимента.

[1] Liu H., Liu Y., Li J., Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12, P. 1685–1697
[2] Makoto Ue et al., J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150 (4), P. A499-A502.
[3] Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия. 1999. Т. 454, No 4 (27), С. 58-79.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Киселёва А. В., *Ефимов П. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@karazin.ua

Диффузия является одним из важнейших свойств жидких систем. Частными случаями жидких систем являются бинарные смеси растворителей (A и B). Количественно процесс диффузии характеризуется с помощью коэффициентов диффузии. Предельные составы ($x_A \to 0$ и $x_B \to 0$) описываются двумя коэффициентами самодиффузии (D_{AA} и D_{BB}) и двумя предельными коэффициентами взаимной диффузии (D_{AB} и D_{BA}). Существует целый набор теоретических уравнений коэффициентов диффузии неэлектролитов базирующихся на статистико-термодинамических, кинетических и гидродинамических представлениях.

Данная работа посвящена анализу применимости существующих теоретических уравнений. Одним из критериев применимости предложено считать принципиальную возможность описывать перекрёстный коэффициент вида:

$$\chi_{AB} = \frac{D_{AB} \cdot D_{BA}}{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

Анализ экспериментальных данных (более 70) показывает, что перекрёстный коэффициент может принимать различные значения. Центр группирования по выборке близок к 1, что и следовало ожидать, но дисперсия значительно превосходит ожидаемую вследствие разброса экспериментальных значений. В распределении значений перекрёстного коэффициента наблюдаются определенные закономерности. Чем менее различны свойства пары растворителей, тем ближе к 1 значения перекрёстного коэффициента. Можно предположить, что перекрёстные коэффициенты отражают динамические аспекты взаимной сольватации соответствующей пары растворителей.

Выбранный критерий для уравнений коэффициентов диффузии позволяет анализировать теоретические модели на уровне их структуры, не прибегая к численным расчетам. Анализ показывает, что подавляющее большинство моделей коэффициентов диффузии не отвечают предложенному критерию. Для всех моделей, где характер взаимодействия между диффундирующей частицей и окружением описывается только мультипликативно, отклонение перекрёстного коэффициента от единицы принципиально невозможно. Более перспективными представляются модели, включающие аддитивную составляющую процесса взаимодействия.

Полученные результаты не свидетельствуют о неадекватности рассмотренных моделей, а лишь указывают на их ограничения и возможные пути их дальнейшей модификации.

ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Харченко А. Ю., Клочанюк О. Р.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

triumfaria12@tut.by

Фуллерены – относительно новый и не до конца изученный класс веществ. Материалы на их основе обладают полезными для машиностроения и энергетики свойствами. Так, например, введение в матрицу алюминия и меди фуллерена C_{60} способствует повышению износостойкости материала без потерь, при этом, электропроводимости, что позволяет изготавливать из него подвижные электроконтакты [1]. Другой пример – медицина: предполагается использование фуллеренов в качестве носителей лекарств для точной их доставки к необходимому месту в организме. Но для успешного развития вышеупомянутых перспектив требуется тщательное изучение всех важных свойств коллоидных систем на основе фуллерена.

Предметом рассмотрения в данной работе выступают два типа коллоидных растворов фуллерена C_{60}.

Растворы C_{60} первого типа (далее Ф1) были получены диспергационным методом по методике Дегучи [2]. В качестве стабилизатора коллодных частиц использовали додецилсульфат натрия (0,04 М) (далее ДСН). В процессе получения этих растворов было выяснено, что самые качественные коллоидные системы получаются из малых навесок (от 0,5 до 3 мг); также необходимо мыть агатовую ступку водой, а после бензолом перед растиранием каждой новой порции C_{60}. Такой вывод сделан на основе спектров светопоглощения полученных систем (рис.1). Штрихами обозначены спектры систем, полученных без промывки ступки. Заметно, что эти спектры имеют значительно меньшую интенсивность и четкость пиков по сравнению с остальными, а также, что самая высокая интенсивность пиков отвечает самой минимальной навеске C_{60}.

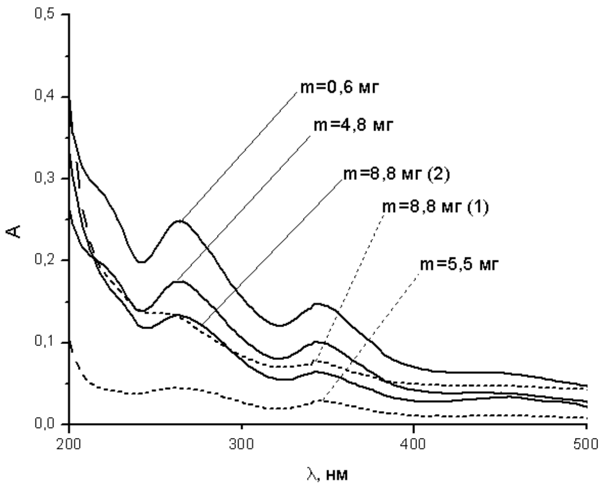


Рис. 1. Спектры светопоглощения коллоидных растворов Ф1 (разбавление 1:10) от массы навески фуллерена C_{60}

Для системы с навеской C_{60} 8,8 мг (на графике под номером 2) был получен коэффициент молярного светопоглощения. При $\lambda = 264$ нм он составил 966,9 л·моль/см. Стоит отметить что значение отличается от литературного на два порядка – ($\varepsilon = 1{,}25 \cdot 10^5$ л·моль/см) [2].

Второй тип систем на основе фуллерена C_{60} (далее Ф2) был получен методом замены растворителя д. х. н. В. К. Клочковым (НТК НАНУ «Институт монокристаллов») с концентрацией $2{,}38 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для растворов Ф1 и Ф2 определялись пороги коагуляции, а также проверялось взаимодействие их с красителями.

Порог коагуляции определялся путем построения зависимости размера частиц системы от времени при разных концентрациях электролита (NaCl). Искомой величиной считалась та концентрация электролита, при которой тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой будет отличен от нуля. Измерения размеров частиц проводились с помощью метода динамического светорассеяния, который был реализован на приборе Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments. Из рисунков 2 и 3 видно, что для систем Ф2 при разбавлении 1:100 (т.е. $c(C_{60}) = 2{,}38 \cdot 10^{-6}$ моль/л) порог коагуляции составляет 0,2 моль/л, а для систем Ф1 при разбавлении 1:10 (т.е. $c(C_{60}) = 2{,}38 \cdot 10^{-4}$ моль/л) порог коагуляции составляет 0,56 моль/л.

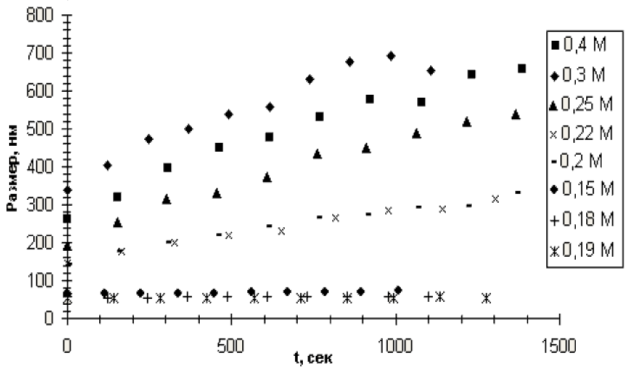


Рис. 2. Зависимость размера частиц от времени для систем Ф2 (разбавление 1:100) при разных концентрациях NaCl.

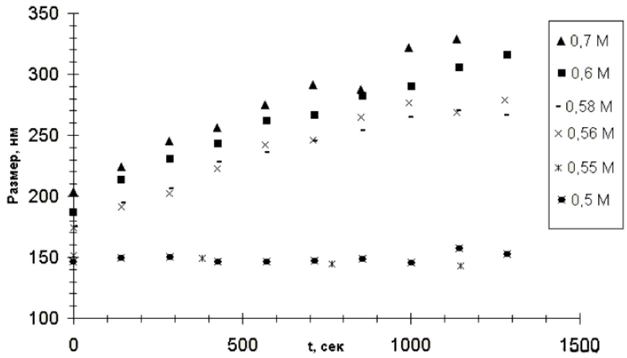


Рис. 3. Зависимость размера частиц от времени для систем Ф1 (разбавление 1:10) при разных концентрациях NaCl.

Что же касается взаимодействия с красителями, в работе проводилось сравнение их спектров в разных окружениях в видимой области спектра (350-750 нм), определение кажущихся констант ионизации (pK_a^a) в среде коллоидных растворов C_{60} и их сравнение со значениями в воде и в ДСН. Были исследованы взаимодействия с пинацианолом, акридиновым оранжевым и нейтральным красным. Определение pK_a^a в среде коллоидных систем Ф1 невозможно для всех вышеупомянутых красителей, т.к. последние провоцируют коагуляцию системы. Что же касается систем Ф1 эффекты сдвига pK_a^a в большей степени связаны с присутствием там ДСН, а не C_{60}.

[1] Хмыль А.А., Ланин В.Л., Шпилевский Э.М. //Вестник Полоцкого гос. Ун-та. Сер. Фундаментальные науки. Физика. 2006; 4: 74-79.
[2] Deguchi S. , Mukai S., Yamazaki T. / S. Deguchi // J. Phys. Chem., 849–856, 2010.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ФУЛЛЕРЕНОЛОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДА

Марфунин Н. А., Харченко А. Ю.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

marfunin.n.a@gmail.com

Фуллеренолы – достаточно новый класс наноматериалов, является потенциально важным в электронике и медицине. Однако свойства частиц фуллеренола сильно зависят от условий синтеза (поверхность частиц фуллеренолов, полученных разными методами, может отличаться). В связи с этим возникает проблема стандартизации свойств и их сравнения для различных образцов материала.

Цель данной работы – разработать метод анализа свойств поверхности и их сравнения. Объектом исследования являются молекулярные зонды (кислотно-основные индикаторы) – вещества, свойства которых в растворе зависят от свойств частиц фуллеренолов. Предмет исследования – зависимость показателей кажущихся констант ионизации красителей от концентрации фуллеренола в растворе.

Для исследования был выбран фуллеренол состава $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$. Синтез препарата фуллеренола был проведён д. х. н. К. Н. Семеновым (Санкт-Петербуржский государственный университет).

Установлено, что частицы фуллеренола pH-зависимы (потенциал поверхности частиц отрицательный и зависит от кислотности среды, рис.1). Процессы взаимодействия частиц фуллеренола между собой и с другими частицами будут зависить от кислотности среды. Средний диаметр частиц составляет 170 ± 20 нм (при pH = 3).

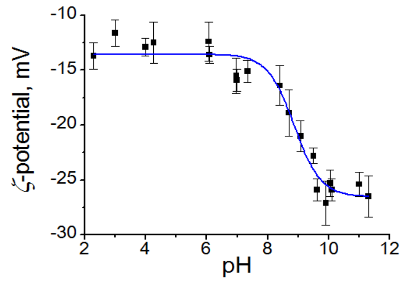


Рис.1. Зависимость потенциала поверхности частиц фуллеренола кислотности среды

Для исследования в качестве молекулярных зондов были выбраны индикаторы, значения pK_a^a которых лежат в различных областях pH и позволяют анализировать поверхности частиц в различных состояниях: нейтральный красный (NR), псевдоизоцианин (PIC) и акридиновый оранжевый (AO). Структурные формулы индикаторов приведены на рис. 2.

