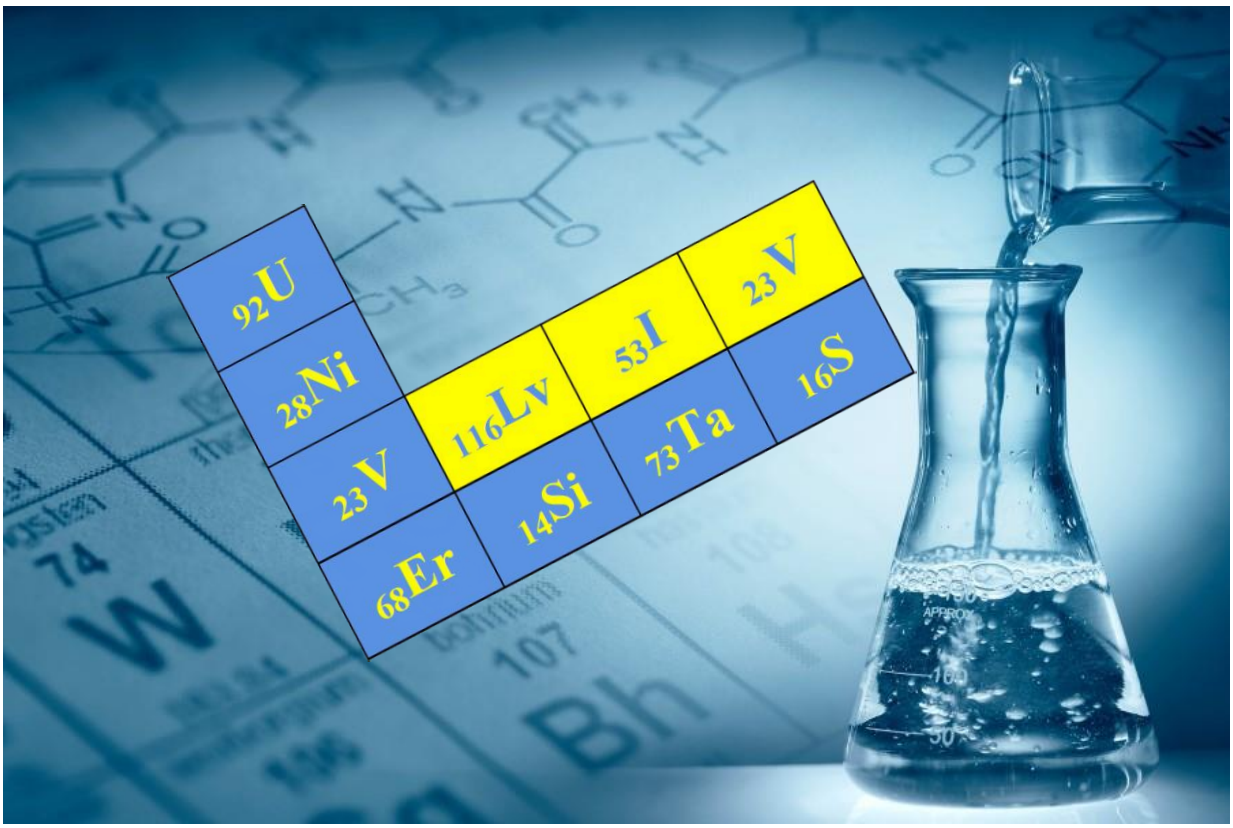
XVII НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2019»

присвячена 150 річчю від дня створення

періодичної системи хімічних елементів



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
хімічний факультет

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ШЕВЧЕНКА
хімічна комісія

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

XVII НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
«ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2019»

присвячена 150 річчю від дня створення

періодичної системи хімічних елементів

2-5 червня 2019 року

ЛЬВІВ – 2019

Збірник наукових праць: XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019». Львів, 2-5 червня 2019 року – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019. – 357 с.

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

За зміст тез відповідальність несуть автори.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СЕКЦІЙ:

П – пленарні доповіді;

У – усні доповіді;

О – органічна, біоорганічна та медична хімія;

Ф – фізична хімія;

М – матеріалознавство та наноструктуровані системи;

Н – неорганічна хімія;

А – аналітична хімія;

Д – хімія довкілля;

Т – хімічна технологія.

З – заочна участь

НАШІ ПАРТНЕРИ ТА СПОНСОРИ:

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Наукове товариство Шевченка хімічна комісія

Громадська спілка «Центр інновацій «Сходи в Майбутнє»»

ТОВ ХЕМА

ПАТ «Фармак»

Корпорація «Артеріум»

Науково-консалтингова компанія «Українські лабораторії»

Представництво у Львові

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Гладишевський Р.Є. – проректор з наукової роботи Університету, завідувач кафедри неорганічної хімії, співголова оргкомітету;

Дмитрів Г.С. – декан хімічного факультету, співголова оргкомітету;

Шийка О.Я. – заступник декана хімічного факультету, секретар оргкомітету;

Зелінська О.Я. – заступник декана хімічного факультету;

Обушак М.Д. – завідувач кафедри органічної хімії;

Решетняк О.В. – завідувач кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Дубенська Л.О. – завідувач кафедри аналітичної хімії;

Яремко З.М. – завідувач кафедри безпеки життєдіяльності;

Миськів М.Г. – професор кафедри неорганічної хімії;

Павлюк В.В. – професор кафедри неорганічної хімії;

Котур Б.Я.– професор кафедри неорганічної хімії;

Каличак Я.М. – професор кафедри аналітичної хімії;

Матійчук В.С. – професор кафедри органічної хімії;

Дутка В.С. – професор кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Аксіментьєва О.І. – головний науковий співробітник кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Бабіжецький В.С. – провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

Походило Н.Т. – провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії;

Жак О.В. – доцент кафедри аналітичної хімії;

Бойчишин Л.М. – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Герцик О.М. – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Ковалишин Я.С. – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Ковбуз М.О. – старший науковий співробітник кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Ничипорук Г.П. – завідувач обчислювальної лабораторії кафедри неорганічної хімії;

Бодаковська Ю.В. – інженер кафедри фізичної і колоїдної хімії;

Багдай С.Р. – інженер кафедри аналітичної хімії.

Шановні гості, шановні колеги, пані і панове!

Вітаю у Львівському національному університеті імені Івана Франка учасників XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”. Сьогодні цей традиційний форум зібрав фахівців не лише з України, а й з закордону. Конференція стала невід’ємним атрибутом розвитку хімічної науки в Україні. Упродовж наступних днів тут буде обговорено чимало питань, актуальних для сучасної науки, хімії зокрема.

Традиції вивчення хімії у Львівському університеті мають глибоке коріння. Хіміки університету намагаються бути в тренді, розв’язувати найактуальніші проблеми сучасної науки. Ми відкриті до співпраці та готові гуртувати навколо себе однодумців і партнерів для реалізації масштабних дослідницьких ініціатив, що спроможні перетворити наукові досягнення в конкретні інноваційні можливості.

У цьому контексті конференція “Львівські хімічні читання” є надійною платформою, адже об’єднує фахівців різних галузей хімії – неорганічної хімії, аналітичної хімії, органічної, біоорганічної та медичної хімії, фізичної хімії, хімія довкілля, хімічної технології, матеріалознавства та хімії наноструктурованих систем. Тут традиційно представляють свої досягнення і авторитетні науковці, і молоді вчені, чий шлях у науці тільки розпочинається.

Отож хочу побажати Вам цікавих доповідей, плідних активних дискусій, нових ідей. Сподіваюся, що сьогоднішній форум стане важливим кроком до неординарних досягнень, нових контактів та жвавої співпраці.

Співголова оргкомітету конференції, проректор з наукової роботи
Львівського національного університету імені Івана Франка,
член-кореспондент НАН України, професор

Р.Є. Гладишевськии

Шановні учасники, гості та організатори

XVII Наукової конференції «ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2019»,

Радий вітати Вас у цій чудовій Актовій залі Львівського національного університету імені Івана Франка.

Сьогодні і два наступні дні Вас чекають як усні так і стендові доповіді з різноманітних галузей хімії, можливість цікавих дискусій з вченими інших міст та країн. Молоді вчені, аспіранти та студенти матимуть можливість поспілкуватись з поважними професорами в царині своїх досліджень, партнери нашої конференції зможуть представити свої пропозиції для подальшої співпраці.

В нас час реформ в країні наука є надзвичайно вразливою до різних чинників, тому спілкування однодумців є дуже важливим, оскільки ми можемо окреслити виклики, які стоять перед хімічною наукою та шляхи вирішення проблем, які ті виклики нам несуть, адже кожен має свій індивідуальний досвід і може ним поділитись з колегами.

Вірю, що стіни нашого Університету, площі та вулички стародавнього Львова створять незабутню атмосферу нашої Конференції і спонукають приїхати до нас знову, взявши з собою ще більше колег

З повагою,
співголова оргкомітету конференції
декан хімічного факультету
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент Г.С. Дмитрів

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

CRYSTAL GROWTH AND STUDIES OF CDW PHYSICS IN THE QUASI-1D METAL $LuNiC_2$

H. Michor[1,*], V. Levytskyy[2], M. Roman[1,3], O. Sologub[1], B. Stöger[4], S. Steiner[1], V. Babizhetskyy[2], B. Ya. Kotur[2]

[1]*Institute of Solid State Physics, TU Wien, A-1040 Wien, Austria*
[2]*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*
[3]*Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland*
[4]*X-Ray Center, TU Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria*
[*] *michor@ifp.tuwien.ac.at*

Ternary carbides $RNiC_2$ (R = La, .. Lu, Y) and $RCoC_2$ (R = Nd, .. Lu) crystallize in the non-centrosymmetric orthorhombic $CeNiC_2$-type structure, space group *Amm*2. These compounds attract attention already for two decades, because of various interesting properties such as exotic superconductivity in $LaNiC_2$, observation of charge density wave (CDW) formation related to quasi-one-dimensional electronic features and Fermi surface nesting in $RNiC_2$ with R = Pr, …, Lu, Y, and, finally, a complex interplay of CDW ordering with rare earth magnetism in $RNiC_2$ (see e.g. Ref. [1] for a recent review).

In the present talk, we report on crystal growth, crystallographic characteristics, magnetic and electronic properties studied by magnetization, specific heat and electrical resistivity as well as magneto-resistance measurements with focus on $LuNiC_2$ [2]. Our experimental studies on $LuNiC_2$are supplemented by DFT electronic structure studies aiming to reveal Fermi surface features related to CDW ordering as well as interrelations between features and anisotropy of electronic transport properties and the Fermi surface topology.

[1] V. Babizhetskyy, B. Kotur, V. Levytskyy, H. Michor, Chapter 298: Alloy systems andcompounds containing rare earth metals and carbon, in: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.),Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 52, North-Holland, Amsterdam, 2017, pp. 1-263.

[2] S. Steiner, H. Michor, O. Sologub, B. Hinterleitner, F. Höfenstock, M. Waas, E. Bauer, B. Stöger, V. Babizhetskyy, V. Levytskyy, B. Kotur, Single-crystal study of the charge density wave metal $LuNiC_2$, Phys. Rev. B **97**, 205115 (2018).

ЗАСТОСУВАННЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ПЕРОКСОКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОХІДНИХ ФЕНТІАЗИНУ МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Микола Блажеєвський

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Національний фармацевтичний університет,
вул. Валентинівська, 4, 61168 Харків, Україна
e-mail: blazejowski@ukr.net

Поява цифрових напівавтоматичних спектрофотометрів, значно спростили реєстрацію спектрів поглинання, розширила коло аналітичних задач, що вирішуються із залученням абсорбційної оптичної спектрофотометрії (АОС). У теперішній час спектрофотометричні методики визначення концентрацій розчинів сполук з хромофорними групами досить добре розроблені. Тут досягнуті відомі успіхи: встановлені спектральні характеристики речовин, аналітичні смуги поглинання, методи АОС стали рутинними у фармацевтичній лабораторії. Так, чинні методики з'ясування автентичності (тотожності) субстанцій та препаратів, похідних фентіазину грунтуються на поєднанні інформації якісних реакцій, методів ТШХ та АОС. Для виявлення фальсифікованих ЛЗ з метою підвищеня вибірковості та чутливості визначення перспективним убачається підхід, котрий заснований на визначенні АФІ у вигляді деривату – функціонального похідного, добутого за допомогою певного аналітичного реагента. Хімічному перетворенню піддається функціональна група, котра входить до складу молекули активної речовини і не входить до складу молекул допоміжних речовин (наповнювача), а відтак досягається вибірковість визначення власне АФІ. Так, здійснювати кількісне визначення похідних фентіазину можна за їх продуктами окиснення – відповідними сульфоксидами. Молярний коефіцієнт світлопоглинання смуги новоутвореного продукту на ділянці спектра в інтервалі 300-360 нм, вищий за такий смуги солевої форми неокисненого похідного фентіазину. До того ж в результаті окиснення спостерігається батохромний зсув смуги поглинання детектованого продукту, що додатково забезпечує підвищення вибірковості визначення.

На прикладі низки піперидинових та піперазинових похідних фентіазину показані переваги застосування Оксону та дипероксикарбонових кислот як дериватизаційних реагентів для добування сульфоксидів відповідних фентіазинів для здійснення вибіркового та високочутливого кількісного визначення їх у ЛЗ.

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І БУДОВИ π-КОМПЛЕКСІВ Cu(I) ТА Ag(I) З АЛІЛЬНИМ ПОХІДНИМ АЗОЛІВ

Юрій Сливка, Мар'ян Миськів

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
yurii.slyvka@lnu.edu.ua

Азоли – п'ятичленні гетероароматичні сполуки, що містять у своєму складі щонайменше два гетероатоми, один із яких є атомом нітрогену. Окрім того, що природні похідні азолів (вітамін B_{12}, гістидин, пурин) відіграють важливу роль у функціонуванні живих організмів, найрізноманітніші синтетичні похідні цього класу сполук знаходять широке застосування у виробництві фармацевтичних препаратів, фунгіцидів, інгібіторів корозії, каталізаторів тощо. Беручи до уваги те, що зазначені гетероцикли виявились також вельми придатними лігандами у кристалічній інженерії потенційно-важливих координаційних сполук [1], в нашій роботі, ґрунтуючись на власному досвіді одержання олефінових π-комплексів купруму(I) та арґентуму(I), був здійснений цілеспрямований синтез низки алільних похідних азолів (зокрема, триазолів, тетразолів, тіадіазолів, оксадіазолів) та на їх основі отримано у кристалічному стані більше ста нових π,σ-координаційних сполук. Особливість координаційної поведінки алілазолів, в першу чергу, полягає в тому, що окрім їх координації до йонів металів доступними в гетероциклі атомами нітрогену, подвійний зв'язок C=C алільного замісника успішно конкурує за місце у координаційному оточенні Cu^+ чи Ag^+ із іншими донорними атоми. Зазвичай, алільні похідні азолів у структурах отриманих комплексів виконують π,σ-місткову чи π,σ-хелатно-місткову функції, пов'язуючи зазначені йони металів в острівні фрагменти чи координаційні полімери різної вимірності. Одночасна координація гетероциклічного ядра та олефінового зв'язку, який, згідно концепції ЖМКО, виступає "м'якою" основою, до йона Cu^+, як "м'якої" кислоти, сприяє реалізації π-комплексів із солями купруму(I), які у вільному стані або надзвичайно малостабільні, або і зовсім невідомі. Так, використовуючи алільні похідні азолів, нами вперше виділено олефінові π-комплекси таких солей купруму як $Cu^I(HSO_4)$, $Cu^I(ClCH_2COO)$, $Cu^I(C_6H_5SO_3)$, $Cu^I(CH_3C_6H_4SO_3)$ тощо. Також виділено сполуки із рідкісним типом взаємодії $Cu^+\ldots F(SiF_6)^{2-}$. Для низки отриманих в роботі π-комплексів Cu(I) виявлено ефективну генерацію другої та третьої оптичних гармонік [2].

1. Slyvka Yu., Goreshnik E., Pavlyuk A., Mys'kiv M. // Centr. Eur. J. Chem. – 2013. – Vol. 11. – P. 1875–1901.
2. Slyvka Yu. Fedorchuk A.A., Goreshnik E., Lakshminarayana G., Kityk I.V., Czaja P., M. Mys'kiv // Chem. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 694. – P. 112–119.

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ СПОЛУК ТИПУ $M_2P_2Se_6$ СИСТЕМИ $Tl_2Se–In_2Se_3–"P_2Se_4"$

Товт В.О., Федорчук А.О., Барчій І.Є., Павлюк В.В., П'ясецкі М.
Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна
Національний університет ветеринарної медицина та біотехнології, Львів, Україна
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна
Університет ім. Яна Длугоша, Ченстохова, Польща
e-mail: valeriya_tovt@ukr.net

Кристалохімічний аналіз сполук, похідних типу $M_2P_2Se_6$ показав, що в їх структурі можна виділити аніонну групу атомів $[P_2Se_6]^{4–}$ у вигляді двох зрощених тетраедрів, пара P–P з атомів фосфору займають октаедричні пустоти між площинами атомів селену. Атоми катіонів займають положення проміж шарів з атомів аніонних груп.

У структурі $Tl_4P_2Se_6$ (*моноклинна, P*$12_1/c1$), похідної від структури SnP_2Se_6, аніонна підгратка формується групою атомів $[P_2Se_6]^{4–}$, між якими у тетраедричних пустотах розташовані катіони Tl^+. Збільшенні кількості атомів катіонів на одну аніонну групу в сполуці $Tl_4P_2Se_6$ по відношенню до SnP_2Se_6 приводить до незначної деформації кристалічної структури та різної орієнтації аніонних груп $[P_2Se_6]^{4–}$ відносно одна до одної. Кристалічну структуру сполуки $In_4(P_2Se_6)_3$ (*тригональна, R*3h) також можливо представити у вигляді укладки атомів аніонної групи $[P_2Se_6]^{4–}$. Катіони In^{3+} мають трикутне оточення із атомів аніонної групи $[P_2Se_6]^{4–}$ і в межах даного оточення контактують з шістьма атомами Селену з координацією у вигляді октаедра (ДКО у вигляді кубооктаєдра). У структурі $TlInP_2Se_6$ (*триклинна, P-1(2)*) катіони In^{3+} зміщуються в бік тетраедричних порожнин між аніонними групами $[P_2Se_6]^{4–}$, знаходячись на межі поділу тетраедричних та октаедричних порожнин (в межах ДКО), катіони Tl^+ зміщаються в бік октаедричних порожнин. Катіони In^{3+} розташовані в одній площині з центрами аніонних груп $[P_2Se_6]^{4–}$, катіони Tl^+ дещо зміщені відносно даної площини. При переході $In_4(P_2Se_6)_3 \rightarrow TlInP_2Se_6 \rightarrow Tl_4P_2Se_6$ із зменшенням загальної електронегативності атомів катіонної групи (збільшенні загального числа атомів катіонів на одну групу $[P_2Se_6]^{4–}$) спостерігається відповідне зменшення міжатомних відстаней між парою атомів Фосфору P–P від 3,302Å→2,278Å→2,217Å, а також зв'язків P–Se 2,286÷2,303Å→ 2,184÷2,235Å→2,100÷2,246Å, що може вказувати на збільшення стабільності аніонної групи $[P_2Se_6]^{4–}$. Також для сполуки $In_4(P_2Se_6)_3$ спостерігається помітна деформація спарених тетраедрів $[P_2Se_6]^{4–}$ (відображається у зміні міжатомних кутів Se–P–P). Атоми катіонів металів, навпаки, знаходячись у великих пустотах поміж атомів аніонних груп мають асиметричне оточення, що буде зумовлювати наявність цікавих фізичних властивостей в матеріалах на основі вказаних сполук.

“ВІСНИК ЛЬВІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ. СЕРІЯ ХІМІЧНА”: 70 ЛІТ ІСТОРІЇ І РОЗВИТКУ

Богдан Котур

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

bohdan.kotur@lnu.edu.ua

Розглянуто історію становлення і розвитку першого друкованого наукового періодичного видання хіміків Львівського університету – “Вісника Львівського університету. Серія хімічна” (далі – Вісник). Журнал засновано для публікування результатів наукових досліджень працівників хімічного факультету. З 1948 року він кілька разів змінював свою назву, формат, дизайн та мову видання, але нумерація випусків зберігалась:

1. “Наукові записки Львівського університету. Серія хімічна”. Вип. 1–4, 1948–1955 р.р. Формати: 60x90 (вип. 1), 70x108 (вип. 2–4).
2. “Хімічний збірник Львівського університету”. Вип. 5, 1958 р. Формат 70x108.
3. “Вісник Львівського університету. Серія хімічна”. Вип. 6–9, 1963–1967 р.р. Формат 70x108.
4. “Вісник Львівського університету. Серія фізична, хімічна і механіко-математична”. [Вип. 10], 1968 р. Формат 70x108.
5. “Вісник Львівського університету. Серія хімічна”. Вип. 11–60, 1969–2019 р.р. Формати: 70x108 (вип. 11, 12), 60x90 (вип. 13–22), 60x84 (вип. 23–37), 70x100 (вип. 38–60). З 2009 року Вісник – фахове видання України з хімії.

Розглянуто основні кількісні характеристики усіх 60-ти випусків журналу. Аналізуючи їх, можна як у дзеркалі часу прослідкувати за змінами, які відбувались у політичному житті держави та житті університету, на яке ці зміни впливали. За період 1948–2019 опубліковано 2260 наукових статей з різних галузей хімії – неорганічної, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії та ін. Відповідальними (головними) редакторами випусків Вісника були відомі учені-хіміки університету – завідувачі кафедрами, проректори з наукової роботи, декани, професори, заслужені професори Львівського університету: Ф. Деркач, Є. Черкашин, М. Маліновський, І. Юхновський, М. Землянський, М. Цвєтков, Ю. Кузьма, Є. Гладишевський, Я. Каличак, М. Ганущак, Є. Ковальчук, О. Бодак, Б. Котур. Серед авторів видання – сотні науковців, які захистили кандидатські і докторські дисертації, відомі в Україні і світі учені, у т.ч. з інших вищих навчальних і наукових установ України і світу. Починаючи з першого випуску, серед авторів Вісника є і студенти та аспіранти, молоді учені. Популярність журналу зростає. Починаючи з 2000 року, об’єм журналу суттєво зріс у 3–4 рази. Щороку виходять у світ 50–70 наукових статей українською або англійською мовами. Міжнародна редакційна колегія націлена на доведення Вісника до вимог та включення його у міжнародні науково-метричні бази даних (Scopus, WoS та ін.).

УКРАЇНСЬКА ХІМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ І НОМЕНКЛАТУРА

О.А.Голуб, М.Ю.Корнілов

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
вул. Сковороди 2, 04070, Київ, Україна,
agolub@ukma.edu.ua

Закон "Про забезпечення функціонування української мови як державної" накладає на українську мову додаткові вимоги щодо її якості і можливостей передавати смисли в усіх галузях діяльності країни. Не осторонь цього процесу знаходяться наукові термінології і хімічна термінологія та номенклатура в тому числі. Хімічна термінологія як і інші повинна відповідати засадничим принципам науки про терміни, а саме обстоювати однозначність назв і відповідних означень. Оскільки наука хімія, як і всі науки розвивається в світовому контексті, не обмежуючись кордонами країн та мовними відмінностями, то і наукова мова повинна наближатись до міжнародних стандартів та міжнародних термінологічних систем і, в першу чергу, при використанні в науковій і навчальній літературі. На відміну від художньої і популярної літератури, міжнародні терміни повинні бути основою української хімічної терміносистеми. Тобто базис хімічної термінології повинні складати усталені міжнародні терміни і сучасні авторські термінологічні новотвори, визнані науковою спільнотою. Як казав один із термінологів-хіміків, терміни повинні бути «не так як бабця в моєму селі казала», а мали б міжнародне застосування і визнання як в хімії так і суміжних науках. Перефразовуючи видатного хіміка Івана Горбачевського, який писав ще на початку минулого століття, що термінологія хімічна повинна бути максимально наближеною до міжнародної, а застосування народної або переробленої з якихось близьких славянських мов не тільки є непотрібне, а й не корисне. Таких же позицій притримувались і видатні термінологи-хіміки минулого століття Анатоль Вовк і Андрій Голуб, причому останньому для впровадження своїх термінологічних розробок довелося долати спротив партійно-радянської системи, спрямованої на зросійщення наукових термінологій, а особливо хімічної. Тут можна нагадати, що майже всі члени термінологічної комісії 1927 року, які уклали проект української хімічної, багато в чому оміжнародненої термінології та номенклатури і віддаленої від російських термінів та російської номенклатури були репресовані в 30-х роках і більшість з них були закатовані. Однак , на жаль, коротка пам'ять деяких науковців призводить до того, що вони не тільки використовують силою занесені російські терміни в своїх публікаціях, але й намагаються стандартизувати їх для використання в Україні. Це є абсолютно неприпустиме на 28-му році Української Незалежності!

В доповіді продемонстровано унікальні можливості і перспективи використання сучасної української хімічної термінології і номенклатури, при описанні хімічних явищ, дій, процесів та назв сполук і їх класифікації.

УСНІ ДОПОВІДІ

AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS STUDIES OF NA-FSI/EMIM-FSI ELECTROLYTE

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

Due to limited resources of lithium on Earth, nowadays intensive research in the field of non-lithium electrolytes for batteries is conducted. Considered compounds mostly are based on widespread elements such as sodium or magnesium. One of systems described in the literature is NaFSI solution in EMIM-FSI ionic liquid.

With growing number of available experimental data there appears a need for theoretical methods to describe such systems. The aim of our work was to investigate interactions in salt solution by observing changes in vibrational spectrum with growing NaFSI concentration. Additionally, possible structures of ion-solvent complexes and average coordination numbers were determined.

Standard quantum-chemical calculations performed for isolated molecule or complex in vacuum are not suitable for condensed phase systems such as liquids. To treat these systems in more correct way ab initio molecular dynamics methods were used. Simulations were performed with periodic boundary conditions to properly imitate bulk liquid with given density. IR spectra were obtained as a Fourier transform of dipole moment autocorrelation function.

Blue shift of the IR band at 730 cm^{-1} with growing NaFSI concentration observed experimentally was correctly reproduced. Radial pair distribution functions did not differ between systems with different content of salt and revealed that sodium cation is coordinated by oxygen atoms with average coordination number equal 5.6. Fourier transforms of single bonds' lengths present in anions showed correlation between position of obtained maximum and chemical environment of the ion.

To sum up, ab initio molecular dynamics seems to be a correct method of obtaining electrolytes structures and vibrational spectra. However, it's disadvantage is rather high computational effort in comparison with classical molecular dynamics methods.

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

ADSORPTION OF ARSENIC AND LANTHANIDES ON SORBENT CONTAINING TITANIUM DIOXIDE

Sebastian Dudek, Dorota Kołodyńska

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, M. Curie Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

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

In recent years special attention has been paid to the occurrence of arsenic in natural waters. Due to its harmful effects on health, appropriate measures should be taken to reduce its concentration in water systems. A suitable solution can be the application of sorption processes using suitable adsorbents containing titanium dioxide. TiO_2 based sorbents can perform not only adsorptive functions against arsenic compounds but also promote oxidation of As(III) to As(V) in the presence of light.

Removal of arsenate ions on the sorbent As500, containing titanium(IV) oxide, was investigated. In the research the effects of phase contact time, initial As(V) concentration, and pH on As(V) sorption efficiency were determined. Analogous tests were carried out in the case of the chosen lanthanide ions. Additionally, the selectivity of La(III), Nd(III) and Ce(III) ions toward As500 was checked. An interesting test was to examine the adsorption of As(V) ions on the above mentioned sorbent with previously adsorbed lanthanides.

Adsorption of both arsenic and lanthanides proceeded according to the pseudo-second order (PSO). The determined sorption capacities for As(V), La(III), Nd(III) and Ce(III) were equal to 36.70 mg/g, 19.29 mg/g, 13.28 mg/g and 15.91 mg/g, respectively. It was proved that the earlier adsorption of selected lanthanide ions on As500 increases the efficiency of arsenic removal from aqueous solutions which may contribute to a significant reduction of its concentration in the environment. The largest increase of about 7 percentage points was obtained for As500 modified with neodymium(III) ions.

The financial support from the National Centre of Research and Development (Poland) within Project No. POIR.04.01.01-00-0040/17-00 is acknowledged.

СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ РЯДУ 5-ЕНЕ-ТІАЗОЛО[3,2-*b*][1,2,4]ТРИАЗОЛ-6-ОНІВ

Сергій Голота[1,2], Ігор Соронович[2], Анджей Гзеля[3], Роман Лесик[1]

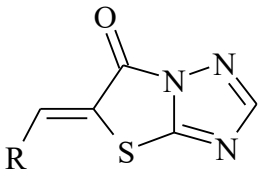
[1]Кафедра фармацевтичної, органічної і біоорганічної хімії, Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, Пекарська 69, 79000 Львів, Україна

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

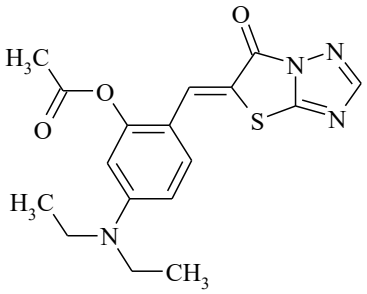
Кафедра органічної хімії, Познаньський медичний університет, Грюнвальдзська 6, 60-780 Познань, Польща

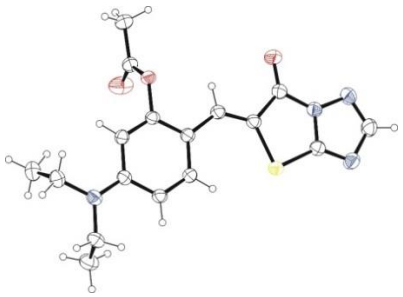
e-mail: golota_serg@yahoo.com

Запропоновано ефективні мультикомпонентні “one-pot” та багатостадійні синтетичні підходи до 5-*R*-іліден- та 5-*R’*-амінометилен-тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-6-онів з використання класичних та мікрохвильових методів синтезу. Встановлено, що в умовах “one-pot” синтезу 5-*R*-іліденпохідних на основі саліцилових альдегідів має місце конкурентне утворення, вочевидь, похідних кумарину і на перебіг реакції має вплив природа замісників в молекулах саліцилових альдегідів.



R= -NH_2; -NH-Ar; -NH-Het; -Ar; -Het





Структуру синтезованих сполук досліджено з використанням ^{1}H ЯМР-, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу. Досліджено протипухлинну активність ряду синтезованих сполук у Національному інституті раку, США (NCI-60 Human Tumor Cell Lines Screen). Проаналізовано залежності “структура – протипухлинна активність”. Окреслено напрямки оптимізації структури.

ДИЗАЙН ТА СИНТЕЗ ФАРМАКОЛОГІЧНО АКТИВНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV)

Олена Марцинко, Інна Сейфулліна, Олена Чебаненко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
lborn@ukr.net

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова є єдиним в Україні центром, де в 90-х роках XX сторіччя на кафедрі загальної хімії та полімерів було започатковано новий науковий напрям «Біокоординаційна хімія германію(IV)». Ці дослідження успішно продовжуються і сьогодні.

Авторами розроблено методики та проведено синтез цілого ряду нових однорідно- та різнометальних комплексів германію(IV) та s- (Li, Na, K, Mg, Ca, Ba), d- (Co, Ni, Cu, Zn, Ag) металів з винною, лимонною та діетилентриамінпентаоцтовою кислотами, а також молекулярних комплексів тетрахлориду германію з нікотиновою кислотою та нікотинамідом. Показано, що гетерометалічні сполуки побудовані за типом супрамолекулярної архітектури завдяки утворенню різних видів міжмолекулярних водневих зв'язків. Їх склад і будова визначаються природою другого металу s- або d- (солі, катіон-аніонні чи гетероядерні) із збереженням структури вихідного германатного аніону.

Реалізовано комплексний підхід до модифікації молекули лимонної кислоти комплексоутворенням з іонами металів-партнерів (Ag^{+}-Ge^{4+}, Co^{2+}-Ge^{4+}), що відкриває перспективи для створення групи ефективних патентно-спроможних лікарських засобів з високою протигрипозною активністю, низкою токсичністю та мінімальною побічною дією. Запропоновано нові субстанції антигіпоксичних засобів манган(II) тартратогерманат(IV), манган(II) біс(цитрато)германат(IV) та калій діетилентриамінпентаацетатогерманат(IV), що мають більш виражений антигіпоксичний ефект порівняно з референт-препаратами. Розроблено церебропротектори на основі феррум(II) біс(цитрато)германату(IV) та натрій діетилентриамінпентаацетатогерманату(IV), які виявляють більшу активність при травматичному пошкодженні головного мозку у порівнянні із засобами, що використовуються в медицині. Комплекс германію з нікотиновою кислотою запропоновано як засіб ефективної корекції рубоміцинової кардіопатології, що виникає внаслідок використання антрациклінових антибіотиків при лікуванні онкологічних захворювань.

Показано, що здатність ряду синтезованих комплексів германію виявляти різноманітну фармакологічну активність визначається синергізмом дії германію, лігандів та інших металів, а також тим, що вивчені комплекси є індукторами інтерферону – перспективними імунофармакологічними засобами регулювання дисбалансу імунної системи.

ВПЛИВ КИСЛОТИ НА СКЛАД ПРОДУКТІВ ПРИ ВИБУХОВОМУ АВТОГІДРОЛІЗІ

Тетяна Ткаченко, Віталій Євдокименко, Дмитро Каменських, Євгеній Шелудько, Володимир Кашковський

Відділ органічного та нафтохімічного синтезу,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
ttv13ttv@gmail.com, vay.77@ukr.net, kash54vik@gmail.com

Попередніми дослідженнями показано, що вибуховий автогідроліз є ефективним важелем у підготовці лігноцелюлозної біомаси до фракціонування [1-3], оскільки дозволяє не лише розділити на ключові компоненти (геміцелюлоза, целюлоза, лігнін), а й одержати цінні хімічні речовини та покращити фізико-хімічні характеристики одержуваних матеріалів з передобробленої сировини [1-3].

Тому, метою нашої роботи було дослідити вплив кислот Бренстеда на перебіг вибухового автогідролізу, склад і якість продуктів.

Досліджено вплив водних розчинів неорганічних (HCl, H_2SO_4) і органічних (HCOOH, CH_3COOH) кислот Бренстеда на перебіг процесу вибухового автогідролізу при 200 °C. У якості сировини використовували повітряно-сухе прутовидне просо (*PanicumvirgatumL.*). Процес вибухового автогідролізу проводили на раніше описаній установці [1] протягом 15 хв. Встановлено, що вплив каталізаторів на глибину деструкції лігноцелюлозної біомаси змінюється у ряду:

$$HCl > H_2SO_4 > CH_3COOH > HCOOH > H_2O.$$

Газохроматографічним методом виявлено, що у рідких продуктах містяться наступні речовини, які вдалося ідентифікувати: мурашина та оцтова кислоти, фурфурол, 5-оксиметилфурфурол, ванілін, левулінова кислота, сірєнєвий альдегід, каприлова кислота. При використанні каталізаторів їх кількість зростає в 1,3-2 рази. Тверда частина складається переважно з целюлози та лігніну, яку у подальшому за методикою [3] можна розділити і одержати мікрокристалічну целюлозу та лігнін. Останній може бути цінною сировиною або для одержання оксиальдегідів [3], або високочистого вуглецевого матеріалу, або компонентів палива.

1. Каменських Д.С, Ткаченко Т.В., Євдокименко В.О., Кашковський В.І. // Катализ и нефтехимия. – 2015. – № 24. – 90-95.

2. O. O. Tigunova, N. E. Beiko, D.S. Kamenskyh, T.V. Tkachenko, V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy, S. M. Shulga. // BiotechnologiaActa. – 2016. – V.9, № 4. – 28-34.

3. Ткаченко Т.В., Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Філоненко М.М., Вахрін В.В. , Кашковський В.І. // Наука та інновації. – 2018. – Т.14, № 2. – С. 51-66.

ЗМІНА СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ У РЯДАХ ІЗОСТРУКТУРНИХ Ln(III)-ВМІСНИХ ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТІВ

Олександра Марійчак, Георгій Розанцев, Сергій Радіо

Навчально-науковий інститут хімії
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна
o.marijchak@donnu.edu.ua

Проаналізовано вплив Ln–гетероатома на структурні параметри в гетерополівольфрамат-аніоні зі структурою Пікока–Уіклі ($[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$, (Ln = La–Yb)), лантанід-вмісних похідних аніона зі структурою Кеггіна (лакунарному гетерополіаніоні $[Ln(\alpha\text{-}PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ та метавольфрамат-аніоні $[Ln_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{71}(OH)_2]^{8-}$) шляхом співставлення довжин зв'язків для рядів натрій-вмісних солей, як синтезованих за розробленою методикою (Марійчак О.Ю. та ін. Патент України № 121322, 2017), так і отриманих іншими науковими групами (J. Lijima et. al., 2016; A.H. Ismail et. al., 2009).

Встановлено лінійний характер залежності середніх значень довжин зв'язків Ln–O (R^2 = 0,9823, 0,9682) в координаційних поліедрах LnO_8 від заряду ядра Ln–гетероатома в ряду від La до Yb (рис. 1), що корелює з лінійним зменшенням кристалічного радіусу іона лантаніду.

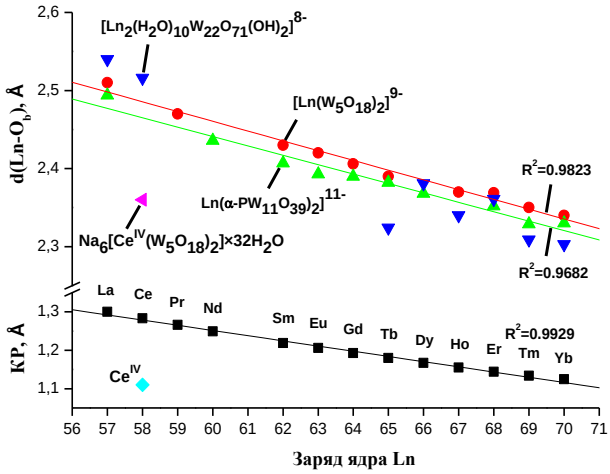


Рис. 1. Залежність довжин зв'язків Ln–O_b від заряду ядра Ln–гетероатома в поліоксовольфрамат-аніонах із різною структурою.

Показано, що залежність довжин зв'язків Ln–O(W) для солей із аніоном $[Ln_2(H_2O)_{10}W_{22}O_{71}(OH)_2]^{8-}$ (A.H. Ismail et. al., 2009) не має однозначної кореляції з величиною заряду ядра Ln–гетероатома, що може бути обумовлено зміною у його лігандному оточенні.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0119U100025).

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $R_xTb_{2-x}Ni_{17}$ ТА $Tb_2Ni_{17-x}M_x$ (R = Zr, La; M = Co, Zn)

Василь Кордан[1], Віталій Нитка[1], Іван Тарасюк[1], Оксана Зелінська[1], Ґжеґож Ковальчек[2], Роман Серкіз[3], Володимир Павлюк[1,2]

[1]*Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів*
[2]*Математично-природничий факультет, Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша, ал. Армії Крайової, 13/15, м. Ченстохова, 42-201, Польща*
[3]*Науково-дослідний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, м. Львів*
kordan50@gmail.com

Інтерметалічні сполуки з гексагональною структурою типу Th_2Ni_{17} є перспективними гідрогенсорбційними матеріалами. Легування одного з представників цього типу – бінарної сполуки Tb_2Ni_{17} лантаном або цирконієм, призводить до утворення твердих розчинів складу $R_xTb_{2-x}Ni_{17}$, легування кобальтом або цинком – до утворення твердих розчинів складу $Tb_2Ni_{17-x}M_x$, що добре корелює з розмірами атомів. Метою цієї роботи є дослідження процесів електрохімічного гідрування вище згаданих фаз та властивостей електродів на їхній основі.

Синтез трикомпонентних сплавів $Zr_{0,4}Tb_{1,6}Ni_{17}$, $La_{0,5}Tb_{1,5}Ni_{17}$, $Tb_2Ni_7Co_{10}$ та $Tb_2Ni_{16,2}Zn_{0,8}$ проводили методом електродугового сплавляння чистих компонентів з наступним гомогенізаційним відпалом при 400°C. Електрохімічне гідрування проводили у 2- та 3-електродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell” (обладнання Mtech G410-2 та CH Instrument). Склад електродів до та після електрохімічного гідрування контролювали методами рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-2.0М), рентгенфлуоресцентної (ElvaX Pro) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп РЕММА-102-02).

У результаті електрохімічного гідрування синтезованих сплавів утворюються гідриди включення зі структурою Th_2Ni_{17}; Гідроген у структурі займає октаедричне положення 6*h* [**H**R_2M_4], при більших кількостях – тетраедричне положення 12*i* [**H**M_4]. Дифракційна картина зразків після гідрування вказує на розширення дифракційних піків та утворення аморфного гало. Кількісний склад зразків внаслідок гідрування практично не змінився. Оборотні кількості Гідрогену при дегідруванні становили: $Zr_{0,4}Tb_{1,6}Ni_{17}$ (1,81 H/ф.о.), $La_{0,5}Tb_{1,5}Ni_{17}$ (2,31 H/ф.о.), $Tb_2Ni_7Co_{10}$ (2,09 H/ф.о.), $Tb_2Ni_{16,2}Zn_{0,8}$ (2,16 H/ф.о.), що узгоджується з розміром октаедричної пустоти та спорідненістю легуючого компонента до Гідрогену. Сплави характеризуються доброю корозійною стійкістю: $E_{кор}$ ($Zr_{0,4}Tb_{1,6}Ni_{17}$) = –0,415 В, $E_{кор}$ ($La_{0,5}Tb_{1,5}Ni_{17}$) = –0,403 В, $E_{кор}$ ($Tb_2Ni_7Co_{10}$) = –0,287 В.

Робота виконана у рамках держбюджетної теми 0117U007192.

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАСТИГЛИХ СОЛЬОВИХ ПЛАВІВ СИСТЕМ NaCl-KCl-LnF_3 (Ln - La÷Lu)

Віктор Зінченко, Олег Єрьомін, Ганна Вольчак, Ірина Стоянова

Відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна
vfzinchenko@ukr.net

Сольові плави, що утворюються після застигання розчинів фторидів лантанідів, LnF_3 (Ln-La÷Lu) у розплаві NaCl-KCl, можуть бути ефективними системами з квантовими точками. Проведено прогнозування розчинності LnF_3 у сольовому розплаві при 700°C (973 К), зважаючи на перебіг обмінних реакцій. Значення ΔG^o_{973} реакцій лежать у межах 150÷240 кДж/моль і змінюються немонотонно у лантанідному ряді. За допомогою рівняння Вант-Гоффа $RTlnK_x=-\Delta G^o_{973}$ розраховано значення K_x й, далі, оцінено величину розчинності, яка становить у межах 0,02÷0,25%мол. і сягає найбільших значень для LaF_3, NdF_3 та TbF_3. Приготовлені експериментальні зразки плавів мають характерне для вихідних фторидів лантанідів забарвлення (PrF_3, NdF_3, SmF_3, DyF_3, HoF_3, ErF_3, TmF_3) або є безбарвними (LaF_3, CeF_3, GdF_3, TbF_3, YbF_3, LuF_3), що є прямим підтвердженням розчинності. Одержані сольові плави досліджено методами електронної спектроскопії дифузного відбиття (ДВ) (у діапазоні 0,2-2,5 мкм) та ІЧ спектроскопії пропускання (у діапазоні 4000-200 $см^{-1}$).

Спектри ДВ застиглих плавів в цілому є подібними для таких для вихідних сполук LnF_3 та донних частин (нерозчинні залишки) сольових систем за положенням смуг поглинання 4*f*-4*f* електронних переходів у йонах Ln^{3+}, проте, відрізняються суттєво нижчою інтенсивністю. Цей факт є відображенням значно меншого вмісту йонів Ln^{3+} у застиглому сольовому плаві порівняно з LnF_3. Різниця сягає від 20 до 118 разів, що якісно корелює із розрахованими значеннями розчинності. Для встановлення кількісних залежностей потрібно проведення хімічного аналізу зразків, методику якого наразі розроблено. Неочікувано значною виявилася відмінність у інтенсивності смуг поглинання вихідних зразків LnF_3 й нерозчинних залишків (від 2 до 20 разів). ІЧ спектри сольових плавів та нерозчинних залишків також різняться одне від одного. Так, на перших чітко виявляються смуги (піки або плечі) поглинання решіткових коливань основи (NaCl та KCl), які відповідають валентним коливанням зв'язку Na−Cl (K−Cl). На певних ділянках проглядаються характерні для наноструктурованих систем осциляції. У ряді від La до Lu поступово виявляються піки, властиві оксидним фазам (оксидам та оксофторидам), що є ознакою процесів гідролізу, які посилюються зі зменшенням йонного радіусу Ln^{3+}.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ CsCl, KHg_2 та $MgCu_2$ У СИСТЕМАХ {La,Gd}–{Mn,Fe}–Zn

Наталія Чорна[1], Василь Кордан[1], Оксана Зелінська[1], Анатолій Зелінський[1], Ґжеґож Ковальчек[2], Роман Серкіз[3], Володимир Павлюк[1,2]

[1]*Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів*
[2]*Математично-природничий факультет, Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша, ал. Армії Крайової, 13/15, м. Ченстохова, 42-201, Польща*
[3]*Науково-дослідний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, м. Львів*
chorna.nata15@gmail.com

Систематичне дослідження потрійних систем {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn виявило утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук протяжністю 1-8 ат. %. Відомо, що інтерметаліди, які містять рідкісноземельні та перехідні метали, можуть володіти цікавими та затребуваними гідрогенсорбційними властивостями. Тому метою роботи було дослідити ці фази на предмет електрохімічного гідрування та проаналізувати вплив легування на зміну структурних та електрохімічних характеристик цих фаз.

Синтез дво- та трикомпонентних сплавів з областей існування бінарних сполук та твердих розчинів на їх основі проводили методом електродугового сплавляння шихти металів високої чистоти. Гомогенізаційний відпал здійснювали при 400 °C або 500 °C у вакуумованих кварцових ампулах. Електрохімічне гідрування проводили у 2- та 3-електродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell” (обладнання Mtech G410-2, CH Instrument). Фазовий склад сплавів та структурні параметри фаз отримували методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0М). Якісний та кількісний склад матеріалу аноду встановлювали методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (ElvaX Pro) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (РЕММА-102-02).

Під час електрохімічного гідрування утворюються гідриди включення з ізотропно збільшеними параметрами елементарної комірки на основі досліджених фаз. Виявлено, що La-вмісні сплави більш схильні до корозії та аморфізації зразка, тоді як Gd-вмісні – є більш стабільними у розчині електроліту (6 M KOH). За умов експерименту утворюються гідриди з невеликим вмістом Гідрогену (0,002-0,061 H/ф.о. залежно від структури інтерметаліду). Найбільші кількості Гідрогену втілюють інтерметаліди з кубічною структурою $MgCu_2$ у тетраедричні пустоти 8*a*, утворені 4 атомами *d*-елементів. Легування цинком, нікелем та кобальтом бінарної сполуки $GdFe_2$ покращує її гідрогенсорбційні характеристики, дифузію Гідрогену у структуру (результати вольт-амперних та імпедансних досліджень) та корозійну стійкість електродів на її основі.

ФОРМУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ В СИСТЕМАХ $CuCl_2$ – phen – GeO_2 – H_nL – H_2O/C_2H_5OH, ДЕ H_nL = ТАРТРАТНА, МАЛАТНА КИСЛОТИ

Елеонора Афанасенко, Інна Сейфулліна, Олена Чебаненко, Олена Марцинко

Кафедра загальної хімії та полімерів,
Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
afanasenkoeleonora@gmail.com

Для створення супрамолекулярних координаційних сполук перспективних для отримання матеріалів біомедичного призначення, обрано системи, складовими частинами яких є «есенційний» Ge, «метал життя» Cu, біологічно активні гідроксидикарбонові кислоти (тартратна та малатна, які відрізняються кількістю гідроксильних груп), та 1,10-фенантролін – потужний антибактеріальний агент.

Розроблено новий підхід постадійного різнометального та змішанолігандного комплексоутворення за участю Ge, Cu та різних за природою лігандів: гетероциклічного бісхелатного 1,10-фенантроліну, полідентатних тартратної та малатної кислот. Завдяки вибору таких об'єктів створені $[CuCl(Phen)_2]_4[\{Ge_2(OH)_2(\mu\text{-}Tart)_2\}Cl_2]\cdot 4H_2O$ (**I**), $[Cu(Phen)_3]_2[Ge_2(OH)(HTart)(\mu\text{-}Tart)_2]\cdot 11H_2O$ (**II**), $[CuCl(phen)_2][Ge(OH)(HMal)_2]$ (**III**) – супрамолекулярні солі нового типу.

На першій стадії синтезу отримано насичені розчини тартрато-(**I**, **II**) та малатогерманатних(**III**) кислот, до яких на другій стадії додавали етанольні розчини $CuCl_2$ з 1,10-фенантроліном. Сполуки **I-III** всебічно охарактеризовано.

Загальним для **I-III** є реалізація однакової гідролізованої форми Ge як комплексоутворювача. Координаційний поліедр Ge формується по-різному: **I** - тригональна біпіраміда, **II** – тригональна біпіраміда та викривлений октаедр, **III** – викривлена квадратна піраміда. Відмічено, що склад та структура аніонів в **I**,**II** змінюються в залежності від співвідношення вихідних реагентів. Аніон $[Ge_2(OH)_2(\mu\text{-}Tart)_2]^{2-}$ в **I** –типовий для тартратогерманатів димер, в якому ліганди повністю депротоновані, зв'язані з двома атомами Ge та виконують місткову функцію. На відміну від нього, в **II**, поруч із вказаною формою $\mu\text{-}Tart^{4-}$, присутня додаткова $HTart^{3-}$, яка не виконує місткову функцію, а координується бісхелатно, вакантними залишаються гідроксильна та карбоксильна групи. Бісмалатогерманатний аніон $[Ge(OH)(HMal)_2]^{1-}$ (**III**) є мономером, ліганд зв'язується з Ge бідентатно, бісхелатно в монопротонованій формі.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА АНТИРАДИКАЛЬНА ДІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК 1,3,7- ТРИМЕТИЛКСАНТИНІЮ З АНІОНАМИ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

Ольга С. Пантелеєва, Олександр В. Штеменко

Кафедра неорганічної хімії
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, Дніпро, Україна
panniolga3788@gmail.com

Синтезовано комплекси 1,3,7- триметилксантинію (кофеїн) з аніонами поліоксометалатів (ПОМ) молібдену та вольфраму. Склад та будову синтезованих сполук було встановлено за допомогою низки фізико-хімічних методів, а саме: спектрофотометричним методом, електрохімічними методами (амперметричне титрування та молярна електропровідність), термогравіметричним методом та були одержані монокристали для прямого рентгеноструктурного аналізу.

В ІЧ- області спостерігаються смуги коливання при 960–970 $см^{-1}$,що відповідає валентним коливанням Me=O; 465–900 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням Me–O–Me, 1665–1670 $см^{-1}$, що відповідає деформаційним коливанням H–O–H; 3300–3500, $см^{-1}$1658 $см^{-1}$, 1658 $см^{-1}$, 760 $см^{-1}$ – свідчать про наявність кофеїну та кристалізаційної води, які ввійшли до комплексних сполук.

Методом амперметричного титрування було встановлено взаємодію реагуючих компонентів координаційних сполук та їх співвідношення:

$Cof^{+}:PMo_{12}O_{40}^{3-} = 3:1$.

За результатами молярної електропровідності спиртових розчинів координаційних сполук при безкінченному розведенні в межах 120 $Ом^{-1}\cdot см^{-2}\cdot моль^{-1}$ було встановлено, що тип електролітів для комплексних сполук – 3:1.

За даними термограм було встановлено, що 6 молекули води увійшли до складу кожного синтезованого комплексу.

Були вирощені монокристали для синтезованих комплексних сполук $(Cof.)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(Cof.)_3PW_{12}O_{40}$ та проведений повний рентгеноструктурний аналіз.

Під час проведення досліджень антирадикальної дії нових сполук зі штучним радикалом ТФВ було встановлено, що синтезовані комплекси гальмують дію вільних радикалів вже в перші хвилини взаємодії. Тобто перспективним є подальші дослідження взаємодії $(Cof.)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(Cof.)_3PW_{12}O_{40}$ з іншими штучними радикалам.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ЛІТУВАННЯ ТЕРНАРНОГО КАРБІДУ $CeNiC_2$

Богдан Котур, Василь Кордан, Микола Гембара, Володимир Павлюк

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bohdan.kotur@lnu.edu.ua

Проведено електрохімічне літування тернарного карбіду $CeNiC_2$ у 2-електродній моделі хімічного джерела електричної енергії типу “Swagelok cell”, гальваностат MTech G410-2 (катодний матеріал $LiCoO_2$, електроліт – 1 М розчин $Li[PF_6]$ у суміші диметилкарбонату та етиленкарбонату (1:1)). Кристалічна структура $CeNiC_2$ (символ Пірсона *oS*8, структурний тип $CeNiC_2$, просторова група *Amm*2, *a*=3,87614(9), *b*=4,54888(9), *c*=6.1611(1) Å) до та після 50 циклів літування вивчена за допомогою XRD аналізу (порошковий дифрактометр STOE STADI P, Cu *K*α-випр.). Зміни на поверхні електроду, що містив $CeNiC_2$, контролювали за допомогою SEM та EDX аналізів (растровий електронний мікроскоп з елементним мікроаналізатором PEMMA-102.02).

Кристалічна структура тернарного карбіду залишається стабільною, зміна об’єму після 51 циклів літування та 50 циклів делітування становить – 0,06%. Відбувається незначна аморфізація сплаву. Зміни значень періодів елементарної комірки та міжатомних віддалей у структурі сполуки до та після літування знаходяться у межах похибок. Оборотна кількість літію на перших циклах літування/делітування сягає 0,118 Li/ф.о. $CeNiC_2$, що характеризує область гомогенності твердого розчину до 3 ат. % Li.

Процес електрохімічного літування $CeNiC_2$ проходить у дві стадії: 1) втілення атомів Літію у міжповерхневі шари структури ($CeNiC_2$ – структура, що містить шари $[Ni(C_2)]_\infty^{n-}$) та 2) часткова декарбонізація електрода. Після 30-го циклу літування є значна втрата ємності, приблизно у два рази (з 0,118 Li/ф.о. до 0,06 Li/ф.о.) та зменшується потенціал плато розряджання. Спостерігаються також незначні зміни у складі та морфології електродного матеріалу після літування. Побічна фаза складу $Ce_{22,7}Ni_{21,6}O_{55,7}$ після літування є, ймовірно, наслідком взаємодії поверхні зерен електродного зразка з електролітом (карбонільної групи від етиленкарбонату або диметилкарбонату) та часткового окиснення Літію на поверхні зерен з утворенням Li_2O). Продуктами декарбонізації є сполуки типу Li_xC_y, серед яких, ймовірно, кристалізується α-Li_2C_2.

Механізм електролітичного літування $CeNiC_2$ суттєво відрізняється від процесу літування раніше вивченого карбіду $Ce_2Mn_{17}C_{1,77}$ (СП *hR*66, СТ $Pr_2Mn_{17}C_{1,77}$, просторова група *R*-3*m*) [1]. Вплив структури тернарних сполук R–T–C (R=РЗМ, T=3*d*-елемент) є визначальним щодо механізму їх електрохімічного літування.

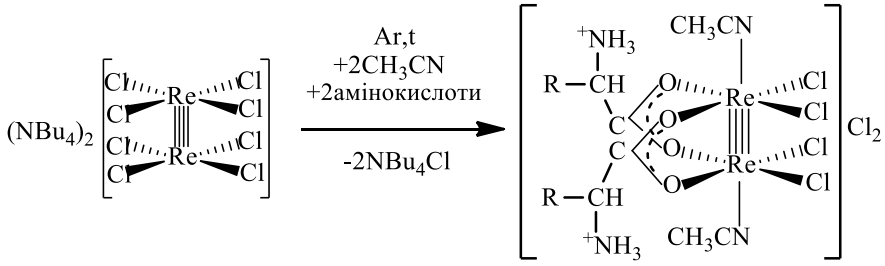
[1] M. Hembara, V. Kordan, V. Pavlyuk, B. Kotur, *Chem. Met. Alloys* 10 (2017) 45-49.

СИНТЕЗ ТА АНТИРАДИКАЛЬНА АКТИВНІСТЬ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ-μ-АМІНОКАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІЮ(III)

Аліна Овчаренко, Юлія Гусак, Олександр Голіченко, Олександр Штеменко

Кафедра неорганічної хімії,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, Дніпро, Україна
a11ina.ovcharenko@gmail.com

Розроблено методику синтезу та одержано нові кластерні сполуки цис-тетрагалогеноди-μ-карбоксилата диренію(III) з протеїногенними амінокислотами (Asp, Glu, Phe). Рівняння реакції має наступний вигляд:



де R – залишок амінокислоти Asp, Glu, Phe.

Синтезовані сполуки синього кольору, розчинні у водних розчинах та полярних розчинниках, таких як ацетон, етилацетат, спирти.

Склад та будову одержаних комплексних сполук диренію(III) встановлено за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ЕСП- та ІЧ-спектроскопії.

Оскільки синтезовані нами сполуки можуть бути використані як нові компоненти антиракових ліків, основна дія яких полягає у нейтралізації вільних радикалів, важливо дослідити їх антирадикальні властивості.

При взаємодії синтезованих нами комплексних сполук диренію(III) з 1,3,5-трифенілвердазильним радикалом (ТФВ) у видимій області ЕСП спостерігається зменшення та подальше зникнення максимуму поглинання радикала при ≈13900 $см^{-1}$, у той же час з'являється максимум поглинання при ≈18180 $см^{-1}$, що свідчить про утворення ТФВ-катіона, при цьому колір реакційного розчину майже миттєво змінюється з зеленого (колір радикала) на фіолетовий (колір катіонної форми). З'ясовано, що синтезовані сполуки цис-$[Re_2(АК)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN]Cl_2$ (АК= Asp, Glu, Phe) проявляють антирадикальну активність за рахунок наявності почверного звязку Re-Re.

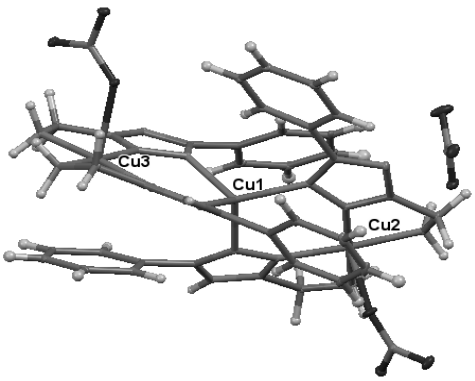
Крім того, у спектральній картині у видимій області спостерігається зберігання максимуму при ≈16400 $см^{-1}$, який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$-електронному переходу почверного зв'язку для цис-тетрахлороди-μ-амінокарбоксилатів диренію(III). Цей факт дозволяє стверджувати, що досліджувані комплексні сполуки не руйнуються в результаті реакції з вільними радикалами і можуть бути використані як антиоксиданти багаторазової дії.

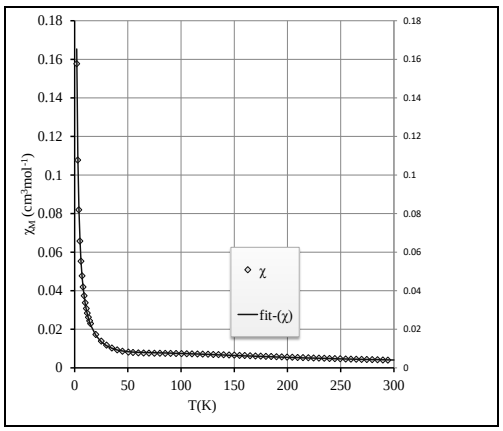
ПОЛІЯДЕРНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ N,N-ХЕЛАТУЮЧИХПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ-МЕТИЛАМІНУ

Юлія Петренко, Дмитро Хоменко, Роман Дорощук, Ростислав Лампека

Кафедра неорганічної хімії,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601 Київ, вул. Володимирська, 64/13; Україна
P.YuliiaPetrenko@gmail.com

Магнітні властивості комплексів парамагнітних іонів перехідних металів з лігандами на основі 1,2,4-триазолів з N-донорними замісниками є цікавим та важливим напрямком досліджень в хімії. Триазолвмісні системи утворюють оригінальні ізольовані поліметалічні комплекси, що виступають корисними моделями для вивчення природи магнітної кооперативності та побудови магнітно-структурних кореляцій в залежності від будови та складу сполук.[1] Такі комплекси також потенційно можуть бути використані для отримання матеріалів із цікавими магнітними та оптичними характеристиками. Прояв антиферомагнітних властивостей частіше за все реалізується для три- та чотириядерних комплексів, з'єднаних містковими аніонами – хлорид, гідроксид і т.д.[2]





Із похідними 5R-1,2,4-триазоліл-метиламіну(R=-H, -CH_3, -Ph, -Bz) був синтезований ряд багатоядерних координаційних сполук, де іони Купруму(II) зв'язані діазиновою групою в екваторіальній площині через N1, N2 атоми місткового триазолу. Такі архітектурні ансамблі утворюють полімерну сітку вздовж певної кристалографічної вісі. Зареєстрований прояв парамагнітної взаємодії між іонами Купруму(II) для триядерного комплексу складу $[Cu_3(L)_4(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)_6$(Рисунок) із значенням J-параметру 48.7(4) cm^{-1}.

1. G. Aromí, L.A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Coord. Chem. Rev., 2011, 255, 485-546.
2. J-H. Zhou, R-M. Cheng, Y. Song, Y-Z. Li, Z. Yu, X-T. Chen, Inorg. Chem., 2005, 44, 8011-8022.

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН–ФОСФАТНА КИСЛОТА

Соломія Нестерівська, Вікторія Макогон, Михайло Яцишин, Наталя Думанчук, Петро Ридчук, Олександр Решетняк

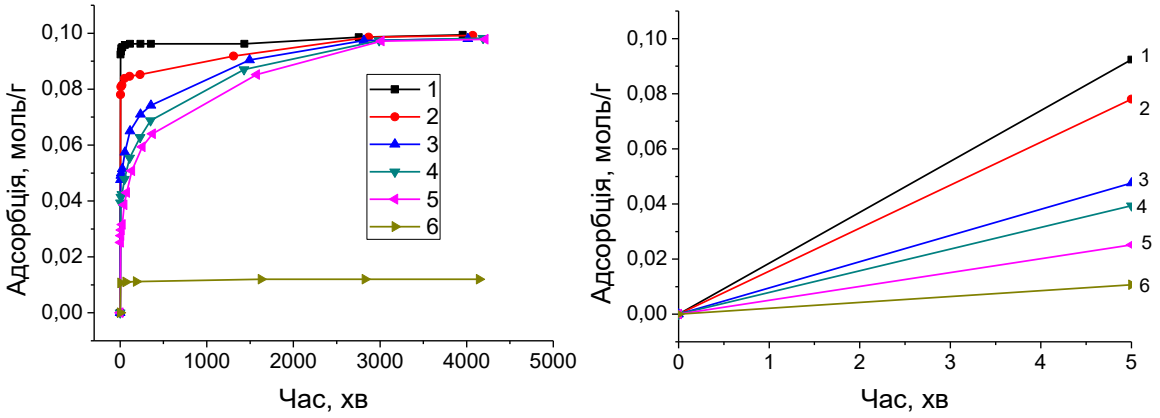
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: solomiia.nesterivska@gmail.com

Композитні матеріали на основі поліаніліну (ПАн) та природних мінералів (ПМ) є доступними, недорогими і перспективними матеріалами, які можуть бути застосовані в різних галузях зокрема хімії, фізики, біохімії тощо. Різні ПМ, як от монтморилоніт, каолініт чи каолін, цеоліт, тощо використовують для вдосконалення фізико-хімічних властивостей електропровідних полімерів, зокрема, термічної стійкості, електропровідності та технологічності отриманих композитів на основі ПМ та ПАн (ПМ/ПАн). Ще однією важливою властивістю як ПАн, так і його композитів із ПМ є висока адсорбційна здатність до багатьох компонентів, зокрема Cr(VI).

Метою нашого дослідження зразків ПАн та композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАн) як адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів $K_2Cr_2O_7$.

Зразки ПАн та Гл/ПАн, синтезували окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах різних концентрацій H_3PO_4 та різних кількостей Гл (родовище Адамівське 2, Хмельницької області). Співвідношення ПАн : Гл позначено в дужках біля назви композиту. Адсорбцію Cr(VI) досліджували за допомогою спектрофотометра Cadac 100.

Адсорбція Cr(VI), синтезованими зразками є високою (див. рис. *а*). Швидкість адсорбції синтезованими зразками є високою на початкових стадіях впродовж 5 хв (рис. *б*). Збільшення вмісту Гл, а відповідно зменшення вмісту ПАн в композитах призводить до зменшення швидкості адсорбції Cr(VI) із водних розчинів. Однак, при цьому ефективність є практично 100 %.



а *б*

Рисунок. Кінетика адсорбції 0,05 М $K_2Cr_2O_7$ зразками: *1* – ПАн; *2* – Гл/ПАн (1:1); *3* – Гл/ПАн (2:1); *4* – Гл/ПАн (5:1); *5* – Гл/ПАн (8:1); *6* – Гл

ОЦІНКА МОЖЛИВИХ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ДОСТИГАННІ БУРШТИНУ

Сергій Ісаєв, Катерина Деревська
Кафедра екології,
Національного університету «Києво-Могилянська академія»,
вул. Сковороди, 2, 04655 Київ, Україна
e-mail: nezruch@ukr.net

За сучасними уявленнями, що базуються на використанні комплексу піроліз-ГХМС, основною структуруючою складовою більшості продуктів, що носять назву бурштин (amber), є полімери, які утворюються з дитерпенів ряду лабдану. Але більша частина, якщо не увесь полімер, як і природний каучук, є продуктом біосинтезу в рослинах. Ми привернули увагу до хімічних перетворень сполук, що знаходились у смолі на час її утворення. До складу бурштину також входять моно-, сескві-, дитерпени, бурштинова кислота тощо. Весь час, а це тисячі, мільйони років вони знаходились у відновному, вологому середовищі без доступу повітря, сонячного опромінення і при температурах, що не перевищували $+70^0$C. Це дозволяє не враховувати ентропію і користуватися для порівняння речовин показниками енергії Гіббса ΔG.

Для полімеризації комонової кислоти та близьких за структурою лабданів $\Delta G \approx -82\pm8$ кДж/моль. Маємо сумніви, що без ініціаторів і освітлення цей процес відбувається у бурштині. За даними ІЧ-спектрів бурштин містить естери. Однак для всіх варіантів естерифікації значення ΔG знаходяться в межах від +16 до +40 кДж/моль. Вода з бурштину не виділяється, тому маловірогідно, щоби естери утворюються під час дозрівання. Одним із шляхів утворення естерів могло стати електрофільне приєднання кислот до подвійних зв'язків дитерпенів. Якщо для абієтинової, пімарової та левопімарової кислот по лінії кон'югованих зв'язків для такої «етерифікації» значення ΔG сягають −160 - −176 кДж/моль, то для ізопренільного фрагмента значення ΔG не перевищують −25 кДж/моль. Вважаємо, що навіть без каталізаторів утворення таких естерів та ланцюгів на їх основі є вірогідним.

Відомо, що ізопрен утворює продукти приєднанна по Дільсу-Альдеру без ініціаторів і світла навіть при кімнатній температурі. Причин, які б завадили перебігу цього процессу в бурштині, ми не бачимо. Це підтверджують величини $\Delta G \approx -174$ кДж/моль для полімеризації комунової, озової кислот та відповідних гідроксиметильних похідних. Вигідним є і нарощуванням стрічок, для яких постадійно $\Delta G \approx -107$ кДж/моль. Подібні значення ΔG відповідають і утворенню біциклів по Дільсу-Альдеру з похідних палюстрової та ізопімарової кислот. Так, як і звичайна полімеризація ізопреноїдних лабданів, взаємодія по Дільсу-Альдеру допускає розгалуження стрічок. Нас здивувала відсутність навіть припущення наявності продуктів такої структури дослідниками складу сукциніту. Вважаємо матеріали корисними для визначення складу бурштинів класу V.

МІКРОНАПОВНЕНІ ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИТИ, ЗДАТНІ ДО ЗМІЦНЕННЯ ТА ПЛАСТИФІКАЦІЇ ПІСЛЯ 250 ºС ТЕРМООБРОБКИ

Д. Старокадомський, М. Решетник, Н. Мошківська

Інститут хімії поверхнім. О.О.Чуйко НАНУ, Київ, km17@ua.fm

Національний Науково-Природничий Музей НАНУ, Київ

Як правило, шляхом простого наповнення полімерів можна підвищити фізико-механічні властивості або стійкість композитів. Однак після жорсткої термообробки (деструктуючих полімер) найчастіше поведінка таких композитів копіює поведінку вихідного полімеру. У даній же роботі показаний ряд прикладів, коли наповнення здатне зміцнити прогрітий композит порівняно з ненаповненим полімером, а іноді навіть з непрогрітим аналогом. Ці ефекти в літературі не висвітлювалися, і можуть бути названі термо-посиленням (коли мова йде про зміцнення) і термопластифікацією (коли прогрів покращує гнучкість/пластичність). Відмінністю від відомих ефектів термопідсилення полімерів виступає обговорювана температура. Так. відомо, що поліепоксид зімцнюється після витримки 50-120 °С, але працювати вони можуть не вище 150-200 °С, коли починається остаточна деструкція. У нашому ж випадку, після такого деструктивного для поліепоксиду прогріву як 240-270 ºС, дані композити лише покращують фізико механічні властивості, або знижують їх дуже несуттєво (на 5-15 %, але не в 1,5-2 рази як вихідний полімер).

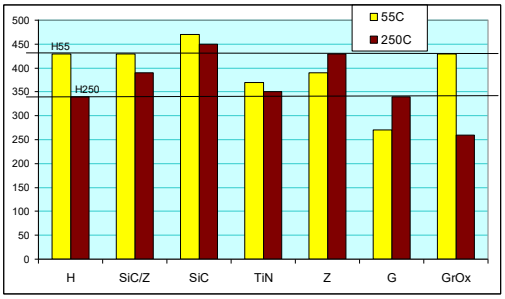


Рис.1. Навантаження стиснення (кгс) для композитів без наповнення (Н) і з 50 мас. % SiC і цементу (1: 1, SiC/Z), SiC, TiN, цементу М400 (Z), гіпсу Г5 (G) і з 0,01 мас. % графеноксиду (GrOx). Лінія Н55 показує рівень для Н після 55 ºС, Н250 – після 250 ºС.

На рис. 1 показано приклади термопосилення для ряду композитних систем. Всі взяті мікронаповнені композити після 250 ºС дали вищий ніж Н-полімер показник, хоча без 250ºС таким був лише композит з SiC. Зауважимо, що досліджені нано-наповнювачі і цілий ряд мікронаповнювачів (базальтова фібра, графени, нанокремнезем та ін) не дають таких ефектів, втрачаючи міцність (див. напр. рис. 1, зразок GrOx,). На прикладі мікротвердості (таб. 2) видно, що дані композити здатні ще пластифікуватися після 250 ºС - на відміну від ненаповненого полімеру. Знайдені наповнювачі, мікротвердість яких майже нечутлива до прогріву (таб. 1) або навіть зростає після нього (маршаліт, таб. 2).

М'яка = 55 ºС 5 год	20	30	40	50	60 мкм
Ненаповнений (Н)	**150**	**230**	**310**	**380**	**450 (Т)**
SiC	**210**	300 (Т)	420(Т)	550(Т)	Т
TiN	**270**	**350**	440 (Т)	550(Т)	Т
SiO_2 (маршаліт)	400	500	550 (Т)	Т	-
Жорстка= 250 ºС 1 год					
Ненаповнений (Н)	**170**	**250**	330(Т)	Т	-
SiC	**210**	**330**	**430**	**530**	**570 (Т)**
TiN	**180**	**300**	**370**	**460**	**500 (Т)**
SiO2 (маршаліт)	**370**	**450**	**550**	**600(Т)**	**700 (Т)**

Таб. 2. Мікротвердість наповнених композитів, при різних терморежимах. Курсивом позначається завмер, при якому або до котрого зразок зазнав деструкції. Позначення деструкції зразків: Т - тріснув, (Т) - тріснуло більшість зразків

Зауважимо, що даний ефект вперше виявлений в 2017 р на епоксікомпозитах з мікронанозалізом / *Д. Л. Старокадомский*. Эпоксидные композиты с 10 и 50 мас. % микронаножелеза: прочность, микроструктура, химическая и термическая стойкость// Журнал Прикладной Химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. – С.30-38.

ВЗАЄМОДІЯ ГАЗОПОДІБНОГО ВОДНЮ З КОМПОЗИТАМИ СИСТЕМИ $NaH–NaF–MgB_2$

Іван Салдан, Олександр Решетняк

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: saldanivan@gmail.com

Механізм взаємодії між $NaBH_4$ та MgH_2 був спрогнозований згідно оборотної реакції [1]:

$$2\ NaBH_4 + MgH_2 \leftrightarrow 2\ NaH + MgB_2 + 4\ H_2.$$

На практиці підтверджено, що під час процесу гідрування композиту $2NaH–MgB_2$ утворюється комплексний гідрид – $NaBH_4$ [2]. Крім того, зменшення на 40 К температури розкладу для $2NaH–MgB_2$, порівняно з чистим $NaBH_4$, стало експериментальним підтвердженням основної ознаки реакційного гідридного композиту [3]. Додатково було протестовано вплив ряду добавок на основі сполук Цирконію, Титану та Ніобію, оскільки зокрема фториди таких перехідних металів значно понижують температуру розкладу $NaBH_4$ [4].

У роботі ідентифіковано продукти гідрування композитів системи $NaH–NaF–MgB_2$, а також проаналізовано вплив складу потрійних композитів на механізм та кінетику взаємодії з газоподібним воднем.

[1] T. Czujko, R. A. Varin, Z. Wronski, *et al*. Synthesis and hydrogen desorption properties of nanocomposite magnesium hydride with sodium borohydride (MgH_2+$NaBH_4$)// J. Alloy Compd. 2007,Vol. 427. P. 291–299.

[2] J. F. Mao, X. B. Yua, Z. P. Guo, *et al*. Enhanced hydrogen storage performances of $NaBH_4$–MgH_2system // J. Alloy. Compd. 2009. Vol. 479. P. 619–623.

[3] C. Milanese, S. Garroni, A. Girella, *et al*. Thermodynamic and kinetic investigations on pure and doped $NaBH_4$−MgH_2 system // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 3151–3162.

[4] G. N. Kalanzoulos, M. N. Guzik, S. Deledda, *et al*. Destabilization effect of transition metalfluorides on sodium borohydride // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 20483–20491.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА МЕТОДОМ КАТОДНОГО КОНТАКТНОГО ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ У РОЗЧИНАХ ПОВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Альона Бондаренко[1], Артур Мазур[1], Юлія Леськів[1], Андрій Киця[2], Орест Кунтий[1]

[1]Кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

e-mail: prostokhoma@gmail.com

[2]Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а,79060 Львів, Україна

В останнє десятиліття інтенсивно розвиваються методи "зеленого" синтезу колоїдних розчинів наночастинок металів. Перспективним є електроліз плазми тліючого розряду (ЕПТЗ) – електрохімічний процес, за якого плазма формується між катодом і поверхнею електроліту, а відновлення іонів металу відбувається гідратованим електроном [1, 2]. Мета роботи – дослідження процесу синтезу наночастинок срібла ЕПТЗ у розчинах повінілпіролідону (PVP).

Встановлено, що основними параметрами формування наночастинок срібла є концентрація PVP, pH розчину, час електролізу, значення напруги.

