Міністерство освіти та науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Хімічний факультет

МАТЕРІАЛИ

**СТУДЕНТСЬКОЇ НАУКОВОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

11-18 травня 2017 р.

Львів 2017

***Секція 1. Аналітична хімія***

**СПОСІБ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІСЦЕВИХ АНЕСТЕТИКІВ ГРУПИ АМІДІВ**

**Катерина Плотнікова, Ольга Сарахман**

**Науковий керівник – Лілія Дубенська**

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: katerina27pl@gmail.com

Застосування місцевих анестетиків строго дозовано. Класичні методи визначення місцевих анестетиків, мало чутливі і трудомісткі. Здебільшого використовують кислотно-основне титрування у спиртовому середовищі, а також нітрування концентрованою нітратною кислотою з подальшою обробкою КОН. У біологічних рідинах і в складних лікарських засобах анестетики визначають методом ВЕРХ. Тому розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення анестетиків у водних середовищах, а також у лікарських засобах та біологічних об'єктах є актуальним.

Ми розробили нову полярографічну методику визначення місцевих анестетиків (лідокаїну, тримекаїну, мепівакаїну, бупівакаїну). Методика ґрунтується на окисненні нітрогену третинного аміну за допомогою калій пероксимоносульфату до полярографічно активного N-оксиду. Розроблена методика вирізняється низькою межею виявлення (*С*min 1∙10-6–2∙10-6 М залежно від анестетика), простотою, економічністю.

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

Оптимальним для окиснення є лужне середовище у фосфатному буферному розчині за кімнатної температури. Для кількісного виходу продукту окиснення повинено тривати не менше 10 хв. Підкисленням реакційної суміші процес оксидування зупиняють. Для забезпечення оптимального pH для одержання полярограм (для підкислення розчину від рН 8–9 до рН 3–7) використовували фосфатну кислоту.

Розроблену методику використано для кількісного визначення лідокаїну в розчині для ін’єкцій (Корпорація “Артеріум”, виробник АТ “Галичфарм”, Україна), краплях “Отипакс” (виробник “BIOCODEX”, Франція), льодяниках від болю в горлі “Стрепсілз” (виробник “BIOCODEX”, Великобританія), бупівакаїну в розчині для ін’єкцій “Бупівакаїн-ЗН” (ООО “Харківське фармацевтичне підприємство “Здоров’я народу”), тримекаїну в комбінованому лікарському засобі – мазі “Левосин” (ТОВ „ДЗ ДНЦЛЗ”, Харків, Україна).

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВИХ ТЕРНАРНИХ АНТИМОНІДІВ *Ln*2Pd9Sb3 (*Ln* = La, Pr, Nd та Sm)**

**Тетяна Здоров, Ярина Рикмас**

**Науковий керівник – Ольга Жак**

*Кафедра аналітичної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail:* tanya.zdorov@gmail.com

Потрійні системи *Ln*-Pd-Sb, де *Ln* – рідкоземельний метал, викликають зацікавлення дослідників з огляду на цікаві фізичні властивості сполук, проте систематично вивчені незначно. Діаграму фазових рівноваг побудовано лише для системи Er-Pd-Sb [1], решту систем *Ln*-Pd-Sb вивчали лише з метою пошуку окремих тернарних сполук, дослідження їхніх кристалічних структур та деяких фізичних властивостей [2]. Єдиним відомим сьогодні представником типу анти-Y2Co3Ga9 є антимонід Сe2Pd9Sb3 [3], у структурі якого атоми Pd займають позиції атомів Ga, натомість позиції атомів Co зайняті атомами Sb.

Для синтезу зразків шматочки вихідних компонентів (чистотою не менше 99,9 мас%), узяті у стехіометричному співвідношенні, сплавляли у електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Усі зразки запаювали у вакуумовані кварцові ампули і гомогенізували при 600 °C не менше 700 год, після чого гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбить для уточнення структури сполук отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P (Cu*K*α1-випромінювання). Усі обчислення виконано за допомогою комплексу програм WinCSD.

Кристалічну структуру нових тернарних антимонідів уточнено за дифракцій­ними даними порошку, структурний тип Сe2Pd9Sb3, просторова група *CmCm*:

 La2Pd9Sb3  *а* = 1,37772 (6) нм, *b* = 0,80642 (3) нм, *с* = 0,93967 (4) нм;

 Pr2Pd9Sb3 *а* = 1,37392 (6) нм, *b* = 0,80146 (3) нм, *с* = 0,93215 (4) нм;

 Nd2Pd9Sb3  *а* = 1,37208 (5) нм, *b* = 0,79983 (3) нм, *с* = 0,93016 (3) нм;

 Sm2Pd9Sb3 *а* = 1,36957 (7) нм, *b* = 0,79686 (4) нм, *с* = 0,92700 (5) нм.

Міжатомні віддалі у структурах синтезованих сполук загалом добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів чистих компонентів, що свідчить про переважно металевий тип зв’язку.

Синтезовані нами нові тернарні антимоніди є новими представниками структурного типу Сe2Pd9Sb3 (антитип до Y2Co3Ga9) з РЗМ церієвої підгрупи.

[1] M.V. Zelinska, Synthesis, crystal structure and properties of the ternary pnoctides in the Er-{Ni, Pd}-{P, As, Sb} ternary systems and related ones. Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry. Lviv, Lviv University, 2007.

[2] O.L. Sologub, P.S. Salamakha, Rare Earth – Antimony Systems. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth.* 33 (2003) 35–146.

[3] Gordon R.A., DiSalvo F.J., Pӧttgen R., Brese N.E. Crystal structure, electric and magnetic behavior of Ce2Pd9Sb3 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 2167–2171.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОХІДНИХ 1,3-ТІАЗОЛУ ТА 4-АЗОЛІДОНІВ**

**Ангеліна Олійник, Дарія Салій**

**Науковий керівник – Олександр Тимошук**

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: *FakasAngel@hotmail.com*

Актуальність використання платинових металів та їхніх сполук спонукає до розробки простих, експресних, недорогих, селективних і чутливих методів визначення слідових кількостей цих металів в складних зразках. Для вирішення цього завдання в аналітичній хімії успішно використовуються спектрофотометричні методи аналізу з використанням органічних реагентів, які містять функціонально-аналітичні групи. Спектрофотометричні методи визначення платиноїдів характеризуються різною чутливістю (ελ~103-105 л⋅моль-1⋅см-1)в залежності від вибору реагента. При застосуванні органічних реагентів, а саме гетероциклічних азопохідних та сульфурвмісних сполук, чутливість значно підвищується.

Як перспективні органічні аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення іонів платинових металів ми досліджували 5-(4-гідрокси-фенілазо)-4-іміно-тіазолідин-2-он(ГФІТ) та 4-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-улазо)-бензойна кислота (*п-*ІТУБК). Ці органічні реагенти були вперше синтезовані та очищені у Львові.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *5-(4-гідрокси-фенілазо)-4-іміно-тіазолідин-2-он* | *4-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-улазо)-бензойна кислота* |

ГФІТ та *п-*ІТУБК, завдяки своїй хімічній будові, вступають у реакції комплексоутворення з іонами паладію та іридію. Дана взаємодія супроводжується зсувом максимумів світлопоглинання комплексів відносно реагентів, що використовується для спектрофотометричного визначення цих металів.