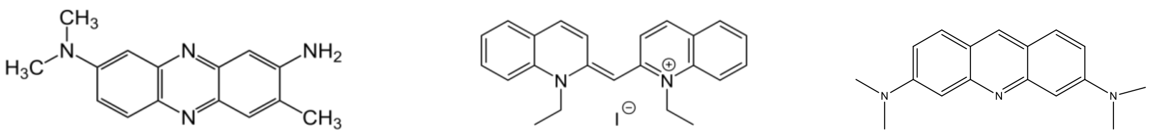


Рис.2. Структурные формулы красителей: NR (слева); PIC (в центре), AO (справа)

Значения рK_a^a индикаторов в растворе определялось спектрофотометрически по формуле (1), контроль pH – потенциометрический.

$$\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app} = \mathrm{pH}_\mathrm{w} + \log\frac{[\mathrm{H_iB^z}]_t}{[\mathrm{H_{i-1}B^{z-1}}]_t} = \mathrm{pH}_\mathrm{w} + \log\frac{A_\mathrm{B} - A}{A - A_\mathrm{HB}} \qquad (1)$$

Результаты эксперимента для NR приведены в табл.1. Широкие доверительные интервалы для значений рK_a^a связаны с усреднением результатов расчета по нескольким длинам волн (значения рK_a^a, рассчитанные при максимумах поглощения различных форм, отличаются)

Табл.1. Значения рK_a^a и сдвиги рK_a для NR при различных концентрациях фуллеренола

Концентрация фуллеренола, г/л	pKaa	± pKaa	ΔpKa = (pKaa – pKaw)
0,0013	6,7	0,3	≈0
0,0033	7,1	0,3	0,25
0,013	7,8	0,1	0,95
0,025	7,93	0,07	1,08

При достаточно больших концентрациях фуллеренола сдвиг рK_a значительный. Таким образом, краситель подходит для использования в качестве молекулярного зонда – существует достаточно сильный отклик красителя на присутствие фуллеренола при его достаточных концентрациях.

Для PIC было получено значение рK_a^a = 3,9 ± 0,1 (рK_a^w= 3,76). Так как сдвиг значения рK_a малый, краситель не подходит для использования в качестве молекулярного зонда – отклик на присутствие фуллеренола недостаточный.

Для AO рассчитанное значение рK_a^a = 10,1 ($c_{\text{фуллеренола}}$ = 0,13 г/л), однако получено с низкой точностью (из-за проблемы определения pH в сильнощелочной области). рK_a^w= 10,4; сдвиг: ΔрK_a = 0,03. Таким образом, влияние частиц фуллеренола на сдвиг рK_a малое.

На рис. 3. представлена зависимость светопоглощения растворов AO при различных концентрациях фуллеренола. В нейтральной среде преобладает кислая форма (ионная сила: I = 0,005 М; c(AO) = $1{,}19\times10^{-5}$ М). Резкое изменение интенсивностей полос светопоглощения и соотношения интенсивностей с ростом концентрации фуллеренола свидетельствует о сильном влиянии на состояние красителя в растворе.

Таким образом, в случае AO невозможно использовать критерий сдвига рK_a для анализа свойств поверхности фуллеренола. Однако выводы о поверхностных свойствах можно сделать по изменению формы спектров в присутствии частиц фуллеренола.

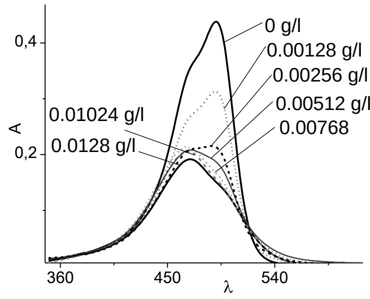


Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов АО в нейтральной среде от концентрации фуллеренола

Сдвиг значений pK_a^a относительно pK_a^w и изменение вида спектров для индикаторов-зондов обусловлены влиянием поверхности коллоидных частиц фуллеренола на состояние индикатора в растворе. Таким образом, по сдвигу значений pK_a различных индикаторов, а так же по изменению спектральных линий, возможно судить об изменении поверхностных свойств для различных образцов фуллеренола при различных pH среды.

Метод, предложенный в работе, может быть расширен подбором других красителей и изучении их особенностей.

ОПТИЧНІ pH СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ

Микетин О. Я., Стеців Ю. А., Яцишин М. М., Решетняк О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка

olenamyketyn09011996@gmail.com

pH середовища значно впливає на хімічні реакції, а отже, вимірювання та контроль pH має велике значення в багатьох галузях, зокрема в хімії, біохімії, медицині, а також для моніторингу навколишнього середовища. В останні роки зростає попит на оптичні сенсори, оскільки такі pH сенсори мають ряд переваг, зокрема простота виготовлення, широкий динамічний діапазон визначення, можливість вимірювання в ближньому ІЧ діапазоні, де спостерігається менша спектральна інтерференція та менший ступінь розсіювання світла, а також внаслідок стійкості до електромагнітних перешкод, можуть бути застосовані для вимірювання pH *in vivo* [1]. Одним із перспективних матеріалів для конструювання оптичних сенсорних пристроїв є поліанілін (ПАн) [2, 3], завдяки його оборотним переходам між різними його формами, що відрізняються між собою, відповідно, оптичними характеристиками.

Для виготовлення чутливого елемента сенсора плівку ПАн наносили на поверхню поліетилентерефталатного (ПЕТ) субстрату методом хімічної полімеризації аніліну *in situ* в середовищі 0,5 М цитратної кислоти (ЦК). Оптичні спектри фіксували за допомогою спектрофотометра Cadas 100.

Ґрунтуючись на зміні ступеня окиснення ПАн залежно від pH середовища (2−12), нами досліджено сенсорні властивості ПАн, осадженого на поверхню ПЕТ субстрату.

З цією метою плівки ПАн у формі емеральдинової солі (ЕмС) поміщали в лужні буферні розчини, а плівки ПАн у формі емеральдинової основи (ЕмО) – в кислі буферні розчини, і фіксували спектри поглинання зразків в ультрафіолетовій і видимій областях (УФ-В). Після синтезу та в кислих розчинах плівки ПАн мали чи набували зелене забарвлення, яке змінювалось на синє у нейтральних та лужних розчинах, відповідно.

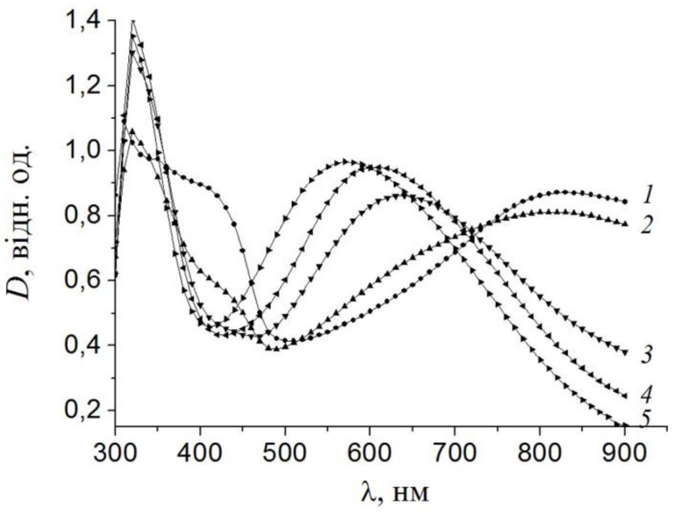
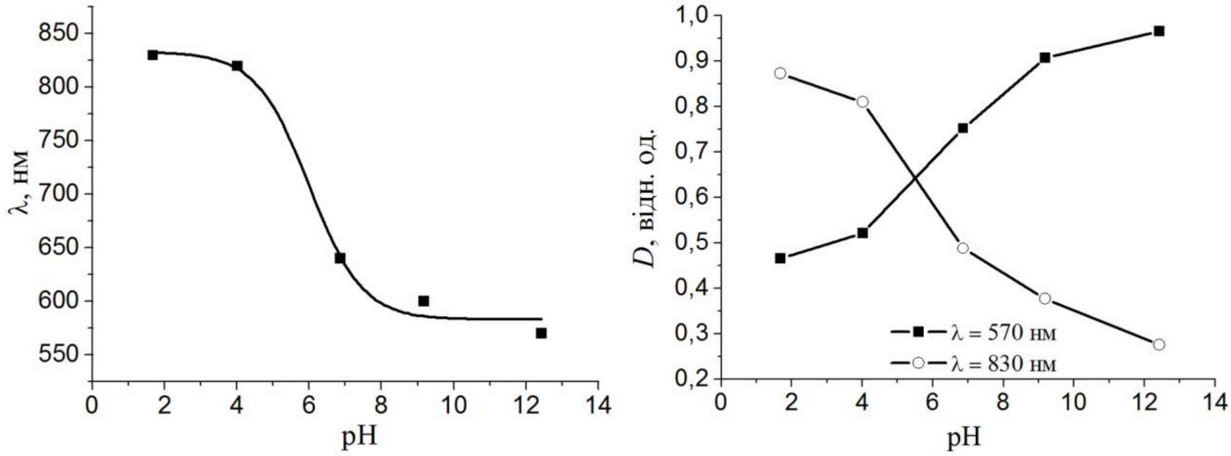


Рис. 1. УФ-В спектри плівки ПАн після витримування упродовж 180 хв у розчинах з різним pH: *1* – 1,68; *2* – 4,01; *3* – 6,86; *4* – 9,18; *5* – 12,43

Зокрема, збільшення pH буферних розчинів від 2 до 12 (рис. 1 призводить до зсуву максимумів поглинання (λ_{max}) плівки ПАн/ПЕТ з 830 нм (при pH 1,68) до 570 нм (при pH 12,43).

Зміна λ_{max} на УФ-В спектрах плівки ПАн, осадженої на ПЕТ субстрат, спостерігається у всьому досліджуваному діапазоні pH, а крива залежності λ_{max} плівки ПАн від pH буферних розчинів має сигмоїдальний характер (рис. 2, а).



а *б*

Рис. 2. Залежність λ_{max} плівки ПАн від pH (*а*) та залежність інтенсивності оптичного поглинання плівки ПАн при 570 і 830 нм від pH (*б*)

Як видно з отриманих результатів (рис. 2, *а*), зміна λ_{max} у межах pH 1–4 та 9–12 відбувається поступово і незначно, а в області pH 5–8 абсорбція зразків істотно залежить від pH середовища і, відповідно, λ_{max} змінюється швидко.

Отже, плівки ПАн можна використовувати як оптичний pH сенсор, контролюючи λ_{max} сенсорних матеріалів на основі ПАн. Однак, оскільки пік поглинання плівки ПАн є широким, то λ_{max} важко точно виміряти. Таким чином, моніторинг pH, який ґрунтується на зміні λ_{max} від pH, характеризується невисокою точністю [1].

Альтернативний спосіб оптичного визначення pH з використанням плівок ПАн полягає в контролі абсорбції (оптичної густини) при λ_{max} [4]. Залежність pH від інтенсивності оптичного поглинання при 570 і 830 нм показано на рис. 2, *б*. Як видно з рис. 2, б, зі збільшенням pH середовища від 2 до 12 інтенсивність абсорбції плівки ПАн при λ = 570 нм зростає, а при λ = 830 нм у цьому ж діапазоні pH – зменшується, що підтверджує перехід ПАн з форми ЕмС у ЕмО.