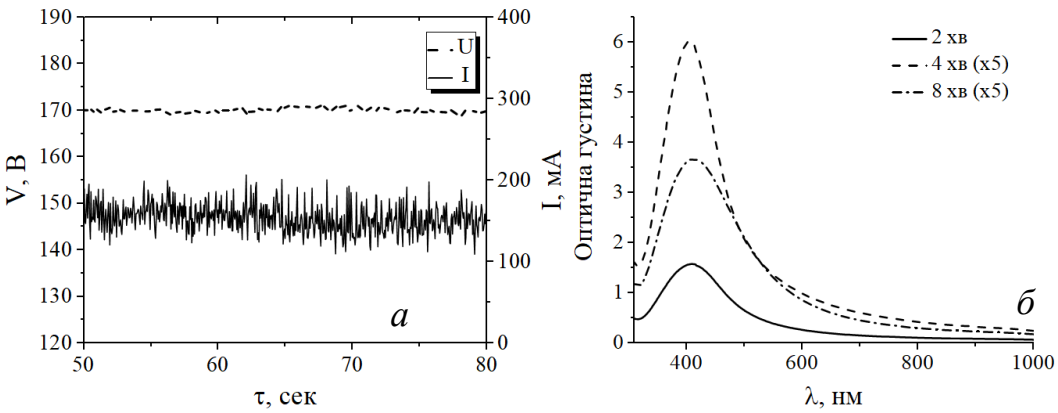


Рис. 1. Залежність U(τ) і I(τ) (*а*) та УФ-В спектри розчинів PVP впродовж електролізу (*б*)

Показано, що в процесі електролізу значення напруги є сталим, в той час як величина струму змінюється через інтенсивне газовиділення (рис 1, *а*). Максимум оптичної густини (410 нм) збільшується пропорційно з часом (рис 1, *б*), що свідчить про стабільність електрохімічних процесів.

1. Sen Gupta S. K., J. Plasma Chem. & Plasma Proces., 2017, 37(4), 1-49.

2. Kareem T. A., Kaliani A. A., Ionics, 2011, 18(3), 315-327.

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ РОЗГОРТАННЯ ПОТЕНЦІАЛУ НА МОРФОЛОГІЮ НАНОАГРЕГАТІВ ПОЛІАНІЛІНУ НА Al-ЕЛЕКТРОДІ

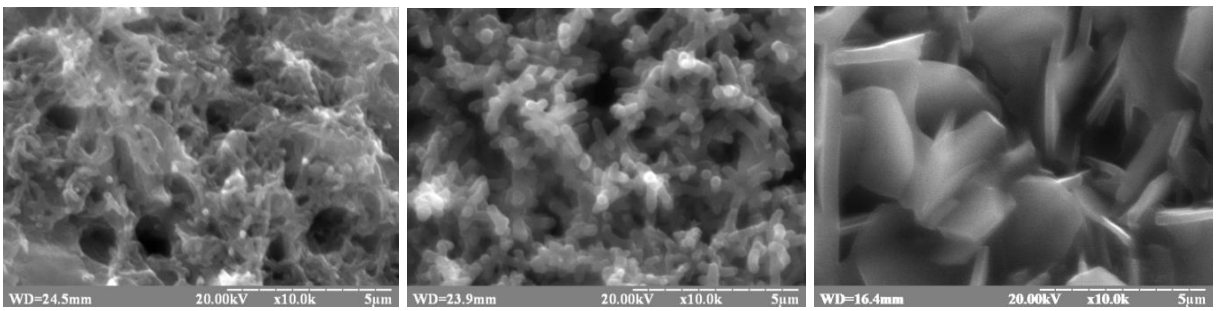
Христина Влад[1], Роман Серкіз[1], Михайло Яцишин[1], Наталя Пандяк[2], Олександр Решетняк[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kristinavlad1998@gmail.com
[2]Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Активні метали як от Fe, Ni, Cuчасто використовують як електроди для електрохімічного синтезу наноструктурованого поліаніліну (ПАн) [1]. Поліанілін досліджують як можливий компонент захисних покрить для антикорозійного захисту алюмінію та сплавів на його основі. Цікавим може бути використання Al в якості електрода (Al-електрод) для формування наноструктурованого ПАн. Серед методів електрохімічних синтезів ПАн найбільш популярним є потенціодинамічний метод окиснення аніліну (Ан) в кислотних розчинах, в основному, HCl чи H_2SO_4 [1].

Потенціодинамічне осадження ПАн на Al-електроді проводили з 0,25 М водного розчину Ан в 1,0 М H_2SO_4в межах -200–1200 мВ впродовж різного числа циклів і за різних швидкостей розгортання потенціалів (50, 25 і 20 мВ/с). Морфологію плівок ПАн на поверхні Al-електрода, досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02). Встановлено, що за швидкості розгортання потенціалу 50 мВ/с утворюються замкнуті фібрилярні ПАн (рис. 1, *а*), за швидкості 25 мВ/с – стрижнеподібні (рис. 1, *б*), а за швидкості 20 мВ/с – пластинчасті (рис. 1, *в*) структури ПАн.

Зменшення швидкості розгортання потенціалу Al-електрода призводить до збільшення часу електрохімічного окиснення аніліну і відповідно до формування чітко окреслених, геометрично правильних наноструктур поліаніліну.



а *б* *в*

Рис. 1 – РЕМ-зображення Al-електрода з плівками ПАн. Концентрації речовин, М: Ан – 0,25, H_2SO_4– 1,0. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: *а*– 50; *б*– 25, *в*– 20. Збільшення×10 000

[1] Кунтий О., Яцишин М., Зозуля Г., Добровецька О., Решетняк О. Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокомпозитів. – Львів: Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2018. – 284 с. (в друці).

МЕХАНІЗМ ДІЇ СІРКОВОДНЮ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ І НАВОДНЮВАННЯ СТАЛЕЙ

М. Хома, С. Галайчак, В. Івашків, М. Чучман, Ю. Максішко
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна
e-mail: svityliagolovey@gmail.com

Обладнання газо- та нафтовидобувної промисловості працює в контакті з сірководнем, який міститься у видобувному продукті. Він збільшує швидкість корозії сталей і сприяє їх наводнюванню. Внаслідок цього зменшується ресурс експлуатації устаткування і збільшується ризик аварійних ситуацій. Існуючі гіпотези впливу сірководню на швидкість корозії та наводнювання сталей грунтуються на утворені поверхневих каталізаторів $[FeSH]^{-}_{адс}$, які сприяють іонізації атомів Феруму і утворенню абсорбованих атомів Гідрогену. Основним їх недоліком є те, що вони не враховують утворення сульфідів різного хімічного складу, що можливе вже за концентрації сульфід-іонів ~ $2{,}58\cdot10^{-53}$ моль/л.

Досліджували вплив сформованих на армко залізі, сталях У8 і 45 піриту (FeS_2), троіліту (FeS) і канзиту (Fe_9S_8) на швидкість окисно-відновних реакцій, виділення і абсорбцію водню. Встановлено, що сульфіди заліза збільшують швидкість катодних процесів, за винятком піриту на амко залізі і сталі 45 та троіліту на сталі 45. Швидкість анодних реакцій в більшій мірі залежить від структури сталі: на однофазних вона переважно зменшується, а на сталі 45 зростає. Показано, що в основному сульфіди впливають на реакцію виділення водню, а наводнювання сталей визначається їх структурою і щільністю сульфідів заліза. На основі одержаних результатів доповнено реакціями утворення різних сульфідів заліза схему впливу сірководню на швидкість корозії та наводнювання сталей. Вони впливають на перетікання реакції рекомбінації атомів воднюта характер корозії. На рисунку представлена схема електродних реакцій корозії сталей у сірководневих середовищах. В рамці обведено запропоноване нами доповнення.

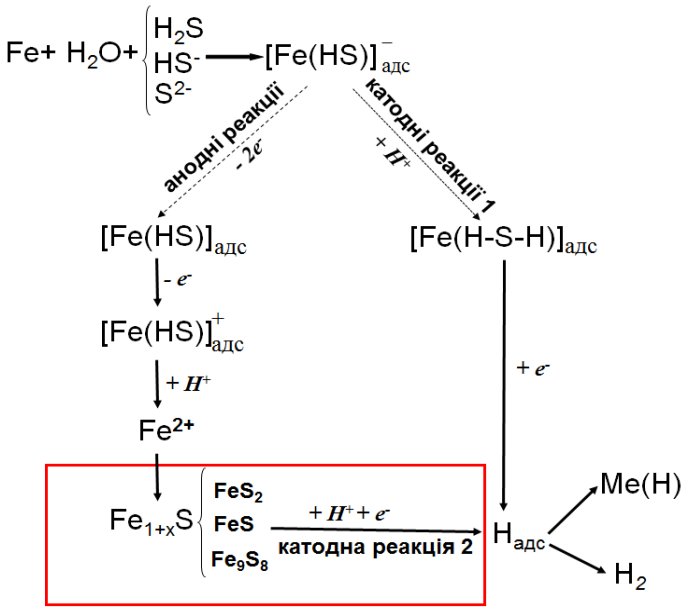


Рис. Узагальнена схема електродних реакцій за корозії сталей у сірководневих середовищах.

ВИКОРИСТАННЯ КОРЕЛЯЦІЙНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РЕАКЦІЙНОГОСЕРЕДОВИЩА НА ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ СПОЛУК ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

Ірина Нагорняк, Ольга Федорків, Володимир Дутка

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: nahorniakira16@gmail.com

Окиснювальні реакції пероксикислот (ПК) широко застосовують для одержання N-оксидів, епоксидних сполук, сульфоксидів та ін. Велику увагу викликають окиснювальні реакції за участю ПК та ароматичних нітрогеновмісних сполук, як от: піридин (ПН), хінолін (ХН), акридин (АН), 8-оксихінолін. В ході таких процесів утворюються цінні для практики сполуки.

Нами вивчено кінетику реакції окиснення ХН та АН пероксидекановою кислотою (ПДК) в різних органічних розчинниках. Кінетика окиснення задовільно описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку, однак ефективні константи швидкості окиснення залежать від природи реакційного середовища, в якому проводили процес. Механізм реакції окиснення включає в себе швидке формування проміжної сполуки на першій стадії, яка, розкладаючись на другій стадії, формує продукти процесу. Першу стадію можна охарактеризувати константою рівноваги, а другу – константою швидкості окиснення. Як і слід було очікувати, реакційне середовище впливає як на першу, так і на другу стадію.

Для знаходження кореляційних залежностей, які зв’язують основні фізико-хімічні параметри органічних розчинників з константами швидкості окиснення досліджуваних ароматичних нітрогеновмісних сполук, були проведено пошук відповідних рівнянь. На процес окиснення досліджуваних сполук пероксикислотами впливає специфічна та неспецифічна сольватація та структурні фактори. В інертних розчинниках молекули ПК існують у вигляді циклічної сполуки з внутрішньо-молекулярним водневим зв’язком. Органічні розчинники, які здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв’язки з молекулами ПК, сильно змінюють реакційну здатність О-О зв’язку. Оскільки молекули ХН та АН мають «основний» характер, то розчинники, які мають «кислотні» властивості, будуть суттєво змінювати реакційну здатність ароматичних нітрогеновмісних сполук.

ВПЛИВ СТУПЕНЮ ГРАФІТИЗАЦІЇ ПОЧАТКОВОГО ГРАФІТУ НА МОЛЬНЕ СПІВВІДНОШЕННЯ О/С БАГАТОШАРОВОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

О.О. Абакумов, І. Б. Бичко, П.Є.Стрижак
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна
abakumov0aa@gmail.com

Оксид графену (ОГ) – матеріал, утворений з шарів графену, вуглецева гратка яких функціоналізована кисневмісними групами. Синтез ОГ здійснюють шляхом окиснення графіту хлоратом, хроматом або перманганатом калію в середовищі безводних кислот. Процес окиснення графіту включає стадію інтеркалювання, протікання якоїзалежить від розміру частинок та ступеню графітизації графіту (g). Ефективність інтеркалювання кислот та окисника в графіт може бути визначена величиною О/С отриманого ОГ. Дана робота присвячена встановленню залежності мольного співвідношення О/С багатошарового оксиду графену від величини (g) початкового графіту.

За модифікованим методом Хамерса було синтезовано три зразки багатошарового ОГ з графітів із ступенями графітизації 70, 93 та >99% та середніми розмірами частинок 20 мкм, 10 мкм та 500 мкм, відповідно. Отримані матеріали марковано ОГ-70, ОГ-93 та ОГ-99, відповідно. Зразки ОГ охарактеризовані методами інфрачервоної (ІЧ) та раманівської спектроскопії, рентгенофазового (РФА) та елементного аналізу. Вміст води було встановлено за допомогою титрування за К. Фішером.

Аналіз даних ІЧ- та раманівської спектроскопії, РФА, елементного аналізу та титрування води за К. Фішером, показує, що отримані зразки ОГ містять карбоксильні, карбонільні та гідроксильні групи, ненасичені С=С зв’язки та С–О–С складові. Зразки ОГ характеризуються вираженою дефектністю. Матеріали ОГ-93 та ОГ-99 складаються з однієї фази із міжшаровою відстанню 0,8–1, 1нм. Зразок ОГ-70 також містить слабо окиснену фазу із міжшаровою відстанню 0,4 нм. Вміст води в усіх трьох зразках знаходиться в діапазоні 20–24 %, що вказує на значну функціоналізацію графенової гратки та узгоджується з даними ІЧ- та раманівської спектроскопії.

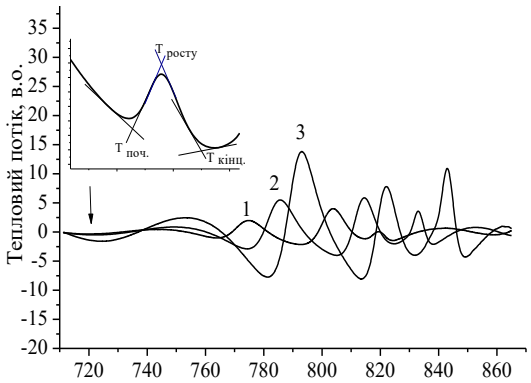
Максимальне значення співвідношення О/С=0,87 знайдено для зразка ОГ синтезованого з графіту із величиною g=93 %. Вказана величина О/С можу бути зумовлена впливом розміру частинок початкового графіту.

СТРУКТУРНАСТАБІЛЬНІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Co_{77}Si_{11}B_{12}$ ПІД ВПЛИВОМ ТЕМПЕРАТУРИ

Марія Лопачак, Лідія Бойчишин
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів Україна

Відсутність дальнього впорядкування атомів є важливою структурною характеристикою аморфних металевих сплавів (АМС), що зумовлює особливі фізико-хімічні властивості цих матеріалів.

АМС широко застосовуються у різних пристроях мікроелектроніки як тонкі плівки металів, нанесені на напівпровідникові або ізолюючі підкладки методами термічного напилення або іонного розпилення. Аморфні шари металевих сплавів використовують як дифузійні бар'єри. Хімічна однорідність, відсутність міжзеренних меж і лінійних дефектів типу дислокацій вказують на можливість підвищеної корозійної стійкості, оскільки усуваються локальні різниці електрохімічного потенціалу. АМС використовують як каталізатори органічного синтезу або ж як матеріали для паливних елементів. Тому важливим питанням при прогнозуванні галузей застосування є структурна стабільність АМС, яка забезпечується з одного боку введенням до складу сплаву легуючих додатків, які запобігають кристалізації, а з іншого– модифікації різними впливами, зокрема температурними. Мета цієї роботи полягала в дослідженні впливу температури нагріву ($T_{нагр}$) на структурну стабільність АМС на основі кобальту $Co_{77}Si_{11}B_{12}$. На рисунку наведено результати диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при різних швидкостях нагріву: 1-5, 2-10, 3-20 К/хв. Видно, що АМС є стабільним до Т=722 К. Після цієї температри починаються струкурні зміни, тому ДСК характеризуються трьома фазовими переходами. Перший відповідає зародженню нанокристалів у аморфній матриці. Розраховано енергію активації (E_a) зародження, росту та повного формування нанокристалічної фази. Встановлено, що в АМС зародження нанокристалів відбувається із високими енергетичними затратами, E_a становить 1219кДж/моль. E_a росту нанокристалів у аморфній матриці рівна 509 кДж/моль, а закінчення формування – 364 кДж/моль. Із збільшенням $T_{нагр}$ інтенсифікуються дифузійні процеси та зменшуються енергетичні затрати при формуванні нанокристалів у аморфній матриці АМС $Co_{77}Si_{11}B_{12}$.



МОНОМЕР - ПОЛІМЕРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ФОРМУВАННІ НАПОВНЕНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Галина Мартинюк[1], Олена Аксіментьєва[2]

[1]Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31-б, 33028 Рівне, Україна, e-mail: galmart@ulr.net
[2]Львівский Національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,e-mail:aksimen@ukr.net

Однією з фундаментальних проблем сучасної хімії полімерів є створення композиційних полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, які володіють високими експлуатаційними характеристиками, хімічною та термічною стійкістю.

Коло наших досліджень було окреслено вивченням кінетики тепловиділення при отвердінні епоксидних композицій та дослідженням впливу компонентів (отверджувача, наповнювачів) на цей процес. Також вивчено вплив мінеральних і полімерного наповнювачів на фізико-хімічні та властивості наповнених епоксидних композитів.

Як об’єкти дослідження було обрано: епоксидну смолу ЕД-20 та галогензаміщену – УП-655, які отверджували як амінними (основними), так і кислотними отвердниками. Як наповнювачі використовували високодисперсні мінеральні (слюда, графіт, титан(IV) та алюміній оксиди), а також електропровідні – поліанілін (ПАН), легований тетрафторборатною кислотою. Отверджувач – поліетиленполіамін.

Встановлено, що природа і вміст наповнювача суттєво впливають на термічні, кінетичні параметри даного процесу, а також на хімічну активність (водо-, кислото-, стійкість до дії лугів та різноманітних розчинників), інші показники композиційних полімерних матеріалів (мікротвердість, електропровідність). Показано, що зі зростанням вмісту наповнювача має місце прискорення процесу отвердіння і при 30 % наповненні ефективна константа швидкості зростає в 1,4 – 1,5 разів порівняно з ненаповненими композиціями.

Введення наповнювачів суттєво впливає на мікротвердість композитів і характер цього впливу залежить як від типу наповнювача, так і від його вмісту. При малих вмістах наповнювача (до 15 %) мікротвердість зростає, а при 25 − 30 % наповненні порушується цілісність самого зразка.

Вивчено кінетичні закономірності одержання та властивостей композитів на основі епоксидної смоли ЕД − 20 та полімерного комплексу ПАН − BF_3, що одночасно діє як отверджувач і наповнювач композиції.

Виявлено тісний зв’язок між електричними та механічними властивостями (мікротвердість) утворених полімерних композитів.

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ Mg/Al НА КАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $MgO-Al_2O_3$ КОМПОЗИЦІЙ В ПРОЦЕСІ КОНДЕНСАЦІЇ C_2, C_4-СПИРТІВ ЗА ГЕРБЕ

К.В. Валігура, О.В. Ларіна

Інститут физичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, просп. Науки, 31, 03038, Київ, Україна

e-mail: karina.valigura@ukr.net

Останніми роками каталітична конверсія біоетанолу в цінні хімічні речовини та паливо викликає значний науковий інтерес, зокрема конденсація спиртів за Гербе, що полягає в подвоєнні вуглецевого ланцюга і включає стадії: дегідрування, альдольної конденсації, дегідратації, гідрування та/або відновлення.[1] Mg-Al-оксидні композиції, отримані з гідротальків, є перспективними каталізаторами для процесу конденсації спиртів за Гербе.[2] Завдяки наявності біфункціональних кислотно-основних центрів на поверхні Mg-Al-оксидні композиції є активними в ключових стадіях процесу – реакціях дегідрування та альдольної конденсації. Отримання 2-етилгексанолу (2-ЕН) з етанолу (EtOH) в проточній системі в присутності твердих каталізаторів за допомогою поетапної конденсації: 1) етанол → 1-бутанол (BuOH), 2) BuOH → 2-ЕН, може бути альтернативою традиційному промисловому методу.[3]

В даній роботі досліджено вплив співвідношення Mg/Al на каталітичні властивості Mg-Al-оксидних композицій в процесах конденсації C_2, C_4-спиртів за Гербе.

Конверсія EtOH і BuOH та селективність продуктів BuOH і 2-ЕН значною мірою залежать від кислотно-основних характеристик Mg-Al-оксидних композицій, які визначаються співвідношенням Mg/Al. Найбільший вихід по BuOH– 17,5 % досягається в присутності композиції зіспіввідношеннямMg/Al=2:1,щозабезпечує продуктивність 25г/($л_{кат}$·год). А найбільший вихід по 2-ЕГ – 10,8 % досягається в присутності композиції зі співвідношенням Mg/Al = 1:1 з продуктивністю 19г/($л_{кат}$·год). Це може бути обумовлено тим, що оптимальне співвідношення кислотних і основних центрів на поверхні каталізаторів для процесів конверсії EtOH і BuOH є різним. Довжина вуглецевого ланцюга реагуючих спиртів, розташування поверхнево-активних центрів та інші стеричні фактори також впливають на парофазну конденсацію за Гербе. Результати показали перспективність одержання C_4, C_8-спиртів шляхом послідовної конденсації EtOH → BuOH та BuOH → 2-ЕН, в проточному реакторі за атмосферного тиску в присутності Mg-Al-оксидних каталізаторів.

1. D. Gabriels *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 3876.
2. Kozlowski, J. T.; Davis, R. J. *ACS Catal.*,2013, 3 (7), 1588.
3. A.D. Patel, *et al.*, *Catal. Today*, 2015, 239, 56.

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ/ПОЛІАНІЛІН

Марія Сидорко[1], Ірина Захарчук[1], Михайло Яцишин[1], Нестор Герман[1], Наталя Думанчук[2], Олександр Решетняк[1]

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

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

Поєднанням властивостей поліаніліну (ПАн) т априродних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК), які набувають при цьому дуже важливих фізико-хімічних властивостей [1]. Серед використовуваних ПМ, найбільш поширеними є філосілікати три- та двошарової структури, як монтморилоніт та каолініт та каркасні мінерали, зокрема цеоліт [1]. Не дивлячись на багаті мінералами надра України, ПМ українського походження не досліджують вітчизняні науковці-хіміки для створення ГК з ПАн. Серед українських мінералів – глауконіт (Гл), каолініт (каолін) (Кт) та цеоліт (Цт).

Мета роботи полягала в синтезі композитних матеріалів на основі поліаніліну та глауконіту (Гл/ПАн), поліаніліну та каолініту (Кт/ПАн), та поліаніліну та цеоліту (Цт/ПАн) ідослідженні іхніх фізико-хімічних властивостей, зокрема адсорбційної здатності. Синтез проводили окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом *insitu* у водних 0,5 М розчинах H_2SO_4 за наявності дисперсій ПМ. Співвідношення анілін/ПМ становило 1 : 1 (мас). Перед дослідженням ПМ витримували за 300 ºС впродовж 3 год.

Синтезовані зразки досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон–5-04), інфрачервоного з Фурє (ІЧ–ФП) перетворенням (NicoletIS 10 ATR), термічного (DerivatographQ–1500 D) аналізів. Питому електропровідність зразків ПАн, композитів ПМ/ПАн та ПМ визначали за 20 ºС за методикою описаною в [2]. Адсорбційну здатність зразків досліджували за допомогою фотоколориметра КФК-3.

Отримані композити ПМ/ПАн володіють кристалічно-аморфною структурою, що є визначальним для їхнього використання як адсорбентів. Між макромолекулами ПАн та поверхнею ПМ наявна міжфазова взаємодія, в основному завдяки утворенню водневого зв’язку. ІЧ–ФП-спектри та визначена питома електропровідність зразків ПАн та композитів ПМ/ПАн підтверджує їхню відносно високу електропровідність, зумовлену наявністю сульфатної кислоти як допанта поліаніліну. Дослідження адсорбційної здатності зразків стосовно Cr(VI) із водних розчинів показало високу 100 % ефективність композитів ПМ/ПАн.

[1] Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. // Праці НТШ. Хім. науки. 2018. Т. 53. С. 92−131.

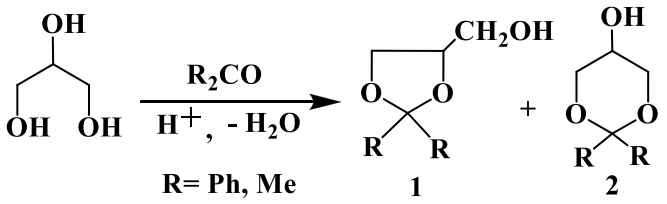
[2] Макогон В., Максимів Н., Яцишин М., Герман Н., Решетняк О. // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. 2017. Вип. 58, Ч. 2. С. 412–424.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ З РОДОВИЩ УКРАЇНИ В АЦЕТАЛІЗАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ АЦЕТОНОМ ТА БЕНЗАЛЬДЕГІДОМ

А.С. Давтян, Д.Г. Чіхічін, О.О. Левченко, Г.Л. Камалов

Лабораторія каталітичного синтезу,
Відділ молекулярної структурі і хемоінформатики,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса,Україна,
e-mail: araksya2103@gmail.com

Гліцерин (GL) є багатотоннажним відходом виробництва біодизелю. Одним з перспективних варіантів утилізації GL може бути трансформація його у відповідні циклічні ацеталі (кеталі), що використовуються в якості добавок до моторних палив, а також напівпродуктів в органічному синтезі. Важливим фактором в даному випадку є доступність каталізаторів, яка обумовлює економічну доцільність подальшої переробки обговорюваного відходу. В доповіді розглянуто особливості утворення ацеталів (кеталів) GL в присутності кислотно-модифікованих зразків кліноптилоліту (CLI), бентоніту (Bent) та трепелу (Tr) Сокирницького, Дашуківського та Коноплянського родовищ, відповідно. Отримані каталізатори (H-CLI, H-Bent та H-Tr) мають неоднорідно-пористу структуру з наявністю мікро- та мезопор. Зразки H-CLI та H-Bent містять кислотні центри як Льюїса, так і Бренстенда, а H-Tr – тільки центри Льюїса. Встановлено, що концентрація азотної кислоти в більшій мірі впливає на активність відповідних зразків в порівняні з часом обробки вихідного алюмосилікату кислотою.



Виявлено, що в реакції GL з ацетоном (Ac) досліджені каталізатори отруюються повільно, не змінюючи своєї активності протягом 6-7 циклів роботи. В реакції GL з бензальдегідом (BA) серед приготованих каталізаторів більш активними є низка зразків H-Bent, які, при інших рівних умовах, за величинами початкової швидкості (W^o) убутку GL активніші ніж сульфокатіоніт КУ-2. Показано вплив кількості вивчених каталізаторів і співвідношення вихідних реагентів на швидкість досягнення рівноваги та конверсію (Z, %) GL. Так, у разі зразків H-Bent, при зміні співвідношення GL:BA від 1:2 до 1:5, Z_{GL} зростає до 90 %, а величина W^o прискорюється вдвічі. Значний надлишок Ac знижує швидкість реакції, що пояснюється отруєнням каталізатору. Подрібнення зразків H-CLI та H-Tr не призводить до суттєвих змін їхньої активності.

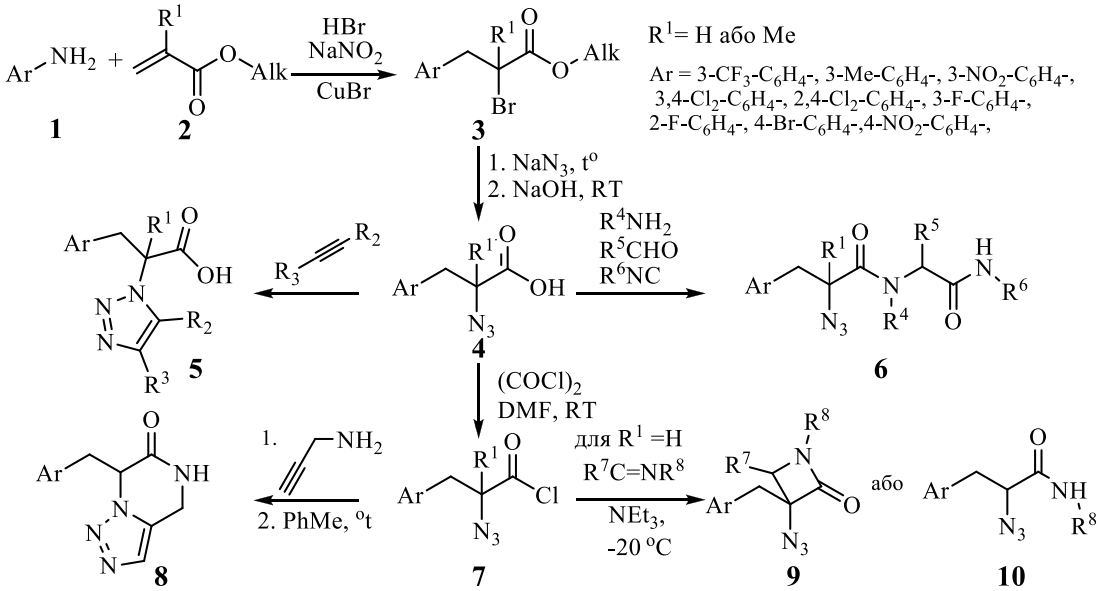
Кінетика вивчених реакцій задовільно описується моделлю Міхаеліса-Ментен. При практичній рівності констант K_M, величини V_{max} вище для зразків на основі H-Bent. У присутності останніх порядок реакції по GL, при взаємодії з Ac, складає n = 1, в той час як у випадку зразків H-CLI та H-Tr n = 2. Запропоновано схему механізму реакції.

3-АРИЛ-2-АЗИДОПРОПАНОВІ КИСЛОТИ – ПЕРСПЕКТИВНІ СТРУКТУРНІ БЛОКИ У СИНТЕЗІ ПЕПТИДОМІМЕТИКІВ

Микола Тупичак, 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

2-Азидокарбонові кислоти, як аналоги «захищених» амінокислот, є зручними прекурсорами у синтезі пептидоміметиків, оскільки надають можливість селективного утворення як амідів, так і лактамів. Азидогрупу у таких сполуках можна використовувати як захищену аміногрупу чи попередника 1,2,3-триазолу.[1] Але способи конструювання каркасів азидоаналогів природних амінокислот, наприклад фенілаланіну, досить обмежені. Зважаючи на це, ми запропонували зручний метод синтезу 3-арил-2-азидопропанових кислот **4** (структурних аналогів фенілаланіну) з продуктів галогенарилювання естерів акрилових кислот **2**.[1]

Показано що, кислоти **4** є зручними реагентами у реакціях [3+2]-циклоприєднання для синтезу 1,2,3-триазол-1-ілпропанових кислот **5** та їхніх амідів, зокрема, циклічних похідних [1,2,3]триазоло[1,5-*a*] піразин-6(*7H*)-ону **8**. Кислоти **4** можуть бути трансформовані в аміди **10** через відповідні хлорангідриди **7** або в трипептиди **6** за допомогою мультикомпонентної реакції Уґі. Крім того, з хлорангідридів **7** легко генерувати високореакційні кетени, які досліджували у реакціях [2+2]-циклоприєднання, зокрема у синтезі лактамів **9**.



Отримані продукти трансформацій 3-арил-2-азидопропанових кислот **4** є перспективними об’єктами для скринінгу на біологічну активність.

[1]Pokhodylo N.T. et al. One-pot synthesis of alkyl 3-aryl-2-(4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propanoates // Russ. J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 53, № 5. – P. 734–737.

ПРОТОН-ІНДУКОВАНА ЦИКЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІЛЬНИХ ТІОЕТЕРІВ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

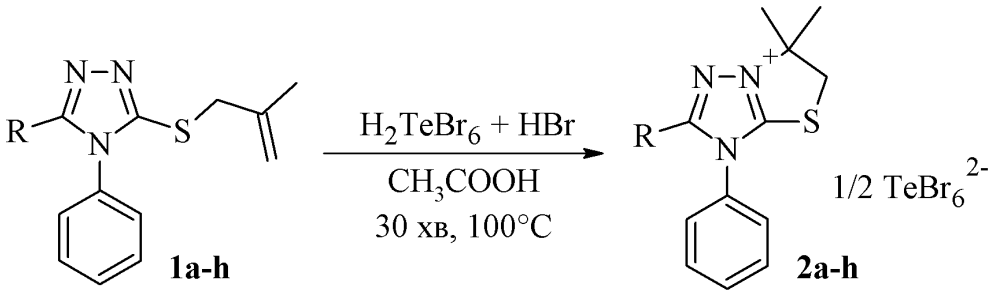
Максим Фізер[1], Ганна Григорка[1], Михайло Сливка[1], В'ячеслав Баумер[2], Василь Лендєл[1]

[1]*Кафедра органічної хімії, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна*

e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua

[2]*Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки 60, 61001 Харків, Україна*

Гексабромотелурати органічних нітрогеновмісних сполук дедалі більше привертають увагу дослідників [1]. Нагрівання 3-S-металіл-4-феніл-1,2,4-триазолів **1** з гексабромотелуратною кислотою у оцтовокислому середовищі приводить до протон-індукованої реакції циклізації з утворенням гексабромотелуратів конденсованої системи [1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазол-7-ію **2**:



R = C_6H_5 (**a**), C_6H_5NH (**b**), CH_3 (**c**), 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**d**), C_7H_{15} (**e**), 4-$(NO_2)C_6H_4$ (**f**), 2-$(OH)C_6H_4$ (**g**), 3-$(OH)C_6H_4$ (**h**).

Склад та будову отриманих продуктів було надійно підтверджено елементним аналізом, спектрами ядерного магнітного резонансу (^1H, ^{13}C), ІЧ спектрами, та рентгеноструктурними дослідженнями (рис.)

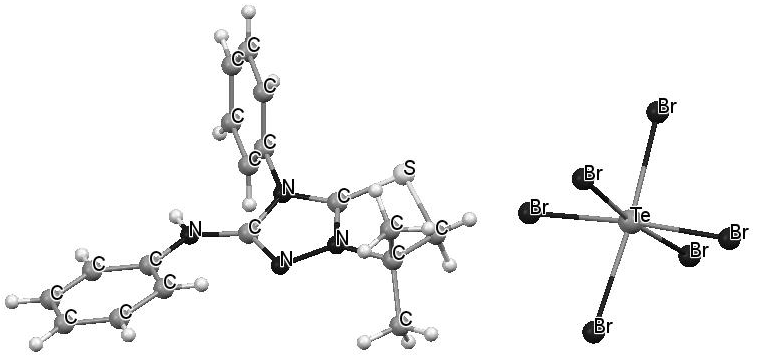


Рис. Фрагмент гексабромотелурату **2b**, за результатами РСА.

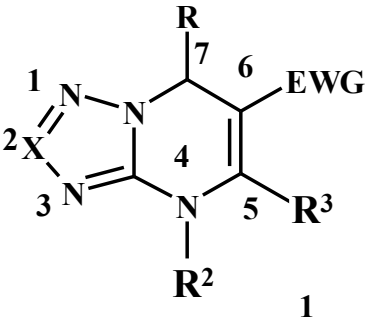
[1] M. Fizer, M. Slivka, R. Mariychuk, V. Baumer, V. Lendel. J. Mol. Struct. 2018, 1161, 226–236.

6-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 4,7-ДИГІДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО-[1,5-*a*]ПІРИМІДИНИ ТА СПОРІДНЕНІ СПОЛУКИ

Олена Швець, Максим Колосов
Кафедра органічної хімії,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: olena.h.shvets@karazin.ua

Доцільність вивчення методів одержання нових гетероциклічних систем на основі 4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідину та споріднених сполук спонукає до пошуку нових, простих шляхів отримання 6-функціонально заміщених цих речовин та до зменшення їхньої молекулярної маси. Ці сполуки цікаві, окрім того, як модельні об'єкти та білдінг-блоки.

У даній роботі був проведений синтез [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідинів та споріднених сполук в умовах трьохкомпонентної конденсації 3-аміно-1,2,4-триазолу або 5-амінотетразолу, аліфатичних або ароматичних альдегідів та β-кетопохідних або взаємодією 3-аміно-1,2,4-триазолу з 1,3-карбонільними біелектрофілами. Вивчені їхня 4- та 6-функціоналізація електрофілами (алкілування, ацилювання, нітрозування), а також відновлення, гідроліз, окиснення та низка інших властивостей. Загальний вигляд отриманих сполук **1** з можливими функціональними замісниками наведений нижче.



X = H, N
R = H, Me, Aryl
R^2 = H, Alkyl
R^3 = Me, Ph, $CH_2SO_2R^4$
EWG = акцепторна група

1

Слід зазначити, що, у порівнянні з відомими роботами отримання 4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідинів та споріднених сполук з їх подальшою функціоналізацією, одним з головних завдань нашої роботи була мінімізація кількості арильних замісників у структурі отриманих сполук. Відзначимо, що нам вдалося синтезувати та дослідити найбільш низькомолекулярні з відомих на теперішній час 6-незаміщених 5-метил-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідинів, які є активними 1,3-C,C-бінуклеофілами.

Будову отриманих сполук підтверджено даними ^{1}H та ^{13}C ЯМР-спектроскопії, мас-спектрометрії, рентгеноструктурного дослідження та ІЧ-спектроскопії.

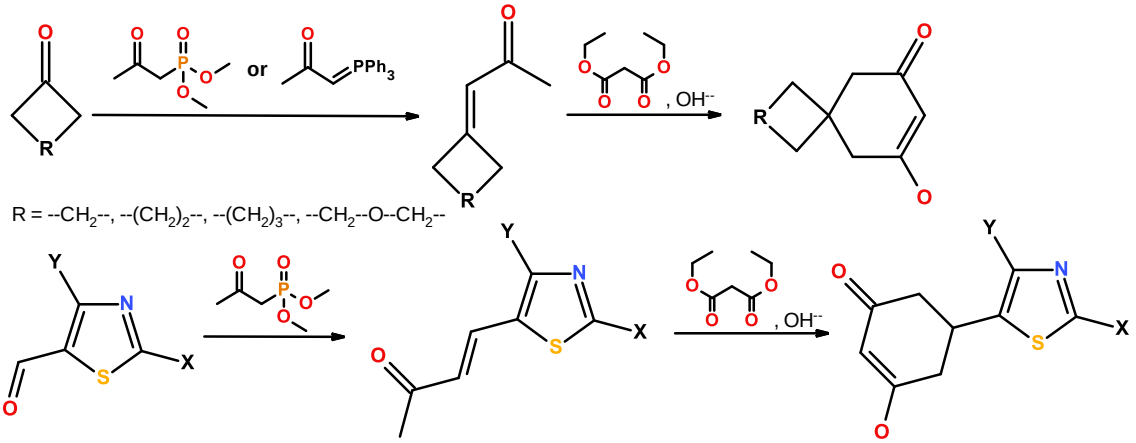
СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЯ ЄНОНІВ НА ОСНОВІ АЛІЦИКЛІЧНИХ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

Олексій Коломойцев, Поліна Педан, Дмитро Тарасенко, Андрій Чумак, Надія Воробйова, Володимир Котляр

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м-н Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

e-mail: vnkotlyar@ukr.net

1,3-Циклогександіони цікаві з синтетичної точки зору як перспективні реагенти для одержання біологічно активних сполук [1]. Автори приділили значну увагу їх спіроциклічним та гетероциклічним аналогам, що були одержані на основі циклічних алканонів та гетероциклічних карбонільних сполук.



X = -N(CH3)2, -N(C2H5)2, pyrrolidyl, piperidyl
Y = Cl, Br, OMe

Відомий класичний підхід до одержання вихідних єнонів конденсацією карбонілів з ацетоном у нашому випадку призводив до одержання суміші продуктів із суттєвим зниженням виходу. Ми запропонували декілька синтетичних альтернатив із використанням фосфонатів, які досить успішно показали себе, як у реакціях із циклоалканонами, так і з гетероциклічними альдегідами – похідними дизаміщеного тіазолу. Подальшу циклоконденсацію було проведено із використанням діетилмалонату у слаболужному середовищі із одержанням відповідних циклогександіонів – похідних димедону.

На особливу увагу заслуговує характерне для сполук явище кето-єнольної таутомерії, наявність гідроксильних груп відкриває широкий спектр можливостей для комплексоутворення з іонами перехідних металів.

1. Keith G. Watson (2011). "Cyclohexane-1,3-dione Oxime Ether Grass-Specific Herbicides and the Discovery of Butroxydim". Aust. J. Chem. 64: 367–372.

ГАЛОГЕНО- ТА ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-S(Se)-АЛКЕНІЛЬНИХ(АЛКІНІЛЬНИХ) ПОХІДНИХ ХІНОЛІНКАРБАЛЬДЕГІДУ

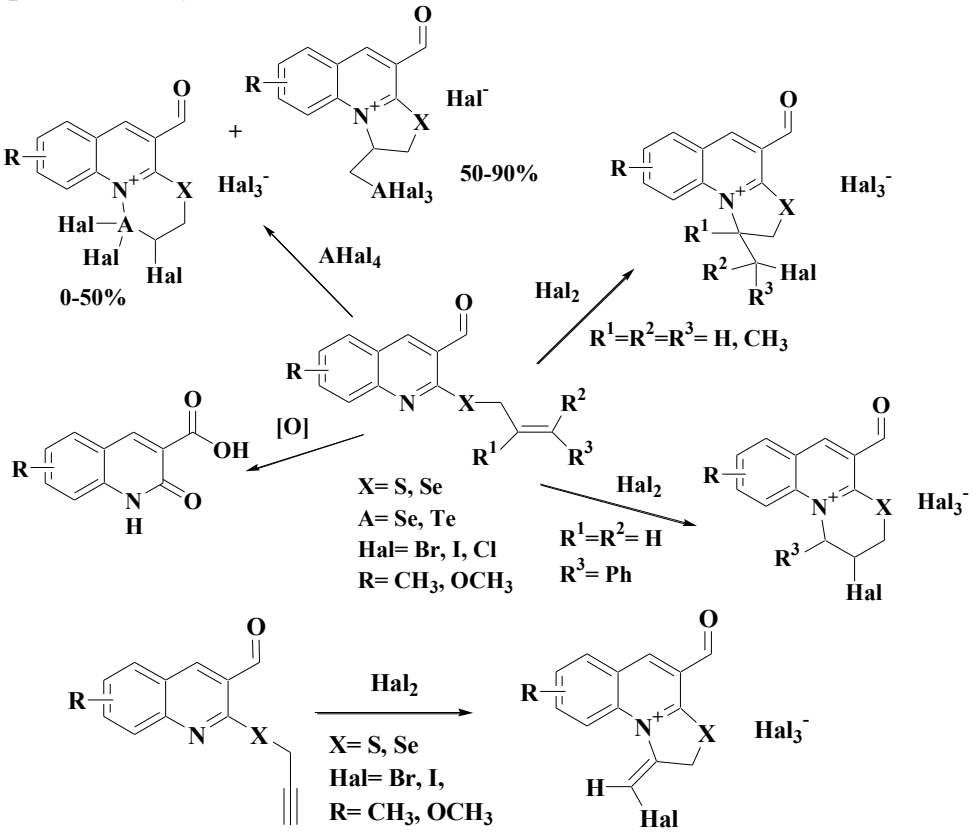
Ігор Філак, Михайло Онисько, Василь Лендєл

Кафедра органічної хімії, ДВНЗ ‹‹Ужгородський національний університет››, вул. Фединця 53/1, 88000, Ужгород, Україна,

e-mail: filakigor@gmail.com

Функціоналізовані похідні хіноліну привертають увагу як біологічно активні сполуки, що володіють антимікробними та протигрибковими властивостями. Зручним методом синтезу азоло- та азиновмісних конденсованих хінолінів є використання реакцій електрофільної циклізації ненасичених халькогеноетерів хінолін-3-карбальдегіду під дією різних електрофільних реагентів.

В даній роботі встановлені фактори, що впливають на регіохімію процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації 2-S(Se)-алкенільних(алкінільних) похідних хінолін-3-карбальдегіду під дією галогенів та халькогентетрагалогенідів. Знайдено, що розмір циклу, який анелюється до хіноліну, залежить від природи замісника біля термінального атому карбону алільного фрагменту та природи електрофільного реагента. Виявлена стереоспецифічність галогенування пропаргільного тіоетеру хінолін-3-карбальдегіду.



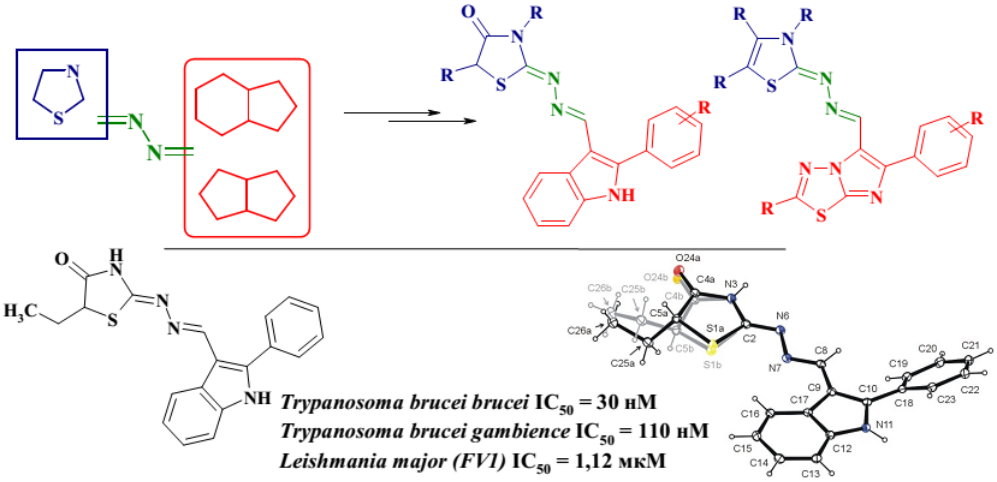
ТІАЗОЛІДИНОН/ТІАЗОЛ-ФЕНІЛІНДОЛ/ІМІДАЗОТІАДІАЗОЛЬНІ ГІБРИДИ – НОВИЙ КЛАС ПРОТИПАРАЗИТАРНИХ АГЕНТІВ

Анна Крищишин[1], Філіп Грельє[2], Ермін Щадіч[3], Петр Джубак[3], Мар'ян Гайдук[3], Роман Лесик[1]

[1]Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, kryshchyshyn.a@gmail.com, roman.lesyk@gmail.com
вул. Пекарська, 69, 79010, Львів, Україна
[2]Національний музей історії природи, Париж, Франція
[3]Інститут молекулярної та трансляційної медицини, Університет Палацького, Оломоуц, Чехія

Африканський трипаносомоз (сонна хвороба), хвороба Чагаса та лейшманіози належать до т. з. забутих тропічних хвороб з недостатньо ефективними існуючими лікарськими засобами. Тому розробка ефективних та нетоксичних агентів для лікування зазначених інфекційних хвороб є актуальним завданням. 4-Тіазолідинони/тіазоли є відомими скафолдами у дизайні протитрипаносомних та протилейшманіозних сполук.

Вихідні тіосемікарбазони із феніл-індольним чи феніл-імідазотіадіазольним фрагментами були отримані відомими методами: індол-тіосемікарбазони – у реакціях Фішера, Вільсмаєра-Хаака та конденсації із тіосемікарбазидами; похідні імідазотіадіазолу синтезовані в три стадії із 5-заміщених 2-аміно-1,3,4-тіадіазолів та α-галогенарилкетонів. Цільові тіазолідинон/тіазоли одержані на основі α-галогенкарбонових кислот, *N*-арилмалеїнімідів, малеїнангідриду, β-ароїлакрилових кислот та 2-бромобутиролактону як $[C_2]^{2+}$ реагентів у [2+3]-циклоконденсаціях.



Серед досліджуваних речовин на протитрипаносомну (на паразитах *Trypanosoma brucei brucei* та *Trypanosoma brucei gambiense*) та протилейшманіозну активність (*Leishmania major FVI*) ідентифіковано ряд сполук-хітів, що інгібували ріст паразитів в наномолярних концентраціях і характеризувалися низькою токсичністю щодо псевдонормальних клітин людини та низькою гострою токсичністю, що свідчить про перспективність останніх як «малих лікоподібних» молекул.

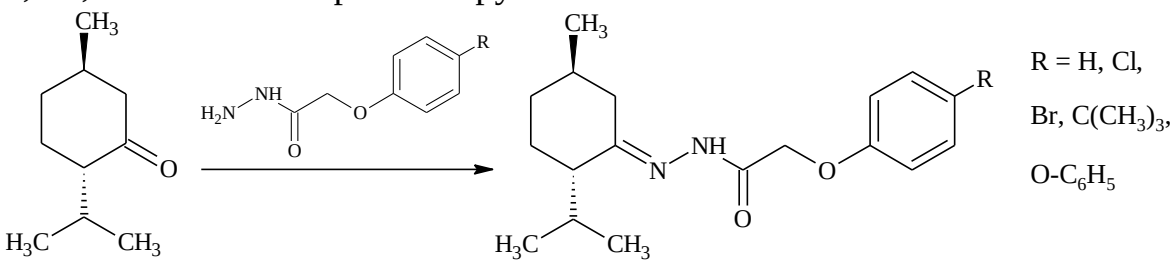
SYNTHESIS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY OF MENTHONE HYDRAZONES

Mariia Nesterkina[1], Dmitriy Barbalat[2], Iryna Kravchenko[1]

[1]Department of Organic and Pharmaceutical Technologies, Odessa National Polytechnic University, Boulevard of Shevchenko 1, 65044 Odessa, Ukraine
e-mail: mashaneutron@gmail.com
[2]Department of Analytical Chemistry, I.I. Mechnikov Odessa National University, Dvorjanskaya st., 2, 65026 Odessa, Ukraine

The aim of the present study is synthesis of novel hydrazones based on monocyclic terpenoid *l*-menthone and *para*-substituted phenoxyacetic acids with further investigation of their anticonvulsant activity.

Aforementioned esters **1**–**5** were synthesized via condensation of *l*-menthone with 4-R-phenoxyacetic acid hydrazides in the presence of a catalytic amount of glacial acetic acid. The purity of obtained compounds was confirmed by high-performance liquid chromatography; the structure – by mass-spectrometry, IR, ^{1}H, and ^{13}C-NMR spectroscopy data.



1-5

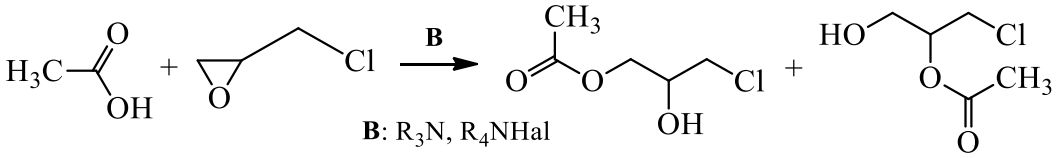
Anticonvulsant action was evaluated on outbreed male white mice in model of acute generalized seizures with the determination of pentylenetetrazole (PTZ) minimum effective doses (MED) inducing clonic-tonic convulsions (DCTC) and tonic extension (DTE) in test animals. Compounds activity was assessed at 1 h and 24 h after their oral administration in equimolar dose based on 50 mg/kg of *l*-menthone. All the tested compounds were found to exhibit anticonvulsant effect both at short (1 h) and long (24 h) time period demonstrating prolonged action.

The maximum anticonvulsant activity has been manifested by compound **3** containing bromine atom in the *para*-position of benzene ring. For this compound, the following DCTC and DTE values were respectively found: 217% and 251% (1 hour after administration); 196% and 220% (24 hours after administration) compared with control group (100%).

ВПЛИВ ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА НА АЦЕТОЛІЗ ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ В ПРИСУТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА ІОННОЇ ПРИРОДИ

Ютілова К.С., Швед О.М., Тарасенко В.В., Ткач А. Р.
Кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21021, Вінниця, Україна
e-mail: k.iutilova@donnu.edu.ua

Хлорметилоксиран (епіхлоргідрин, ЕХГ) використовується для синтезу епоксидних смол, поверхнево активних речовин, фармацевтичних препаратів. Мономерами епоксидних смол є гліцидилові етери – продукти «нормального» розкриття оксиранового циклу ЕХГ. Реакцію (1) ефективно



(1)

каталізують органічні основи молекулярної та іонної природи: третинні аміни (R_3N), галогеніди тетраалкіламонію (R_4NHal). Для встановлення механізму реакції важливими є дослідження впливу полярності середовища на закономірності її перебігу. Реакцію (1) у промисловості проводять у надлишку ЕХГ, що є субстратом і розчинником одночасно. В літературі наведені дані з дослідження впливу полярності розчинника у серіях, де концентрації реагентів співставні, а оксиран є лише субстратом.

Метою роботи є дослідження впливу полярності розчинника на кінетичні закономірності каталітичного ацетолізу хлорметилоксирану в умовах надлишку останнього. Об'єкти дослідження: оцтова кислота, ЕХГ, органічні основи: Et_3N, $(н\text{-Bu})_3N$, $(н\text{-Oct})_3N$; Et_4NBr, Et_4NI, $(н\text{-Bu})_4NI$. Дослідження проведені при (60 ± 0,1) ºС в ЕХГ:ТГФ (тетрагідрофуран, 50% об.), ЕХГ:НБ (нітробензол, 50% об.). Концентрацію третинних амінів варіювали в діапазоні 0,00125 ÷ 0,00500 М, початкова концентрація оцтової кислоти 0,200 М. Поточну концентрацію кислоти встановлювали методом pH-потенціометричного кислотно-основного титрування. Будову продуктів реакції (1) підтверджували методом ^{1}H ЯМР-спектроскопії.

За результатами дослідження визначено нульовий порядок реакції за реагентом, перший – за каталізатором. Встановлено, що каталітична активність R_4NHal дещо вища, ніж R_3N, у той час як основність галогенід-аніонів майже на 20 порядків нижча, ніж у третинних амінів. Показано, що швидкість ацетолізу ЕХГ зростає у менш полярному розчиннику (ЕХГ: ТГФ) за наявності іонних каталізаторів (R_4NHal), а у більш полярному середовищі (ЕХГ:НБ) – молекулярних каталізаторів (R_3N). Встановлені факти дають змогу подальшої деталізації механізму реакції (1) як механізму переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою.

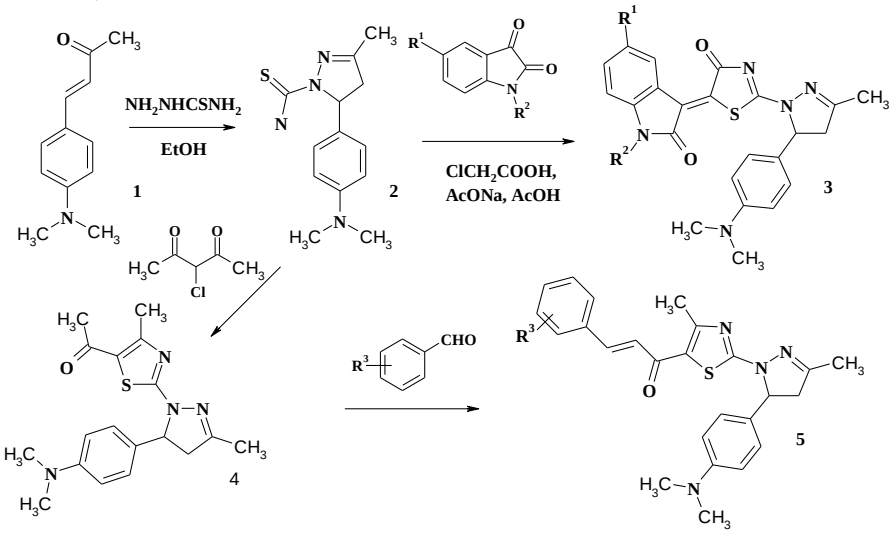
СИНТЕЗ НОВИХ НЕКОНДЕНСОВАНИХ ТІАЗОЛІДИН-ПІРАЗОЛЬНИХ КОН'ЮГАТІВ НА ОСНОВІ ГІБРИД-ФАРМАКОФОРНОГО ПІДХОДУ

Ігор Юшин[1], Андрій Лозинський[1], Роман Лесик[1]

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

Використання піразолінового та тіазолідинового гетероциклічних фрагментів в контексті «гібрид-фармакофорного підходу» в процесі створення потенційних «лікоподібних» молекул є обґрунтованим і перспективним напрямком сучасної медичної хімії. Так, похідні вищезгаданих гетероциклів володіють широким спектром біологічної активності, яка реалізується шляхом взаємодії з багатьма біомішенями шляхом «поліфармакологічного» ефекту. Тому, як продовження зазначеної тематики нами було проведено цілеспрямований синтез нових неконденсованих тіазол-піразольних кон'югатів виходячи із похідних 5-(4-феніл)-3-метил-4,5-дигідропіразол-1-карботіоаміду.

Вихідною сполукою для синтезу цільових сполук обрано 4-(4-диметиламінофеніл)-бут-3-ен-2-он (1), який взаємодією з тіосемікарбазидом в середовищі абсолютного етанолу трансформувався у відповідний 5-(4-диметиламінофеніл)-3-метил-4,5-дигідропіразол-1-карботіоамід (2). Зазначена сполука була апробована в реакціх [2+3]-циклоконденсації як S,N-бінуклеофіл з наступними еквівалентами діелектрофільного синтону $[C_2]^{2+}$ - монохлороцтовою кислотою та 2-хлороацетилацетоном що дозволило одержати з задовільними виходами цільові тіазол-піразольні кон'югати, які виявились ефективними реагентами в реакціях з карбонільними сполуками з утворенням сполук (3,5).



Структура синтезованих сполук підтверджена методами спектроскопії ПМР. Проводиться фармакологічний скринінг нових похідних 4-тіазолідинону з піразольним фрагментом у молекулі.

EMISSION BEHAVIOR OF SOME A_2B-CORROLES AND THEIR DERIVATIVES

Nikolay Semenishyn, Natalya Rusakova

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lyustdorfskaya doroga st., 86, 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: ssmbikola@yahoo.com

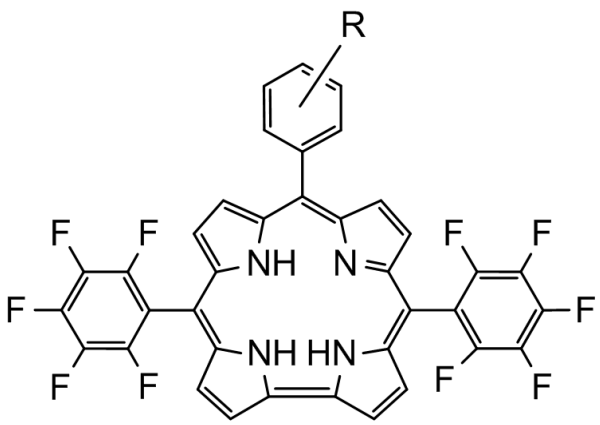
All known aromatic tetrapyrrole macrocycles are effective absorbers and emitters of light. These macrocycles and their numerous derivatives are already used in sensor systems for metal ions, gases and other compounds, as components of solar cells, as active agents for photodynamic therapy etc.

Corroles, as a particular class of porphyrinoids, have unusual emission properties: they do not phosphoresce (only some derivatives have long-live emission) in contrast to all other such macrocycles and their quantum yield is up to 0.76. Moreover, they have affinity to the triple-charged cations and they stabilize metal oxidation number +3 if this metal have variable valence.

Present work deals with emission properties of A_2B-type corroles – 10-phenyl-5,15-bis(pentafluorophenyl)corrole and its *ortho*-, *meta*- and *para*-substituted nitro- and amino-derivatives. Synthesis was performed using one of the most convenient approaches for A_2B-corroles – interaction of the corresponding dipyrromethane with aromatic aldehyde at MeOH-H_2O-HCl.

It was found out that corrole emission effectiveness drastically depends on 2 main factors: the substituent nature at 10-th position and solvent polarity. Thus, fluorescence quantum yields of 10-(4-nitrophenyl)-5,15-bis(pentafluorophenyl)corrole and 10-(4-aminophenyl)-5,15-bis(pentafluorophenyl)-corrole can be up to 1000 times different from each other. So, we prepared isomers of these compounds for the study of the found phenomenon.

The phenomenon is discussed using electronic factors and structure features as well as different types of quantum chemical calculations.



R: H, NO_2, NH_2.

СИНТЕЗ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Василина Кір'янчук[1], Зоряна Демчук[2], Олег Шевчук[1], Ананій Когут[1], Станіслав Воронов[1], Андрій Воронов[2]

[1]Кафедра органічної хімії, Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

[2]Кафедра покрить та полімерних матеріалів, Державний університет Північної Дакоти, Фарго, Північна Дакота, США

e-mail: vasuluna411@ukr.net

Через реакцію перестерифікації тригліцеридів рослинних олій (оливкової та соєвої) N-гідроксиетилакриламідом синтезовано нові акрилові мономери – 2-N-акрилоїламіноетилолеат та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат. Встановлено, що в середовищі полярного розчинника тетрагідрофурану за наявності каталізатора гідроксиду натрію вихід кінцевого продукту становить – 94–96% [1]. Молекули нових мономерів містять вінільну групу та ацили жирних кислот з різною ненасиченістю. Хімічна будова мономерів підтверджена методами ^{1}H ЯМР та ІЧ-спектроскопії. Визначено деякі фізико-хімічні характеристики цих мономерів (табл.).

Фізико-хімічні властивості мономерів на основі рослинних олій

Мономер	Йодне число (олія), г/100г	Розчинність у воді, %	Густина (олія), кг/м^3	Молярна маса, г/моль	n_D^{20} (олія)
2-N-акрилоїламіно-етилолеат	110 (90)	$0{,}92 \times 10^{-3}$	953 (912)	379,3	1,473 (1,469)
2-N-акрилоїламіно-етиллінолеат	149 (139)	$1{,}08 \times 10^{-3}$	963 (921)	377,3	1,478 (1,474)

Низька розчинність нових мономерів у воді, вказує на їх високогідрофобні властивості. Досліджено вплив хімічної структури мономерів на здатність до гомо- та кополімеризації. Визначено константи кополімеризації зі стиреном, розраховані Q-e параметри. З використанням емульсійної та мініемульсійної полімеризації акрилових мономерів з стиреном або метилметакрилатом одержані стабільні водні дисперсії полімерів з розмірами частинок латексу 40-210 нм. Вміст ланок мономерів у складі макромолекул латексних полімерів складає 5-60% мас. Середньо-чисельна молекулярна маса одержаних кополімерів знаходиться в діапазоні значень 30000-391500. Збільшення вмісту ланок мономерів на основі рослинних олій у латексних кополімерах забезпечує наявність пластифі-каційного ефекту, що підтверджується зниженням температури склування для латексних кополімерів. Показано, що наявність ланок нових мономерів у латексних кополімерах збільшує гідрофобність латексних плівок, тобто підвищує їх водостійкість.

1. Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchyk I., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A.// ACS Sustainable Chem. Eng. - 2016. - № 4. - pp. 6974-6980.

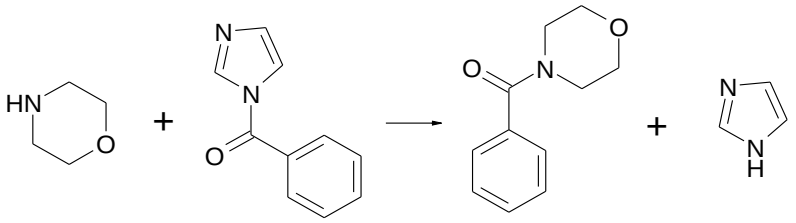
КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГРАНИЧНОЇ КІЛЬКОСТІ МОРФОЛІНУ В СУБСТАНЦІЇ МОЛСИДОМІНУ МЕТОДОМ ВЕРХ З УФ-ДЕТЕКТУВАННЯМ ПІСЛЯ РЕАКЦІЇ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ

Олександр Сиротчук, Ірина Дідух

ДП «Центральна лабораторія аналізу якості лікарських препаратів та медичної продукції», вул. Кудрявська 10-Г, 04053 Київ, Україна

syrotchuk@gmail.com

Визначення морфоліну в субстанції молсидоміну згідно Європейської фармакопеї проводиться з використанням методу високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з кондуктометричним детектором, при використанні супресора шуму рухомої фази. В рухомій фазі міститься ацетонітрил, а більшість виробників кондуктометричних детекторів з супресором не рекомендують використовувати їх з органічними розчинниками. Тому нашою задачою було розробити методику для визначення морфоліну з використанням популярного в фармацевтичній галузі методу ВЕРХ з спектрофотометричною детекцією. Морфолін не має хромофорів, тому для отримання сигналу проведено реакцію дериватизації.

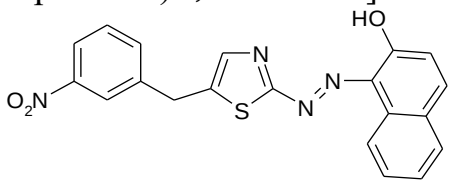


Проходження реакції і підтвердження отримання прогнозованого продукту, було перевірено методом рідинної хроматографії з МС-детекцією. Дериват було ідентифіковано по сигналу з масою 192,2, що відповідає молекулярному іону 4-морфолін бензоїлу. Показано, що молсидомін не заважає реакції морфоліну з дериватизуючим реагентом. Всі продукти реакції було розділено хроматографічно з застосуванням хроматографічної колонки, що містить полярну вставку в алкільному ланцюзі, а саме Symmetry Shield RP8 50×4.6 (3.5 мкм). Методика дозволяє визначати граничний вміст морфоліну в субстанції молсидоміну на рівні 10 p.p.m., що достатньо для визначення кількості, яку регламентує Європейська фармакопея – не більше 100 p.p.m. в субстанції молсидоміну.

ВИВЧЕННЯ АНАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 1-[5-(3-НІТРОБЕНЗИЛ)-1,3-ТІАЗОЛ-2-ІЛ]АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛУ

О. Федишин[а,б], О. Тимошук[а], Я. Базель[б]
[а] *Кафедра аналітичної хімії,*
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;
[б] *Кафедра аналітичної хімії*
Кошицький університет імені Павла Йозефа Шафарікавул. Шробарова 2,
м. Кошіце, Словаччина
e-mail: forest_9504@ukr.net

Вперше будо досліджено хіміко-аналітичні властивості нового органічного реагенту 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу (NBnTAN):



В таблиці наведені довжина хвилі максимуму світлопоглинання та значення молярного коефіцієнта розчинів реагенту у деяких органічних розчинниках:

Органічний розчинник	λ, нм	ε×10^{-3}, л$^{-1}$×моль×см	Органічний розчинник	λ, нм	ε×10^{-3}, л$^{-1}$×моль×см
гексан	486	7,4	етилацетат	486	7,2
циклогексан	487	8,6	бутилацетат	486	8,8
етанол	491	8,3	ацетонітрил	488	9,2
1-пропанол	492	8,9	ізобутилацетат	485	9,9
1-бутанол	493	8,8	амілацетат	487	12,6
1-пентанол	492	8,8	ацетон	488	9,2
1-октанол	492	8,8	ізобутилметилкетон	486	9,1
1-нонанол	493	8,9	триетиламін	510	8,3
1-деканол	492	9,5	диметилформамід	505	7,9
дихлорметан	492	9,0	диетилетер	485	9,3
хлороформ	492	9,1	метилтретбутилетер	485	9,4
1,2-дихлоретан	492	9,1	трибутилфосфат	487	8,8

NBnTAN утворює комплексі сполуки з перехідними металами (Cu(II), Cd(II), Co(II), Hg(II), Pd(II) та ін.), що може бути основою для розробки нових аналітичних методик визначення цих металів.

ПОДЯКА:

Автори висловлюють подяку Вишеградській стипендіальній програмі за підтримку даного проекту (Грант № 51810283).

РОЗРОБКА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ У ВИНАХ

Яна Петруляк, Максим Фершал
Кафедра аналітичної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
вул. Підгірна 46, 88000 Ужгород, Україна
e-mail: petruliakyana@gmail.com

Бор є важливим мікроелементом для розвитку рослин, життєдіяльності тварин та людей. Дефіцит цього мікроелементу викликає сповільнення росту рослин, зменшення урожайності та їх загибель. В той же час, надлишок бору є токсичним, як для рослин, так і для живих організмів тому концентраційний інтервал бору, між його токсичністю та дефіцитом вузький, а в деяких випадках не з'ясований. У організмі людини бор та його сполуки приймають участь в утворенні стероїдів, метаболізмі вітаміну D, формуванні кісткової тканини, регулюванні рівня естрогену, тестостерону та метаболізмі інсуліну.

Основним джерелом бору для людини та інших живих організмів є їжа рослинного походження: родзинки (22 мг/кг), арахіс (17 мг/кг), свіжі фрукти та бджолиний мед (2,5-1,8 мг/кг). Вино вважають одним із основних джерел надходження бору в організм людини (містить в середньому 6-10 мг/кг). Існує ряд методів визначення бору у природних об'єктах та продуктах харчування, проте всі вони мають як позитивні так і негативні сторони, які перешкоджають їх широкому застосуванню в аналітичній практиці, що обговорюється у доповіді.

Тому актуальною є проблема відсутності доступної та надійної методики визначення цього елементу у винах, як у джерелі надходження його у організм людини та індикатора доступності для виноградників.

Розроблено методику визначення бору у винах з використанням дослідженого раніше [BF_4]-селективного сенсора котрий зберігає чутливість у кислих фторид-вмісних середовищах [1]. Оптимальні умови отримання аналітичної форми протягом 30 хв досягається у присутності 4.0 М H_3PO_4 та 0.2 М NH_4F. Вивчено вплив ряду органічних речовин здатних до комплексоутворення з борною кислотою на кінетику отримання аналітичної форми у онлайн режимі. Показано вплив додаткових стадій пробопідготовки на втрати цільового аналіту. Розроблена методика не потребує озолення проби, а її селективність забезпечується он-лайн контролем процесу отримання аналітичної форми. Методику використано для аналізу ряду вин з високим вмістом вуглеводнів та спирту методом добавок. Вміст бору у досліджуваних винах коливається у межах 1,5 – 8,0 мг/л. Правильність методики перевірено методом введено-знайдено.

1. Y. Studenyak, M. Fershal, L. Kushnir, A. V. Gomonnai, Tetrafluoroborate Selective Electrodes on the Basis of Cations with Delocalized Charge // Electroanalysis. 24 (2012) 1621–1629. doi:10.1002/elan.201200130.

ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АМОКСИЦИЛІНУ

О.І. Костів, О.Я. Коркуна, П.В.Ридчук, М.М. Хавчук,
Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;
e-mail: oksanakostiv73@gmail.com

Реакцію азосполучення широко використовують для отримання аналітичних форм різних фенольних сполук. Серед усіх антибіотиків пеніцелінового ряду лише амоксицилін (АМ) має гідроксифенільний замісник і може виступати в реакції азосполучення як азоскладова.

Пошук і впровадження в практику нових методик визначення біологічно активних сполук залишається одним із важливих завдань сучасної аналітичної хімії. Для вольтамперометричного визначення АМ здебільшого застосовують тверді пастові електроди, яким притаманна погана відтворюваність результатів, а також складна процедура їх виготовлення. На противагу їм ртутний крапельний електрод є простим і зручним у використанні, а також характеризується максимальною відтворюваністю результатів. Розроблена нами вольтамперометрична методика визначення АМ ґрунтується на відновленні азосполуки, отриманої внаслідок його взаємодії з діазотованим сульфаніламідом (СА), що містить первинну ароматичну аміногрупу. Реакцію азосполучення ще не застосовували в вольтамперометрії АМ, однак її успішно використовують для спектрофотометричного визначення амоксициліну.

Показано, що пік азогрупи аналітичної форми відновлюється за потенціалу $E_к^п$ = -0,55 В. З'ясовано, що оптимальним значенням кислотності середовища для вольтамперометричного визначення АМ є pH 9,0 при швидкості накладання напруги поляризації 2,5 В/с. Вивчено природу катодного струму з використанням критерію Семерано згідно з яким показано, що природа струму піку відновлення є адсорбційною. Досліджено, що висота піку відновлення азогрупи аналітичної форми прямо пропорційно залежить від концентрації амоксициліну в розчині, методика характеризується двома інтервалами лінійності аналітичного сигналу в межах двох концентраційних порядків: $(0,05 – 2,0)\times10^{-5}$ М ($3,8\times10^{-7}$ М), $(0,2 – 1,0)\times10^{-4}$ М. Показано, що ВА визначенню АМ не заважають допоміжні речовини: повідон, кальцій стеарат та крохмальгліколят у кількостях набагато більших, ніж ті, що містяться у лікарських препаратах. Діюча речовина – клавуланова кислота – у кількостях, які використовують у лікарських засобах заважає визначенню АМ через те, що сама відновлюється в межах відновлення піку азогрупи аналітичної форми АМ.

Розроблену методику визначення АМ з СА апробовано під час аналізу таблеток «Амоксил», правильність визначення перевірено спектрофотометричним методом.

ДОСЛІДЖЕННЯ БОРНОЇ КИСЛОТИ ЯК РЕАГЕНТА ДЛЯ ОТРИМАННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ФОРМИ БЕНЗИЛАТ-АНІОНУ В ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Марта Крулікевич, Надія Дідик, Максим Фершал
Кафедра аналітичної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
вул. Підгірна 46, 88000 Ужгород, Україна
e-mail: krulikevych@gmail.com

Дослідження направлені на розробку простих та селективних методик визначення аналітів органічної природи залишаються актуальними. Бензильна кислота (БК) (2,2-дифеніл-2-гідроксиоцтова кислота) – α- гідроксикислота, відома в практиці аналітичної хімії для гравіметричного визначення Zr. БК є продуктом гідролізу та основним метаболітом таких лікарських засобів як піпоксолан (Pipoxolan) та бенактизин (benactyzine), а її визначення у даних фармпрепаратах проводять методами ВЕРХ та МС. Згадані методи є високовартісними та недоступними для звичайних лабораторій. Таким чином, розробка простих методик визначення бензильної кислоти є актуальним завданням аналітичної хімії, яке можна вирішити шляхом використання потенціометрії та з допомогою спеціальних прийомів переведення БК у відповідну активну аналітичну форму.

Борна кислота - неорганічна кислота, яка є слабким електролітом та входить до складу поширених буферних сумішей, є дешевим та доступним реагентом. Відомо, що борна кислота утворює комплексні сполуки складу 1:1 та 1:2 з діолами, α-гідроксикислотами, дикарбоксикислотами, α-дикетонами та з N- O- вмісними лігандами (азометин Н, Н-резорцин, диантримід). Дані властивості були раніше використані для отримання аналітичних форм мигдальної та саліцилової кислот у вигляді їх комплексних сполук [1, 2]. У даному дослідженні показано перспективність використання борної кислоти як реагента для отримання борбензилату та використання його як аналітичної форми. Синтезовано комплексну сполуку бензильної та борної кислот та ІА з катіоном тетраоктиламонію. З використанням отриманого іонного асоціату виготовлено ПВХ – пластифікований мембранний електрод, досліджено його відгук та встановлено оптимальні умови отримання аналітичної форми. Розроблено чутливий до борбензилату потенціометричний сенсор з межами лінійності 10^{-2} – 10^{-4} М, чутливістю 55,2 мВ/декаду та оптимальною областю pH 3,5-5,5 котрий був використаний для визначення БК у фармпрепараті «Дифенін».

1. Фершал М. В. Мигдалати борної кислоти як активні речовини хімічних сенсорів / М. В. Фершал, Г. Й. Янкович, Я. І. Студеняк // Вісник Ужгородського ун - ту. Серія: Хімія. – 2015. – Вип. 2. (34). – С. 45-50.
2. Фершал М. В. Потенціометричний сенсор чутливий до саліцилату борної кислоти / М. В. Фершал, М. М. Попович // Вісник Ужгородського ун - ту. Серія: Хімія. – 2017. – Вип. 2. (38). – С. 73-79.