Проведені нами дослідження свідчать, що 5-(4-гідрокси-фенілазо)-4-іміно-тіазолідин-2-он та 4-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-улазо)-бензойна кислота можуть бути цікавими для аналітичної хімії як реагенти для визначення платинових металів.

**ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТ-ІОНІВ У СЕРЕДОВИЩАХ КУЛЬТИВУВАННЯ ҐРУНТОВИХ МІКРООРГАНІЗМІВ**

**Мар’яна Черномаз**

**Науковий керівник – Лілія Дубенська**

*Кафедра аналітичої хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: m.chernomaz5@gmail.com*

Завдяки діяльності ґрунтових мікроорганізмів у ґрунті нагромаджуються сполуки Нітрогену, рухомі форми Фосфору та Калію. Саме мікроорганізми перетворюють недоступні для рослин сполуки в мобільні, оптимальні для метаболізму. Внесення у ґрунт мінеральних добрив змінює умови існування ґрунтових мікроорганізмів, які також потребують мінеральних елементів. Тому визначення впливу мінеральних добрив, зокрема, фосфорних, на життєдіяльність мікроорганізмів ґрунту є одним з головних підходів в обґрунтуванні доцільності і можливості використання їх без шкоди для ґрунтових мікроорганізмів.

Метою цієї роботи було підібрати умови визначення вмісту фосфату у різних середовищах культивування мікроорганізмів, які беруть участь у ґрунтоутворенні.

Для досліджень використовували середовища культивування ґрунтових мікроорганізмів – Ешбі, Зенгена та м’ясопептонний бульйон. Використовували фосфоровмісне добриво суперфосфат та фосфоритне борошно. Концентрацію фосфат-іонів в середовищах Ешбі та Зенгена визначали спектрофотометричним методом за утворенням жовтої фосфорномолібденової гетерополікислоти H3[P(Mo3O10)4]. М’ясо-пептонний бульйон (МПБ) жовтого забарвлення і може містити завис, тому зразки МПБ потребували пробопідготовки. Визначення вмісту фосфату у МПБ доцільно виконувати за утворенням синього ФМК. Як відновник використовували 10%-ий розчин аскорбінової кислоти. При перевірці наявності фосфату у МПБ встановили, що оптична густина досліджуваного розчину при λ = 710–850 становить А = 0,130–0,145, а контроль при λ = 500–850 нм майже не поглинає (А = 0,02).

Дослідження здатності бактерій *Bacillus* *brevis* Б–14 В, *Bacillus* *subtilis* ВКМ В–428 та *Proteus vulgaris* використовувати фосфати у процесі росту показало, що бактерії здатні мобілізувати фосфати з суперфосфату та фосфоритного борошна, утворюючи в процесі фосфатмобілізації водорозчинні фосфати, тому концентрація фосфат-іонів у середовищі культивування збільшується за впливу суперфосфату та фосфоритного борошна. Ріст бактерій *Azotobacter* *chroococcum* ВКМ В-1272 у середовищі Ешбі супроводжувався зниженням концентрації фосфат-іонів, які вносили у середовище у вигляді солі К2НРО4, оскільки бактерії використовують дану сполуку у процесі метаболізму.

**взаємодія ТАНТАЛУ ТА МАНГАНУ З ФОСФОРОМ**

**Ірина Юзьвін**

**Науковий керівник - Ярослава Ломницька**

*Кафедра аналітичної хімії*

 *Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail:* *yalomnytska@gmail.com*

Взаємодію компонентів у системах Ta-Cr-P, Ta-Ti-P раніше дослідили в області до 0,67 мол. частки Р [1] і виявили утворення вищих фосфідів Ta1-xCrxP2 (x=0,07(3)-0,08(2)) [1] i Ta1-xTixP2 (x=0,07(3)-0,145(7)) [2], які мають кристалічну структуру типу OsGe2. У системі Ta-Mn-P відомо про існуванням фосфіда TaMnP зі структурою типу TiNiSi [3]. Ми провели дослідження взаємодії компонентів у цій системі в концентраційному інтервалі до 0,67 мол. частки Р. Синтезували зразків по-різному залежно від вмісту фосфору: з високим – спіканням спресованих порошків компонентів у вакуумованих кварцових ампулах; з вмістом до 0,35 мол. частки – спечені зразки перетирали, пресували і переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Усі зразки гомогенізували відпалюванням при 1070 К 800 год. Дослідження проводили рентгенівськими методами аналізу за комплексом програм CSD.

Ми перевірили, чи утворюється бінарний фосфід TaP2, згадка про існування якого та належність до структурного типу NbAs2 є в роботі [4]. Два зразки складу ТаР2 синтезували спіканням: один при 1070 К, другий при 1370 К упродовж 200 год. Після спікання обидва зразки містили невелику домішку червоного фосфору і ТаР. У двох зразках потрійної системи з вмістом Фосфору 0,70 і 0,67 мол. частки ми виявили існування нової тернарної сполуки Ta1-хMnхP2, кристалічну структуру якої уточнили методом порошку: структурний тип OsGe2, прост. група *C*2/*m*, для складів з області гомогенності Ta0,92(2)-0,93(2)Mn0,08(2)-0,07(2)P2 *a***=**0,88586(9)-0,88599(3), *b*=0,32669(1)-0,32671(2), *c*=0,74871(2)-0,74879(3) нм, *β=*119,315(1)- 119,312(2)°). У системі Ta-Mn-P встановили фазові рівноваги при 1070 К.

1. Lomnytska Ya. Interaction of tantalum, chromium, and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry / V. Babizhetskyy, A. Oliynyk, O. Toma, M. Dzevenko, A. Mar // J. Solid State Chem. – 2016.– Vol. 235. – P. 50–57.
2. Смоляк О. Нові тернарні фосфіди у системах танталу та фосфору з титаном або хромом / О. Смоляк, Я. Ломницька // XV наук. конф. "Львів. хім. читання-2015". 24-27 травня 2015. Зб. наук. праць. – Н15.
3. Lomnytska Ya. F. New phosphides of IVa and Va group metals with TiNiSi-type / Ya. F. Lomnytska, Yu. B. Kuz'ma // J. Alloys Comp. – 1998. – V.269. – P. 133-137.
4. Hulliger F. New representatives of the NbAs2 and ZrAs2 structures // Nature. Cryst. – 1964. – No 4960. – P.775.

**5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОН − НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Rh(III)**

**Дар'я Шевчук**

**Науковий керівник - Петро Ридчук**

*Кафедра аналітичної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

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

*dariashevchuk21@gmail.com*

Одним з актуальних завдань аналітичної хімії платинових металів є надійний, точний та експресний контроль вмісту платиноїдів у природних та промислових об’єктах різного характеру (мінерали, каталізатори доокиснення вихлопних газів, відходи ювелірного виробництва). Тому важливим залишається завдання аналітичного контролю родію у відпрацьованій промисловій сировині з метою його рекуперації.