Таким чином, встановлено, що синтезовані плівки поліаніліну проявляють високу оптичну чутливість, яка залежить від pH розчину.

[1] Ayad M.M., Salahuddin N.A., Abou-Seif A.K., Alghaysh M. O. // Polym. Adv. Technol. – 2008. – Vol. 19. – P. 1142–1148.
[2] Решетняк О., Ковалишин Я. // Праці НТШ. Хім. Науки. − 2014. − Т. XL. − С. 70–94.
[3] Стеців Ю. // Праці НТШ. Хім. науки. − 2017. − Т. XLVI. – 2017. – Т. XLVI. С. 107–113.
[4] Jin Z., Su Y., Y. Duan Y. // Sensor. Actuat. B-Chem. – 2000. – Vol. 71. – P. 118–122.

АССОЦИАЦИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ ТЕТРАФТОРОБОРАТА МЕДИ (II) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Моисеенко В. А., Новиков Д. О., Черножук Т. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

valeriia.moiseienko@gmail.com

В настоящее время актуальной задачей физико-химии растворов является исследование процессов ассоциации и сольватации многозарядных катионов в неводных растворителях.

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического и денсиметрического экспериментов по разбавленным растворам тетрафторобората меди (II) в ацетонитриле при температурах 5, 15, 25, 35, 45 и 55° С. Обработку экспериментальных кондуктометрических данных проводили по уравнению Ли-Уитона для несимметричных электролитов.

По кондуктометрическим данным были получены предельные молярные эквивалентные проводимости тетрафторобората меди (II), $\Lambda^0(1/2Cu(BF_4)_2)$ и константы ассоциации электролита по первой ступени (K_{a1}) (таблица 1).

Было проведено деление предельной эквивалентной проводимости тетрафторобората меди (II) на ионные составляющие. Сравнение полученных нами значений предельных эквивалентных проводимостей при 25 °С показало хорошее согласие с доступными литературными данными.

Температурная зависимость константы ассоциации обсуждена с точки зрения сосуществования контактных и сольваторазделенных ионных пар, а также влияния сольватации на межионную ассоциацию.

Установлено, что условное число переноса эквивалента катиона меди (II), t^0 (1/2 Cu^{2+}), не зависит от температуры.

Таблица 1. Результаты обработки кондуктометрических данных

t, °С	$\Lambda^0(1/2\ Cu(BF_4)_2)$, См·см^2/моль	t^0 (1/2 Cu^{2+})	lg K_{A1}
5.00	173.9 ± 0.1	0.459 ± 0.002	2.1839 ± 0.0001
15.00	192.3 ± 0.1	0.455 ± 0.002	2.07 ± 0.01
25.00	209.4 ± 0.2	0.455 ± 0.001	2.13 ± 0.01
35.00	231.0 ± 0.1	0.454 ± 0.002	2.127 ± 0.005
45.00	251.2 ± 0.2	0.457 ± 0.001	2.164 ± 0.005
55.00	267.0 ± 0.2	0.4546 ± 0.0002	2.1689 ± 0.0002

Результатам денсиметрического эксперимента для ацетонитрильных растворов тетрафторобората меди (II) интерпретированы в терминах парциальных мольных объемов компонентов раствора.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛАУКОНІТУ І ПОЛІАНІЛІНУ, ДОПОВАНОГО ОКСАЛАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Нестерівська С. П., Макогон В. М., Яцишин М. М., Решетняк О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

viktorymakogon@gmail.com

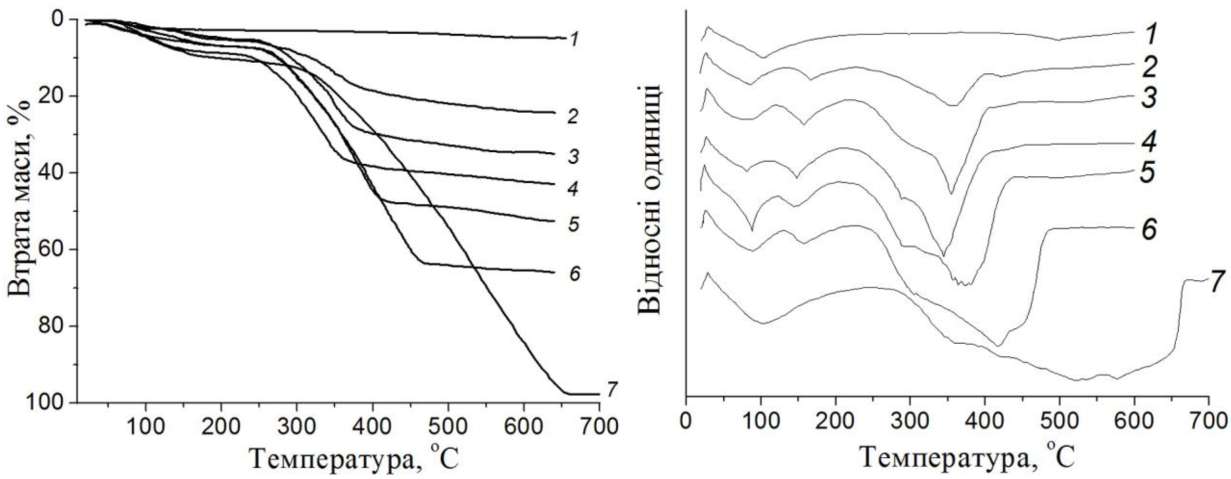
Поліанілін (ПАн) – поліаміноарен є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів (ЕПП) [1]. В останні роки поєднанням властивостей ПАн і різних речовин мікро- та нанорозмірного масштабу створюють гібридні композитні матеріали. Окремою групою яких є композити на основі ПАн і природних мінералів (ПМ). Останнім часом для синтезу гібридних композитів із ПАн використано природний мінерал глауконіт (Гл).

Майже в усіх дослідженнях властивостей як ПАн, так і композитів на його основі, велику увагу приділяють термічній стабільності зразків за результатами аналізу термогравіметричних (ТГ) чи диференціальних термогравіметричних (ДТГ) кривих [2, 3].

У цьому дослідженні ми вивчали термічні властивості ПАн, допованого оксалатною кислотою і композитних матеріалів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАн), допований оксалатною кислотою (ОК), отриманих *in situ* окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах ОК. Поєднання властивостей ПАн і Гл з використанням допуючої речовини ОК може призвести до одержання композитів із цікавими як фізичними, хімічними, так і термічними властивостями.

На рис. 1, *а* зображені ТГ криві досліджених зразків, побудовані з врахуванням загальної втрати маси і відносної втрати маси зразками. Втрата маси зразками під впливом температури зумовлена виділенням летких компонентів, які входять до складу зразків Гл і ПАн та зразків композитів Гл/ПАн, або утворюються в процесі їхнього термічного розпаду [4]. Для зразка Гл втрата маси зумовлена виділенням (десорбцією) фізично зв’язаної, кристалогідратної та води яка утворюється із поверхневих –OH груп Гл (див. рис. 2 крива 1). На ТГ кривій зразка ПАн наявні три основні стадії втрати маси: перша – зумовлена втратою фізично зв’язаної води, друга – втратою допуючого компонента і деякої кількості води, яка входить до його гідратної оболонки і третя – термодеструкцією ПАн та осмолених продуктів його розкладу з виділенням летких продуктів термоокиснювальної деструкції [5].

Менша втрата маси зумовленої термодеструкцією ПАн властива для зразків із високим вмістом Гл, а відповідно, низьким вмістом ПАн при розкладі якого і відбувається найбільша втрата маси. Зі збільшенням вмісту Гл у композиті, вміст ПАн знижується і термічна стійкість композиту дещо зростає.



а *б*

Рис. 1. Термогравіметричні криві (*а*) та ДТГ криві (*б*) зразків: *1* – Гл; *2* – Гл/ПАн (4:1); *3* – Гл/ПАн (2:1); *4* – Гл/ПАн (1:1); *5* – Гл/ПАн (1:2); *6* – Гл/ПАн (1:4); *7* – ПАн

На ДТГ кривих перебіг деструкційного процесу ПАн в композитах Гл/ПАн проявляється характерними мінімумами в межах температур ~225–480 °С (рис. 3). Інтенсивність мінімума ДТГ кривої зумовлена вмістом ПАн, який піддається деструкції під впливом температури.

Із рис. 3 видно, що при збільшенні вмісту ПАн в композиті розширюються температурні межі втрати маси зразками. Термоокиснювальна деструкції зразка “чистого” ПАн відбувається в межах ~225–670 °С і більш складним процесом ніж термодеструкція зразків композитів.

За результатами термічного аналізу встановлено, що процес термодеструкції поліаніліну і композитів Гл/ПАн є багатостадійним. В середовищі повітря розклад зразків протікає як термоокиснювальна деструкція, яка відбувається з виділенням тепла, тобто є екзотермічною. Зі зменшенням вмісту мінералу дещо підвищується термічна стійкість поліаніліну в зразках.

[1] MacDiarmid A.G. Nobel Lecture: ‘‘Synthetic metals’’: A novel role for organic polymers // Rev. Modern Phys. – 2001. – Vol. 73, Iss. 3. – P. 701–712.
[2] Sun X., Long Y., Wang P., Sun J., Ma J. Preparation of conducting halloysite/ polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant // React. Funct. Polym. – 2012. – Vol. 72, Is. 5 – P. 323–328.
[3] Baldissera A.F., Souza J.F., Ferreira C.A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites / Synth. Met. – 2013. – Vol. 183. – P. 69–72.
[4] Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N.Ya., Kulyk Yu.O., Fartushok N.V., Stadnyk Yu.V. Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // Chem. Chem. Technol. – 2013. – № 4. – P. 441–444.
[5] Kong M., Huang L., Li L., Zhang Z., Zheng S., Wang M.K. Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation // Appl. Clay Sci. – 2014. – Vol. 99. – P. 207–214.

МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТА СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ ПАР У РОЗЧИНАХ КОСМЕТИЧНИХ МИЮЧИХ ЗАСОБІВ, ОБРАНИХ ЗА ДАНИМИ СОЦІАЛЬНОГО ОПИТУВАННЯ

Пилипенко М. А., *Никифорова О. М.*

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна

mariapilipenko1805@gmail.com

У побуті ми практично щоденно зустрічаємося з продуктами хімічної промисловості. Основною складовою частиною СМЗ є органічні поверхнево-активні речовини.

ПАР мають великий спектр застосування: емульгатори і диспергатори, стабілізатори пін, чистячі та миючі добавки. Найпоширенішими ПАР в миючих засобах є лаурил- і лауратсульфати, але у великій кількісті вони дуже небезпечні. Тому краще використовувати безсульфатні косметичні миючі засоби, які не мають у своєму складі синтетичних ПАР, а мають тільки натуральні речовини. В даній роботі були проведені дослідження косметичних миючих засобів, які були обрані за результатами соціального опитування. Виміряні: область ККМ, розмір частинок ПАР у складі СМЗ, оцінена їх миюча здатність. Таким чином в роботі розглянуті актуальні питання хімії поверхнево-активних речовин [1].

Метою роботи було дослідження та порівняння якості деяких косметичних миючіх засобів на підставі їх фізико-хімічних властивостей.