КОНЦЕНТРУВАННЯ Gd(III) НА Н - ФОРМІ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Ольга Сташків[1], Володимир Василечко[1,2]
[1] *Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;*
[2]*Львівський торговельно-економічний університет, вул. Самчука, 9, 79011, Львів, Україна*
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

Гадоліній використовується в електроніці, атомній енергетиці, кріогенній технології. Цей РЗЕ є компонентом сплавів, з яких виготовляють лазери, магніти, акумулятори водню та носії інформації. Сполуки Гадолінію також застосовують в медицині як реагенти в магнітно-резонансній томографії. Виникає необхідність у розробці нових чутливих, селективних і точних методів для визначення Gd у різних об'єктах. Методи визначення Gd здебільшого потребують ретельної попередньої підготовки зразків, яка включає концентрування, розділення та вилучення цього металу. Твердофазова екстракція з використанням різних сорбентів є одним з найпоширеніших методів підготовки проб до аналізу. Закарпатський клиноптилоліт часто використовують як сорбент для концентрування слідових кількостей важких металів. У динамічних умовах досліджено сорбційні властивості кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Gd(III). Встановлено, що сорбційні властивості Н-клиноптилоліту залежать від природи та концентрації кислоти-модифікатора. Найефективнішою кислотою-модифікатором виявилась 1 М H_2SO_4. Визначено, що сорбційна ємність Н-форми клиноптилоліту стосовно Gd(III) суттєво залежить від концентрації та pH розчину солі гадолінію, а також від температури попереднього прожарювання цеоліту. Сорбційна ємність кислотно модифікованого клиноптилоліту за оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту 0,20–0,30 мм; концентрація розчину солі Gd(III) - 1,0 мкг/мл; швидкість пропускання розчину - 5 мл/хв; pH 10,0) становить 7,5 мг/г. З метою забезпечення сталості pH та іонної сили розчину запропоновано використання боратного буферного розчину з pH 10,0. Показано, що сорбція слідових кількостей Gd(III) Н-клиноптилолітом відбувається на фоні поширених у воді іонів. Найкращими десорбентами Gd(III), сконцентрованого на Н-клиноптилоліті, є 1 М HCl та 1 М KCl, підкислений хлоридною кислотою до pH 4.0, вони забезпечують практично повне вилучення Gd(III). На основі кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту запропоновано метод концентрування слідових кількостей Гадолінію з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього рідкісноземельного елемента спектрофотометричним методом з використанням арсеназо III.

ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ НА КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОКРИТТЯХ Ni-TiO_2

Наталія Новицька, Євгенія Заверач
Кафедра хімії та хімічної інженерії,
Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна
e-mail: evgzaverach@ukr.net

Композиційні електрохімічні покриття на основі нікелю знайшли практичне застосування для антикорозійного захисту металевих виробів та надання поверхням функціональних властивостей. Проте можливість їх застосування як електрокаталізаторів анодних так катодних процесів ще не достатньо вивчена. Тому мета представленої роботи полягала у дослідженні процесу електроокиснення CH_3OH на композиційних електрохімічних покриттях (КЕП) на основі нікелю та TiO_2.

Два різновиди КЕП були осаджені з сульфатного електроліту нікелювання при наступних параметрах: Ni-TiO_2 I $i_к$= 1,5 А/дм^2,t = 50 °C; Ni-TiO_2 II $i_к$= 1 А/дм^2, t = 25 °C. Концентрація дисперсної фази в електроліті становила 10 г/л. Масовий вміст TiO_2 у КЕП визначали ваговим методом та на основі результатів рентгенофлуоресцентного аналізу. Електроокиснення метанолу у 1М розчині NaOH досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії. Потенціали електродів представлені у стандартній водневій шкалі.

Встановлено, що масовий вміст дисперсних частинок у КЕП Ni-TiO_2 I досягав 14 мас.%, а для Ni-TiO_2 II не перевищував 1 мас.%. Результати циклічної вольтамперометрії показали, що електроокиснення метанолу як на чистих Ni, так і на КЕП Ni-TiO_2 починалось від E > 0,65 В, тобто тоді, коли на поверхні покриттів при анодній поляризації була сформована плівка, що містила оксидно-гідрооксидні сполуки NiOOH/$Ni(OH)_2$. Саме пара NiOOH/$Ni(OH)_2$ відігравала роль гетерогенного каталізатора-переносника. Струм окиснення CH_3OH досягав максимуму при E = 0,74 – 0,79 В. При зворотній розгортці потенціалу спостерігався значний пік при E = 0,75 – 0,8 В, що пов’язано зі звільненням адсорбційних місць від продуктів анодного процесу та доокисненням CH_3OH.

Струми окиснення CH_3OH зростали зі збільшенням його концентрації C_{CH3OH} та швидкості розгортки потенціалу v. Проте відсутність чіткої лінійної залежності струмів окиснення від $v^{1/2}$ свідчить про перебіг процесу електроокиснення метанолу в області змішаного контролю, а саме дифузійно-адсорбційного. Композиційні електрохімічні покриття Ni-TiO_2 характеризуються вищою каталітичною активністю до реакції окиснення CH_3OH у порівнянні з Ni покриттями. Струми окиснення метанолу на КЕП Ni-TiO_2 при C_{CH3OH} = 1 моль/л в 1,7 – 2 рази, а при C_{CH3OH} = 2 моль/л в 2 – 2,4 рази перевищували ті, що спостерігались на Ni покриттях.

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ВАЖКОГО БЕТОНУ

Шурчилова Д.С.[1], Христич О.В.[1], Шабанова Г.М.[2], Корогодська А.М.[2]

[1]*Національній університет цивільного захисту України, вул. Чернишевського, 94, 61023 Харків, Україна*

[2]*Національній технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна.*

e-mail:el-green@ukr.net

Важкі бетони (зі щільністю 3200 кг/м^3 і вище), є ефективними матеріалами, які використовуються в даний час для створення захисних споруд атомних електростанцій, контейнерів утилізації твердих радіоактивних відходів та біологічного захисту реакторів при термічному, радіаційному і корозійному навантаженні.

Вибір наповнювача визначається вимогами та техніко-економічними показниками, що пред'являються до важкого бетону. Як наповнювачі для захисних бетонів використовуються ефективні природні матеріали, а саме, борвмісні, лімонітові, магнетитові, серпентинітові, ільменітові, гематитові, баритові руди, які дозволяють підвищити щільність звичайного бетону до 3000 кг/м^3. З метою отримання важкого бетону високої міцності, щільності та однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність конструкційних виробів, проведений підбір оптимального компонентного складу наповнювача. Обрана трьохфазна система компонентів наповнювача – природні та штучно отримані матеріали: барит, хромітовий концентрат і піритні огарки.

Оптимізація кількісного співвідношення компонентів наповнювача для спеціального бетону проводилась із залученням симплекс-гратчастого методу планування експерименту. Розраховано вихідні захисні дані обраних видів наповнювача для отримання захисного бетону. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів експерименту побудовано симплекс–діаграму залежності «склад наповнювача – коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання» та проекції ліній рівного значення для композицій.

За результатами досліджень виявлена оптимальна область співвідношення складових частин наповнювача і встановлено, що для отримання захисного важкого бетону до складу повинен входити трифазний наповнювач з наступним вмістом його складових: 10 мас. % бариту, 10-20 мас. % піритних огарків та 70-80 мас. % хромітового концентрату.

В ході проведених теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень оптимізовано та одержано спеціальні бетони з високими фізико-механічними і захисними показниками, які у 1,5 – 2 рази вищі, ніж у бетонів на основі кальційвмісних цементів.

ВПЛИВ РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД Co-Mo-TiO_2 ПОКРИТТІВ

Єпіфанова А.С., Штефан В.В., Пойманов А.Д

Кафедра технічної електрохімії,

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61000 Харків,Україна

e-mail:anastasiia.epifanova@gmail.com

Постійний розвиток виробничої і наукової сфери діяльності викликає необхідність нових видів покриттів, що вирішували б виникаючі проблеми. Більшість простих однокомпонентних осадів вже достатньо досліджена, і використовується в різних областях діяльності, але широкий спектр багатокомпонентних систем залишається вивченим недостатньо. Тому синтез і аналіз нових видів покриття є перспективним напрямком дослідження.Високий інтерес викликають електрохімічні сплави кобальту з молібденом [1-3]. Перевагою поєднання компонентів в сплав є можливість варіювання властивостей осадів в залежності від кількості кожного з компонентів. Обидва метали володіють цінними властивостями: магнітні властивості і висока пластичність кобальту та механічна і корозійна стійкість молібдену [4]; а їх сплави мають вищу міцність і стійкість поверхні до окислення і повзучості ніж чистий молібден, та сильніші за кобальт магнітні властивості. Таке поєднання характеристик покриттів дає можливість використовувати такі покриття в магнітних мікроприводах мікроелектромеханічних систем (МЭМС), магнітних реле і датчиках [5, 6].Основною проблемою електрохімічних Co-Mo сплавів є поява тріщин в мікроструктурі осаду. Вирішити цю проблему можна співосадження багатокомпонентного сплаву з діоксидом титану[7, 8]. Властивості отриманих осадів в значній мірі залежать від мікроструктури і елементного складу. Таким чином знаючи склад і структуру покриття можна передбачити його характеристики.

Метою цієї роботи є визначення впливу режиму електролізу на морфологію і елементний склад композиційного покриття Co-Mo-TiO_2. Знімки поверхні отримували на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) JSM-7001F фірми JEOL. Хімічний склад розраховували за допомогою комплексу програмного забезпечення INCAEnergy 350XT (Oxford Instruments Analytical, UK). Діаметр зондуючого променю 3 нм.

Досліджувані композиції осаджували при значеннях густини струму від 10 до 30 А/дм^2. Аналіз показав наявність в покритті наступних елементів: Co, Mo, O, Ti. З підвищенням густини струму осадження вміст оксигену і титану збільшується з 10 і 1,2 до 16 і 4,5 мас. %, відповідно. Вміст молібдену в покритті навпаки – зменшується, а кобальту незначно змінюється. Покриття отримані при максимальній густині струму мають більш велику кристалічну структуру, розвинуту нерівномірну поверхню.

Висновок: при високих густинах струму морфологія покриття нерівномірна, шорстка, розвинута, спостерігається найбільший вміст оксигену і титану. Зменшення катодної густини струму призводить до росту вмісту молібдену, і збільшення рівномірності поверхні.

1. В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, А.В. Креч Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден. – ДП “Український інститут інтелектуальної власності”, 2016.

2. В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич / Вольтамперометрія осадження сплаву Co-Mo // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2018. - № 39. – С. 80-83.

3. V.V. Shtefan, A.S. Epifanova, A.A. Koval’ova, B.I. Bairachnyi / ElectrolyticDepositionofHighlyHardCoatingsof a Cobalt–MolybdenumAlloy // MaterialsScience. – 2017. – Т. 53. - № 1. – С. 47-54.

4. В.В. Штефан, О.О. Смирнов, А.О. Бєженко, А.С. Єпіфанова, Н.О. Кануннікова, М. М. Метеньканич, С.А. Князєв / Корозійна поведінка сплаву Co–Mo у хлоридних розчинах // PhysicochemicalMechanicsofMaterials (Физ-хим. мех. м-лов) 2018. Т.54. № 4. С. 62-67.

5. В.В. Штефан, А.С. Епифанова, А.М. Мануйлов, Ю.Ю. Кучма, Н.А. Канунникова / Вольтамперометрия d4– d10 металлов // Современныеэлектрохимические технологи и оборудование: матер. док. Междунар. науч - техн. конф., 24-25 ноября 2016.: – Минск: БГТУ, 2016. – 335с.

6. В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич, А.Д. Пойманов, Т.В. Школьнікова / Механізм катодних реакцій осадження сплаву Co-Mo // Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки. – 2019. – Т. 30 (69). № 1, ч. 2. – С. 51-56.

7. S. Mahdavi, S.R. Allahkaram / Composition, characteristicsandtribologicalbehaviorofCr, Co–CrandCo–Cr/TiO2 nano-compositecoatingselectrodepositedfromtrivalentchromiumbasedbaths, J. All. Compds. 635 (2015) 150–157.

8. H. Krawiec, V. Vignal, M. Latkiewicz, F. Herbst / Structureandcorrosionbehaviourofelectrodeposited Co-Mo/TiO2 nano-compositecoatings, Appl. Surf. Sci. 427A (2018) 1124 -1134.

ОДЕРЖАННЯ СПЕЦІАЛЬНОГО БАРІЙВМІСНОГО В'ЯЖУЧОГО

Бойкінич О.С.[1], Христич О.В.[1], Дейнека В.В.[1] , Корогодська А.М.[2]

[1]*Національній університет цивільного захисту України,*
вул. Чернишевського, 94, 61023, Харків, Україна
e-mail:el-green@ukr.net
[2]*Національній технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,*
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна

У теперішній час для будівництва біологічного захисту застосовують, в основному, портландцемент, міцність якого при радіаційному нагріванні може зменшуватись. Тому, розробка складів високоміцних цементів, здатних ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, протистояти впливу підвищених температур, є актуальною проблемою. Основними матеріалами для біологічного захисту є важкі бетони на основі спеціальних в'яжучих. Актуальним вирішенням проблеми захисту від іонізуючих випромінювань є одержання в'яжучих спеціального призначення на основі композиції барійвмісних систем та отримання більш ефективних матеріалів, що задовольняють високий ступінь захисту від радіації та гарантують надійність експлуатації.

При розробці складів барійвмісних цементів використовувалася природна і технічна сировина: вуглекислий барій технічний за ГОСТ 2149–75, металургійний глинозем марки Г-00 за ГОСТ 30558–98, оксид хрому (III) марки ЧДА за ГОСТ 2912–79. Вимоги, що пред'являються до сировинних матеріалів при отриманні спеціальних цементів, зумовлені необхідністю отримання продукту певного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є максимальний вміст основного оксиду, а також постійність і однорідність хімічного складу. Цим вимогам задовольняють обрані природні і штучно одержані технічні матеріали.

У лабораторних умовах синтезовані склади барійвмісного цементу. Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1300 – 1320 °С, з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години.

Визначені основні технічні властивості та розрахунки коефіцієнта масового поглинання гамма-випромінювання, дозволяють отримувати спеціальні цементи з підвищеним ступенем захисту від іонізуючого випромінювання при одночасній дії температур в інтервалі 1200 – 1400 ºС та можуть бути рекомендовані до використання у захисних конструкціях атомних електростанцій і ядерних установок.

ЯДЕРНО-ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ НА ПУЧКАХ ІОНІВ В ННЦ ХФТІ: СТАН, ПЕРСПЕКТИВИ

Володимир Левенець

Національний науковий центр Харківський фізико - технічний інститут, вул.Академічна, 1, 61108, Харків, Україна
e-mail:levenets@kipt.kharkov.ua

Ядерно-фізичні методи аналізу на пучках іонів з енергією декілька МеВ (ЯФМА) стали невід'ємною частиною аналітики. В даний час вони застосовуються більш ніж в 60 країнах світу. ННЦ ХФТІ постійно входить до числа лідируючих в цьому напрямку організацій. Базою для розвитку ЯФМА є аналітичний комплекс на основі електростатичного прискорювача. Ядерно-фізичні методи аналізу речовини засновані на взаємодії пучка іонів з атомами і ядрами атомів елементів досліджуваної речовини і реєстрації вторинних випромінювань, що виникають в процесі цієї взаємодії. Розглянуто основні аналітичні методи - МІЯР, ХРІ, РОР, ЯО, що розвиваються в ННЦ ХФТІ, представлене існуюче обладнання.

Миттєві ЯФМА без руйнування зразка, що аналізується, дозволяють визначати: елементний склад; ізотопний склад; профілі концентрацій; товщини і склад покриттів, плівок; локальний і просторовий розподіл елементів та ін.

ЯФМА широко використовуються в різних областях науки і виробництва. В даний час визначено коло аналітичних задач, де ЯФМА домінують. Ці методи дозволяють вивчати процеси окислення, дифузію, імплантаційні профілі, механізми росту тонких шарів, забруднення приповерхневих шарів при різних обробках, місцеположення атомів домішок в решітці, поверхневі реакції, екологічні завдання, медико-біологічні проблеми та ін., що становить інтерес для фізики твердого тіла, фізики радіаційних пошкоджень, напівпровідникової техніки і мікроелектроніки, екології, біології, медицини та ін.

Розглянуто ряд задач матеріалознавства, екології тощо, для вирішення яких в ННЦ ХФТІ застосовувалися і застосовуються аналітичні технології на пучках іонів.

Показані перспективи розвитку і вдосконалення ЯФМА.

СЕКЦІЯ НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $GdNi_3Ga_9$

Віктор Топерцер, Романа-Ірина Мартиняк, Наталія Муць, Ярослав Токайчук, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
vtopertser@gmail.com

Системи *R*–Ni–Ga, де *R* –Sc, Y, La–Lu, характеризуються великою кількістю інтерметалічних сполук: в цих системах відомо понад 270 тернарних сполук [1]. Під час дослідження системи Yb–Ni–Ga в області багатій на галій було виявлено нову тернарну сполуку $Yb_{0,67}Ni_2Ga_6$ зі структурою типу $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$ (символ Пірсона *hP*11, просторова група *P*-6*m*2) [2].

З метою пошуку ізоструктурних до $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$ сполук ми синтезували зразок складу $Gd_{7,69}Ni_{23,08}Ga_{69,23}$ електродуговим сплавлянням шихти чистих компонентів (Gd ≥ 99,89 мас.%, Ni ≥ 99,89 мас.%, Ga ≥ 99,89 мас.%) з подальшою гомогенізацією за температури 600°C впродовж 2 місяців. Масиви рентгенівських дифракційних даних від полікристалічного зразка отримано на дифрактометрі STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ проміння).

За результатами рентгенофазового аналізу основною фазою у зразку $Gd_{7,7}Ni_{23,1}Ga_{69,2}$ є нова тернарна сполука $GdNi_3Ga_9$ (93,6 мас.%) зі структурою типу $DyNi_3Al_9$ (символ Пірсона *hR*99, просторова група *R*32, a = 0,72624(1), c = 2,74876(5) нм). Додатковими фазами у цьому зразку є бінарна сполука Ni_2Ga_3 (3,7 мас.%, структура типу Ni_2Al_3) та фаза $GdNiGa_4$ (2,7 мас.%, $YNiAl_4$). Структурні типи $DyNi_3Al_9$ та $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$, а також $ErNi_3Al_9$ (*hR*78, *R*32) є близькоспорідненими. Їхньою особливістю є статистичне або впорядковане розміщення атомів *R* та трикутників з атомів Al. Структура $DyNi_3Al_9$ є частково впорядкованим варіантом типу $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$, а для структури $ErNi_3Al_9$ характерне повне впорядкування атомів Er та трикутників з атомів Ga. Під час уточнення кристалографічних параметрів ми розглядали три вищезгадані моделі для структури нової тернарної сполуки, однак присутність додаткових відбить на дифрактограмі зразка $Gd_{7,7}Ni_{23,1}Ga_{69,2}$ вказали на часткове впорядкування атомів Gd та трикутників з атомів Ga, що притаманне для структурного типу $DyNi_3Al_9$.

[1] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances 2017*, Berlin, De Cruyter, 2017, 1717.

[2] M. Boyko., N. Muts, V. Hlukhyy, T. Fässler, R. Gladyshevskii, *Coll. Abs. XIII Int. Conf. Chem. Intermetat. Compd.*, Lviv, 2016, P. 94.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ СПОЛУКИ $TbCo_5$

Ірина Стецьків, Василь Кордан, Іван Тарасюк, Володимир Павлюк

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

ira.stetskiv95@gmail.com

Систематичний аналіз процесів електрохімічного гідрування фаз зі структурою $CaCu_5$ показав, що легування невеликими кількостями літію та *p*-елементів (Al, Si, Sn, Sb) забезпечує легкість сорбції та десорбції гідрогену зі структури, а також збереження кристалічної структури вихідної матриці протягом як мінімум 50 циклів. Включення гідрогену у кристалічну структуру спричиняє ізотропне розширення кристалічної ґратки. Вакантними для включення атомів малого розміру є октаедричні пустоти 3*f* (1/2 1/2 0), утворені 4 атомами Co та 2 атомами Tb, тетраедричні положення 6*m* (*x* 2*x* 1/2), утворені 2 атомами Co та 2 атомами Tb, і 4*h* (1/3, 2/3, *z*), оточені 4 атомами Кобальту.

Сплав $Tb_{16,7}Co_{83,3}$ синтезували методом електродугового сплавляння шихти металів. Гомогенізаційний відпал здійснили при 400 °C у вакуумованій кварцовій ампулі. Електрохімічний синтез гідриду та дослідження заряд-розрядних характеристик провели у двоелектродному прототипі хімічних джерел електричної енергії типу “Swagelok-cell” при гальваностатичних умовах (2-канальний гальваностат MTech G410-2). У хімічному джерелі електричної енергії досліджений сплав виконував роль аноду (при розряджанні), як катод використали суміш порошків $Ni(OH)_2$ та вуглецю (9:1 мас. %), змочену електролітом (6-молярний розчин KOH). Контроль складу електроду проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (растровий електронний мікроскоп РЕММА-102-02 з елементним аналізатором) та рентгенофлюоресцентної спектроскопії (спектрометр ElvaX Pro). Рентгенофазовий аналіз (ДРОН-2,0М) зразка до гідрування показав кристалізацію очікуваної фази $TbCo_5$ (просторова група *P*6/*mmm*). Після гідрування простежували розширення профілю дифракційних піків, зміщення їх в область менших значень кутів 2Θ та утворення аморфного гало. Побічних фаз не виявлено. Зміна параметрів елементарної комірки для фази з гексагональною симетрією внаслідок гідрування: a = 4,9239(5)–4,9314(4) Å, c = 3,9753(6)–3,9888(6) Å, V = 83,46(2)–84,00(2) Å^3. На заряд-розрядних кривих присутні кілька плато, що свідчить про специфічну взаємодію поверхні сплаву з електролітом з утворенням пасивуючих аморфних плівок. Плато за значень потенціалів 1,3-0,9 В при розряді відповідає за процес дегідрування, інші плато (при нижчих потенціалах) відповідають за побічні оборотні процеси пасивації електрода. За умов експерименту (густина струму при заряді та розряді 1,0 мА/см^2) кількість деінтеркальованого Гідрогену становить 0,23 Н/ф.о.

Робота виконана у рамках теми 0117U007192.

СИСТЕМИ $TbNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Sb)

Горяча М.[1,2], Горяча С.[1], Ничипорук Г.[1], Пьоттген Р.[2], Заремба В.[1]

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

[2]*Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера, Корренштрассе, 30, D 48149 Мюнстер, Німеччина*

goryacha_muroslava@ukr.net

Взаємодію компонентів у системах $TbNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Sb) досліджено рентгенівським фазовим та EDX аналізами у повному концентраційному інтервалі при 873 K. Зразки синтезовано електродуговою плавкою компактних металів. Фазовий аналіз проведено на основі масивів дифракційних даних (дифрактометр ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$-випромінювання; камера Guinier FR552, Cu $K\alpha$-випромінювання) та даних аналізу мікроструктур поверхонь окремих зразків (скануючі електронні мікроскопи РЕММА-102-02 та Zeiss EVO MA10). Структурні дослідження проведено на основі масивів, отриманих на автоматичному монокристальному дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo $K\alpha$-випромінювання).

Встановлено необмежену розчинність алюмінію у сполуці TbNiIn з утворенням неперервного твердого розчину зі структурою типу ZrNiAl (ПГ P-62m, a = 0,7449–0,6997(2), c = 0,378–0,3889(1) нм), що узгоджується з результатами авторів [1]. Кристалічну структуру сполуки $TbNiIn_{0,29}Al_{0,71}$ уточнено методом монокристала: СТ ZrNiAl, ПГ P-62m, a = 0,71452(6), c = 0,38394(3) нм, R_1 = 0,0152, 307 відбить hkl, 15 параметрів.

У системі $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ формуються два обмежені тверді розчини заміщення: $TbNiIn_{1-0,4}Ga_{0-0,6}$ (СТ ZrNiAl, ПГ P-62m, a = 0,7446(1)–0,7271(1), c = 0,3798(2)–0,3747(1) нм) та $TbNiIn_{0,2-0}Ga_{0,8-1,0}$ (СТ TiNiSi, ПГ $Pnma$, a = 0,6895(1)–0,6883(1), b = 0,4305(1)–0,4297(1), c = 0,7419(1)–0,7349(1) нм). Методом монокристала уточнено кристалічну структуру сполук $TbNiIn_{0,83}Ga_{0,17}$ (СТ ZrNiAl, ПГ P-62m, a = 0,74043(6), c = 0,37789(3) нм, R_1=0,0120, 322 відбиття hkl, 15 параметрів) та $TbNiIn_{0,12}Ga_{0,88}$ (СТ TiNiSi, ПГ $Pnma$, a = 0,69124(6), b = 0,43134(9), c = 0,74232(11) нм, R_1=0,0258, 516 відбить hkl, 21 параметр).

У системі $TbNiIn_{1-x}Sb_x$ встановлено відсутність розчинності стибію у сполуці TbNiIn. З іншого боку, індій розчиняється у сполуці TbNiSb (СТ MgAgAs, ПГ F-43m) з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення складу $TbNiSb_{1,0-0,6}In_{0-0,4}$ (a = 0,62662(2)–0,62011(5) нм). У всій області концентрацій стибію у рівновазі існують фази із структурами типів ZrNiAl, MgAgAs та $MgCu_4Sn$.

Характер взаємодії компонентів у досліджених системах є подібним до результатів вивчення систем $YNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Sb) [2].

Частину робіт виконано в рамках стипендії фонду DAAD (Німеччина).

[1] M. Klicpera, P. Javorsky, I. Puente Orench, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224414(9).

[2] Горяча М., Савчук І., Ничипорук Г. та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 59 (2018) 67–75.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Er-Zr-Ni ПРИ 800°C В ОБЛАСТІ Ni-ErNi-Zr

[а]Оксана Мякуш, [б]Володимир Бабіжецький, [б]Володимир Левицький, [б]Богдан Котур

[а]Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна
[б]Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
oksmyakush@gmail.com

За результатами дослідження відпалених при 800°C зразків методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Zr–Ni в області Ni-ErNi-Zr.

У подвійній системі Zr–Ni при температурі відпалу підтверджено існування усіх раніше відомих бінарних сполук. Розчинність третього компонента – Er у цих сполуках не виявлена. У системі Er–Ni у дослідженій області підтверджено утворення бінарних сполук Er_2Ni_{17} (СТ Th_2Ni_{17}), $ErNi_5$ (СТ $CaCu_5$), $ErNi_4$ (СТ $PuNi_4$), α-Er_2Ni_7 (СТ Er_2Co_7), $ErNi_3$ (СТ $PuNi_3$), $Er_{0,97}Ni_2$ (СТ $TmNi_2$), ErNi (СТ FeB). Сполуки $ErNi_5$, $ErNi_3$, $Er_{0,97}Ni_2$ та ErNi розчиняють 10,5; 4,0; 9,5 та 25,0 ат. % Zr, відповідно, утворюючи тверді розчини заміщення: $Er_{1-x}Zr_xNi_5$ ($0 \le x \le 10,5$), $Er_{1-x}Zr_xNi_3$ ($0 \le x \le 4$), $Er_{0,97-x}Zr_xNi_2$ ($0 \le x \le 9,5$) та $Er_{1-x}Zr_xNi$ ($0 \le x \le 25$).

У системі Er-Zr-Ni виявлено одну тернарну сполуку $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \le x \le 0,24$). Її кристалічна структура уточнена методом порошка для зразка складу $Er_{0,17}Zr_{0,83}Ni_2$: структурний тип $MgCu_2$ просторова група *Fd*-3*m*, *Z* = 8, *a* = 6,987(5) Å, R_I =0,091. Фаза $Er_xZr_{1-x}Ni_2$ знаходиться у рівновазі з твердим розчином $Er_{0,97-x}Zr_xNi_2$ (структурний тип $TmNi_2$, просторова група *F*-43*m* – надструктура до типу $MgCu_2$ з подвоєним періодом гратки та з дефектним заповненням кристалографічного положення 4*a* [1]). Існування морфотропного ряду $MgCu_2 \rightarrow TmNi_2$ також було виявлено у системі Y–Zr–Ni [2].

1. Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A. Structural instability in $R_{1-x}Ni_2$ compounds and their hydrides (R=Y, rare earth) // Z. Phys. Chem. 1993. Vol. 179. P. 261–268.
2. Babizhetskyy V., Myakush O., Simon A, Kotur B. X-ray investigation of the Y–Zr–Ni system at 870 K // Intermetallics. 2013. Vol. 38. P. 44–48.

ФОРМУВАННЯ РІЗНИХ ТИПІВ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТНИХ АНІОНІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КОМПЛЕКСНИХ КАТІОНІВ Co(II), Ni(II)

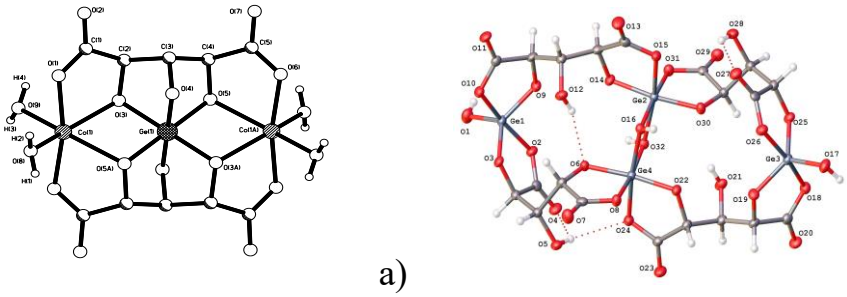
Олена Чебаненко[1], Інна Сейфулліна[1], Олена Марцинко[1], Світлана Шишкіна[2,3], Вікторія Дьяконенко[2], Олена Пєсарогло[4]

[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
[2]НТК «Інститут монокристалів» НАН України
[3]Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
[4]Одеський державний аграрний університет
lborn@ukr.net

На кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова за останнє десятиріччя в результаті систематичного дослідження біокоординаційних сполук германію(IV) з гідроксикарбоновими кислотами, зокрема з тригідроксидикарбоновою (ксиларовою, H_5Xylar), доведено, що їх основу складають комплексні германієві аніони, які здатні зв'язувати катіони різної природи.

Розглянуто формування ксиларатогерманатних аніонів у складі супрамолекулярних солей з гексааквакатіонами $M(H_2O)_6^{2+}$ (M=Co, Ni) та з комплексними катіонами вказаних металів з бідентатними гетероциклічними лігандами – 1,10-фенантроліном (phen) і 2,2′-біпиридином (bipy): $M(phen)_3^{2+}$, $M(bipy)_3^{2+}$. Встановлено, що у випадку гексааквакатіонів утворюється трьохядерний гетерометалічний аніон, в якому центральний атом Ge зв'язаний з двома атомами металу (Co або Ni) двома містковими повністю депротонованими пентадентатними *тетра*(хелатно)-μ_3-містковими лігандами $Xylar^{5-}$ (рис. 1а).

При введенні в молекули комплексних катіонів $M(phen)_3^{2+}$, $M(bipy)_3^{2+}$ (M=Co, Ni) відбувається формування гомометалічного чотирьохядерного ксиларатогерманатного аніону (рис. 1б).



а) б)

Рис. 1. Структура ксиларатогерманатних аніонів

Таким чином, заміна молекул води в складі комплексних катіонів на phen та bipy кардинально змінює структуру аніону.

ПРОДУКТИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ GeO_2 –ЛИМОННА КИСЛОТА – MX_2 (M=Co,Ni; X=Cl, CH_3COO) – 1,10-ФЕНАНТРОЛІН

Ольга Пірожок[1], Олена Чебаненко[1], Олена Марцинко[1], Інна Сейфулліна[1], Світлана Шишкіна[2,3], Вікторія Дьяконенко[2]

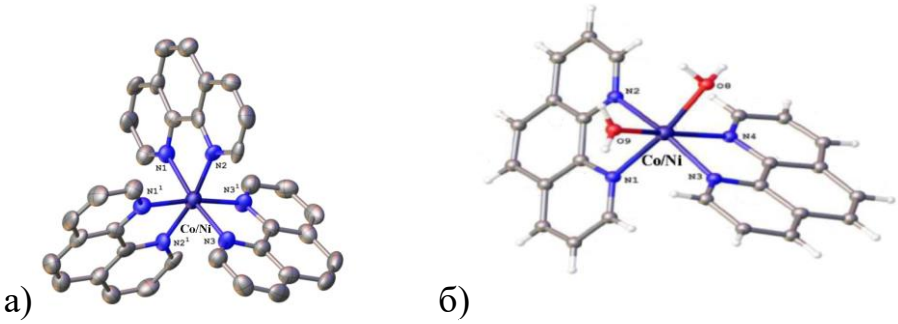
[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
[2]НТК «Інститут монокристалів» НАН України
[3]Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
olyapirozhok94@gmail.com

Із систем GeO_2 – лимонна кислота – MX_2 (M=Co,Ni; X=Cl, CH_3COO) – 1,10-фенантролін виділено різнолігандно-різнометальні біс(цитрато)германати(IV) кобальту та нікелю. Отримані сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження: елементний аналіз, термогравіметрія, ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз.

Встановлено, що в залежності від аніону солі утворюються різні за складом та будовою комплекси. Так, у випадку хлоридів кобальту(II) та нікелю(II) виділено координаційні сполуки катіон-аніонного типу $[M(phen)_3][Ge(HCit)_2]\cdot nH_2O$ (M = Co, Ni; $HCit^{3-}$ – аніон лимонної кислоти; phen – 1,10-фенантролін), до складу яких входить біс(цитрато)германатний(IV) аніон $[Ge(HCit)_2]^{3-}$ і комплексні катіони складу $[Co/Ni(phen)_3]^{2+}$.

При заміні хлориду 3d-металу на ацетат одержано комплекси складу $[Co/Ni\ (H_2O)_2(phen)_2]_2[Ge(Cit)_2]\cdot nH_2O$, в яких відбувається депротонування третьої карбоксильної групи лимонної кислоти, що призводить до зміни заряду аніона і співвідношення Co/Ni : Ge. При цьому координаційний поліедр атому германію залишається незмінним: викривлений октаедр, що формується за рахунок шести атомів Оксигену двох тридентатно-хелатних цитратних лігандів.

Каркасна кристалічна структура нових комплексів відрізняється, загальним є утворення водневих зв'язків з участю молекул координованої води.



а) б)

Рис. 1. Структура катіонів $[Co/Ni(phen)_3]^{2+}$ (а) і $[Co/Ni(H_2O)_2(phen)_2]^{2+}$ (б)

ОСОБЛИВОСТІ АТОМНОГО ЗАМІЩЕННЯ У $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Юрій Стадник[1], Любов Ромака[1], Андрій Горинь[1], Володимир Ромака[2], Марія Коник[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів 79005, Україна;
[2]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна
stadnykyu@gmail.com

Вивчено особливості атомного заміщення при отриманні твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ шляхом легування. Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні та енергетичні характеристики $Zr_{1-x}V_xNiSn$ в інтервалах температур T=80–400 К і концентрацій x=0,01–0,10. Структурні дослідження $Zr_{1-x}V_xNiSn$ показали, що значення періоду елементарної комірки $a(x)$ неочікувано збільшуються з ростом концентрації V (атомний радіус V (0,134 нм) є менший, ніж Zr (0,160 нм)).

Заміщення у позиції 4*a* атомів Zr ($4d^25s^2$) атомами V ($3d^34s^2$) повинно генерувати структурні дефекти донорної природи (у V більше 3*d*-електронів), а рівень Фермі ε_F за певних концентрацій V мав перетнути зону провідності ε_C. При цьому провідність напівпровідника $Zr_{1-x}V_xNiSn$ повинна була змінитися з активаційної на металічну. Однак, наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях питомого опору $\ln\rho(1/T)$ для $Zr_{1-x}V_xNiSn$ та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ засвідчують, що рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні. Для напівпровідника *n*-типу, який легують донорами, це може відбуватися за умови одночасної появи дефектів акцепторної природи за невідомим механізмом, які захоплюють електрони і зменшують їхню концентрацію.

Такий процес здатен сповільнювати рух рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C. За найменшої концентрації домішки $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (x=0,01) рівень Фермі ε_F рухається зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x\approx$77,8 меВ/%V, на ділянці концентрацій x=0,01–0,03 ця швидкість рівна $\Delta\varepsilon_F/\Delta x\approx$2,2 меВ/%V, а на ділянці x=0,03–0,10 становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x\approx$0.7 меВ/%V. Очевидно, що причиною поведінки періоду $a(x)$ та «гальмування» руху рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ є одночасне з донорами генерування структурних дефектів акцепторної природи за невідомим механізмом.

Розрахунки електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами показали, що відповідність результатів розрахунків та кінетичних досліджень має місце для випадку часткового заміщення атомів Ni у позиції 4*c* атомами V, що генерує структурні дефекти акцепторної природи.

ВЗАЄМОДІЯ ТАНТАЛУ І ФЕРУМУ З ФОСФОРОМ

Анастасія Кушнір, Ярослава Ломницька, Марія Дзевенко

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

yalomnytska@gmail.com

У досліджених нами раніше системах Ta-(Ti,V,Cr,Mn)-P ми виявили вищі фосфіди $Ta_{1-x}M'_xP_2$ (x=0,03-0,08) [1], які мають кристалічну структуру типу $OsGe_2$. У системі Ta-Fe-P було відомо про існуванням фосфідів TaFeP (структура типу TiNiSi [2]) і Ta_4FeP (структура типу Nb_4CoSi [3]). Ми провели дослідження взаємодії компонентів у цій системі в інтервалі до 0,67 мол. частки P за температури 1070 K і побудували діаграму фазових рівноваг. Синтез зразків відрізнявся залежно від вмісту фосфору: за високого вмісту – спіканням спресованих порошків компонентів у вакуумованих кварцових ампулах; за вмісту до 0,35 мол. частки – спіканням і наступним переплавлянням повторно спресованих зразків в електродуговій печі в атмосфері аргону, після чого їх гомогенізували за температури 1070 K (800 год). Досліджували рентгенівськими методами аналізу за дифрактограмами порошку (Fe Kα та Cu Kα випромінювання), використовуючи комплекси програм CSD і Fullprof.

Раніше у вказаних вище системах ми встановили, що бінарний фосфід TaP_2, (структура типу $NbAs_2$ [4]) існує у спечених за температури 870 K зразках, а за температури 1070 K – лише TaP і залишок фосфору, що підтвердили і в дослідженій системі Ta-Fe-P. У зразках з високим вмістом фосфору ми виявили існування тернарної сполуки $Ta_{0,88(5)}Fe_{0,12(5)}P_2$, (структурний тип $OsGe_2$, просторова група $C2/m$, a=8,855(2), b=3,2634(5), c=7,482(1) Å, β=119,33(1)°). Ми визначили область гомогенності сполуки TaFeP ($Ta_{1,15-0,87}Fe_{0,85-1,13}P$, a=6,106(2)-6,098(1), b=3,580(2)-3,575(2), c = 6,980(3)-6,961(1) Å), виявили існування нової сполуки Ta_2FeP (структура типу Cu, a = 3,853(2) Å), встановили, що розчинність на основі більшості бінарних фосфідів досягає 0,10 мол. частки другого металу.

Література

1. Смоляк О. Вищі потрійні фосфіди Та / О. Смоляк, Я. Ломницька // І міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених – 2018. 27-29.03.2018. Тези доп. – 2018. – С. 117.
2. Chaichit N. Crystal structure refinements of ZrCoP, NbCoP, NbNiP and TaFeP / N. Chaichit, P. Chalagune, S. Rukvichai and other // Pramatus. Acta Chem. Scand., Ser. A. – 1978. – Vol. 32. – P. 309-311.
3. Ломницкая Я.Ф. Новые фосфиды со структурой типа Nb_4CoSi / Я.Ф. Ломницкая, Ю.Б. Кузьма // Неорг. мат. Изв АН СССР. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 1022-1025.
4. Hulliger F. New representatives of the $NbAs_2$ and $ZrAs_2$ structures // Nature. Cryst. – 1964. – No. 4960. – P. 775.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО АЛЮМІНІДУ $PrCu_{0,8}Al_{3,2}$

Михайло Федина[1], **Анатолій Федорчук**[2], **Лариса Федина**[3]

[1] *Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна, fmf@ua.fm*

[2] *Кафедра біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Ґжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна*

[3] *Кафедра природничо-математичних дисциплін, Львівський інститут економіки і туризму, вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна*

Структурний тип (СТ) $BaAl_4$ чи його впорядкована надструктура $CeGa_2Al_2$ достатньо часто зустрічаються у системах *R*-Cu-*X*. Серед тернарних алюмінідів Купруму і РЗМ фази з такою структурою знайдені з La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Gd та Yb, причому частина з них характеризується невеликими областями гомогенності. Вперше про тернарну сполуку $PrCu_{1,0-0,5}Al_{3,0-3,5}$ зі структурою типу $BaAl_4$ повідомили автори праці [1], в якій привели результати лише першого етапу структурного дослідження.

Рентгенівським методом порошку (дифрактометр Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, Cu $K\alpha_1$ - випромінювання) вивчено структурні параметри тернарного алюмініду складу $PrCu_{0,8}Al_{3,2}$: СТ $BaAl_4$, ПГ $I4/mmm$, СП $tI10$, a = 4,24440(2) Å, c = 10,74106(8) Å, R_I = 0,0629, R_P = 0,1099. Досліджена структура характеризується заповненням правильних систем точок 4(*e*) статистичною сумішшю з атомів Алюмінію та Купруму (табл.).

Координаційні многогранники в структурі сполуки $PrCu_{0,8}Al_{3,2}$: атомів Pr – двадцятивершинники, Al – деформовані кубооктаедри, тоді як атомів *M* – тетрагональні антипризми з центрованою базовою гранню (рис.). Скорочення міжатомних віддалей порівняно з сумами атомних радіусів до 12% спостерігається лише для статистичних сумішей *M*.

Таблиця. Координати, ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $PrCu_{0,8}Al_{3,2}$

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	$B_{ізо}$(Å^2)
Pr	2(*a*)	0	0	0	0,52(2)
Al	4(*d*)	0	1/2	1/4	1,24(5)
*M**	4(*e*)	0	0	0,3838(1)	1,17(4)

**M* = 0,311(3) Cu+ + 0,689(3) Al

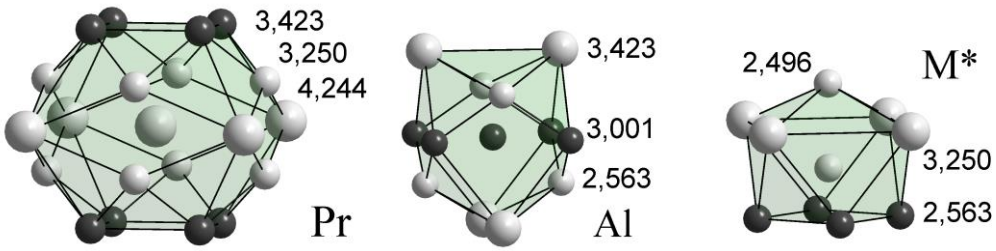


Рис. Координаційні многогранники в структурі сполуки $PrCu_{0,8}Al_{3,2}$

[1] *Заречнюк О.С., Рихаль Р.М.* Дослідження системи Pr-Cu-Al в області вмісту празеодиму до 33.3 ат.%// Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1978. – N 4. – С.370-372.

INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF (Cd, Co)S FILMS

Martyn Sozanskyi[1], Pavlo Shapoval[1], Vitalii Stadnik[1], Ruslana Guminilovych[1], Iosyp Yatchysyn[1], Nadia Koval[2]

[1]Department of Physical, Analytical and General Chemistry,
[2]Department of Ecological Safety and Nature Protection Activity
Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine
martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

The chemical deposition of (Cd, Co)S thin films was conducted with the initial working solution, consisted of cadmium chloride ($CdCl_2$), cobalt(II) chloride ($CoCl_2$), ammonia hydroxide as a complexing agent for Cd^{2+} ions, triethanolamine ($C_6H_{15}NO_3$) as a complexing agent for Co^{2+} ions and thiourea $(NH_2)_2CS$) as a chalcogenizing reagent. The concentration of the $CdCl_2$ in the working solution was 0.04 M; $CoCl_2$ – 0.04 M; NH_4OH – 0.14 M; $C_6H_{15}NO_3$ – 0.06 M. The synthesis duration was 5-60 min, temperature – 333 K. The synthesis of (Cd, Co)S films was carried out on preliminarily cleaned glass substrates with the area of 5.76 cm^2.

The phase composition of the (Cd, Co)S films was investigated by diffractometer DRON-3.0, (CoK_α-radiation). The phases of amorphous $Cd_{1-x}Co_xS$ solid solution and cubic (sphalerite) CdS were identified on diffractogram.

Transmission optical spectra T(λ) of the (Cd, Co)S films were obtained with Xion 500 «Dr. Lange» spectrophotometer in the wavelength range of 340-900 nm (see Fig). The optical band gaps (E_g) were determined from $(\alpha\cdot h\nu)^2$ vs. hν dependencies by extrapolation of the linear parts of the $(\alpha\cdot h\nu)^2$ curves to the intersection with the energy axis. The minimum light transmission (T_{min}) at the investigated range of wavelength located at 340 nm. An increase of the light transmission can be seen at greater wavelengths. The maximum light transmission (T_{max}) are located at 900 nm. At deposition duration of 5 - 60 min T_{min} and T_{max} decreases from ~ 39 % to 0.02 % and from ~ 96 % to 47 %, respectively and the E_g numerically decreases from 2.47 to 1.86 eV.

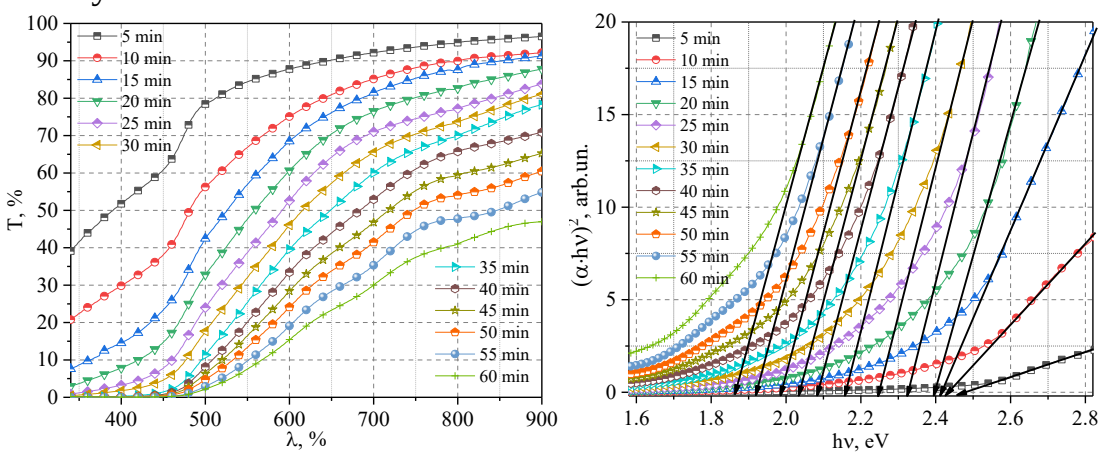


Fig. Spectral dependences of optical transmission of (Cd, Co)S films (left) and and dependence $(\alpha\cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ (right) at different deposition duration

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $LaNi_{5-x}In_x$, x = 0,48

Марія Дзевенко, Володимир Бабіжецький, Ярослав Каличак

Хімічний факультет,
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
mdzev@yahoo.com

Останніми роками інтенсивно досліджують взаємодію компонентів у системах рідкісноземельний метал – перехідний метал – індій, серед яких важливе місце займають системи *R*-Ni-In. Останні характеризуються існуванням значної кількості тернарних індидів з найрізноманітнішими складами та кристалічними структурами. Серед систем за участю нікелю однією з найбагатших на тернарні сполуки є, напевно, система La-Ni-In. Попередні дослідження цієї системи показали також формування твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки $LaNi_5$ (структурний тип $CaCu_5$, просторова група *P*6/*mmm*, *a* = 5,0170, *c* =3,9870 Å [1]) в межах до 0,07 ат. часток індію. Проте, ця система досі лишається не повністю вивченою. Під час продовження дослідження вдалось отримати монокристал складу $La_{18}Ni_{73}In_9$ (дані ЕДРС аналізу). Уточнення кристалічної структури невідомої фази рентгеноструктурним методом монокристалу показало, що вона є граничним складом твердого розчину на основі бінарної сполуки $LaNi_5$.

Монокристал отримано зі сплаву складу $La_{20}Ni_{70}In_{10}$, синтезованого методом електродугової плавки компактних металів в атмосфері очищеного аргону. Сплав піддавали спеціальній термічній обробці: нагрів до 1170 К впродовж 6 год., відпал 1 год.; охолодження до 1070 К протягом 6 год., відпал 6 год.; охолодження до 870 К протягом 6 год.; охолодження до кімнатної протягом 70 год.). Масив експериментальних інтенсивностей відбить отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II (Mo*Kα*). Структуру визначено прямими методами за допомогою комплексу програм SHELXS97 [2]. Параметри теплового зміщення усіх атомів уточнено в анізотропному наближені. Результати уточнення такі: *a* = 5,042(2), *c* = 4.009(1) Å, *R1* = 0,049, *wR*2 = 0,100, для 85 незалежних рефлексів з $I > 2\sigma(I)$. Координати атомів: La 1*a* (0 0 0) $U_{екв}$ = 0,0163(7) Å^2; Ni 2*c* (1/3 2/3 0) $U_{екв}$ = 0,0164(8) Å^2; *M* 3*g* (1/2 0 1/2) *M* = 0,17(3)In + 0,83(3)Ni, $U_{екв}$ = 0,0147(9) Å^2. Склад фази описується формулою: $LaNi_{5-x}In_x$, де *x* = 0,48, що співпадає з результатами ЕДРС аналізу. Заміщення нікелю на індій призводить до очікуваного збільшення параметрів комірки.

[1] P. Villars (Ed.), Pearson's Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 1997, 1, 2: 2888 p.
[2] G.M. Sheldrick SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Y−Cr−Ge ПРИ 1070 К

Марія Коник[1], Любов Ромака[1], Юрій Стадник[1], Андрій Горинь[1], Віталій Ромака[2]

[1]Кафедра неорганічної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]Національний університет "Львівська політехніка"
mariya.konyk@lnu.edu.ua

Серед потрійних систем на основі рідкісноземельних металів за участю 3*d*-елементів і германію найменш вивчені системи із хромом. Про дослідження системи Y–Cr–Ge при 870 K вперше повідомляється у праці [1]. За температури відпалювання тернарних сполук у системі не виявлено. У наступних роботах наведено результати дослідження магнітних властивостей двох серій ізоструктурних германідів: RCr_6Ge_6 (R = Y, Tb−Er) зі структурою типу $MgFe_6Ge_6$ [2, 3] та RCr_xGe_2 (R = Sm, Y, Gd−Er), які належать до СТ $CeNiSi_2$ [4, 5]. Зразки відповідних складів для обох типів структур відпалювались при температурі 1070 K.

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Y–Cr–Ge при 1070 K в повному концентраційному інтервалі. В системі Y–Cr–Ge за температури відпалу утворюються дві тернарні сполуки: YCr_6Ge_6 (структурний тип $MgFe_6Ge_6$, просторова група $P6/mmm$, символ Пірсона $hP13$, a = 5,1692(2), c = 8,2649(9) Å) та $YCr_{0,23}Ge_2$, для якої рентгенівським дифракційним методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$-випромінювання) проведено уточнення кристалічної структури (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Cmcm$, символ Пірсона $oS16$, a = 4,12792(6), b = 15,8899(2), c = 4,00530(5) Å, R_{Bragg} = 0,0770, R_F = 0,0671). Помітна розчинність третього компоненту (до 3 ат. % Y) характерна лише для бінарного германіду Cr_3Ge (структурний тип Cr_3Si).

Результати диференціального термічного аналізу сполуки YCr_6Ge_6 (синхронний термоаналізатор LINSEIS STA PT 1600) засвідчили її існування до температури 1120 K.

[1] Bodak O.I., Gladyshevsky E.I. Ternary systems containing rare earth metals. Lvov: Vyshcha shkola, 1985. 328 p.
[2] *Brabers J.H.V.J., Buschow K.H.J., de Boer F.R.* J. Alloys Compd. 205 (1994) 77–80.
[3] Schobinger-Papamantelljsa P., Rodriguez-Carvajalb J., Buschow K.H.J. J. Alloys Compd. 256 (1997) 92–96.
[4] Bie H., Tkachuk A., Mar A. J. Solid State Chemistry. 182(1) (2009) 122-128.
[5] Gil A., Kaczorowski D., Penc B., Hoser A., Szytula A. J. Solid State Chem. 184(2) (2011) 227-235.

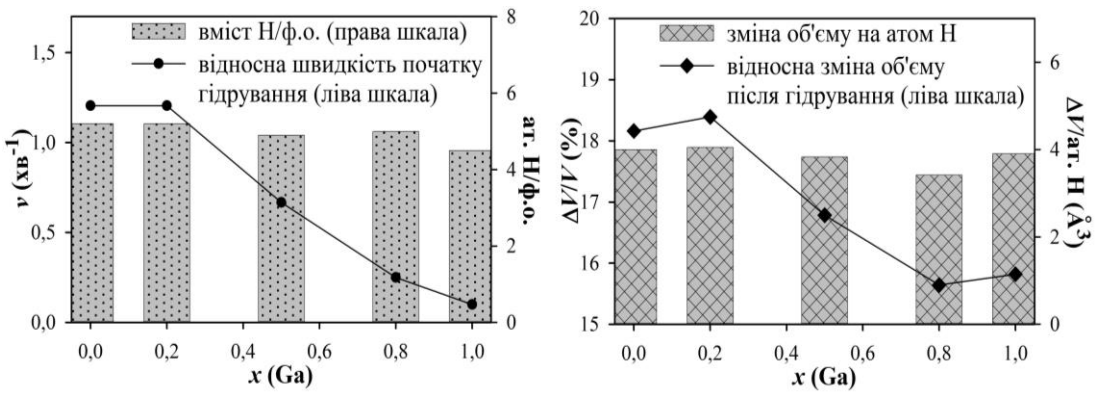
ГІДРУВАННЯ СПЛАВІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Dy_2Ni_2Al_{1-x}Ga_x$

Марія Леськів[1], Христина Міліянчук[1], Ладіслав Гавела[2], Роман Гладишевський[1]

[1] *Кафедра неорганічної хімії,*
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2] *Кафедра фізики твердого тіла, Карлів університет,*
вул. Ке Карлову, 5, 12116 Прага 2, Чехія
khrystyna.miliyanchuk@lnu.edu.ua

Між сполуками Dy_2Ni_2Al та Dy_2Ni_2Ga утворюється неперервний ряд твердих розчинів зі структурою типу W_2CoB_2 (*oI*10, *Immm*). Гідрування фази $Dy_2Ni_2Al_{1-x}Ga_x$ за кімнатної температури і $p(H_2)$ = 380 – 450 мбар веде до анізотропного збільшення елементарної комірки: збільшення параметру *b* ($\Delta b/b$ = 18,5 – 21 %) супроводжується зменшенням параметру *a* ($\Delta a/a$ = -7 – -10.5 %) (таблиця). Збільшення вмісту Ga у фазі $Dy_2Ni_2Al_{1-x}Ga_x$ зумовлює пізніший початок процесу гідрування та незначне зменшення вмісту гідрогену в гідриді, а нелінійне зменшення відносного розширення об'єму елементарної комірки може свідчити про різну кристалічну структуру гідридів Dy_2Ni_2Al та Dy_2Ni_2Ga (рисунок).

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
Dy_2Ni_2Al	4,1722(2)	5,3943(2)	8,3292(4)	187,46(2)
$Dy_2Ni_2AlH_{5,2}$	3,879(2)	6,393(3)	9,237(3)	229,1(2)
$Dy_2Ni_2Al_{0,8}Ga_{0,2}$	4,1723(3)	5,3852(4)	8,3147(5)	186,82(2)
$Dy_2Ni_2Al_{0,8}Ga_{0,2}H_{5,2}$	3,866(2)	6,424(3)	9,219(3)	228,9(2)
$Dy_2Ni_2Al_{0,5}Ga_{0,5}$	4,1736(3)	5,3721(5)	8,2931(6)	185,94(3)
$Dy_2Ni_2Al_{0,5}Ga_{0,5}H_{4,9}$	3,793(2)	6,462(4)	9,115(5)	223,4(3)
$Dy_2Ni_2Al_{0,2}Ga_{0,8}$	4,1754(4)	5,3608(6)	8,2778(8)	185,29(3)
$Dy_2Ni_2Al_{0,2}Ga_{0,8}H_{5,0}$	3,744(2)	6,466(3)	9,067(2)	219,5(2)
Dy_2Ni_2Ga	4,1743(3)	5,3500(4)	8,2622(6)	184,52(3)
$Dy_2Ni_2GaH_{4,5}$	3,736(2)	6,486(4)	9,061(3)	219,6(2)



NEW CUBIC $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{24}Si_{18}$ ORDERED HIGH ENTROPY PHASE

Nazar Pavlyuk[a], Grygoriy Dmytriv[a], Volodymyr Pavlyuk[a], Helmut Ehrenberg[b]

[a]*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*
[b]*Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Applied Materials (IAM), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany*
nazar.pavlyuk@gmail.com

The existence of new $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{24}Si_{18}$ compound was obtained during the investigation of the multicomponent Li-Mg-Cu-Al-Si system. This ordered high entropy phase crystallizes as superstructure to cubic $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{42}$ type (space group *Im*-3, a = 13.838(1) Å).

Intensity data from single crystal were collected using an Xcalibur diffractometer from Oxford Diffraction, equipped with the Sapphire2 CCD detector, Mo-Kα_1-radiation. The phase content of alloy was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and electron micro probe analysis (EPMA). The mole ratio of elements was determined by EPMA, whereas the lithium content was obtained by flame photometry.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å^2) for $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{24}Si_{18}$ are presented in Table:

Atoms	x	y	z	U_{iso}*/U_{eq}
Al1	0.0969(1)	0.3032(1)	0.3380(1)	0.0073(2)
Si1	0	0.1596(2)	0.0947(2)	0.0083(3)
Si2	0.0898(1)	0	½	0.0087(2)
Cu1	0	0.3146(1)	0.1779(1)	0.0073(3)
Cu2	0	0	0	0.0068(2)
Mg1	0.2964(1)	0	½	0.0074(3)
Li1	0	0.1157(4)	0.3027(4)	0.0113(4)
Li2	0.1858(3)	0.1858(3)	0.1858(3)	0.0125(6)

The $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{24}Si_{18}$ structure can also be described as three-shell icosahedral clusters of [CuSi12@Li20Cu12@Al60], enclosed inside a distorted triacontahedron.

STRUCTURAL STUDY, MÖSSBAUER SPECTRA AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $R_5Fe_6Sn_{18}$ (R = Tm, Lu) COMPOUNDS

Lyubov Romaka[1], Ivan Shcherba[1], Yuriy Stadnyk[1], Henryk Noga[2], Pavlo Demchenko[1], Bogdan Kuzhel[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str. 6,8, 79005 Lviv, Ukraine
[2]Institute of Technology, Pedagogical University, Podchoranzych Str. 2, 30-084 Cracow, Poland
lyubov.romaka@lnu.edu.ua

Ternary intermetallic $R_5Fe_6Sn_{18}$ (R = Tm, Lu) compounds have been synthesized from the elements by arc melting, annealed at 670 K and characterized by X-ray diffraction and EDX analysis. Performed structure refinements showed that both compounds crystallize in the cubic $Tb_5Rh_6Sn_{18}$ structure type (space group *Fm*-3*m*, *a* = 13.55399(4) (Å), *a* = 13.53243(5) (Å) for Tm and Lu compounds, respectively). The magnetic state of the Fe atoms in the $Lu_5Fe_6Sn_{18}$ and $Tm_5Fe_6Sn_{18}$ stannides has been examined by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and it have been found to be paramagnetic. The measurements of the magnetic susceptibility of the $Lu_5Fe_6Sn_{18}$ compound confirmed its paramagnetic state. The value of the isomer shift for $Lu_5Fe_6Sn_{18}$ and $Tm_5Fe_6Sn_{18}$ is positive. The ^{57}Fe Mössbauer spectra for $Lu_5Fe_6Sn_{18}$ and $Tm_5Fe_6Sn_{18}$ stannides showed that the quadrupole splitting for the Fe position (24*e*) has magnitudes of 0.43 and 0.45(mm/s), respectively. These values agree with a crystal structure analysis. Temperature dependence of the electrical resistivity was measured in the temperature range 10.5-300 K. The examined $Tm_5Fe_6Sn_{18}$ and $Lu_5Fe_6Sn_{18}$ compounds have been found to be characterized by metallic-like conductivity and high values of electrical resistivity (672.9 μΩ·cm, 623.8 μΩ·cm at 300 K for Tm and Lu, respectively) similarly to the most related RM_xSn_y phases [1, 2].

[1] J.L. Hodeau, M. Marezio, J.P. Remeika, C.H. Chen, Solid State Commun. 42 (1982) 97-102.
[2] G.P. Espinosa, A.S. Cooper, H. Barz, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 963-969.

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ Sm-M-Sn

Іванна Романів, Любов Ромака, Володимир Павлюк

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
ivona6250@gmail.com

Вивчення взаємодії компонентів і побудова діаграм фазових рівноваг металевих систем є важливим етапом пошуку нових сполук, дослідження умов їхньої стабільності (температурні та концентраційні межі) та кристалічних структур. Взаємодія компонентів у потрійних системах Sm–M–Sn вивчена для M=V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu і Ag. Різниця в розмірах атомів Sm, (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag) і Sn та електронній будові приводить до певних особливостей діаграм фазових рівноваг систем, а також відіграє значну роль в кількості утворюваних сполук, їх стехіометрії та структурі.

Аналіз досліджених систем Sm-{V,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Ag}-Sn засвідчує, що заміна перехідного металу в системах при переході від ванадію до нікелю приводить до ускладнення фазових рівноваг, збільшення числа сполук і різноманітності їхніх кристалічних структур. В системі Sm–V–Sn за температури 673 К тернарні сполуки не утворюються. В системі Sm–Mn–Sn реалізуються тернарні станіди $SmMn_6Sn_6$ (стр. тип $SmMn_6Sn_6$), $Sm_3Mn_4Sn_4$ (стр. тип $Gd_3Cu_4Ge_4$), $SmMn_{1-x}Sn_2$ (стр. тип $CeNiSi_2$) і $Sm_4Mn_4Sn_7$ (стр. тип $Zr_4Co_4Ge_7$). Спільною рисою для систем з Mn і Fe [1] є утворення сполук SmM_6Sn_6 (стр. типи $SmMn_6Sn_6$, YCo_6Ge_6) та $SmM_{1-x}Sn_2$ (стр. тип $CeNiSi_2$). Серед систем Sm-M-Sn досліджена система Sm-Ni-Sn (773 К) характеризується найбільшою кількістю тернарних сполук (16). При взаємодії самарію з нікелем і станумом реалізуються тернарні сполуки як структурних типів, властивих для систем РЗМ підгрупи церію – $CeNiSi_2$, KAu_4Sn_2, Mo_5SiB_2, $CaBe_2Ge_2$, так і сполуки структурних типів Ho_6Co_2Ga, $HoGa_{2,4}Sn_{2,6}$, $Lu_3Co_{7,77}Sn_4$ і $CeCu_{4.38}In_{1,62}$, характерні для РЗМ підгрупи ітрію. За високого вмісту нікелю в системі Sm-Ni-Sn встановлено співіснування сполук $SmNi_5Sn$ (стр. тип $CeCu_{4,38}In_{1,62}$) та $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$ зі структурою типу $CeNi_5Sn$.

При переході до купруму і арґентуму число сполук зменшується до двох в системі Sm-Ag-Sn, що добре узгоджується з особливостями електронної будови атомів перехідних металів. Подібність взаємодії компонентів в системах Sm-Cu-Sn і Sm-Ag-Sn проявляється в утворенні сполук структурних типів LiGaGe і $Gd_3Cu_4Ge_4$.

[1] J. Stepien-Damm, E. Galdeska, O.I. Bodak, B.D. Belan, J. Alloys Compd. 298 (2000) 26-29.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Tb-Cu-Sn ПРИ 670 К

Марина Рудченко[1], Любов Ромака[1], Віталій Ромака[2], Марія Коник[1], Юрій Стадник[1]

[1]Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]Кафедра прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів,
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
maryna.rudchenko@gmail.com

Взаємодію компонентів у потрійній системі Tb–Cu–Sn в повному концентраційному інтервалі досліджено за температури 670 К з використанням методів рентгенофазового, мікроструктурного та рентгеноспектрального аналізів. Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів з наступним гомогенізуючим відпалюванням при 670 К протягом 720 год. Хімічний і фазовий склад сплавів контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючий електронний мікроскоп РЕММА 102-02).

За результатами виконаного дослідження система Tb–Cu–Sn за температури 670 К характеризується існуванням п'яти тернарних сполук: TbCuSn (структурний тип LiGaGe, просторова група $P6_3mc$), $Tb_3Cu_4Sn_4$ (структурний тип $Gd_3Cu_4Ge_4$, просторова група $Immm$), $TbCu_5Sn$ (структурний тип $CeCu_5Au$, просторова група $Pnma$), $Tb_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{1,8}$ (структурний тип $Dy_{1,9}Cu_{9,2}Sn_{1,8}$, просторова група $P6_3/mmc$), $Tb_2Cu_{3,5}Sn_{5,5}$ (структурний тип $Sm_2Cu_4Sn_5$, просторова група $I4mm$). Розчинність Sn в бінарній сполуці $TbCu_5$ (стр. тип $AuBe_5$) сягає до 5 ат. %, на основі бінарної сполуки $TbSn_2$ (стр. тип $ZrSi_2$) встановлено утворення твердого розчину включення до вмісту 4 ат. % Cu, що відповідає формулі $TbCu_xSn_2$.

Розрахунок кристалічної структури тернарної сполуки $TbCu_5Sn$ методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, Cu $K_{\alpha 1}$ випромінювання) вказав на її належність до структурного типу $CeCu_5Au$ (впорядкований варіант структурного типу $CeCu_6$, просторова група $Pnma$, a=0,82205(1), b=0,49789(3), c=1,05766(6) нм).

ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО ТИПУ $Y_3NiAl_3Ge_2$ У П'ЯТИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ Y–*R′*–Ni–Al–Ge

Наталія Семусьо, Світлана Пукас,
Ярослав Токайчук, Роман Гладишевський

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

Тетрарний структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ (символ Пірсона *hP*9, просторова група *P*-62*m*, *Z* = 1 [1]) характеризується впорядкованим розташуванням атомів і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок, тому у випадку п'ятикомпонентних систем принаймні атоми двох елементів повинні перебувати у статистиці. Заміна *f*-елемента може спричинити зміну властивостей сполуки. Ми синтезували сплави систем *R*–*R′*–Ni–Al–Ge при одночасній присутності двох *f*-елементів у співвідношенні 1:1.

Виготовлено сплави складу $Y_{0,17}R'_{0,17}Ni_{0,11}Al_{0,33}Ge_{0,22}$, де *R′* = Sm, Ho, Er та гомогенізовано їх при 600°C впродовж 1800 год. Для зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних. Уточнення кристалічної структури проведено методом Рітвельда. Сплави виявилися однофазними та містять сполуки $Y_{1,5}R'_{1,5}NiAl_3Ge_2$; встановлено утворення трьох п'ятикомпонентних фаз зі структурою типу $Y_3NiAl_3Ge_2$. Параметри елементарних комірок цих фаз добре корелюють з параметрами елементарних комірок відповідних чотирикомпонентних сполук (табл.), що свідчить про утворення неперервних рядів твердих розчинів.

Сполука	*a*, Å	*c*, Å
$Y_3NiAl_3Ge_2$ [1]	6,9363	4,1650
$Y_{1,5}Sm_{1,5}NiAl_3Ge_2$ $Sm_3NiAl_3Ge_2$ [2]	6,9828(6) 7,0299	4,1975(4) 4,2366
$Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$ $Ho_3NiAl_3Ge_2$ [2]	6,91184(6) 6,8924	4,15786(4) 4,1445
$Y_{1,5}Er_{1,5}NiAl_3Ge_2$ $Er_3NiAl_3Ge_2$ [2]	6,8983(3) 6,8670	4,1459(3) 4,1311

У структурі атоми малого розміру утворюють тривимірний каркас, в пустотах якого розміщені атоми великого розміру – атоми рідкісноземельних елементів.

[1] J.T. Zhao, E. Parthé, *Acta Crystallogr. C* 46 (1990) 2273-2276.
[2] Н. Семусьо, Ю. Луцишин, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладишевський, *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 57 (2016) 89-96.

π-КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(I) ІЗ 3-ФЕНІЛ-5-ТІОАЛІЛ-4*Н*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-4-АМІНОМ

Артем Янчак, Юрій Сливка, Мар'ян Миськів

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
artemyanchak27@gmail.com

Ліганди із ядром 1,2,4-триазолу частково досліджувались в аспекті кристалічної інженерії π-комплексів елементів 1B підгрупи [1]. Дана робота присвячена дослідженню комплексоутворення в кристалічному стані Cu(I) із 3-феніл-5-тіоаліл-4*H*-1,2,4-триазол-4-аміном (**amtapht**). Було одержано монокристали перших двох комплексів, проведено їх рентгеноструктурне дослідження (Табл.1) та DFT розрахунки енергії взаємодії між структурними фрагментами.

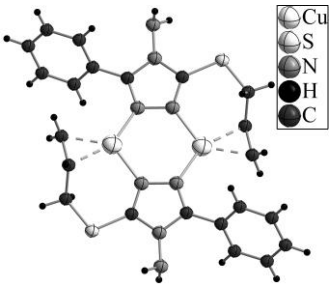


Рис. 1. Координація Cu(I) в **1**.

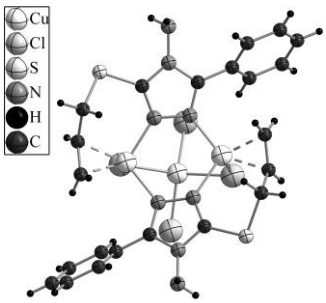


Рис. 2. Координація Cu(I) і Cu(II) в **2**.

Комплекс **1** складу $[Cu_2(\mathbf{amtapht})_2](C_6H_5SO_3)_2$ добуто методом зміннострумного електрохімічного синтезу із розчину купрум(II) бензенсульфонату та ліганду в *н*-пропанол/ацетонітрилі. Структура сполуки містить один кристалографічно незалежний атом Cu(I), координаційне оточення якого нагадує таке у комплексах, утворених деякими схожими лігандами: наявний майже плаский цикл $\{Cu_2N_4\}$, утворений двома атомами металу та двома молекулами **amtapht** (Рис. 1).

Сполуку **2** складу $[Cu_2(\mathbf{amtapht})_2(CuCl_4)]$ отримано повільним випарюванням розчину ліганду і $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ в ацетонітрилі. При цьому **amtapht** виступав у якості відновника. В структурі гетеровалентного комплексу **2** присутні два незалежні атоми металу: Cu(I) і Cu(II). π-Координовані атоми Cu(I) формують цикл $\{Cu_2N_4\}$, одночасно зв'язуючись з містковим аніоном, утвореним купрумом(II) – $[Cu^{II}Cl_4]^{2-}$ (Рис. 2).

Табл.1. Деякі кристалографічні дані отриманих π-комплексів

	Склад комплексу	Пр. гр.	V, Å^3	Z	Координація
1	$[Cu_2(\mathbf{amtapht})_2](C_6H_5SO_3)_2$	$P2_1/n$	1765,5(2)	2	π, σ
2	$[Cu_2(\mathbf{amtapht})_2(Cu^{II}Cl_4)]$	$C2/c$	3005,21(15)	4	π, σ

[1] O.R. Hordiichuk, V.V. Kinzhybalo, E.A. Goreshnik, Y.I. Slyvka, M.S. Krawczyk, M.G. Mys'kiv // J. Organomet. Chem. – 2017. – Vol. 838. – P. 1–8.

СИСТЕМИ $LaNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ge)

Заремба Н., Щепілов Ю., Ничипорук Г., Муць І., Павлюк В., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
nazar.zaremba@gmail.com

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у системах $LaNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ge) у повному концентраційному інтервалі при 870 K. Зразки для дослідження синтезовано методом електродугової плавки компактних металів в атмосфері аргону з подальшим гомогенізаційним відпалом впродовж одного місяця. Фазові та структурні дослідження проводено рентгенівським методом порошку (дифрактометри ДРОН 2.0М, FeKα–випромінювання, PANalytical X'Pert Pro та Stoe Stadi P, Cu$K\alpha_1$–випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп РЕММА-102-02).

За температури дослідження у системі $LaNiIn_{1-x}Al_x$ встановлено утворення двох обмежених твердих розчинів заміщення на основі вихідних сполук: $LaNiIn_{1,0-0,8}Al_{0-0,2}$ (СТ ZrNiAl; ПГ P-62m; a = 0,7613–0,7556(1); c = 0,4035–0,4054(1) нм) та $LaNiAl_{1,0-0,6}In_{0-0,4}$ (СТ LaNiAl; ПГ $Pnma$; a = 0,7199–0,7254(2); b = 0,4203–0,4214(1); c = 1,6085–1,6186(4) нм). Зразки системи є мультифазними, в рівновазі з вихідними фазами у всій обраній концентрацій існує фаза з структурою типу $Nd_{11}Pd_4In_9$, а в окремих зразках з високим вмістом алюмінію – $La(Ni,Al)_5$ із структурою типу $CaCu_5$.

У системі $LaNiIn_{1-x}Ge_x$ при 870 K встановлено незначну розчинність германію в сполуці LaNiIn з утворенням твердого розчину складу $LaNiIn_{1,0-0,8}Ge_{0-0,2}$ (СТ ZrNiAl, ПГ P-62m, a = 0,42075(2)–0,75828(7), c = 0,4035-0,40662(4) нм). Незначна кількість індію (до 6 ат. %) розчиняється у сполуці LaNiGe (СТ LaPtSi, ПГ $I4_1md$), існування якої встановлено вперше. Твердий розчин заміщення існує при складі $LaNiGe_{1,0-0,8}In_{0-0,2}$ (a = 0,42075(2)–0,42079(3), c = 1,43693(7)–1,43720(6) нм). Кристалічна структура сполуки LaNiGe досліджена методом порошку (PANalytical X'Pert Pro, Cu$K\alpha$–випромінювання) і уточнена в рамках моделі структурного типу LaPtSi [1] (ПГ $I4_1md$, a = 0,42075(2), c = 1,43693(7) нм, Rwp = 0,0456).

Взаємодія компонентів у вивчених системах по характеру суттєво відрізняється від раніше досліджених систем $CeNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ge) [2], в першу чергу на це впливають структурні характеристики вихідних сполук, хоча зміна параметрів елементарної комірки в межах твердих розчинів із структурою типу ZrNiAl є подібною і добре корелює з розмірами атомів p-елементів.

[1] K. Klepp, E. Parthé, RPtSi Phases (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) with an Ordered $ThSi_2$ Derivative Structure // *Acta Cryst. B*. (1982) B38, 1105-1108.

[2] Н. Заремба, Ю. Щепілов, Г. Ничипорук та ін. Системи $CeNiIn_{1-x}M_x$ (M = Al, Ge) // Зб. наук. праць. 20 Укр. конф. неорг. хім. 2018, м. Дніпро, – С. 113.

СИСТЕМА La-Cr-Al

Іванна Арсенюк, Богдан Стельмахович

Хімічний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bstelmakhovych@gmail.com

Методами рентгенівської дифракції досліджено діаграму фазових рівноваг системи La–Cr–Al і побудовано її ізотермічний переріз при 600°C.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавлянням компактних металів чистотою: La – 99,7, Cr – 99,95 та Al – 99,99 мас. % основного компонента. Гомогенізувальний відпал одержаних сплавів здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C протягом 500 год. Дослідження проводили за рентгенограмами порошку отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-3М (Cu *K*α випромінювання). Рентгенофазовий аналіз та розрахунки кристалічних структур здійснювали з використанням комплексу програм структурного аналізу WinCSD [1].