Для вольтамперометричного визначення родію ми використовуємо методику, що полягає у вимірюванні каталітичних струмів виділення водню, які пропорційні концентрації платинового металу в розчині. Перевагами використання такої методики є високі метрологічні характеристики і можливість визначення родію(III) за наявності іонів інших платиноїдів. Наявність органічного реагента 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО) у розчинах родію(III) призводить до зростання висоти піку каталітичних струмів водню (КСВ) внаслідок стабілізації каталітичноактивних форм Rh(III) у вигляді комплексів з ГІТО (рис. 1).



Рис.1 – Схема комплексоутворення родію(III) з ГІТО

Нами досліджено вплив кислотності середовища, іонної сили розчину, концентраційного надлишку органічного реагента, швидкості накладання напруги поляризації на висоту піку КСВ в розчинах родію(III).

Хоча оптимальним середовищем для максимального виходу комплексної сполуки є ацетатний буфер, проте максимально ефект екзальтації піку КСВ простежується на фоні натрій хлориду за рН=3,0 B/c. Ми вважаємо, що в основі простежуваного стрімкого зростання піку КСВ окрім власне каталітичного відновлення іонів гідрогену відбувається також каталітичне відновлення іміно- та оксимної груп ГІТО з комплексної сполуки за участі іонів гідрогену (рис. 2).



Рис.2 – Схема електрохімічного відновлення ГІТО

На основі вищезазначеного ефекту ми розробили просту та чутливу (Сmin= 1,0·10-8 М) методику вольтамперометричного визначення Rh(III) за піком каталітичних струмів водню. Інтервал визначуваних концентрацій розробленої методики знаходиться в межах двох концентраційних порядків.

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВИХ СПОЛУК**

**СИСТЕМИ Sc-Co-In**

**Наталія Гулай**

**Наукові керівники - Юрій Тиванчук, Ярослав Каличак**

*Кафедра аналітичної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: natagulay@i.ua*

Серед усіх систем рідкісноземельних металів з перехідними металами та Індієм система Sc-Co-In залишається практично невивченою. На даний момент у ній виявлено і встановлено кристалічну структуру лише двох сполук: Sc6Co2,18In0.82 [1] та Sc5Co2In4 [2]. Під час систематичного дослідження системи Sc-Co-In було виявлено дві нові сполуки Sc2CoIn та Sc100Co25In7.

Для отримання сплавів використовували метали високого ступеня чистоти: скандій – 99,9 мас. %; кобальт – 99,92% мас. %; індій – 99,99% мас. %. Зразки масою біля 1 грама сплавляли в електродуговій печі з мідним охолоджуваним водою подом і вольфрамовим електродом у атмосфері очищеного аргону під тиском 0,5×105 Па. Сплави відпалювали у вакуумованій кварцевій ампулі при температурі 870 К впродовж 60 діб і гартували у холодній воді разом з ампулою.

Уточнення кристалічної структури сполук виконано на основі порошкових дифрактограм (дифрактометр STOE STADI P, CuKα1-випромінювання, зігнутий Ge-монохроматор типу Іоганна, геометрія на пропускання, інтервал 6 ≤ 2θ ≤ 110º, крок 0.015º, час сканування в кроці 320 c).

Структуру сполуки Sc2CoIn (просторова група *P*4/*mmm*, *а* = 3,2887(2), *с* = 7,1642(4) Å, *Z* = 1, *R*I = 5,97 %) можна розглядати як надструктуру до структурного типу CsCl.

Структура сполуки Sc100Co25In7 (просторова група *Fm*3, *а* = 17,7411(5) Å, *Z* = 2, *R*I = 8,08 %) є спорідненою із структурами сполук Sc50*T*13In3 (*T* = Rh, Ir) [3] та *ɛ*-Ag7+xMg26-x [4].

Література

*Zaremba R.I., Kalychak Ya.M., Rodewald U.Ch., Pӧttgen R., Zaremba V.I.* New Indides Sc6Co2,18In0,82, Sc10Ni9In19,44 and ScCu4In – Synthesis, Structure, and Crystal Chemistry // Z. Natuforshung. 2006. Vol. 61b. P. 942–948.

*Tyvanchuk Yu., Gulay N., Bigun I., Galadzhun Ya., Kalychak* *Ya.* The crystal structure of Sc5Co2In4 // Z. Natuforshung. 2015. Vol. 70b. P. 283–287.

Zaremba R., Pӧttgen R. Ternary Scandium-rich Indides Sc50*T*13In3 and Sc50Rh13In3O*y* (*T* = Rh, Ir; *y ≈* 8) – Synthesis and Crystal Structure // Z. Natuforshung. 2007. Vol. 62b. P. 1567 – 1573.

Kreiner G., Spiekermann S. Crystal Structure of *ɛ* -Ag7+xMg26-x– A Binary Alloy Phase of the Mackay Cluster Type. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001 Vol. 677. P 2460-2468.

**Полярографічне визначення чотирьох синтетичних барвників у продуктах харчування**

**Ганна Чорна, Софія Творинська**

**Науковий керівник – Лілія Дубенська**

*Кафедра аналітичної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: ania987chorna371@gmail.com*

Синтетичні азобарвники широко використовують у харчовій промисловості для надання продукції привабливого вигляду. Однак більшість синтетичних харчових барвників (СХБ) є алергенами й канцерогенами та заборонені для використання у більшості країн світу. В Україні дозволено застосування близько 10 СХБ. З цим постає питання у розробленні швидких, точних і селективних методик для якісної ідентифікації і кількісного визначення синтетичних барвників з метою підтвердження якості і безпечності харчових продуктів.

Традиційно для моніторингу якості харчових продуктів використовують спектрофотометрію та хроматографію, проте конкурентноздатними з цими методами є електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія.

Для дослідження ми обрали азобарвники, які дуже часто використовують виробники в різноманітних продуктах харчування: тартразин (Е102) (ТАРТ), азорубін (Е 122) (АР), понсо 4R (Е 124) (П 4R) та жовтий “сонячний захід” (Е110) (ЖСЗ). Ці барвники відновлюються на ртутному краплинному електроді (р.к.е.) в широкому інтервалі рН. На вольтамперограмах ТАРТ, П 4R, ЖСЗ реєструється одний катодний необоротний пік у всьому діапазоні рН, натомість кількість піків для АР залежить від кислотності середовища.

Ми детально дослідили механізм відновлення ТАРТ, АР, П 4R та ЖСЗ на р.к.е. Встановлено, що відновлення азогрупи у цих барвників відбувається за участю іонів Гідрогену. Про це свідчить лінійне зміщення потенціалів катодних піків при збільшенні рН розчину. Також розраховали кількість протонів і кількість електронів, які беруть участь в лімітуючій стадії електрохімічного процесу. Встановлено, що процес відновлення СХБ ускладнений попередньою адсорбцією на р.к.е.

Нижня межа виявлення ТАРТ становить 7,9·10-7 М, для АР –
2,9·10-7 М, для П 4R – 1,7·10-7 М, а для ЖСЗ Сн =3,2·10-7 М. На основі виконаних досліджень запропоновано чутливі методики вольтамперометричного визначення індивідуальних СХБ і в їхніх сумішах без попереднього відокремлення.