Об'єктами дослідження були обрані косметичні миючі засоби: шампуні для волосся «Зелёная аптека», «GARNIER Fructis», «Ив Роше», «Ева натура» и «Чистая линия».

Предметом дослідження є визначення: області ККМ, розміру частинок та pH залежно від концентрації миючого зазобу.

Задача роботи: оцінити якість засобів. Вона оцінена за критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), що визначена *методами* кондуктометрії, поверхневого натягу та віскозиметрії. Досліджена солюбілізаційна здатність та стійкість пін [2]. Також визначено значення pH розчинів досліджених речовин. Для кількісної оцінки були визначені розміри частинок речовин у складі СМЗ. В таблиці наведені результати деяких досліджень.

Оцінка миючої здатності СМЗ дає змогу обирати ефективні і водночас економічні засоби, які є найменш шкідливі для людини та довкілля. Дослідження поверхневої активності речовин дає змогу розробляти нові мийні засоби і покращувати їх мийні властивості.

Табл.1. Область ККМ для шампунів

Метод дослідження	ККМ, моль/л		
	GARNIER Fructis	Зелёная аптека	Ив Роше
Візкозиметрія	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	-
Поверхневий натяг	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$6{,}2\cdot10^{-4}$
Кондуктометрія	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}1\cdot10^{-3}$	$6{,}8\cdot10^{-4}$

[1] Абрамзон А.А. Поверхностно- активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988.- 200 с.; ил.
[2] Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 598 с.

ВПЛИВ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ НА ЗМОЧУВАННІСТЬ СУПЕРГІДРОФОБНОЇ ПОВЕРХНІ

Полєжаєва М. О.[1], *Бурдулі Д. В.*[1], *Сіволапов П. В.*[2], *Миронюк О. В.*[1]

[1] Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут" ім. Ігоря Сікорського
[2] ТОВ «Компанія «Полігон»»

polezmaria79@gmail.com

Характерною рисою супергідрофобних поверхонь є відсутність контакту з водою. Ця особливість досягається за рахунок одночасної дії таких факторів як низька поверхнева енергія основи цієї поверхні та ієрархічна структура з виступів та проміжків між ними, заповнених повітрям. Це забезпечує існування стабільного стану Касі, а саме контакту краплі рідини лише з малою часткою поверхні. Кількісно супергідрофобний стан характеризується високими значеннями кута змочування (більше 150 º). На сьогодні такі матеріали знаходять досить широке застосування в якості покриттів, які мають стійкість до корозії, обмерзання, біозабруднення, забезпечують самоочищення [1]. Для забезпечення правильної роботи таких покриттів необхідно знати граничні можливості їх роботи в екстремальних умовах, наприклад, при зниженні поверхневого натягу змочуючої рідини.

Метою даної роботи є визначення критичного поверхневого натягу рідини, за якого крапля рідини переходить зі стану Касі до стану Вентцеля, тобто втрачає свої супергідрофобні властивості.

В ході експерименту використовували бутиловий та ізопропіловий спирти для приготування їх водних розчинів з концентраціями: 1, 3, 5 ,7 мас.%. За допомогою сталагмометричного методу визначили поверхневий натяг розчинів. Усі досліди проводилися за температури 17 °С.

Методика одержання супергідрофобної поверхні включала створення композиції суміщенням компонентів: 1) дробленого мармуру з середнім розміром частинки 4,2 мкм та гідрофобізованого стеариновою кислотою (0,6 мас. % від маси наповнювача) в кількості 90 мас. %, 2) аеросилу R106 з середнім розміром частинок 7 нм, поверхня якого була оброблена октометилциклотетрасилоксаном в кількості 5 мас. % та 3) акрилового полімеру Pliolite AC-80, який відігравав роль плівкоутворювача в композиції в кількості 5 мас. %. Створення композицій відбувалося в середовищі ксилолу шляхом гомогенізації. Одержані зразки наносилися на мікроскопе скло шаром товщиною до 200 мкм та висушувалися при температурі 80 °С протягом 1 години.

Значення кутів змочування встановлювалося методом сидячої краплі з використанням мікроскопу з гоніометричною приставкою. В ході вимірювання для кожного зразка було здійснено 6 вимірювань кута змочування, дані статистично оброблялися використовуючи критерій Стьюдента.

Залежність кута змочування матеріалу від поверхневого натягу дослідної рідини є нерівномірною і характеризується наявністю різкого переходу від надвисоких кутів змочування до майже повного змочування (Рис.1).

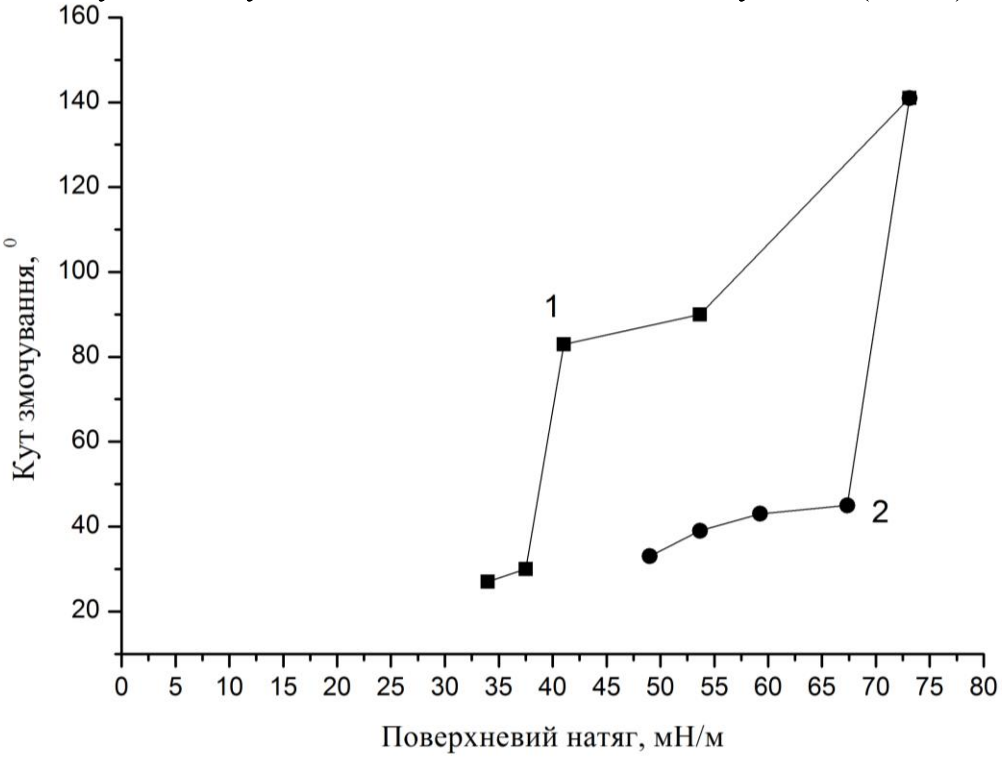


Рис. 1. Залежність кута змочування від поверхневого натягу розчину:
1 – бутанолу; 2 – ізопропанолу

В цілому, зі зменшенням поверхневого натягу розчинів зменшується і кут змочування поверхні, перехід зі стану Касі до стану Вентцеля спостерігається вже при невеликих концентраціях спиртів. При цьому, ізопропіловий спирт в даній системі одразу дуже сильно знижує значення кутів змочування, виявляючи більшу поверхневу активність, ніж бутанол. Це явище можна пояснити більшою долею полярної складової поверхневої енергії ізопропанолу, в порівнянні з бутанолом [2].

Отже, в ході роботи було встановлено, що зміна змочуваності супергідрофобних поверхонь залежить як від загального значення поверхневого натягу рідини, так і від розподілу цього значення за компонентами. Загалом, на всіх експериментальних залежностях прослідковується наявність певного критичного поверхневого натягу втрати супергідрофобних властивостей.

[1] Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритического диоксида углерода / [М. О. Галлямов, А. Ю. Никитин, А. Н. Образцов та ін.]. // Коллоидный журнал. – 2007. – С. 448.
[2] Romero C. M. Surface tension of aqueous solutions of alcohol and polyols at 298.15 K / C. M. Romero, M. S. Paes. // Physics and Chemistry of Liquids. – 2006. – №44. – С. 61–65.

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА ЗАБАРВЛЕННЯ РОЗЧИНІВ АНТОЦІАНІВ. ВИЗНАЧЕННЯ НАТУРАЛЬНОСТІ КОЛОРАНТІВ В АНТОЦІАНОЗАБАРВЛЕНІЙ ПРОДУКЦІЇ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Понамарьов В. М. , *Никифорова О. М.*

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

plmcsh@gmail.com

В наш час неодноразово постає питання про натуральність антоціанозабарвленої харчової продукції, а особливо дитячого харчування. Антоціани обумовлюють червоне, синє, «чорне» забарвлення плодів, листя, соків. Ці пігменти являють собою природні антиоксиданти, але часто замінються в продукції азобарвниками.

Особливість будови антоціанідинів полягає у тому, що кисень у пірановому кільці має вільну валентність. Завдяки вільному позитивному заряду антоціанідини у кислому розчині ведуть себе як аніони і утворюють солі із основами.

Залежно від pH середовища змінюється забарвлення антоціанів (рис. 1, табл. 1). У випадку із плодами чорної смородини (pH 3,0-3,1) солі катіонів антоціанів забарвлені у червоний колір різних відтінків: фіолетово-червоний (ціанідин), синюватий (дельфінідин). Цьому сприяє і посилення ступеню гідроксилювання бокового кільця (збільшення числа груп -OH до 3) у молекулі дельфінідину. В клітині антоціани знаходяться комплексно, у сполученні із металами, від цього гамма природних барв ще більше збагачується. Порівняння результатів на хроматографах свідчить про те, що після гідролізу час утримання флавоноїдів не змінився. Якби фрагменти були глікозовані вуглеводами, час утримання збільшувався б через зменшення гідрофільності молекул. Не змінився також і характер спектрів поглинання. Все це вказує на те, що аглікони глікозовані антоціанами, причому не водневими зв'язками, а із утворенням ковалентних зв'язків [1].

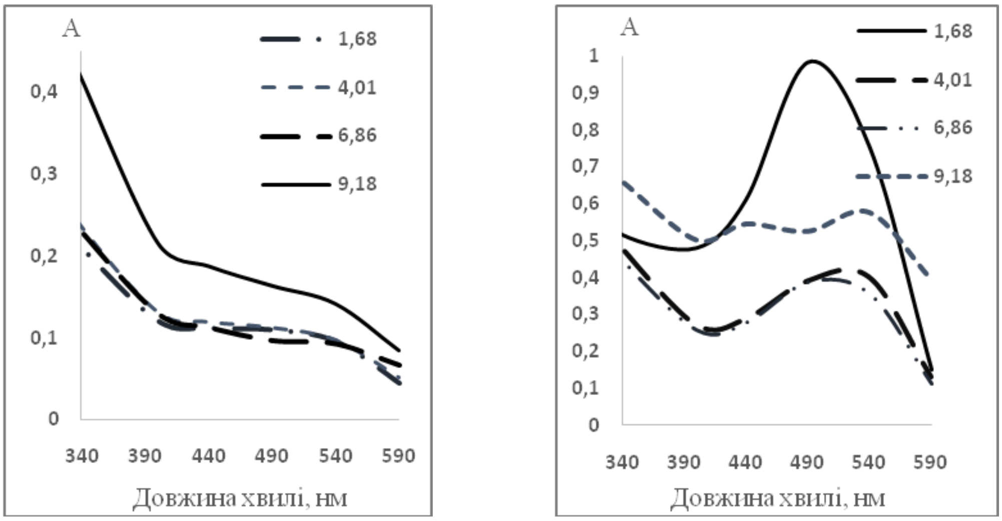
Використовуючи дані властивості антоціанів, було проведено спектральний аналіз плодів, соків (наприклад рис. 2), йогуртів та іншої антоціанозабарвленої продукції за різної кислотності середовища.