Нами підтверджено існування тернарних сполук $LaCr_4Al_8$ (СТ $ThMn_{12}$, ПГ *I*4/*mmm*) [2], $LaCr_2Al_{20}$ (СТ $CeCr_2Al_{20}$, ПГ *Fd*-3*m*) [3] та $La_2Cr_6Al_{11}$ (СТ Th_2Zn_{17}, ПГ *R*-3*m*) [4]. Проведено повторне дослідження їх кристалічних структур методом повнопрофільного аналізу. Встановлено, що атоми хрому та алюмінію можуть частково статистично заповнювати кристалографічні позиції, проте тернарні алюміниди помітних областей гомогенності не утворюють. Бінарні сполуки системи La–Al не розчиняють помітних кількостей хрому і не утворюють твердих розчинів заміщення.

В області концентрацій з великим вмістом лантану нові тернарні сполуки не виявлено, а натомість встановлені рівноваги між бінарними фазами LaAl (СТ $MgCu_2$) та LaAl (СТ CeAl) та розчиному алюмінію у хромі.

Побудовано діаграму фазових рівноваг системи La–Cr–Al при 600 °C в області концентрацій до 70 ат. % лантану.

[1] *Akselrud L., Grin. Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
[2] *Buschow K.H.J., Van Vucht J.H.N., Van Den Hoogenhof W.W.* J. Less-Common Met. (1976) 50, 145-150
[3] *Thiede V.M.T. Jeitschko W. Niemann S. Ebel T.* J. Alloys Compd. (1998) 267, 23-31
[4] *Емес-Мисенко О.Й.* Вісник Львів. держ. у-ту. (1971), Сер. Хім. Вип. 12. С. 12-14.

АДСОРБЦІЯ ПАРІВ ВОДИ ВИХІДНИМИ І МОДИФІКОВАНИМИ КУПРУМ(II) ХЛОРИДОМ СИНТЕТИЧНИМИ ЦЕОЛІТАМИ

Ракитська Тетяна, Раскола Людмила, Кіосе Тетяна, Байсак Анастасія

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна,
tlr@ onu.edu. ua

В роботі використані синтетичні цеоліти типу А (КА і NaA) та Х (NaX), а також їх форми, модифіковані купруму(II) хлоридом, які виявляють каталітичні властивості в реакції окиснення SO_2 киснем повітря.

Для цілеспрямованого вибору носія, оптимізації способу отримання та застосування каталізаторів для очищення повітря від газоподібних токсикантів важливими є дані про адсорбцію-десорбцію парів води зразками синтетичних цеолітів. З використанням відомої гравіметричної методики була досліджена адсорбція-десорбція парів води зразками синтетичних цеолітів, як вихідних, так і модифікованих солями купруму(II). Усі ізотерми згідно із класифікацією БЕТ належать до ізотерм I типу і мають упорядковану систему внутрішніх пор. Для всіх цеолітів характерний крутий підйом ізотерм в області малих P/P_s, що може вказувати на неоднорідну пористість цеолітів з перевагою перехідних пор. Усі ділянки ізотерм адсорбції до $P/P_s \approx 0{,}35$ описувалися рівнянням БЕТ у лінійній формі. Як видно з таблиці, для синтетичних цеолітів величина ємності моношару (a_m,) збільшується в ряді: NaA < КА < NaX, а параметр С (Q_1) змінюється у зворотній послідовності, що може свідчити про ослаблення енергії взаємодії молекул води з поверхнею адсорбенту. У разі нанесення на цеоліти купрум(II) хлориду питома поверхня, величина ємності моно шару та С (Q_1) помітно зменшуються для зразка $CuCl_2$/NaX.

Таблиця

Структурно-адсорбційні параметри вихідних і модифікованих купрум(II) хлоридом синтетичних цеолітів

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞, ммоль/г	Q_1, кДж/моль	$S_{пит}$, $м^2$/г
	a_m, ммоль/г	С			
КА	1,70	105,0	3,58	11,463	111
NaA	1,62	101,2	3,22	11,383	107
NaX	3,47	144,3	6,40	12,248	225
$CuCl_2$/КА	1,58	117,2	6,85	11,741	117
$CuCl_2$/NaA	1,50	114,8	5,80	11,693	111
$CuCl_2$/NaX	2,85	194,7	6,11	12,976	203

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ НА ПЕРЕТИНАХ $SrFeO_3$-*R*FeO_3, де *R* – РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИЙ МЕТАЛ

Вікторія Грицан, Оксана Заремба, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
oksanazaremba@gmail.com

Сполуки *AB*O_3 належать до родини перовскітів, що становлять важливий клас функціональних матеріалів. Багато з них уже застосовують як каталізатори, електроди, сенсори тощо. Однак, ретельне дослідження таких, на перший погляд, простих сполук залишається актуальним, зважаючи на величезну толерантність структурного типу $CaTiO_3$ та його похідних, а також широкий спектр притаманних для них фізичних властивостей. Метою цієї роботи було вивчення взаємодії компонентів на перетинах $SrFeO_3$-*R*FeO_3, де *R* – рідкісноземельний метал (РЗМ), з метою пошуку чотирикомпонентних перовскітних фаз.

Керамічні зразки складу $Sr_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, де *R* = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb або Lu, виготовляли методом твердофазної реакції. Синтез проводили у дві стадії (кожна тривалістю 24 год) при температурі 1000°C. Вихідними компонентами були дрібнодисперсні порошки $SrCO_3$, оксидів РЗМ та Fe_2O_3 високої чистоти. Основними методами дослідження були рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи на основі дифракційних даних.

Згідно з літературними даними [1] у системах Sr-*R*-Fe-O, де *R* = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd та Dy, відомо про існування перовскітів (Sr,*R*)FeO_3, які різняться кристалічними структурами і співвідношенням Sr/*R*, тоді як для систем із іншими РЗМ відомості про утворення фаз зі стехіометрією 1:1:3 відсутні.

За результатами вивчення зразків складу $Sr_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ встановлено, що вони містять фази $Sr_{1-x}R_xFeO_3$ (структурний тип $CaTiO_3$, символ Пірсона *cP*5, просторова група *Pm*-3*m*) та $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($GdFeO_3$, *oP*20, *Pnma*), а також незначну кількість R_2O_3. Твердий розчин заміщення у випадку кубічного перовскіту простягається до x~0,20, для ромбічного перовскіту до x~0,10. Параметр елементарної комірки фаз $Sr_{1-x}R_xFeO_3$ практично не змінюється, тоді як об'єм елементарної комірки фаз $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ закономірно зменшується зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу.

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2017/18*, ASM International, Materials Park, OH, 2017.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE NOVEL COMPOUND Sc_5CuIn_3

N.L. Gulay[1], Yu.B. Tyvanchuk[1], M. Daszkiewicz[2], Ya.M. Kalychak[1]

[1]*Department of Analytical Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

[2]*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

natagulay@i.ua

During past decades, scandium attracts attention of researches due to its perspective constructional qualities. It combines such characteristics as lightness, strength, heat endurance, and corrosion resistance. These phenomena cause interest in the crystal structure and properties of Sc intermetallides.

During the investigation of phase interactions in Sc-Cu-In system the new ternary compound Sc_5CuIn_3 has been detected. It was prepared by arc-melting of compact metals under an argon atmosphere and annealed at 870 K for 40 days. The crystal structure has been determined using single-crystal X-ray diffraction data. The experiment was carried out with an Oxford Diffraction X'calibur four-circle diffractometer equipped with a CCD Atlas detector (MoK_α–radiation, λ = 0.71073 Å, graphite-monochromator). The crystal structure has been refined by the full-matrix least-squares method using the program SHELXL-2014 [1].

Sc_5CuIn_3 crystallizes with hexagonal structure of the Hf_5CuSn_3-type (space group $P6_3/mcm$, No. 193, lattice parameters: a = 8.6089(6), c = 6.2029(6) Å, Z = 2, R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0853), atomic coordinates of the atoms are listed in the table. Being closely related to Mn_5Si_3 [2] and Ti_5Ga_4-types [3], Sc_5CuIn_3 prolongs series R_5CuIn_3 where R stands for the metals of IVB subgroup [4-5].

Table. Atomic coordinates and thermal displacement parameters [Å^2] for Sc_5CuIn_3

Atom	Site	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{eq.}$
Sc1	6g	0.2608(5)	0	1/4	0.0445(9)
Sc2	4d	1/3	2/3	0	0.0169(7)
Cu	2b	0	0	0	0.0818(15)
In	6g	0.61321(11)	0	1/4	0.0258(4)

[1]. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A64 (2008) 112-122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

[2]. G. H. Lander, P. J. Brown, Philos. Mag. 16 (1967) 521-542.

[3]. M. Potzschke, K. Schubert, Z. Metallkunde 53 (1967) 474-488.

[4]. L. D. Gulay, V. I. Zaremba, Ya. M. Kalychak, Isv. RAN Inorg. Materials 35 N5 (1999) 572-576. (in Russian)

[5]. V. Dybenskyy, L. Gulay, V. Zaremba, N. Kobluh, 7th Scientific Conf. "Lvivski Himichni Chytannia – 99", Lviv (1999) 26. (in Ukrainian)

АСОЦІАЦІЯ ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЛІТІЙ БІС-(ОКСАЛАТОБОРАТУ) ТА ЛІТІЙ БІС-(ТРИФТОРОМЕТАН-СУЛЬФОНІЛ)ІМІДУ В ДИМЕТОКСИЕТАНІ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278-318 К

Надія Петренко, Вікторія Давидова, Ольга Єрьомка, Валентина Панченко, Олег Калугін

Кафедра неорганічної хімії,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022, м. Харків, Україна
Valentina.Panchenko@karazin.ua

1,2-диметоксиетан завдяки легкості очистки та широкому інтервалу рідкого стану знаходить застосування при розробці хімічних джерел струму. Новими перспективними електролітами для літій-іонних батарей є літій біс-(оксалатоборат) та літій біс-(трифторометан-сульфоніл)імід завдяки високій провідності та хорошій термічній стабільності.

У роботі представлено експериментальні кондуктометричні дані з електричної провідності розчинів літій біс-(оксалатоборату) та літій біс-(трифторометан-сульфоніл)іміду в диметоксиетані при температурах 278-318 К. Математичну обробку експериментальних даних проводили за рівнянням Лі-Уітона [1] з використанням методики описаної раніше [2]. Параметр найбільшого наближення іонів брали за Бартелем [3], радіус молекули розчинника розраховували із молярного об'єму.

Гранична молярна електрична провідність та константи асоціації досліджуваних солей у диметоксиетані збільшуються з ростом температури. Добуток Писаржевського-Вальдена для обох солей не залишається сталим, що свідчить про зміну іон-молекулярної взаємодії з ростом температури. Лінійність політерм логарифму констант асоціації від оберненого добутку діелектричної провідності і температури вказує на переважно електростатичний характер взаємодії іонів у процесі асоціації, у порівнянні з короткодіючими взаємодіями.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lee W.H., Wheaton R.J.* Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. I. Relaxation Terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. –V. 74, No. 4. – P. 743-766.
2. *Панченко В.Г., Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Свид Е.Н.* Влияние температуры на динамику ионной сольватации в ацетоне // Вестник Харьковского ун-та. – 1998. – № 396. – С.158–164.
3. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions // Modern. Aspects. Electrochem. – N.–Y.-L.: Plenum Press. – 1979. – V. 13, Ch. 1. – P. 1-79.

РОЗЧИННІСТЬ НІКЕЛЮ У БІНАРНОМУ ФОСФІДІ Re_6P_{13}

Ольга Жак[1], Володимир Бабіжецький[2],
Галина Закалик[1], Наталія Типусяк[1]

[1]Кафедра аналітичної хімії,
[2]Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
olha.zhak@lnu.edu.ua

Діаграму стану подвійної системи Re-P сьогодні не побудовано, проте відомо про існування у цій системі п'яти фосфідів ренію: Re_2P (структурний тип Co_2Si), Re_3P_4 (структурний тип Cr_3S_4), Re_6P_{13} (або $Re_{12}P_{26}$), Re_2P_5 та ReP_4 (три останні сполуки зі структурою власного типу). Кристалічну структуру усіх сполук вивчено за монокристальними даними, причому фосфід Re_6P_{13} синтезовано спіканням компонентів у кварцовій трубці під вакуумом за температури 900–1100 ºC [1, 2], а монокристали фосфідів Re_2P_5 і ReP_4 вирощено з розплаву олова як розчинника [3, 4].

Під час систематичного дослідження потрійної системи Re-Ni-P нами синтезовано монокристали нового тернарного фосфіду $Re_{0,44–0,51}Ni_{0,56–0,49}P$, кристалічна структура якого належить до типу MnP (просторова група *Pnma*, a = 0,5460(2)–0,5430(1) нм, b = 0,3274(4)–0,3259(2) нм, c = 0,6014(3)–0,5992(2) нм) зі статистичним заповненням однієї позиції 4*c* атомами ренію і нікелю, результатом чого є незначна (~3,5 ат. %) область гомогенності цієї фази. Отриманий результат свідчить про можливе утворення твердих розчинів заміщення й на основі бінарних сполук системи Re-Ni-P.

Нами також досліджено кристалічну структуру бінарного фосфіду Re_6P_{13} (просторова група *R*-3, a = 1,5765(4) нм, c = 0,8278(2) нм, $R1$ = 4,9%) методом монокристала, вирощеного з розплаву олова із зразка вихідного складу $Re_{15}Ni_{25}P_{60}$, та виявлено, що фаза Re_6P_{13} розчиняє до 5 ат. % нікелю. Статистичне заміщення атомів ренію атомами нікелю простежено в одній кристалографічній позиції 18*f*. Утворення твердого розчину на основі фосфіду Re_6P_{13} підтверджено результатами енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу досліджуваного монокристала (мікроскоп TESCAN 5130MM з Oxford Si-детектором). Цікаво зазначити, що за даними наших попередніх досліджень бінарний фосфід Re_3P_4 з моноклінною структурою типу Cr_3S_4 практично не розчиняє нікелю.

1. R.Guerin, M.Potel, M. Sergent, *Mat. Res. Bull*. 1979. Vol. 14. P. 1335–1344.
2. R. Rühl, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1980. Bd. 466. S. 171–178.
3. R. Rühl, W. Jeitschko, *Inorg. Chem*. 1982. Vol. 21. P. 1886–1891.
4. W. Jeitschko, R. Rühl, *Acta Cryst.* 1979. Vol. 35. P. 1335–1344.

МІКРОТВЕРДІСТЬ СПОЛУК СИСТЕМИ Ti−Cu−Al

Настасія Климентій[1], Lubomir Orovčik[2], Світлана Пукас[1], Роман Гладишевський[1]

[1]*Кафедра неорганічної хімії,*
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]*Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Dubravská cesta 9, 84513 Bratislava, Slovak Republic*
nastasia.klymentiy@lnu.edu.ua

Вивчення механічних властивостей інтерметалічних сполук, зокрема мікротвердості, представляє значний інтерес з точки зору пошуку перспективних конструкційних матеріалів. Твердість інтерметалідів зазвичай має значно вищі значення, ніж твердість окремих компонентів. Це пояснюється такими кристалохімічними чинниками, як ускладнення кристалічної структури, зміна міжатомних віддалей.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавляння шихти вихідних компонентів. Для надання сплавам системи Ti−Cu−Al рівноважного стану проводили гомогенізуючий відпал при 1070 K впродовж 720 год. Мікроструктуру сплавів досліджували за допомогою електронного мікроскопу JEOL JSM-7600F, який був оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією. Мікротвердість фаз визначалась на тестері FM-100 вдавлюванням алмазної піраміди ($\alpha = 136°$) у шліфовану та поліровану поверхню сплава (метод Віккерса). Враховуючи діапазон зміни значень мікротвердості фаз у досліджуваних зразках, було вибрано оптимальне навантаження на індентор 10 фунтів (44,5 Н) впродовж 10 с. На кожному шліфі проведено 8-10 вимірювань для отримання усередненого значення мікротвердості. Отримані результати, наведені у табл., вказали на залежність мікротвердості від складу і кристалічної структури сполуки.

Сплав	Фаза	Структурний тип	HV, ГПа
$Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$	$TiCu_{0,48}Al_{2,52}$	$AuCu_3$	0,324(5)
$Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$	$TiCu_{0,076}Al_{2,924}$	$ZrAl_3$	0,517(5)
$Ti_{25}Cu_{50}Al_{25}$	$TiCu_{2,27}Al_{0,73}$	$MnCu_2Al$	0,524(2)
$Ti_{33,3}Cu_{23}Al_{43,7}$	$TiCu_{0,78}Al_{1,22}$	$MgZn_2$	0,894(6)

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЛІТУВАННЯ СПОЛУК СИСТЕМ Ti–{Al, Sb}

Василь Кордан[1], Тетяна Федак[1], Олена Жишкович[1], Іван Тарасюк[1], Оксана Зелінська[1], Володимир Павлюк[1], Роман Серкіз[2]

[1]*Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів*

[2]*Науково-дослідний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, м. Львів*

kordan50@gmail.com

У результаті систематичного дослідження процесів електрохімічного літування сплавів з рідкісноземельними чи перехідними металами та *p*-елементами (Al, Sn, Sb) встановлено, що тип утворених твердих розчинів та механізм реакції залежать від кристалічної структури сполук (особливостей укладки шарів атомів) та типу хімічного зв'язку між атомами (розподілу електронної густини, енергії взаємодії між атомами).

Синтез сплавів двокомпонентних систем Ti–{Al, Sb}, а саме $Ti_{25}Al_{75}$, $Ti_{50}Al_{50}$, $Ti_{75}Al_{25}$, $Ti_{50}Sb_{50}$, $Ti_{66,7}Sb_{33,3}$ проводили методом електродугового сплавляння шихти металів високої чистоти. У випадку синтезу сплавів зі стибієм, його додавали у надлишку (до 10%) через можливі втрати. Гомогенізаційний відпал здійснювали при 400 °C у вакуумованих кварцових ампулах. Електрохімічний синтез літій-вмісних фаз та дослідження електродних характеристик на основі досліджуваних сплавів $TiAl_3$ (СТ власний ПГ *I*4/*mmm*), TiAl (СТ CuAl, *P*4/*mmm*), Ti_3Al (СТ Mg_3Cd, ПГ $P6_3/mmc$), TiSb (СТ NiAs, ПГ $P6_3/mmc$), Ti_2Sb (СТ власний, ПГ *I*4/*mmm*) проводили у 2-електродному прототипі хімічних джерел електричної енергії "Swagelok-cell" за гальваностатичних умов (2-канальний гальваностат MTech G410-2). Вивчення топології поверхні електродних зразків здійснювали за допомогою електронних мікроскопів Tescan VEGA3 LMU та РЕММА-102-02. Контроль складу сплавів проводили за допомогою рентгенівської порошкової дифракції (ДРОН-2.0М) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (РЕММА-102-02). Sb-вмісні зразки характеризувалися більш вираженою аморфізацією поверхні через утворення проміжних фаз Li_xSb_y внаслідок часткового заміщення у вихідних сполуках атомів Sb на атоми Li.

Електрохімічні процеси для Al- та Sb-вмісних інтерметалідів є досить подібними та складаються з двох послідовних стадій: включення атомів Li у структуру сполуки та подальше часткове заміщення атомів *p*-елемента (Al чи Sb) на атоми Li. Електроди на основі цих фаз характеризуються невеликою оборотною кількістю літію: $TiAl_3$ (0,062 Li/ф.о.), TiAl (0,025 Li/ф.о.), Ti_3Al (0,150 Li/ф.о.), TiSb (0,025 Li/ф.о.) та Ti_2Sb (0,022 Li/ф.о.)

Робота виконана у рамках теми 0117U007192.

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕКСАФТОРОСИЛІКАТНОГО КОМПЛЕКСУ $[(C_6H_4N_3(C_3H_5))_3Ag_2]SiF_6$

М. Лук'янов, О. Павлюк

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
pavalex@gmail.com

Безпосередньою взаємодією 1-алілбензтриазолу, Ag_2CO_3 та H_2SiF_6 в середовищі метанолу синтезовано безбарвні кристали комплексу $[(C_6H_4N_3(C_3H_5))_3Ag_2]SiF_6$ (**I**). Для добутої сполуки встановлено кристалічну структуру методом монокристалу (Mo Kα, графітовий монохроматор, дифрактометр Rigaku AFC7, Mercury CCD детектор, температура зйомки 90 K).

Важливою особливістю сполуки **I** є доволі великий ступінь розвпорядкування топологічних одиниць, з яких складається структура.

До плаского тригонального оточення обох кристалографічно відмінних іонів Арґентуму у елементарній комірці кристалічної гратки дослідженої сполуки входять три атоми Нітрогену (Ag(1)–N – 2,214(7) – 2,24(2) Å, Ag(2)–N – 2,17(2) – 2,22(1) Å) триазольних ядер трьох незалежних молекул ліганду. Молекули 1-алілбензтриазолу, в свою чергу, розвпорядковані між двома позиціями із заселеністю 0,194/0,806 та 0,233/0,767 для поліедрів атомів Ag(1) та Ag(2), відповідно. Окремі топологічні блоки $\{[C_6H_4N_3(C_3H_5))_3Ag]\}^+$ укладаються у димерні утворення $\{[(C_6H_4N_3(C_3H_5))_3Ag]\}^{2+}{}_2$ завдяки контактам Ag…Ag (Ag(1)…Ag(1) –3,10(1), Ag(2)…Ag(2) – 3,08(1) Å, що суттєво менше подвоєного значення радіуса Ван дер Ваальса для Арґентуму – 1,72 Å [1]). Димерні утворення$\{[(L)_3Ag]\}^{2+}{}_2$, в свою чергу, укладаються в шари, розташовані вздовж напрямку *c* елементарної комірки, та зміщені один відносно одного, так що лише кожен четвертий шар повторює вихідну орієнтацію.

В порожнинах між комплексними катіонами розташовано гексафторосилікатні аніони, що за відсутності сильних водневих зв'язків C–H…F (відстань C–F в структурі більша за 2,5 Å, що не достатньо для помітного впливу таких взаємодій) обертаються навколо власної осі та розвпорядковуться між кількома позиціями

1. *Bondi A.* Van der Waals volumes and radii / J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, N. 3. – P. 441–451.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ МАЛЕАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ БЕНЗОЙНОЇ ТА ФЕНІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТ

Тарас Мандзій, Тетяна Кокшарова, Сергій Стріляєв, Анастасія Балашева

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
mandziitaras@gmail.com

Обмінними реакціями нітратів кобальту(II), нікелю(II) та цинку(II) з малеатом натрію у водному розчині було синтезовано малеати відповідних металів. Сухі малеати додавали до водних розчинів бензгідразиду або до метанольних розчинів фенілацетгідразиду у співвідношенні М : гідразид 1 : 3. Після самовільного видалення частини розчинника випадали осади, які відділяли, промивали водою та сушили в ексикаторі над $CaCl_2$.

Хімічний аналіз показав, що у всіх випадках реалізуються координаційні сполуки із співвідношенням М : гідразид 1 : 3. Встановлено, що усі синтезовані координаційні сполуки складаються з комплексних катіонів $[ML_3]^{2+}$ (M = Co, Ni, Zn, L = бензгідразид; M = Co, Ni, L = фенілацетгідразид), зовнішньосферних малеат-аніонів $(OOCCH{=}CHCOO)^{2-}$ та кристалізаційних молекул води.

Надзвичайно велику роль у структурах як лігандів, так само й комплексів відіграють водневі зв'язки. Це суттєво впливає на зсуви смуг в ІЧ спектрах, що відбуваються внаслідок комплексоутворення. Смуги валентних коливань групи C=O гідразидів зміщуються неоднаково. У спектрах комплексів з бензгідразидом вони зсуваються у бік нижчих частот, проте дуже незначно, тоді як у спектрах комплексів із фенілацетгідразидом їхня частота взагалі збільшується. Тому слід порівнювати частоти коливань групи C=O для таких станів вихідних лігандів, де відсутні водневі зв'язки. Відповідно до літературних даних, за таких умов ν(C=O) становить 1710-1695 $см^{-1}$, а в умовах нашого експерименту – 1662 $см^{-1}$ для бензгідразиду та 1644 $см^{-1}$ для фенілацетгідразиду. Порівняння величини ν(C=O) для вихідних бензгідразиду та фенілацетгідразиду за відсутності водневих зв'язків і для синтезованих комплексів показує, що ця частота знижується досить суттєво у всіх випадках, що відповідає утворенню зв'язку метал - кисень. Таким чином, можна вважати міцність зв'язків металів з киснем внаслідок комплексоутворення порівнянною із міцністю водневих зв'язків у вихідних гідразидах.

Спектри дифузного відбиття комплексів кобальту(II) та нікелю(II) узгоджуються з октаедричною будовою координаційних вузлів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СПОЛУКИ LiB_{25}

Вікторія Мілашюс, Василь Кордан, Іван Тарасюк, Григорій Дмитрів, Володимир Павлюк

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів
milashys@gmail.com

Електрохімічне літування сполук на основі *p*-елементів характеризується утворенням різного складу та типу твердих розчинів (включення, заміщення). Визначальним є кристалічна структура інтерметаліду, що виконує роль матриці для включення та його склад (*p*-елементи із великим значенням електронегативності можуть легко утворювати проміжні фази із літієм).

Електрохімічний синтез літій-вмісних фаз на основі аморфного бору проводили у 2-електродному прототипі хімічних джерел електричної енергії типу "Swagelok-cell". Як катод використали $LiCoO_2$, як анод порошок бору. Катодний і анодний простір були розділені сепаратором з пресованої целюлози, змоченого електролітом. Електролітом слугував 1 М розчин $Li[PF_6]$ у суміші розчинників етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Гальваностатичні умови (заряд та розряд при 0,2 мА/см^2) електрохімічного синтезу забезпечував 2-канальний гальваностат MTech G410-2. Оборотна кількість літію становить –0,012 Li/ф.о. Згідно рентгенофазового аналізу дифрактограми бору до літування основною фазою була його тетрагональна модифікація (a = 10,143(2) Å, c = 14,99(7) Å, V = 1502,1(6) Å^3, пр. група $P4_1$) з домішками ромбоедричної фази (пр. група $R\bar{3}m$). Після літування параметри основної фази змінилися: a = 10,172(2) Å, c = 14,66(7) Å, V = 1517,6(6) Å^3 ($\Delta V/V$ = 1,03%), внаслідок включення літію в октаедричні пустоти 8*b* з утворенням надструктури складу LiB_{25} (пр. група $P4_12_12$). Модель структури бінарної фази представлена на рисунку. На дифрактограмі зразка після літування присутні піки невідомої фази, імовірно, утвореною внаслідок розкладу електроліту з літієм та бором.

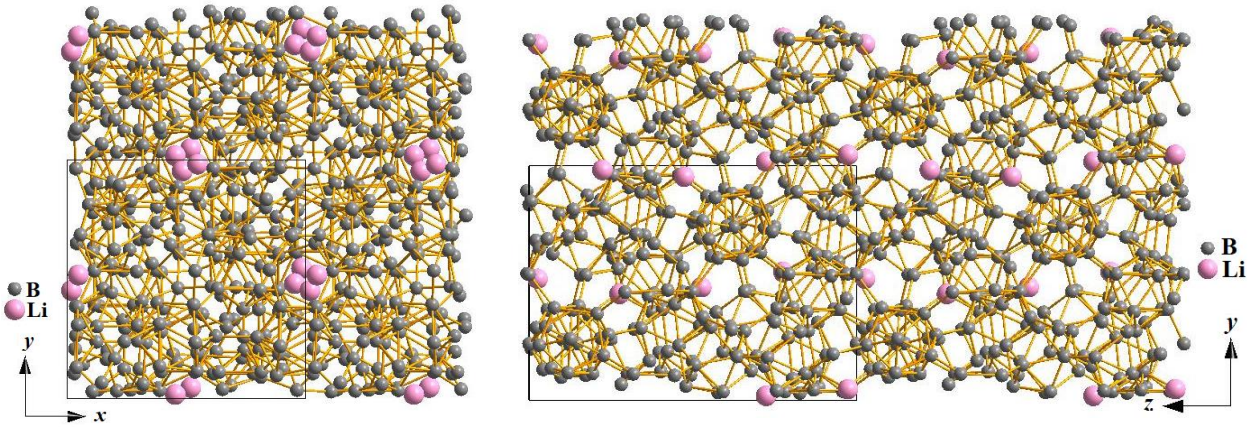


Рис. Проекція кристалічної структури сполуки LiB_{25} на площину *xy* та *yz*

Робота виконана у рамках держбюджетної теми 0117U007192.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КЛИНОПТИЛОЛІТУ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

Мільович С.С., Гомонай В.І., Барчій І.Є., Стерчо І.П, *Павлюк В.В.

Ужгородський національний університет, Україна
**Львівський національний університет імені Івана Франка*
stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Іонообмінники широко застосовують у процесах очистки вод, каталітичних процесах, сільському господарстві тощо. Серед великої кількості іонообмінників, чільне місце посідають іонообмінники неорганічної природи, у зв'язку з їх невисокою вартістю, хорошими адсорбційними та іонообмінними властивостями, можливістю модифікації. Найпоширенішим представником цеолітів є клиноптилоліт, який має структурний тип HEU. Найбільше родовище клиноптилоліту в Україні розміщене у с. Сокирниця Закарпатської області.

Дослідження структури клиноптилоліту Сокирницького родовища методом SIMS вказують на наступний кристалохімічний склад: $1.4(Na,K)_2O\times(Ca,Mg)O\times3Al_2O_3\times28SiO_3\times22H_2O$ (домішки Fe складають ≈ 0.1÷1.5 ваг.%). Вивчення структури клиноптилоліту показало, що він кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр. *C*2/*m (12)*, параметри гратки a = 17,595, b = 17,593, c = 7,415 Å, β = 117,01°.

Аналіз міжатомних відстаней в індивідуальних оксидах та клиноптилоліті показав, що при переході від індивідуальних оксидів Na, K, Ca до клиноптилоліту міжатомні відстані M–O зростають, що вказує на посилення іонності хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається при переході від оксидів Al та Si до клиноптилоліту – міжатомні відстані зменшуються, що вказує на посилення ковалентної складової відповідних зв'язків. Також спостерігається вирівнювання довжин хімічних зв'язків Al–O, Si–O у $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$, які формують аніонну підгратку клиноптилоліту шляхом з'єднання через вершини тетраедрів $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$ (*Рис. 1*).

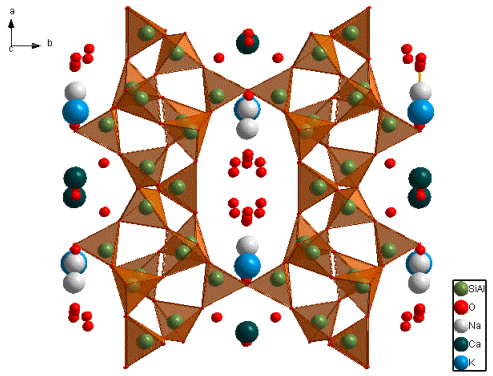


Рис. 1. Будова клиноптилоліту

Зміна міжатомних відстаней M–O, координаційного оточення атомів металів засвідчує факт утворення клиноптилоліту як індивідуальної сполуки, в якій атоми Al та Si виступають в якості центрального атому аніонних груп $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$, атоми Na, K, Ca формують катіонну групу, розташовуючись у порожнинах каркасу аніонних груп.

Фактично клиноптилоліт можна розглядати як катіоніт, в якому іони Na^+, K^+, Ca^{2+} здатні заміщуватись іонами важких металів.

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРАХУНКОВИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ОЦІНКИ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГІДРУВАННЯ Mg-ВМІСНИХ СПОЛУК

Ігор Ощаповський[1,2], Ігор Завалій[2], Володимир Павлюк[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
romaniuk@ua.fm
[2]Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна

Сплави на основі магнію викликають значний інтерес у якості воденьсорбційних матеріалів завдяки їхній високій питомій ємності. Для них характерне утворення, як комплексних гідридів, так і металічних гідридів втілення. Комплексні гідриди мають високу питому воденьсорбційну ємність, а також високі значення ентальпій гідрування. Це є недоліком для їх практичного застосування, оскільки дегідрування відбувається за високих температур. Гідриди втілення мають суттєво менші ентальпії гідрування, але і менші питомі ємності. Гідрування сполуки Mg_2Ni призводить до утворення комплексного гідриду Mg_2NiH_4. Часткова заміна Mg на інший метал призводить до утворення інтерметалідів Mg_3MNi_2 (M=Al, Ti, Mn). Їх гідриди $Mg_3MNi_2H_x$ характеризуються полегшеною десорбцію водню і суттєво меншою воденьсорбційною ємністю. В даній роботі зроблено спробу використання розрахункових методів для оцінки особливостей гідрування Mg-вмісних сполук шляхом оцінки заповнення пустот у структурі і для пошуку факторів, які відповідають за утворення комплексних (Mg_2NiH_4) чи металічних ($Mg_2NiH_{0.3}$, $Mg_3MNi_2H_x$) гідридів.

На основі літературних та власних структурних даних проведено розрахунки вільних енергій низки моделей гідридів сполук Mg_2Ni і Mg_3AlNi_2 методом DFT за допомогою програми JDFTx 1.4.1 із використанням псевдопотенціалів SG15, обмінно-кореляційного функціоналу SCAN, базисних функцій у вигляді плоских хвиль з обмеженням 40 Хартрі (1088 еВ). Проведено мінімізацію енергії до 10^{-8} Хартрі ($2.7*10^{-7}$ еВ) і оптимізацію структури моделей Mg_2NiH_x (x=0.167, 0.333, 0.5) із заповненням октаедричних, тетраедричних і тригональних пустот до 10^{-7} Хартрі із використанням сітки 4x4x2 к-точок і фінальний розрахунок вільних енергій для температури 300К. Проаналізовано енергетичну вигідність заповнення різних типів пустот для моделей з вмістом водню 1, 2 та 3 ат. H/ел.комірку.

Автори вдячні Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України за надану можливість проведення розрахунків на своєму кластері.

ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ $Cs_3Sb_2Br_9$ ТА $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0,95}(DyBr_3)_{0,05}$

Стерчо І.П., Погодін А.І., Барчій І.Є., Кохан О.П., Федорчук А.О., Філеп М.Й., Молнар О.Б.

Ужгородський національний університет, Україна
Львівський національний університет
ветеринарної медицини і біотехнології, Україна
ivanna.stercho@uzhnu.edu.ua

Бурхливий розвиток сонячної енергетики стимулює пошук нових перспективний оптичних матеріалів. Значна увага приділяється галогенідним сполукам типу $A_3B_2C_9$ із структурою перовскіту.

Для вивчення оптичних властивостей сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ та твердого розчину (ТР) складу $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0,95}(DyBr_3)_{0,05}$ було розроблену модифіковану методику прямого двохтемпературного синтезу у спеціальних двохсекційних ампулах з використанням стехіометричних кількостей елементарних стибію, брому, диспрозію, додатково очищеного вакуумною переплавкою бінарного цезій броміду. Швидкість нагрівання 40-60 К/год, витримка при максимальній температурі 948 К протягом 72 годин, швидкість охолодження до температури відпалу 600К складала 20-30 К/год (відпал 72 години).

Вирощування монокристалів $Cs_3Sb_2Br_9$ та твердого розчину здійснювали методом Бріджмена шляхом спрямованої кристалізації з розплаву. Одержано монокристали світло-жовтого кольору діаметром 10 мм, довжиною 50 мм.

Кристалічну структуру сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ та ТР уточняли методом Рітвельда. Кристалохімічні параметри: $Cs_3Sb_2Br_9$ – P-3m1, a=7,9061(5), c=9,7174(6) Å, $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0,95}(DyBr_3)_{0,05}$ – P-3m1, a=7,9151(6), c=9,7215(7)Å.

З позицій кристалохімічних формульних складів вивчено механізм утворення граничних твердих розчинів на основі сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$. Стехіометричний склад сполуки $Cs_3Sb_2Br_9$ описується кристалохімічною формулою $Cs_{300}Sb_{200}Br_{900}$, де на 500 атомів катіонної підгратки (300 ат Cs + 200 ат Sb) припадають 900 ат Br (формують аніонну групу $[SbBr_6]^{3-}$). У катіонній підгратці ТР $(Cs_3Sb_2Br_9)_{0,95}(DyBr_3)_{0,05}$ (кристалохімічний склад $Cs_{294}Sb_{197}Dy_5Br_{900}$) утворюються вакансії (4) за рахунок ізо- (3Dy→3Sb) та гетеровалентного (2Dy→6Cs) заміщення. Це вказує на формування твердого розчину за механізмом заміщення та віднімання (катіонна підгратка), заміщення (аніонна підгратка).

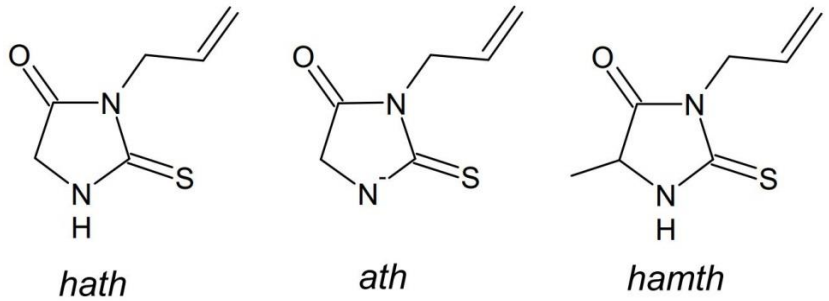
Вивчення спектрів дифузійного відбиття показало, що сполука $Cs_3Sb_2Br_9$ та ТР відносяться до прямозонних напівпровідників з шириною забороненої зони 2,55 та 2,59 еВ відповідно. Дослідження спектрів флуоресценції $Cs_3Sb_2Br_9$ показали, що для видимої області спектру смуги поглинання відповідають 453, 469, 484, 495 та 524 нм, область реадсорбції припадає на діапазон спектру 525-634 нм, смуги випромінювання (завдяки Стоксовому зсуву) відповідають 632, 690, 775, 734 та 763 нм.

КРИСТАЛІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ КОМПЛЕКСІВ АРИЛСУЛЬФОНАТІВ Cu(I) ТА Ag(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 2-ТІОГІДАНТОЇНУ

Андрій Федорчук, Юрій Сливка, Мар'ян Миськів

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
andrii.fedorchuk@ukr.net

В даній роботі було синтезовано 6 нових комплексних сполук Cu(I) і Ag(I) арилсульфонатів з алільними похідними 2-тіогідантоїну та обговорено їхню будову (Мал. 1, Табл. 1). У випадку комплексів *hath* з Cu(I) (**1**, **2**) π-комплексоутворення веде до формування димерних фрагментів $[Cu(hath)_2]_2^{2+}$. У досліджуваних сполуках з Ag(I) воно відсутнє – ліганд *hath* чи *hamth* вступає лише у σ-зв'язування через атом S тіогрупи або для депротонованої форми *ath* – ще й атомом N ядра. Для комплексів **3**, **4** та **5** спостерігається утворення ланцюгових структур з двома чи трьома кристалографічно незалежними атомами Ag(I) з різним координаційним оточенням [1, 2] в той час як у **6** – виникає димерний фрагмент [3].



Мал. 1. Будова органічних лігандів.

Таблиця 1. Вибрані характеристики комплексних сполук

№	Склад	Просторова група	*V*, Å^3	*Z*
1	$[Cu(hath)_2]_2(C_6H_5SO_3)_2$	*P-1*	1101.71(12)	1
2	$[Cu(hath)_2]_2(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2\cdot 2H_2O$	*P-1*	1238.64(9)	1
3	$[Ag_2(hath)_4(C_6H_5SO_3)_2]\cdot 0.5C_3H_5OH$	*P-1*	2348.9(13)	2
4	$[Ag_2(hath)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2]$	*P-1*	2362(3)	2
5	$[Ag_2(hath)(ath)(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)]$	*P-1*	1187.2 (7)	2
6	$[Ag_2(hamth)_4(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3)_2]$	*P-1*	1260.3(8)	1

[1] *A.A. Fedorchuk, Yu.I. Slyvka, V. Kinzhybalo, T. Lis, M.G. Mys'kiv // Inorganica Chimica Acta. 2019. Vol. 484. P. 79-86.*

[2] *А.А. Федорчук, В. Кінжибало, Ю. Сливка, М. Миськів // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. Випуск 59, Ч. 1. С. 140–147.*

[3] *A.A. Fedorchuk, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, *in press.*

СИСТЕМА $PbGa_2S_4$– Pb_2SiS_4

Оксана Цісар, Людмила Піскач, Лариса Марушко

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна
oksana_tsisar@i.ua

В роботі [1] повідомлено про отримання нецентросеметричних халькогенідів $Pb_4Ga_4Ge_{12}X_{12}$ (X – S, Se), які демонструють високу ефективність генерації другої гармоніки, що перевищує базовий показник $AgGaS_2$. Такого типу сполуки утворюються на перерізах $PbGa_2X_4$–Pb_2GeX_4. З метою пошуку ізоструктурного аналога ми вивчали фізико-хімічну взаємодію плюмбум тіогалату ($PbGa_2S_4$) з плюмбум ортотіосилікатом (Pb_2SiS_4). $PbGa_2S_4$ і тверді розчину на його основі відносяться до широкого класу потрійних халькогенідних сполук типу $A^{II}B^{III}{}_2C^{VI}{}_4$. Його нелінійно-оптичні та оптичні властивості вказують на хороші перспективи практичного використання у різних галузях електронної техніки та оптики [2, 3].

Синтез зразків був проведений шляхом сплавляння простих речовин. Максимальна температура синтезу становила 1120 К, відпал здійснювали при 670 К.

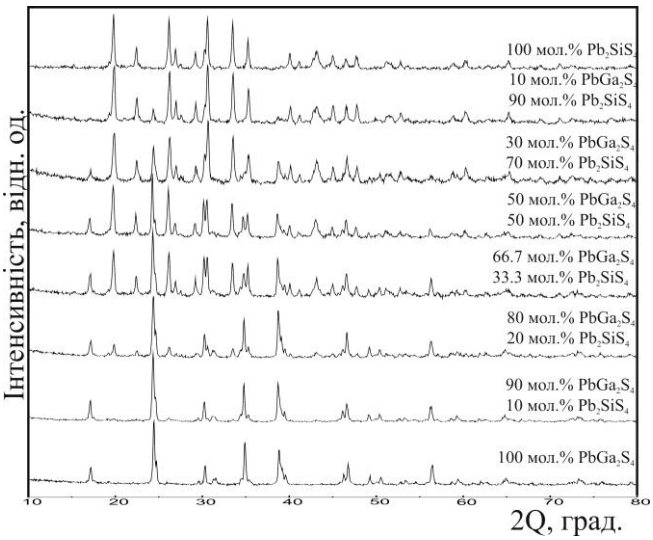


Рис. 1. Дифрактограми зразків системи $PbGa_2S_4$–Pb_2SiS_4

Отримані сплави досліджували методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу. Типові рентгенівські дифракційні картини зразків представлені на рис. 1. Проміжних тетрарних сполук не виявлено. Розчинність на основі $PbGa_2S_4$ при 670 К становить до 10 мол. % Pb_2SiS_4, а на основі Pb_2SiS_4 – менше 5 мол. % $PbGa_2S_4$. Діаграма стану системи $PbGa_2S_4$–Pb_2SiS_4 евтектичного типу (V тип *за класифікацією Розебома*).

Список літератури

1. Yu-Kun Chen. Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: $Pb_4Ga_4GeQ_{12}$ (Q = S, Se) / Yu-Kun Chen, Mei Chun Chen, Liu-Jiang Zhou at al. // Inorg. Chem. – 2013. – V. 48. – P. 8334–8341.
2. Musaeva N. N. Optical and photoelectric properties of single-crystal $PbGa_2S_4$ / N. N. Musaeva, R. B Dzhabbarov, U. F. Kasumov at al. // J. Opt. Technol. – 2003. – V. 70(9). – P. 676–679.
3. Kamenshchikov V. N. Optical phonons in $PbGa_2S_4$ crystals / V. N. Kamenshchikov, V. A. Stefanovich, Z. P. Gad'mashi at al. // Phys. Solid State. – 2007. – V. 49(2). – P. 351–355.

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Er–Co–C ТА БІНАРНИХ СПОЛУК Er–C

Володимир Бабіжецький, Павло Юзва, Богдан Котур, Володимир Левицький

Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
pavlo.yuzva@gmail.com

Системи *R*–*T*–C (*R* = РЗМ, *T* = 3*d*-елемент) вивчені недостатньо та представляють інтерес тим, що у них утворюються нові сполуки з цікавими фізичними властивостями – надпровідними, магнітними та ін [1].

Методами ретгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Er–Co–C при 800 °C (рис.). Підтвердежно існування двох тернарних сполук постійного складу $ErCoC_2$ та ErCoC. Методом порошка уточнено їхню кристалічну структуру: $ErCoC_2$, СТ $CeNiC_2$, ПГ *Amm*2, *a* = 3,4861(9) Å, *b* = 4,5002(1) Å, *c* = 6,0117(2) Å, R_I = 5,2%; ErCoC, СТ YCoC, ПГ $P4_2/mmc$, *a* = 3,636(1) Å, *c* = 6,732(2) Å, R_I = 6,5%.

У подвійній системі Er–C при 800 °C виявлено нову сполуку ErC, а також встановлено область гомогенності для Er_2C_x ($0,86 \le x \le 1,22$). При збільшенні вмісту Карбону в Er_2C_x зростають параметри комірки з *a* = 3,5485(7) , *c* = 17,568(9) (*x* = 0,86) до *a* = 3,5598(5) , *c* = 17,660(3) (*x* = 1,22).

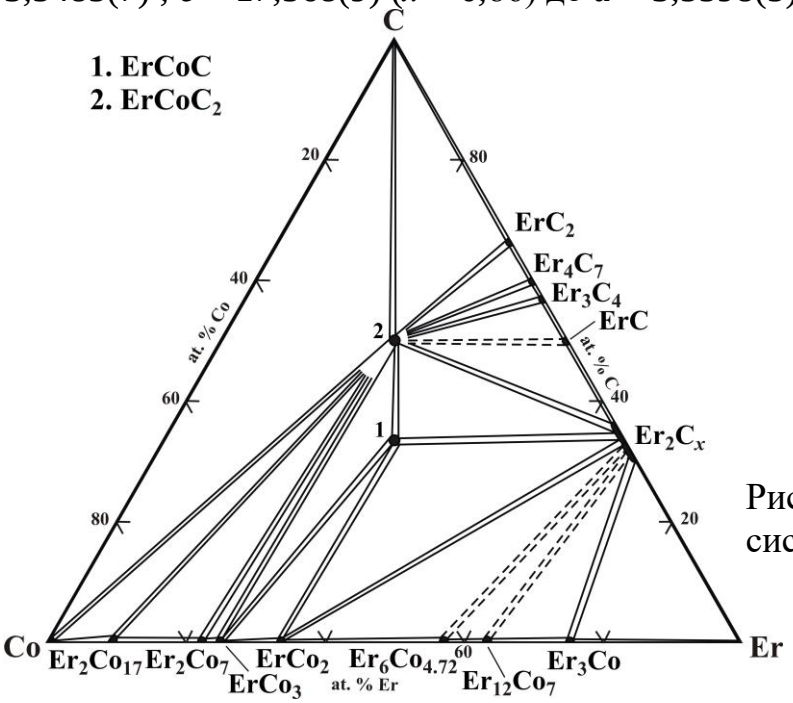


Рис. Фазові рівноваги у системі Er-Co-C при 800°

[1] V. Babizhetskyy, B. Kotur, V. Levytskyy, H. Michor, Chapter 298: Alloy systems and compounds containing rare earth metals and carbon, in: J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.),Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 52, North-Holland, Amsterdam, 2017, pp. 1-263.

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК *R*ScGe (*R*− Ce, Sm, Eu)

Зіновія Шпирка[1], Андріана Іванушко[1], Іван Щерба[2]

[1]кафедра неорганічної хімії,
[2]кафедра фізики металів
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна
z.shpyrka@gmail.com

Методами високоенергетичної спектроскопії (XPS, XES та XAS) досліджено енергетичну структуру валентної зони сполук *R*ScGe (*R* − Ce, Sm, Eu). Сполуки, у яких відсутній перехідний елемент тріади заліза, цікаві з точки зору інтерпретації XPS спектрів. Внаслідок вирівнювання величин перерізу фотоіонізації електронних орбіталей рідкісноземельного металу (*R*) та Ge, спектр їх валентної зони, значно багатший на тонку структуру, що сприяє одержанню достовірнішої інформації про будову електронно-енергетичного спектру. Одним з компонентів досліджуваних сполук є рідкісноземельні метали Ce, Sm та Eu, які у багатьох сполуках проявляють змінну валентність, що призводить до появи аномальних кінетичних та магнітних явищ.

На XPS спектрі валентної зони сполук складу *R*ScGe (*R* − Ce, Sm, Eu) спостерігається три групи максимумів з енергіями зв'язку ~2 еВ, 6−12 еВ та 32 еВ відповідно. Максимум біля рівня Фермі зумовлений, в основному, вкладом 4*f*-електронів *R*-компоненту та 3*d*-станами скандію. Збіг максимуму з енергією 32 еВ та з основним максимумом Ge$L_{2.3}$-смуги свідчить про відображення 3*d*-станів германію у XPS спектрі. Абсорбційна L_{III}−спектроскопія *R*-компоненту дає можливість достатньо точно визначити їх валентність. Розрахунок валентності *R*-компоненту у сполуках з церієм та європієм, показав, що вона лише незначно відрізняється від цілочисельної. У сполуці SmScGe спостерігається валентнонестабільний стан самарію, що можна пояснити наявністю у сплаві поряд з іонами Sm^{2+} іонів Sm^{3+}. Результати, одержані за даними абсорбційної спектроскопії добре узгоджуються з XPS спектрами *R*-компоненту 3*d*-остових рівнів у цих сполуках.

Встановлено, що структура валентної зони досліджуваних сполук з двома рідкісноземельними елементами суттєво відрізняється від подібних сполук з 3*d*-перехідними елементами, а саме відсутністю високої електронної густини на рівні Фермі. Приферміївська область заповненої частини валентної зони формується 4*f*-станами *R*-компонентів та 3*d*- станами скандію. Середина валентної зони зайнята *p*-станами германію. Зазначимо, що вклад 3*d*-станів германію (Ge$L_{2.3}$-смуга та Ge$K_{\beta 5}$-підсмуга) у дно валентної зони досліджуваних сполук є домінуючим.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АЛЮМОГЕРМАНІДУ $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$

Данило Марискевич, Ярослав Токайчук, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
danylo.maryskevych@gmail.com

На ізоконцентраті 62,5 ат.% Zr системи Zr–Al–Ge при 600°C при малому вмісті Ge (~4 ат.%) встановлено існування нової тернарної сполуки $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$. Її кристалічну структуру визначено методом порошку за масивом рентгенівських дифракційних даних сплаву $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$, отриманим на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Зразок синтезували з чистих металів електродуговим сплавлянням в атмосфері аргону і гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі при 600°C впродовж 1 місяця. Склад тернарної сполуки підтверджено результатами локального рентгеноспектрального аналізу, проведеному на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Кристалічна структура фази $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$ (табл.) належить до типу Nb_5Sn_2Si, що є тернарною впорядкованою надструктурою до бінарного структурного типу W_5Si_3. З літератури відомо про існування бінарного алюмініду Zr_5Al_3 з цією структурою, однак він є стабільним при температурах, вищих за 1000°C. Таким чином, $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$ при 600°C є індивідуальною тернарною сполукою, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Ge твердого розчину заміщення на основі Zr_5Al_3 (СТ W_5Si_3) до нижчих температур.

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$ (СТ Nb_5Sn_2Si, СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*, a = 11,0145(7), c = 5,3921(4) Å, R_B = 0,0603, R_F = 0,0414)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}, Å^2
Zr1	16*k*	0,08050(12)	0,21911(13)	0	0,61(3)
Zr2	4*b*	0	1/2	1/4	0,49(7)
M [1]	8*h*	0,1663(3)	0,6663(3)	0	1,28(19)
Al	4*a*	0	0	1/4	1,01(7)

[1] *M* = 0,851(8)Al+0,149(8)Ge.

Структура сполуки $Zr_5Al_{2,7}Ge_{0,3}$ побудована з двох типів ізольованих колон, що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [001]. Колони побудовані з центрованих тетрагональних антипризм $\underline{Al}Zr_8$ (атоми Zr з ПСТ 16*k*) та тетраедрів $\underline{Zr}M_4$ (атоми Zr з ПСТ 4*b*). Тетрагональні антипризми з'єднані між собою гранями, тоді як тетраедри – ребрами.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$

Тарас Деленко, Ярослав Токайчук, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
tarasdelenko@gmail.com

Під час дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Dy–Ga–Ge знайдено нову тернарну сполуку змінного складу $DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$. Її кристалічну структуру визначено рентгенівським дифракційним методом порошку за дифрактограмами двох сплавів, $Dy_{35}Ga_{20}Ge_{45}$ та $Dy_{35}Ga_{15}Ge_{50}$, синтезованих електродуговим сплавлянням металів в атмосфері аргону та гомогенізованих при 600°C у вакуумованій кварцовій ампулі впродовж 1 місяця. Дифрактограми отримано на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Уточнення параметрів профілю рентгенограм та параметрів кристалічної структури ідентифікованих фаз здійснено методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite. Склад тернарної сполуки встановлено за результатами локального рентгеноспектрального аналізу, проведеному на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

Кристалічна структура сполуки $DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$ належить до структурного типу $Y(Ga_{0,4}Ge_{0,6})_{1,7}$ (символ Пірсона *oI*16, просторова група *Imma*), який є похідним структурного типу $GdSi_{1,4}$ (СП *oI*12, ПГ *Imma*). Кристалографічні параметри для крайніх складів області гомогенності тернарної сполуки приведено у таблиці.

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $DyGa_{0,5-0,4}Ge_{1,3-1,4}$ (СТ $Y(Ga_{0,4}Ge_{0,6})_{1,7}$, СП *oI*16, ПГ *Imma*)

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	КЗП	B_{iso}, Å^2
$DyGa_{0,5}Ge_{1,3}$: *a* = 4,0641(3), *b* = 4,0870(3), *c* = 13,888(11) Å; *M* = 0,28Ga + 0,72Ge; R_B = 0,0749, R_F = 0,0485						
Dy	4*e*	0	1/4	0,6236(2)	1	0,53(7)
*M*1	4*e*	0	1/4	0,0519(4)	1	1,43(14)
*M*2	8*i*	0,099(18)	1/4	0,2247(5)	0,41(6)	1,32(4)
$DyGa_{0,4}Ge_{1,4}$: *a* = 4,0709(3), *b* = 4,0845(3), *c* = 13,8426(9) Å; *M* = 0,22Ga + 0,78Ge; R_B = 0,0775, R_F = 0,0536						
Dy	4*e*	0	1/4	0,6236(2)	1	0,56(6)
*M*1	4*e*	0	1/4	0,0512(4)	1	1,22(13)
*M*2	8*i*	0,105(18)	1/4	0,2225(6)	0,39(6)	1,29(4)

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$

Роман Данкевич, Ярослав Токайчук, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
roman.dankevych@gmail.com

У системі Gd–Ge–Sn синтезовано нову тернарну сполуку $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$ і рентгенівським дифракційним методом порошку визначено її кристалічну структуру. Сплав $Gd_{33,3}Ge_{51,7}Sn_{15}$ синтезували з чистих металів електродуговим сплавлянням в атмосфері аргону і гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі при 600°C впродовж 1 місяця. Кристалічну структуру сполуки уточнено методом Рітвельда за масивом дифракційних даних, отриманому при кімнатній температурі на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$).

Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3,85(4)}Sn_{0,93(4)}$ належить до структурного типу $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ (символ Пірсона *oS*40, просторова група *Cmcm*). Особливістю опису її структури (табл.) є розщеплені позиції атомів Ge (дві ПСТ 8*f*), що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж кристалографічного напрямку [001].

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Gd_2Ge_{3,85(4)}Sn_{0,93(4)}$ (СТ $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$, СП *oS*40, ПГ *Cmcm*, a = 4,0434(6), b = 35,284(6), c = 4,1724(6) Å, R_B = 0,0819, R_F = 0,0776)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}, Å^2
Gd1	4*c*	0	0,4486(2)	1/4	0,75(4)
Gd2	4*c*	0	0,8552(2)	1/4	0,84(4)
Ge1[1]	8*f*	0	0,0124(19)	0,100(8)	1,0
Ge2	8*f*	0	0,0086(16)	0,184(8)	1,0
Ge3	4*c*	0	0,0753(4)	1/4	1,1(3)
Ge4	4*c*	0	0,6230(4)	1/4	1,2(3)
*M*1[2]	4*c*	0	0,2129(3)	1/4	1,1(3)
*M*2[3]	4*c*	0	0,2874(4)	1/4	1,1(3)

[1] КЗП(Ge1) = КЗП(Ge2) = 0,194(7); [2] *M*1 = 0,40(4)Ge + 0,60(4)Sn;
[3] *M*2 = 0,67(4)Ge + 0,33(4)Sn.

Структурний тип $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ є близькоспорідненим до типів $ZrSi_2$, MoAlB і $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$, що також мають представників у системі Gd–Ge–Sn при 600°C. В цих псевдо-тетрагональних структурах можна виділити однакові структурні фрагменти, укладені вздовж кристалографічного напрямку [010]: шари тригональних призм і квадратні сітки атомів.

СЕКЦІЯ АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НЕФОПАМУ ГІДРОХЛОРИДУ

Ольга Душна, Софія Івах, Лілія Дубенська
Кафедра аналітичної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olgadushna88@gmail.com

Нефопам гідрохлорид − ненаркотичний анальгетик, представник групи похідних безоксазину, вперше був використаний як антидепресант і міорелаксант. У сучасній медицині його застосовують як засіб для лікування гострого та хронічного синдромів злоякісної й незлоякісної етіології, запобігання м'язовому тремтінню, а також як препарат для післяопераційного знеболювання. Для визначення ненаркотичних анальгетиків у лікарських засобах здебільшого використовують методи тонкошарової і високоефективної хроматографій, а для ідентифікації в субстанції – УФ-спектрофотометрію. Розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення анальгетиків у лікарських засобах та біологічних рідинах залишається актуальним завданням.

Раніше ми повідомляли про полярографічне визначення анестетиків групи амідів, яке ґрунтується на одержанні полярографічно-активних дериватів анестетиків за допомогою калій пероксимоносульфату. Такий підхід ми використали для нефопаму, який не відновлюється на ртутній краплі. Як окиснювач використали потрійну сіль кислоти Каро $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ – високочистий комерційний реагент Оксон ("extra pure", ACROS ORGANICS). Окиснювали нефопам у середовищі універсальної буферної суміші. Оптимальним для окиснення є pH 8,0. Для кількісного виходу продукту час окиснення повинен становити не менше 10 хв. Бажано, щоб концентрація окисника не перевищувала $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ М, оскільки через відновлення пероксимоносульфат-аніона збільшується залишковий струм і спотворюється фонова лінія полярограми. Для забезпечення найбільших струмів відновлення pH суміші після окиснення зменшували до 5,5, додаючи хлоридну кислоту. На полярограмах відновлення деривату нефопаму простежується два піки за потенціалів –0,98 В і –1,26 В. За зазначених умов лінійна залежність струму відновлення від концентрації нефопаму гідрохлориду зберігається в межах від $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ М з коефіцієнтами кореляції R для першого піку 0,9946, а для другого піку 0,9953. Нижня визначувана концентрація нефопаму становить $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ М (за першим піком) і $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ М (за другим піком).

КІНЕТИЧНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТІВ У СЛИНІ ЛЮДИНИ ЗА РЕАКЦІЄЮ ЛАНДОЛЬТА

Денис Снігур[1], Олександр Чеботарьов[1], Віталій Дубовий[1], Олена Гузенко[1], Вікторія Тітарева[1], Катерина Бевзюк[2]

[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, факультет хімії та фармації, 65082, Україна, Одеса, вул. Дворянська, 2
[2]Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, 65082, Одеса, Україна
email:270892denis@gmail.com

Забруднення навколишнього середовища тіоціанатами призводить до виникнення несприятливих наслідків: порушення нормальної життєдіяльності біосфери, погіршення здоров'я людини тощо. З іншого боку тіоціанати, які утворюються в організмі внаслідок детоксикації ціанідів печінкою, можна використовувати як біомаркери для виявлення курців, оскільки вміст тіоціанатів у біологічних рідинах, насамперед в слині, збільшується за наявності постійного джерела ціанідів, яким є тютюновий дим. Для визначення тіоціанатів найчастіше використовують титриметричні, електрохімічні та спектрофотометричні методи, суттєвим недоліком яких є трудомісткість, невисока чутливість та еконебезпечність. Розробка простих, експресних та економічнодоступних методик визначення тіоціанатів у природних і промислових об'єктах, харчових продуктах і біологічних рідинах залишається актуальним питанням.

Покращити чутливість визначення тіоціанатів можливо з використанням кінетичних методик, які засновані на реакціях Ландольта. Суттєвим недоліком існуючих кінетичних методик є використання суміші галогенів, що знебарвлюють барвник. Нами модифіковано методику таким чином, що у реакційній суміші утворюється тільки бром та замінено барвники (метиловий оранжевий, метиловий червоний) на астрофлоксін FF, бромування якого призводить до єдиного безбарвного продукту.

В результаті даної роботи оптимізовано умови кінетично-спектрофотометричного визначення тіоціанатів за реакцією Ландольта: pH 1,5; $C_{BrO_3^-} = 7{,}6\cdot10^{-4}$ моль/л; $C_{астрофлоксин\ FF} = 1\cdot10^{-5}$ моль/л. Градуювальний графік побудований за методом тангенсів лінійний в інтервалі концентрацій тіоціанатів 0,03 – 2,0 мкг/мл, а межа виявлення складає 0,01 мкг/мл. Метод успішно апробовано для визначення тіоціанатів у зразках слини людини з відносним стандартним відхиленням, що не перевищує 3,1%. Правильність отриманих результатів доведено методом «введено-знайдено».

МОДИФІКУВАННЯ ОРГАНОПОЛІМЕРНИХ ІОНІТІВ АНАЛІТИЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ КЛАСУ О-ДІОКСИХРОМЕНОЛІВ

Олена Гузенко, Олександр Чеботарьов, Олена Жуковецька, Юлія Захарова, Денис Снігур

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

При розробці методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин зручними є гетерогенні системи на основі сорбентів, модифікованих органічними реагентами. При виборі сорбенту враховують такі його властивості: тип і природа матриці, наявність різних функціональних груп поверхні, загальна обмінна ємність, умови експлуатації (pH, температура тощо). До того ж, фізико-хімічні особливості поверхні сорбенту та сорбату, насамперед, просторові структури молекул, можуть істотно впливати на фізико-хімічні процеси в таких системах. З огляду на це, уваги заслуговують хлориди 2,4-заміщених 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію – *о*-діоксихроменоли (**ДОХ**), які застосовують в практиці хімічного аналізу як реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів (молібдену, вольфраму, купруму тощо).

Метою даної роботи є встановлення особливостей сорбційного модифікування поверхні органополімерних сорбентів (КУ-2-8, КБ-4п-2, АВ-17-8) хлоридами 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (**ДМДОХ**), 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію (**МФДОХ**) та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (**ДФДОХ**) у статичному режимі.

Дослідження особливостей формування адсорбційних шарів при модифікації іонітів проводили при варіюванні: pH (3÷9), температури (239÷313 К), початкової концентрації ДОХ ($1\cdot10^{-5}\div14\cdot10^{-5}$ моль/л) і попередньо оптимізованих маси та діаметра зерен іонітів, а також часу контакту фаз. Залишкову концентрацію ДОХ в рівноважних розчинах контролювали фотометрично. За допомогою побудованих ізотерм сорбції та розрахованих термодинамічних параметрів досліджених систем (ΔG^o, ΔH^o, ΔS^o) встановлено самочинний характер процесу сорбції, який супроводжується переважно планарним розташуванням молекул ДОХ щодо поверхні сорбенту, а при збільшенні температури їхньою можливою переорієнтацією, що підтверджується величинами констант адсорбційної рівноваги та значеннями граничної адсорбції (A_∞).

Таким чином, встановлені оптимальні умови сорбційного модифікування поверхні органополімерних іонітів діоксихроменолами, а також результати щодо їх десорбції розчинами лугів та кислот, дозволяють стверджувати про можливість використання отриманих модифікованих іонітів як твердофазних реагентів в аналітичній практиці.

ДИСПЕРСІЙНА РІДИННО-РІДИННА ЕКСТРАЦІЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II) З ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2,4-ДИФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІЮ

Анастасія Клочкова, Віталій Дубовий,
Олександр Чеботарьов, Денис Снігур
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, факультет хімії та фармації , вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
email:alexch@ukr.net

Удосконалення методів розділення і концентрування речовин, у тому числі й іонів металів, залишається одним із важливих завдань аналітичної хімії. Поряд з класичними методами рідинної екстракції та сорбції розвиваються їх мініатюризовані варіанти: рідинна і твердофазна мікроекстракція. Дещо відокремлено розвиваються екстракція в міцелярну фазу поверхнево-активних речовин і в мікроемульсії. Одним з варіантів інтенсифікації рідинно-рідинної екстракції є використання диспергуючого розчинника (метанол, етанол, ацетон тощо) або ультразвукова обробка. З іншого боку, загальновідомо, що для екстракції іонів металів їх необхідно зв'язати в електронейтральні комплекси. В якості таких комплексуючих реагентів можуть виступати 2,4-заміщенні похідні 6,7- та 7,8-дигідрокси-бензопірилію, які зарекомендували себе як високочутливі реагенти для визначення деяких високозарядних іонів металів (Mo (VI), W (VI), In (III), Ga (III) тощо).

Дана робота присвячена дослідженню можливостей спектрофотометричного визначення купруму(II) після дисперсійної рідина-рідинної екстракції (**ДРРЕ**) у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-2,4-діфенілбензопірілієм (**ДФДОХ**).

Розроблена методика спектрофотометричного визначення купруму(II) у вигляді комплексу з ДФДОХ (Cu:ДФДОХ = 1:2, $\lambda_{макс}$ = 560 нм) після ДРРЕ концентрування. Встановлено оптимальні умови ДРРЕ: pH 5.5 (оцтово-ацетатний буфер); максимальна оптична густина спостерігається при екстракції хлороформом (Vорг/Vвод = 1:30); диспрегуючий розчинник метанол ($V_{хлороформ}/V_{метанол}$ = 1:1); час досягнення екстракційної рівноваги не більше 1 хвилини, а для поділу фаз необхідно центрифугування при 2000 об/хв протягом 5 хвилин. Градуювальний графік линійний в інтервалі концентрацій купруму(II) 2-64 мкг/л. Запропонована методика апробована при аналізі стандартних зразків геологічних матеріалів: карбонатно-силікатних відкладень та гірських порід із відносним стандартним відхиленням, яке не перевищує 5 %.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЮ ОСУШУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

Щербань В.В., Кулешова О.О., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна
Scherban@knu.ua

Вода є однією з основних «небажаних» домішок органічних розчинників, оскільки може бути причиною некоректного протікання багатьох хімічних і промислових процесів виробництва. Широко розповсюдженим для кількісного вимірювання вмісту води у органічних розчинниках є метод Карла Фішера. Однак цей метод є трудомістким для рутинного аналізу, передбачає застосування токсичних реагентів, унеможливлює моніторинг в реальному часі, а також є обмеженим для аналізу диметилсульфоксиду.

Останнім часом оптичні зонди для контролю вмісту води привернули увагу дослідників завдяки можливості їхнього використання для неруйнівного, швидкого моніторингу критичних процесів виробництва, високій чутливості та селективності. Перспективним з цією метою може бути синтез і дослідження чутливих до зміни мікрооточення азагетероциклічних молекул.

Метою даної роботи була розробка високочутливого оптичного зонду на основі похідної піролопіридину для визначення води в апротонних органічних розчинниках.

З використанням сучасних підходів методів молекулярної спектроскопії вивчено спектрофотометричні, люмінесцентні та протолітичні характеристики сполуки в органічних розчинниках різної природи. Показано перспективність її використання як флюоресцентного зонду для визначення ступеню осушування органічних розчинників, що ґрунтується на явищі впливу води на інтенсивність і оптичні спектри сполуки у розчинах. Зі збільшенням концентрації води до 10% (v/v) у пробі спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання та люмінесценції. Зокрема, межа виявлення води у диметилсульфоксиді становить 0,07 %.

Визначення виконується з мінімальною кількістю операцій і не потребує тривалої пробопідготовки.

ВИКОРИСТАННЯ НЕДЕСТРУКТИВНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ПРИ ЕКСПЕРТИЗІ ДРЕВНІХ ЗОЛОТИХ ВИРОБІВ

Олена Андріанова, Світлана Біскулова

Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ», пров. Киянівський, 3-7, оф.203, 04053 Київ, Україна

E-mail: bste.art.lab@gmail.com

Технологічна експертиза творів мистецтва з металів базується на порівнянні складу сплаву з відомими об'єктами, які вважаються еталонними для даного часу і місця виробництва, і встановленні відповідності методу виготовлення досліджуваного об'єкта історичній технології. При експертизі творів мистецтва пріоритетним є використання недеструктивних методів аналізу, таких як рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз і метод оптичної мікроскопії. Найскладнішими для технологічного дослідження є вироби зі сплавів золота. У доповіді представлена спроба систематизувати літературні дані досліджень древніх золотих виробів (грецьких, римських, скіфських тощо) з музейних колекцій з метою ідентифікації підробок.

Відомо, що основними компонентами золотих самородків і золотовмісних руд є золото, срібло та мідь. Природне золото містить від 1% до 50% срібла, вміст міді при цьому не перевищує 2,5%. Отже, сплави золота, в яких менше 1% срібла, можна вважати отриманими в результаті збагачення золотоносних руд, а концентрації міді понад 2,5% свідчать про штучне походження сплаву. Аналіз літературних даних складу золотих предметів, створених до кінця II ст. до н.е., дозволяє зробити висновок про те, що вони вироблені з природного золота. Наприкінці II ст. до н.е. – у I ст. н.е. спостерігається поширення виробів, виготовлених зі збагаченого золота. Домішки олова, цинку, кадмію та вольфраму в концентраціях, більших 0,1%, зустрічаються у сплавах золота з середини XIX ст., що дає можливість ідентифікувати підробку.

Мікроскопічні дослідження золотих виробів дозволяють визначати їх технологію виготовлення, виявити ознаки природного старіння та побутування. У древніх золотих виробах для декорування поверхні у техніці філіграні і виготовлення ланцюжків широко використовувався дріт. До X ст. дріт вироблявся куванням або шляхом перекручування золотих стрічок і брусків, тож використання такої технології є індикатором автентичності об'єкту.

Отже, використання недеструктивних методів аналізу при експертизі золотих виробів дає можливість підтвердити автентичність виробу чи ідентифікувати підробку.

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РАНІТИДИНУ

Оксана БОЙКО, Лілія ДУБЕНСЬКА, Микола Блажеєвський

Кафедра аналітичної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8;
e-mail: oksana7991boyko@gmail.com

Мета цього дослідження – розроблення методики визначення ранітидину як діючої речовини лікарських засобів. Ранітидин (рис.1) (CAS № 66357-35-5; N-2-5-(диметиламіно) метил-фурфурил-тіо-етил-N'-метил-2-нітро-1,1-етилендиамін) − належить до 2-го покоління блокаторів H_2-рецепторів гістаміну [1], застосовують при гострому стані виразкової хвороби шлунка і дванадцятипалої кишки.

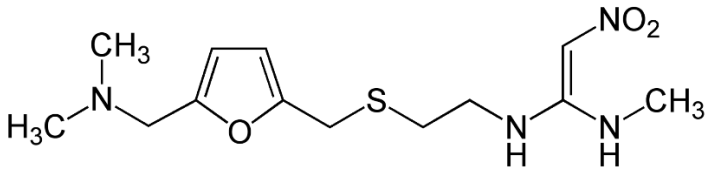


Рис. 1 – Структурна формула ранітидину.

Ранітидин відновлюється на ртутному краплинному електроді в широких межах pH від 2 до 11 з утворення двох характерних піків: E_1= –1,05 В та E_2= –1,50 В за pH 5,5 (рис. 2). Як фоновий електроліт використовували універсальний буферний розчин (УБС) з $C_{буф.}$~0,2 М, оскільки струми відновлення ранітидину у цьому разі були найбільші.

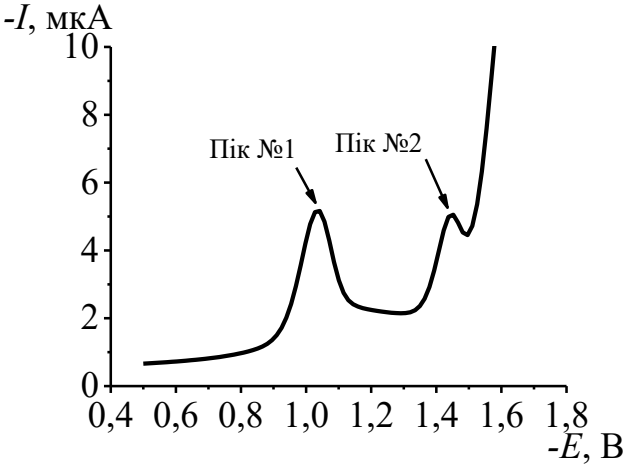


Рис. 2 – Вигляд катодної полярограми у розчині ранітидину на фоні УБС з pH=5,5; $C_{ран}$ = $5\cdot10^{-5}$ М; V=0,5 В/с.

Методику успішно апробовано під час аналізу таблеток. Результати визначення відповідають значенням, заявленим виробником. Переваги запропонованої методики – невисока вартість, простота, експресність аналізу.

1. *Gauri Rani Das, Md. Ahsanul Haque.,* A simple RP-HPLC method for the simultaneous estimation of ranitidine hydrochloride and domperidone in combine dosage form // An international journal of pharmaceutical sciences. – 2012. – Vol.3. – P.1894-1906.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАДИМЕТОКСИНУ У ТАБЛЕТКАХ

Людмила Бурун, Володимир Огурцов
Кафедра загальної, біонеорганічної, фізколоїдної хімії,
Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, м. Львів,79010, Україна
e-mail: burun_l@bigmir.net

Сульфадиметоксин – протимікробний бактеріостатичний засіб тривалої дії та широкого спектра протимікробної активності. Активний відносно грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів. Механізм його дії зумовлений конкуруючим антагонізмом з параамінобензойною кислотою, пригніченням дигідроптероатсинтетази, порушенням синтезу тетрагідрофолієвої кислоти, яка необхідна для синтезу пуринів та піримідинів. У медичній практиці використовується у вигляді таблеток, що містять 0,5 г сульфадиметоксину.

Метою роботи була розробка методики спектрофотометричного визначення сульфадиметоксину у твердих дозованих формах та її валідація.

Для спектрофотометричного визначення досліджуваної сполуки нами запропонована реакція азосполучення, з використанням в якості азоскладового компоненту 5-незаміщеного похідного роданіну, який за рахунок рухливих атомів Гідрогену здатний реагувати з солями діазонію з утворенням сполук забарвлених у червоно-оранжевий колір.

Максимум світлопоглинання забарвлених сполук знаходиться при 501 нм, а підпорядкування світлопоглинання закону Бугера-Ламберта-Бера спостерігається у межах концентрацій від 1,0 до 10,0 мкг сульфадиметоксину в 1 мл кінцевого об’єму.

За допомогою методів насичення та ізомолярних серій встановлено, що стехіометричне співвідношення «сульдиметоксин – реагент» становить 1:1.

За результатами досліджень розроблено та валідовано, згідно вимог Державної фармакопеї України (ДФУ), оригінальну спектрофотометричну методику кількісного визначення сульфадиметоксину у складі таблетованих лікарських форм різних промислових виробників. Встановлено, що такі валідаційні характеристики, як лінійність, прецизійність та правильність знаходяться в інтервалах робочих концентрацій, які входять у межі мінімально допустимого діапазону застосування методики для кількісного визначення готових лікарських форм згідно ДФУ, і можуть бути застосовані у лабораторіях відділів технічного контролю виробників лікарських засобів та інспекцій з контролю якості лікарських засобів.