***Секція 2. Органічна хімія***

Арил- та гетарил- азиди в доміно-гетероциклізаціях

з димером малонодинітрилу

**Микола Тупичак**

**Наукові керівники – Ольга Шийка, Назарій Походило, Микола Обушак**

*Кафедра органічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail:* tupychakmykola@gmail.com

На сьогодні концепція “зеленої хімії” стає невід’ємною частиною органічного синтезу біологічно активних речовин, до якого ставляться вимогивисокої селективності, зручності виконання, оптимальної кількості проміжних ланок, високих виходів та можливості варіювання в цільових молекулах якомога більшого числа замісників. Такі вимоги задовільняють однореакторні, мультикомпонентні, тандемні та доміно реакції. Тому розробка останніх є актуальним завданням.



Нами запропонована нова реакція доміно-гетероциклізації органічних азидів з димером малонодинітрілу **2** за умов основного каталізу з утворенням функціоналізованих [1,2,3]триазоло[4,5-*b*]піридинів **3** з високими виходами. Реакція відбувається за принципом доміно: на першій стадії утворюється амінотриазол **А**, який піддається спонтанній циклізації та призводить до формування піридинового циклу. Таке анелювання забезпечує ефективний шлях одностадійного формування ароматичного циклу, і є першим прикладом такої реакції.



Однак, у реакціях азидів **4**, в яких в сусідньому положенні є замісник з електрофільним центром (СOOR, COR), можлива внутрішньо-молекулярна конкуренція в інтермедіаті **А** з нітрильною групою малонодинітрільного фрагменту. Це може призвести до утворення триазолопіримідинової системи **5,** замість **3**, або їх суміші.

Отримані продукти вносять вагомий вклад в ряд функціональних [1,2,3]триазоло[4,5-*b*]піридинів та відібрані для доклінічних досліджень протиракової активності у Національному інституті раку (США).

**ПРОДУКТИ АНІОНАРИЛЮВАННЯ α-ХЛОРАКРИЛОНІТРИЛУ В СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ 3-АМІНОТІОФЕНІВ**

**Максим Шегедин**

**Науковий керівник – Юрій Остап’юк**

*Кафедра органічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: maksymshehedyn@gmail.com*

 Велика кількість фармацевтичних препаратів містять у своїй структурі тіофеновий фрагмент. Слід зазначити, що серед сполук тіофену виділяються похідні 3‑амінотіофену, оскільки проявляють різноманітну біологічну дію. Поєднання аміногрупи та інших функціональних груп у тіофеновому циклі дає можливість для подальшої модифікації молекули. Зважаючи на це є потреба у пошуку нових підходів до синтезу функціоналізованих похідних 3-амінотіофену та дослідження їх властивостей з метою подальшої модифікації.

Ми розробили схему синтезу, де ациклічними попередниками для конструювання похідних 3‑амінотіофену слугують α,α‑дигалогенопропіонітрили. Для синтезу α,α-дигалогенопропіонітрилів ми запропонували метод, що включає взаємодію α-хлоракрилонітрилу з арендіазоній бромідами в присутності солей Купруму, як каталізатора.

Використовуючи як вихідні реагенти 3‑арил-2-бром-2-хлорпропіонітрили і похідні меркаптооцтової кислоти, ми одержували 2-заміщені 3-аміно-5-арилтіофени. Зокрема, такий метод синтезу дозволяє отримувати естери, нітрили та аміди 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонових кислот. Також ми здійснили трикомпонентну циклізацію: взаємодію 3-арил-2-хлоракрилонітрилів з одновуглецевими реагентами (бромнітрометан, хлорацетонітрил) і сульфідом натрію з одержанням 2-заміщених 3-аміно-5‑арилтіофенів. Ми з’ясували, що при взаємодії 3-арил-2-бром-2-хлорпропіонітрилів з 4-меркаптоацетооцтовим естером відбувається доміно-реакція з утворенням похідних тієно[2,3-*b*]піридину. Знайдено умови одержання тієнілдіазонієвих солей і вперше успішно використано такі реагенти у реакції Меєрвейна (взаємодія з хлоракрилонітрилом). Виходячи з амідів 3‑аміно-5-арилтіофен-2-карбонових кислот одержано 3-феніл-6-(R-феніл)тієно [3,2-*d*][1,2,3]триазин-4(3*Н*)-они. Описана синтетична схема використана для конструювання заміщених 2-амінотієно[3,4-*d*][1,3]тіазолів, 3-аміно-4-нітро-тіофенів, 5*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*a*]тієно[2,3-*e*]піримідин-5-oнів, 6-фенілтієно[2,3-*b*]піразинів.

**Арилювання**

**деяких шестичленних гетероциклів арендіазонієвими солями**

**Марія Станіцька**

**Наукові керівники – Роман Литвин, Христина Піткович**

*Кафедра органічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: chrystyna\_pitkovych\_@ukr.net*

Відомо, що похідні 7-гідроксикумарину містяться у багатьох рослинах і входять до складу ефірних олій. Їх використовують як харчові ароматизатори, добавки до парфумів, зубних паст та тютюнових виробів. Крім того, ведуться активні дослідження похідних 7-гідроксикумарину як потенційних протизапальних засобів. Ми дослідили взаємодію таких сполук з ароматичними солями діазонію і встановили, що арильний радикал вступає в третє положення кумаринового фрагменту. Реакція проходить у водно-ацетоновому середовищі за наявності каталітичних кількостей купрум(ІІ) хлориду.



Для отриманих сполук проведено фотофізичні дослідження. Зокрема, встановлено, що розведені розчини кумаринів **3** виявляють сильну флуоресценцію у синій ділянці видимого спектру. Натомість концентровані розчини та порошки сполук **3a**–**f** є малоемітивними. Такі спостереження можуть бути пояснені сильною агрегаційною взаємодією. Сполука **3f** може бути використана як флуоресцентний ON/OFF індикатор для детектування іонів Fe(III).

У реакції Меєрвейна випробували також 2-пірон-6-карбонову кислоту і з’ясували регіонаправленість арилювання. Будову одержаних сполук підтверджено даними ЯМР 1Нта 13С спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином, ми розширили межі застосування реакції Меєрвейна і запропонували ще один дієвий метод синтезу 3-арил-7-гідроксикумаринів та 3-арилпіран-2-он-6-карбонових кислот.

**ВЗАЄМОДІЯ ХАЛКОНІВ 5-АРИЛФУРАНОВОГО РЯДУ З НУКЛЕОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ**

**Тетяна Якушина**

**Науковий керівник – Олександра Муляк**

*Кафедра органічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail:* *yakushina.van@gmail.com*

З огляду літератури відомо, що похідні арилфурану характеризуються високою біологічною активність. Тому розширення досліджень в ряду похідних арилфуранів є актуальними. З метою вивчення реакційної здатності фуранових сполук, а також синтезу сполук, які б могли характеризуватися біологічною активністю, нами одержано халкони 5-арилфуранового ряду та досліджена їх циклізація з ціаноацетамідом і ціанотіоацетамідом.

Досліджуючи взаємодію $α$, $β$- ненасичених кетонів 5-арилфуранового ряду з ціаноацетамідом і ціанотіоцетамідом нами знайдено, що реакція проходить у середовищі абсолютного спирту в присутності піперидину або метилату натрію з утворенням відповідних похідних 3-ціано-1,2-дигідропіридину з виходом 56-84%.