Використовувався «колориметр фотометрический КФК – 2МП концентрационный» та спектрофотометр «Hitachi U–2000» [2].

Рис.1 Схема зміни забарвленн антоціанів в залежності від кислотності середовища.

Табл.1 Забарвлення антоціанів в залежності відрН середовища.

Антоціаніди-ни	pH=1;2;3	pH=4;5	pH=6;7;8	pH=9;10	pH=11; 12	pH=13
	Колір розчину					
Ціанідин	Червоний	Роже-вий	Безбарв-ний	Пурпур-ний	Синій	Жовто-зелений
Дельфінідин	Червоно-пурпур-ний	Роже-вий	Безбарв-ний	Фіолето-вий	Зелено-синій	Жовто-зелений



а) б)

Рис.2 Спектри поглинання розчинів соків а) «Смак. Чорна смородина», б) «Сандора. Чорна смородина»

[1] Wu X. Concentrations of Anthocyanins in Common Foods in the United States and Estimation of Normal Consumption / X. Wu, G. Beecher, J. Holden // J. Agric. food chem. – 2006. – Vol. 54 – P. 4069-4075/

[2] Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях / З. Марченко, М. Бальцежак.– М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.

АСОЦІАЦІЯ ІОНІВ БАРВНИКІВ З ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ У РОЗЧИНАХ

Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

vad.ponomarov@gmail.com

Останнім часом набувають розвитку дослідження процесів іонної асоціації між багатоатомними органічними іонами у рідких середовищах [1]. В залежності від заряду і структури частинок, які взаємодіють, розрізняють однорідну і різнорідну асоціацію. До однорідної асоціації відносяться процеси взаємодії між двома однаковими за структурою і зарядом молекулами. Різнорідна асоціація розглядає взаємодії між молекулами різної будови. Саме остання привертає підвищену увагу до себе, оскільки виявляється в розчинах при досить низьких концентраціях іонів і знаходить практичне застосування. Наприклад, для визначення кількісного вмісту в середовищі метало-іонів, поверхнево-активних речовин, органічних добавок [2].

У даній роботі більш детально розглядається різнорідна асоціація типу «барвник - іонна ПАР» у водному розчині. Такі асоціати є досить стійкими, і їх утворення спричинює спектральні зміни, які можуть бути зафіксовані інструментальними методами дослідження, насамперед – спектрофотометрично. Крім цього, вивчення закономірностей таких взаємодій актуально з точки зору практичного використання властивостей барвників [1].

Спектральні вимірювання здійснювалися на модернізованому спектрофотометрі «СФ-46». У всіх випадках довжина шару, що поглинає, дорівнювала 1 см, розчин порівняння – вода. Нами розглянуто кінетичний фактор для системи «барвник – катіонна ПАР», де як барвник використаний відомий за попередніми дослідженнями сульфородамін 200 С (Р200С) [2], а як поверхнево-активна речовина – цетилпіридиній бромід (ЦПБ). Так, змін спектрів поглинання для даної системи з часом експериментально не виявлено при різних молярних концентраціях як барвника, так і ЦПБ (в доміцелярній області концентрацій, див. таблицю).

Таблиця. Зміна оптичної густини з часом (довжина хвилі поглинання 565 нм) для різних концентрацій ПАР (С) при концентрації Р200С $8{,}49\cdot10^{-6}$ М.

С (ЦПБ), М	Час, хвилини			
	3	9	15	21
$2{,}0\cdot10^{-6}$	0,866	0,864	0,867	0,865
$4{,}9\cdot10^{-6}$	0,839	0,837	0,840	8,837
$1{,}0\cdot10^{-5}$	0,804	0,803	0,803	0,802

В ході проведення експерименту було також досліджено вплив алкіл амонійних солей (хлоридів тетраметиламонію, тетра-етиламонію) на спектри поглинання барвників. Було встановлено, що збільшення іонної сили розчину до 0,05 М не впливає на спектри поглинання, а збільшення з 0,05 до 0,1 М істотно збільшує інтенсивність поглинання барвника.

Для низки концентрацій барвника Р200С ($2\cdot10^{-6}$ – $2\cdot10^{-5}$ М) була визначена виконуваність основного закону світлопоглинання (рис. 1).

Аналіз отриманих спектрів поглинання дає змогу зробити висновки про особливості взаємодій «барвник – ПАР». Спираючись на встановлений вплив алкіламонійних солей на спектри барвника, кінетичні дані (таблиця) та залежність оптичної густини Р200С на рис. 1, можна стверджувати, що спектральні зміни в системі «родамін + ЦПБ» відбуваються внаслідок саме взаємодії аніона родаміна з катіоном ЦПБ. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності поглинання для доміцелярних концентрацій ПАР та батохромний зсув максимуму при концентраціях ПАР, наближених до міцелярних, що свідчить про взаємодію аніона барвника з катіоном ПАР (рис. 2).

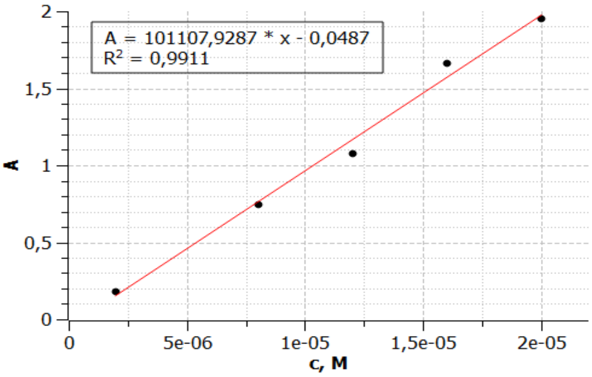


Рис. 1. Залежність оптичної густини Р200С при 565 нм від концентрації

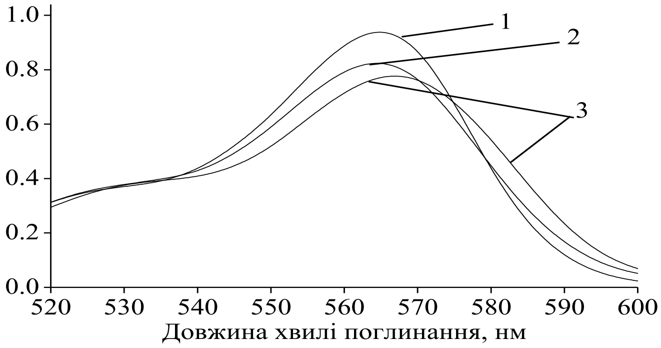


Рис. 2. Зміна світлопоглинання Р200С при додаванні ЦПБ. Вміст ЦПБ, моль/л:$\cdot10^4$: 1 - 0; 2 – 4,02; 3 – 8,04.

Нами визначена енергетика взаємодії «барвник – ПАР». Молекулярне моделювання та відповідні розрахунки проводилися із залученням пакету «HyperChem». Геометрична оптимізація іонів здійснювалася методами молекулярної механіки (ММ+); розрахунок Single-point (енергії системи в фіксованому стані – при певній конфігурації) – напівемпіричними методами АМ1 і РМ3. Для моделювання середовища (розчинник – вода) використовувалася функція Periodic Box. Результати моделювання свідчать, що асоціація барвника з ПАР є енергетично вигідною, оскільки значення стандартної ентальпії утворення асоціата «Р200С+ЦПБ» є значно меншою за сумарне значення цієї величини для кожного з взаємодіючих іонів.

[1] Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова. – Харків : ФЛП Бровин А.В., 2017. – 120 с.
[2] A new application of rhodamine 200B (sulforhodamine B) / Mchedlov–Petrossyan N.O., Shapovalov S.A., Egorova S.I., Kleshchevnikova V.N., Cordova E.A. / Dyes and pigments. – 1995. – Vol. 28, № 1. – P. 7 – 18.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЗАРЯДА ИНДИКАТОРНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ромах М. А., Харченко А. Ю.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

masha1997romah@gmail.com

В настоящее время ультрамикрогетерогенные системы находят свое применение во многих сферах человеческой деятельности благодаря особым свойствам: в отличие от поверхности макротел, площадь поверхности дисперсной фазы коллоидных систем гораздо больше.

Растворы полиэлектролитов (ПЭ) относятся к высокодисперсным гидрофильным коллоидным системам и широко применяются в качестве коагулянтов, флокулянтов, диспергаторов, стабилизаторов в разных отраслях промышленности. В медицине их используют для создания систем целевой доставки препаратов с контролируемым высвобождением [1].

Цель работы – изучение свойств поверхности фазы, которую образуют полиэлектролиты в растворах, и установление закономерностей процессов, которые на ней протекают с органическими реагентами. Это даст возможность расширить область применения данного класса соединений, а также оптимизировать уже имеющиеся процессы с их использованием.

Объектами исследования являются катионные полиэлектролиты: полигексаметиленгуанидин-гидрохлорид (ПГМГ) и полидиэтиленгуанидин-гидрохлорид (ПДЭГ), которые были синтезированы в Украинском государственном химико-технологическом университете. В качестве реагентов выступают анионные индикаторные красители, которые взаимодействуют с ПЭ за счет электростатических сил. По тому, как изменяются спектры светопоглощения индикаторов, можно судить о влиянии ПЭ на них, а значит говорить о свойствах поверхности дисперсной фазы изучаемых систем.

Кислотно-основное равновесие индикаторного красителя в общем виде может быть представлено следующим образом:

$$\mathrm{H_iR}_m^z \longleftrightarrow \mathrm{H_{i\text{-}1}R}_m^{z\text{-}1} + \mathrm{H}^+ \qquad (1)$$

О влиянии полиэлектролита на кислотно-основные свойства реагента можно судить по сдвигу константы его равновесия и описать при помощи кажущейся константы ионизации:

$$-\lg K_a^a \equiv \mathrm{p}K_a^a = \mathrm{pH}_w + \lg\frac{[\mathrm{H_iR}_m^z]}{[\mathrm{H_{i\text{-}1}R}_m^{z\text{-}1}]} = \mathrm{pH}_w + \lg\frac{A_\mathrm{R} - A}{A - A_\mathrm{HR}}, \qquad (2)$$

где A_R – светопоглощение раствора, содержащего краситель в депротонированной форме, A_HR – в протонированной, A – светопоглощение раствора, в котором краситель находится как в протонированной, так и в депротонированной формах.

Для подбора условий определения кажущихся констант мы варьировали соотношение ПЭ : краситель (P : D) и изучали спектры светопоглощения используемых индикаторов. Подбирались такие значения P : D, при которых влияние молекул красителя друг на друга было минимальным.