ВСТАНОВЛЕННЯ ДИСПЕРСНО-ФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ

М.В. Горбань, М.В. Мілюкін

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, бул. акад. Вернадского, 42

e-mail: m_milyukin@ukr.net

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) є обмежено-леткими гідрофобними сполуками, і в природній воді вони можуть розподілятися між водною фазою, суспендованими частинками різного розміру, органічними сполуками природного та антропогенного походження. Мета даного дослідження полягала у визначенні дисперсно-фазового розподілу ПАВ між водною фазою, тонкою (розмір частинок > 0,45 і < 16–24 мкм) та грубою фракціями суспендованих частинок (> 16–24 мкм) у воді р. Дніпро.

Встановлено, що частки ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та у водній фазі склали в середньому відповідно 22, 40 і 38 % мас. На рис. 1 показано залежність водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від коефіцієнту їх гідрофобності (log $K_{o/w}$).

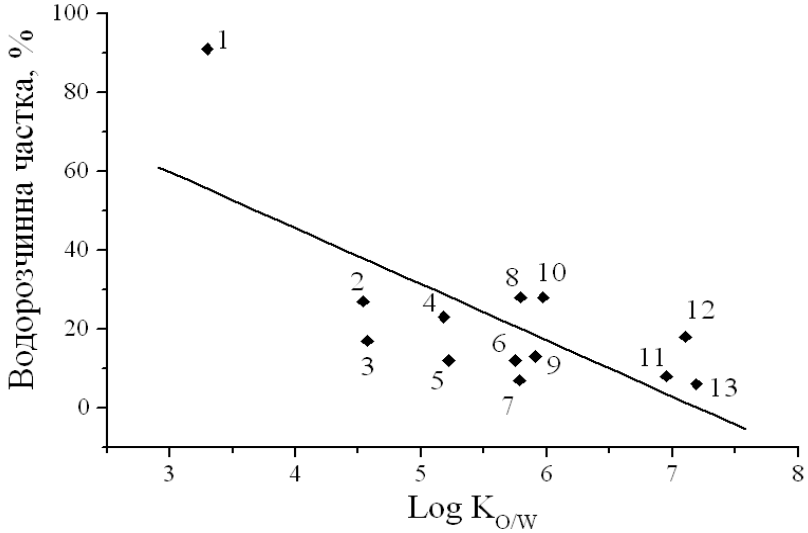


Рис. 1. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від log $K_{o/w}$. Цифрами позначено назви ПАВ: 1 – нафталін, 2 – антрацен, 3 – фенантрен, 4 – пірен, 5 – флуорантен, 6 – бенз(b)флуорантен, 7 – бенз(k)флуорантен, 8 – хризен, 9 – бенз(a)антрацен, 10 – бенз(a)пірен, 11 – індено(1,2,3-cd)пірен, 12 – бенз(g,h,i)перилен, 13 – дибенз(a,h)антрацен (r = -0,714, p=0,006).

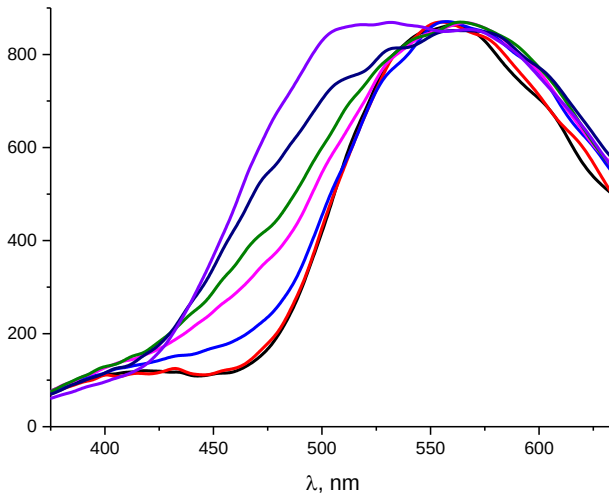
Дана залежність має високий коефіцієнт кореляції, є значимою, оскільки $p < 0,05$. Встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки від двох- до шестициклічних ПАВ. Нафталін, який є двохциклічним ПАВ, за своїми власти-востями значно відрізняється від інших сполук і майже повністю перебуває у водній фазі. Водорозчинні частки інших ПАВ виявилися приблизно рівними та склали від 6 до 28 %.

6-ФЕНІЛПРОПАНОЇЛ-7-ГІДРОКСИФЛАВОН ЯК МЕТАЛОФЛУОРОХРОМНИЙ ІНДИКАТОР НА ІОНИ ГАЛІЮ

Тетяна Котляревська[1], Руслана Ходжаєва[1], Ілля Сердюк[2], Олександр Рошаль[1]

[1]Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразина
Майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: tatianakotliarevskaia0097@gmail.com
[2]Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego
ul. Wita Stwosza 57, 80-308 Gdańsk , Polska

Природні та синтетичні флавони використовують як антиоксиданти, вітаміни, флуоресцентні зонди і моделі для вивчення внутрішньомолекулярного переносу протона. Через специфічне розміщення функціональних груп та утворення хелатних порожнин флавони можуть бути використані як металофлуорохромні індикатори. Пошук таких індикаторів є на наш час актуальним у зв'язку з необхідністю визначення та кількісного аналізу іонів металів в живих клітинах, біологічних зразках, органічних та неорганічних субстратах, а також є важливим для моніторингу забруднення оточуючого середовища металами-токсикантами. Найбільш поширеними і дослідженими є похідні 3-гідроксифлавону, натомість флавони з іншим розташуванням протонодонорних і протоноакцепторних груп майже не вивчалися.



Метою даної роботи було дослідження спектральних властивостей 6-(3-фенілпропаноїл)-7-гідроксифлавону в ацетонітрилі в присутності катіону Ga^{3+}.

Було встановлено, що в спектрах флуоресценції ліганд має дві смуги випромінення – короткохвильову смугу «вихідної» форми (λ_{max} = 410 нм) та довгохвильову смугу фототаутомеру (λ_{max} = 575 нм).

Додавання солей галію призводить до виникнення нової смуги випромінення в області 500-510 нм, що супроводжується зміною кольору флуоресценції розчинів з жовто-зеленого кольору на блакитний. Інтенсивність смуги випромінення залежить від концентрації іону металу.

В роботі досліджено структуру отриманого комплексу, механізм його утворення, та кількісні характеристики стійкості в основному та збудженому станах.

СЕКЦІЯ ОРГАНІЧНА, БІООРГАНІЧНА ТА МЕДИЧНА ХІМІЯ

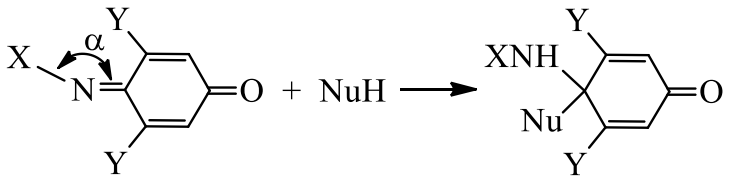
СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК C=N В N-ЗАМІЩЕНИХ *п*-ХІНОНІМІНАХ

Анатолій Авдєєнко, Світлана Коновалова

Кафедра хімії та охорони праці
Донбаська державна машинобудівна академія, вул.Академічна, 72,
84313, Краматорськ, Україна
e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

В N-заміщених 1,4-хінонімінах з об'ємними замісниками в обох орто-положеннях до циклічного атома ендоциклічного зв'язку C=N проявляється активований стерично напружений зв'язок (АСНЗ) C=N. Характерними особливостями хінонімінів, що мають АСНЗ C=N, є приєднання нуклеофілів по зв'язку C=N з утворенням сполук хінолідної будови, при цьому реалізується схема 1,2-приєднання.



Таким чином приєднуються спирти, азидна кислота, діалкілфосфіти, тозил і ароїлгідразини, первинні ароматичні аміни.

Зазвичай для хінонімінів характерна реакція приєднання нуклеофілів за схемою 1,4 з утворенням продуктів бензоїдної будови.

Було доведено, що явище АСНЗ C=N пов'язане зі стеричними особливостями будови таких хінонімінів, а саме з розширенням кута α у вузлі C=N–X. Гранична нижня межа прояву АСНЗ C=N відповідає величині кута C=N–X 130 град, верхня межа – 145 град, що є межою термодинамічної стабільності хінонімінів.

АСНЗ C=N спостерігається у випадку таких замісників Y, як Alk (Me, Et, i-Pr) і Hlg (Cl, Br) в ядрі хіноніміну та таких замісників X біля атома нітрогену: RSO_2–, RCO–, $ArSO_2N$=C(R)–.

Величину кута C=N–X в 130 град, при якій починає проявлятися АСНЗ C=N, було знайдено за допомогою прецизійних атомно-молекулярних моделей «Tartu Models». За даними рентгеноструктурного аналізу реальний кут C=N–X для АСНС C=N може бути дещо меншим за 130 град, але при цьому в молекулі хіноніміну крім збільшеного валентного кута C=N–X спостерігається розуплощення хіноїдного циклу, значне відхилення атома нітрогену і пов'язаного з ним замісника від середньоквадратичної площини хіноїдного циклу та скрученість подвійного зв'язку C=N.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ АЛКІЛУВАННЯ АЗОЛІВ. БЕНЗИЛЮВАННЯ ІНДАЗОЛУ В УМОВАХ ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ

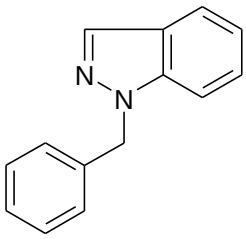
Олександр Шумейко

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

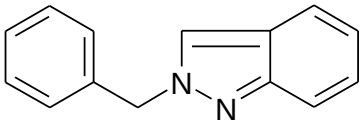
Інститут органічної хімії НАНУ; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна.

E-mail: ashumeiko@ukr.net

Алкілування індазолу та інших азотвмісних гетероциклів в умовах трансфазного каталізу може розглядатися як зручний метод отримання різноманітних гетероциклічних та інших сполук. При синтезі таких продуктів виникає проблема утворення ізомерів в залежності від напрямку атаки алкільного радикалу по тому чи іншому атому азоту. У разі бензилювання індазолу утворюються два продукти:



Ізомер I



Ізомер II

Співвідношення ізомерних продуктів I і II істотно залежить від умов трансфазної реакції. Використовувався трансфазний каталіз рідина / тверда фаза і рідина / рідина. На співвідношення ізомерів істотний вплив має температура реакції. таким чином, що з її пониженням частка ізомеру II збільшується. У той же час при одній і тій же температурі реакції, співвідношення ізомерів змінюється в залежності від природи розчинника.

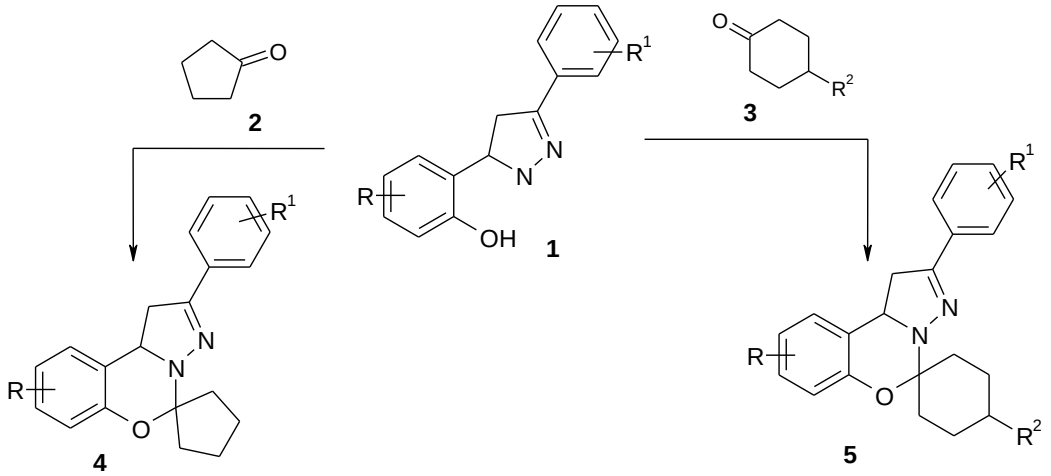
Найістотніше на співвідношення ізомерів впливає природа каталізатора. Так, збільшення гідрофобності каталізатору при переході від поліетиленгліколю до амонійних солей призводить до інверсії співвідношення ізомерів. Проведення досліджуваної реакції в трансфазних умовах рідина / рідина дає практично рівне співвідношення ізомерів при використанні органічної фази бензолу. У той же час при використанні чотирихлористого вуглецю перехід від амонійної солі в якості каталізатора до краун-зфіру, призводить до падіння вмісту ізомеру I в суміші ізомерних N-бензиліндазолів. Таким чином, використання методу трансфазного каталізу дозволяє регіоселективно проводити алкілування азолів, отримуючи цільові продукти з високим виходом.

СИНТЕЗ, ПРОТИМІКРОБНА ТА ПРОТИЗАПАЛЬНА АКТИВНІСТЬ 2'-АРИЛ-1',10b'-ДИГІДРОСПІРО[ЦИКЛОПЕНТАН (ГЕКСАН)-1,5'-ПІРАЗОЛО[1,5-*c*][1,3]БЕНЗОКСАЗИНІВ]

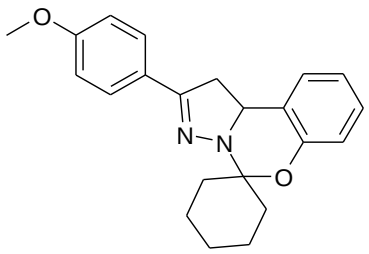
[1]Лідія Мандзюк, [2]Тарас Чабан, [3]Василь Матійчук, [3]Микола Обушак

[1]Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька 2, 76018 Івано-Франківськ
E-mail: lidamandzyuk@gmail.com;
[2]Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна
[3]Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

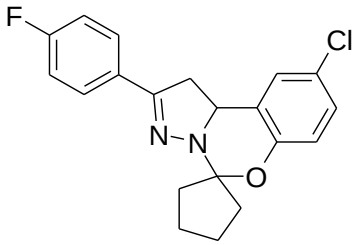
Досліджено взаємодію 2-(5-арил-3,4-дигідро-2*H*-піразол-3-іл)-фенолів **1** з циклопентаноном **2** та циклогексаноном **3**. Встановлено, що відбувається циклізація з утворенням оксазинового кільця (сполуки **4**, **5**), а оптимальним розчинником для проведення такої реакції є етанол. Її швидкість залежить від електронних ефектів замісників R і R^1. У випадку електроноакцепторних замісників вона прискорюється, а електронодонорних – сповільнюється.



Вивчено протизапальну та протимікробну активність синтезованих сполук та ідентифіковано сполуки-хіти:



Показник пригнічення запальної реакції - 40,2%
Диклофенак - 40,1%
Кетанол - 38,6%



Staphylococcus aureus MIC = 32мкг/мл
CC_{50} > 32мкг/мл
HC_{10} > 32мкг/мл

АНАБАЗИН В РЕАКЦІЇ АМІНОМЕТИЛЮВАННЯ

Світлана Бондаренко[1], Галина Мруг[2], Наталія Мишко[3], Михайло Фрасинюк[2]

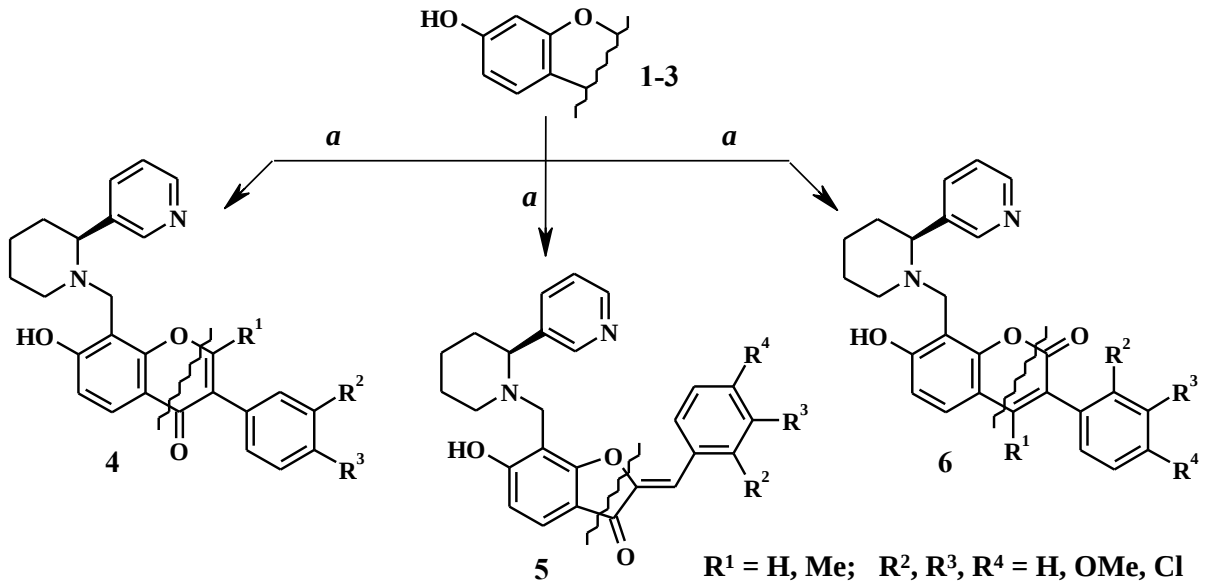
[1]Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, 01601, Київ, Україна

[2]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАНУ, вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна

[3]Інститут високих технологій Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, просп. Академіка Глушкова, 4г, 03022, Київ, Україна

e-mail: svitlana.bondarenko@ukr.net

Біологічна дія анабазину та наявність в його молекулі вторинної амінофункції обумовила інтерес до вивчення можливості кон'югації цього алкалоїду з бензопіроновим ядром.



a анабазин, $(CH_2O)_n$, DMAP, EtOH або діоксан

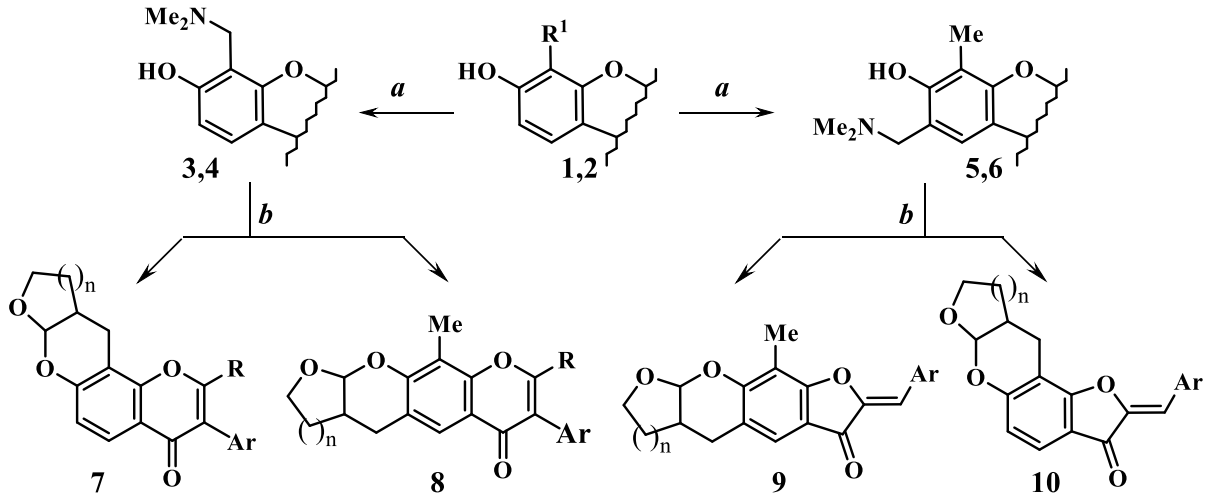
Найбільш придатними умовами для прямого амінометилювання 7-гідроксиізофлавонів **1,** 6-гідроксиауронів **2** та 3-арил-7-гідроксикумаринів **3** за участю анабазину виявилось проведення реакції з застосуванням параформу за наявності каталітичної кількості *N*,*N*-диметиламінопіридину (DMAP).

Нами вперше показано можливість використання анабазину для амінометилювання фенольних сполук в умовах реакції Манніха. Синтезовано сполуки **4 - 6**, в яких бензопіронове ядро поєднане з фрагментом анабазину метиленовим лінкером.

СИНТЕЗ АНАЛОГІВ ПРИРОДНИХ КСИЛОКЕТАЛІВ

Галина Мруг[1], Наталія Мишко[2], Михайло Фрасинюк[1]
[1]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАНУ,
вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна
[2]Інститут високих технологій Київського національного університету
ім. Тараса Шевченка, просп. Академіка Глушкова, 4г,
03022, Київ, Україна
e-mail: galja.mrug@ukr.net

Ксилокеталі, які містять фрагмент фуро[3,2-*b*]хроману, продукуються мангровими грибами *Xylaria sp.* Ці вторинні метаболіти є перспективними об'єктами медичної хімії.



a) $CH_2(NMe_2)_2$, *i*-PrOH; ***b)*** 2,3-дигідрофуран або 3,4-дигідро-2*H*-піран, DMF

Враховуючи здатність основ Манніха флавоноїдів **3-6** утворювати *орто*-хінон метиди, для синтезу конденсованих похідних ізофлавонів та ауронів нами була застосована гетеро-реакція Дільса–Альдера з оберненими електронними вимогами. Найбільш придатними умовами для одержання аналогів ксилокеталів виявилось проведення реакції **3-6** з 2,3-дигідрофураном або 3,4-дигідро-2*H*-піраном в ДМФА. Показано, що взаємодія *орто*-хінон метидів з циклічними вініловими етерами проходить з утворенням *цис*-конденсованих гідрованих оксигеновмісних гетероциклів **7-10**, серед яких були знайдені речовини з протипухлинною активністю [1].

[1]. M. S. Frasinyuk *et al*. *ChemMedChem*, **2016**, *11*, 600.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИВІРУСНОЇАКТИВНОСТІ КУМАРИН-4-ІЛМЕТИЛ ФОСФОНОВИХ КИСЛОТ

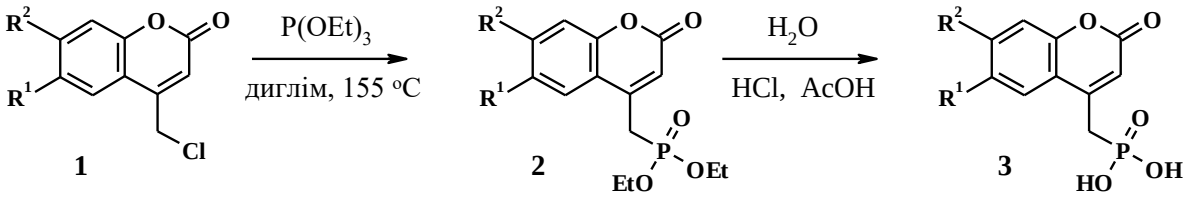
Костянтин Кондратюк[1], Вячеслав Длужевський[2], Світлана Бондаренко[2]

[1]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАНУ, вул. Мурманська, 1, 02094, Київ, Україна

[2]Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, 01601, Київ, Україна

e-mail: kondratiuk_km@ukr.net

Завдяки модифікаціям бензопіронового ядра, які дозволили отримати цінні біологічно активні молекули, а також можливостям синтетичного перетворення у велике розмаїття функціоналізованих похідних, кумарин визнаний привілейованим скаффолдом в дизайні лікарських препаратів.



R^1 = H, OH, Me, OMe, Et, *i*-Pr, *t*-Bu
R^2 = H, Me, OMe, Ph

Найбільш простим методом введення в органічні молекули залишку фосфонової кислоти є використання як проміжних сполук діалкілфосфонатів, які можна отримати в умовах реакції Арбузова. Вихідні заміщені 4-хлорометилкумарини **1** були отримані конденсацією відповідних фенолів з хлороацетооцтовим естером. Діалкілфосфонати **2,** одержані взаємодією 4-хлорометилкумаринів **1** з триетилфосфітом $P(OEt)_3$, були піддані гідролізу за наявності хлоридної кислоти, в результаті чого синтезовані нові похідні фосфонової кислоти **3**.

Оцінка антивірусної дії синтезованих сполук по відношенню до Varicella-Zoster virus (VZV) дозволила встановити, що найбільш активною є кумарин-4-ілметил фосфонова кислота **3** (R^1 = Me, R^2 = H). Вона знижує реплікацію вірусу на 50% (EC_{50}) при концентрації <0.05 μM, а життєздатність клітин на 50% (CC_{50}) – при концентрації > 150.00 μM. Індекс селективності (SI_{50}) складає > 3125. Разом з тим, для референтного препарату Acyclovir властиві значення EC_{50} = 7.55 μM і CC_{50} = 150.00 μM, а SI_{50} складає 20.

Синтезовано ряд нових заміщених діетил[(2-оксо-2*H*-хромен-4-іл] метил)фосфонатів і [(2-оксо-2*H*-хромен-4-іл]метил)фосфонових кислот, показано перспективи дослідження їх антивірусної дії.

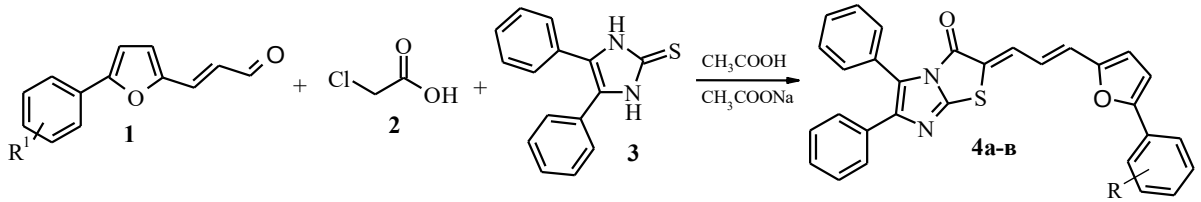
ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 5-АРИЛ-2-ФУРИЛПРОПЕНАЛІВ

[1]Євген-Олег Лаба, [1]Андрій Вахула, [1]Володимир Лучечко, [1]Роман Литвин, [2]Олександр Мотовильський, [1]Юрій Горак, [1]Микола Обушак

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Laba.Ye.Oleh@gmail.com

[2]Рівненський НДЕКЦ МВС України, вул. Гагаріна, 39, 33003 Рівне, Україна

Одним із напрямів дослідження у хімії гетероциклічних сполук є розробка методів синтезу конденсованих п'яти- і шестичленних азот- і сірковмісних гетероциклів, які привертають увагу завдяки широкому спектру їхньої біологічної активності. Відомо, що сполуки, які містять імідазольний цикл, входять до складу низки лікарських препаратів (нафтизин, клофелін, дибазол, метронідазол, вітамін В12). Ми виявили можливість конструювання імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазольного фрагменту трикомпонентною реакцію 5-арил-2-фурилпропеналів **1** з хлороцтовою кислотою **2** і 4,5-дифеніл-1,3-дигідро-2*H*-імідазол-2-тіоном **3**, яку проводили у крижаній оцтовій кислоті за наявності плавленого ацетату натрію. З'ясовано, що хлороцтова кислота у цих умовах циклізується з імідазол-2-тіоном **3**, формуючи тіазолідиноновий цикл, в якому активна метиленова група в тих же умовах реагує з альдегідами **1**, внаслідок чого утворюються 5,6-дифеніл-2-[3-(5-арил-2-фурил)проп-2-ен-1-іліден]імідазо [2,1-*b*][1,3]тіазол-3(2*H*)-они **4а**–**в**:



R=2,5-Cl_2, 2-Cl-5-CF_3, 2,4-Cl_2.

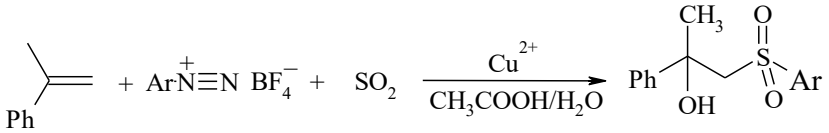
Альдегіди **1** ми застосували також у чотирикомпонентній реакції Уґі з перспективою подальшого внутрішньомолекулярного [2+4] цикло-приєднання продукту реакції Уґі. З'ясувалося, що альдегіди **1** взаємодіють з циклогексилізонітрилом, моноанілідом малеїнової кислоти та ароматичними амінами у середовищі етанолу за схемою реакції Уґі. При цьому у внутрішньомолекулярну циклізацію вступає подвійний зв'язок фурану та екзоциклічний подвійний зв'язок, у ролі дієнофіла виступає залишок, утворений моноанілідом малеїнової кислоти. Реакція проходить у доволі м'яких умовах при нетривалому нагріванні в етиловому спирті. Дотепер описано лише кілька прикладів подібної тандемної реакції.

ГІДРОКСИАРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ α-МЕТИЛСТИРЕНУ

Євгенія Біла
Львівський національний університет іміні Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: bila.evgenia@gmail.com

Арилсульфонільним сполукам у сучасній науковій хімічній літературі приділяють велику увагу. Арилсульфони – важливі попередники природних та синтетичних продуктів [1]. Зокрема, β-гідроксиарилсульфони є фрагментами численних біологічно активних молекул, включаючи кандидати на фармакологічні препарати, а також є корисними будівельними блоками в органічному синтезі [2].

Особливо перспективним є дослідження продуктів гідроксиарилсульфонілювання на основі α-метилстирену, оскільки, як було встановлено [3], подібні продукти виявляють протиракову дію. Ми вперше запропонували і розробили умови мультикомпонентної реакції гідроксиарилсульфонілювання солями арилдіазонію та SO_2 в умовах купрокаталізу на прикладі α-метилстирену. Запропонували оптимальні умови проведення взаємодії. Отримали β-гідроксиарилсульфони з високими виходами. Будову продуктів підтверджують дані ЯМР^{1}Н та ЯМР^{13}С.



Ar = C_6H_5, 4-CH_3-C_6H_4, 4-CH_3O-C_6H_4, 4-NO_2-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4

Запропоновано SET механізм реакції. Реакція відбувається через утворення проміжного йон-радикалу алкену, стабільність якого залежить від природи замісника біля подвійного зв'язку. Для арилалкенів можливе утворення проміжного циклічного карбокатіону, шляхи перетворення якого визначаються природою розчинника.

Розроблений метод синтезу дозволяє одержувати за одну стадію 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-пропаноли, і є прикладом нового підходу до реалізації реакції гідроксиарилсульфонілювання ненасичених сполук. Метод є конкурентним до інших методів одержання подібних структур.

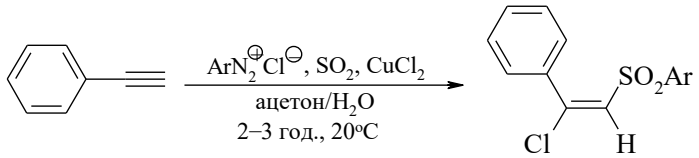
1. *Jiang X.* Sulfur atom transfer (SAT) reaction // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. Vol. 192. No. 2. P. 169–171. DOI: 10.1080/10426507.2017.1250762
2. *Otocka S., Kwiatkowska M., Madalińska L., Kiełbasiński P.* Chiral Organosulfur Ligands/Catalysts with a Stereogenic Sulfur Atom: Applications in Asymmetric Synthesis // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 4147–4181. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00517
3. *Wang Y., Jiang W., Huo C.* One-Pot Synthesis of β-Hydroxysulfones and Its Application in the Preparation of Anticancer Drug Bicalutamide // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. P. 10628−10634. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01371

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ *E*-α-ХЛОРСТИРИЛАРИЛСУЛЬФОНІВ

Євгенія Біла, Михайло Роговик
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: bila.evgenia@gmail.com

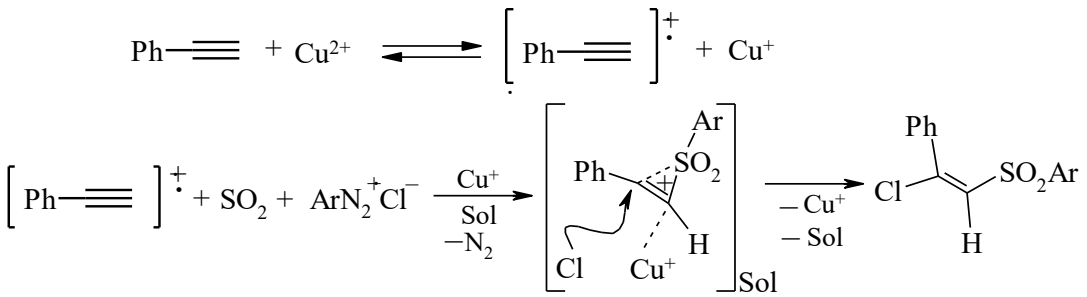
Проведення стереоселективних синтезів є актуальною проблемою сучасної синтетичної хімії. Одним з ефективних шляхів одержання алкенів з визначеною конфігурацією є регіо- та стереоселективне приєднання до алкінів. Стереоспецифічність та стереоселективність реакції забезпечується використанням металокаталізу. Раніше ми повідомляли про одержання *Z*-α-хлорстирилсульфонів взаємодією хлоридів арендіазонію з α-хлорстиреном в купрокаталітичних умовах.

Ми встановили, що фенілацетилен реагує з хлоридами арендіазонію та SO_2 за наявності солей купруму(II) з утворенням продуктів приєднання до потрійного зв'язку. На стереоселективність реакції чинить вплив природа розчинника. Проведення оптимізації синтезу дозволило розробити стереоселективний метод одержання *E*-α-хлорстириларен-сульфонів.



Ar = C_6H_5, 4-CH_3-C_6H_4, 4-CH_3O-C_6H_4, 4-NO_2-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4

Реакція відбувається як стереоселективне *транс*-приєднання до потрійного зв'язку з утворенням термодинамічно стабільніших продуктів. Стереоселективність реакції досягається утворенням проміжного циклічного інтермедіату за участю каталізатора та розчинника:



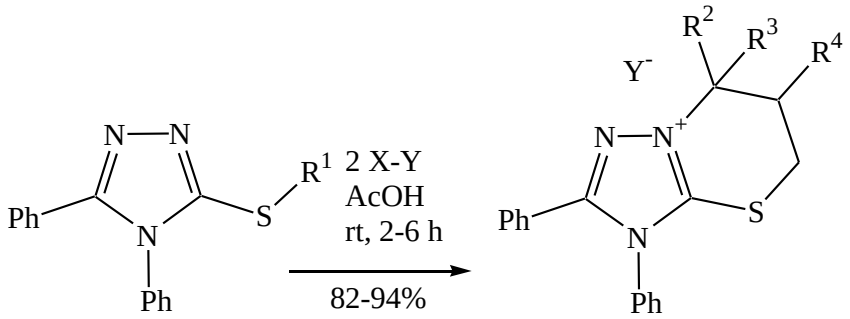
У комплексі фіксується конфігурація етиленового фрагмента, що веде до тилової атаки хлорид-іона і забезпечує високу стереоселективність реакції арилсульфонілювання фенілацетилену солями арилдіазонію та SO_2 і утворення *E*-α-хлорстирилсульфонів. Розчинник сприяє стабілізації комплексу.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ ТРИАЗОЛО[5,1-*b*][1,3]ТІАЗИНІЄВИХ СОЛЕЙ ТА ЇХ СТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

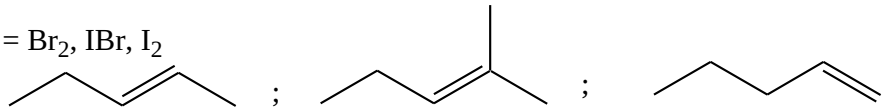
Наталія Король[1], Михайло Сливка[1], Максим Фізер[1], Наталія Хрипак[1], В'ячеслав Баумер[2], Василь Лендєл[1]

[1]Кафедра органічної хімії,
Ужгородський національний університет,
вул. Фединця, 53/1, 88000 Ужгород, Україна
e-mail:mvslivka@email.ua
[2]НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
пр. Науки, 60, 61000 Харків, Україна

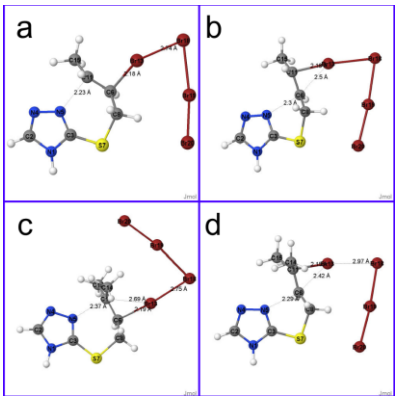
Розроблено високоефективну методику регіоселективного синтезу солей триазоло[5,1-*b*][1,3]тіазинію електрофільною гетероциклізацією бутенілтіоетерів 4,5-дифеніл-1,2,4-триазол-3-тіолу за допомогою галогенів. При варіюванні умов протікання реакції електрофільної циклізації були отримані відповідні продукти анелювання шестичленного циклу із високими виходами у всіх досліджених випадках.

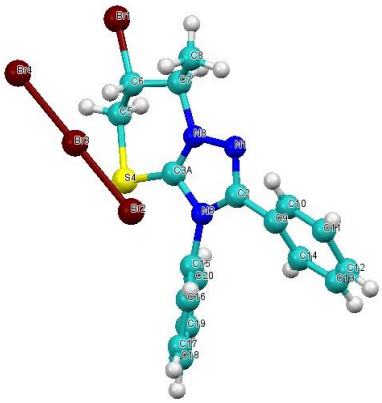


X-Y = Br_2, IBr, I_2

R^1 = 

Комп'ютерне моделювання використано для роз'яснення механізму та регіонаправленості електрофільного циклізації; для доказу структури цільових продуктів використано методи XDR й спектрального дослідження.





QSAR ANALYSIS OF SOLUBILITY OF DRUG SUBSTANCES

Kulinsky M.O.[1], Polischuk P.G.[2], Kuzmin V. E.[1]

A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the
National Academy of Sciences of Ukraine
Lustdorfska doroga 86, Odesa 65080, Ukraine;
[2]Palacký University Olomouc, Křížkovského 8, 771 47,
Olomouc, Czech Republic
e-mail: docmax04@ukr.net

In drug discovery prediction of solubility of drug substances is of a great interest. Solubility and intestinal permeability are considered the main fundamental properties that affect oral absorption of drugs.

Solubility data was obtained from previously published data set.[1] Compounds in form of salts were excluded. The final modeling dataset included about 550 structurally diverse drug substances. All compounds in the modeling dataset were divided into two classes, with high and low solubility. Classification QSAR models have been produced based on 2D simplex descriptors and gradient boosting machine (GBM), support vector machine (SVM) and Random Forest (RF) statistical approaches. For developing models software tool SIRMS-SPCI[2] has been used. For all models five-cross validation was carried out.

The statistical characteristics of developed QSAR models, such as accuracy, sensitivity, specificity and Cohen's k obtained by all approaches were good. With the help of previously developed universal approach[3] was performed structural interpretation of obtained QSAR models and were identified fragments which affect solubility of drug substances the most. Also we performed physico-chemical interpretation of obtained classification QSAR models.

Obtained information can be useful in early drug discovery and virtual screening of potential drug substances.

References:

1. Newby, D., Freitas, A. A., Ghafourian, T. Decision trees to characterise the roles of permeability and solubility on the prediction of oral absorption. Eur. J. Med. Chem. 2014.
2. http://www.qsar4u.com.
3. Polishchuk P.G., Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N., Molecular Informatics, 2013, **32**, 843.

ВИВЧЕННЯ ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРУ 3-ГІДРОКСИ-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРЕПАРАТІВ ТРАВНИХ ЗАЛОЗ *RAPANA VENOSA*

Шестеренко Є.А., Романовська І.І., Севастьянов О.В.
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дор., 86, 65080, Одеса, Україна,
e-mail: shesterenko.ea@gmail.com

Отримано гомогенати стравохідної залози і гепатопанкреасу з молюска *Rapana venosa*. Вивчено регіоселективність естераз отриманих гомогенатів – естеразна активність, що визначена за 2-нафтилацетатом, перевищує таку за 1-нафтилацетатом в 3,6 та в 6,7 раз, відповідно.

Доведено приналежність ензимів гомогенатів травних залоз *Rapana venosa* до родини карбоксилестераз (повне інгібування селективним інгібітором карбоксилестераз біс-(*n*-нітрофеніл)-фосфатом).

Вивчені фізико-хімічні характеристики одержаних гомогенатів. Показано більшу активність естераз гомогенатів стравохідної залози *Rapana venosa* у кислому середовищі (pH 3,5-5,5) та при високих температурах (55-70° С) порівняно з естеразами гепетопанкреасу.

З використанням гомогенатів травних залоз *Rapana venosa* вперше здійснено енантіоселективний гідроліз 3-ацетокси-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону з 50 % ступенем трансформації. Встановлено переважне утворення R-енантіомеру субстрату (енантіомерний надлишок R-енантіомеру становив 42 %).

Низька енантіоселективність гідролізу може пояснюватися наявністю в гомогенатах травних залоз двох типів карбоксилестераз: мембранозв'язаної карбоксилестерази, що знаходиться в мікросомальної фракції і розчинної форми ензима, що міститься в цитозолі. Відомо, що ці ферменти можуть мати протилежну енантіоселективність. Тому для підвищення енатіоселективності процесу гідролізу 3-ацетокси-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-ону нами були отримані субклітинні фракції гепатопанкреаса *Rapana venosa*: мікросмальна і цитозольна.

Мікросоми були одержані методом низькошвидкісної седиментації з використанням Ca^{2+}; Показано, що вміст білку був в 2,5 рази вищім у мікросомальній фракції порівняно з цитозольною (8,5 і 3,4 мг білка/см^3, відповідно), в той час, як естеразна активність мікросомальної фракції була вдвічі нижчою (49,3 і 99,8 нмоль 1-нафтолу/ мг білка за хв).

За допомогою цитозольної фракції гепатопанкреаса *Rapana venosa* здійснено гідроліз 3-ацетокси-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3*Н*-1,4-бенздіазепін-2-она з 40% ступенем трансформації із утворенням відповідного 3-гідроксипохідного.

СКРИНІНГ ІНГІБІТОРІВ ТИРОЗИНАЗИ СЕРЕД ПОХІДНИХ БЕНЗИЛІДЕНАНІЛІНУ

Шестеренко Ю.А., Севастьянов О.В., Романовська І.І., Кулінський М.О.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дор., 86, Одеса, Україна

yushesterenko@gmail.com

Меланін відіграє найважливішу роль в захисті організму людини від шкідливого УФ-випромінювання, але надмірне накопичення пігменту призводить до дерматологічних захворювань і косметологічних дефектів. Інгібування тирозинази (КФ 1.14.18.1) - один з головних шляхів регулювання утворення меланіну. Однак існуючі інгібітори характеризуються рядом недоліків, а саме нестабільністю, неекономічністю, токсичністю, складністю методів синтезу або виділення з природних об'єктів.

Тому метою даної роботи був пошук нових інгібіторів тирозинази серед похідних бензиліденаніліну і дослідження впливу їх структури на фенолоксидазну активність ензиму.

З грибів *Agaricus bisporus* виділений препарат тирозинази з виходом по білку 0,8 мг/г грибів, питомою активністю 400 і 4500 од/мг білка за хвилину за тирозином і 3,4-дигідрокси-L-фенілаланіном, відповідно.

Вивчено вплив 23 похідних бензиліденаніліну на фенолоксидазну активність тирозинази. Визначено, що найважливішим структурним параметром для інгібування тирозинази є наявність гідроксильної групи у 2-положенні амінофенольного циклу. Показано, що найбільшу інгібуючу здатність серед вивчених сполук проявляє 2-гідроксибензиліден-2-амінофенол, IC_{50} якого становить 6,5 мкмоль/дм^3, що на порядок нижче такої койєвої кислоти - класичного інгібітора меланогенезу.

Досліджено вплив метокси- і карбоксипохідних бензиліденаніліну на монофенолазну активність тирозинази. Показано, що заміна гідроксильної групи у амінофенольному циклі на метоксигрупу призвела до різкого падіння ефективності інгібіторів, їх IC_{50} виявились порівняними з незаміщеним бензиліденаніліном. Заміна ОН- на карбоксильну групу також вплинула на інгібуючу здатність сполук, значення їх IC_{50} близькі до такого стандартного інгібітора тирозинази – койєвої кислоти.

За допомогою молекулярного докінга передбачена взаємодія бензиліденанілінів з каталітичним центром тирозинази. Розраховані значення енергії зв'язування узгоджуються з даними ефективності інгібування тирозинази бензиліденанілінами. Показано, що значення енергії зв'язування сполук, що містять ОН-групу у 2 положенні амінофенольного циклу, менше таких для інших похідних бензиліденаніліну.

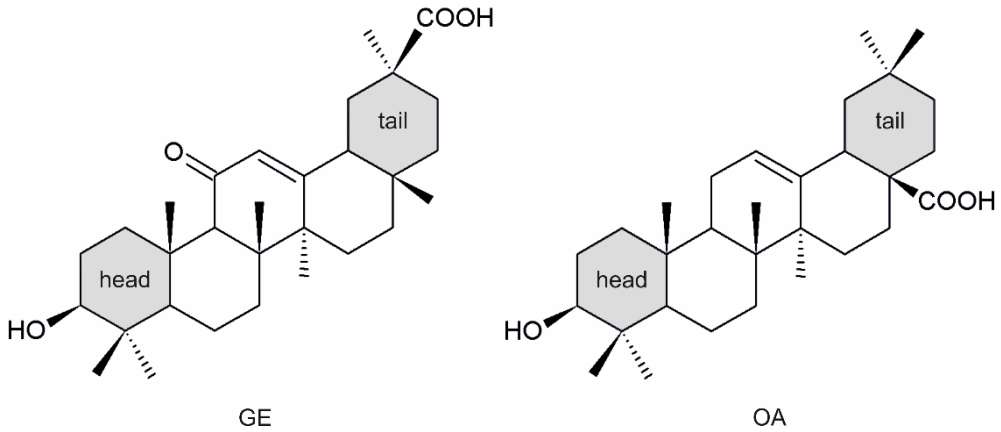
COMPARISON OF STRUCTURAL MOTIFS IN GLYCYRRHETINIC AND OLEANOLIC ACID DERIVATIVES

Wioletta Bendzińska-Berus[a,b], Barbara Wicher[a], Dominik Langer[a], Barbara Bednarczyk-Cwynar[c], Ewa Tykarska[a]

[a]Department of Chemical Technology of Drugs, Faculty of Pharmacy, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland
[b]Poznan University of Medical Sciences Core Facility, Rokietnicka 8, 60-806 Poznan, Poland
[c]Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland
e-mail: wberus@ump.edu.pl

A natural compounds glycyrrhetinic (GE) and oleanolic (OA) acids (Scheme 1), as well as their derivatives, show multiple biological properties. They also exhibit a synergistic effect with many drugs, so emerge as a promising group of compounds for use in therapy of many diseases.

We present the results of the investigations of crystal structures of GE and OA esters. X-ray analysis showed that the aggregation of triterpene molecules in the studied crystals leads to three-dimensional layered structures which result from cooperative interactions of van der Waals forces and hydrogen bonding. It was observed that in the relatively large population of GE and OA ester structures only two basic types of 1D motifs could be distinguished. Triterpene molecules associate either head-to-head or head-to-tail fashion forming ribbons based solely on the van der Waals interactions. These motifs are next arranged into a layer which construction is characteristic for the type of the ribbon. However, the size of the ester substituents and/or a variety of intra- and interlayer hydrogen-bonding interactions leads to the structural diversity of the investigated crystals.



Scheme 1.

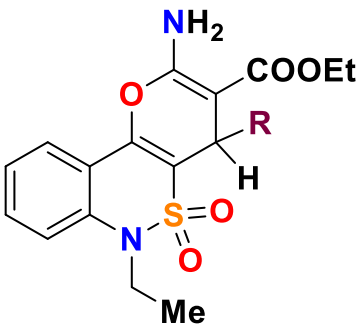
EFFECT OF SUBSTITUENT CHANGES IN 2-AMINO-6-ETHYL-4,6-DIHYDROPYRANO[3,2-*c*][2,1]BENZOTHIAZINE 5,5-DIOXIDES ON THEIR CRYSTAL STRUCTURES

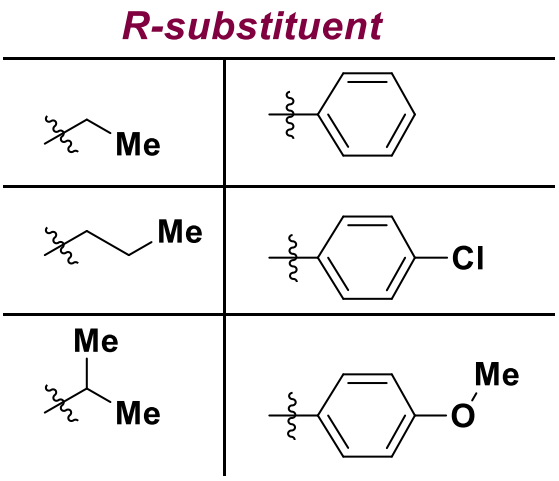
Ewa Wieczorek-Dziurla[1], Leonid A. Shemchuk[2], Dmitry A. Lega[2], Andrzej K. Gzella[1]

[1]*Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, Poznań 60-780, Poland*
e-mail: ewieczorek-dziurla@ump.edu.pl
[2]*National University of Pharmacy, 53 Pushkinska St., Kharkiv 61002, Ukraine*
e-mail: orgchem@nuph.edu.ua

2,1-Benzothiazine 2,2-dioxides have a wide range of pharmacological activity among others antibacterial, anti-inflammatory, anti-analgesic, antitumor or antiviral. The additional presence of the pyran system in the molecules extends the bioactivity of these compounds.

For the newly synthesized six ethyl 2-amino-4-alkyl/aryl-6-ethyl-4,6-dihydropyrano-[3,2-*c*][2,1]benzothiazine-3-carboxylate 5,5-dioxides X-ray diffraction analysis was performed. Because of small structural differences the investigated compounds could be used to analyze the influence of the changing substituents in position C4 on their crystal structures. The evaluation of crystal structure similarities have been carried out using isostructurality indices I_a^{max}, I_a, I_c and Π, with a particular emphasis on the I_c index. Moreover, the influence of hydrogen bonding in the crystals of the studied compounds has been estimated in relation to the isostructurality phenomenon.





СИНТЕЗ 1-ПІРАЗОЛІЛПІРАЗОЛІВ НА ОСНОВІ 3- ТА 5-ПІРАЗОЛІЛДІАЗОНІЄВИХ СОЛЕЙ

Барабаш О.В., Остап'юк Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів

y.ostapiuk@gmail.com

Похідні 3-амінопіразолу та 5-амінопіразолу викликають значний інтерес завдяки широкому спектру біологічної активності сполук цього класу. Зокрема, вони виявляють анальгетичну та жарознижуючу дію, протипухлинну та седативну активність [1, 2]. Поєднання аміногрупи з іншими функційними групами у піразольному циклі надає широкі можливості для подальшої модифікації молекули [2]. Це спонукає до пошуків нових підходів синтезу та модифікації заміщених 3-аміно- та 5-амінопіразолів. Слід зазначити, що синтетичні можливості 1-заміщених 3- та 5-піразолілдіазонієвих солей є мало досліджені [3].

Ми дослідили поведінку 3-піразоліл- та 5-піразолілдіазонієвих солей в умовах реакції Яппа-Клінгемана. Взаємодією 3-піразоліл- та 5-піразолілдіазонієвих солей з етил 2-метилацетоацетатом, етил ціаноацетатом, малонодинітрилом отримано відповідні гідразони з високими виходами. Показана можливість використання цих сполук для конструювання піразольного кільця з метою отримання заміщених 1-(3-піразоліл)- та 1-(5-піразоліл)-піразолів, як перспективних протиракових препаратів.

[1] a) Al-Adiwish W.M., Tahir M.I.M. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *64*, 464–476; b) Nitulescu G.M., Draghici C., Olaru O.T. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 21805–21818.

[2] a) Finiuk N., Ostapiuk Y. et al. *Ukr. Biochem. J.* **2018**, *90*, 25-32; b) Остап'юк Ю., Кравець М. та ін. *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* **2018**, *59*, 305–310; c) Belaroussi R., Ejjoummany A. et al. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 732–741.

[3] Ledenyova I., Didenko V., Shikhaliev K. *Chem. Het. Compd.* **2014**, *50*, 1214–1243.

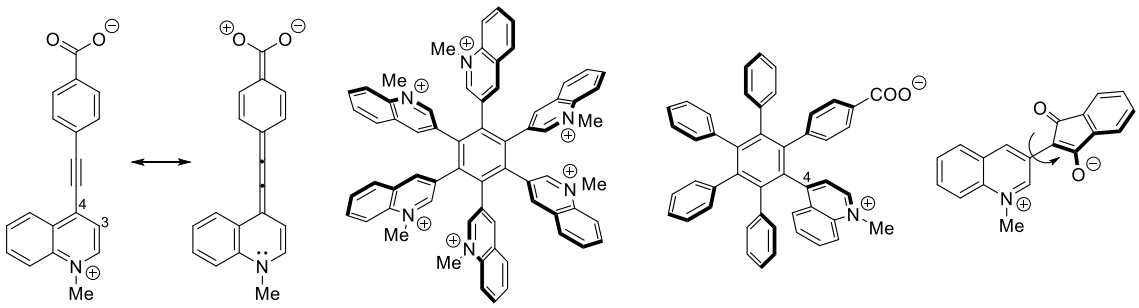
π-ARCHITECTURE OF HETEROCYCLIC MESOMERIC BETAINES AND RELATED COMPOUNDS

Sviatoslav Batsyts[1], Yurii Ostapiuk[2], and Andreas Schmidt*[1]

[1] Clausthal University of Technology, Institute of Organic Chemistry, Leibnizstr. 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

[2] Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

e-mail: sbatsyts@gmail.com



1 **2** **3** **4**

Heterocyclic mesomeric betaines (HMBs) are unsaturated heterocyclic compounds in which positive and negative charges are involved in conjugation. In the late 20th century Ramsden provided a comprehensive classification of HMBs by dividing all betaines into three different classes. In 2013, two more classes were added [1]. HMB **1**, classified as pseudo-cross-conjugated mesomeric betaine (PCCMB), showed to be unstable (NMR investigations), whereas its 3-yl isomer, a cross-conjugated mesomeric betaine, proved to be stable [2]. This is due to the different delocalization of both charges in these betaines [2b] and characteristics of cross-conjugation [3]. In order to study the role of conjugation syntheses of quinoline-based hetero hexaarylbenzenes (HHABs) such as **2** were developed [4], in which the positive charges are exclusively delocalized in the side wings. Based on these ideas, the synthesis of propeller-shaped HMB **3** was realized. In comparison to **1**, the betaine **3** proved to be stable and *de facto* can be classified as cross-conjugated mesomeric betaine, whereas *per definitionem* it does not differ from **1**. Furthermore, it has been shown that changing the dihedral angles as in HMB **4** can impact a betaine's classification as well as its properties.

[1] a) W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2239–2329; b) C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4146–4159.

[2] a) A. Schmidt, S. Batsyts, A. Smeyanov, T. Freese, E. G. Hübner, M. Nieger, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4202–4209; b) S. Batsyts, F. J. Ramírez, J. Casado, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2018**, *73*, 481–491.

[3] S. Batsyts, E. G. Hübner, A. Schmidt, The interconnection of two positive charges in conjugated and cross-conjugated bis-quinolinium ethylenes, manuscript in preparation.

[4] S. Batsyts, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Gjikaj, A. Schmidt, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, DOI: 10.1039/C9OB00357F.

ЗАСТОСУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПРЕПАРАТІВ З БІОЛОГІЧНО АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ В МЕДИКО-БІОЛОГІЧНІЙ ПРАКТИЦІ

Аліна Гайдай[1], Поліна Вакулюк[1], Ірина Фуртат[1], Тетяна Мурланова[1], Ольга Біляєва[2], Олександр Голуб[1]

[1]Національний університет «Києво-Могилянська академія»
вул. Г. Сковороди, 2, Київ, Україна, 04070, e-mail: alina.gaidai@ukma.edu.ua
[2]Національна медична академія післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика
вул. Дорогожицька, 9, Київ, Україна, 04112

Необхідність місцевої терапії ран різної етіології із застосуванням біологічно активних нанокомпозитних матеріалів як аплікаційних сорбентів для оброблення ушкодженої поверхні зумовлена насамперед недостатньою ефективністю традиційних засобів місцевого лікування, головний недолік яких з одного боку полягає в обмеженій дії препаратів лише у локальних ділянках ранового процесу, а також швидкому формуванні резистентності мікроорганізмів до широковживаних антимікробних препаратів. Метою є одержання сучасних гібридних біоактивних нанокомпозитних матеріалів з антимікробними та ранозагоювальними властивостями, які можуть бути використані для пришвидшення лікування процесів різного генезу, у тому числі гнійно-септичної етіології. Нанокомпозитні матеріали одержували методом імпрегнування орнідазолу на поверхні високодисперсного діоксиду силіцію. Як матрицю використовували пірогенний кремнезем (аеросил А-300). Як активну речовину (модифікатор) застосовували орнідазол (1-(3-хлор-2-гідроксипропіл)-2-метил-5-нітроімідазол). Дослідження антибактеріальної активності орнідасилу засвідчило, що він був активним щодо грампозитивних бактерій *S. aureus*, позаяк вже за 2 годинного контакту загинуло 99,0% клітин стафілококів. Менш ефективним орнідасил виявився щодо клітин грамнегативних бактерій. Зокрема, за аналогічних умов загинуло < 90 % клітин штамів *P. aeruginosa* і *E. coli*. Тим не менш, за умов подовження часу експозиції бактеріальних клітин з орнідасилом до 24 годин спостерігалась стовідсоткова загибель клітин обох досліджуваних тест-культур грамнегативних бактерій. Натомість підвищення антибактеріального ефекту стосовно *S. aureus* виявлено не було. Досліджено вплив нанокомпозитів на адгезивну активність тест-культур бактерій, яку визначали методом Бриліса із застосуванням нативних еритроцитів різних груп крові людини (ОО+, АО+, ВО+, АВ+). Показано, що за контакту з орнідасилом з клітинами тест-культур упродовж 24 годин спостерігається пригнічення адгезивної активності у *S. aureus* до еритроцитів груп крові ВО+ та АВ+, у *E. coli* відповідно до груп крові АО+ та ВО+, тоді як у *P. aeruginosa* для всіх досліджених груп крові, за виключенням ОО+. Дослідження лікувальної дії отриманого нанокомпозиту щодо ускладнених ран різної етіології показало його ефективність, порівняно з традиційно застосовуваними препаратами. Так, за даними клінічних досліджень купірування больового синдрому за умови застосування орнідасилу відбувалося в 2,1 рази швидше, очищення рани – в 1,7 разів, поява грануляцій – в 2,5 разів, крайова епітелізація – в 2,4 разів, порівняно з традиційними методами лікування. Одержані результати засвідчують, що синтезовані нанокомпозити перспективні для використання як лікувальні засоби пролонгованої дії для доставки біоактивних препаратів в рану ускладненої етіології.

СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТ ТА ЇХ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ ЦИКЛІЧНИХ СУЛЬФОНІВ

Гладков Є.С.[1,2], Бульба Д.В.[1], Піцик О.В.[1]

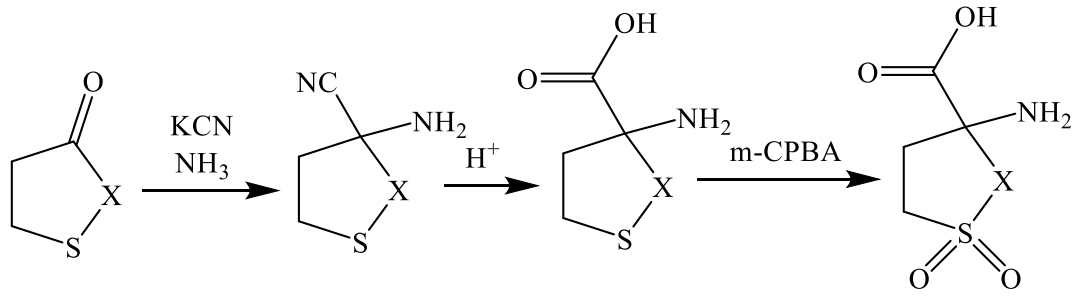
[1]Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, НДІ хімії та хімічний факультет,

[2]ДНУ «НТК «Інститут Монокристалів НАНУ», м. Харків, Україна

eugenegladkov@gmail.com

Похідні тіофенів та тіопіранів досить широко представлені в природі і є важливими складовими живих організмів, а їх синтетичні структурні аналоги володіють різною біологічною активністю і знаходяться в фокусі досліджень в галузі медичної хімії для пошуку нових лікарських засобів. Наприклад, тетрагідропохідні тіопірану привернули увагу фахівців у галузі медичної хімії як сполуки, що мають потенціальну протипухлинну та противірусну активність. Серед представників похідних аналогів цих сполук також знайдено інгібітори аденозілметіонін (AdoMet) синтетази.

Для отримання нових потенційно біологічно активних сполук, нами було сплановано та реалізовано нова синтетична методологія отримання похідних 1,1-діоксотетрагідротіофену та 1,1-діоксотетрагідротіопірану. Лінійну стратегію синтезу було реалізовано виходячи з циклічних сульфідів, використання синтезу Штрекера, кислого гідролізу отриманих нітрилів та подальшого окиснення сульфідів до сульфонів. Отримано як самі цільові амінокислоти так і похідні, такі як естери кислот та Boc-похідні.



X = $(CH)_2$, $((CH)_2)_2$

Таким чином, розроблено та оптимізовано методи синтезу для похідних 1,1-діоксотетрагідротіофену та 1,1-діоксотетрагідротіопірану Контроль чистоти отриманих сполук здійснювався за допомогою TLC та спектральними методами. Структуру отриманих речовин підтверджено за допомогою спектральних методів, таких як ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії.

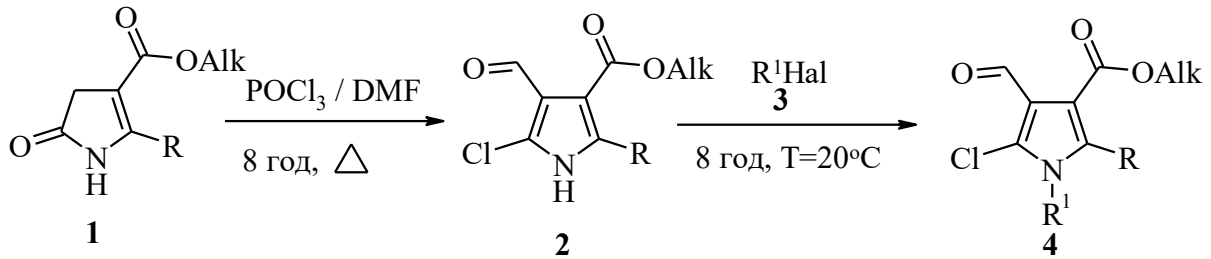
СИНТЕЗ АЛКІЛ 4-ФОРМІЛ-5-ХЛОРО-1*H*-ПІРОЛ-3-КАРБОКСИЛАТІВ, ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ ТЕМПЛЕЙТІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Аліна Грозав, Віталій Чорноус, Михайло Вовк
Кафедра медичної та фармацевтичної хімії
Вищий державний навчальний заклад України
«Буковинський державний медичний університет»
м. Чернівці, Театральна пл., 2, 58000
e-mail: alinagrozav@gmail.com

Пірол належить до важливого типу нітрогенвмісних гетероциклів і є достатньо поширеним серед природніх речовин, оскільки є структурним фрагментом важливих біогенних сполук — амінокислот, алкалоїдів, гемоглобіну, хлорофілу, жовчі, вітаміну B_{12}, деяких антибіотиків. Пірол і його гідровані аналоги є структурними фрагментами лікарських речовин. Серед них ноотропний засіб пірацетам, група інгібіторів ангіотензинперетворювальних ферментів (каптоприл, лізиноприл та інші), а також цілий ряд плазмозамінників похідних полівінілпіролідону.

Необхідною умовою створення нових біологічно активних сполук цього класу є наявність в арсеналі дослідників пірольних систем, що містять ефективні для модифікації функціональні групи. Саме тому об'єктами досліджень стали алкіл 4-форміл-5-хлоро-1*H*-пірол-3-карбоксилати, які є синтетично привабливими сполуками за рахунок наявності високореаційноздатної альдегідної групи поряд з естерною групою з однієї сторони та атомом галогену з іншої, що дає можливість змоделювати та синтезувати цілий ряд нових систем з прогнозованою біологічною активністю.

Для синтезу досліджуваних об'єктів **4** використано метод формілювання по Вільсмейеру-Хааку доступних алкіл 2-заміщених-5-оксо-4,5-дигідропірол-3-карбоксилатів **1.** Показано, що останні при 8 годинному нагріванні реагують з сумішшю ДМФА и $POCl_3$ в співвідношенні 2:8 з утворенням алкіл 4-форміл-5-хлоро-1*H*-пірол-3-карбоксилатів **2** з виходами 65-67%. Останні введенні в реакцію N-алкілювання алкіл галогенідами **3** в ДМФА за наявності калій карбонату, що дозволило з виходами 85-90% отримати ряд N-заміщених піролів **4**.



Alk = Me, Et; R = Me, Ph, R^1 = Me, Pr, Bu, Bn

СИНТЕЗ НОВИХ БІЛДІНГ-БЛОКІВ НА ОСНОВІ 2-АМІНО-4-МЕТИЛТІАЗОЛІВ

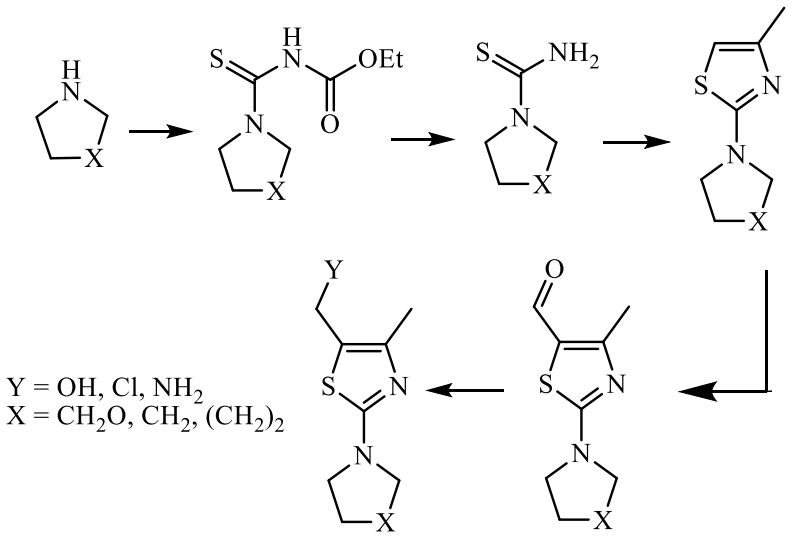
Демидов О. О.[1], Гладков Є. С.[1,2]

[1]ХНУ імені В.Н. Каразіна, НДІ Хімії та Кафедра органічної хімії, м. Харків
[2]ДНУ НТК «Інститут Монокристалів» НАНУ, м. Харків
aleksey.demidov.kh@gmail.com

Ароматичний тіазольний фрагмент є важливою частиною різних біологічно активних речовин та субстанцій, таких як, наприклад, тіамін (вітамін В1), епотілони, золамін гідрохлориду, цефдінір, норсульфазол, малоксикам та ін. Крім інтересу до похідних тіазолу з боку медичної хімії, представники цього класу зарекомендували себе як ефективні фунгіциди. Також сполуки цього класу використовують як фотосенсибілізатори.

Нами будо обрано як перспективні об'єкти для дослідження похідні 2-аміно-4-метилтіазолу. Метою нашої роботи було розробка та оптимізація нових методів синтезу похідних цього ряду.

Синтез цільових сполук нами було сплановано, виходячи з відповідних вторинних амінів. Проміжні 2-аміно-4-метилтіазол-5-карбальдегіди було отримано за синтезом Ганча та подальшим формілюванням тіазолу у положення 5. Цільові сполуки було отримано відновленням відповідних альдегідів або нітрилів до спиртів або амінів.



Контроль чистоти отриманих сполук здійснювався за допомогою ТШХ та спектральними методами. Структуру отриманих речовин підтверджено за допомогою спектральних методів, таких як ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії.

Таким чином, нами розроблено та оптимізовано нові методи синтезу похідним 2-аміно-4-метилтіазолу. Отримані сполуки є перспективними як білдінг-блоки для синтезу нових гетероциклічних сполук, а також є цікавими як модельні сполуки у прогнозуванні та вивченні можливих видів біологічної активності.

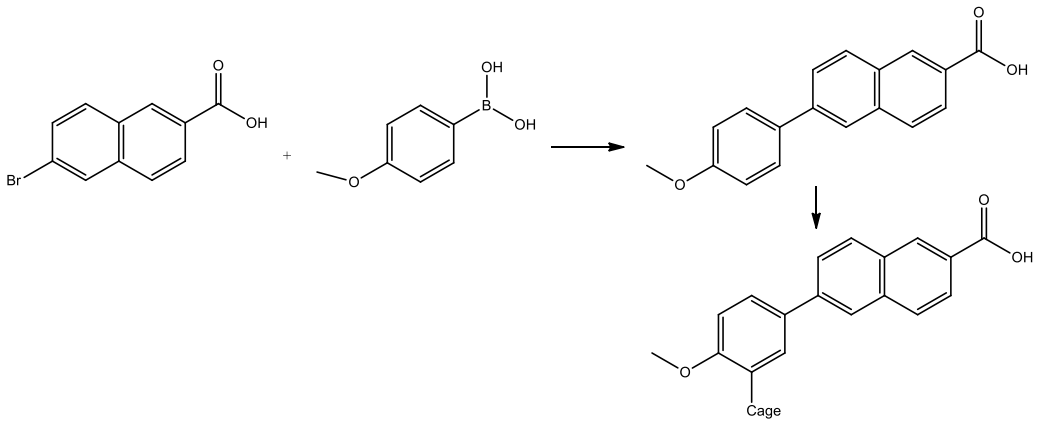
НОВІ ПОХІДНІ АДАПАЛЕНУ: СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ

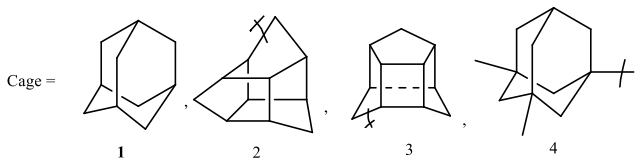
Ковтун В.Б., Сидоренко О.Г.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4,
viktoriakovtun7@gmail.com

Адапален – є синтетичним аналогом ретиноєвої кислоти і належить до дерматотропних засобів. За хімічною будовою адапален є похідним нафтойної кислоти. Речовина вибірково зв'язується з рецепторами ретиноєвої кислоти на ядрах епітеліальних клітин і стимулює процеси диференціювання кератиноцитів. Завдяки своїй кератолітичній протизапальній та комедонолітичній дії, адапален знайшов широке застосування в медицині та космецевтиці.

Дана робота присвячена синтезу нових похідних адапалену, в яких каркас адамантану замінено іншими. Як вихідні речовини вибрано 6-бром-2-нафтойна кислота та 4-метоксиборонова кислота:





1. Irby, C. E., Yentzer, B. A., Feldman, S. R., (2008), Journal of Adolescent Health, 43(5), 421–424.
2. Milanese A., Gorincioi E., Rajabi M., Vistoli G., Santaniello E., (2011), Bioorg. Chem., 39 (4), 151–158. doi: 10.1016/j.bioorg.2011.07.003.

Робота виконана під керівництвом доц. Левандовського І.А.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ РЕТИНОЄВИХ ПОХІДНИХ

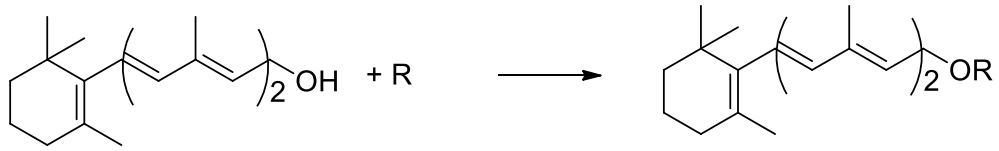
Ковтун В.Б., Сидоренко О.Г.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4,
viktoriakovtun7@gmail.com

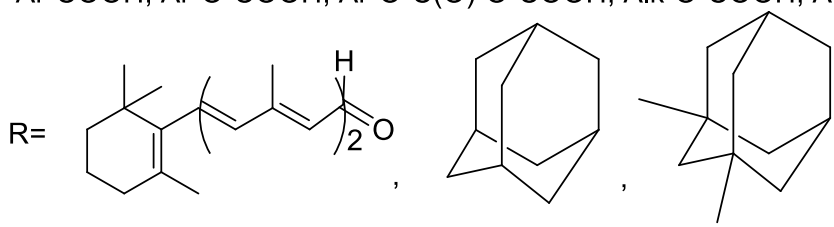
Провідна роль у місцевому або систематичному лікуванні шкірних хвороб належить ретиноїдам – сполукам групи вітаміну А. Найпопулярнішими з них є ретинолові ефіри, ретинол, ретинол альдегід, оксиретиноїди, ретиноєва кислота [1].

Найкращі біологічноактивні показники має ретиноєва кислота – найвища окиснена форма вітаміну А. Однак, дана сполука може викликати серйозні побічні ефекти. Тому, на даний час у лікувальних засобах переважно використовують ретиноєві ефіри – ретинол пальмітат та ретинол ацетат, які окислюються вже безпосередньо в дермі шкіри.

Дана робота присвячена синтезу нових ретиноєвих похідних та дослідженню їх властивостей. Особлива увага присвячена реакції утворення напівацеталю з ретинолу та ретиналю, оскільки ця речовина під впливом рецепторів шкіри розкладається з утворенням з однієї молекули відразу двох активних іонів.



R = Ar-COOH, Ar-O-COOH, Ar-O-C(O)-O-COOH, Alk-O-COOH, Alk-O-C(O)-O-COOH.



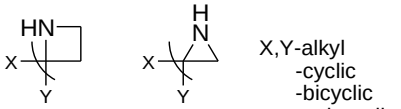
1. Fisher, C. J., Esmann, J., Griffhths, C. E. M., Taiwar, H. S., Duel, E. A., Hammerberg, C., Elder, J. T., Karabin, C. D., Nickoloff, B. J., Cooper, K. D., and Voorbees, J. J. (1991). I. Invest. Dermatol. 96, 699-707

Робота виконана під керівництвом доц. Левандовського І.А.

AZIRIDINE AND AZETIDINE RING STABILIZATION BY SPIRO CAGE HYDROCARBONS: QUANTUM-CHEMICAL STUDY

Veronika M. Polishchuk, Irina Pidburtna, Alexander E. Pashenko, Andrey O. Kushko, Igor A. Levandovskiy, Alexander B. Rozhenko,
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37 Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine
Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
5 Murmans'ka str., 02660, Kyiv, Ukraine
e-mail: kushko@xtf.kpi.ua

Small and strained molecules such as aziridines and azetidines are subject of interest for various theoretical and practical reasons. It is known that the repulsion of two groups in the *gem*-positions causes an increase in the angle between them with a simultaneous decrease in an internal angle. This brings the other two groups closer together and thus promotes the cyclization. (Thorpe-Ingold or gem-disubstituent effect).[1] Recent studies have shown that the geminal interaction can explain the stability of the disubstituted cycloalkanes similarlty to branched alkanes.[2-3] Such interaction reduces the strain energy for small cycles.[4]



1 **2**

We analyzed the effect of various substituents (alkyl, cyclic, polycyclic) on the stabilities of aziridines and azetidines. Computations were performed at the DFT B97D level of theory. Relative stabilities of such compounds were investigated using the homodesmic equations. Calculations have shown that the presence of adamantane, diamantane, and trishomocubane fragments markedly (3.9-5.3 kcal/mol) stabilizes the cycles in **1**–**2**. In contrast, structures with small cycles are destabilized compared to the corresponding dimethyl-substituted derivatives with homocubane, bishomocubane, and cyclopentyl fragments.

References

1. Jung, M. E.; Piizzi, G. Gem-Disubstituent Effect: Theoretical Basis and Synthetic Applications. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (5), 1735–1766.