X=0, R=2,5-Cl2, 4-Br

X=S, R=2,5-Cl2, 4-Br, 3-NO2

**МУЛЬТИКОМПОНЕНТНІ РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ
АЛЬДЕГІДІВ ФУРАНОВОГО РЯДУ**

**Лаба Є.-О. В.**

**Науковий керівник – Обушак М.Д.**

*Кафедра органічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*е-mail: laba.ye.oleh@gmail.com*

 До основних малостадійних синтетичних підходів належать тандемні та доміно реакції, а також мультикомпонентні реакції, які все ширше застосовують у синтезі органічних речовин. Такі реакції дозволяють синтезувати широкий спектр органічних сполук за одну стадію, без зміни умов і з економією атомів. Застосовуючи 5-арил-2-фуранкарбальдегіди, ми здійснили синтез неописаних раніше похідних, дигідропіридину, тетрагідропіримідину, гексагідроакридину, тіазолобензімідазолу, 2-аміно-3-ціано-6-арилпіридинів, гексагідрохроменкарбонітрилу, тетрагідротіохроменкарбонітрилу:



Будову одержаних сполук доведено даними ЯМР-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

**ДІАЗОнієві СОЛІ на основі 3(5)‑амінопіразолів – синтез та перетворення**

**Кравець М.І**

**Науковий керівник: Остап’юк Ю.В.**

*Кафедра органічної хімії*

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

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

*e-mail: mykola.kravets.lnu@gmail.com*

Значний інтерес до хімії похідних піразолу обумовлений, зокрема, широким спектром біологічної активності сполук цього класу. Вони виявляють анальгетичну та жарознижуючу дію, протипухлинну та седативну активність. Чимало лікарських препаратів, що містять ядро піразолу, використовують у терапевтичній практиці, а нові похідні піразолу тестують на біоактивність [‑].

Ароматичні діазонієві солі є зручним інструментом для синтезу ациклічних біфункційних попередників гетероциклів [] а також для їхньої модифікації.

Ми дослідили умови отримання діазонієвих солей на основі 3- та 5‑амінопіразолів, а також виявили можливості їхнього застосування у реакціях Зандмейєра та аніонарилювання функціоналізованих олефінів. Синтезовано низку сполук з новими ансамблями гетероциклів, перспективних для дослідження на біологічну активність.

Отримані нами похідні 3,5-амінопіразоли були використані в реакції діазотування з отриманням піразоліл діазонієвих солей. На основі піразоліл діазонієвих солей було синтезовано ряд гетероциклічних продуктів(зокрема, піразол тіазольні та піразол тіофенові гетероциклічні похідні) з використанням реакції Меєрвейна. Піразоліл діазонієві солі виявились зручними попередниками для синтезу 3,5-азид піразолів, модифікація яких призводить до утворення складних гетероциклів. Під дією алкільного похідного 3,5-азид піразоли перетворюються у відповідні піразол триазольні гетероциклічні сполуки.

Деякі з цих сполук відібрано Національним інститутом раку (США) для досліджень на протиракову активність.

1. *Helal K., Maher H., Amira E.* Molecules. 2011. Vol. 16. P. 52–73.
2. *Fawzia A-Q., Faisal M., Mervat M-A.* Molecules. 2009. Vol. 14. P. 78–88.
3. *Adel S., Bondock S., Etman H-A.* Eur. J. Med. Chem. 2012. Vol. 48. P. 192–199.
4. *Matiychuk V.S., Obushak N.D., Pidlypnyi N.I., Ostapiuk Yu.V., Voloshchuk* *R.М.* Chem. Heterocycl. Compd. 2010. Vol. 46, № 4. P. 495–499; *Matiychuk V.S., Martyak R.L., Obushak M.D., Ostapiuk Yu.V., Pidlypnyi N.I.* Chem. Heterocycl. Compd. 2004. Vol. 40, № 9. P. 1218–1219.

***Секція 3. Фізична та колоїдна хімія***

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe У СЕРЕДОВИЩАХ З рН<7**

**Софія Шурко**

**Наукові керівники – доц. Герцик О.М., м.н.сп. Переверзєва Т.Г.**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: sophia.shurko@gmail.com*

Отримані гартуванням з рідкого стану, аморфні металеві сплави (АМС) знаходяться у нерівноважному стані. Модифікація аморфних сплавів на основі Fe сприяє зміні корозійної тривкості таких матеріалів, тобто зміні електрохімічних характеристик. Розширення сфер їхнього використання зумовлює можливість їх попадання в агресивні середовища. У зв’язку з цим, необхідним є визначення потенціалу та струму корозії модифікованих зразків аморфних сплавів у водних агресивних середовищах з рН<7.

Методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостату Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R оцінено вплив швидкостей розгортки потенціалу (10, 20 та 50 мВ/с), а також змінного магнітного поля (ЗМП) на електрохімічні параметри контактного та зовнішнього боків стрічок Fe78,5Ni1,0Mo0,5Si6,0B14,0 і Fe82Nb2B14Gd2 у 0,05 н водному розчині H2SO4 та 0,5 М водному розчині НCl.

Показано, що в умовах циклічної вольтамперометрії внаслідок дії зовнішнього потенціалу та контакту з агресивним середовищем, їхня корозійна тривкість:

• у 0,05 н водному розчині H2SO4 для обох зразків АМС збільшується, що відображається зсувом потенціалів корозії в анодну область на 0,09 В і зростанням струмів корозії для всіх швидкостей розгортки потенціалу;

• у 0,5 М водному розчині HСl залишається незмінною, оскільки не вдалось простежити докладно електрохімічні перетворення поверхні АМС Fe78,5Ni1,0Mo0,5Si14,0B6,0 при вибраних 3-х швидкостях сканування потенціалу;

Порівнюючи електрохімічні характеристики вихідного зразка Fe82Nb2B14Gd2 і попередньо витриманий у ЗМП протягом 3 год, можна сказати, що попередня модифікація зумовлює зниження корозійної тривкості зразка.

**МІЖЧАСТИНКОВА ВЗАЄМОДІЯ У ДИСПЕРСІЯХ ПОЛІОРТОТОЛУЇДИНУ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ**

**Софія Приходська**

**Наукові керівники ‒ Олена Аксіментьєва, Олег Бурка**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: o\_burka@franko.lviv.ua*

Одним із найбільш перспективних аспектів сучасної фізичної хімії є пошук шляхів синтезу нових мікро- і наноматеріалів, котрим були б притаманні такі корисні властивості як електропровідність, чутливість до дії зовнішніх чинників (температури, адсорбції речовин і т. п.). Це певним чином можна використати для створення сенсорних пристроїв, гібридних сонячних комірок та матеріалів електрохромних дисплеїв. Далекосяжним компонентом у формуванні полімер-полімерних композитів, які б володіли функціональними властивостями, може бути поліетиленгліколь (ПЕГ), який володіє високою біосумісністю і є нетоксичним. Для надання ПЕГ багатьох корисних властивостей – електропровідності, оптичної активності, сенсорної чутливості доцільним є використання електропровідних полімерів, зокрема поліаміноаренів, яскравим представником яких є поліортотолуїдин (ПОТІ).