Сульфофлуоресцеин (СФ) – слабая окрашенная органическая кислота, диссоциирует по двум ступеням, причем одна из ее форм не заряжена. Именно СФ мы взяли в качестве реагента для проверки влияния типа заряда индикаторного красителя на его кислотно-основные свойства в растворах. Значения $\mathrm{p}K_a^a$ для первой и второй ступеней депротонирования СФ в среде ПГМГ ($\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}}^{\mathrm{w}} = 3{,}22$; $\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}}^{\mathrm{w}} = 6{,}76$) равны 3,00 ± 0,21 и 5,81 ± 0,01, соответственно. Исходя из этого, мы предположили, что краситель с типом заряда 0/–1 меньше подвержен влиянию ПЭ.

Для проверки нашего предположения, мы определили значения $\mathrm{p}K_a^a$ еще для нескольких красителей с разными типами зарядов. Для метилового оранжевого, одна из протолитических форм которого не заряжена ($\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{w}} = 3{,}45$), в растворах ПГМГ и ПДЭГ были получены соответствующие значения $\mathrm{p}K_a^a$: 2,91 ± 0,03 и 3,19 ± 0,05. Для бромкрезолового пурпурного (БКП) ($\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{w}} = 6{,}30$) в растворах ПГМГ и ПДЭГ кажущиеся константы ионизации равны 4,92 ± 0,03 и 6,19 ± 0,16, соответственно. Для бромкрезолового зеленого (БКЗ) ($\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{w}} = 4{,}90$) в среде ПГМГ получено значение кажущейся константы $\mathrm{p}K_a^a$ = 3,02 ± 0,21. Обе протолитические формы БКП и БКЗ отрицательно заряжены, имеют тип заряда –/2–. Следовательно, наше предположение было верным, поскольку во всех случаях отличие значений констант ионизаций красителей с типом заряда –/2– в растворах ПЭ от значений констант ионизаций в водной среде больше, чем это отличие для красителей с типом заряда 0/–1.

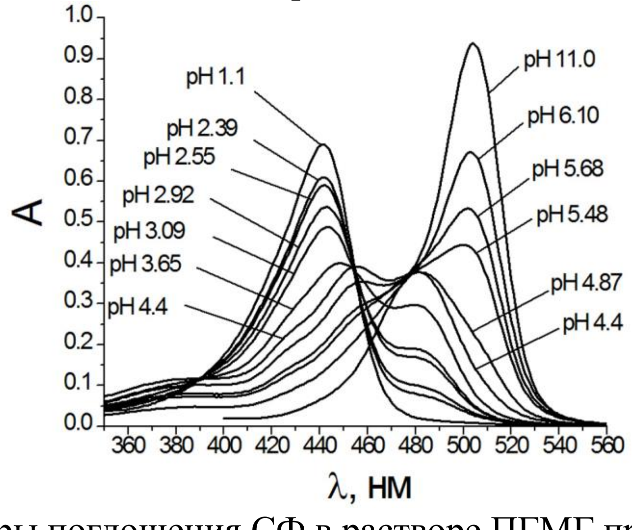


Рис. 1. Спектры поглощения СФ в растворе ПГМГ при P : D = 100,
I = 0,05 моль/л.

[1] Мусабаева Б.Х., Мурзагулова К.Б., Ким М.Е., Изумрудов В.А., Арипжанова З.Ж. Получение микрокапсул противотуберкулезных препаратов на основе биополимеров и полиэлектролитов/ Фармация и фармакология, Т.5, №2, 2017.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІН/КАОЛІНІН

Ціко У. В., Сидорко М. С., Яцишин М. М., Пацай І. О., Решетняк О. В.

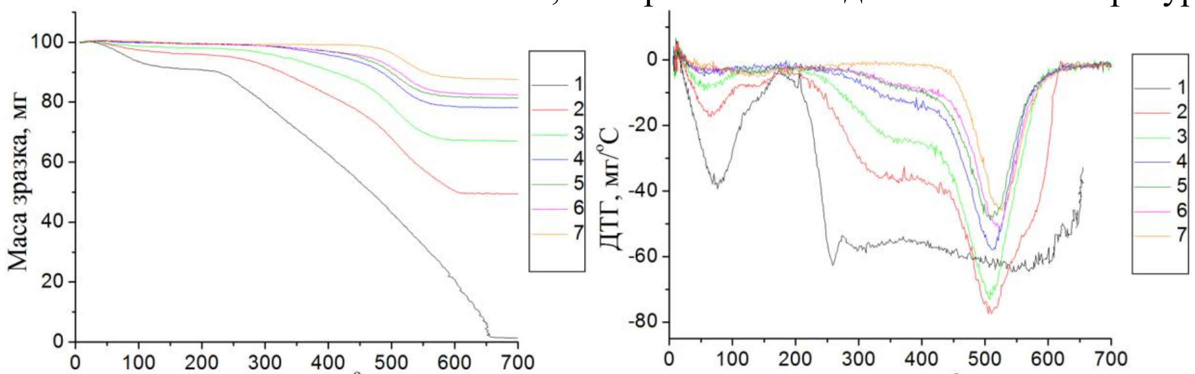
Львівський національний університет імені Івана Франка,

ulyana.ziko@gmail.com

Поєднанням властивостей поліаніліну (ПАн) і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити, які набувають при цьому ряд унікальних властивостей. Серед використовуваних ПМ найбільш поширеними є філосілікати три- та двошарової структури, як от монтморилоніт, каолініт, каолін (Кн) чи інші [1, 2]. Україна багата різноманітними ПМ, які, однак, мало досліджують вітчизняні науковці-хіміки для створення ГК з ПАн.

Мета нашої роботи полягала в синтезі композитних матеріалів (КМ) на основі поліаніліну та каоліну (ПАн/Кн) окисненням аніліну (Ан) амонійпероксодисульфатом (АПС) *in situ* у водних розчинах H_2SO_4 за наявності колоїдних дисперсій Кн та дослідження їхніх термічних властивостей. Використовуваний нами Кн практично відповідає за складом каолініту. Для синтезу композитів ПАн/Кн використовували співвідношення Ан АПС рівне 1 : 1, вміст Кн в 100 мл реакційної суміші змінювали (г) від 1,0, 2,0, 5,0, 8,0 та 10,0. Температура синтезу 20±1 ^{o}C. Термічні властивості зразків досліджували в межах температур 20–900 ^{o}C за допомогою термогравіметричного аналізатора марки Derivatograph Q-1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Умови дослідження: швидкість нагріву становила 10 ^{o}/хв, тиглі корундові, еталон Al_2O_3, маса зразка 100 мг, повітряна атмосфера. Реєстрацію кривих дериватографічного аналізу здійснювали на ПК за допомогою розробленого програмного забезпечення [3].

Термогравіметричні (ТГ) і диференціально термогравіметричні (ДТГ) криві зображені на рис. 1, ілюструють відмінність процесів втрати маси зразками ПАн та композитів ПАн/Кн, які протікають під впливом температури.



а *б*

Рис. 1 ТГ (*а*) і ДТГ (*б*) криві зразків ПАн – *1*, Кн/ПАн (5) – *2*, Кн/ПАн (6) – *3*, Кн/ПАн (7) – *4*, Кн/ПАн (8) – *5*, Кн/ПАн (9) – *6* і Кн – *7*

Розклад ПАн за даних умов дослідження відбувається як термоокиснювальна деструкція і протікає в три стадії: перша в межах 50–

140 ^{o}C, зумовлена виділенням адсорбованої вологи (води), друга – 118–175 ^{o}C зумовлена втратою допанта – сульфатної кислоти і незначної кількості води, третя – 180–660 ^{o}C зумовлена термоокиснювальною деструкцією ПАн (180–480 ^{o}C) і осмолених продуктів деструкції ПАн (480–660 ^{o}C) (див. рис. 1, *а*). Загальна втрата маси зразком ПАн становить ~98 %. Термічна деструкція Кн протікає у дві стадії: перша в межах 50–150 ^{o}C теж зумовлена втратою адсорбованої води, друга в межах ~440–620 ^{o}C зумовлена утворенням фази дегідроксісилату каолініту відомого як метакаолін за реакцією:

$$Al_2(OH)_4Si_2O_5 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O,$$

що супроводжується втратою води (олової води) утвореної з поверхневих –OH груп Кн. Сумарна втрата маси зразком каоліну становить ~12,0 %. ДТГ криві підтверджують багатостадійність процесу розкладу ПАн та Кн (див. рис. 1, *б*).

Вміст Кн у реакційній суміші (значно перевищуючий вміст Ан) підібраний таким чином, щоб весь поліанілін, який утворився при полімеризації був осадженим на поверхню каоліну, який слугує матрицею для макромолекул ПАн.

Однозначності в механізмі термодеструкції і термічній стійкості композитів ПАн/ПМ немає [2]. Тим більше, що дослідження проводять в інертних атмосферах. При малих кількостях ПМ деструкція ПАн в композитах протікає так само як і чистого ПАн. Зниження температури деструкції ПАн в деяких композитах автори пояснюють взаємодією на міжфазовій межі ПМ-ПАн, яка послаблює сили взаємодії зв'язків в макромолекулах ПАн, що прискорює термічне розкладання ПАн в таких КМ.

Втрата маси зразками композитів за низьких температур є незначною (1–5 %) – малим є вміст ПАн. Як видно з рис. 1, в першій стадії виділяється фізично зв’язана вода, в другій – допуюча речовина і вода, в третій – відбувається термоокиснювальна деструкція ПАн і смолистих продуктів окиснення ПАн з виділенням газоподібних продуктів і води в межах температур 450–600 ^{o}C, зумовленої процесом дегідроксилювання каоліну (див. рис. 1). Зміщення температури початку термоокиснювальної деструкції ПАн в композитах в бік вищих температур засвідчує про підвищення термостабільності ПАн в КМ з каоліном.

Термогравіметрія є важливим методом аналізу для встановлення температурних меж експлуатації КМ який вказує на те, що синтезовані КМ можуть бути використані у тих випадках, коли температура нижча за 200 °C, тобто за температуру початку розкладання поліаніліну. Додавання каоліну до ПАн може зменшувати теплопровідність цих композитів, що підтримує гарну стабільність у широкому температурному діапазоні.

[1] Макогон В., Яцишин М., Решетняк О. Природні мінерали – компоненти композитних матеріалів на основі поліаніліну // Праці НТШ. Хім. науки. − 2017. − Т. XLVIII. − С. 17−31.
[2] Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. − 2018. − Ч. 2. − (в друці).
[3] Пацай І.О. Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. Режим доступу: *http://chem.lnu.edu.ua/mtech.htm.*

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 1,1’-СПИРОБИПИРРОЛИДИНИЯ ТЕТРАФТОРОБОТА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Сирота Е. А., Вовчинский И. С., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

eunostra-syrota@ukr.net

На сегодняшний день двухслойные электрохимические конденсаторы (ДСЭКХ) – это перспективные накопители электрической энергии, поскольку они обладают высокой удельной мощностью, коротким временем зарядки-разрядки и длительным временем службы [1].

Критически важной характеристикой для ДСЭКХ является электропроводность электролита [2,3], потому поиск новых электролитных систем, а также концентрационных интервалов с максимальной электропроводностью является важнейшей задачей в данной области.

В литературе нет однозначного ответа на вопрос о природе максимума на концентрационной зависимости электропроводности для электролитов, используемых в ДСЭКХ. В ряде работ была сформулирована гипотеза о превалирующем влиянии межионной ассоциации на транспортные свойства высококонцентрированных неводных растворов электролитов.