2. Gronert, S. Electron Delocalization Is Not a Satisfactory Explanation for the Preference for Branching in the Alkanes. *Chem. Eur. J.***2013**, *19* (33), 11090–11092.

3. Gronert, S. An Alternative Interpretation of the C-H Bond Strengths of Alkanes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (3), 1209–1219.

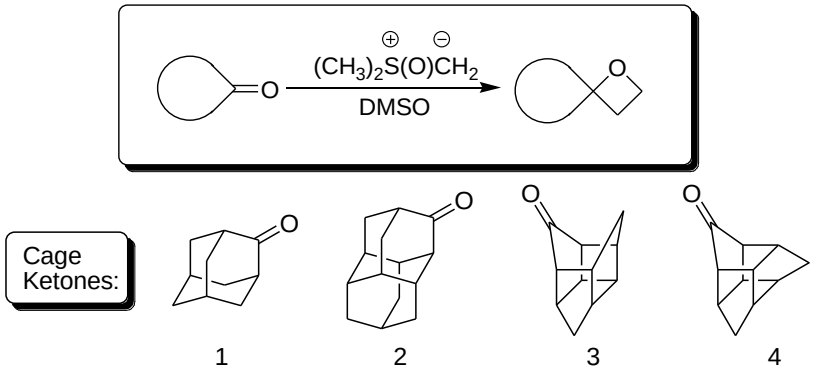
4. Bach, R. D.; Dmitrenko, O. The Effect of Substitutents on the Strain Energies of Small Ring Compounds. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (8), 2588–2599.

SPIRO-OXETANES BASED ON CAGE HYDROCARBONS: THE POWERFULL STARTING MATERIALS FOR DRUG DISCOVERY

Irina M. Pidburtna, Alexander E. Pashenko, Andrey O. Kushko, Igor A. Levandovskiy
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37 Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine, kushko@xtf.kpi.ua

Oxetanes, as strained cyclic ethers, present a fascinating combination of stable motifs for medicinal chemistry and reactive intermediates for further synthesis. These features make them attractive motifs for an ever-increasing range of applications in the chemical sciences. In medicinal chemistry, oxetanes have received enormous interest as replacement groups for gem-dimethyl and carbonyl groups with improved physicochemical properties. The small, polar nature of the heterocycle has led to its incorporation as a pendant motif to improve "druglike" properties, in particular solubility, and also to offer intellectual property advantages. As a result, these units have been widely adopted in medicinal chemistry programs in recent years [1,2].

Herein we proposed the synthesis of several cage oxetanes from adamantanone (1), diamantanone(2), Cs-trishomocubanone (3) and D3-trishomocubanone (4) based on the traditional procedure [3,4].



The structures of the all products were identified using ^{1}H, ^{13}C NMR and mass-spectroscopy.

References

1. J.A. Bull, R. A. Croft, O. A. Davis, R. Doran, K. F. Morgan, *Chem. Rev*. **2016**, *116*, 12150−12233.
2. J. A. Burkhard, G. Wuitschik, M. Rogers-Evans, K. Muller, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9052–9067.
3. K. Okuma, Y. Tanaka, S. Kaji, H. Ohta, *J. Org. Chem*. **1983**, *48*, 5133–5134.
4. A. O. Fitton, J. Hill, D. E. Jane, R. Millar, *Synthesis*, **1987**, 1140–1142.

CAGE KETONES IN HORNER-WADSWORTH-EMMONS REACTION

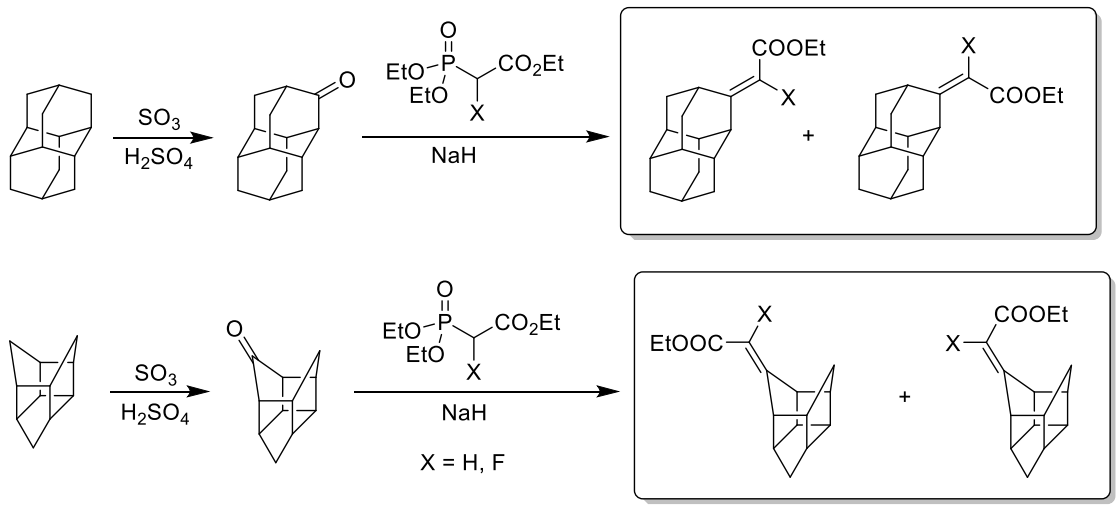
Dmytro Starov. Irina Pidburtna, Alexander E. Pashenko, Andrey O. Kushko, Igor A. Levandovskiy

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

37 Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine, e-mail: kushko@xtf.kpi.ua

This work is devoted to the investigation of the reactivity of important prochiral cage compounds for subsequent functionalization – diamantanone and tris-homocubane - by the Horner–Wadsworth–Emmons reaction. It is well known that this reaction allows to effectively obtaine a wide range of esters of unsaturated carboxylic acids, which are good building blocks for subsequent functionalization [1].

Diamantanone and tris-homocubanone were obtained using a previously developed method based on the selective oxidation of saturated hydrocarbons structures by the system of oleum-sulfuric acid [2]. The Horner-Wadsworth-Emmons reaction was carried out under conditions similar to those previously proposed for adamantane derivatives and other polycyclic hydrocarbons [3].



Substrate interaction with triethylphosphone derivatives results in the formation of a mixture of two diastereomeric esters in a ratio of 1: 1. The structures of the products were identified using ^{1}H, ^{13}C NMR and mass-spectroscopy.

References

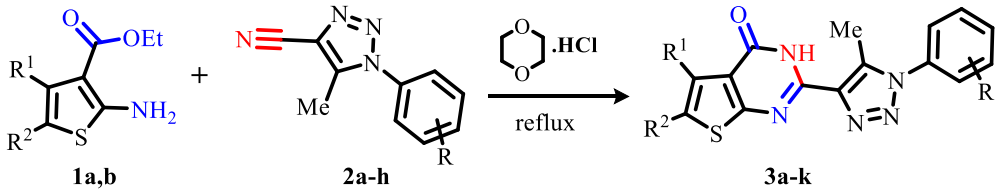
1. Rong, F. *Horner–Wadsworth–Emmons reaction In Name Reactions for Homologations*-Part I; Li, J. J., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2009**, pp 420?466.
2. NT Hoc, AO Kushko, AA Fokin, VN Rodionov, *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52* (8), 1209-1211.
3. Мирян Н.И., Исаев С.Д., Ковалева, Петух Н.В., Дворникова Е.В., Кардакова Е.В., Юрченко А.Г., *ЖОрХ*. **1999**, *35*, 444-447.

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ ТІОФЕНУ ТА 1,2,3-ТРИАЗОЛУ В СИНТЕЗІ 1*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛІЛ-ТІЄНО[2,3-*d*]ПІРИМІДИНОНІВ

Тарас Сех, Ольга Шийка, Микола Тупичак,
Назарій Походило, Микола Обушак
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: sekh.taras@gmail.com

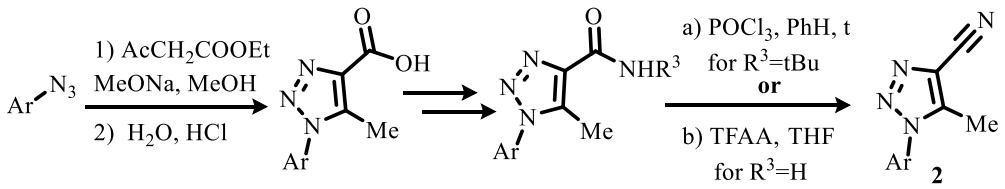
Широкий спектр застосування, зокрема, висока біологічна активність гетероциклічних похідних з тієнопіримідиновим [1] та 1,2,3-триазольним [2] фрагментами, сприяють інтенсивному пошуку нових зручних підходів їхнього синтезу. Крім того, розробка ефективних, хемоселективних синтетичних підходів, за допомогою яких можна конструювати складні молекулярні гетероциклічні системи з простих доступних реагентів, є актуальним завданням для хіміків-синтетиків.

З цією метою розроблено метод синтезу триазолілтієнопіримідинів **3**, які одночасно містять 1,2,3-триазольний та тієно[2,3-*d*]піримідиновий каркаси. За допомогою реакції приєднання амінотіофенів Ґевальда **1a**–**b** до 5-метил-1-арил-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбонітрилів **2a**–**h** з подальшою циклізацією, що відбувається однореакторно, одержано цільові продукти **3** з хорошими виходами.



R= H; 4-Me; 4-F; 2-F; 3-Cl; 4-Cl; 4-Br; (4-NO_2 2-Me)

Вихідні амінотіофени **1** отримано реакцією Ґевальда, а 5-метил-1-арил-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбонітрили **2** – нескладними синтетичними процедурами з азидів через триазолкарбонові кислоти та відповідні аміди:



Отримані 1*H*-1,2,3-триазоліл-тієно[2,3-*d*]піримідинони є перспективними об’єктами для скринінгу на біологічну активність, зокрема, дослідження на протиракову активність уже проводяться.

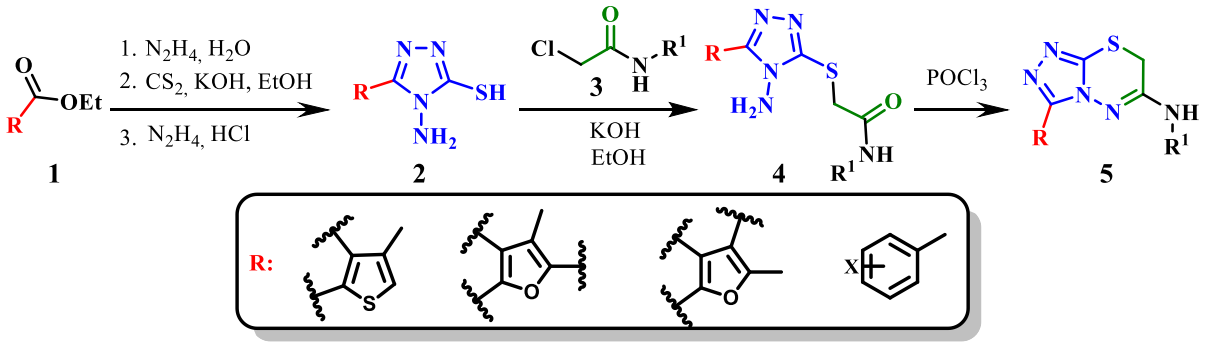
[1] O. Shyyka, N. Pokhodylo, N. Finiuk *et al.* // Sci. Pharm. – 2018. – Vol 86(3). pii: E28
[2] N. Pokhodylo, O. Shyyka, V. Matiychuk // Med. Chem. Res. – 2014 – Vol. 23. – P. 2426–2438.

СИНТЕЗ НОВИХ АРИЛ- / ГЕТАРИЛ-ЗАМІЩЕНИХ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-*b*][1,3,4]ТІАДІАЗИН-6-АМІНІВ

Марія Свириденко, Ольга Шийка,
Назарій Походило, Микола Обушак
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mariyasvyrydenko@gmail.com

Аналізуючи сучасні фармакологічні дослідження функціоналізованих 1,2,4-триазолів, ми виявили, що похідні [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазинів все частіше стають об'єктами для скринінгу на біологічну активність, зокрема, активно вивчаються як протиракові препарати. З метою генерування комбінаторних бібліотек нових прикладів структурно-складних нітрогеновмісних гетероциклів з врахуванням концепції молекулярної різноманітності було досліджено можливість синтезу нових гетарил- та арил-заміщених похідних [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазинів.

Препаративно зручним є метод отримання [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазинів **5** з 4-аміно[1,2,4]триазол-3-тіолів **2**, одержаних постадійною взаємодією відповідних естерів **1** з гідразином, сірковуглецем з подальшим закриттям бажаного 4-аміно-3-меркапто-[1,2,4]триазольного циклу під дією гідразину. Варто зазначити, що естер тіофен-3-карбонової кислоти раніше одержаний дезамінуванням амінотіофену Ґевальда [1].



Алкілювання арил-, тієніл-, фурил- заміщених 4-аміно-3-меркапто[1,2,4]триазолів **2** хлорацетамідами **3** і наступна циклізація продукту **4** в надлишку $POCl_3$ призвели до утворення раніше неописаних похідних [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазинів **5** з хорошими виходами. Можливість варіювання замісників у вихідних естерах та хлорацетамідах робить такий підхід зручним та перспективним для біологічного скринінгу. Так, низку сполук відібрано для скринінгу у Національному інституті раку (США), а одну – 3-(4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-іл)-N-(п-толіл)-7*H*-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазин-6-амін – для *in vitro* скринінгу протиракової активності у 5 концентраціях при 10-кратному розведенні (100μM–0,01μM).

[1] N.T. Pokhodylo, O.Ya. Shyyka, M.D. Obushak // *Chem. Heterocycl. Compds* 2014, 50, 12, 1748–1755.

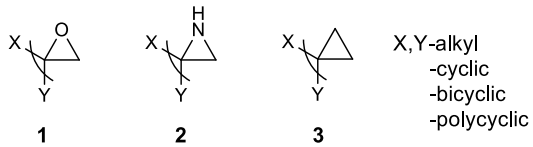
SMALL RING STABILIZATION BY SPIRO CAGE HYDROCARBONS: QUANTUM-CHEMICAL STUDY

Veronika M. Polishchuk, Andrey O. Kushko, Igor A. Levandovskiy, Alexander B. Rozhenko

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine,
e-mail: kushko@xtf.kpi.ua

Small and strained molecules are subject of interest for various theoretical and practical reasons. It is known that the repulsion of two groups in the *gem*-positions causes *an increase in the angle between them with a simultaneous decrease in an internal angle.* This brings the other two groups closer together and thus promotes the cyclization. (Thorpe-Ingold or gem-disubstituent effect).[1]

Recent studies have shown that the geminal interaction can explain the stability of the disubstituted cycloalkanes similarlty to branched alkanes.[2-3] Such interaction reduces the strain energy for small cycles.[3]



We analyzed the effect of various substituents (alkyl, cyclic, polycyclic) on the stabilities of cyclopropanes, oxiranes, and aziridines. Computations were performed at the DFT B97D level of theory. Relative stabilities of such compounds were investigated using the homodesmic equations. Calculations have shown that the presence of adamantane, diamantane, and trishomocubane fragments markedly (2.0-6.7 kcal/mol) stabilizes the cycles in **1**–**3**. In contrast, structures with small cycles are destabilized compared to the corresponding dimethyl-substituted derivatives with homocubane, bishomocubane, and cyclopentyl fragments.

References

5. Jung, M. E.; Piizzi, G. Gem-Disubstituent Effect: Theoretical Basis and Synthetic Applications. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (5), 1735–1766.

6. Gronert, S. Electron Delocalization Is Not a Satisfactory Explanation for the Preference for Branching in the Alkanes. *Chem. Eur. J.***2013**, *19* (33), 11090–11092.

7. Gronert, S. An Alternative Interpretation of the C-H Bond Strengths of Alkanes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (3), 1209–1219.

СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 2-ЦІАНО-3-ФУРАН-2-ІЛ-*N*-ТІАЗОЛ-2-ІЛАКРИЛАМІДУ

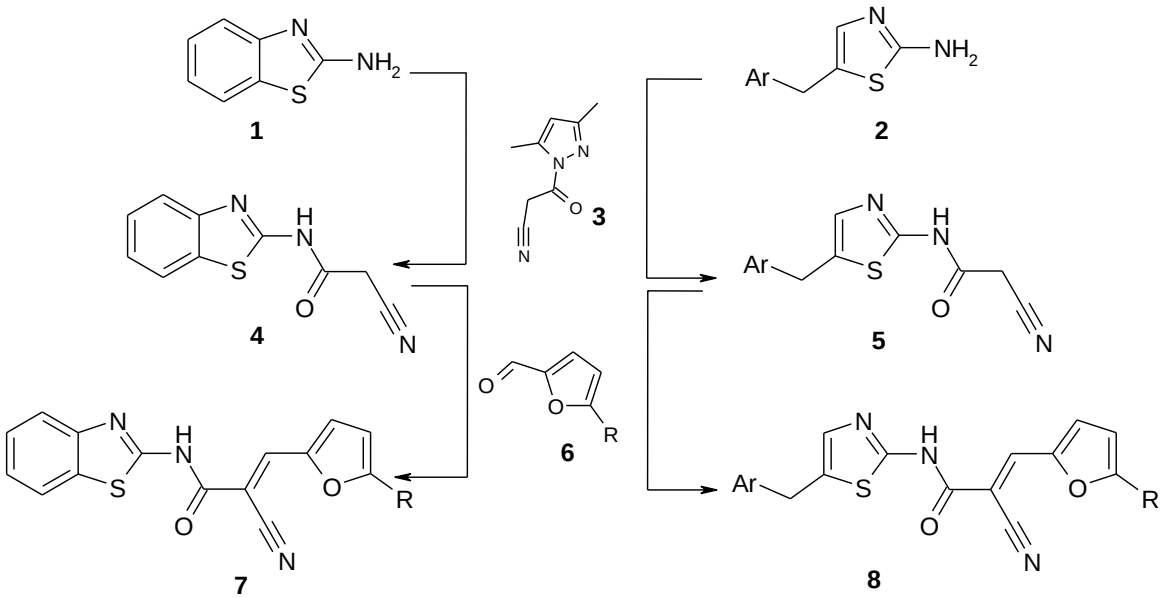
Матійчук Ю.Е.[1], Огурцов В.В.[1], Матійчук В.С.[2]

[1]*Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 52, 79010, Львів, Україна*

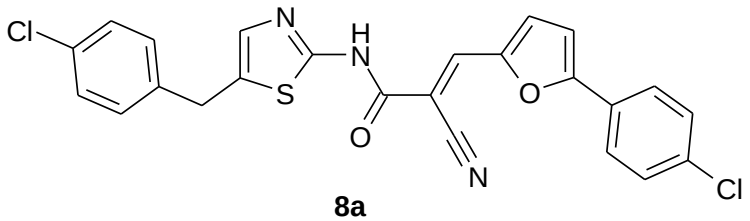
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна*

E-mail: matichyk@mail.lviv.ua

Взаємодією 2-амінобензотіазолу **1** та 2-аміно-5-R-бензилтіазолів 2 з 3,5-диметил-1-ціаноацетилпіразолом **3** синтезовано ряд ціаноацетамідів **4** та **5**. Їх було вивчено у реакції з фурфуролом та його заміщеними похідними **6**. Взаємодію проводили в спирті за наявності піперидину як каталізатора. У результаті реакції виділено неописані у літературі похідні 2-ціано-3-фуран-2-іл-*N*-тіазол-2-ілакриламіду **7** та **8**. Структура усіх синтезованих сполук підтверджена методом ПМР спектроскопії та даними елементного аналізу.



У рамках міжнародної наукової програми Національного інституту здоров'я США – DTP (Developmental Therapeutic Program) Національного інституту раку (Бетезда, Меріленд, США) досліджено протипухлинну активність синтезованих сполук. Ідентифіковано сполуку-хіт **8a**, яка за своєю дією була співмірна або переважала еталонні лікарські препарати



8a

MID $LogGI_{50}$ = -5.66
MID LogTGI = -5.0
MID $LogLC_{50}$= -4.29

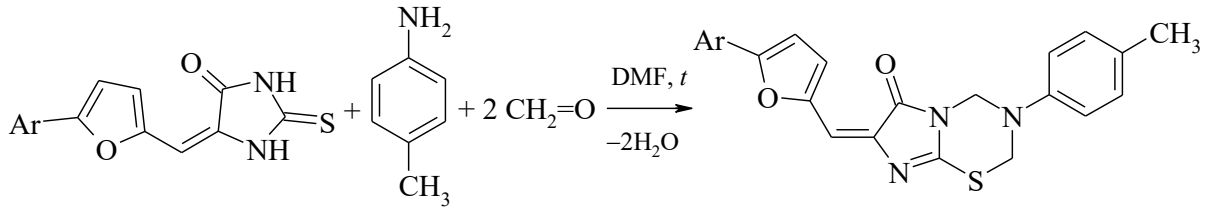
АРИЛФУРАНОВІ СПОЛУКИ У РЕАКЦІЇ АМІНОМЕТИЛЮВАННЯ ЗА МАННІХОМ

Олександра Лесюк, Володимир Карп'як
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: karpyak01@gmail.com

Розвиток хімії арилфуранових сполук значною мірою зумовлений ефективністю досліджень їхньої біологічної активності. Деякі сполуки цього типу вже використовують як лікарські засоби (дантролен, азімілід тощо). За останні роки опубліковано і запатентовано багато розробок, що стосуються різних видів біологічної активності арилфуранових сполук.

Відомо також, що похідні 1,3,5-тіадіазину характеризуються широким спектром біологічної активності. Так, серед функціонально заміщених тіадіазинів виявленні фунгіциди, гербіциди, акарициди, інсентициди, сполуки з антибактеріальною активністю.

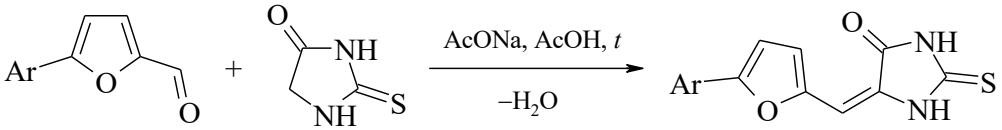
У зв'язку з цим ми досліджували реакцію амінометилювання за Манніхом 5-(5-арил-2-фурфуриліден)-2-тіогідантоїнів і можливість одержання похідних тіадіазину з 5-арилфурильними фрагментами. Вивчаючи циклоконденсацію 5-(5-арил-2-фурфуриліден)-2-тіогідантоїнів з формальдегідом та *п*-толуїдином, нами з'ясовано, що ця взаємодія відбувається в киплячому ДМФА і веде до утворення раніше не відомих похідних імідазо[2,1-*b*][1,3,5]тіадіазину з виходами 35–50 %:



Ar = 4-ClC_6H_4, 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 4-BrC_6H_4, 3- і 4-$NO_2C_6H_4$

Будову одержаних сполук доводили даними ІЧ- та ПМР-спектрів.

Вихідні 5-(5-арил-2-фурфуриліден)-2-тіогідантоїни одержували конденсацією 5-арилфурфуролів з 2-тіогідантоїном в оцтовій кислоті за наявності плавленого натрій ацетату:



Отже, реакція амінометилювання 5-(5-арил-2-фурфуриліден)-2-тіогідантоїнів є простим і зручним способом одержання раніше не відомих заміщених [2,1-*b*][1,3,5]тіадіазинів з арилфурильним фрагментом – перспективних об'єктів для біоскринінгу.

ОТРИМАННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ З МЕФЕНАМІНОВОЮ ТА ЖОВЧНИМИ КИСЛОТАМИ

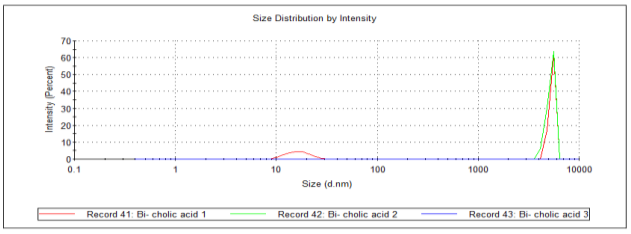
Хімічний факультет Університету Гельсінкі, 00014, Фінляндія
Публічне акціонерне товариство «Фармак», 04080, м. Київ, Україна
Лабораторія синтезу АФІ
Вернидуб М.П., Вернидуб О.В., Рудюк В.В., Бовсуновська Ю.В., Нагорічна І.В., Графов А.В

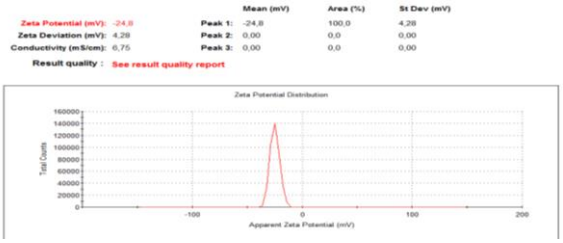
Вступ: Протозойні інфекції (малярія, лейшманія, та ін.) відносяться до забутих тропічних захворювань, що вражають мільйони людей серед найбідніших верств населення у ендемічних країнах. Поширюються укусом певних видів комарів та москітів. Беручи до уваги складність терапії лейшманіозу для зниження гепатотоксичності при лікуванні Hg (V) пропонується створити нанопрепарат, який матиме одночасно гепатопротекторну та протизапальну дію. Одним з препаратів, що виявляє подібні властивості, є препарат Антраль ПАТ "Фармак". Гепатопротекторна активність Антралю обумовлена вираженими антиоксидантними і мембраностабілізуючими властивостями, а також пов'язана з імуномодулюючими, протизапальними і знеболюючими ефектами.

Мета дослідження: Активний фармацевтичний інгредієнт (АФІ) Антраль нерозчинний у воді, тому з метою отримання наноструктур, подібних до молекули Антралю, використовували солі мефенамінової кислоти та жовчних кислот як вихідний матеріал для синтезу.

Жовчні кислоти – це секрет гепатоцитів, що мають стероїдну структуру і беруть участь у травленні, поглинанні ліпідів та проявляють гепатопротекторну дію.

Результати:





Було отримано стабільний гель сполуки натрієвої солі холієвої кислоти з вісмутом, що був проаналізований за показниками «Розмір часток» та «Zeta-потенціал» на Zetasizer (Malvern). Дослідження показали, що отримано сполуку з розміром часток 12 нм та Zeta-потенціалом -20.

Висновки: У майбутньому зразки наноструктур згаданих речовин можуть бути розглянуті для досліджень по лікуванню протозойних «забутих» тропічних захворювань.

Автори вдячні за підтримку досліджень у рамках проекту Horizon 2020-MSCA-RISE-2016-734759:VAHVISTUS.

CONFORMATIONAL POLYMORPHISM OF 4-(3-METHOXYPHENYL)AMINO-2-THIAZOLINONE

Andrii Pyrih[1], Andrzej K. Gzella[2], Roman Lesyk[3], Mariusz Jaskólski[1,4]

[1]*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland*

[2]*Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

[3]*Department of Pharmaceutical, Organic and Bioorganic Chemistry, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraine*

[4]*Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland*

For the newly synthesized 4-(3-methoxyphenyl)amino-2-thiazolinone **1** X-ray diffraction analysis showed that crystallization from a methanol leads to two different polymorphic forms, **1-I** and **1-II**. The two polymorphs have the same *C*2/*c* space group, but the crystals have different habits and different structures. In the plate-like crystals **1-I** the *m*-methoxyphenyl ring and the thiazolinone system form a dihedral angle of 46.17(3)°, whereas in the rod-like crystals **1-II** they are approximately coplanar. The molecules in both polymorphic forms have the same amine form and syn-periplanar conformation.

Polymorph	Space group	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	*Z'*	*V* [Å^3]
1-I	*C2/c*	10.44(1)	12.05(1)	20.63(1)	90.00	99.45(1)	90.00	1	2559.20(6)
1-II	*C2/c*	20.75(1)	12.62(1)	14.36(1)	90.00	136.15(1)	90.00	1	2605.91(14)

ORTEP view of the molecule of **1**, in (a) polymorph **1-I** and (b) polymorph **1-II**.

The work was supported by grant no. POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

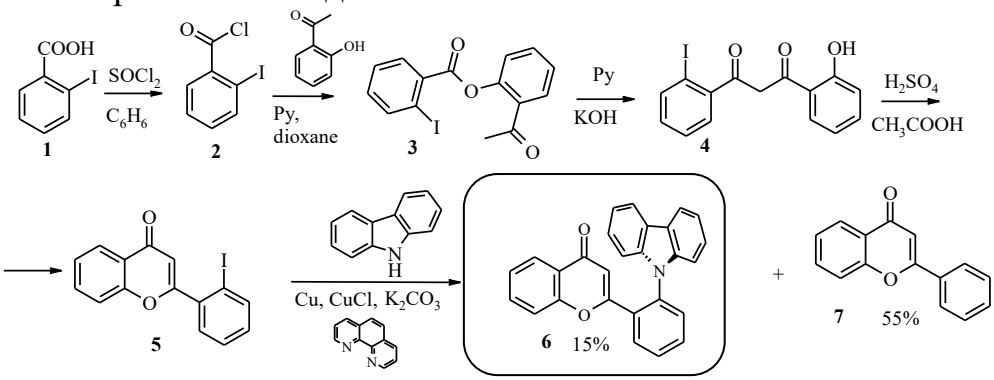
СИНТЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО 2'-(N-КАРБАЗОЛІЛ)ФЛАВОНУ

Христина Піткович[1], Марія Станіцька[1], Роман Литвин[1], Василь Соловйов[2], Микола Обушак[1]

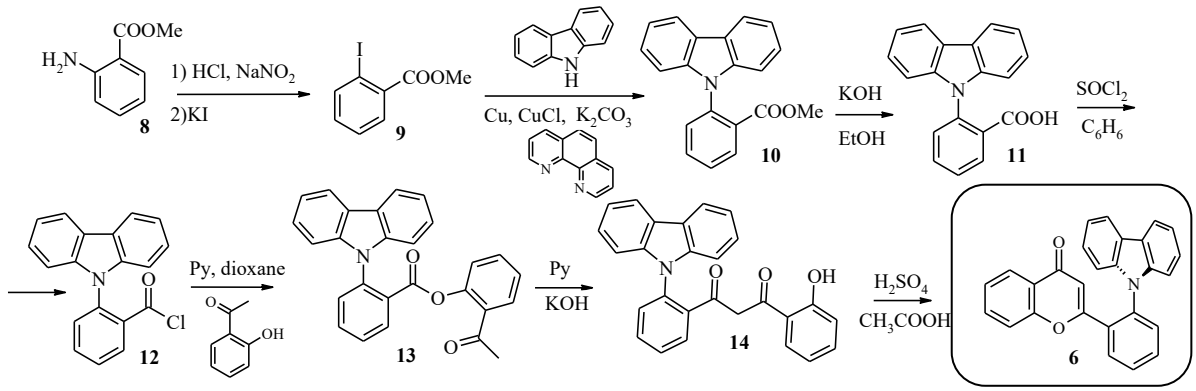
Кафедра органічної хімії,
[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]Рівненський НДЕКЦ МВС України
вул. Гагаріна, 39, 33003, Рівне, Україна
e-mail: chrystyna_pitkovych_@ukr.net

Поєднання в одній молекулі донорних та акцепторних фрагментів є одним із сучасних трендів у створенні матеріалів для органічних світловипромінюючих діодів (OLED). У цій роботі ми розробили методи синтезу карбазолілфлавону **6**, в якому донорний карбазолільний та акцепторний хромен-4-оновий фрагменти розміщені в *орто*-положенні відносно бензенового лінкера. Такий молекулярний дизайн спрямований на максимальне розділення ВЗМО та НВМО, і, відповідно, на зменшення різниці між енергіями синглетних та триплетних рівнів, що є вкрай важливим для практичного застосування у конструюванні сучасних OLED-пристроїв.

Ми розробили два підходи до синтезу сполуки **6**. У першому з них ключовою стадією є реакція Ульмана між 2'-йодофлавоном **5** та карбазолом. Проте, виявилось, що основним продуктом реакції є флавон **7**. Натомість, бажаний продукт **6** ми отримали з виходом лише 15%:



У другій синтетичній схемі вводили карбазольний фрагмент на ранній стадії і в результаті перетворень **10→6** потрібну сполуку **6** отримали з виходом ≈ 50%:



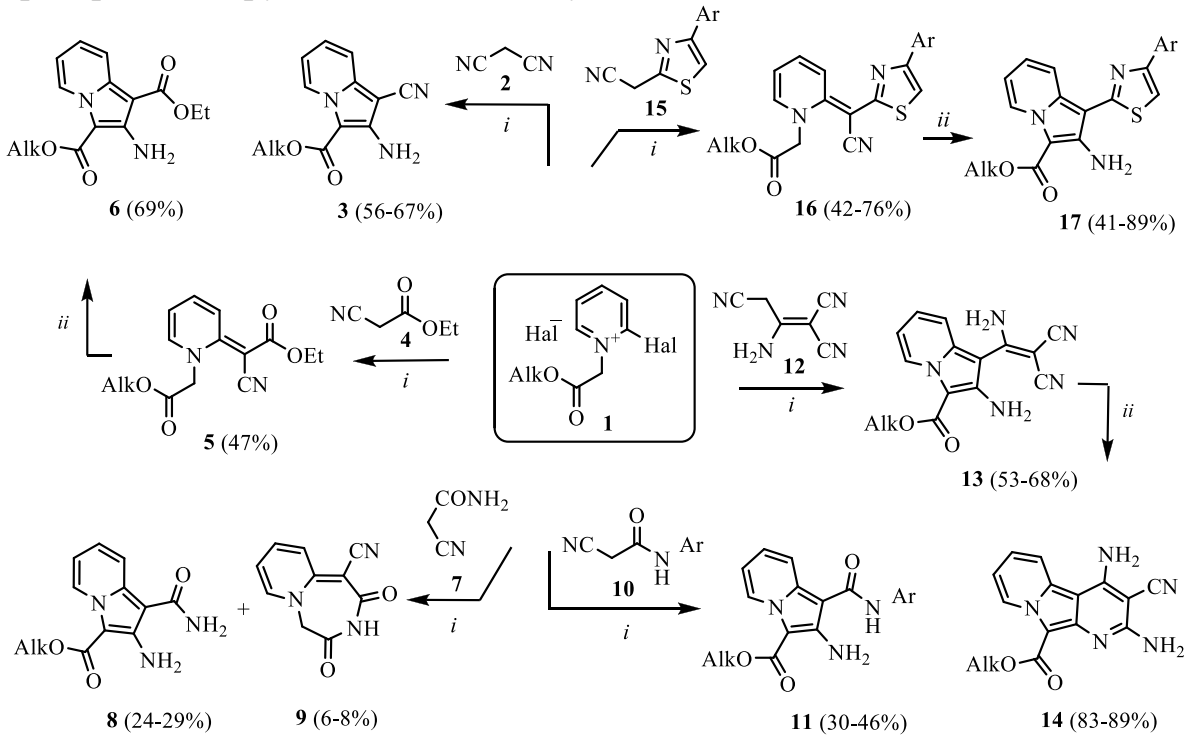
ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ *N*-АЛКОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ-2-ГАЛОГЕНОПІРИДИНІЮ З *C*-НУКЛЕОФІЛАМИ

Наталія Твердохліб

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

В останні роки значно збільшилась кількість публікацій, присвячених солям 2-галогенопіридинію та їхнім похідним у зв'язку з потенційною біологічною та синтетичною активністю таких сполук. Наявність у солей *N*-алкоксикарбонілметил-2-галогенопіридинію декількох реакційних центрів дає можливість успішного використання їх як синтонів для конструювання гетероциклічних систем із наперед визначеним розташуванням гетероатомів в кільці. Практично це реалізується при вивченні взаємодії солей **1** з різними комбінаціями *C*-нуклеофілів – похідних ацетонітрилу, що сприяє дизайну нітрогеновмісних гетероциклів та введенню як фармакофорних угруповань, так і функціональних груп, здатних до подальших хімічних перетворень.

В ході систематичного дослідження встановлені деякі закономірності перебігу цих реакцій, підтверджено структуру та чистоту синтезованих сполук фізичними та хімічними методами дослідження. Розроблено препаративно зручні методи синтезу:



Alk = Me, Et
i = 2 Et_3N, EtOH, 25 °C, 4 год
ii = KOH, ДМФА, H_2O, 25 °C, 4 год

ХЛОРОМЕТАКРИЛОНІТРИЛИ В УМОВАХ РЕАКЦІЇ МЕЄРВЕЙНА

Шегедин М.В., Угринчук А.П., Остап'юк Ю.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів
y.ostapiuk@gmail.com

Фрагмент 3-амінотіофену входить до складу низки фармацевтичних препаратів. Похідні 3-амінотіофену проявляють протипухлинну та бактерицидну активність, є анальгетиками [1]. Водночас поєднання аміногрупи з іншими функційними групами у тіофеновому циклі надає широкі можливості для подальшої модифікації молекули [2]. Це спонукає до пошуків нових підходів та субстратів зручних для конструювання похідних 3-амінотіофену. Зручними вихідними блоками для замикання тіофенового кільця є β-хлороакрилонітрили та α-хлороакрилонітрили [3].

Ми дослідили поведінку 2-метил-3-хлороакрилонітрилу та 2-хлорометилакрилонітрилу в умовах реакції Меєрвейна. Взаємодією 2-метил-3-хлороакрилонітрилу чи α-хлорометилакрилонітрилу з арендіазоній (гетарилдіазоній) бромідами в умовах каталізу солями міді отримано 3-арил(гетарил)-2-бромо-2-метил-3-хлоропропіонітрили та 3-арил(гетарил)-2-бромо-2-хлорометилпропіонітрили відповідно. Показана можливість використання широкого кола анілінів та гетариламінів в даній реакції та утворення цільових продуктів з високими, як для реакцій такого типу, виходами. Вивчена можливість конструювання 2,4,5-заміщених 3-амінотіофенів на основі отриманих 3-арил(гетарил)-2-бромо-2-метил-3-хлоропропіонітрилів та 3-арил(гетарил)-2-бромо-2-хлорометилпропіонітрилів.

[1] a) Iwaki T., et al. Chemistry Letters. **2017**, *27*, 4904–4907; b) Walton M.I., at all. Oncotarget. **2016**, *7*, 2329 – 2342; c) Yang B., et al. J. Med. Chem. **2018**, *61*, 1061–1073.
[2] a) Остап'юк Ю., та ін. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. **2016**, *57*, 379–382; b) Шегедин М. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. **2017**, *58*, 308–312.
[3] a) Gewald K., Hain U. Monats. Chem. **1992**, *123*, 455–459; b) Бациц С., та ін. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. **2014**, *54*, 325–331.

СИНТЕЗ N-(1-ТЕТРААЦЕТИЛГЛЮКОПІРАНОЗИЛ)МАЛЕІМІДУ

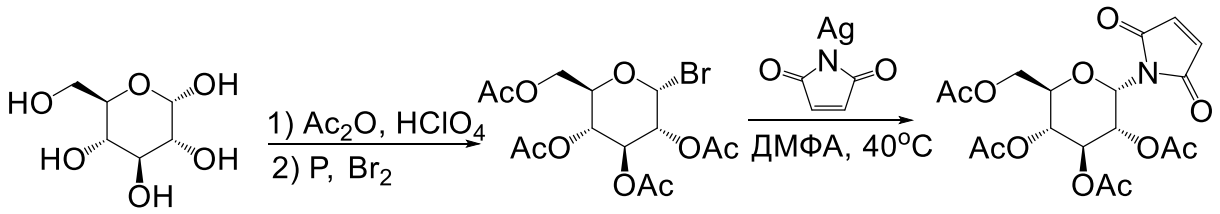
Андрій Якимович, Володимир Цап, Орест Гевусь

Кафедра органічної хімії,
Національний університет «Львівська Політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: andriy_yak@ukr.net

Сьогодні однією із важливих проблем хімії і технології органічних речовин є створення реакційноздатних сурфактантів, мономерів і ініціаторів для одержання матеріалів біомедичного призначення. З цією метою успішно використовують хімічно модифіковані похідні сахаридів.

Метою роботи є одержання сахаридних мономерів, які містять малеімідний фрагмент з реакційноздатним подвійним зв'язком C=C.

Його отримували взаємодією 1-α-бромо-2,3,4,6-тетраацетилглюкопіранози із срібною сіллю малеіміду. Вихідну 1-α-бромо-2,3,4,6-тетраацетилглюкопіранозу отримували за відомою методикою взаємодією глюкози з оцтовим ангідридом та бромом за наявності червоного фосфору та сильної кислоти.



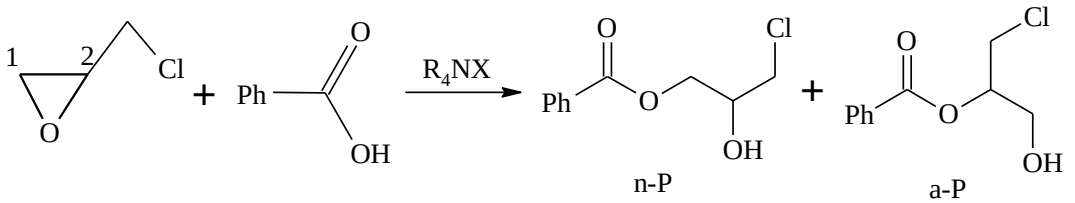
Отримана сполука може бути півпродуктом у синтезі сахаридовмісного мономера з різними функціональними групами. Цей мономер буде перспективним реагентом для одержання гібридних сахаридовмісних олігомерів і на їх основі модифікаторів різної природи, а також носіїв для цільової доставки ліків.

БЕНЗОЙНА КИСЛОТА ЯК ПРОТОНВМІСНИЙ НУКЛЕОФІЛ В РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ В ПРИСУТНОСТІ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ СОЛЕЙ

Бахалова Є.А., Швед О.М., Марчук Л.С.
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця
e-mail: je.bahalova@donnu.edu.ua

Реакція оксиранів з протонвмісними нуклеофілами (фенолами, амінами, карбоновими кислотами) використовується в синтезі епоксидних сполук, різноманітних препаратів. Цілеспрямований синтез сполук на основі оксиранів базується на фундаментальних закономірностях, що характеризують реакцію. Дослідження механізму ацидолізу хлорметилоксирану (епіхлоргідрину, ЕХГ) в присутності тетраалкіламоній галогенидів та третинних амінів дозволило висунути гіпотезу про утворення в ході процесу тим чи іншим способом карбоксилата тетраалкіламонію, що є істинним каталізатором реакції.

Метою даної роботи є дослідження ацидолізу хлорметилоксирану бензойною кислотою в присутності тетраалкіламонієвої солі та моделювання поведінки бензоат-аніонів як *in situ* нуклеофілів в реакції (1).



(1)

Об’єкти дослідження: бензойна кислота, ЕХГ, що є одночасно субстратом і розчинником, тетрабутиламоній йодид, бензоат-аніон. Реакція відбувається з утворенням двох продуктів: «нормального» (n-P) та «аномального» (a-P), з яких лише головний n-P перетворюється в епоксидні сполуки. Квантово-хімічне моделювання розкриття циклу бензоат-аніоном здійснено з урахуванням утворення обох продуктів за механізмом S_N2 при фронтальній та тиловій атаці на атом Карбону. Кінетичні дослідження проведено в присутності тетрабутиламоній йодида в надлишку ЕХГ при 40-80ºС.

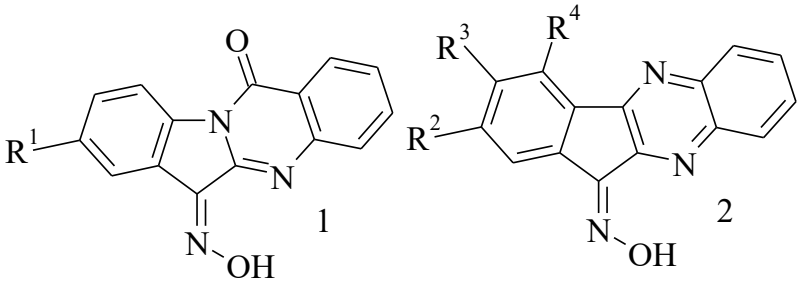
За результатами досліджень встановлено порядок реакції (нульовий за бензойною кислотою та перший за каталізатором) оцінено спостережувані та каталітичні константи швидкості, розраховано активаційні параметри реакції. Встановлено, що найбільш оптимальним шляхом розкриття циклу є тилова атака бензоат-аніоном на найменш заміщений атом Карбону. Співставлення результатів моделювання та кінетичного дослідження дозволило розрахувати константи швидкості утворення як n-P, та і a-P та підтвердити гіпотезу про утворення *in situ* істинного каталізатору карбоксилат-аніону, що здійснює перенос аніону нуклеофільного реагента йонною парою. Показано, що карбонові кислоти в реакції (1) є не лише кислотними реагентами, але і протоновмісними нуклеофілами.

ОКСИМИ ІЗАТИНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ІНГІБІТОРИ JNK

Чекал Степан[1], Березнюк Юлія[1], Карпенко Олександр[2]
[1]Хімічний факультет Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2
[2]Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога 86, alex_chem_2@ukr.net

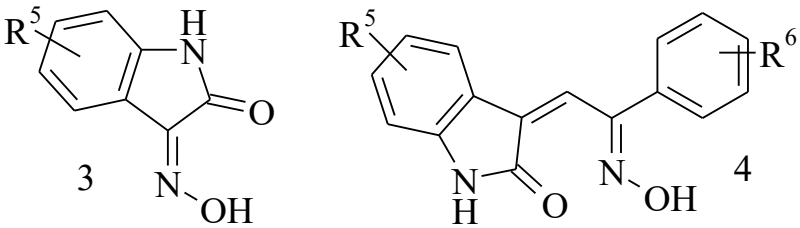
C-Jun N-кінцеві кінази (JNK) відіграють ключову роль у багатьох фізіологічних і патологічних процесах, у тому числі – у поширенні негативних наслідків інфаркту та інсульту. Селективне блокування роботи цих ферментів має призводити до зменшення фізіологічної шкоди цих гострих станів.

Нещодавно показано [1], що оксими триптантріну (**1**, R^1 = H) та спорідненої структури – інденохіноксалінону (**2**) мають високу інгібуючу активність відносно деяких JNK та можуть становити певний фармакологічний інтерес.



Молекулярний докінг показав, що обидва ліганди мають пласку будову і зв'язуються із ферментом у його «активній кишені», причому планарність молекули і наявність фрагменту =N–O–H, здатного до утворення водневого зв'язку, є суттєвими структурними факторами.

Ці припущення було покладено нами у основу роботи, метою якої став синтез і вивчення біологічних властивостей оксимів: триптантринів (**1**, $R^1 \neq$ H), ізатинів (**3**) та 3-(2-оксо-2-фенил)етиліденіндол-2-онів (**4**).



Література
1 Eur. J. Med. Chem. – 2019.– Vol. 161. – P. 179–191

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 6*H*-ІНДОЛОХІНОКСАЛІНУ – ПОТЕНЦІЙНИХ ПРОТИВІРУСНИХ ТА ПРОТИЗАПАЛЬНИХ АГЕНТІВ

Шибінська Марина, Карпенко Олександр

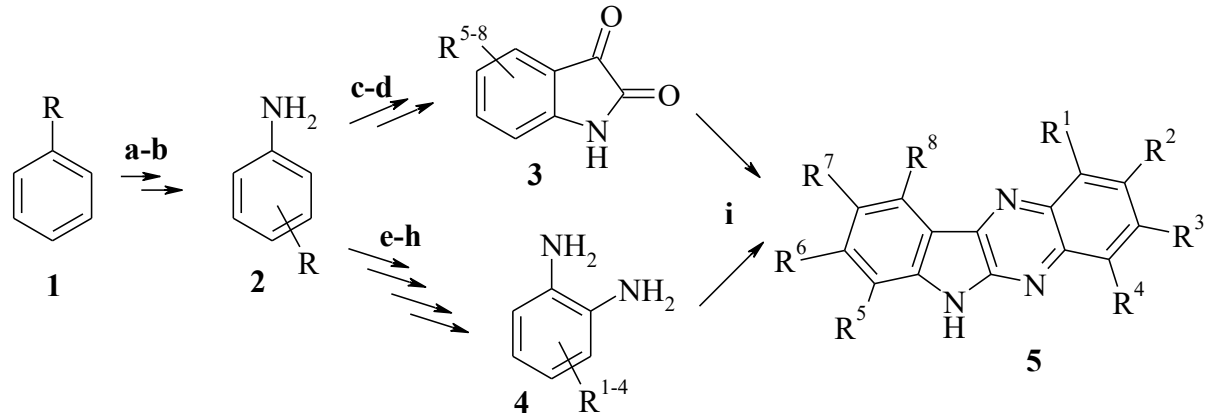
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога 86, alex_chem_2@ukr.net

Відомо, що похідні індоло[2,3-*b*]хіноксаліну проявляють антиоксидантну, противірусну, протимікробну та виражену протипухлинну активність. У багатьох роботах продемонстрований афінітет до ДНК таких сполук.

У наших нещодавніх роботах показане інгібування 6-незаміщеними індолохіноксалінами JNK-кінази (у мікромолярному діапазоні), що робить цільові об'єкти потенційними протизапальними агентами.

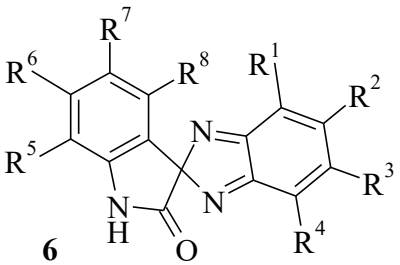
Метою нашої подальшої роботи є вивчення залежностей структура-противірусна активність та структура-протизапальна активність заміщених 6*H*-індолохіноксалінів.

У даній роботі представлений синтез низки 6-незаміщених індолохіноксалінів за наступною схемою:



Виходячи із комерційно доступних заміщених бензолів (**1**), анілінів (**2**), ізатину (**3,** R^5-R^8 = H) та 1,2-діамінобензолів (**4**), нароблений масив цільових сполук (**5**) (більше 50 сполук) у кількостях, достатніх для вивчення біологічної активності in vitro.

Вихід сполук 5 на стадії **i** варіюється від 95 до 10 % в залежності від замісників R^1-R^8, а основним побічним продуктом є сполуки загальної будови **6.**



СЕКЦІЯ ФІЗИЧНА ХІМІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕС СОРБЦІЇ БЕНТОНІТОМ ЙОНІВ МІДІ ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Леонід Сиса*, Оксана Мякуш, Андрій Концур***

**Кафедра екологічної безпеки, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, вул. Клепарівська, 35, 79007 Львів, Україна,*
e-mail: teacher_leon@ukr.net
***Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки 103, 79057 Львів, Україна*

Вивчено адсорбційні характеристики, мікроструктури та фазовий склад природного глинистого сорбенту бентоніту у процесах очистки ним водних розчинів з високими концентраціями йонів Купруму. Ця робота є продовженням попередньої серії досліджень авторами процесів активації природних сорбентів мікрохвилями, в якій було використано модельні розчини солей Купруму з малими концентраціями [1].

Активація сорбенту проводилась двома способами: а) попереднє промивання його чистою водою з одночасним опроміненням мікрохвилями («стимуляція»), а потім контакт його з розчином солі Купруму [1]; б) «пряме опромінення» мікрохвилями під час контакту з розчином солі.

Процес адсорбції на «стимульованому» бентоніті добре описується моделлю Ленгмюра-Фрейндліха, а на зразку «прямого опромінення» - моделлю мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. В обох випадках спостерігається помітне зростання граничної адсорбційної ємності за йоном Купруму, порівняно з природним бентонітом. Зокрема, у нативного зразка вона становить 11,8 мг/г; у «стимульованого» - 25,7 мг/г; при «прямому опроміненні» - 50,8 мг/г.

Особливою відмінністю результатів «прямого опромінення» бентоніту є інтенсивна спонтанна кристалізація з розчину нової фази на поверхні сорбенту. Методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного та рентгенофазового аналізу встановлено, що цією новою фазою, ймовірно, є Купруму (I) сульфат або гідроксосилікат цього металу. Причиною такого явища може бути виникнення центрів кристалізації важкорозчинних сполук Купруму внаслідок перерозподілу мікропор на поверхні сорбенту під дією мікрохвиль у водному середовищі.

Процес підготовки сорбенту методом «прямого опромінення» є простішим у технічному виконанні, ніж попередня промивка його чистою водою під дією мікрохвиль («стимуляція»), тому перший метод можна ефективно використовувати у процесах очистки стічних вод.

1. KontsurA., SysaL., PetrovaM.Investigation of copper adsorption on natural and microwave-treated bentonite // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2017. – Т. 6. - № 6(90). – С. 26-32.

ВПЛИВ ДОБАВОК ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА СОЛЮБІЛІЗАЦІЮ ПІРЕНУ В РОЗЧИНАХ БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДУ ТА СИСТЕМАХ БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИД–ПОЛІЕТИЛЕНОКСИД

Анастасія Сачко[1], Віктор Закордонський[2], Христина Корбутяк[1]

[1]Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Україна

[2]Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,

e-mail: an.sachko@chnu.edu.ua

Метою представленої роботи будо дослідження впливу добавок електролітів (0.1 н розчинів NaCl, NaOH та HCl) на процеси солюбілізації пірену в розчинах катіоноактивного бензетоній хлорид БТХ (97 %, Aldrich) та в його комплексах з поліетиленоксидом ПЕО-2000 (М.м.=2000).

Одним з методів досліджень процесів взаємодії в системах полімер–ПАР, де взаємодія не супроводжується візуальними ефектами (опалесценція, помутніння, макрофазове розшарування), є вивчення процесів солюбілізації в них неполярних речовин, найчастіше – пірену та його похідних. Це дає можливість отримати інформацію про природу комплексів, що формуються, оцінити їх розмір, склад та отримати уявлення про механізм їх формування.

Добавки електролітів в розчини ПЕО-2000 (2 моль-осн/л) практично не впливають на форму та вигляд УФ-спектрів. У випадку розчинів БТХ (0,001 М) добавки електролітів викликають незначне пониження інтенсивності піків поглинання. При додаванні пірену в розчини БТХ в присутності NaCl та HCl суттєво зростає інтенсивність основного піку поглинання пірену (338 нм), що вказує на зростання концентрації пірену, розчиненого в міцелярному середовищі БТХ. Присутність гідроксиду натрію навпаки, зменшує солюбілізацію пірену в розчинах БТХ.

При введенні пірену в системи БТХ–ПЕО-2000 в спектрах проявляються характерні піки поглинання (λ=338 нм), що свідче про солюбілізацію пірену в сумішах. Причому, в області міцелярних концнтрацій БТХ, солюбілізаційна здатність змішаних систем БТХ–ПЕО-2000 є дещо більшою за солюбілізаційну здатність розчинів БТХ. Введення в системи сильних електролітів – хлориду натрію та хлоридної кислоти викликає підвищення інтенсивності піків пірену, порівняно із системами без добавок електролітів, що може бути пов'язано як зі зміною форми міцел, так і зі зменшенням ККМ БТХ при зменшенні pH середовища. Добавки гідроксиду натрію – навпаки призводять до спадання солюбілізаційної здатності, що може бути пов’язано із протіканням процесів гідролізу і, як наслідок, утворення змішаних міцел з гідролізованих та негідролізованих молекул, солюбілізаційна здатність яких може бути меншою.

Проведені дослідження вказують на можливість напрямленого впливу мінеральних електролітів на властивості змішаних систем на основі катіонного БТХ та неіонногенного поліетиленоксиду: зміну величини ККМ поверхнево-активного агента, корегування солюбілізаційної здатності систем та зміну розміру та форми міцел ПАР.

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

Володимир Дутка, Ярослав Ковальський, Олена Аксіментьєва, Наталія Ощаповська

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

Полімер–мінеральні композити володіють унікальними особливостями, які поєднують в собі корисні властивості обох компонентів. На формування полімеру в наповнених дисперсними мінералами системах суттєво впливають природа та дисперсність неорганічних оксидів, тип радикального ініціатора та мономер, який полімеризується за цих умов.

В нашій роботі досліджено полімеризацію стирену, метилакрилату, метилметакрилату, бутилметакрилату за наявності дисперсних оксидів. Як ініціатори радикальної полімеризації використовували пероксид бензоїлу, олігомерний пероксид себацинової кислоти, гідропероксид *трет*-бутилу та діацильні диперксиди. Розвинута поверхня досліджуваних дисперсних оксидів адсорбує компоненти полімеризаційного середовища. Вибіркова адсорбція мономеру чи пероксидного ініціатора буде суттєво впливати на полімеризаційний процес. Вивчено адсорбцію пероксидних ініціаторів на аеросилі, MgO, V_2O_5, Fe_2O_3, Cr_2O_3 та TiO_2 з розчину стирену. Процес адсорбції досліджуваних пероксидів на цих оксидах добре описується відомим рівнянням мономолекулярної адсорбції Лангмюра.

У випадку проведення досліджень в розчинах таких сполук як метилметакрилат чи бутилакрилат спостерігається конкурентна адсорбція пероксидів та оксигеновмісних мономерів. Дослідження термічного розкладу пероксидних сполук за наявності дисперсних оксидів показало, що деструкція ініціаторів перебігає в розчині мономеру та на поверхні мінералу. Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує процес термічного розкладу пероксидних ініціаторів за цих умов. На поверхні аеросилу та Cr_2O_3 адсорбовані пероксиди розкладаються за гетерогенним механізмом в ході якого не утворюються радикали, що здатні ініціювати полімеризацію. Реакція пероксидних ініціаторів з поверхнею V_2O_5, Fe_2O_3 та PbO має окиснювально-відновний характер. В ході цієї взаємодії утворюються вільні радикали, здатні викликати полімеризацію.

Поверхня дисперсного оксиду бере активну участь в процесі формування полімер-мінерального композиту. В досліджуваних системах спостерігається полімеризація досліджуваних мономерів в розчині та на поверхні, або за її участю. В ході формування полімер–мінеральних композитів відбувається прищеплення макромолекул полімеру до поверхні. Ступінь прищеплення полімеру до поверхні залежить від природи мінералу та мономеру. Знайдені молекулярні маси полімерів, які формуються в розчині та за наявності дисперсної фази в системі.

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛІІНДОЛУ

Христина Пришляк
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: pislakhristina@gmail.com

Поліїндол відіграє важливу роль в органічному синтезі для отримання різноманітних органічних сполук [1]. Водночас поліїндол є важливим електроактивним полімером, який може бути отриманий при електрохімічному або хімічному окисненні індолу. Електрохімічне окиснення індолу в неводному середовищі (розчин $LiClO_4$ або $LiBF_4$, в ацеонітрилі) призводить до утворення стабільного на повітрі електропровідного полімеру, який проявляє електрохромні властивості. Електрична провідність за кімнатної температури коливається в діапазоні $5\cdot10^{-3}$-$8\cdot10^{-2}$ См/см і залежить від природи протийону [2]. Метою роботи стало дослідження особливостей електросинтезу поліїндолу методом електрохімічної полімеризації на прозорому станат-оксидному електроді та на платині в середовищах різного типу.

Встановлено, що електроокиснення індолу на SnO_2-електроді в органічному середовищі на фоні 0,05 М ТБАП в ацетонітрилі відбувається при потенціалах E> 0,75 В (відносно Pt) і супроводжується утворенням світло-зеленої полімерної плівки. При циклічній розгортці потенціалу в діапазоні E=-0,2…1,2 В спостерігається поява максимумів окиснення при E= 0,65 В та відновлення при E=0,15 В, інтенсивність яких зростає зі збільшенням кількості циклів розгортки (N) . В оптичних спектрах плівки поліїндолу, отриманої при N=10, простежується максимум при λ=390 нм пов’язаний з електронними π-π*-переходами між валентною зоною і зоною провідності спряженого полімеру. Другий максимум меншої інтенсивності виявляється при λ=500 нм і може бути віднесений до n-π*-переходу в гетероатомному циклі.

При використанні платинового електроду характер циклічних вольтамперограм змінюється мало, потенціали окиснення–відновлення не змінюють своїх значень, що свідчить про подібний механізм перебігу процесу електросинтезу.

1. *Chhattise P., Handore K., Horne A.* et al. Synthesis and characterization of Polyindole and its catalytic performance study as a heterogeneous catalyst // J. Chem. Sci. 2016, Vol. 128. P. 467–475.
2. *Waltman R.J., Bargon J.* Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology // Canadian Journal of Chemistry. 2017. Vol. 64. P. 76–95.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАСИЧЕНИХ РОЗЧИНІВ МЕТИЛ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ- 1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5- КАРБОКСИЛАТУ ТА ЙОГО РОЗЧИНІВ В ЕТИЛАЦЕТАТІ І БЕНЗОЛІ ТА ЇХ СУМІШАХ

Рідка О.Р., Матійчук В.С.*, Новик М.С., Костюк Р.Р, Шевченко Д.С.,Собечко І.Б., Сергеєв В.В.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С.Бандери 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com
**Кафедра органічної хімії,*
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Необхідність синтезу шестичленних гетероциклічних сполук, котрі містять один або декілька гетероатомів азоту обумовлена широким спектром їх застосування у різних галузях промисловості. Так, однією з основних вимог застосування речовин у харчовій та фармацевтичній промисловості є використання особливо чистих речовин.Процеси синтезу та очистки здебільшого відбуваються в середовищі розчинника, тому дослідження їх розчинності та термодинамічних параметрів процесу розчинення є важливим для оптимізації цих процесів.

Нами визначено температурну залежність розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату (ММОФ) в етилацетаті, бензолі та їх сумішах, в температурному інтервалі 283,0 –335,5 К. Насичення розчину проводили в герметичній скляній посудині оснащеній тефлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю ± 0,1 К. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури.

Одержані значення температурної залежності апроксимовували лінійним рівнянням: $lnx_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$, у якому $\Delta_{sol}H$ та $\Delta_{sol}S$ – диференційна зміна ентальпії та ентропії розчинення досліджуваної речовини. Розраховані за експериментальними значеннями термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$, характеризують не тільки процес утворення розчину, а і фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину.

Термодинамічні параметри розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилатув органічних розчинниках та їх сумішах за 298 К.

Розчинник	етилацетат	бензол	75:25*	50:50*	25:75*
$\Delta_{sol}H$, кДж/моль	24,05±0,53	32,76±0,42	23,30±0,62	26,85±0,44	28,58±0,81
$\Delta_{sol}S$, Дж/моль·К	27,0±1,7	40,3±1,3	23,8±2,0	31,9±1,4	34,2±2,7

*співвідношення етилацетат:бензол, % мас.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РЕАКЦІЇ ГЕРБЕ-МАРКОВНІКОВА: ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК

Н.В. Власенко, К.В. Валігура, П.І. Кирієнко, С.О. Соловйов
Інститут физичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31,03039Київ,Україна
e-mail: nvvlasenko@gmail.com

Перетворення біоетанолу в цінні хімічні сполуки викликає значний науковий інтерес в останні роки, зокрема конденсація етанолу (EtOH) в 1-бутанол (BuOH) за реакцією Гербе- Марковнікова [1]. Встановлено, що добавки CeO_2, SiO_2 та H_3PO_4 істотно впливають на каталітичні властивості композицій на основі ZrO_2 при перетворенні EtOH → BuOH. Це відбувається за рахунок зміни фазового складу ZrO_2, який визначає кислотно-основні характеристики оксиду. Відомо, що метастабільна тетрагональна модифікація ZrO_2 характеризується більшою основністю, порівняно з моноклінною [2]. Завдяки стабілізації тетрагональної фази діоксиду цирконію добавками CeO_2 і H_3PO_4 збільшується основність бінарних оксидних композицій ZrO_2-CeO_2 та ZrO_2-H_3PO_4, що обумовлює вищу селективність каталізаторів по BuOH порівняно з індивідуальним діоксидом цирконію. Водночас, додавання SiO_2 призводить до утворення слабко кристалізованої композиції ZrO_2-SiO_2, що містить виключно моноклінну модифікацію ZrO_2. В результаті, каталізатор ZrO_2-SiO_2 характеризується невеликою силою як кислотних, так і основних центрів. Хоча за показником конверсії EtOH даний зразок переважає всі досліджені каталізатори, він є мало активним щодо утворення BuOH.

Таблиця. Кислотно-основні та каталітичні характеристики композицій на основі діоксиду цирконію в реакції Гербе-Марковнікова

Каталізатор	Основність		Кислотність		Каталітичні характеристики (t =300°C)	
	C_b, ммоль CO_2/г	T_{CO_2}*, °C	C_a, ммоль NH_3/г	T_{NH_3}*, °C	Конверсія етанолу,%	Селективність за 1-бутанолом,%
ZrO_2	0,24	150	0,47	150	9,9	19,9
ZrO_2-CeO_2	0,29	225	0,25	150	13,3	31,6
ZrO_2-H_3PO_4	0,25	200	0,41	200	16,7	8,4
ZrO_2-SiO_2	0,13	100	0,26	100	44	2,1

*T_{CO_2} та T_{NH_3}– температури десорбції тестових речовин: CO_2 та NH_3.

1. J. Sun, Y. Wang, ACS Catal., 2014, 4 (4), 1078-1090.
2. Z.Y.Ma, et al., J. Mol. Catal. A., 2005, 227,119-124.
3. Н.В. Власенко и др., Теорет. эксперим. химия, 2019, 55 (1), 40-46.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НАТРІЙ ГІДРОКСИДУ

Юлія Вороновська[1], Лілія Вірста[1], Олег Верещагін[2], Михайло Яцишин[1], Наталія Пандяк[3]

[1]*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*
e-mail:voronovska.yuliia@gmail.com
[2] *SETyloseGmbH&Co. AG, Rheingaustr. 190, 196,65203 Wiesbaden,Germany*;
e-mail:oleh.vereshchagin@googlemail.com
[3]*Національний лісотехнічний університет України, вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна*
e-mail: pandyakn@ukr.net

Целюлоза (Цел) – природний полімер – важливий представник неелектропровідних полімерів. Мікро- та нанофібрили Цел часто використовують як важливий компонент для створення гібридних композитних матеріалів із електропровідними полімерами, зокрема, поліаніліном (ПАн). Отримані матеріали володіють електроактивними, адсорбційними та багатьма іншими властивостями. Одним із важливих застосувань таких матеріалів є високоефективні адсорбенти Cr(VI) із водних розчинів.

Зразки ПАн та композитів ПАн з Цел (TM Linters 1058, виробник АДМ, США, помел 1290 μm, в'язкість 37050 мПа·с, ступінь полімеризації 2050) з ПАн (Цел/ПАн) отримували окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах NaOH за температури 20 ºС. Цел впродовж певного часу витримували в розчині NaOH, а потім в розчині Ан. Синтези проводили при одноразовому додаванні розчину АПС. Готові композити промивали водою, а також водою та 1 М водним розчином HCl.

Структуру композитів Цел/ПАн досліджували рентгенівською (дифрактометр ДРОН-4 з Cu-Kα випромінюванням (λ = 1,54060 Å) та інфрачервоною з Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) спектроскопіями (спектрофотометр NICOLET IS 10 ATR), а термічні властивості – за допомогою приладу (DerivatographQ–1500 D). Адсорбційну здатність зразків композитів досліджували за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за розробленою методикою.

Проведено порівняльний аналіз структурних властивостей зразків Цел/ПАн, підготовлених за різними методиками. Додаткове допування ПАн (впродовж промивання суспензії Цел/ПАн) в композиті Цел/ПАн хлоридною кислотою призводить до посилення структурних особливостей та зміни термічних властивостей. Проведено дослідження використання отриманих композитів в якості адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів. Висока швидкість та ефективність (~100 %) адсорбції Cr(VI) зумовлена головно аморфною структурою ПАн в композитах та великою площею поверхні адсорбента.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ Al-ПМ-РЗМ У РОЗЧИНАХ АМОНІЙ ГІДРОКСИДУ

Оксана Герцик[1], Тетяна Гула[1], Мирослава Ковбуз[1], Наталія Пандяк[2], Надія Сеньків[3]

[1]Кафедра фізичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України,
вул. Ген. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна
[3]Кафедра хімії,Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail:o_hertsyk@yahoo.com

Однією із найбільш цікавих груп аморфних сплавів є Al-ПМ-РЗМ через їхні механічні властивості та тривкість до корозії, яка пов'язана з відсутністю дефектів та можливістю змінювати потенціал поверхні залежно від концентрації елементів перехідних та рідкоземельних металів.

Методом циклічної вольтамперометрії у 25 % водному розчині NH_4OH досліджено стрічкові сплави наступного складу: $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

За результатами оцінки тривкості АМС $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$ (табл.) в умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі (-1,2 ÷ 0,0) В, простежується незначний зсув потенціалів корозії в катодний бік та зростання струмів корозії. У випадку сплаву $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$ також простежується аналогічна залежність.

Електрохімічні параметри корозії $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$ та $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$ у 25 % водному розчині NH_4OH

Номер циклу	$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$		$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$	
	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см^2	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см^2
1	-0,84	$3{,}08\cdot10^{-7}$	-0,89	$4{,}69\cdot10^{-7}$
2	-0,83	$1{,}31\cdot10^{-6}$	-0,93	$1{,}71\cdot10^{-6}$
3	-0,85	$5{,}43\cdot10^{-8}$	-0,95	$1{,}28\cdot10^{-6}$
4	-0,86	$3{,}67\cdot10^{-7}$	-0,97	$1{,}48\cdot10^{-6}$
5	-0,87	$7{,}05\cdot10^{-7}$	-0,99	$4{,}85\cdot10^{-7}$

Отже, в агресивному середовищі амоній гідроксиду знижується корозійна тривкість сплавів на основі алюмінію, однак, струми, які відповідають ділянці потенціалів в межах (-0,6 ÷ -0,4) В дещо знижуються, що зумовлено зростанням опору поляризації. Менш корозійно тривким за даних умов виявився сплав $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$.

SYNTHESIS AND STUDY OF SUPERACID ZrO_2–SiO_2–SnO_2 MIXED OXIDE

S.V. Prudius, N.L. Hes, V.V. Brei
Institute for Sorption and endoecology problems,
Ukrainian National Academy of Sciences,
13 General Naumov Str., 03164Kyiv, Ukraine
e-mail: svitprud@gmail.com

It is known that numerous two-component mixed oxides possess higher acidity than corresponding individual oxides. Recently, it was found [1] that at a doping of ZrO_2–SiO_2 with Al^{3+} ions, the strength of acid sites of ternary ZrO_2–SiO_2– Al_2O_3 (H_0= –14.52) oxide increases on three orders compared with binary mixed oxides ZrO_2–SiO_2 (H_0= –11.35). In this communication, the data on acidity of ternary ZrO_2–SiO_2–SnO_2 oxide with different Zr:Si:Sn ratio are presented.

The series of ZrO_2–SiO_2–SnO_2mixed oxide have been synthesized by sol–gel method. According to the X-ray analysis, ZrO_2–SiO_2–SnO_2 samples with content of Zr^{4+} and Sn^{4+} less than 40 at.% are amorphous. These samples have high specific surface area (290-330 m^2/g), medium pore diameter of 2.4-4 nm and an acid sites concentration in the interval of 1.0-1.3 mmol/g.

At ratio of Zr:Si:Sn = 29:60:11, this mixed oxide is characterized by the highest strength (H_0= –14.52) and content (1.3 mmol/g) of acid sites, that is closed to the data for ZrO_2–SiO_2–Al_2O_3oxide. The generation of superacidity in these ternarymatrixes could be explained by formation of coordinatively unsaturated Zr^{4+} ions which are strong L-sites.

Acid site strength for ZrO_2–SiO_2–SnO_2 sample correlates with their activity in the test reaction of 2-methyl-3-butyn-2-ol (MBOH) transformation. Strong acid sites on the surface of ZrO_2–SiO_2–SnO_2 sample provide the isomerisation of MBOH into 3-methyl-2-buten-1-al (Prenal). So, Prenal's peaks are observed at 130-140 °C for ZrO_2–SiO_2–SnO_2 and at 220 ºC for less acidic ZrO_2–SiO_2 sample.

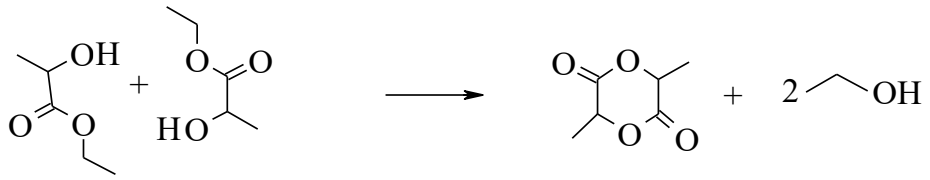
[1] E. Inshina, A. Korduban, G. Telbiz, V. Brei, Adsorption Science & Technology, 2017, 35(5–6), 439–447.

ПАРОФАЗНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТИЛЛАКТАТУ В ЛАКТИД НА TiO_2/SiO_2 КАТАЛІЗАТОРІ

Анатолій Варварін, Світлана Левицька, Ярослав Глущук, Володимир Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, 03164 Київ, Україна
e-mail: glushchuk.yaroslav@gmail.com

Полілактид – біорозкладний полімер, який використовують як екологічний пакувальний матеріал. Крім того, внаслідок своєї нетоксичності та біосумісності він застосовується в медицині і фармації. Мономером для його одержання є лактид, який у промисловості одержують в два етапи. Спочатку молочна кислота в присутності каталізатора Sn-октаноату конденсується в олігомер, який далі деполімеризується в лактид. Парофазний метод конденсації етиллактату до лактиду може розглядатися як альтернатива промисловому рідиннофазному процесу:



Перевагами такого методу є його одностадійність та використання твердих каталізаторів. У даній роботі наведено результати парофазного перетворення етиллактату в лактид на TiO_2/SiO_2 каталізаторі.

Зразок TiO_2/SiO_2, що містить 5 мас. % діоксиду титану одержували просочуванням силікагелю КСКГ відповідною кількістю розчину тетрабутоксиду титану. Каталізатор було охарактеризовано методом БЕТ та РФА. Каталітичні експерименти проводили в сталевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора при 200 – 270°С за атмосферного тиску у присутності азоту як газу-носія. Швидкість подачі етиллактату складала 8–36 ммоль/$г_{кат}$/год. Продукти реакції ідентифікували та кількісно визначали (в моль %) за ^{13}СЯМР спектрами.

Показано, що нанесений TiO_2/SiO_2 при 270°С забезпечує 48% конверсію етиллактату з селективністю та продуктивністю за лактидом 74 % і 7,0 ммоль/$г_{кат}$/год відповідно. Основними побічними продуктами були мезо-лактид, етиллактоіллактат та етанол, як продукт цільової реакції. Встановлено, що регенерований TiO_2/SiO_2 не поступається за активністю свіжому каталізатору.

Таким чином, запропоновано спосіб парофазного перетворення етиллактату до лактиду на TiO_2/SiO_2 каталізаторі.

HYDROGEN ATOM ABSTRACTION FROM C-H BONDS OF BENZYL ALCOHOLS BY THE PHTHALIMIDE-*N*-OXYL RADICALS: A KINETIC STUDY

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

[1]*Educational and Scientific Institute of Chemistry, Vasyl' Stus Donetsk National University, 600-richya str. 21, 21021 Vinnytsia, Ukraine,*
[2]*L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Kharkivske shosse str. 50, 02160* Kyiv, Ukraine
e-mail:i.Hordieeva@donnu.edu.ua

The aerobic oxidation of alcohols to the corresponding aldehydes, carboxylic acids and ketones is an important transformation in organic chemistry. Phthalimide-*N*-oxyl radical (PINO) is the important intermediate in the catalytic aerobic oxidation of benzyl alcohols in the presence of *N*-hydroxyphthalimide due the ability to abstract hydrogen atom from the α-C−H bond, thereby enabling subsequent oxidative transformations alcohols to aldehydes and ketones.

We investigated the kinetics of the hydrogen atom transfer (HAT) reaction from *p*-substituted benzyl alcohols to the aryl substituted PINO. Thephthalimide-*N*-oxyl radicals such as 4-Cl-PINO, PINO, 4-MeO-PINO were generated by oxidation with (diacetoxyiodo)benzene ($PhI(OAc)_2$) of the corresponding *N*-hydroxyphthalimides in acetonitrile at 30 °C.