Визначальним при створенні нових матеріалів є покращення стабільності частинок ПОТІ в багатьох нанотехнологічних процесах. Ці дослідження мають також загальнонаукове значення, оскільки з їх допомогою можна вияснити механізми формування граничних захисних адсорбційних шарів на поверхні наночастинок, і встановити кореляційну залежність між електроповерхневими характеристиками та агрегаційною стабільністю дисперсних частинок ПОТІ у водних розчинах ПЕГ. Вирішальну роль при формуванні необхідних параметрів для таких систем відіграє міжчастинкова взаємодія на межі тверда фаза - рідке дисперсійне середовище.

Під час адсорбції ПЕГ на твердій поверхні можуть змінюватися і електроповерхневі характеристики і параметри, відповідальні за стабільність. Ці величини можна оцінити за зміною електрокінетичного потенціалу, за зміною розмірів частинок, балансом сил притягування і відштовхування. Тому нами проведено дослідження з визначення дзета-потенціалу і розміру частинок ПОТІ у водних розчинах ПЕГ. На основі заряду частинок і їх розміру з використанням теорії ДЛФО було розраховано енергію взаємодії між частинками ПОТІ залежно від кількості доданого поліетиленгліколю.

При збільшенні вмісту ПЕГ спостерігається монотонне пониження розміру частинок і збільшення значень підвищення електрокінетичного потенціалу (дзета-потенціалу), що вказує на формування захисних адсорбційних шарів певної товщини та структури, що протидіють злипанню частинок. Це в свою чергу беззаперечно вказує на підвищення стабільності частинок ПОТІ. На основі розрахованих згідно теорії ДЛФО значень енергії взаємодії можна підсумувати, що залежно від балансу сил притягування-відштовхування в тонкому прошарку між частинками при їх наближенні виникає позитивний розклинювальний тиск, який перешкоджає їх злипанню, тобто між частинками переважають сили відштовхування, що мають електростатичну природу.

**КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ** **ПОЛІАНІЛІНУ ТА ЦЕЛЮЛОЗИ**

**Лаврись А.З., Яцишин М.М.**

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

*е-mail:* *anna.lavrys@gmail.com*

В останні роки, провідні полімери привертають велику увагу в зв'язку з різноманітністю можливих комерційних додатків. Серед внутрішньо провідних полімерів, поліанілін (ПАн) унікальний завдяки своїй хорошій екологічній стабільності, прямому синтезі і регульовані електричних властивостей.

Полімер-поліанілін (ПАн) композити отримали значну увагу, через можливість їх потенційного застосування в електродах, біосенсорах, акумуляторах, антистатичних покриттях, газових датчиках, мембранах і світло випромінюючих діодах. Більшість полімерів, вибраних для підготовки композитів ПАн є ізоляторами, полімерні матеріали з чудовими фізичними властивостями, такими як гуми, пластика і текстилю. Як правило, велика кількість каучуку і пластмаси синтезують з використанням нафтової сировини. Однак, обмежена кількість нафтових ресурсів та їх токсичність для навколишнього середовища змусили шукати природний екологічний матеріал в якості заміни нафтової сировини. Целюлозне волокно є одним з перспективних природних полімерних матеріалів [1].

Мета роботи полягала у синтезі поліаніліну та композитів полі анілін/целюлоза (ПАн/Цл) за допомогою механохімічного синтезу. Синтез зразків ПАн/Цл проводили в фарфоровій ступці, наважку анілін сульфату (АнСт) і Цл розтирали впродовж 10 хв. Після чого додавали амонійпероксодисульфату (АПС) і розтирали суміш впродовж 1 год, і залишали на 24 год. Маси зразків, які використовувалися наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Маси вихідних речовин.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Зразок ПАн/Цл | m (АнСт), г | m (АПС), г | m (Цл), г |
| 1 | 1,310 | 3,531 | 1,000 |
| 2 | 1,310 | 1,766 | 1,000 |
| 3 | 1,310 | 1,766 | 0,500 |
| 4 | 1,310 | 1,766 | 0,250 |
| 5 | 3,060 | 5,460 | 0,250 |

Отримані продукти – порошки темно-зеленого кольору промивали 500 мл дистильованої води і 100 мл ацетону на паперовому фільтрі, і сушили в ексикаторі над концентрованою сульфатною кислотою.

Структуру зразків вивчали за інфрачервоними спектрами (NICOLET IS 10), отриманими з порошкоподібних зразків. На рис. 1 зображені ІЧ-ФП спектри отриманих композитів.

 *а б*

 *в г*

Рисунок 1 - ІЧ-ФП спектри зразків ПАн/Цл 1 та ПАн/Цл 2 з вмістом Цл 1 г (а), ПАн/Цл 3 з вмістом Цл 0,5 г (б), ПАн/Цл 4 та ПАн/Цл 5 з вмістом Цл 0,25 г (в) та зразка Цл (г).

Дві характеристичні смуги при 1 554 і 1 481 см–1 відповідають коливанням хіноїдного і бензеноїдного кілець, які чергуються в структурі макромолекулярних ланцюгів ПАн. Смуги при 1 255, cм−1 відповідають емеральдиновій солі (ЕС) ПАн і вказують на її високий ступінь допування. Смуга валентного коливання групи ОН 3490 см\_-1 набагато інтенсивніша у зразку чистої Цл, і слабо проявляється у композитах. Пік при 2917 см–1 проявляється внаслідок асеметричного С-Н коливання у кільці Цл.

ІЧ-ФП спектри засвідчують про утворення в процесі синтезу композитного матеріалу ПАн/Цл.

[1]Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties/ Zun-Li Mo, Zhong-Li Zhao, Hong Chen, Gui-Ping Niu, Hua-Feng Shi // Carbohyd. Polym. – 2009. – Vol. 75. – P. 660–664.

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕХАНОХІМІЧНО ТА ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН**

**Ціко У. В., Яцишин М.М.**

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
*е-mail:* *ulyana.ziko@gmail.com*

 Поліанілін (ПАн) є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів. Поєднанням властивостей ПАн і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК). Серед використовуваних ПМ найбільш поширеними є монтморилоніти різних торгівельних марок. Однак, багато досліджень також проводять із галоїзитом, каоліном, клоїзитом, цеолітом та багатьма іншими мінерали. За результатами досліджень встановлено, що гібридні композиційні матеріали на основі ПАн і ПМ володіють синергічними властивостями, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонента.

Галузями застосування ГК можуть бути суперконденсатори, електромагнітні екрани, акумулятори водню, біосенсори, хемоcенсори, електрокаталітичні системи, електрореологічні рідини, компоненти антикорозійних покрить металів, газорозділювальні і водоочищувальні мембрани, адсорбенти іонів важких металів, галогенід іонів, тощо [1]. Основним з багатьох методів синтезу ПАн і композитів на його основі є хімічне окиснення аніліну (Ан) у водних розчинах різних кислот. Однак, ПАн і композити отримують механохімічним (твердофазовим) синтезом – помелом кристалічних солей Ан, як наприклад анілін сульфату (АнСт) і окисників, як наприклад амоній пероксодисульфату (АПС), а композитів – кристалічних солей Ан, окисників і ПМ [2].

Для механохімічного та хімічного синтезу ми використовували кристалічні: анілін сульфат (C6H5NH2)2H2SO4), амоній пероксодисульфат (NH4)2S2O8) і цеоліт (Цт).