Целью данной работы явилось детальное исследование ионной ассоциации в высококонцентрированных растворах тетрафторобората 1-1'-спиробипирролидиния в ацетонитриле ($SBPBF_4$/AN) – перспективного компонента ДСЭКХ [2].

В работе выполнено молекулярно-динамическое моделирование (МДМ) растворов $SBPBF_4$/AN с концентрациями 0.5M, 1.0M, 1.5M, 2.0M, 2.5M, 3.0M. Все моделируемые системы состояли из 100 пар ионов и количества молекул ацетонитрила рассчитанного для получения необходимой концентрации. МДМ проводили с помощью программного пакета GROMACS [4]. Начальные геометрии исследуемых систем создавались при помощи стандартных подпрограмм GROMACS и/или программы Packmol [5]. Все расчеты проводились в NPT ансамбле при температуре 298.15K.

Модель силового поля ацетонитрила взята из работы [6]. Внутримолекулярные параметры, а также параметры Леннарда-Джонса для катиона были получены с помощью SWISSPARAM [7], для аниона — из работы [8]. Атомные заряды для катиона и аниона рассчитывали с помощью квантовохимического пакета GAUSSIAN 09 [9] с учетом диэлектрической проницаемости ацетонитрила в рамках модели SCRF (PCM) на уровне M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Результаты моделирования интерпретированы в терминах функций радиального распределения, текущих координационных чисел, степени ионной агрегации и их влияния на рассчитанные транспортные коэффициенты.

[2] Jackson N., Payne M. // ECS Transactions – 2008. – Vol 16, №1. – P. 139-149.
[3] Higashiyaa S., Devarajanb T. S., Rane Fondacaro M. V. [et al.] // Helvetica Chimica Acta – 2009. – Vol. 92 – P. 1600-1609.
[4] Abrahama M. J., Murtola T., Schulz R. [et.al] // Software X – 2015 –Volumes 1-2, – P. 19-25.
[5] Martínez L., Andrade R., Birgin E. G. [et.al] // Journal of Computational Chemistry – 2009 – Vol. 30, №13 – P. 2157-2164.
[6] Koverga V. A., Korsun O. M., Kalugin O. N. [et.al] // Journal of Molecular Liquids - 2017 – Vol. 233 – P. 251-261.
[7] Zoete V., Cuendet M. A.,Grosdidier A. [et al.] // Journal of Computational Chemistry – 2011 – Vol. 32, № 11 – P. 2359-2368.
[8] Liu Z., Huang S., Wang W. // Journal of Physical Chemistry – 2004 - Vol. 108, № 19 – P. 12978-12989.
[9]Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G.,. Sonnenberg J. L, Hada M., Ehara, K. Toyota M., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., E. Peralta Jr., J., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L.,Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S.,Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ BmimX (X=PF_6,TFO) - АЦЕТОНИТРИЛ

Филатов Я. И., Калугин О. Н.

Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

iaroslav647@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) ─ это низкотемпературные расплавы солей, состоящие из многоатомных катионов и анионов. Они обладают рядом уникальных физико-химических свойств: низкой летучестью, широким интервалом жидкого состояния, высокой химической и электрохимической устойчивостью.

Большой интерес, с практической точки зрения, представляют ионные жидкости состава $[R_1R_2im][X]$, X = (PF_6^-, BF_4^-, $TFSI^-$, TFO^-), которые в смеси с молекулярным апротонными растворителями могут использоваться в электрохимии.

Актуальной задачей современной физической химии ИЖ и их смесей с молекулярными жидкостями является предсказание и объяснение их макроскопических свойств на основе информации о микроскопической структуре.

В настоящей работе с использованием метода квазиупругого рассеяния нейтронов (QENS) выполнено исследование трансляционной и вращательной динамики частиц в бинарных смесях ионных жидкостей гексафторфосфата (PF_6^-) и трифторметансульфоната (TFO^-) 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMim^+$) (рис. 1) с ацетонитрилом с мольной долей ИЖ 1, 15 и 50 % при различных температурах. Полученные данные были использованы для дискриминации моделей трансляционной динамики ионов в исследуемых системах.

Дополнительно было проведено молекулярно-динамическое моделирование смесей $[BMim][PF_6]$ и [BMim][TFO] с ацетонитрилом. По результатам моделирования рассчитаны пространственно-временные корреляционные функции Ван Гофа, которые были использованы для интерпретации динамической структуры в изученных системах и ее проявления в концентрационной зависимости трансляционных коэффициентов диффузии ионов.

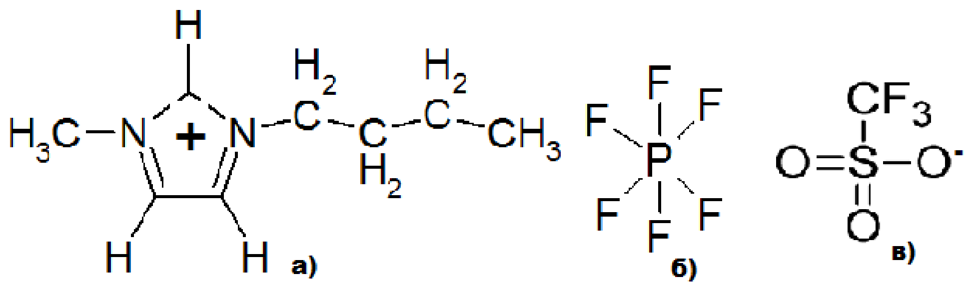


Рис. 1. Структура катиона $BMim^+$ (а) и анионов PF_6^- (б) и TFO^- (в).

РАСЧЕТ ДИФФУЗИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Филина А. М., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
pavel.v.efimov@karazin.ua

Растворы электролитов играют определяющее значение в химических, биохимических и технологических процессах. Некоторые важные свойства электролитов проявляются на границе раздела жидких фаз. Одним из таких свойств является диффузионный потенциал (ДП), возникающий за счет разной подвижности катионов и анионов на границе жидкостного соединения. Во многих физико-химических и аналитических задачах возникает необходимость учитывать явление ДП.

Существует термодинамическое определение ДП:

$$E_d = -\frac{RT}{F}\int_I^{II}\sum \frac{t_i}{z_i}\,d\ln a_i \qquad 1$$

где t_i и z_i число переноса (ЧП) и заряд соответствующего иона, a_i ионные коэффициенты активности (КА). Для расчета ДП необходимо знать концентрационные зависимости ЧП и КА.

Другим подходом для определения ДП может быть расчет из комбинации ЭДС соответствующих цепей с переносом и без переноса:

$$A\left|AB(c_I)\right\vdots AB(c_{II})\left|A\right. \qquad 2$$

$$B\left|AB(c_I)\right\vdots AB(c_{II})\left|B\right. \qquad 3$$

$$B\left|AB(c_I)\right|A - A\left|AB(c_{II})\right|B \qquad 4$$

В данной работе рассчитаны ДП из литературных данных значений ЭДС цепей вида 2, 3 и 4 для растворов галогенидов щелочных металлов в воде и водно-органических смесях. Определенные из опытных данных значения ДП сопоставлены с теоретически рассчитанными по различным приближениям для концентрационной зависимости ЧП и КА.

Исходя из уравнения 1, проанализировано влияние концентрации, ЧП и КА на величину ДП. Показано, что для адекватного описания значений ДП необходимо исходить из единых модельных представлений о ЧП и КА. Учет лишь одного из факторов (на практике чаще всего пренебрегают концентрационной зависимостью ЧП) приводит к систематическим отклонениям. В то же время, не учет концентрационной зависимости ЧП и пренебрежение КА (уравнения Планка и Гендерсона) дает вполне приемлемые результаты вплоть до концентраций порядка 1 моль/л. Лучшие значения ДП получаются, если учитывать оба фактора с использованием теоретических уравнений для ЧП и КА.

Полученные результаты могут быть использованы, как для задач где ДП возникает как нежелательное явление, и в тех случаях, когда на основании значений ДП можно рассчитать важные количественные характеристики электролитов, такие, например, как ЧП.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ДИАЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНА

Харченко Д. В., *Чейпеш Т. А.*

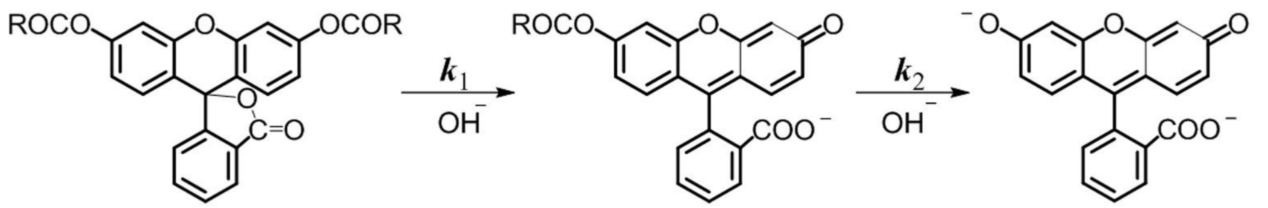
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

darya1kharchenko@gmail.com

Реакции щелочного гидролиза ацилированных производных флуоресцеина часто применяются при оценке ферментативной активности в различных объектах, прежде всего биологических.

В данной работе были определены константы скорости реакции гидролиза диацетил- (ДАФ) и дилаурилфлуоресцеина (ДЛФ) в истинных и мицеллярных растворах.

Предполагается, что процесс гидролиза протекает последовательно в две стадии, как представлено ниже. На схеме R=CH_3 для ДАФ и R=$C_{11}H_{21}$ для ДЛФ.



R_2Fl **RFl^-** **Fl^{2-}**

Каждая стадия представляет собой реакцию псевдопервого порядка, ввиду избытка гидроксид-ионов. Исходя из данных допущений, константы скорости отдельных стадий рассчитывали, используя мольные доли участников реакции, α, через определенное время после начала реакции, t, по следующим соотношениям:

$$\alpha_{R_2Fl} = \frac{[R_2Fl]}{c^0_{R_2Fl}} = e^{-k_1^{'}t} \qquad \alpha_{RFl^-} = \frac{[RFl^-]}{c^0_{R_2Fl}} = \frac{k_1^{'}}{k_2^{'} - k_1^{'}}\left(e^{-k_1^{'}t} - e^{-k_2^{'}t}\right)$$

$$\alpha_{Fl^{2-}} = \frac{[Fl^{2-}]}{c^0_{R_2Fl}} = 1 - \frac{k_2^{'}}{k_2^{'} - k_1^{'}} e^{-k_1^{'}t} + \frac{k_1^{'}}{k_2^{'} - k_1^{'}} e^{-k_2^{'}t}$$

Где $c^0_{R_2Fl}$ – исходная концентрация вещества, в квадратных скобках даны текущие концентрации частиц.

Значения α определяли спектрофотометрическим методом, используя значения коэффициентов молярного поглощения, ε, согласно приведенным ниже соотношениям.

$$\frac{A_\lambda \varepsilon_{\lambda,Fl^{2-}}}{A_{\lambda,\infty}} = \alpha_{RFl^-}\varepsilon_{\lambda,\mathrm{RFl}^-} + \alpha_{Fl^{2-}}\varepsilon_{\lambda,\mathrm{Fl}^{2-}}$$

$$\alpha_{R_2Fl} + \alpha_{RFl^-} + \alpha_{F^{2-}} = 1$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1 и на рис.1.