The reactivity of substituted PINOs increases in the order 4-MeO-PINO < PINO <4-Cl-PINO. The reactivity of *p*-substituted benzyl alcohols contrariwise increases in the series 4-NO_2-$PhCH_2OH$ < 4-Cl-$PhCH_2OH$ < $PhCH_2OH$ < 4-Me-$PhCH_2OH$ < 4-MeO4-$PhCH_2OH$. The obtained results indicate that the electrophilic character of the phthalimide-*N*-oxyl radicals and the electronic structure of the benzyl alcohols are important in the reactions of H-abstraction. A Hammett correlation, obtained on plotting log k_X/k_H vs. σ^+ gave a ρ values- of -0,4662 for 4-MeO-PINO, -0.5574 for PINO and -0.5974 for 4-Cl-PINO. These small values and the negative sign are reasonable for a radical reaction and demonstrate suggest the importance of polar structures in the transition state in the HAT reactions from the C-H bond of 4-X-$PhCH_2OH$ by the aryl

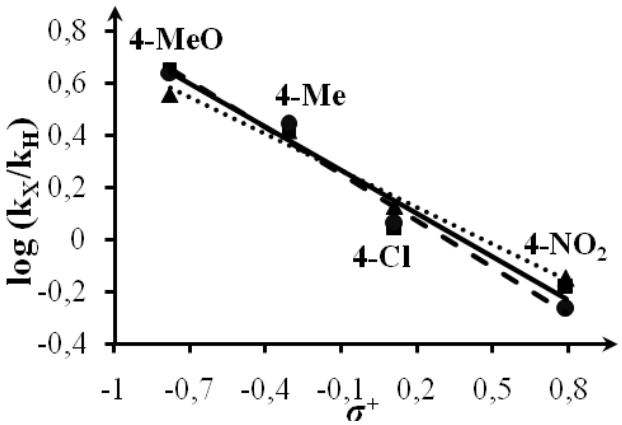


Fig. – Substituent effect in the hydrogen atom transfer reaction from p-substituted benzyl alcohols to the aryl substituted PINO (—), 4-MeO-PINO (···), 4-Cl-PINO (- -).
substituted PINO.

АДСОРБЦІЯ Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПОЗИТАМИ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

Вероніка Дождженик[1], Наталя Гутак[1], Михайло Яцишин[1], Наталя Думанчук[2], Олександр Решетняк[1]

[1]Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: veronika.dozhdzhanyk@gmail.com
[2]Львівський медичний інститут, вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Поліанілін (ПАн) та композитні матеріали на основі ПАн з різними речовинами природного та штучного походження активно досліджують як адсорбенти Cr(VI) із водних розчинів. Поєднанням властивостей ПАн на природних мінералів (ПМ) можна отримати економічні і перспективні композитні матеріали для адсорбційних застосувань. Серед ПМ мінерал цеоліт–каркасний мінерал з цікавими властивостями. Цеоліти як природні, так і штучні використовують в якості адсорбентів різних речовин в числі і Cr(VI). Поліанілін завдяки різноманітності форм-станів серед яких лейкоемеральдинова, емеральдинова та пернігранілінова основи може бути добрим адсорбентом важких металів, як от Cr(VI). Композити цеоліт/поліанілін (Цт/ПАн) можуть бути корисними матеріалами для створення ефективних адсорбентів Cr(VI).

Метою нашого дослідження є встановлення можливості використання зразків композитів Цт/ПАн за різного співвідношення компонентів як адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів. Співвідношення компонентів дається в дужках біля умовного позначення композита.

Зразки ПАн та композитів Цт/ПАн отримували шляхом окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах H_2SO_4 за наявності цеоліту (родовище Сокирнянське, Закарпатської області). На рис. 1 зображені кінетичні криві адсорбції Cr(VI) із водного розчину ПАн та Цт/ПАн.

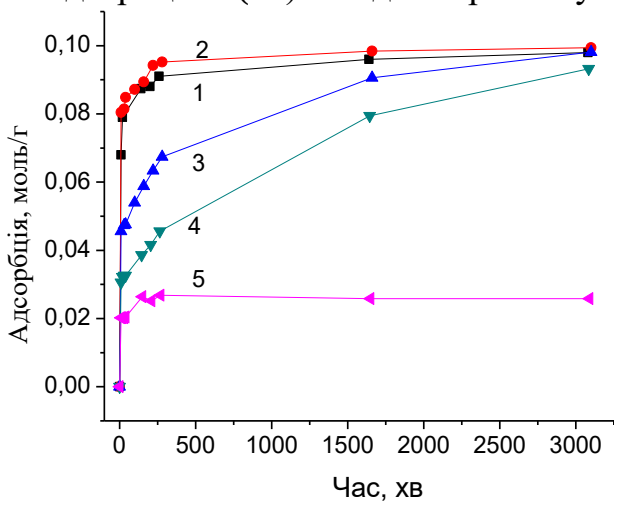


Рис. 1. Кінетика адсорбції Cr(VI) зразками ПАн та Цт/ПАн за різного співвідношення Цт : ПАн: *1* – ПАн; *2* – Цт/ПАн (1:1); *3* – Цт/ПАн (5:1); *4* – Цт/ПАн (10:1); *5* – Цт.

Роль ПАн в адсорбції Cr(VI) полягає у відновленні високотоксичного іону Cr(VI) до менш токсичного іону Cr(III) шляхом поверхневої хімічної реакції з ПАн. Ефективність ПАн як адсорбента становить ~100 %.

ПЛІВКОВІ ПОЛІМЕР/ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

Ірина Журавецька[1], Марія Бубісь[1], Юлія Стеців[1], Олег Верещагін[2], Михайло Яцишин[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: irazhuravetska@gmail.com
[2] SE Tylose GmbH & Co. AG, Rheingaustr. 190, 196,65203 Wiesbaden,Germany
e-mail:oleh.vereshchagin@googlemail.com

Гібридні плівкові полімер/полімерні композитні матеріали на основі водорозчинних неелектропровідних (НЕПП) та електропровідних полімерів (ЕПП) є важливими матеріалами, які можуть мати цікаві застосування. Серед НЕПП особливої уваги заслуговують штучні полімери, тобто природні полімери, як наприклад целюлоза (Цел), яка шляхом хімічного модифікування перетворена в диацетилцелюлозу, триацетилцелюлозу, карбоксіметилцелюлозу, метилгідроксіетилцелюлозу, тощо. Функціоналізована целюлоза може слугувати матрицею носієм, або бути основним чи допоміжним компонентом гібридного композитного матеріалу з поліаніліном (ПАн). Целюлоза є найбільш поширеним і поновлюваним природним полімером і невичерпним ресурсом для хімічної технології. Поліанілін є найважливішим представником ЕПП який володіє надзвичайно великим розмаїттям морфологій частинок, високими: оборотністю, електропровідністю, хімічною стійкістю та екологічністю. Поєднання властивостей Цел та ПАн дозволяє отримувати оптично прозорі матеріали.

Для синтезів композитних плівок використовували водорозчинну целюлозу марки Fharmacoat 645, метилгідроксіетилцелюлозу, анілін (Ан), амоній пероксодисульфат (АПС), пероксид водню (ПВ), цитратну кислоту (ЦК), дистильовану воду, полістирольні чашки Петрі та плівки з ацетату целюлози. Гібридні композитні плівки отримували шляхом випаровування розчинника з приготовленого розчину компонентів: Цел – Ан – АПС (ПВ) – H_2O. Утворення композитної плівки Цел/ПАн відбувалося в результаті окиснювальної полімеризації Ан АПС. Утворені плівки товщиною 10, 20 і 30 мкм мали зелене забарвлення властиве для емеральдинової солі ПАн, а саме цитрату.

Досліджено вплив концентрації Ан та АПС на утворення гібридних композитних плівок Цел/ПАн. Встановлено, що оптимальними концентраціями компонентів для утворення прозорих зеленого забарвлення гібридних композитних плівок є концентрації аніліну та АПС, які не повинні перевищувати порогу коагуляції нанорозмірних молекулярних агрегатів поліаніліну, які утворюються в результаті окиснення аніліну амоній пероксодисульфатом.

Формування плівкових гібридних композитів Цел/ПАн на целюлозній плівці підвищує механічну міцність утворених композитів з високою адгезією гібридної плівки до плівки з целюлози-підкладки.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ З ГРАФІТОМ

Ярослав Ковалишин, Іванна Тереняк, Богдан Остапович, Орест Перевізник

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com

Введення вуглецевих матриць, що характеризуються електропровідністю, високорозвиненою поверхнею і наявністю на поверхні полярних груп, здатних взаємодіяти з поліаніліном (ПАн), в композити на основі ПАн є передумовою підвищення електропровідності матеріалу в цілому, а також до підвищення його редокс ємності і стабільності, електрохімічної активності при pH, за яких вихідний ПАн неелектроактивний.

Метою дослідження є електрохімічний синтез композитів ПАн із терморозширеним графітом марки ABC-81 “Superior Graphite”, дослідження їх електричної провідності та ємнісних характеристик.

Під час синтезу спостерігається зростання струмів окиснення при різних вмістах графіту у вихідній суміші графіту та аніліну. Це можна пояснити зростанням площі поверхні на якій відбувається електрохімічний процес, по мірі полімеризації аніліну та осадження композиту. Чіткої залежності величини струмів окиснення від складу реакційної суміші не спостерігається. Високі струми окиснення для композитів ПАн з терморозширеним графітом спостерігаються при високих вмістах графіту (10 та 20 %).

Досліджено електропровідність синтезованих композитів. Аналіз залежності питомої провідності від вмісту графіту вказує на те, що провідність композитів ПАн – графіт найбільше зростає при збільшенні вмісту графіту від 1 до 5 %. При цьому залежність має дещо нелінійний характер. Це вказує на наявність слабких взаємодій між компонентами у синтезованих композитах, а також на те, що характер розподілу цих компонентів істотно не змінюється при зміні вмісту графіту.

Умовна густина композитів ПАн з графітом різко зростає при збільшенні вмісту графіту від 0 до 5 %. При вмістах графіту вищих 5 % густина композитів змінюється дуже слабо. В діапазоні вмістів графіту 0 % – 20 %, густина є найбільшою для композитів з вмістом графіту 5 % – 10 %. Очевидно, що у таких композитах щільність упаковки компонентів є найвищою і забезпечується найкраща взаємодія між ПАн та графітом.

ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ МІКРОЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН

Олена Козловська[1], Олег Верещагін[2], Михайло Яцишин[1], Юлія Стеців[1], Нестор Герман[1], Сергій Корній[3], Олександр Решетняк[1]

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: olenkak310@gmail.com

[2]SE Tylose GmbH & Co. AG, Rheingaustr. 190, 196,65203 Wiesbaden,Germany e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com

[3]Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

Полімер/полімерні композитні матеріали на основі природних полімерів, як от целюлоза (Цел) та електропровідних полімерів (ЕПП), як от поліанілін, поліпірол, політіофен та інші, є цікавими об’єктами для розв’язання проблем сучасних технологій. Низька собівартість та густина, поновлюваний характер, здатність до біологічного розкладання, екологічність, здатність утворювати стабільні водні суспензії і чудові механічні властивості роблять Цел важливим компонентом для створення композитних матеріалів з ЕПП. Її наявність в складі таких композитів покращує насамперед механічні характеристики ЕПП. Целюлоза у виді мікро- чи нановолокон може слугувати також матрицею-носієм ЕПП, як наприклад ПАн, в композитних матеріалах целюлоза/поліанілін (Цел/ПАн). Розробка оптимальних методів синтезу та пошук нових можливостей застосування є важливим питанням хімії ЕПП. Важливим шляхом використання композитів Цел/ПАн є адсорбційні матеріали, зокрема Cr(VI) зі стічних вод. Необхідною для цього умовою є відповідні структурні властивості ПАн.

Нами синтезовано та досліджено структурні властивості композитів целюлоза/поліанілін, допований цитратною кислотою (ЦК). В роботі використовували целюлозу ТМ Лінтерс 1058 (Linters 1058), виробник АДМ, США, помел 1290 μm, в'язкість 37050 мПа·с, ступінь полімеризації 2050). Композити Цел/ПАн з різним співвідношенням Цел : ПАн отримували окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водному 0,5 М розчині ЦК за наявності різних кількостей (0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 2,5 г) мікроволокон Цел. Вміст Ан становив 1,0 г. Структуру композитів Цел/ПАн та “чистого” ПАн досліджували за допомогою рентгенівської (ДРОН-5-04), інфрачервоної з Фур’є перетворенням спектроскопій (NICOLET IS 10 ATR), а морфологію плівок ПАн на поверхні мікрофібрил Цел за допомогою електронної скануючої мікроскопії (ZEISS EVO 40XVP). Приведені результати досліджень у вигляді відповідних рисунків, таблиць та зображень, які підтверджують актуальність досліджень.

Аморфна структура Цел сприяє утворенню аморфного ПАн в композитах. Зміна співвідношення Ан : Цел в реакційній суміші практично не впливає на структуру ПАн. Отримані результати засвідчують про високу спорідненість компонентів в композитах.

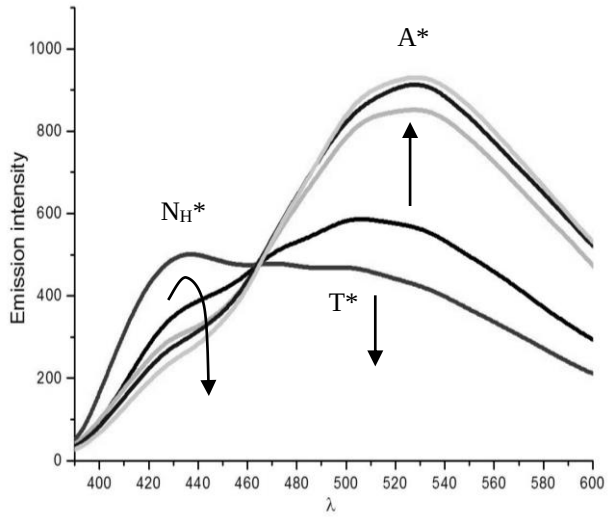
8-ФОРМІЛ-7-ГІДРОКСИФЛАВОН ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ІНДИКАТОР СТУПЕНЮ ГІДРАТОВАНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Анна Орєшина[1], Руслана Ходжаєва[1], Ілля Сердюк[2], Олександр Рошаль[1]

[1]Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразина
Майдан Свободи, 4, 61022, Харків, Україна
e-mail: orexbuk@gmail.com
[2]Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego
ul. Wita Stwosza 57, 80-308 Gdańsk, Polska

Синтетичні та природні флавони широко відомі як антиоксиданти, вітаміни, металофлуорохромні індикатори, флуоресцентні зонди для дослідження біологічних об'єктів, а також як моделі для вивчення внутрішньомолекулярного фотопереносу протону. Найбільш поширеними і дослідженими є похідні 3-гідроксифлавону, натомість флавони з іншим розташуванням протоноакцепторних і протонодонорних груп майже не досліджувалися.

Метою даної роботи було дослідження спектральних властивостей 8-форміл-7-гідроксифлавону (ФГФ) в апротонному ацетонітрилі та в присутності різних концентрацій води. В спектрах флуоресценції ФГФ в ацетонітрилі спостерігаються три смуги випромінення – короткохвильова смуга віднесена до нейтральної форми з розірваним внутрішньомолекулярним водневим зв'язком N_H* (λ_{max} = 430 нм), смуга фототаутомера T* (λ_{max} = 507 нм) та довгохвильова смуга аніону A* (λ_{max} = 535 нм). Аналіз часорозвинених спектрів флуоресценції показав, що аніон у збудженому стані утворюється в основному за рахунок фотодисоціації таутомеру.



Додавання води спочатку приводить до зростання інтенсивності флуоресценції форми N_H* та гасіння фототаутомеру T* і залежного від нього A*. При більш високих концентраціях води, в результаті підвищення полярності середовища, ФГФ частково дисоціює в основному стані, що приводить до зростання кількості збудженого аніону. Таким чином, досліджувана сполука дає два різних аналітичних сигнали при низьких та відносно високих концентраціях води. Це дозволяє використовувати ФГФ як зонд для оцінки ступеню гідратованості досліджуваних об'єктів.

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИХ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ МЕТИЛГІДРОКСІЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ

Аліна Сухара[1], Олег Верещагін[2], Михайло Яцишин[1], Олександр Решетняк[1], Наталія Пандяк[3], Сергій Корній[4]

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: alina.s.v.610@gmail.com

[2] *SETyloseGmbH&Co. AG, Rheingaustr. 190, 196,65203 Wiesbaden,Germany; e-mail:oleh.vereshchagin@googlemail.com*

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

[4]*Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79060Львів, Україна,e-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

Неелектропровідні полімери (НЕПП), як от поліетиленгліколь, поліметакрилова кислота полівініловий спирт, тощо часто використовують для синтезу композитних матеріалів із електропровідними полімерами (ЕПП), як от поліанілін, поліпірол, політіофен та інші. Важливим представником НЕПП серед природних полімерів є целюлоза (Цел). Модифікацією Цел отримують різні її похідні, які є водорозчинними і можуть бути використаними як важливі компоненти для створення гібридних композитних матеріалів із поліаніліном (ПАн). Отримані матеріали володіють цікавими фізико-хімічними властивостями, а саме електропровідними, каталітичними, оптичними та адсорбційними.

Зразки ПАн та композитів Цел з ПАн (Цел/ПАн) отримували окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водному 0,5 М розчиніцитратної кислоти (ЦК) за наявності низьких концентрацій водорозчинної метилгідроксиетилцелюлози (МГЕЦ). Для синтезів використовували мікрофібрилярну целюлозу TM Linters 1058 (виробник– АДМ, США; помел 1290 μm, в'язкість 37050 мПа·с, ступінь полімеризації 2050) та МГЕЦ TM MHB 3.000P2 (ступінь заміщення ~2,5 від виробника SE SHIN ETSU AG GmbH, ФРН), отриманої модифікацією Цел TM Linters 1058.

Досліджено структуру композитів Цел/ПАн за допомогою Х-променевого (дифрактометр ДРОН-4 з Cu-Kα випромінюванням, λ = 1,54060 Å) та спектрального інфрачервоного з Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) аналізів (спектрофотометр NICOLET IS 10 ATR), а морфологію плівок ПАн на поверхні Цел, та плівок МГЕЦ/ПАн – електронною скануючою мікроскопією (ZEISS EVO 40XVP).

Встановлено вплив концентрації МГЕЦ на вихід продуктів, та деякі властивості композитів Цел/ПАн та МГЕЦ/ПАн. Показана ефективність використання МГЕЦ для одержання наноструктурованого поліаніліну.

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ ЛЕГОВАНОГО РЗМ В 6 М ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КОН

Інна Гронська, Василь Андрусик, Алла Лема*, Лідія Бойчишин

Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів Україна
**ТзОВ «Львівський медичний інститут» вул. В. Поліщука, 76, 79018, Львів, Україна*

У зв'язку із впровадженням у всі сфери життєдіяльності суспільства альтернативних видів енергії в Україні реалізовується цільова комплексна програма наукових досліджень «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». Дослідження в межах цієї програми виконуються за трьома напрямками: отримання водню, використання водню, зберігання водню. Зокрема, за першим напрямом програми отримання водню проводиться розробка нових методів синтезу водню, які базуються на використанні електрохімічних методів, а також синтезу нових сплавів з високою реакційною здатністю до виділення водню з води. Тому дослідження аморфних металевих сплавів (АМС) **$Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$** як каталізаторів в реакціях виділення водню є актуальним та перспективним. Оцінено взаємодію поверхні АМС-електродів з 6 М розчином КОН. Якщо рівноважні процеси описуються відповідним потенціалом, то кінетичні процеси можуть описуватися швидкістю встановлення та значенням стаціонарного потенціалу, який відповідає рівності сумарних швидкостей катодних і анодних реакцій. Із потенціометричних залежностей визначено кінетичні характеристики самочинного окиснення поверхні АМС-електродів у 6 М розчині КОН.

Показано, що легування АМС 2 ат. % РЗМ приводить до зсуву значення початкового потенціалу у анодний бік. Внаслідок тривалого контакту АМС із розчином зростає імовірність утворення пасиваційних шарів, тому потенціал зсувається в катодний бік. Зміна температури лужного розчину лише на 12 К приводить до збільшення швидкості встановлення стабільного значення електродного потенціалу у 2-3.5 рази. Розраховано температурний коефіцієнт (dE/dT) системи АМС-електрод/6 М розчин КОН. В діапазоні температур 291…298К $dE/dT<0$, тому окиснення АМС-електроду відбувається із електричною роботою меншою від теплового ефекту хімічної реакції. При збільшенні температури розчину до 303 К температурний коефіцієнт набуває додатних значень тобто електрична робота перевищує тепловий ефект хімічної реакції, нестача енергії запозичується з навколишнього середовища. Показано, що легування РЗМ приводить до легшого окиснення поверхні АМС, бо ΔH набуває більш від'ємних значень.

СЕКЦІЯ ХІМІЯ ДОВКІЛЛЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

СЕЗОННІ КОЛИВАННЯ ГІДРОХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РІЧКИ ПРУТ У ВЕРХНІЙ ТЕЧІЇ

Богдан Бойчук, Леонід Сиса, Андрій Кузик
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів
e-mail: teacher_leon@ukr.net

Об'єктом дослідження вибрано частину р. Прут: від с. Дора (трохи нижче м. Яремче) – вверх по течії до с. Татарів. Вивчались фізико-хімічні параметри та гідрохімічний склад річкової води в декількох пунктах спостережень (контрольних створах).

Попередні дослідження, виконані профільними та сторонніми організаціями щодо річки Прут та окремих екосистем на її берегах, є досить розрізненими і вказують на необхідність та актуальність подальшого детального вивчення їх стану з метою оцінки та прогнозування.

Практично всі санітарно-хімічні показники води р. Прут на дослідженій ділянці знаходяться в допустимих межах. Однак, спостерігаються певні закономірності збільшення або зменшення числових значень окремих гідрохімічних параметрів у плані часової та просторової динаміки.

Теперішні дослідження проводились у два сезони: восени (жовтень) та зимою (січень). Показано, що зимові проби води містять дещо більші кількості речовин – забруднювачів, ніж осінні. Це може бути пояснено збільшенням кількості викидів у повітря кислотних оксидів, які утворюються внаслідок згорання палива. Внаслідок взаємодії з річковою водою ці оксиди утворюють підвищену кількість мінеральних солей, у порівняні з теплим періодом.

Абсолютна більшість максимумів забруднення проб води з р. Прут припадає на м. Яремче. Цей факт говорить про помітне зростання за останні роки антропогенної складової у процесі негативного впливу на річкові екосистеми. Вверх за течією річки, вище м. Яремче, спостерігається плавне зменшення вмісту компонентів – забруднювачів річкової води. Очевидно, що завдяки хорошій аерації ця гірська річка має хорошу здатність до самоочищення. При дотриманні відповідних вимог санітарного та екологічного законодавства, досліджена ділянка річки може зберегти свої рекреаційно-туристичні переваги та загальний природний стан.

Роботи здійснювались у науково-дослідній лабораторії екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, яка атестована у системі «Держстандартметрологія» (св. ат. № РЛ 127/17 від 14.11.2017 р.).

LEAD ADSORPTION FROM WASTEWASTER BY MODIFIED BENTONITE

Kateryna Stepova, Andriy Kontsur
Lviv State University of Life Safety,
35 Kleparivska str., Lviv, Ukraine
e-mail: akz.ukr@gmail.com

Freshwater is a valuable resource for a comfortable life of humanity, and it is vital for survival. The industrial production causes the extensive use of resources, including water. As a result, large volumes of wastewater are formed. Hence, the issue of wastewater treatment is of particular concern for the modern science. Various mechanical, physicochemical and biological methods are used for the natural and wastewater purification (aeration, sedimentation, filtration, sorption with synthetic and natural materials, etc.). The main requirements for the wastewater treatment are as follows: high recovery rate, the absence of secondary pollution, cost-efficiency, and simple application technology.

The adsorption process fulfills the abovementioned requirements. The adsorption process also supports sustainable development: there are many safe and efficient adsorbents, which can be regenerated or re–utilized. Clay-based materials are promising adsorbents for removal of various pollutants from wastewater.

In present investigation we made an effort to change the structure and adsorption capacity of natural bentonite by microwave irradiation and then use it for lead removal from solution. The microwave treated bentonite has been proved to have enhanced adsorption capacity for lead due to improved its pore structure, and also has some peculiarities related to adsorption mechanism. The structural investigations of the microwave-treated sample revealed partial destruction of silica skeleton and brand new surface nucleation centers formation.

The natural and microwave-treated adsorbents were tested for lead adsorption in batch experiments, and the results were fitted to Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson, and Langmuir-Freundlich data. The microwave-treated sample revealed substantially high efficiency for lead removal. The adsorption on microwave-treated sample takes place not only in pores or in monomolecular layer on the bentonite surface, but the prevalent mechanism is surface-induced co-precipitation of lead as plumbophyllite microcrystals. This fact is confirmed by the increase of lead content on treated sample surface after sorption up to 16-18 %.

ХЛОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДИ У ВОДІ ТА ОРГАНАХ І ТКАНИНАХ РИБ ВОДОЙМ ЗОНИ ПОЛІССЯ

Ольга Добрянська, Олександр Ковальчук, Мирослава Кориляк, Сузанна Юрчак, Галина Качай

Львівська дослідна станція ІРГ НААН України

смт. Великий Любінь, вул. Львівська, 11, 81555, Україна

e-mail: olya_dobryanska@ukr.net

Використання хлорорганічних пестицидів (ХОП) для боротьби із шкідниками та хворобами агрокультур призводить до проникнення їх у водне середовище, де вони прямо контактують із різними гідробіонтами і, так чи інакше, з ними взаємодіють.

Для проведення досліджень відбирались проби води, а також органи та тканини риб (зябра, шкіра, м'язи, печінка, нирки, селезінка, серце, ікра та молока) в ставі господарства ДП ДГ Львівської дослідної станції ІРГ НААН України (смт. Великий Любінь), в ставі рибного господарства «Завидовичі» (с. Завидовичі Городоцького району Львівської області) та в ставах рибного господарства ТзОВ «Карпатський водограй» (с. Лісневичі Пустомитівського району Львівської області).

Важливо відмітити, що у всіх зразках води хлорорганічних пестицидів не виявлено. У тканинах риб вміст ізомерів α- та γ – гексахлорциклогексану зростав у такому порядку: шкіра – зябра – м'язи – нирки – печінка. Сумарна кількість ГХЦГ у печінці на 0,57–0,74 мкг/кг, а у нирках на 0,16–0,45 мкг/кг більша, ніж у шкірі. Проте, навіть сума ізомерів ГХЦГ у всіх тканинах є незначною, у рибах із господарств "Завидовичі", ТзОВ "Карпатський водограй" та "Великий Любінь" вона склала, відповідно, 2,98; 2,64; 2,32 мкг/кг, що є в 10–13 раз нижчою від допустимої норми –0,03 мг/кг (або 30 мкг/кг) згідно ДСТУ 2284:2010 «Риба жива…».

Вміст у тканинах риб ДДТ виявився вищим, ніж ГХЦГ. Сумарна кількість ДДТ та його похідних (ДДД та ДДЕ) зростає у наступній почерговості: шкіра – зябра – м'язи – нирки – печінка. Цей показник вищий у печінці на 1,62–3,14 мкг/кг, а у нирках на 0,96–2,25 мкг/кг сирої маси тканин, ніж у шкірі. Загальна сума вмісту ДДТ та його похідних (ДДД та ДДЕ) у рибах із господарств "Завидовичі", ТзОВ "Карпатський водограй", "Великий Любінь" склала, відповідно, 16,39; 15,98; 13,00 мкг/кг і в 18–23 рази є нижчою від допустимої норми. Отже, печінка, виконуючи функцію "депо поживних речовин", також нагромаджує екзогенні токсиканти – хлорорганічні пестициди (ДДТ, ГХЦГ та їх похідні). А через нирки відбувається процес виведення цих токсинів з організму. Саме цим і пояснюється підвищення показників у тканинах печінки і нирок.

Отже, концентрації ХОП у рибі усіх досліджуваних господарств не перевищували нормативних значень. Це свідчить про низький рівень накопичення стійких пестицидів у них.

HYDROGEN SULFIDE GAS SENSOR BASED ON THE CONDUCTIVE POLYMER THIN FILMS

Dzeryn M. R.[1], Tsizh B. R.[1,2], Horbenko Yu. Yu.[3], Aksimentyeva O. I.[3]

[1]*Stepan Gzytsky Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,Lviv, Ukraine; marjawka232@ukr.net;*
[2]*Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Bydgoszcz, 85-064, Poland;*
[3]*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine;*

Hydrogen sulfide (H_2S), well known for its characteristic stench of rotten eggs, is a colorless, flammable gas and released in large quantities from both nature and human factors, especially in the refinery of crude oil and the exploitation of acid natural gas [1, 2]. As it is known, H_2S is extremely hazardous, affects the respiratory system and may cause human death when the concentration of gas is higher than 250 ppm [2]. Its toxicity is caused by ability to inhibit ion of metal-containing enzymes through sulfide formation or through the reduction of disulfide bridges. Moreover, at concentrations >100 ppm, H_2S has the treacherous ability to stun the olfactory receptors, and the human nose can no longer be used as a reliable detector [3]. That's why there is a huge need for its monitoring with regard to safety in the workplace. Unfortunately, mostly used H_2S sensors have a limited lifetime, which makes them quite expensive [3].

Conductive polymers among other used materials possess advantages in the gas-sensing field due to its good environmental stability, inexpensive monomers, ease of synthesis, fast response to gas, high sensitivity and room temperature sensing.

In the present work the influence of H_2S vapors on optical properties of conjugated polymer thin films – polyaniline, poly-3,4-orthotoluidine and polyorthoanisidine – have been studied and compared. Samples were obtained on the surface of optical-transparent plates by the method of chemical oxidative polymerization. To enhance sensory properties of explored polymers, its have been doped by Metal compounds. Changes of absorption intensity and shift of absorption maxima have been observed under gas influence, so these materials can be used as sensitive elements in H_2S optical sensors.

1. Engel L. Screen-printed sensors for colorimetric detection of hydrogen sulfide in ambient air / L. Engel, K. R. Tarantik, C. Pannek, J. Wöllenstein // Sensors. – 2019, – doi:10.3390/s19051182.
2. Chinh N. D. UV-light-activated H2S gas sensing by a TiO_2 nanoparticulate thin film at room temperature / N. D. Chinh, C. Kim, D. Kim // J. Alloys Compounds. – 2018. – https:// doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.153.
3. Engel L. Screen-printed sensors for colorimetric detection of hydrogen sulfide in ambient air / L. Engel, K. R. Tarantik, C. Pannek, J. Wöllenstein // Sensors. – 2019. – doi:10.3390/s19051182.

DECOLORISATION AND DETOXICATION OF SYNTHETIC DYES BY THE NEW LACCASE-MEDIATOR SYSTEM

Olha Zosenko[1], Olga Kushch[1,2], Juliia Serheieva[1], Mykhailo Kompanets[2], Oleksandr Shendryk[1].

[1]Educational and Scientific of Chamistry of Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine, 600-richya str. 21, vinnytsia, Ukraine, 21021.

[2]L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, Kharkivske shosse str. 50, Kyiv, Ukraine, 02160.

e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua

Laccase Trametes versicolor (*T. versicolor*) is an oxidoreductase enzyme capable of catalyzing degradation processes of various types of compounds and exhibits the high efficiency in the decomposition of lignin, pharmaceuticals, dyes, pesticides. To improve the catalysis of laccase, oxidation-reducing mediators are used. We used a new mediator for *T. versicolor* – 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione (GIPD). Dyes of different structure were tested for the evaluation of the substrate specificity of the enzyme and the effectiveness of the laccase-mediator system. The dyes solutions were incubated in citrate-phosphate buffer solution at pH 4.5 and T = 308 K during 30 minutes in the presence of *T. versicolor* or the catalytic system *T. versicolor* – GIPD (Fig.).

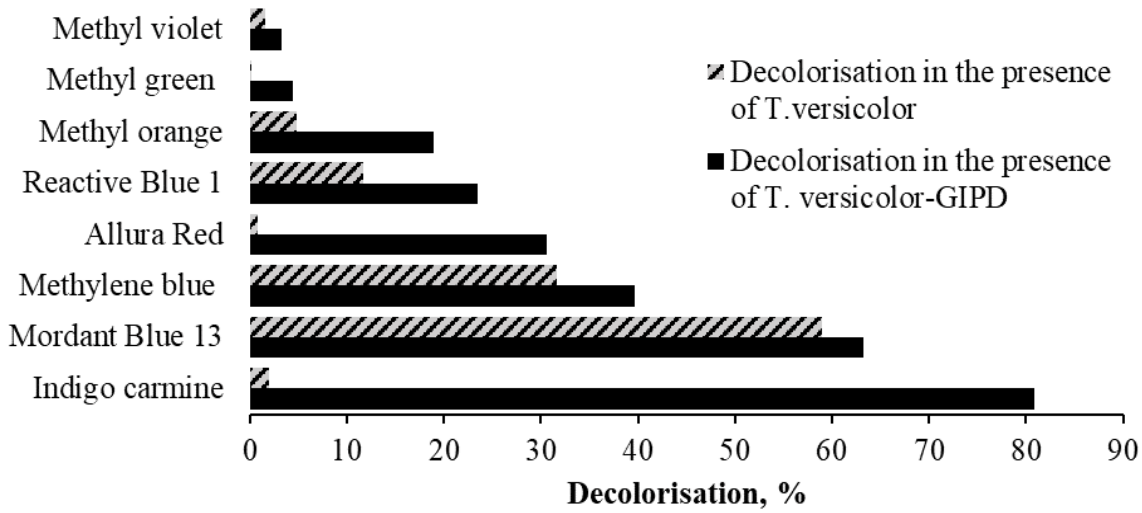


Fig. Efficiency of discoloration of solutions of dyes
[Dye] = 2 × 10^{-5} M, [GIPD] = 2.4 × 10^{-4} M, C (T.versicolor) = 124 μg / ml

It was shown that the best efficiency of the biocatalytic system of laccase-GIPD is observed when decolorisation of indigo carmine (80.8%) and allura red (30.6%). At the same time, this system is ineffective for methylene violet and methylene green. The study of the phytotoxicity of dye solutions before and after treatment with the laccase-mediator system showed non-toxicity and safety of this biocatalytic system.

ARSEN X^{np} MODIFIED WITH LANTHANIDE IONS IN THE CONTEXT OF ARSENIC IONS REMOVAL

Sebastian Dudek, Dorota Kołodyńska

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, M. Curie Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

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

Removal of arsenic compounds from the groundwater is an important aspect of environmental protection. Adsorption seems to be the most appropriate way to combat the problem of arsenic contaminated aquatic systems.

Removal of arsenate ions on the Arsen X^{np} sorbent has been studied. This sorbent combines the unique structure of hydrated iron nanoparticles dispersed in a polymer matrix with the sulfonic groups. The adsorption parameters were determined for removal of As(V) and chosen lanthanide (La^{3+}, Nd^{3+}, Ce^{3+}) ions. In addition, the adsorption properties of pure adsorbent and those with previously adsorbed lanthanides were compared.

It was found that the optimal pH values for sorption of As(V) and La(III) (as the model ion for Nd(III) and Ce(III)) were equal to 6 and 4, respectively. Comparing the kinetic studies of As(V) and La(III), it was found that the linear regression coefficient based on the pseudo-second order (PSO) model ($R^2 > 0.99$) gave the best fit. Moreover, the increase in the initial concentration of arsenic and lanthanides led to an increase in sorption capacity of Arsen X^{np} towards the mentioned ions.

The maximum sorption capacities for the As(V), La(III), Nd(III) and Ce(III) ions were equal to 22.37 mg/g, 21.08 mg/g, 17.26 mg/g and 29.98 mg/g, respectively. It was found that at the concentration of 100 mg/dm^3 of each lanthanide in the mixture, the relative affinity for the adsorbent decreased in the series:

$$Nd(III) > Ce(III) > La(III)$$

The previous adsorption of lanthanide ions (III) enhanced the arsenic removal efficiency of Arsen X^{np} with the largest increase of about 14 percentage points in the case of neodymium modification. This process can contribute to a significant reduction in the amount of arsenic in the environment.

The financial support from the National Centre of Research and Development (Poland) within Project No. POIR.04.01.01-00-0040/17-00 is acknowledged.

СЕКЦІЯ ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

ELECTRO-OXIDATION OF METHYL AND ETHYL ALCOHOL ON ELECTRODES BASED ON GRAPHITE FABRIC ACTIVATED BY NICKEL BORIDES

Sofronkov A.N., Vasilyeva M.G., Rudkovskaya E.V.
Department of Environmental Chemistry,
Odessa State Ecological University
15 Lvivska Str., 65016, Odessa, Ukraine
e-mai1: a_sofronkov@ukr.net

Electrodes based on graphite fabric activated by various catalysts are potential in creation of fuel cells, as well as anodes in other electrochemical reactors.

Electrodes were prepared by applying borides obtained by various methods: 1) deposition from a complex electrolyte, where sodium borohydride ($NaBH_4$) was used as a complexing agent; 2) direct interaction of water-soluble nickel salts with sodium borohydride, for which graphite fabric boiled in concentrated nitric acid (HNO_3, 2 hours) was kept in a saturated solution of nickel nitrate for 2 hours and then treated with an alkaline solution of sodium borohydride; 3) decomposition of diboratehexaammine nickel $[Ni(NH_3)_6](BH_4)_2$.

The structure of the resulting catalysts was determined using X-ray diffraction analysis (DRON-2, EG-100A), and their composition - by chemical analysis.

Calculation of the interplanar distances was carried out using the Wulf-Bragg method, and the phase composition of the obtained ones was identified by the American X-ray file system (ATM-1957).

Previously, the activity of the obtained catalysts was determined in the model hydrogenation reaction of maleic acid, since this produces by-products, which facilitates the study of the results obtained.

The obtained electrodes were used in electro-oxidation reaction of alcohols (methyl, ethyl) in a glass electrochemical tank. Dependence of current density on alcohol concentration and catalyst amount per electrode unit was studied.

The prospects of using graphite electrodes are shown. There is made an assumption about reactions mechanism occurring on electrodes. According to it, first a chemical reaction of hydrogen abstraction occurs followed by its further electrochemical transformation.

МЕТОДИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

Олег Гринишин, Богдан Корчак, Тарас Червінський

Кафедра хімічної технології переробки нафти і газу,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: ogrynyshyn@ukr.net

Регенерація відпрацьованих олив є надзвичайно актуальною проблемою сьогодення, оскільки кількість відпрацьованих олив невпинно збільшується, а це негативно впливає на екологію. Крімцьогопромислове впровадженняпроцесіврегенераціївідпрацьованих олив дасть змогу зменшити споживання нафтових фракцій.

Нами детально вивчено зміну властивостей і складу мінеральних моторних олив марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 внаслідок їхнього тривалого використання в двигунах внутрішнього згоряння (дизельному і бензиновому, відповідно). Здійснено аналіз цих змін, запропоновано декілька методів регенерації таких відпрацьованих олив та вивчено основні закономірності цих методів.

Вакуумною перегонкою відпрацьованих мінеральних моторних олив було отримано відгін, оливну фракцію та залишок. Встановлено, що експлуатаційні властивості отриманих оливних фракції, на відміну від відпрацьованих олив, характеризуються кращими в’язкісно-температурними властивостями, низьким значенням кислотних чисел, вмістом механічних домішок, коксивності, зольності та вищим значенням температури спалаху.

Розроблено метод застосування кристалічного карбаміду для очищення відпрацьованих мінеральних моторних олив. Встановлено, що за оптимальних умов проведення процесу (температура – 140 °С, тривалість – 80 хв, кількість карбаміду – 5 % мас. на відпрацьовану оливу) можна одержати оливу, очищену від кисневмісних продуктів старіння на 71–88 %, що підтверджено ІЧ-спектральним аналізом.

Встановлена можливість використання методу термоокиснення для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив. Вивчено вплив чинників керування процесом на експлуатаційні властивості регенерованих олив. За встановлених оптимальних умов процесу (температура – 200 °С, тиск – 2 МПа, тривалість – 2,0 год, витрата повітря – 1,5 хв$^{-1}$) одержано регенеровані оливи, які порівняно з відпрацьованими, характеризувались на 7,2–11,3 % вищим індексом в’язкості, на 93,3–97,6 % нижчою зольністю, на 29,1–39,1 % нижчою коксівністю та на 46,5–50,5 % нижчим кислотним числом.

СЕКЦІЯ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОСТРУКТУРОВАНІ СИСТЕМИ

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

СТВОРЕННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ Cd(Mn)Te ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Н.С. Дзюбінська, В.Г. Іваніцька, П.М.Фочук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

e-mail: n.dzyubinska@gmail.com

Модифіковану поверхню Cd(Mn)Te можна використовувати для створення світлопоглинаючих шарів сонячних елементів, у фотоелектричних перетворювачах, в яких поверхнева рекомбінація може бути мінімізована за рахунок варіювання глибини та діаметру пор на поверхні напівпровідників.

Для проведення дослідження було виготовлено серію зразків із монокристалічного $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$, вирощеного методом Бріджмена. Дослідження морфології поверхні проводили за допомогою методу атомно-силової мікроскопії. Для отримання поруватої поверхні $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$ використовували наночастинки золота, синтезовані за такою методикою: нагрів 1мМ водного розчину тетрахлороауратної кислоти до закипання, після чого додавання до нього 1 %-го водного розчину натрію цитрату іпродовження нагріву до зміни забарвлення розчину на червоний.

Травлення поверхні $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$ із нанесеними методом висушування наночастинками золота проводили у селективних травниках різного складу протягом 1 - 4 хв. Виявлено, що найбільш оптимальною, для формування пористої структури поверхні $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$, є хімічна обробка зразків утравильній композиції складу HF(40 %):HNO_3(63 %): $C_3H_6O_3$(80 %) із об'ємним співвідношенням 1 : 1 : 2 протягом 3 хв. За результатами АСМ на поверхні $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$, травленій у присутності наночастинок золота, виявлено систематичні структури (рис. 1-а), тоді як без металічних наночастиноктакі структури не формуються (рис. 1-б).

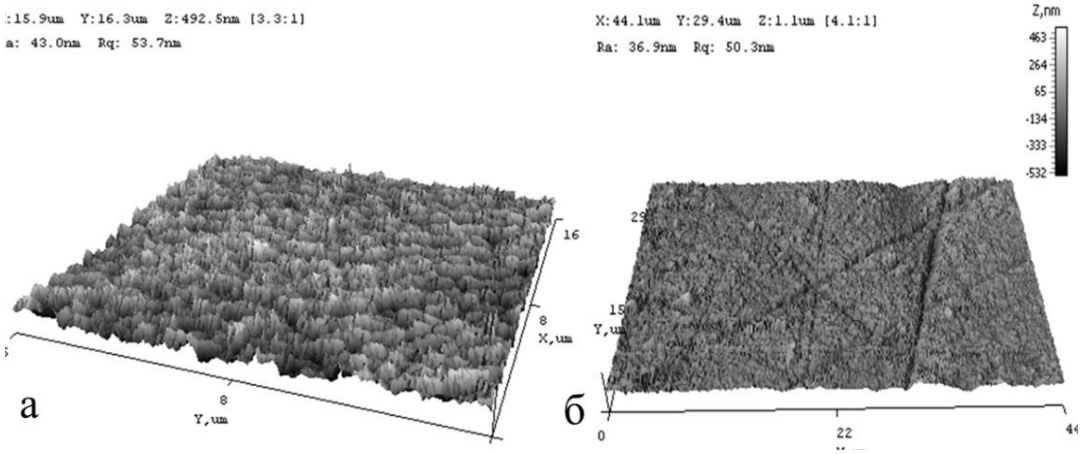


Рис. 1. Тривимірне АСМ-зображення фрагмента травленої поверхні $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ із наночастинками золота (а) та без них (б).

Отже, структурувану поверхню $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$ можна проводити у два етапи: створення плівки із наночастинок Au на поверхні напівпровідника та подальша його обробка у селективному травнику.

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФЕРОГРАНАТІВ $Dy_{3-X}Nd_XFe_5O_{12}$ ДЛЯ ПОТЕНЦІЙНИХ МАГНЕТО-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

Василь Греб, Ірина Луцюк, Андрій Тупис,
Мар'ян Петречко, Леонід Василечко
Кафедра напівпровідникової електроніки,
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: wasiahreb@meta.ua

Матеріали на основі ферогранатів використовуються в магнітооптичних та мікрохвильових пристроях, а саме як елементи антен, сердечників радіочастотних контурів, як вентилі і циркулятори в НВЧ-техніці. У структурах ферогранатів $R_3Fe_5O_{12}$ іони заліза розміщені у тетраедричних та октаедричних позиціях із протилежно напрямленими магнітними моментами різної магнітуди. Проводячи заміщення *R*-катіонів іншими РЗЕ або Bi, можна змінювати функціональні властивості ферогранатів у потрібному напрямку, у тому числі забезпечувати необхідну температуру компенсації.

Серію нано- та мікрокристалічних порошків $(Dy_{1-x}Nd_x)_3Fe_5O_{12}$ (x = 0.33, 0.5, 0.66, 0.8, 0.9) було отримано низькотемпературним золь-гель цитратним методом. Вихідними компонентами для синтезу були оксид диспрозію Dy_2O_3 та кристалогідрати нітратів неодиму та заліза $Nd(NO_3)_3{\times}6H_2O$ та $Fe(NO_3)_3{\times}9H_2O$. Оксид диспрозію переводили у розчин шляхом його розчинення у нітратній кислоті, а нітрати неодиму та заліза розчиняли у дистильованій воді. Після змішування водних розчинів відповідних металів у стехіометричних пропорціях, до них додавали водний розчин цитратної кислоти при постійному перемішуванні протягом 30 хв. Після статичної витримки сумішей протягом 12 год, проводили їх висушування при 83 °C. Отримані продукти були послідовно відпалені на повітрі протягом 2 годин при температурах 700, 800, 900, 1000 та 1100°C. Рентгенофазовий аналіз експериментальних порошкових дифрактограм, отриманих з використанням фільтрованого Co K_α-випромінювання, показав, що чиста гранатова фаза утворюється лише у випадку зразків $Dy_2NdFe_5O_{12}$ та $Dy_{1.5}Nd_{1.5}Fe_5O_{12}$, відпалених при температурах 900 та 1000 °C, відповідно. У зразках $(Dy_{1-x}Nd_x)_3Fe_5O_{12}$із $x{\geq}0.66$ поряд із фазою гранату утворюється фаза перовскиту $Dy_{1-x}Nd_xFeO_3$, вміст якої зростає зі збільшенням вмісту неодиму. Відповідно, вміст грантової фази $(Dy_{1-x}Nd_x)_3Fe_5O_{12}$у зразках із x = 0.66 та x = 0.80 зменшується від 90 % до 37 %, і повністю зникає при x = 0.90. Із аналізу концентраційних залежностей параметру елементарної комірки та вагового вмісту фазвстановлено, що область існування ферогранатової фази в системі $(Dy_{1-x}Nd_x)_3Fe_5O_{12}$ не перевищує $x \approx 0.63$.

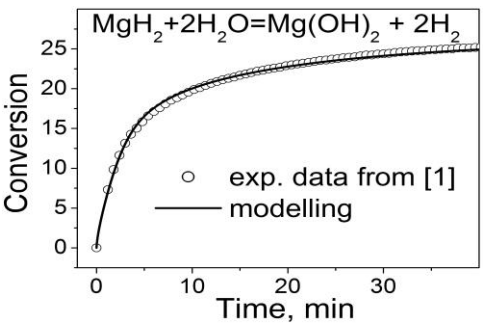
Робота виконана в рамках держбюджетної тематики МОН України (ДБ/Ферит,№ держреєстрації0118U000264).

MODELLING OF KINETICS OF MgH_2 HYDROLYSIS

Andriy Kytsya[1,2], Vasyl Berezovets[1], Yuriy Verbovytskyy[1], Ihor Zavaliy[1], Volodymyr Yartys[3]

[1]*Karpenko Physico-Mechanical Institute NAS of Ukraine,*
5 *Naukova Str.*, 79060 *Lviv, Ukraine; e-mail: zavaliy@iopm.lviv.ua*
[2]*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels, Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,*
3a Naukova Str., 79060 *Lviv, Ukraine; e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*
[3]*Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, N-2027 Kjeller, Norway;*
e-mail: volodymyr.yartys@ife.no

Hydrogen energy is recently progressing fast attracting interest as an environment friendly and safe in use technology, being particularly important for autonomous and mobile energy systems applications. This includes development of portable energy supply systems where hydrogen is used to power a fuel cell. Hydrolysis of metal hydrides by water is considered as one of the important routes to generate hydrogen on-site. Presently the focus of the research efforts is in studies of the efficiency of Mg based metal hydrides as H storage materials and on the achieving of the controlled hydrolysis rates by utilizing added catalysts, promoters and activators of H_2 release [1]. Kinetics of hydrogen desorption and generation can be successfully described by applying kinetic laws [2] and by utilizing a nucleation and growth model described by Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation [3]. However in the case of the hydrolysis process both these basic approaches appear to be oversimplified as they do not consider variations of pH of aqueous solution as well as blocking of MgH_2 hydride surface by poorly soluble $Mg(OH)_2$. In present study we analyze the pseudo-homogeneous model of "MgH_2+H_2O" reaction that considers elementary steps of the process and the changes in pH as well as hydrolysis of MgH_2resulting in the formation of $Mg(OH)_2$ that blocks MgH_2 surface. Such an approach well describes the hydrolysis kinetics of MgH_2 (see Fig.). Moreover, calculated pH gives a good fit with presented in [1] (11.6 and 11.1 respectively) experimental data validating our modeling.



The model will serve in choosing the most promising MgH_2 based materials for the generation of hydrogen using the hydrolysis reaction.

This work was carried out with the financial support of the NATO project G5233 "Portable energy supply".

1. M. Tegel, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 2167. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.084
2. C,-H.Chao, et al. *Appl. Mech. Mat.*, **302** (2013) 151.https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.302.151
3. M Huang, et al. *J. Hydrogen Energy*, **40** (2015) 6145. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.058

ОСОБЛИВОСТІ КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НАНОЧАСТИНКАМИ НІКЕЛЮ

Лілія Базиляк, Олена Побігун-Галайська, Андрій Киця

Відділення фізико–хімії горючих копалин,
Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
НАН України, вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e–mail: bazyljak.L.I@nas.gov.ua

Одним з цікавих і перспективних способів отримання біметалевих наноструктур є цементація або контактне відновлення іонів «пасивного» металу на поверхні більш активного металу [1]. Такий спосіб отримання біметалевих наносистем є економічно вигідним і насьогодні досить активно досліджується [2]. Водночас, такі процеси і, відповідно, склад та структура отримуваних наноматеріалів, є надзвичайно чутливими до багатьох факторів [2], зокрема складу електроліту, домішок на поверхні «жертовного» металу, його дисперсності, тощо, а тому дослідження цементації за участю «жертовних» металевих наночастинок є актуальною задачею.

Нами досліджено вплив вихідної концентрації іонів срібла і температури на характеристики отримуваних біметалевих наносистем. Як «жертовний» метал використані наночастинки нікелю [3]. Встановлено, що в діапазоні концентрацій $AgNO_3$ 0,0025 – 0,01 моль/л срібло кристалізується у вигляді нанопластинок товщиною ~10 нм, які інтегровані з ланцюжковими агломератами нікелю, при чому з ростом концентрації Ag^+ розмір і форма пластинок не змінюється, а зростає їх кількість.

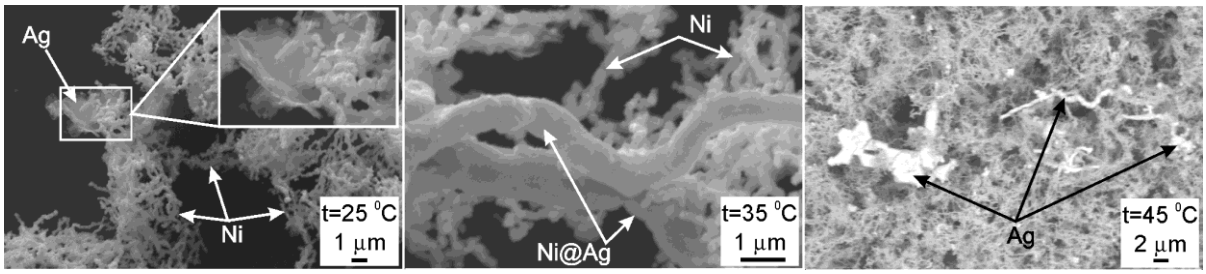


Рис. SEM–зображення наноструктур Ni@Ag отриманих за різних температур

Водночас, при збільшенні температури реакції від 25 до 35 ^{0}C срібло осаджується на поверхні окремих нікелевих ланцюжків з утворенням біметалевих нанодротинок, а подальше збільшення температури призводить до формування мікрочастинок срібла.

1. Перекупко Т. В., Кунтий О. І., Масик О. Б. Дослідження впливу температури на кінетику контактного осадження нікелю магнієм // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2004. – № 497. – С. 10–13.

2. Reverberi A. P., Kuznetsov N. T., Meshalkin V. P., Salerno M., Fabiano B. Systematical Analysis of Chemical Methods in Metal Nanoparticles Synthesis // Theor. Found. Chem. Eng. – 2016. – Vol. 50. – P. 59–66.

3. Киця А., Побігун-Галайська О., Базиляк Л., Березовець В., Вербовицький Ю. Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода/етиленгліколь. Вплив складу розчинника на розмір частинок // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2018. – Вип. 59. – Ч. 2. – С. 460–466.

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ГЛИБОКОВОДНИХ ПЕЛОЇДІВ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОРОЗМІРНИМ СЕЛЕНОМ ТА РОСЛИННИМИ ОЛІЯМИ

Руслана Горда[1], Віталій Прокопенко[2], Олена Циганович[2], Олексій Легенчук[1]

[1]Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, бульв. Академіка Вернадського 42, 03142 Київ,Україна

e-mail: ruslana88@ukr.net

[2]Кафедра фізичної хімі, Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», проспект Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

Дослідження зразків нативних пелоїдів показали, що вони мають у своєму складі унікальний природний органо-мінеральний біологічно активний комплекс, поєднаний з макро- та мікроелементами, що робить перспективним їх застосування у якості лікувальних та косметичних аплікаційних матеріалів. Лікувальні властивості пелоїдів зумовлені трьома компонентами: нерозчинною частиною (грязьовий скелет), розчинною частиною та органо-мінеральним колоїдним комплексом. А гарна теплопровідність, пластичність та адсорбційна здатність робить їх невід'ємним компонентом при отриманні косметичних аплікаційних матеріалів.

Велика кількість наукових робіт присвячена дослідженню лікувально-косметичної дії пелоїдів, як самостійного матеріалу, так і отриманню на їх основі продуктів модифікації з наданням нативному матеріалу векторної дії. Серед найбільш поширених модифікаторів є ефірні олії, наночастинки металів чи їх суміш.

Метою даної роботи було отримання метастабільного золю наночастинок селену, як біологічно активного мікроелементу. До основних функцій, які виконує селен у людському організмі можна віднести наступні: імуномоделююча, протиракова, також селен приймає участь в утворенні деяких гормонів та виконує роль антиоксиданту. З точки зору косметології цікавою є якраз остання функція. Враховуючи антиоксидантну дію нанорозмірно селену, можна запобігти процесам старіння шкіри й організму вцілому, а також підвищенню захисних функцій (укріплення волосяних фолікул) шкіри голови.

Тому актуальним є отримання стабільного золю нанорозмірного селену та його нанокомпозицій на основі емульсій рослинних олій, наступне їх введення до складу нативного пелоїду та вивчення біологічної активності одержаних продуктів. Отриманий матеріал в подальшому може використовуватися як самостійна композиція для регенерації шкіри, а також як компонент лікувальних аплікаційних матеріалів.

ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА МОРФОЛОГІЮ ТА СКЛАД ПЕО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

Ганна Каракуркчі, Микола Сахненко, Марина Ведь
Кафедра фізичної хімії,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: anyutikukr@gmail.com

Плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) є одним із ефективних методів модифікування поверхні металів з одночасним формуванням функціональних покривів. На даний час ПЕО-покриви використовуються для підвищення зносостійкості, корозійної тривкості, каталітичної активності, тощо.

Найбільш повно технології ПЕО-обробки опрацьовані для вентильних металів, зокрема алюмінію, титану, магнію. В той же час залишаються невирішеними питання широкого впровадження запропонованих технологій у виробничу практику. Основними причинами цього є відсутність єдиних підходів у розробці технологічних схем, а також широка номенклатура сплавів різного хімічного складу на основі зазначених металів, що вимагає оптимізації процесів формування ПЕО-покривів безпосередньо для кожного конструкційного матеріалу.

Актуальним напрямом досліджень є виявлення закономірностей оксидування сплавів на основі вентильних металів різного хімічного складу та уніфікація підходів у технологічних процесах їх ПЕО-обробки.

В роботі запропонована класифікація факторів впливу та розглянуто вплив визначених факторів на морфологію та склад оксидних покривів на сплавах алюмінію. Показано, що фактори впливу можна розподілити на внутрішні (склад матеріалу, ступінь шорсткості, поруватість, стан поверхні) та зовнішні (тип, склад, температура електроліту, гідродинамічні умови, густина струму обробки, напруга, час оксидування). Виявлення закономірностей взаємозв’язку та варіювання параметрів указаних факторів дозволяє гнучко керувати складом та морфологією, а відтак і властивостями сформованих ПЕО-покривів.

Апробацію запропонованого підходу проведено для ПЕО алюмінію (А99) та його сплавів (Д16, АМц, АК12М2МгН) у лужних електролітах на основі КОН та $K_4P_2O_7$ із додаванням сполук мангану та кобальту.

МОДИФІКАЦІЯ МІДНОЇ ПОВЕХНІ НАНОСТРУКТУРНИМИ ОСАДАМИ СРІБЛА ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ У ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ

Тетяна Конда, Марія Мандич, Мар'яна Шепіда, Галина Зозуля, Орест Кунтий

Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: tetiana.konda@gmail.com

У роботі наведено результати досліджень з формування каталітичноактивної мідної поверхні для відновлення карбону(IV) оксиду нанесенням наноструктурних осадів срібла у середовищі органічного апротонного розчинника диметилформаміду (DMF), що є продовженням системних досліджень з модифікації металевої й напівпровідникової поверхні моно- та біметалами гальванічним заміщенням [1, 2].

Встановлено, що на поверхні мідної підкладки, яку попередньо наносять з пірофосфатного електроліту у диметилформамідних розчинах формуються наноструктурні осади срібла. На відміну від води полярні молекули DMF за рахунок вищих електродонорних властивостей утворюють з іонами Аргентуму сольвати $[Ag(DMF)_n]^+$. Останні зумовлюють катодну поляризацію, що спричиняє формування нанорозмірних частинок сріблакулястої форми. Окрім того, високодонорні властивості диметилформаміду зумовлюють утворення поверхневих комплексів на зародках відновлюваного срібла аналогічно дії поверхнево активних речовин, що також позитивно впливає на наноструктурність осаду.

Показано, що основними параметрами впливу на морфологію осадженого осаду та геометрію структурних частинок є природа та склад розчину, температура і тривалість процесу. У розчинах комплексів відновлюваних металів $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(SC(NH_2)_2)_2]^+$ на мідній поверхні формуються мікро- та наноструктурні осади срібла. У розчинах стійких комплексів $[Ag(CN)_2]^-$спостерігається тенденція до утворення наночастинок до 100 нм з відносно невеликим діапазоном їх розмірів.

Підвищення температури та тривалості гальванічного заміщення сприяє росту частинок та формуванню плівкового осаду на поверхні електролітичної міді.

1. O. Kuntyi, M. Shepida, L. Sus, G. Zozula, S. Korniy // Chemictry & Chemical Technology. 2018. Vol. 12, N 3. P. 305–309.
2. O. Kuntyi, H.I. Zozula,O.Ya. Dobrovetska,S.A. Korniy, O.V. Reshetnyak // MaterialsScience. 2018. V. 53. P. 488-493.

ВИБІРАКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

Оксана Черниш, Ірина Макєєва, Володимир Хоменко, В'ячеслав Барсуков

Кафедра електрохімічної енергетики та хімії,
Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченко, 2, 01001 Київ, Україна
e-mail:makeeva05@yahoo.com

Ємність електрохімічного конденсатора (ЕК) прямопропорційно залежить від доступної площі поверхні вуглецевого матеріалу, на якій утворюється подвійний електричний шар, тому робота була зосереджена на характеристиках різних вуглецевих матеріалів. Для досліджень були вибрані зразки активованого вугілля марокSuper 30, Supra 30, Super 50, Supra 50 (фірми Norit DLC, Нідерланди) та YP-50F (фірма KurarayChemicalCo, Японія). Найбільшу площу поверхні (метод БЕТ) та об'єм мікропор мало активоване вугілля марок Supra 30 та Supra 50, але на характеристики ЕК впливає розподіл пор за розмірами. Активовані вугілля марок Supra 30 та Supra 50 мали дуже малі пори, які недоступні для електроліту $TEABF_4$. Також електроди, виготовлені з вказаних зразків активованого вугілля, відрізнялися низькою якістю. Через досить велике внутрішнє напруження активний шар електрода розтріскувався та характеризувався низькою адгезією до струмовідводу.

Активний шар вугілля марки YP-50F мав хорошу адгезію до металевого струмовідводу навіть при меншому вмісті полімерного зв'язуючого (6 % проти 10 %). Висока адгезія позитивно впливає на електричні характеристики електрода. Встановлено, що ЕК на основі YP-50F має значно менший внутрішній опір порівняно з ЕК на основі активованого вугілля Supra 50. Відповідно до таблиці, внутрішній опір ЕК на основі Supra 50 на 63 % більший від опору ЕК на основі активованого вугілля YP-50F.

Внутрішній опір ЕК на основі різних марок вугілля

Активоване вугілля	R_{ESR}, Ом	R_{EDR}, Ом
Supra 50	1,2	3,9
YP-50F	0,89	1,43

Для встановлення причини різних характеристик електродів на основі зразків активованого вугілля, були проведені дослідження структури зразків за маслопоглинанням. За показниками маслопоглинання встановлено, що структуроутворення активованого вугілля YP-50F має найбільше значення серед інших типів. Якісне структуроутворення та хороша адгезія до металевого струмовідводу активованого вугілля маркиYP-50F позитивно впливає на електричні характеристики ЕК та робить цей зразок перспективним при виготовленні електродів .

МОДИФІКОВАНІ НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ УФ ТЕХНОЛОГІЙ ОЗДОБЛЕННЯ ПОЛІГРАФІЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ МЕТОДОМ ЛАМІНАЦІЇ

Валентина Сисюк, Василь Гранчак, Петро Давискиба, Володимир Грищенко, Володимир Маїк

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, 02160 Київ,Україна
e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

Одним з основних процесів виготовлення поліграфічної та пакувальної продукції є ламінування. Ламінування представляє собою процес приклеювання до поліграфічної і пакувальної продукції прозорої плівки, яка покращує її зовнішній вигляд, зберігає від будь-яких забруднень і впливу вологи, підвищує механічну міцність і стійкість до стирання, а також значно збільшує стійкість до фізичних і хімічних впливів. Важливим елементом для приєднання плівки до поверхні поліграфічної продукції є застосування спеціальних адгезивних систем. При ламінуванні поліграфічної та пакувальної продукції найбільш перспективними є адгезивні системи, що затверджуються під дією УФ-опромінення. Порівняно з іншими адгезійними системами (термоклеї, клеї на органічних розчинниках, каталітичні клеї) вони забезпечують покращення технологічних та експлуатаційних властивостей, мають 100% твердий залишок, високу адгезію до широкого спектру матеріалів, малий час висихання (1-2 с), що дозволяє їх використовувати на рулонних ротаційних машинах для безперервної обробки продукції, забезпечують екологічну чистоту та малі витрати електроенергії.

Проведена розробка та дослідження чутливих до дії УФ-опромінення полімеризаційних композицій (ФПК) на основі олігоуретан- та олігоефіракрилатів з використанням синтезованих кремнійорганічних модифікаторів для одержання наноструктурованих адгезивних систем, що застосовуються для ламінування друкованої та пакувальної продукції. Досліджено вплив кремнійорганічних модифікаторів (метакрил-функціонального силану МЕМО та синтезованого епоксіаміносилоксанового олігомеру ЕПАМ) на фотохімічні, фізико-механічні та адгезійні властивості ФПК та покриттів.

Аналіз розроблених модифікаторів показав їх перспективність для модифікації ФПК та цілеспрямованого регулювання властивостями відповідно до технологічного призначення. Проведено виробничі випробовування розроблених нанокомпозицій при оздоблені етикеткової продукції методом ламінації. Результати показали, що заміна імпортних матеріалів дозволяє удосконалити технологічні процеси, забезпечити їх високу ефективність та надійність експлуатації виробів, знизити собівартість, енерговитрати, забезпечити високу якість продукції.

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОЧАСТИНОК ПАЛАДІЙ–ЗОЛОТО У РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ

Юрій Семенюк[1], Оксана Добровецька[2,3], Іван Салдан[1], Орест Перевізник[1], Орест Кунтий[2], Олександр Решетняк[1]

[1]Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: saldanivan@gmail.com
[2]Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет «Львівська політехніка»,
пл. Св. Юра, 9, 79013 Львів, Україна,
[3]Кафедра хімічної інженерії, Національний університет
«Львівська політехніка», пл. Св. Юра, 9, 79013 Львів, Україна

Ефективність електрохімічного окиснення метанолу (ЕОМ) залежить від модифікації поверхні електроду різного роду наночастинками [1, 2]. Зокрема у роботі експериментально показано, що швидкість ЕОМ за використання як електрокаталізатора біметалевих частинок Pd-$Au_{нано}$ є значно вища порівняно як для монометалічних Pd і Au нанокаталізаторів.

З'ясовано, що положення максимумів струмів окиснення метанолу на циклічних вольтамперограмах не залежить, тоді як їх висота (густина струму окиснення) визначаються складом використаного електрокаталіззатора, а саме бінарного наносплаву Pd-Au. Пояснено виникнення двох хвиль окиснення метанолу, а саме **I** – за прямого (в анодну область) та **II** – під час зворотного (в катодну область) сканування потенціалу електрода. Запропоновано, що хвиля **I** пов'язана з окисненням на позитивно зарядженій поверхні електрода іонів CH_3O^-, які наявні в розчині в результаті часткової депротонізації CH_3OH в лужному середовищі

$$CH_3OH + OH^- \rightarrow CH_3O^- + H_2O,$$

тоді як хвиля **II** – з окисненням неіонізованих молекул метанолу за потенціалів електрода, які нижчі за потенціал нульового заряду. Підтвердженням такого пояснення є виявлене зростання висота хвилі окиснення метанолу для прямого та її зменшення для зворотного напрямів розгортки потенціалу при збільшенні вмісту Pd в бінарному електрокаталізаторі.

[1] B. Donoeva, N. Masoud, P. E. de Jongh. Carbon Support Surface Effects in the Gold-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural // ACS Catalysis 2017. Vol. 7. P. 4581–4591.

[2] J. H. Stenlid, T. Brinck. Extending the σ-Hole Concept to Metals: An Electrostatic Interpretation of the Effects of Nanostructure in Gold and Platinum Catalysis // J. Am. Chem. So. 2017. Vol. 139. P. 11012–11015.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛІОКСАЛЮ НА ОСНОВІ НАНОКОМПОЗИТУ ПОЛІ(Ан-со-4-МАн)/Au

Наталія-Марія Петришин, Оксана Кос, Ірина Марчук, Орест Перевізник, Олександр Решетняк

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

Протягом останніх років суттєво зріс інтерес до метал-полімерних нанокомпозитів з огляду на перспективність їх використання як платформ для сенсорів різного типу, мінітранзисторів тощо [1–3]. Тож метою даної роботи стало дослідження властивостей хроноамперметричного сенсора на основі нанокомпозиту полі(Ан-со-4-МАн)/Au для визначення такого важливого реагента для хімічної промисловості як гліоксаль (етандиаль).

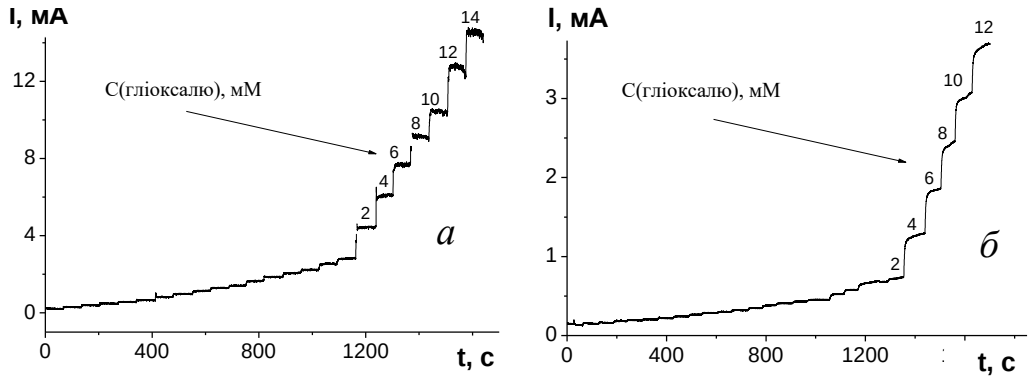


Рис. Хроноамперометричні криві гліоксалевого сенсора на основі композиту полі(Ан-со-4МАн))/Au у буферних розчинах з pH 6,86 (*а*) та 9,18 (*б*)

Вибір платформи для створення хемосенсора був зумовлений, насамперед, каталітичними властивостями нанозолота та можливістю його зв'язування з поверхнею модифікуючої тонкої плівки співполімеру аніліну (Ан) й 4-меркаптоаніліну (4-МАн) за рахунок утворення зв'язків –S–Au. Відновником золотого прекурсору (10^{-3} M $HAuCl_4$) слугував попередньо осаджений співполімер у формі лейкоемеральдину, в результаті чого його поверхня декорувалася наночастинками золота розміром ~30 нм.

Сенсорні властивості сконструйованої платформи апробовано для визначення гліоксалю за pH = 6,86 та 9,18 (див. рис.). З'ясовано, що зі зменшенням pH середовища швидкість відклику сенсора суттєво зростає. Лінійність відклику сенсорів спостерігається в інтервалах 4–16 (pH 6,86) та 4–10 мМ (pH 9,18) при чутливості 0,96 та 0,35 мМ·(л·мА·см^2)$^{-1}$, відповідно.

[1] *Baker C.O., Huang X., Nelson W., Kaner R.B.* Chem. Soc. Rev. 15 (2017) 53.
[2] *Dutta D., Sarma T. K., Chowdhury D., Chattopadhyay A.* J. Colloid Interface Sci. 283 (2009) 153.
[3] *Ivanov S., Lange U., Tsakova V., Mirsky V.* Sensor. Actuat. B. 150 (2010) 271.

ВПЛИВ РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПЕКТИНІВ В НАНОРОЗМІРНОМУ ДІАПАЗОНІ

Марина Біленко, Віталій Євдокименко, Тетяна Ткаченко, Дмитро Каменських, Євгеній Шелудько, Марина Аксиленко, Володимир Кашковський

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

Пектин є цінною природньою сировиною для широкого застосування в низці галузей таких як харчовій (виробництво желейних виробів - мармеладу, зефіру), фармацевтичній (виробництво продуктів лікувально-профілактичного призначення), косметичній (використовують як структуро- і гелеутворювач, емульгатор, стабілізатор pH, антиоксидант, плівкоутворювач і зволожуючий агент). Виробництво пектину в світі досягає 28 - 30 тис. т / рік. Третину світового продукту складає пектин яблучного походження, решта — цитрусового.

Головна мета наших досліджень є встановлення закономірностей структуроутворення пектинів, в нанорозмірному діапазоні, залежному від впливу середовища в якому здійснювали виділення.

Морфологію поверхні оцінювали за допомогою атомно-силового мікроскопу NT-206 (виробництво «Мікротестмашини» м. Гомель, Білорусія) зі стандартним зондом CSC37 і жорсткістю консолі 0,3 – 0,6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/с і кроком 0,3 нм.

Зразки отримували нанесенням розчину пектину на кварцове скло з послідуючим випаровуванням розчинника (вода, 0,3М розчин HCL). Проводили дослідження одношарових так і багатошарових (8 шарів) зразків, а також 5-ти кратного розбавлення.

Для поверхні водорозчинного пектину характерна глобулярна структура з включеннями окремих сферичних наночастинок (3,7 – 3,9 нм). Оскільки макромолекули пектину мають на поверхні електричний заряд, то це перешкоджає їх коагуляції.

В кислому середовищі зменшується товщина дифузійного шару і висота його потенціалу, що сприяє агрегації частинок. Утворюються паличкоподібні агрегати довжиною до 12,2 мкм., шириною до 350 і висотою до 47,7 нм., причому подовжені стержні утворюють щільно упаковану орієнтовану структуру з включенням окремих частинок довжиною до 1,1 мкм і висотою до 21,9 нм.

При зменшенні концентрації розчину (5-ти кратне розбавлення) відбувається зниження щільності системи. Спостерігаються окремі наночастинки округлої форми пектину з діаметром від 4,8 до 11,6 нм, а при розбавленні кислоторозчиного пектину проявляються чіткі окремі глобули з висотою від 140,5 до 209,0 нм і довжиною до 2,2 мкм поряд з щільно упакованими глобулярними структурами великого розміру до 450 нм, що характерно для багатошарових структур.

Таким чином, залежно від умов виділення пектину і регулювання pH середовища можливо ефективно впливати на структуроутворення пектинових макромолекул, що в свою чергу відкриває можливості більш раціонального застосування.

ЗАОЧНА УЧАСТЬ

РОЗЧИННІСТЬ Ga ТА Si У СПОЛУЦІ $CeNiSb_2$

Богдана Белан, Оксана Бардін
Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bohdanabelan@gmail.com

Аналіз літературних відомостей про взаємодію компонентів у потрійних системах за участю рідкісноземельних металів показав, що найбільш багатими на сполуки є системи *R*-Ni-*X*, де *X* = *p*-елемент III-V груп періодичної системи. Утворенню сполук сприяють відмінності у фізико-хімічних характеристиках елементів: електронна структура, розміри атомів, електронегативності тощо. Такі відмінності приводять до того, що при однакових складах існують сполуки з різними структурами, зокрема при складі 1:1:2: $CeNiGa_2$ (структурний тип $NdNiGa_2$, просторова група *Cmmm*, *a* = 4,240, *b* = 17,759, *c* = 4,170 Å) [1], $CeNiSi_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група *Cmcm*, *a* = 4,159, *b* = 16,465, *c* = 4,060 Å) [2] та $CeNiSb_2$ (структурний тип $HfCuSi_2$, просторова група P*4/nmm*, *a* = 4,409, *c* = 9,749 Å) [3].

Мета цього дослідження вивчення взаємодії компонентів у системі $CeNiGa_2$-$CeNiSi_2$-$CeNiSb_2$. Для цього методом електродугової плавки синтезовано низку сплавів і гомогенізовано їх при 600°C впродовж 350 год. Для деяких зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрах Siemens (проміння Cu *K*α) та HZG-4a (проміння Cu *K*α). Склад сплавів підтверджено за допомогою EDAX аналізу. Уточнення кристалічної структури фази у сплаві складу $Ce_{25}Ni_{25}Sb_{45}Ga_5$ проведено методом Рітвельда. Встановлено, що на основі сполуки $CeNiSb_2$ існує твердий розчин заміщення Sb на Ga та Si. Параметри та об'єм елементарної комірки в області гомогенності твердого розчину $CeNi(Sb,Ga,Si)_2$ зі структурою типу $HfCuSi_2$ представлені в таблиці.