Синтез здійснювали механічним перетиранням компонентів у фарфоровій ступці впродовж 120 хв. Витримували порошкоподібні зразки 24 год, вносили в 100 мл дистильованої води та перемішували механічною мішалкою впродовж 30 хв. Отриману суспензію піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв. Зразки промивали 400 мл дистильованої води, 100 мл ацетону і 100 мл H2SO4 (0,5 М) – умовне позначення ПАн(п) і зразок ПАн(н) – не промивали H2SO4, на паперовому фільтрі, і сушили у вакуумній шафі. Синтез композитів Цт/ПАн проводили подібно синтезу зразка ПАн(н).

Структуру зразків вивчали за дифрактограмами (ДРОН-3, Сu Кα, λ = 1,54060 Å) і інфрачервоними спектрами (**NICOLET IS 10**)**, отриманими з порошкоподібних зразків. На рис. 1 зображені дифрактограми досліджуваних зразків. Як видно з рис. 1, дифрактограми зразків** ПАн(п) крива *1* і ПАн(н) крива *2*, практично не відрізняються. Тоді як ІЧ-ФП спектри цих зразків є відмінними, зокрема більш інтенсивною є смуга при ~1300 см–1 яка є ознакою допованого стану ПАн (див. рис. 2, *а*). ІЧ-ФП спектри композиту ПАн, Цт/ПАн і каоліну приведені на рис. 2, *б*.

  

 *а* *б*

Рис. 1. Дифрактограми зразків: а – ПАн(м) – 1 і Цт/ПАн(м) – 2, Цт – 3 одержаних механохімічним синтезом; б – ПАн(х) – 1 і Цт/ПАн(х) – 2, одержаних хімічним синтезом

ІЧ-ФП спектри (див. рис. 2) відповідають спектрам ПАн і композиту Цт/ПАн.

 

 *а* *б*

Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків: а – ПАн(м) – 1 і Цт/ПАн(м) – 2, Цт – 3 одержаних механохімічним синтезом; б – ПАн(х) – 1 і Цт/ПАн(х) – 2, одержаних хімічним синтезом. В межах 4 000 – 650 см−1

Дифрактограми і ІЧ-ФП спектри засвідчують про утворення в процесі синтезу ПАн та композитного матеріалу Цт/ПАн. Структура поліаніліну в зразках ПАн є дещо відмінною від його структури в зразку Цт/ПАн, що зумовлено впливом цеоліту.

[1] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mecha­nisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.

[2] Яцишин М., Ціко У., Кулик Ю. та ін. Властивості механохімічно і хімічно синтезованих композитів каолін/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. − C. 451–461.

**Кінетика та механізми наноструктування аморфних металевих сплавів на основі алюмінію легованих РЗМ**

**Хрущик Христина**

**Наукові керівники: Бойчишин Л.М., Даниляк М.-О. М.**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

*хімічний факультет, кафедра фізичної і колоїдної хімії*

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

*е-mail:* *hrystynahrushchykchemist@ukr.net*

 Аморфні сплави (АМС) на основі алюмінію леговані РЗМ широко використовуються як конструкційні матеріали з покращеними фізико- хімічними властивостями. Оптимальні фізико- хімічні властивості спостерігаються у нанокристалізованих АМС, в аморфній матриці яких існуть нанокристали $α$-Al.

 Тому мета роботи полягала у встановленні кінетичних закономірностей формування нанокристалічної фази $α$-Al внаслідок низькотемпературного відпалу. АМС було досліджено методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при швидкостях нагріву 10, 15, 20 К/хв. Об’єктом дослідження є сплави наступного складу: Al87Dy5Fe8, Al87Dy5Ni8, Al87Y5Ni8, Al87Gd5Ni8, Al87Y4Dy1Ni8, Al87Y4Gd1Ni4Fe4, Al87Y4Dy1Ni8. За ДСК кривими визначено діапазон температур в межах яких відбувається зародження, ріст та формування нанокристалів $α$-Al. На основі кінетичних моделей (Кіссінджера, Озави, Аугіса- Беннета) [1] розраховано Еа росту нанокристалів, кількість центрів нанокристалізації, які є пропорційні до частотного фактору (k0, С-1) та константу швидкості росту нанокристалів (К, с-1). Результати розрахунків наведено в таблиці.

Таблиця Кінетичні параметри досліджених АМС

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Сплави | Ea (Кіссенджера), кДж/моль | Ea (Озави), кДж/моль | Ea (Аугіса-Беннета),кДж/моль | k0, 1/с | K, 1/с |
| Al87Dy5Fe8 | 290 | 301 | 296 | 5.64$∙$1023 | 2.30$∙$10-2 |
| Al87Dy5Ni8 | 196 | 203 | 199 | 1.41$∙$1021 | 3.16$∙$10-2 |
| Al87Y5Ni8 | 198 | 207 | 202 | 2.67$∙$1019 | 2.79$∙$10-2 |
| Al87Gd5Ni8 | 177 | 185 | 181 | 2.02$∙$1018 | 2.9$0∙$10-2 |
| Al87Y4Dy1Ni8 | 251 | 259 | 263 | 8.96$∙$1026 | 3.08$∙$10-2 |
| Al87Y4Gd1Ni4Fe4 | 249 | 258 | 254 | 1.02$∙$1024 | 2.79$∙$10-2 |
| Al87Y4Dy1Ni8 | 241 | 250 | 246 | 8.44$∙$1022 | 2.82$∙$10-2 |

 Величини Еа визначені різними методами підтверджують закономірність у всіх трьох випадках впливу легуючих елементів на кінетику процесу кристалізації. Аналізуючи результати дослідження, встановлено, що АМС леговані Gd мають найменшу енергію активації. Легування Dy і Y приводить до підвищення Еа, які знаходяться в межах 200$\pm $ 10 кДж/моль, а легування 8 ат. % Fe призводить значення Еа. до 295$\pm 5 $кДж/моль

1. *S. Ahmadi, H.R. Shahverdi† and S.S. Saremi* Nanocrystallization of *α*-Fe Crystals in Fe52Cr18Mo7B16C4Nb3 Bulk Amorphous Alloy// J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27(6), 497-502.

**КОРОЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe-Nb-B-РЗМ У ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ РІЗНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ**

**Андрусик Василь**

**Науковий керівник – Бойчишин Л.М.**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: bilidemonu@gmail.com*

Аморфні металеві сплави використовують як конструктивний матеріал у зв’язку з їх високою міцністю, корозостійкістю. Завдяки магнітним властивостями використовують для виробництва осердь трансформаторів і магнітних головок, у точному приладобудуванні.

Сфери застосування аморфних металевих сплавів розширюються і актуальною проблемою у 21 ст. є виділення водню на поверхні електродів на основі аморфних металічних сплавів. Йде пошук електродних матеріалів структурно та корозійно стійких до агресивних середовищ.

Встановлено, що АМС-електроди Fe84Nb2B14, Fe82Nb2B14Y2, Fe82Nb2B14Gd2, Fe82Nb2B14Tb2, Fe82Nb2B14Dy2 володіють високою корозійною тривкістю, яка не втрачається під час багаторазової поляризації в межах -1,5 …0,0 В у 1 та 5 М водному розчині КОН.

Методом потенціометрії показано, що стабільні значення потенціалу аморфні металічні сплави зсуваються у катодний бік у 5 М розчині КОН , що вказує активне окиснення поверхні електродів.