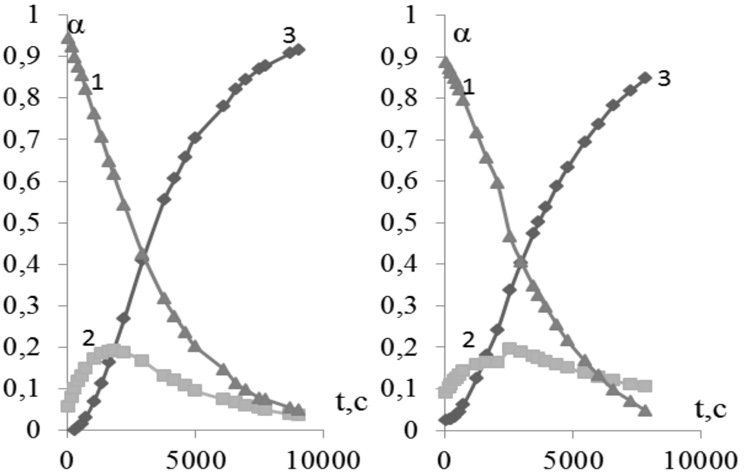


Рисунок 1. Зависимости мольной доли частиц $\mathbf{R_2Fl}$ (1), $\mathbf{RFl^{-}}$ (2) и $\mathbf{Fl^{2-}}$ (3) ДАФ в присутствии цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) (c = 0.003 моль/л) (а), и цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) (c = 0.01 моль/л) (б) при pH=9.2

Табл. 1 Значения констант скорости реакций псевдопервого порядка гидролиза диацетилпроизводных флуоресцеина в мицелярных растворах катионных ПАВ при pH = 9.2 при ионной силе 0.05 моль/л

Среда	Краситель	$k'_1 \cdot 10^4$, с$^{-1}$	$k'_2 \cdot 10^4$, с$^{-1}$
Вода (pH=9.7)	ДАФ	3.5±0.2	4.5±0.2
ЦПХ (c = 0.01 моль/л)	ДАФ	4.6±0.4	8.7±0.4
	ДЛФ	0.53±0.06	1.82±0.06
ЦТАБ (**c** = 0.003 моль/л)	ДАФ	3.49±0.08	10.50±0.08
	ДЛФ	5.22±0.09	18.8±0.1

Из данных, полученных методом динамического рассеяния света, видно, что наличие ДЛФ приводит к увеличению размеров агрегатов ЦТАБ, что и может приводить к столь значительному увеличению скорости реакции, сравнительно с другими ПАВ. В растворах ЦПХ, а также в присутствии ДАФ такого явления не наблюдается.

Табл. 2. Значения констант скорости реакций второго порядка гидролиза ДАФ в водном и мицеллярном растворе

Среда	k_1, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_2, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
Вода	13.8	25
ЦТАБ (c = 0.003 моль/л)	84	204

Как видно из табл.2, присутствие мицелл катионных ПАВ ускоряет обе стадии гидролиза ДАФ, по сравнению с водными растворами. Подобные эффекты наблюдались также и для ДЛФ. Это связано в первую очередь с концентрированием ионов OH^{-} в месте локализации индикатора в мицелле.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ФЕРУМУ ТА ФЕРИГІДРИТУ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Лавриненко О. М.[1], *Щукін Ю. С.*[1], *Больбух Ю. М.*[2]

[1] Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

yurij.shchukin@gmail.com

Дослідження процесів формування нанорозмірних структур при контакті залізного електроду з повітрям та водним дисперсійним середовищем дало змогу встановити, що первинними (зародковими) фазами, утвореними на його поверхні, є Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), або *Green Rust*. В плівці розчину, яка прилягає до поверхні електроду під час його обертання, встановлено наявність частинок феригідриту *Fh*.

Обидві зародкові структури нестійкі та під дією зовнішніх чинників можуть окиснюватися, що є характерною рисою ШПГ, завдяки наявності в їхній структурі катіонів Fe^{2+}, або розчинятися та переосаджуватися у стійкіші фази оксигідроксидів феруму – гетиту та / або лепідокрокіту, що притаманне фазі феригідриту. В той час, як структури типу Fe(II)-Fe(III) ШПГ вивчені досить детально [1], структура феригідриту, до тепер, залишається дискусійною [2]. Більше того, походження, умови формування та перетворення зародкових фаз можуть впливати як на структуру самих первинних частинок, так і структуру продуктів їхнього перетворення.

Метою роботи є вивчення структурних особливостей зародкових фаз Fe(II)-Fe(III) ШПГ та феригідриту, утворених на поверхні обертового дискового електроду, виготовленого із сталі 3. Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії з Фур’є перетворенням проводили з використанням приладу «Termo Nicolet Nexus FTIR» в інтервалі хвильових чисел від 400 до 4000 $см^{-1}$. Спектри реєстрували відносно дзеркала без розтирання чи пресування зразків.

На ІЧ спектрі (***1***) феригідриту наявна широка інтенсивна смуга при 3629-2873 $см^{-1}$ (максимум при 3340 $см^{-1}$), яка вказує на значну кількість координаційно зв’язаної та фізично адсорбованої води. Смуга при 1120 $см^{-1}$ характеризує коливання зв’язку ОН-груп в структурі *Fh*. Смуги при 980 та 890 $см^{-1}$, разом із парою смуг при 1114 та 686 $см^{-1}$, відповідають зв'язку Fe–OH. В спектрі (1) не проявляється смуга $Fe(OH)_2$ при 480 $см^{-1}$ та смуга карбонату при 1430 $см^{-1}$. Водночас, на спектрі *Fh* з’являється смуга при 632 $см^{-1}$, викликана асиметричними коливаннями зв’язку в структурі лепідокрокіту (гама-FeOOH). Широка смуга при 686 $см^{-1}$, в парі із смугою при 728 $см^{-1}$, вказує на наявність фази акаганеїту (бета-FeOOH), а смуга при 412 $см^{-1}$ – фероксигіту (дельта-FeOOH). Про утворення структурних елементів гематиту (альфа-Fe_2O_3) можуть свідчити пари смуг при 450 (480) та 560 (580) $см^{-1}$.

На ІЧ спектрі (**2**), який характеризує Fe(II)-Fe(III)-SO_4^{2-} ШПГ, валентні коливання молекул адсорбованої води та ОН-груп детектуються при 3401 та

3189 см$^{-1}$. Широка смуга при 1137 см$^{-1}$ описує коливання аніонів SO_4^{2-}, а смуга при 1970 см$^{-1}$ співвідноситься із подвійним зв'язком C=O в молекулі CO_2. Смуга при 1369 см$^{-1}$ може бути віднесена до коливання COO-груп, але на спектрі (2) відсутні смуги валентних коливань карбонілу, розташовані при 1430, 853 і 695 см$^{-1}$. Інтенсивна смуга при 1508 см$^{-1}$ вказує на валентні коливання зв'язку C–O. Смуги при 1022 та 744 см$^{-1}$ свідчать про наявність фази лепідокрокіту, а абсорбційні смуги при 896 та 790 см$^{-1}$ є типовими для гетиту (альфа-FeOOH). Інтенсивна смуга при 455 см$^{-1}$ належить фероксигіту, а смуги при 482 та 542 см$^{-1}$ свідчать про наявність структурних елементів гематиту. Смуга при 420 см$^{-1}$, із рівною вірогідністю, може належати гетиту та зв'язку Fe–O в оксидах. На наявність структурних елементів лепідокрокіту і гетиту вказують смуги при 790 та 898 см$^{-1}$. Сукупність смуг, які характеризують SO_4^{2-}, проявляються при 1198, 1078 (1075), 1135 (1130), 642 та 620 см$^{-1}$.

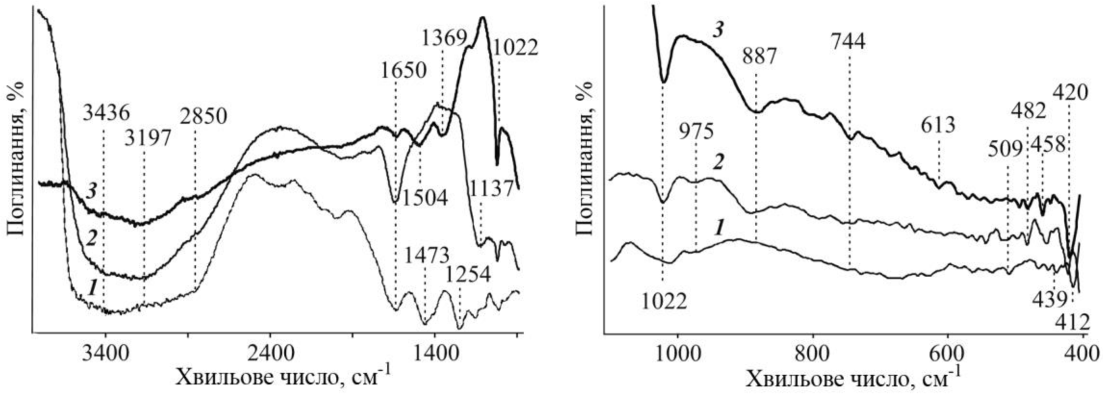


Рис. 1. ІЧ спектри: 1 – феригідриту; 2 – Fe(II)-Fe(III)-SO_4^{2-} ШПГ; 3 – Fe(II)-Fe(III)-CO_3^{2-} ШПГ.

На спектрі (***3***), який належить Fe(II)-Fe(III)-CO_3^{2-} ШПГ, наявні смуги при 1508 та 1646 см$^{-1}$, що відповідають коливанням зв'язку Fe–O. Водночас, смуга при 1650 см$^{-1}$ також характеризує деформаційні коливання води, адсорбованої на поверхні частинок. Смуга при 1369 см$^{-1}$ може асоціюватися із коливаннями CO_3^{2-} груп. В спектрі (3) наявні комбінації смуг, які свідчать про формування лепідокрокіту (1184, 1022, 748 та 478 см$^{-1}$); гетиту (790, 883 та 628 см$^{-1}$) і фероксигіту (455 см$^{-1}$). Крім того, в спектрі (3) проявляються структурні елементи оксидів феруму: смуги при 550 та 482 см$^{-1}$ належать гематиту, а смуги при 613 та 580 см$^{-1}$ – магеміту (гама-Fe_2O_3). Наявність смуги при 1369 см$^{-1}$ вказує на приповерхневий зв'язок Fe–OH, а сукупність смуг при 651, 493 та 420 см$^{-1}$ свідчить про наявність зв'язку Fe–O.

Отже, нестійкість феригідриту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ за стандартних умов призводить до їх швидкого фазового перетворення, що відбивається на їхніх ІЧ спектрах появою структурних елементів оксидів та оксигідроксидів феруму.

[1] Génin J.-M.R., Ruby Ch. Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts prom XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate…); the "fougerite" mineral // Solid State Sci. – 2004. – № 6. – P. 705–718.
[2] Лавриненко О.М. Феригідрит: лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінералогічний журнал. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 12-26.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

ЗМІСТ

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2018" (ХКЧ’18)

Тези доповідей

23–25 квітня 2018 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп’ютерне верстання *Я. В. Колесник*

Підписано до друку XX.04.18		Формат 60x84/16
Папір офсетний		Друк різограф
Друк. арк –	Обл.-вид. арк. –	Наклад 100 прим.
		Зам.

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