За результатами циклічної вольтамперометрії визначено струми та потенціали корозії, коефіцієнти bred , box  катодної та анодної гілки рівняння Тафеля. Внаслідок поляризації в діапазоні потенціалів -1,5…0,0 В на поверхні АМС-електродів утворюються стійкі оксидно-гідроксидні шари, на що вказують електрохімічні параметри корозії.

**Аморфні металеві сплави системи Fе-Nb-B-RE як електроди виділення водню з лужних розчинів**

###### Марія Лопачак, Василь Андрусик, Алла Лема1, Лідія Бойчишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

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

*e-mail:* *lboichyshyn@yahoo.com*

*1Львівський медичний інститут*

*вул. В.Поліщука, 76, 79018, м. Львів, Україна*

Метою даної роботи є дослідження корозійної тривкості та електрокаталітичної активності аморфних (АМС) та нанокристалічних металевих сплавів (НМС) у електрохімічних реакціях виділення водню з лужних розчинів.

Вперше досліджено АМС на основі заліза Fe84Nb2B14 та Fe82Nb2B14Dy2 на предмет їх електрокаталітичної активності в реакціях виділення водню з лужних розчинів. На основі потенціометричних даних показано, що додатки диспрозію до складу АМС приводять до пасивації сплаву у 1 М розчині КОН, наслідком чого є анодні значення потенціалів електродів, які становлять 0,08 та 0,05 В для аморфного та наноструктурованого сплаву Fe82Nb2B14Dy2, відповідно. Результати вольтамперометричного дослідження корозійної тривкості АМС легованого РЗМ показали, що при контакті з агресивним середовищем стійкість відпаленого Fe82Nb2B14Dy2 зростає, що відображається на більш анодних значеннях потенціалу корозії, які становлять -0,37…-0,56 В. Внаслідок відпалу струми корозії зменшуються в 10 разів.

Вольтамперометричні дослідження в потенціодинамічному режимі електрокаталітичної активності АМС в реакціях виділення водню показало, що легування відпаленого сплаву Fe84Nb2B14 2-ма ат.% диспрозію сприяє росту значень струмів обміну від 6,45-6,69 до 13,98-14,99 мА/см2, тобто 2,5 рази. Елетрокаталітична активність цього сплаву в цих умовах є найвищою.

Проведено дослідження поверхні вихідних та відпалених АМС методом атомно-силової мікроскопії. Наноструктурування АМС, яке відбулося внаслідок 1-годинного відпалу в повітряній атмосфері, призвело до зміни структури поверхневих оксидно-гідроксидних шарів, що є причиною зміни електрохімічної активності відпалених АМС-електродів.

***Секція 4. Неорганічна хімія***

**СИНТЕЗ ТА СТЕРЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КОМЛЕКСІВ
Cu(I) І Ag(I) З N -АЛІЛТІОГІДАНТОЇНОМ**

**Андрій Федорчук**

**Наукові керівники – Юрій Сливка, Мар’ян Миськів**

*Кафедра неорганічної хімії,*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,*

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

*e-mail: fa95@i.ua*

Сполуки на основі тіогідантоїну та псевдотіогідантоїну проявляють цінні фармакологічні властивості, такі як протиракові, антимутагенні, антимікробні, анктиконвульсативні, противірусні та інші. Також, для комплексних сполук похідних тіогідантоїну із Cu(I) і Cu(IІ) було виявлено люмінесценцію. N-алільні похідні псевдотіогідантоїну вже проявили себе як потенційні інструменти кристалічної інженерії [1]. Отож, було цікаво дослідити координаційну поведінку їхніх ізомерів – N-алільних похідних тіогідантоїну щодо солей Сu(I) та Ag(I).

У цій роботі представлено результати синтезу та визначення кристалічної структури двох π-комплексів Cu(I) і двох σ-комплексів Ag(I) із 3-аліл-2-тіогідантоїном (3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-оном, HL) з бензенсульфонат- та *п*-толуенсульфонат-аніонами. Комплекси **1** та **2** було одержано методом зміннострумного електрохімічного синтезу, виходячи із відповідних солей Cu(II), а комплекси **3** і **4** – прямою взаємодією із солями Ag(I) (Табл. 1).

Табл. 1 Вибрані характеристики комплексів **1**-**4**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Склад | Просторовагрупа | *V*, Å3 | Типкоординації |
| 1 | [Cu(HL)2]2(С6H5SO3)2 | *P-1* | 1101.71(12) | π, σ |
| 2 | [Cu(HL)2]2(CH3С6H5SO3)2·2H2O | *P-1* | 1238.64(9) | π, σ |
| 3 | [Ag2(HL)4(С6H5SO3)2]·0.5PrOH | *P-1* | 2348.9(13) | σ |
| 4 | [Ag2(HL)(L)(CH3С6H4SO3)] | *P-1* | 1187.2(6) | σ |

У комплексах **1** і **2** спостерігається утворення цетросиметричного катіону [Cu(HL)2]22+, у якому є дві кристалографічно незалежні молекули ліганду. Одна із них проявляє бідентантну місткову функцію, координуючись до обох атомів Cu(І) фрагменту [Cu(HL)2]22+ через атом
S тіогрупи і до одного з атомів Cu(І) через С=С зв'язок алільної групи (Мал. 1). Внаслідок центросиметричності структури утворюється чотиричленний цикл {Cu2S2}. Друга молекула ліганду координується лише через атом S до одного з атомів купруму(І), доповнюючи його оточення до тригонально-пірамідального.

Мал. 1. Вигляд катіону [Cu(HL)2]22+ у сполуці **1**.



В обох випадках у зовнішній координаційній сфері знаходяться бензен- чи толуенсульфонат аніони, а у комплексі **2** – ще й молекула води. Система N-H…O водневих зв’язків зв’язує окремі фрагменти у водневозв’язані ланцюги.

Сполуки **3** та **4** мають ланцюгову будову, зумовлену почерговим зв’язуванням атомів Ag(І) через атоми S ліганду, які в обох комплексах є містковими. До незалежної частини комплексу **3** входять три атоми Ag(І), кожен з яких має різне координаційне оточення із атомів S тіогрупи ліганду та атомів О бензенсульфонат-аніону – тетрагонально-пірамідальне (3S, 2O), гойдалкоподібне (3S, 1O) та деформоване октаедричне (4S, 2O). В зовнішній координаційній сфері знаходяться молекули *н*-пропілового спирту.

У сполуці **4** частина молекул ліганду дисоціює за N-H зв’язком та стає аніонами, зв’язуючись із атомами Ag як через атоми S, так і через атоми N ядра. Решта ж ліганду є в молекулярній формі та координується лише через атом S тіогрупи ліганду. У сполуці **4** є два кристалографічно незалежні атоми Ag(І) – один із тригонально-пірамідальним координаційним оточенням із двох атомів S, атома N ядра та атома O *п*-толуенсульфонат аніону, а другий – із гойдалкоподібним оточенням з трьох атомів S та атома O *п*-толуенсульфонат аніону.

[1] A. A. Fedorchuk, V. V. Kinzhybalo, Yu. I. Slyvka, E. A. Goreshnik, T.J. Bednarchuk, T. Lis, M. G. Mys’kiv // J. Coord. Chem. − 2017. Vol. 70, 5. − P. 871-884.