Склад сплаву	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	R_p
$Ce_{25}Ni_{25}Sb_{50}$	4,4085(2)	9,7622(7)	189,26	
$Ce_{25}Ni_{25}Sb_{45}Ga_5$	4,4037(4)	9,7634(9)	189,34	0.0851
$Ce_{25}Ni_{25}Sb_{45}Si_5$	4,43702(3)	9,789(1)	187,12	
$Ce_{25}Ni_{25}Sb_{45}Si_{2,5}Ga_{2,5}$	4,43824(4)	9,838(1)	188,94	

Зменшення параметрів комірки при заміщенні Sb на Si(Ga) добре узгоджується з розмірним фактором.

[1] Ю. Гринь, Я. Ярмолюк, Є. Гладишевський, *Допов. Акад. Наук Укр. РСР, Серія А.* 1982, № 3. С. 69-72.
[2] О. Бодак, М. Миськів, Г. Тиванчук, О. Харченко, Є. Гладишевський, *Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. Матер.* 1973, № 5. С. 864-866.
[3] Ю. Панькевич, В. Печарський, О. Бодак, *Изв. Акад. Наук СССР, Метал.* 1983, № 5. С. 227-229.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $LuNi_{10}Si_2$

Богдана Белан, Микола Маняко, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bohdanabelan@gmail.com

Про існування ряду сполук складу $RNi_{10}Si_2$ (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) зі структурою типу $Nd(Mo_{0,5}Fe_{0,5})_4Fe_8$ (просторова група $I4/mmm$) – тернарною похідною типу $ThMn_{12}$ – вперше повідомлено у праці [1]. Сполуки цього складу з R = Tb, Dy, Ho, Er та Tm синтезовано також авторами праці [2]. За допомогою нейтронографічного дослідження доведено, що сполуки $RNi_{10}Si_2$ кристалізуються зі структурою типу $TbNi_{10}Si_2$ (просторова група $P4/nmm$) – іншій, однак повністю впорядкованій тернарній похідній типу $ThMn_{12}$. У цій роботі ми повідомляємо про визначення координат атомів у структурі сполуки $LuNi_{10}Si_2$ у моделі типу $TbNi_{10}Si_2$.

Сплав складу $LuNi_{10}Si_2$ масою 2 г синтезовано сплавлянням шихти із компактних металів чистотою >99,8 мас.% в електродуговій печі в атмосфері аргону та гомогенізовано при 800°C впродовж 1 місяця в евакуйованій кварцовій ампулі. Масив рентгенівських порошкових дифракційних даних отримано на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$). Уточнення кристалічної структури проведено методом Рітвельда з використанням програми DBWS [3]. Кристалографічні параметри сполуки $LuNi_{10}Si_2$: просторова група $P4/nmm$; символ Пірсона $tP26$; a = 8,1714(7), c = 4,6586(5) Å, V = 311,06(5) Å^3; Z = 2; R_p = 0,0393, R_{wp} = 0,0507, R_B = 0,0832); розподіл атомів за правильними системами точок та ізотропні параметри зміщення атомів подано в таблиці.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $LuNi_{10}Si_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{ізо}$, Å^2
Lu	2c	1/4	1/4	0,224(2)	0,71(9)
Ni1	8i	1/4	0,0258(6)	0,725(2)	0,8(4)
Ni2	8i	1/4	0,6045(6)	0,228(2)	0,8(4)
Ni3	4d	0	0	0	0,8(4)
Si	4e	0	0	1/2	0,7(5)

[1] В.И. Яровец, *Тезисы докл. III Всес. конф. кристаллохим. интермет. соединений*, Львов, 1978, С. 124.

[2] W. Kockelmann, M. Hofmann, O. Moze, S. Kennedy, K.H.J. Buschow, *Eur. Phys. J. B* 30 (2002) 25-32.

[3] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr*. 28 (1995) 366-367.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$

Богдана Белан, Богдан Кужель, Роман Гладишевський

Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
bohdanabelan@gmail.com

Систему Pr-Ni-Si досліджували на предмет утворення сполук [1]. У праці [2] повідомлено про існування у цій системі при 800°C сполуки $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$ зі структурою типу $CeNi_{8,6}Si_{2,4}$ (надструктура до типу $BaCd_{11}$). Однак, автори визначили лише параметри елементарної комірки. З метою визначення координат атомів у структурі сполуки $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$ ми синтезували сплав відповідного складу та гомогенізували його при 600°C впродовж 350 год. Для зразка знято масив рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Уточнення параметрів кристалічної структури проведено методом Рітвельда. Електричні властивості сполуки досліджено стандартним двозондовим методом в області температур 11-310 К.

Вихідною моделлю для уточнення взято структуру $CeNi_{8,6}Si_{2,4}$. Кристалографічні параметри сполуки $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$: символ Пірсона *tI*48; просторова група $I4_1/amd$; a = 9,8258(3), c = 6,2518(3) Å; Z = 4; Pr в 4*b* 0 1/4 3/8, $B_{ізо}$ = 0,71(7) Å^2; Ni в 32*i* 0,2028(3) 0,1266(3) 0,0668(4), $B_{ізо}$ = 1,12(6) Å^2; Si в 8*c* 0 0 0, $B_{ізо}$ = 1,5(2) Å^2; *M* в 4*a* 0 3/4 1/8, $B_{ізо}$ = 1,5(2) Å^2, *M* = 0,6Ni+0,4Si; R_p = 0,0496, R_{wp} = 0,0727, R_I = 0,0581.

Значення питомого електроопору сполуки $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$ при 290 К становить 80 мкОм·см. Температурна залежність питомого електроопору має металічний характер з невеликим відхиленням від лінійності; в дослідженому інтервалі температур не містить ознак фазових переходів і добре апроксимується з допомогою формули Блоха-Грюнайзена-Мотта [3]. Визначено параметри температурної залежності питомого електроопору сполуки $PrNi_{8,6}Si_{2,4}$, в тому числі залишковий опір і температуру Дебая: ρ_0 = 44 мкОм·см і Θ_D = 177 К, відповідно.

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, ASM International, Materials Park, OH, Release 2017/18.

[2] О.І. Бодак, Є.І. Гладишевський, *Допов. Акад. Наук Укр. РСР, Сер. А.* 5 (1969) 452-455.

[3] N.F. Mott, H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, 1958.

ПІДТВЕРДЖЕННЯ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ $YbAl_2$ МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ

Дорота Ковальска[1], Микола Маняко[2], Богдана Белан[2], Роман Гладишевський[2]

[1] *Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятовські, Польська академія наук, вул. Окульна, 2, 50-422 Вроцлав, Польща,*
[2] *Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*
mykolamanyako40@gmail.com

У системі Yb–Al згідно з базою даних [1] утворюються дві сполуки – $YbAl_3$ та $YbAl_2$. Остання кристалізується зі структурою типу $MgCu_2$ і параметри її структури були визначені рентгенівським дифракційним методом порошку. Ми повідомляємо про уточнення кристалічної структури сполуки $YbAl_2$ методом монокристалу.

Сплав масою 2 г отримано сплавлянням шихти компактних металів в електродуговій печі в атмосфері аргону та гомогенізовано при 500°C впродовж 1 місяця в евакуйованій кварцовій ампулі. Зі зразка відібрано монокристал розміром 0,054×0,045×0,026 мм, придатний для рентгеноструктурного дослідження. Склад монокристалу підтверджено за допомогою EDAX аналізу. Масив рентгенівських дифракційних даних отримано на дифрактометрі Xcalibur Atlas CCD (проміння Mo *K*α). Уточнення кристалічної структури проведено з використанням програми SHELXL [2]. Підтверджено, що структура диалюмініду ітербію $YbAl_2$ належить до типу $MgCu_2$: просторова група *Fd*-3*m*; символ Пірсона *cF*24; a = 7,7011(4) Å, V = 456,73(7) Å^3; Z = 8; Yb в 8*a* 1/8 1/8 1/8, U_{eq} = 0,0095(5) Å^2; Al в 16*d* 0 0 0, U_{eq} = 0,006(1) Å^2; R = 0,0261, wR = 0,0747.

[1] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, ASM International, Materials Park, OH, Release 2017/18.
[2] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3-8.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ Er_5Pd_2In

Лариса Сойка[1], Богдана Белан[2], Микола Маняко[2], Ярослав Каличак[2]

[1]Львівський інститут медсестринства та лабораторної медицини ім. А. Крупинського,вул. Петра Дорошенка, 70, Львів, Львівська область, 79000, Україна

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

soika-larisa@ukr.net

Існування тернарної сполуки Er_5Pd_2In встановлено при дослідженні ізотермічного перерізу потрійної системи Er-Pd-In. Сплав номінального складу $Er_{62,5}Pd_{25}In_{12,5}$ синтезували дуговою плавкою компактних металів в атмосфері аргону, гомогенізували в евакуйованій кварцовій ампулі при 600°C впродовж одного місяця. Структура досліджена методом рентгенівської порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН-2.0М, випромінювання Fe *K*α) за допомогою пакету програм DBWS-9807 [1]. Сполука Er_5Pd_2In кристалізується у структурному типі Mo_5SiB_2 (символ Пірсона *t*I32, просторова група *I*4/*mcm*, *a* = 7,8126(9), *c* = 13,555(2) Å, *V* = 827,3(2) Å^3, *Z* = 4, R_P = 0,0872, R_{WP} = 0,1100). Деталі експерименту, координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі Er_5Pd_2In наведено в таблиці.

Формула			Er_5Pd_2In		
Вміст (мол%)*			89(3)		
Фактор шкали			$0,03(9)\cdot10^{-6}$		
Параметр текстури, *G* [напрям]			0,97(1) [100]		
Кількість рефлексів			194		
Нульове значення, 2*θ*, °			0,06(1)		
Параметри ширини піків *U, V, W*			0,08(3), -0,14(5), 0,11(2)		
Параметр змішування *η*			0,10(6)		
Параметр асиметрії C_M			-0,10(3)		
Кількість уточнюваних параметрів			32		
Фактор добротності *S*			1,07		
Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	$B_{екв}$ (Å^2)
Er1	4*c*	0	0	0	0,3(2)
Er2	16*l*	0,1595(7)	0,6595(7)	0.1430(6)	0,3(2)
Pd	8*h*	0,366(2)	0.866(5)	0	0,7
In	4*a*	0	0	1/4	0,7

*Додаткова фаза: $Er_{11}Pd_4In_9$, 11(2) мол%.

[1] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*.* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers, J. Appl. Crystallogr. 28 (1995) 366-367.

CRYSTAL STRUCTURES OF NEW $Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yM_z$ (M=Li, Na, Mg) PHASES

Jakub Miśtal[a], Grzegorz Kowalczyk[a], Agnieszka Balińska[a], Andrij Stetskiv[b], Volodymyr Pavlyuk[a,c]

[a]*Częstochowa Jan Długosz University, Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology,Częstochowa, Poland*
[b]*Ivano-Frankivsk National Medical University, Department of Chemistry, Galytska Str. 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*
[c]*Department of Inorganic Chemistry Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*
andrijstetskiv69@gmail.com

Investigation of multicomponent systems $Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yM_z$ (M=Li, Na, Mg) established the existence of new high entropy phases (HEP) with $ZrSi_2$ structure type.

Intensity data from single crystals were collected using an Xcalibur diffractometer from Oxford Diffraction, equipped with the Sapphire2 CCD detector, Mo-Kα_1-radiation. The phase content of alloy was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and electron micro probe analysis (EPMA). The mole ratio of elements were determined by EPMA, whereas the lithium content was obtained by flame photometry.

Crystal and experimental details of structure refinement for $Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yLi_z$ intermetallides:

Compound (nominal composition of alloy in at%)	$Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yLi_z$ ($Gd_{18}La_7Sn_{48}Sb_5Li_{22}$)	$Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yNa_z$ ($Gd_{24}La_9Sn_{59}Sb_7Na$)	$Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yMg_z$ ($Gd_{19}La_9Sn_{41}Sb_{13}Mg_{18}$)
Symmetry	*orthorhombic*	*orthorhombic*	*orthorhombic*
Structure type	$CeNiSi_2$	$ZrSi_2$	$CeNiSi_2$
Space group	*Cmcm* (63)	*Cmcm* (63)	*Cmcm* (63)
Pearson symbol	*oS*16	*oS*12	*oS*16
Data collection method	single crystal	single crystal	single crystal
a, Å	4.4495(7)	4.4989(6)	4.4695(7)
b, Å	17.699(3)	17.0474(10)	17.795(3)
c, Å	4.3978(7)	4.4127(5)	4.4278(7)
V, Å^3	346.33(9)	338.43(6)	352.16(9)
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0298 wR_2 = 0.0625	R_1 = 0.0453 wR_2 = 0.1118	R_1 = 0.0294 wR_2 = 0.0630
R indices (all data)	R_1 = 0.0499 wR_2 = 0.0746	R_1 = 0.0464 wR_2 = 0.1122	R_1 = 0.0456 wR_2 = 0.0713
Largest diff. max/min	2.081/-2.463 e/Å^3	3.748/-3.080 e/Å^3	1.663/-2.099 e/Å^3

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

НОВІ ПОЛІЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ Co^{II} ТА Ni^{II} З ДИЦІАНАМІДОМ ТА 2,2'-БІХІНОЛІНОМ

Олександр Букриньов, Світлана Вітушкіна

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

vitushkina@karazin.ua

Зацікавленість науковців наномагнетиками, що демонструють повільну релаксацію намагніченості (мономолекулярні магніти, так звані "single-molecule magnets", *SMM*), підвищується кожен рік. Наразі *SMM*'s широко використовуються в області молекулярного магнетизму, зокрема в молекулярних пристроях, різних сенсорах та в технологіях зберігання даних. Для отримання координаційних сполук з властивостями *SMM* використовують псевдогалогенідні ліганди. Диціанамід-іон (dca, $N(CN)_2^-$) – розгалужений псевдогалогенідний ліганд цікавий своєю здатністю утворювати широкий спектр сполук перехідних металів різних архітектур і топологій, починаючи від простих одноядерних до поліядерних видів зі складними структурами.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню особливостей будови нових поліядерних комплексів Co^{II}, Ni^{II} на основі диціанаміду (dca) з *N*-донорним пласким лігандом 2,2'-біхінолін (biqn). В ході досліджень з системи M^{II}-biqn-dca було одержано координаційні сполуки $[Co_n(\mu_{1,5}\text{-dca})_{2n}(biqn)_n]$ (**1**) та $[Ni_n(\mu_{1,5}\text{-dca})_{2n}(biqn)_n]$ (**2**). Отримані сполуки було досліджено за допомогою методів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, РСА та магнітометричних досліджень.

Отримані комплекси **1** та **2** представляють собою поліядерні координаційні сполуки, в яких металеві центри пов'язані за допомогою місткового ліганду dca. Вивчення кристалічних структур показало що, центральні атоми Co(II) та Ni(II) в **1** та **2**, відповідно, мають квазі-октаедричне оточення утворене бідентантною молекулою biqn та чотирма містковими молекулами dca. 2D-Структури комплексів сформовані містковими лігандами dca та додатково стабілізовані π-π взаємодіями між координованими лігандами biqn.

Термогравіметричний аналіз показав, що координаційна сполука **1** зазнає повного розпаду при T= 886,3 C^o з утворенням кінцевого продукту CoO_2.

Дослідження магнітної сприйнятливості отриманих сполук підтверджує парамагнітну поведінку комплексів **1** та **2**. Магнітометричні дослідження **1** вказують на наявність одного релаксаційного процесу, що дає змогу віднести дану сполуку до класу мономолекулярних магнітів. Наразі магнітні властивості сполуки **2** вивчаються.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ Cu_2S–SnS_2–As_2S_3(Sb_2S_3) ПРИ 500 К

Орися Березнюк, Іван Олексеюк, Ірина Мазурець

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13, 43000 Луцьк, Україна
orysjabereznuk@meta.ua

Розробка наукових основ пошуку нових функціональних матеріалів є актуальною проблемою сьогодення. Одним із можливих шляхів пошуку є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем та вивчення фазових рівноваг. Такі дослідження – наукова основа одержання матеріалів із заданими властивостями.

Подвійні обмежуючі системи квазіпотрійних систем Cu_2S–SnS_2–As_2S_3(Sb_2S_3): Cu_2S–SnS_2[1], Cu_2S–As_2S_3[2], Cu_2S–Sb_2S_3[3] вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано. Науковий пошук відомостей щодо характеру взаємодії в системах SnS_2–As_2S_3, SnS_2–Sb_2S_3 дозволяє констатувати, що діаграми стану відповідних систем не досліджені.

Синтез полікристалічних зразків систем Cu_2S–SnS_2–As_2S_3(Sb_2S_3) здійснювали прямим однотемпературним методом з простих речовин (чистотою не менше 99,99 мас.%) у вакуумованих до залишкового тиску ($1{,}33\cdot10^{-2}$ Па) кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1173 К, витримка при даній температурі 6 годин з наступним охолодженням до 500 К зі швидкістю 10 К/год. Відпал зразків проводився протягом 500 год.

За результатами рентгенофазового аналізу (ДРОН 4-13, CuKα-випромінювання) побудовано ізотермічні перерізи даних квазіпотрійних систем. У системі Cu_2S–SnS_2–As_2S_3 існує сім трифазних областей: Cu_2S+Cu_4SnS_4+Cu_3AsS_3, Cu_3AsS_3+Cu_4SnS_4+Cu_2SnS_3, Cu_3AsS_3+Cu_2SnS_3+ $Cu_4As_2S_5$, $Cu_4As_2S_5$+Cu_2SnS_3+$Cu_6As_4S_9$, $Cu_6As_4S_9$+Cu_2SnS_3+As_2S_3, Cu_2SnS_3+ As_2S_3+$Cu_4Sn_7S_{16}$, $Cu_4Sn_7S_{16}$+As_2S_3+ SnS_2. Трифазні області розділені шістьма двофазними рівновагами: Cu_3AsS_3+ Cu_4SnS_4, Cu_3AsS_3+Cu_2SnS_3, $Cu_6As_4S_9$+ Cu_2SnS_3, $Cu_6As_4S_9$+Cu_2SnS_3, Cu_2SnS_3+ As_2S_3, $Cu_4Sn_7S_{16}$+As_2S_3, які знаходяться на відповідних квазіподвійних перерізах.

У системі Cu_2S–SnS_2–Sb_2S_3 існує шість трифазних областей: Cu_2S+ Cu_4SnS_4+Cu_3SbS_3, Cu_4SnS_4+Cu_2SnS_3+Cu_3SbS_3, Cu_3SbS_3+Cu_2SnS_3+$CuSbS_2$, Cu_2SnS_3+$CuSbS_2$+Sb_2S_3,Cu_2SnS_3+$Cu_4Sn_7S_{16}$+Sb_2S_3, $Cu_4Sn_7S_{16}$+GeS_2+Sb_2S_3. Трифазні області розділені п’ятьма двофазними рівновагами: Cu_3SbS_3+Cu_4SnS_4, Cu_3SbS_3+Cu_2SnS_3, Cu_2SnS_3+$CuSbS_2$, Cu_2SnS_3+Sb_2S_3, $Cu_4Sn_7S_{16}$ +Sb_2S_3.

Згідно рентгенофазового аналізу тетрарних фаз в досліджуваних системах не виявлено.

[1] Khanafer M. Etyde du ternaire Cu – Sn – S. Diagrammes d`equilibre des systems: Cu_2S – SnS, Cu_2S – Sn_2S_3 et Cu_2S – SnS_2/ M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut // Bull.Soc.Chim.France. №9. – P.424-431.

[2] Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu-As-S // J. Less-Comm. Met. – 1989. – V.155. – P.1-8.

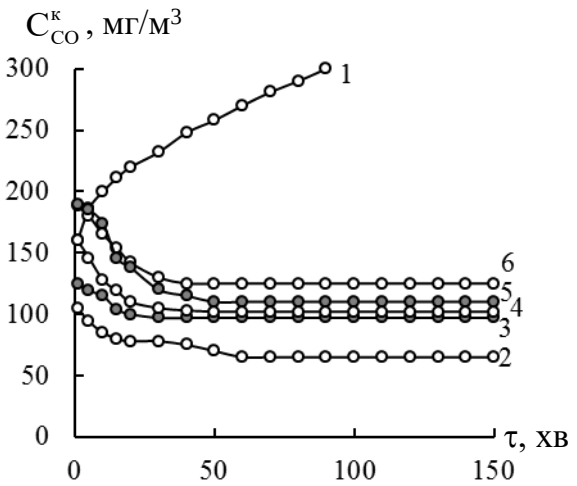
[3] Bryndzia L.T. Liquidus phase relations on the quasi-binary join Cu_2S–Sb_2S_3. Implications for the formation of tetrahedrite and skinnerite / L.T. Bryndzia, A.M. Davis // Am. Mineral. – 1989. – V.74. – P.236-242.

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ БЕНТОНІТУ НА АКТИВНІСТЬ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

Тетяна Ракитська, Ганна Джига, Тетяна Кіосе

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
tlr@onu.edu.ua

Втручання людини в природні процеси створює ряд проблем, однією з яких є очистка атмосфери від токсичних газоподібних речовин. Наявність у робочій зоні підприємств монооксиду карбону приводить до гострих отруєнь та тяжких наслідків. У зв'язку з цим розробка металокомплексних каталізаторів на основі природних мінералів вітчизняного походження для знешкодження СО є актуальною задачею. У роботі в якості носія використовували природний бентоніт Дашуковського родовища – П-Бент (ТУУ 14.2-00223941-006:2010) та його кислотно-модифіковані форми (1Н-Бент-τ), які отримували кип'ятінням бентоніту в 1 М HNO_3 протягом 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0 годин. Каталітичні композиції, базовими компонентами яких є сполуки Pd(II) і Cu(II), отримували методом імпрегнування носія водно-спиртовим розчином. Методом РФА встановлено, що природний бентоніт є поліфазним мінералом, до складу якого входить монтморилоніт та домішки: α-кварц, аморфний SiO_2 та кальцит. Після кислотної обробки в зразках 1Н-Бент-τ фаза кальциту відсутня. Відбувається гомогенізація модифікованих зразків за фазовим складом, що також підтверджується ІЧ-спектральними дослідженнями. Дослідження кінетики окиснення СО киснем повітря показали, що максимальний каталітичний ефект спостерігається у випадку 1Н-Бент(Д)-0,5 (78 %). Слід зазначити, що зі збільшенням часу контакту бентоніту з 1М HNO_3 активність каталізаторів змінюється у ряді: П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 ≈ 1Н-Бент(Д)-4 ≈ 1Н-Бент(Д)-6.



K_2PdCl_4-$Cu(NO_3)_2$-KBr/1Н-Бент-τ: 1 – П-Бент; 2 – 1Н-Бент-0,5; 3 – 1Н-Бент-1; 4 – 1Н-Бент-3; 5 – 1Н-Бент-4; 6 – 1Н-Бент-6 ($C_{Pd(II)}$ = 2,72·10^{-5}, $C_{Cu(II)}$ = 2,9·10^{-5}; C_{KBr} = 1,02·10^{-4} моль/г)

СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ Б-КАДМІЮ

Дуванова Е.С., Радіо С.В., Розанцев Г.М.

Кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21000 Вінниця, Україна
e.ivantsova@donnu.edu.ua

Синтез, характеристика будови та властивостей поліоксометалатів викликають велику цікавість із огляду перспектив їх практичного застосування в багатьох галузях науки, техніки та медицини, включаючи створення препаратів для противірусної хіміотерапії ВІЛ-СНІДу та раку.

Ізополівольфрамати d-металів синтезують або за обмінною реакцією з відповідних ізополіаніонів, або в результаті самозборки в підкислених до потрібної величини кислотності ($Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$) водних розчинах. Останній спосіб синтезу є більш простим, недовготривалим, мінімально енерговитратним і не потребує попередньої кристалізації солі лужного металу або амонію з ізополіанioном. Якщо врахувати той факт, що області існування ізополіанiонів досить протяжні, то синтези можна проводити в широкому інтервалі pH розчину, який задається різною величиною Z.

Відомо, що паравольфрамат-аніони з різним ступенем протонування $[H_nW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-n)-}$ утворюються в розчинах з кислотністю від 1,00 до 1,40 у випадку $n \leq 3$: $Z = 1{,}17$ $n = 0$; $Z = 1{,}25$ $n = 1$; $Z = 1{,}33$ $n = 2$; $Z = 1{,}42$ $n = 3$. Таку стехіометрію вихідних речовин реакцій $12WO_4^{2-} + (14+n)H^+$ і солі що в ній утворюється вже досліджено для $Z \geq 1{,}17$, тоді як питання про інтервал $1{,}0 \leq Z \leq 1{,}17$ ще залишається не з'ясованим.

Методом pH-потенціометричного титрування із наступним моделюванням за допомогою програми CLINP 2.1 показано, що в розчині, в якому крім ортовольфрамат-аніонів присутні катіони кадмію у мольному співвідношенні $C(Cd^{2+}) : C(WO_4^{2-}) = 1 : 6$, зберігаються протоновані паравольфрамат-аніони, тоді як очікувані аніони будови Андерсона не були зафіксовані. Крім того показано, що в розчині відсутні йонні пари типу $Cd^{2+}(CdOH^+)$, $[H_nW_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-n)-}$.

Для підтвердження результатів моделювання проведено синтез за кімнатної температури, для цього водний розчин натрію вольфрамату підкисляли оцтовою кислотою ($Z = 1{,}00$) та додавали розчин кадмію (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(CH_3COOH) = 0{,}1$ (моль/л); $C(Cd(NO_3)_2) = 1{,}6667 \cdot 10^{-2}$ (моль/л). В результаті через 12 годин було помічено утворення безбарвної солі, голчастого габітусу. Осад витримували за кімнатної температури ще протягом трьох днів для укрупнення. Хімічним аналізом було показано, що їй відповідає молекулярна формула $Na_2[Cd_4W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 10{,}5H_2O$. Паравольфрамат Б-аніон в складі солі ідентифіковано методом ІЧ-спектроскопії.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОДВІЙНОГО ТРИЦИКЛОФОСФАТУ ЛІТІЮ-КАЛІЮ МОНОГІДРАТУ

Іван Жиляк[1,3], Володимир Копілевич[2], Людмила Очеретенко[1], Вікторія Давискиба[3]

[1]Уманський національний університет садівництва, вул. Інститутська, 1, 20305, м. Умань, Україна

Zhilyak@i.ua

[2]Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 17, 03040, м. Київ, Україна

[3]Уманський державний педагогічний університет ім. Павла Тичини вул. Садова, 2, 20300, м. Умань, Україна

Вивчення умов синтезу та властивостей циклічних триметафосфатів лужних металів має важливе значення в техніці для одержання вогнетривів, миючих засобів, будівельних матеріалів, як зубопротезні матеріали, добрива тощо. В останній час значно зросли обсяги застосування матеріалів на основі метафосфатів у квантовій електроніці та оптиці, завдяки їх особливим нелінійно-оптичним та електрофізичним властивостям. Одним із перспективних напрямів досліджень є використання триметафосфатів лужних металів в якості вихідних реагентів прекурсорів для одержання нових перспективних матеріалів з високою іонною провідністю.

У даній роботі розглянуті умови одержання та дослідження хімічними і фізико-хімічними методами аналізу подвійного трициклофосфату літію-калію моногідрату $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$.

Подвійний трициклофосфат літію-калію моногідрат $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$ отримували на основі обмінної взаємодії розчинів солей $K_3P_3O_9$ і $LiClO_4$ взятих відповідно до мольного співвідношення K_2O і Li_2O 3:1. Утворення продукту індивідуального складу в розчині відбувається за схемою реакції:

$$K_3P_3O_9 + LiClO_4 \rightleftharpoons LiK_2P_3O_9 + KClO_4\downarrow.$$

При цьому одержують осад $KClO_4$, який відділяють від фільтрату. До одержаного фільтрату додають метанол внаслідок чого утворюється полідисперсний осад, який відфільтровують і витримують на повітрі при 15÷25 °С до досягнення постійної маси.

За даними рентгенофазового аналізу синтезований кристалічний гідратований подвійний триметафосфат літію-калію $LiK_2P_3O_9 \cdot H_2O$, представлений однією фазою, тобто є речовиною індивідуального складу. Методом повнопрофільного (Рітвельда) аналізу встановлено та уточнено його просторову групу як $P2_1/c$, він має моноклинний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки: a=8,665(6) Å, b=14,486(3) Å, c=7,623(2) Å, β =99,89°, V=942,74 Å^3.

ПРО ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК $A_3B_2C_9$ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I)

Переш Є.Ю., Сідей В.І., Зубака О.В., Перец М.І.

Кафедра неорганічної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
zubakaoksana@gmail.com

У роботі розглянуто закономірності зміни властивостей сполук $A_3^IB_2^VC_9^{VII}$ (A – K, Rb, Cs; B – As, Sb, Bi; C – Cl, Br, I) у залежності від величини середніх значень зарядів їхніх атомних ядер ($Z_{сер.}$), запропоновано прогнозовані значення їх температури плавлення ($T_{пл.}$), ширини забороненої зони (ΔE) та відношення до відповідної просторової групи. Встановлено, що для хлоридних, бромідних та йодидних сполук типу $A_3^IB_2^VC_9^{VII}$ із збільшенням $Z_{сер.}$ перехід As → Sb → Bi та K → Rb → Cs супроводжується закономірним збільшенням температури плавлення. За показниками $Z_{сер.}$ усі сполуки умовно розділені на три групи: (1) хлоридні аналоги калію, рубідію та цезію, що знаходяться у діапазоні значень $Z_{сер.} \leq 31.0$; (2) бромідні сполуки із діапазоном значень $Z_{сер.}$ 31.5 – 42.0; (3) йодидні аналоги – в межах значень $Z_{сер.}$ 43.0 – 58.0. Дещо перевищують вказані межі сполуки $Cs_3Bi_2Cl_9$ і $Cs_3Bi_2Br_9$.

Розглядаючи закономірності зміни значень ΔE від показників $Z_{сер.}$ хлоридів, бромідів та йодидів у напрямку As → Sb → Bi встановлено наступне. Збільшення $Z_{сер.}$ для всіх аналогів при переходах Cl → Br → I супроводжується суттєвим зменшенням показників ΔE арсен-, стибій- та бісмутових сполук. Водночас, заміни As → Sb → Bi для хлоридних, бромідних і йодидних сполук калію приводять до зростання ΔE.

Взаємозаміщення хлорид → бромід → йодид рубідієвих аналогів характеризуються зменшенням значень ΔE. Збільшення ж величин $Z_{сер.}$ для хлоридних і бромідних сполук при замінах As → Sb → Bi супроводжується відповідним зростанням показників ΔE. Також показано, що збільшення $Z_{сер.}$ для трьох рядів сполук супроводжується відповідним пониженням класу симетрії: гексагональний → тригональний → моноклінний або тригональний → ромбічний → моноклінний.

За результатами проведених узагальнень та співставлень з іншими відомими речовинами хлориди складів $K_3(Rb_3,Cs_3)Bi_2Cl_9$ прогнозуються як широкозонні, а відповідні йодидні аналоги – як вузькозонні оптичні матеріали. З огляду на сказане, перші із них можуть бути запропоновані для практичного використання в якості широкосмугових оптичних фільтрів (від інфрачервоного до видимого діапазону оптичного спектра), а окремі їх аналоги – як відрізаючі оптичні фільтри.

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ НА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ

Тетяна Кіосе, Тетяна Ракитська, Ганна Джига, Каріна Тьотушкіна

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, kiosetatyana@gmail.com

Природні моно- і полімінеральні алюмосілікати мало вивчені як потенціальні носії металокомплексних каталізаторів окиснення токсичних газоподібних речовин, що являють загрозу навколишньому середовищу та людині. Природні алюмосилікати мають змінний фазовий та хімічний склад, що, безумовно, впливатиме на їх іонообмінні та кислотні властивості, важливі під час формування поверхневих металокомплексів. В цьому дослідженні як носій активних комплексів Cu(II) і Pd(II), що тільки у разі сумісної присутності та за умови певного співвідношення і лігандного оточення можуть виявляти каталітичні властивості в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, обраний полімінеральний алюмосилікат – природний базальтовий туф (П-БТ) (Рівненська обл.). Комплекси купруму(II) та паладію(II), закріплені на П-БТ, не каталізують окиснення монооксиду карбону і за незначний час кінцева концентрація СО досягає початкової (300 мг/м^3). Властивості базальтового туфу, як носія, значно покращуються за умови його модифікування 3М азотною кислотою впродовж 0,25, 0,5, 0,75, 1 та 1,5 годин (3Н-БТ-τ). У присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на кислотно-модифікованих формах базальтового туфу, кінетика окиснення СО киснем різко змінюється: в усіх випадках через 20 хв встановлюється стаціонарний режим, при якому, у разі сталості інших умов, $C^{ст}_{CO}$ визначається властивостями Н-БТ. Як випливає з рис., найбільшу активність виявляють Cu(II)-Pd(II) комплекси, закріплені на 3Н-БТ-0,5, що забезпечують очищення повітря нижче $ГПК_{CO}$. Проаналізовано взаємозв'язок між фізико-хімічними та структурно-адсорбційними властивостями носіїв Н-БТ і каталітичною активністю закріплених Cu(II)-Pd(II) комплексів.

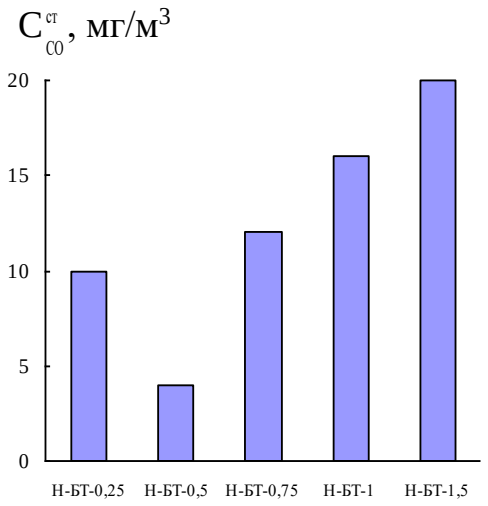


Рис. Зміна активності каталізатора Cu(II)-Pd(II)/3Н-БТ-τ в залежності від тривалості кислотної обробки

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ В ПРИСУТНОСТІ ЗАКРІПЛЕНИХ НА ПРИРОДНОМУ ТРЕПЕЛІ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(II) І ПАЛАДІЮ(II)

Тетяна О. Кіосе, Тетяна Ракитська, Анна Назар, Тетяна М. Кіосе

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна, kiosetatyana@gmail.com

Всебічний аналіз літературних даних показав відсутність інформації щодо використання закріплених на дисперсних кремнеземах металокомплексних каталізаторів низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру. Нами досліджені властивості природного трепелу Коноплянського родовища (П-Тр), ТУ У 14.2-00374485-004:2005) як адсорбенту діоксиду сульфуру, а також закріплених на П-Тр хлоридів купруму(II), паладію(II) як каталізаторів окиснення діоксиду сульфуру при його концентрації в повітрі 150 мг/м^3. Як показано на рис., природний трепел (крива 1) виявляє деякі адсорбційні властивості щодо SO_2, але час захисної дії ($\tau_{ГПК}$ – час досягнення гранично припустимої концентрації, 10 мг/м^3) складає лише 10 хв. Значно збільшити час захисної дії можна завдяки хімічному модифікуванню трепелу хлоридами купруму(II), паладію(II). Результати дослідження кінетики окиснення SO_2 в присутності композицій Pd(II)/П-Тр (крива 2) і Cu(II)/П-Тр (крива 3) вказують на те, що у порівнянні з природним трепелом, час захисної цих зразків зростає відповідно на 20 та 330 хв, тоді як у разі композиції Cu(II)-Pd(II)/П-Тр (крива 4) спостерігається зростання $\tau_{ГПК}$ до 520 хв, що на 170 хв більше, ніж сума значень $\tau_{ГПК}$ для монометальних зразків Pd(II)/П-Тр і Cu(II)/П-Тр.

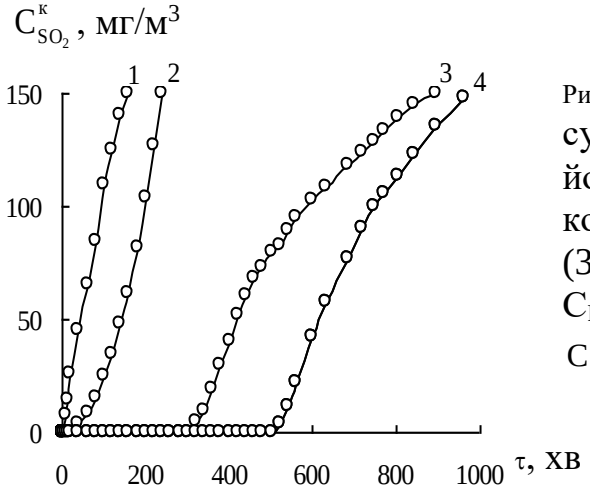


Рис. Кінетичні криві сорбції діоксиду сульфуру природним трепелом (1) та його окиснення в присутності зразків композицій Pd(II)/П-Тр (2), Cu(II)/П-Тр (3), Cu(II)-Pd(II)/П-Тр (4)
$C_{Pd(II)} = 2{,}72\cdot10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5{,}9\cdot10^{-5}$ моль/г
$C^{п}_{SO_2} = 150$ мг/м^3; $m_к = 10$ г; t = 20 °C

Таким чином, встановлено, що монометальні композиції окиснюють діоксид сульфуру, а у разі біметальної композиції спостерігається синергетичний ефект, який виявляється у збільшенні часу захисної дії та кількості діоксиду сульфуру, окисненого киснем повітря.

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Cu_2Se – CuI

Валентина Козак, Інна Іващенко, Іван Олексеюк

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна
kozakvalia11@ukr.net

Для дослідження системи Cu_2Se – CuI синтезували взірці з простих речовин Cu, In, Se та бінарної CuI чистотою не менше 99,99 мас.% основної речовини. Максимальна температура синтезу становила 1270 К, охолодження до 770 К проводили зі швидкістю 20 °С/год витримка 300 годин. Після чого проводили гартування взірців в 20%-ний водний розчин NaCl. Рентгенофазовий аналіз проводився за дифрактограмами знятими на приладі ДРОН 4-13, Cu Kα, 2Θ = 10 – 70°, крок сканування – 0,05°, експозиція 4 с. Запис кривих ДТА проводився з використанням Pt/Pt-Rh комбінованої термопари на установці, що складається з печі «Термодент» і двох-координатного самописця Н307-1 XY.

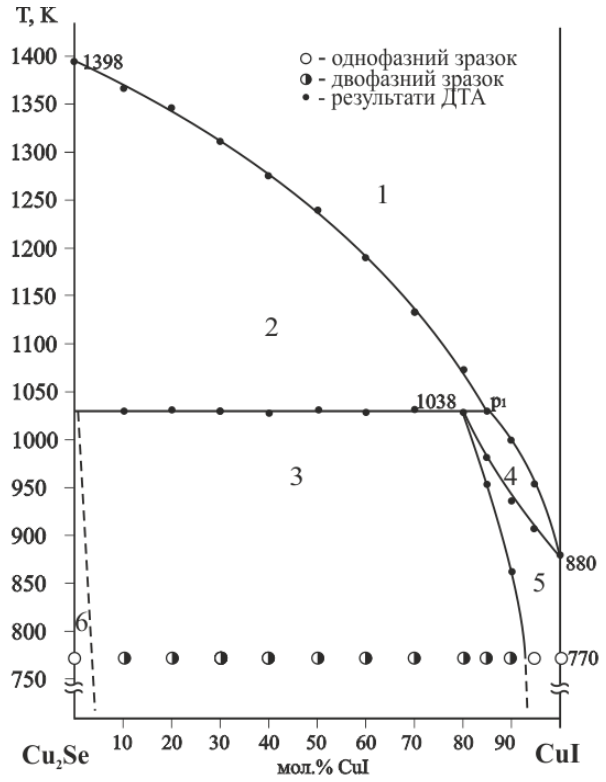


Рис.1: 1 – L, 2 – L + Cu_2Se, 3 - Cu_2Se + γ, 4 – L+ γ, 5 – γ, 6 - Cu_2Se, де γ – тверді розчини на основі CuI

Діаграма стану системи Cu_2Se – CuI побудована вперше за результатами РФА та ДТА (рис.1). При температурі 1038 К в ній проходить нонваріантний перитектичний процес Lp_1 + Cu_2Se ↔ γ, де γ-тверді розчини на основі CuI. Їх протяжність при 1038К становить 17 мол.% Cu_2Se. Існує незначна розчинність на основі Cu_2Se до 5 мол.%. Протяжність γ-твердих розчинів при температурі відпалу становить 8 мол.% Cu_2Se.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pr_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ (R = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er)

Христина Мельничук[1], Олег Марчук[1], Іван Олексеюк[1], Любомир Гулай[2], Марек Дашкевич[3]

[1] *Кафедра неорганічної та фізичної хімії*
[2] *Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, СНУ імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна*
[3] *Інститут низьких температур та структурних досліджень імені В. Тшебятовського, м. Вроцлав, вул. Окольна, 2, 50-950 Польща*
Melnychuk.Khrystyna@eenu.edu.ua

Існування в умовах сучасного світу є неможливим без використання новітніх багатофункціональних матеріалів. Відомості про кристалічну структуру речовин дозволяють прогнозувати їх фізичні властивості та шляхи синтезу перспективних матеріалів для потреб напівпровідникових технологій, що постійно вдосконалюються. У роботі представлено результати розрахунку кристалічної структури окремих складів твердих розчинів $Pr_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ (R = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er; x = 0÷2).

Сплави стехіометричних складів $PrRPbSi_2S_8$ виготовляли сплавлянням простих речовин високого ступеня очистки у вакуумованих (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами: максимальна температура синтезу – 1420 K, відпал за температури 770 K (500 годин). Масиви рентгенівських дифракційних даних отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі X'calibur (MoKα-випромінювання, графітовий монохроматор). Розшифрування і уточнення структури реалізовано за допомогою програми SHELXL-2014 [1].

Комплекс проведених досліджень дозволив нам встановити приналежність кристалічної структури шести нових халькогенідних фаз $PrRPbSi_2S_8$ до структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$, символ Пірсона $hR78$) та параметри їх елементарних граток: a = 0,89306(4) нм, c = 2,64928(12) нм, V = 1,82989(17) нм^3 ($PrSmPbSi_2S_8$); a = 0,89096(3) нм, c = 2,63847(11) нм, V = 1,81385(15) нм^3 ($PrTbPbSi_2S_8$); a = 0,890728(18) нм, c = 2,63349(6) нм, V = 1,80948(8) нм^3 ($PrDyPbSi_2S_8$); a = 0,89051(5) нм, c = 2,63120(15) нм, V = 1,8070(2) нм^3 ($PrYPbSi_2S_8$); a = 0,89026(3) нм, c = 2,63094(12) нм, V = 1,80583(16) нм^3 ($PrHoPbSi_2S_8$); a = 0,89039(3) нм, c = 2,62690(9) нм, V = 1,80359(12) нм^3 ($PrErPbSi_2S_8$).

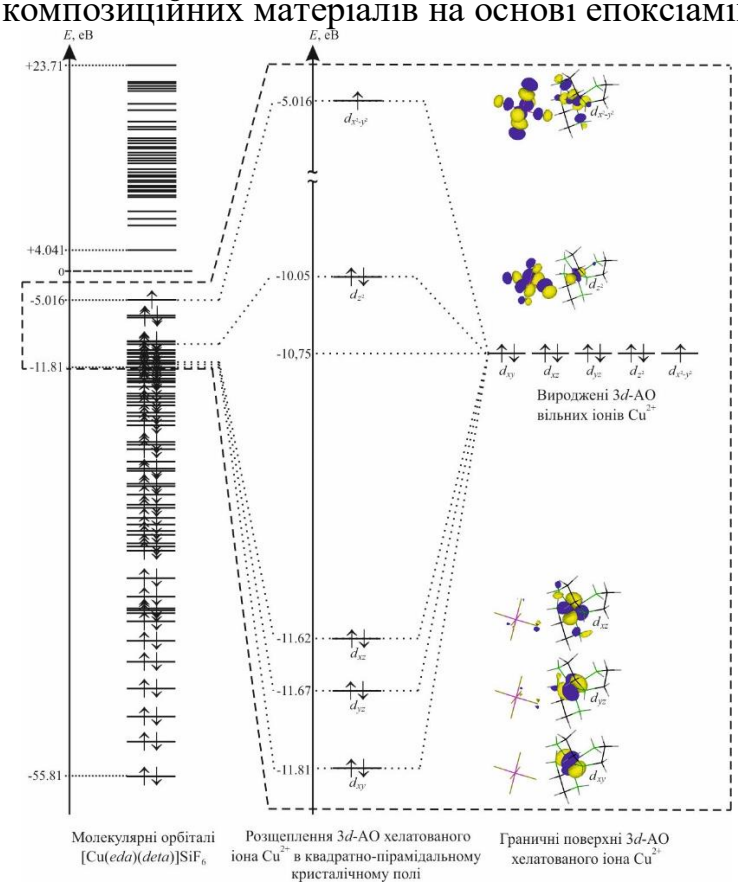
[1] Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica, Section C*, 71(1), 3-8.

ЕЛЕКТРОННО-СТЕРЕОХІМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ХЕЛАТУВАННЯ КУПРУМ(II) ГЕКСАФЛУОРСИЛІКАТУ АМІННИМИ ЗАТВЕРДНИКАМИ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Олена Лавренюк, Борис Михалічко

Кафедра фізики та хімії горіння,
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
olaw@ukr.net; mykhalitchko@email.ua

Взаємодія солей перехідних металів, зокрема солей міді(II) з поліамінами має винятковий науковий інтерес, оскільки Cu(II)←N зв'язування разом зі здатністю поліамінів хелатувати атом металу розглядається як один з найважливіших факторів, що впливає на зниження горючості амінів. Практичне значення процесу утворення хелатних комплексів зумовлене, насамперед, можливістю використовувати неорганічні солі купруму як реакційні антипірени, здатні ефективно пригнічувати горіння композиційних матеріалів на основі епоксіамінних полімерів.



Новий хелатний комплекс $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ (**1**) (*eda* – етилендіамін; *deta* – діетилентріамін) отримували прямою взаємодією дегідратованого $CuSiF_6$ з поліетиленполіаміном (*pepa* – $H_2N[–C_2H_4NH–]_nH$, де n = 1 (*eda*) і 2 (*deta*)). Кристалічна структура **1** формується з дискретних аніонів $SiF_6^{2–}$ і катіонів $[Cu(eda)(deta)]^{2+}$, Cu(II) в яких хелатований *eda* і *deta*. Координаційний багатогранник іона Cu^{2+} – це деформована квадратна піраміда, вершини якої посідають –NH– і $–NH_2$ групи *eda* і *deta*.

Виконані DFT обчислення (обмежений метод Хартрі-Фока з базисним набором орбіталей 6-31G* B3LYP рівня з використанням програмного забезпечення HyperChem, версії 8.0.6) процесу хелатування засвідчили, що в координаційному вузлі **1** під впливом квадратно-пірамідального кристалічного поля відбувається суттєвий перерозподіл електронної густини, через що виродження 3*d* атомних орбіталей іона Cu^{2+} знімається, а 3*d* орбіталі розщеплюються на п'ять енергетичних рівнів – $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{z^2} << d_{x^2-y^2}$ (Рисунок).

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ CdTe ТА $Zn_xCd_{1-x}Te$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $K_2Cr_2O_7$ – HBr – $C_2H_2O_4$

Микола Чайка[1], Зінаїда Томашик[2], Роман Денисюк[1], Дмитро Панасюк[3], Василь Томашик[2], Галина Маланич[2]

[1] Кафедра хімії, Житомирський державний університет ім. І. Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, 10008 Житомир, Україна
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
[3] Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр
laridae92@gmail.com

У відтворюваних гідродинамічних умовах на установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП) досліджено вплив оксалатної кислоти ($C_2H_2O_4$) на хімічне розчинення монокристалів CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr– $C_2H_2O_4$ в концентраційному інтервалі (в об.%): (20-50) $K_2Cr_2O_7$:(20-80) HBr:(0-60) $C_2H_2O_4$. Травильні композиції готували з 10,9 % $K_2Cr_2O_7$, 40 % HBr та 8 % $C_2H_2O_4$. Між компонентами травників у кислому середовищі протікає реакція:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 2KBr + 7H_2O$$

Вивчено залежності швидкості хімічного розчинення ($V_{розч}$) цих монокристалів від концентрації розчинів, перемішування, температури та природи напівпровідникового матеріалу. Встановлено, що насичення розчинів $C_2H_2O_4$ та зменшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ сприяє зменшенню $V_{розч}$ матеріалів від 8,3-10,3 мкм/хв до 3,5-2,8 мкм/хв. Виявлено, що поліруючі розчини формуються у більшій частині досліджуваного інтервалу, при цьому $V_{розч}$ становить: 3,5-8,3 мкм/хв для CdTe, 3,7-10,3 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 3,3-9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, а процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями (E_a<30 кДж/моль). Встановлено, що збагачені на $C_2H_2O_4$ суміші (45-60 об. % $C_2H_2O_4$) формують на полірованій поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ круглі ямки травлення. Це може бути обумовлено тим, що Zn^{2+} легше утворює розчинні комплексні сполуки з $C_2H_2O_4$, ніж Cd^{2+}. Виявлено, що із підвищенням вмісту Zn в складі $Zn_xCd_{1-x}Te$ $V_{розч}$ зменшується, а якість полірування поверхні покращується. Введення $C_2H_2O_4$ до складу травників дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ з HBr та сприяє розчиненню токсичного Br_2, що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії.

Встановлено, що процес ХДП слід проводити при T = 293-296 К і γ = 82 хв$^{-1}$, після чого зразки необхідно негайно промивати в 0,1 М $Na_2S_2O_3$ та дистильованій воді. Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травників для ХДП CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($R_z \leq 0,05$ мкм). Оптимізовані склади травників із невеликою швидкістю розчинення (2,8-10,3 мкм/хв) можна рекомендувати для контрольованого зменшення товщини пластин до заданих розмірів та фінішного полірування.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ГІБРИДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІЗНОЛІГАНДНИХ *β*-ДИКЕТОНАТІВ Eu(III) ТА ЗМІШАНОЇ МАТРИЦІ SiO_2-Al_2O_3, ОТРИМАНОЇ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Євген Фадєєв, Сергій Смола, Олександр Коровін, Наталя Русакова

Відділ хімії лантанідів, Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна
lanthachem@ukr.net

Люмінесцентні комплекси іонів лантанідів (III) мають потенційно широке коло практичного застосування у галузі створення оптичних підсилювачів та хвилеводів, лазерів, світлоперетворюючих пристроїв, люмінесцентних сенсорів та термометрів тощо. Проте їх недоліком є обмежена термічна стабільність та механічні властивості. Введення координаційних сполук лантанідів до складу неорганічних матриць, синтезованих за золь-гель методом, дозволяє отримати прозорі склообразні матеріали з високими значеннями квантових виходів та інтенсивності емісії завдяки високій концентрації випромінюючих центрів та мінімізації безвипромінювальних втрат енергії. Гібридні матеріали можуть бути отримані як у вигляді гелів, скла, плівок, волокон і керамічних порошків, так і у вигляді наночасток. Найбільш дослідженою матрицею в плані синтезу органо-неорганічних гібридних матеріалів, що отримують за золь-гель методом, є аморфний діоксид кремнію. При цьому майже не досліджено люмінесцентні властивості комплексів лантанідів, введених до складу інших оксидів. Тому метою даної роботи було встановити, як впливає перехід від оксиду кремнію до оксидів інших елементів на люмінесцентні характеристики матеріалів.

В якості люмінесцентних сполук використовували аддукти трис-*β*-дикетонатів Eu(III) та 1,10-фенантроліну. Змішану неорганічну матрицю SiO_2-Al_2O_3 отримували золь-гель методом при одночасному гідролізі тетраетоксисилану та ізопропоксиду алюмінію в системі етанол-вода при додаванні каталітичної кількості аміаку. Комплекси Eu(III) вводили у вигляді розчинів в диметилформаміді, який також відіграє важливу роль для контролю сушки ксерогелів, що формуються. Отримані гелі сушили протягом двох тижнів для отримання прозорих скловидних зразків. Методами елементного аналізу та енергодисперсійного рентгенівського аналізу поверхні показано, що співвідношення Si/Al в матеріалах, яке варіюється в межах від 40/1 до 5/1, відповідає стехіометрії синтезу. При цьому утворення окремих фаз оксидів кремнію та алюмінію не зафіксовано, що свідчить про гомогенність аморфної неорганічної матриці.

В роботі обговорюються особливості люмінесценції Eu(III) у видимій області, а також перспективи практичного використання матеріалів.

ЗАКОНОМІРНОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ АЗОТОВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, ЗАКРІПЛЕНИМИ НА ПРИРОДНОМУ КЛІНОПТИЛОЛІТІ

Алла Труба, Тетяна Ракитська, Дмитро Ткач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, truba@onu.edu.ua

Для санітарної очистки повітря від озону можна застосовувати реагентні методи, що базуються на використанні сильних відновників, в тому числі і азотовмісних сполук, які можуть бути перспективними в якості фільтрів у засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД).

В роботі представлені результати щодо активності гексаметилентетраміну (ГМТА), гідразин-хлориду ($N_2H_4 \cdot HCl$) та гідроксиламіну (NH_2OH), закріплених на природному клиноптилоліті, при їх концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ моль/г і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г в реакції розкладання озону за умови $C^{п}_{O_3} = 100$ мг/м^3. При порівнянні кінетичних і стехіометричних параметрів (таблиця) встановлено, що композиції ГМТА/П-Кл виявляють найменшу активність в реакції з озоном. Для композицій N_2H_4/П-Кл і NH_2OH/П-Кл при заданих концентраціях реагентів встановлені близькі значення кінетичних ($\tau_{1/2}$, $k_{1/2}$) та стехіометричних ($Q_{досл}$) параметрів. Суттєві відмінності спостерігаються лише на початковому етапі реакції у разі $C_A = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г – час повного розкладання озону (τ_0) для композиції NH_2OH/П-Кл майже в 2 рази більше ніж для зразка N_2H_4/П-Кл.

Порівняльний аналіз параметрів реакції розкладання озону композиціями А/П-Кл (А = ГМТА, N_2H_4, NH_2OH)

Зразок	τ_0, хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с$^{-1}$	$Q_{досл} \cdot 10^4$, моль O_3
$C_A = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г				
ГМТА/П-Кл	1	35	3,3	0,75
N_2H_4/П-Кл	20	70	1,6	1,28
NH_2OH/П-Кл	20	75	1,5	1,44
$C_A = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г				
ГМТА/П-Кл	–	240	0,50	7,31
N_2H_4/П-Кл	80	510	0,23	9,30
NH_2OH/П-Кл	180	540	0,20	9,63

Таким чином, активність композицій, закріплених на природному клиноптилоліті, змінюється в ряду **ГМТА**/П-Кл<<**N_2H_4**/П-Кл<**NH_2OH**/П-Кл, що обумовлено посиленням відновних властивостей азотовмісних сполук.

ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ Tl_2Se–CdSe–Ge(Sn)Se_2

Людмила Піскач, Андрій Селезень

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна
lyuda0760@ukr.net

У квазіпотрійних системах Tl_2X–$B^{II}X$–$D^{IV}X_2$ (B^{II} – Cd, Hg; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) по аналогії з Cu- і Ag-вмісними системами більшість тетрарних фаз утворюються на перерізах $Tl_2D^{IV}X_3$–$B^{II}X_2$. Найбільш типовими є сполуки еквімолярних складів $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$. Кристалічні структури тетрарних сполук $Tl_2HgSiSe_4$, $Tl_2HgGeSe_4$, Tl_2HgSnS_4 і $Tl_2HgSnSe_4$ розшифровані нами в ізотропному наближенні в межах моделі структури сполуки $Tl_2HgGeTe_4$ [1] (ПГ $I\bar{4}2m$) та описані раніше в роботах [2-4].

Під час дослідження квазіпотрійних систем Tl_2Se–CdSe–Ge(Sn)Se_2 було виявлено також еквімолярні сполуки складів $Tl_2CdGe(Sn)Se_4$. Рентґенівським методом порошку отримано експериментальні масиви дифракційних даних на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α-випромінювання). Вони є новими представниками структурного типу $Tl_2HgGeTe_4$. Індексування дифрактограм показало також належність їх кристалічної структури до ПГ $I\bar{4}2m$ (надструктура до СТ TlSe (ПГ $I4/mcm$)) з параметрами: a = 0.80145(9) нм, c = 0,67234(9) нм ($Tl_2CdGeSe_4$), a = 0,80490(6) нм, c = 0,68573(8) нм ($Tl_2CdSnSe_4$).

При дослідженні перерізу $Tl_2CdGeSe_4$–$GeSe_2$ в квазіпотрійній системі Tl_2Se–CdSe–$GeSe_2$ виявлено утворення ще однієї тетрарної сполуки приблизного складу ~ $Tl_2CdGe_3Se_8$. І при 570 К між вихідними та двома тетрарними сполуками цієї системи наявні такі двофазні рівноваги: Tl_4GeSe_4–CdSe, Tl_4GeSe_4–$Tl_2CdGeSe_4$, Tl_2GeSe_3–$Tl_2CdGeSe_4$, Tl_2GeSe_5–$Tl_2CdGeSe_4$, Tl_2GeSe_5–$Tl_2CdGe_3Se_8$, $Tl_2CdGeSe_4$–CdSe, $Tl_2CdGeSe_4$–Cd_4GeSe_6, $Tl_2CdGeSe_4$–$Tl_2CdGe_3Se_8$, $Tl_2CdGe_3Se_8$–$GeSe_2$, $Tl_2CdGe_3Se_8$–Cd_4GeSe_6, що розділяють дев'ять трифазних полів.

У системі Tl_2Se–CdSe–$SnSe_2$ при 570 К тетрарна сполука $Tl_2CdSnSe_4$ знаходяться в рівновазі з CdSe, $SnSe_2$, Tl_2SnSe_3 та Tl_4SnSe_4, також існує рівновага Tl_4SnSe_4–CdSe. Вище 636 К двофазним є переріз $Tl_2Sn_2Se_5$–$Tl_2CdSnSe_4$.

Список літератури

[1] M. A. McGuire, Th. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo // Chem. Mater. 17 (2005) 6186-6191.
[2] M. Yu. Mozolyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3830-3834.
[3] L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, I.D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Chem. Met. Alloys 6 (2013) 55-62.
[4] Lyudmyla Piskach, Mariya Mozolyuk, Anatoliy Fedorchuk, Ivan Olekseyuk, Oleg Parasyuk // Chem. Met. Alloys 10 (2017) 136-141.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Y-Li-Sn ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 ºС

Андрій Стецьків[1], Володимир Павлюк[2]

[1]Кафедра хімії, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна
andrijstetskiv69@gmail.com
[2]Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Метою нашої роботи було вивчення взаємодії компонентів у системі Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn при температурі 400 ºС, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Для дослідження системи було виготовлено 35 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 400 °С впродовж 480 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометру URD-6 (Cu K_α-випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu K_α-випромінювання). Уточнення кристалічної структури проводилися з використанням програм LATCON та FullProf 98.

У досліджуваній системі вперше виявлено утворення двох нових тернарних сполук складів $YLiSn_2$ та Y_4LiSn_4 (невідома структура). Підтверджено існування однієї потрійної фази (YLiSn) та п’ятнадцяти подвійних сполук. При температурі відпалу також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y_5Sn_3 за рахунок введення атомів Літію в октаедричні пустоти вихідної сполуки. Граничним складом цього твердого розчину є Y_5LiSn_3. Інші бінарні фази не розчиняють третій компонент.

Кристалографічні характеристики сполук системи Y-Li-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				a	*b*	*c*
$YLiSn_2$	$CeNiSi_2$	*oS16*	*Cmcm*	0,4252(1)	1,8001(7)	0,4339(1)
YLiSn	YLiSn	*hP24*	$P6_3mc$	0,9302(1)	0,9302(1)	0,7351(1)
Y_4LiSn_4	…	…	…	…	…	…
$Y_5Li_xSn_3$ (x=1,0)	Hf_5CuSn_3	*hP*18	$P6_3/mcm$	0,8906(2)	0,8906(2)	0,6514(1)

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $Ga(In)_2S_3$– SnS_2

Оксана Цісар, Людмила Піскач, Лариса Марушко, Елла Кадикало

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 Луцьк, Україна
oksana_tsisar@i.ua

Системи $Ga(In)_2S_3$–SnS_2 є обмежуючими у квазіпотрійних системах Tl_2S–$Ga(In)_2S_3$–SnS_2, дослідження яких проводиться в рамках пошуку нових матеріалів для нелінійної оптики та термоелектрики. Діаграми фазових рівноваг для них не побудовані. У [1] повідомляється про існування сполуки $In_{16}Sn_4S_{32}$, яка має структуру шпінелі (ПГ *Fd*3*m*).

Синтез зразків здійснювали однотемпературним методом шляхом сплавляння стехіометричних кількостей простих речовин. Дослідження отриманих сплавів проводили методами диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів.

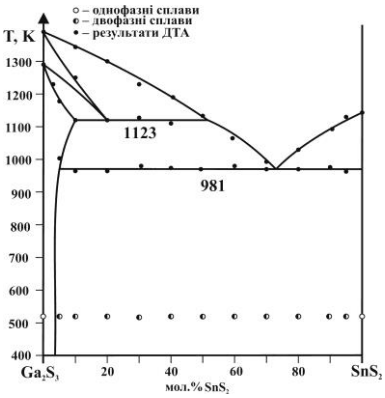


Рис. 1. Діаграма стану системи Ga_2S_3–SnS_2

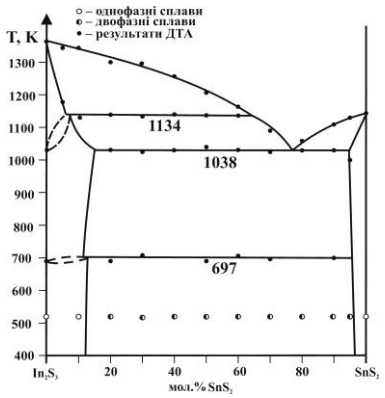


Рис. 2. Діаграма стану системи In_2S_3–SnS_2

Діаграма стану системи Ga_2S_3–SnS_2 евтектичного типу (рис. 1). Ліквідус складається з трьох ділянок, які відповідають кристалізації α- і β-твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій Ga_2S_3 та кристалізації SnS_2. Максимальну протяжність має твердий розчин на основі β-Ga_2S_3 (до 20 мол. %) при евтектичній температурі. Евтектика плавиться при 981 К і складі 73 мол. % SnS_2.

Діаграма стану системи In_2S_3–SnS_2 (рис. 2) також евтектичного типу з додатковими нонваріантними горизонталями при 1134 та 697 К, пов'язаними з фазовими переходами In_2S_3. Твердий розчин на основі НТ модифікації In_2S_3 існує в інтервалі 0–10 мол. % SnS_2 при 520 К. Зміна параметрів елементарної комірки даного інтервалу є лінійною, зі збільшенням вмісту SnS_2 спостерігається збільшення періоду *a* та об'єму комірки кубічної структури. Координати евтектичної точки: 77 мол. % SnS_2 та 1038 К.

Список літератури

1. R. Dedryvere. Influence of the sulfur vacancies on the electronic properties of $In_{16}Sn_4S_{32}$ / R. Dedryvere, P. E. Lippens, J. C. Jumas et al. // Solid State Sci. – 2001. – V. 3. – P. 267–274.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ НАТРІЙ ХЛОРИДУ НА ТОВЩИНУ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ЧАСТИНОК КАДМІЙ СУЛЬФІДУ

Наталія Бусень[1], Олександр Янчук[1], Олег Марчук[1], Галина Мирончук[1], Ірина Мороз[2]

[1] *Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна;* [2] *Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, 43018, м. Луцьк, Україна*
yanchuk59@gmail.com

Кадмій сульфід, особливо нанорозмірний, може використовуватися в оптоелектроніці, лазерах, світлодіодах, QD-LED дисплеях тощо. Одним з методів синтезу нанорозмірних частинок CdS є електрохімічний метод анодування з використанням різних донорів Сульфуру та індиферентних електролітів [1]. У цьому методі на розмір синтезованих частинок можуть впливати різні умови проведення експерименту: природа та концентрація електроліту й агента Сульфуру, густина струму, температура, тривалість електролізу. У цій роботі вперше досліджується вплив NaCl в широкому інтервалі його концентрацій на товщину частинок CdS, синтезованих у присутності та без полівінілового спирту (ПВС).

Синтез відбувався за густини струму 0,2 А/см^2, температури 90 °С, концентрації $(NH_2)_2CS$ 0,2М, тривалості 20 хв. Концентрацію NaCl змінювали від 0,2М до 2,0М з інтервалом 0,2М. 10 дослідів проведено з вмістом ПВС 5 г/л та 10 дослідів без використання ПВС. Рентґенофазовим аналізом встановлено, що усі синтезовані порошки є чистим CdS змішаної вюрцитної та сфалеритної модифікацій з переважанням вюрциту (у середньому 84 %). Після обробки максимумів дифрактограм за методом Шеррера визначили середні товщини частинок синтезованих порошків. Виявилось, що всі частинки за товщиною є нанорозмірними в інтервалі 16,1 до 22,5 нм. У синтезованих з ПВС частинок CdS спостерігається монотонне зростання їх товщини зі збільшенням концентрації NaCl. У дослідах без ПВС залежність товщини синтезованих частинок CdS від концентрації NaCl є складнішою. Середня товщина частинок 19,7±1,5 нм (з ПВС) та 19,8±1,6 нм (без ПВС). Найменші за товщиною частинки CdS – 16,1 (з ПВС) та 16,8 нм (без ПВС) – одержуються за мінімальної концентрації NaCl (0,2 М).

[1]. Пат. 93471 U Україна, МПК (2014.01) C 01G 11/00. Спосіб отримання нанопорошків кадмію сульфіду електролізом водного розчину індиферентного електроліту / *Янчук О. М., Проц Д. І., Цуркова Л. В., Марчук О. В., Урубков І. В., Пехньо В. І.* (Україна); заявник та патентовласник Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки. – № u201313037; заявл. 11.11.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 9. – 3 с.

ANALYTICAL METHODS FOR DETECTING COUNTERFEIT PESTICIDES

Baranov Yu.S., Samkova O.P., Alov S.N., Demchenko V.F.
Ukrainian Laboratory of Quality and Safety AIC products of National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
Geroiv Oborony str., 16, Kyiv, 03127, Ukraine
e-mail: bar_res@ukr.net

As of 01.01.2019, according to official documents, 237 active ingredients of pesticides, which are included in more than 2000 pesticide formulations of 36 types, are permitted in Ukraine. The increased demand for pesticides, their high cost and weakened input controls make them an extremely attractive subject for counterfeiting, which is explained by the appearance on the Ukrainian pesticides market of counterfeit products. In the Ukrainian market, according to various data, the share of falsified pesticides is 20-30% of the market volume, and the sale of counterfeit products exceeds 50%. In the country there is an acute problem of systematic post-monitoring control of pesticides formulations.

The routine control of the pesticides formulations is carried out using CIPAC methods or by the original methods of the manufacturers (GC/FID, HPLC/UV, SF). Sometimes analysts are faced with the need for additional identification of pesticide formulations. Such situations arise when establishing falsification of the active ingredient (a.i.); lack of information on a.i.; absence of pesticidal effect, identification of unknown compounds; errors in the preparation of commercial forms; analytical difficulties in measuring % a.i.; testing of multicomponental pesticides. In order to ensure effective customs control, screening of "unknown chemical substances" that are transported across the customs border of Ukraine under another trade name is particularly relevant and is a pesticide or raw material for their production.

To solve such problems, we used alternative analytical methods: GC/MS with bases of mass spectra RTLPEST3.L and NIST 08; HPLC/MS/MS with Cliquid Mass Spectrometry Base; analysis of IR and UV spectra of molecules; changes in chromatographic conditions (another column, chromatography mode). We also used the GC/MS method for the identification of thermosettable sulfonylureas molecules by determining the characteristic molecule fragments that were formed during the thermal decomposition of the corresponding compounds in the gas chromatograph injector. The described chromatographic technique was used by us in identifying an unknown substance using the GLC/MS methods. As a result of the analysis of the molecule pattern mass spectrum in the unknown herbicide solution, the presence of rimsulfuron was established. Further HPLC/UV analysis under rimsulfuron-specific chromatography conditions confirmed the result obtained using GLC/MS.

Ukrainian Laboratory of Quality and Safety of Agricultural products annually carry out testing 150-200 of pesticide formulations in various types. The long-term experience of research shows, that 10-15% of pesticides contain lower quantities of a.i. for regulations established by normative documents, 80% of pesticides submitted to testing by law enforcement agencies have been falsified.

ВПЛИВ ПРИРОДИ АНІОНУ НА РОЗЧИННІСТЬ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-МЕТИЛБЕНЗОПІРИЛІЄВИХ СОЛЕЙ

Дмитро Барбалат, Олександр Чеботарьов, Денис Снігур

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, факультет хімії та фармації, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
email:alexch@ukr.net

Пошук нових органічних аналітичних реагентів, як для визначення так і для концентрування або розділення іонів металів залишається однією з задач аналітичної хімії. Заслуговують уваги 2,4-заміщені похідні 6,7- і 7,8-дигідроксібензопірілію завдяки відносній простоті їх препаративного синтезу та хіміко-аналітичним характеристикам. Варто відзначити, що незважаючи на синтез цих сполук у вигляді відповідних солей (як правило хлоридів або перхлоратів) питання щодо впливу природи аніону на властивості продуктів взаємодії, та перш за все, їх розчинності не вивчено.

Солі 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію одержували конденсацією еквімолярних кількостей бензоїлацетону та пірогалолу А в оцтовій кислоті у присутності відповідної кислоти (хлоридної, бромідної, тетрафлуорборатної та хлоратної). Йодиди та гексафлуорофосфати отримано обмінною реакцією між хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію та калій йодидом або амоній гексафлуорфосфатом. Чистоту та індивідуальність отриманих солей підтверджено методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з мас-спектральним детектором.

Вплив природи аніону на розчинність відповідних бензопірилієвих солей в найпоширеніших розчинниках (вода, метанол, етанол та ацетонітрил) вивчали методом ВЕРХ з спектрофотометричним детектором. Встановлено, що в ряду Cl^-- Br^- - I^- - ClO_4^- - BF_4^- - PF_6^- із збільшенням розміру аніону (від 181 пм до 242 пм) розчинність солей в більшості розчинників зменшується. Варто відзначити, що при розчиненні досліджуваних солей в ацетонітрилі розчинність перхлорату, тетрафлуорборату та гексафлуорфосфату (10-30 ммоль/л) суттєво вища за хлориди, броміди та йодиди (1-3 ммоль/л), що пов’язано із специфічною сольватацією. При переході від одного розчинника до іншого розчинність солей в цілому зменшується із зменшенням параметру Хансена.

АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ПРИ ОДЕРЖАННІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

Дарія Кічура

Кафедра органічних продуктів, Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

e-mail: kichura@polynet.lviv.ua.

Створення технології вуглеводневих олігомерів на основі фракцій рідких продуктів піролізу нафтової сировини, набуває своєї актуальності через промислове виробництво полімерів, зокрема таких як етилен і пропілен. Вуглеводневі олігомери – це низькомолекулярні сполуки, що мають певні фізико-хімічні та фізико-механічні властивості, що значною мірою визначаються їх хімічним складом (надзвичайно важливо при визначенні області їх застосування). Вуглеводневий склад сировини для їх виробництва суттєво впливає на їх кількісні та якісні показники. Знаючи його, можна передбачити фізико-хімічні характеристики олігомерів, які будуть одержані, а також існує можливість за рахунок додаткового введення певного компоненту у сировину одержувати олігомери з певними кількісними та якісними показниками.

Використовуючи аналітичні методи контролю дослідити склад сировини та встановити структурні особливості вуглеводневих олігомерів, одержаних шляхом радикальної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів, а саме – фракцій рідких продуктів піролізу, в присутності термічно стійких пероксидних ініціаторів з подальшою дистиляцією непрореагованих вуглеводнів. Для аналізів вибрано наступні методи досліджень:

- ІЧ-спектроскопічні – вихідна сировина та олігомери, відтак можливість визначити вуглеводневий склад та встановити їх структурні особливості;
- хроматографічні – вихідна сировини та дистиляти, що дасть можливість визначити їх вуглеводневий склад та розрахувати конверсію ненасичених сполук, а, відтак, склад синтезованих вуглеводневих олігомерів;
- термогравіметричні та диференційно-термічні – дослідження термічної деструкції синтезованих вуглеводневих олігомерів з метою встановлення наявності у їх складі пероксидних груп;
- хромато-мас-спектральні – можливість ідентифікувати індивідуальні сполуки у багатокомпонентних сумішах, а, отже, підтвердити склад сировини та дистилятів, одержаний іншими методами.

Узагальнивши результати ІЧ-спектроскопічного, хроматографічного, хромато-мас-спектрального, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів, встановлено, що синтезовані вуглеводневі олігомери за структурою містять стирол-циклопентадієн-вінілтолуольні ланки із залишковими пероксидними групи.

ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ВИНА

Дарія Кічура, Богдан Дзіняк, Ірена Никулишин
Кафедра органічних продуктів, Національний університет
"Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: kichura@polynet.lviv.ua.

Класифікація вин досить складна і дотепер викликає гарячі суперечки, що всі вина, незалежно від місця походження, поділяються: за кольором – білі, рожеві і червоні; за цукром – сухі, напівсухі, напівсолодкі, солодкі, десертні і лікерні; за спиртом – столові і міцні; за вмістом вуглекислоти – тихі і насичені вуглекислотою. Останні, в свою чергу, поділяють на класичні, резервуарні і газовані. Бувають вина натуральні, ароматизовані та спеціальні, за віком – ординарні, витримані і колекційні, такі, що багато років зберігаються в енотеках. Встановлено, що пектини і феноли винограду і вина сприяють виведенню шкідливих речовин з організму, радіоактивного стронцію, важких металів, вільних радикалів, що утворюються під впливом опромінення. Червоні сухі вина типу каберне, мерло, сапераві допомагають звільнитися від цезію, дубильні речовини, що містяться в них, мають радіопротекторні властивості.

Хімічний склад ягід винограду залежить від сорту й умов вирощування. На якість вина суттєвий вплив має використання окремих частин виноградного грона в технологічному процесі. Гроно винограду складається з ягід і гребеня. Ягоди винограду містять цінний високоцукристий сік складного хімічного складу, що містить 10-30 % мас. цукрів, 0,5-1,7 % мас. органічних кислот (винна, яблучна та ін.), 0,1-0,9 % мас. білкових речовин, 0,1-0,5 % мас. мінеральних речовин, вітаміни С, В, РР та ін. Маса ягід складає 93-97 % мас. від маси виногрона. Ягода складається зі шкірки (9-11 % мас. від маси ягоди), м'якоті і насіння (до 3 % мас. від маси ягоди). Гребені містять в основному дубильні речовини і надають вину терпкого присмаку.

Рекомендовано застосовувати методи аналітичного аналізу, які дають можливість комплексно охарактеризувати вихідну сировину – виноград, виноградне сусло та готовий продукт – вино, пов′язати склад цих продуктів з вихідними: *хімічні* – визначення кислотності, метанолу, етанолу, оцтового альдегіду, естерів, мінеральних речовин, в основному – заліза; *інструментальні: фізичні* – визначення: густини, в′язкості, показника заломлення, температури замерзання, кольору; *фізико–хімічні* – газо-рідинна хроматографія, хромато-мас-спектроскопія. Перечислені методи аналізу дозволяють повністю охарактеризувати виноматеріал та вино та визначити оптимальні умови зберігання та транспортування.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ У КАТАЛІЗАТОРІ НА КЕРАМІЧНІЙ ОСНОВІ

Леся Олексів, Олександр Тимошук
Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: l_lozynska@ukr.net

Паладій широко використовують у різних галузях промисловості завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям. Сам метал та його сплави дуже часто використовують в якості каталізаторів у багатьох хімічних реакціях, зокрема виробництві деяких фармацевтичних препаратів, реакціях гідрування, крос-сполучення. Паладій проявляє кращі каталітичні властивості при процесах гідрування органічних речовин ніж нікель. Тому важливим залишається питання контролю вмісту паладію у природних та промислових об'єктах. Серед фізико-хімічних методів аналізу спектрофотометричні методи і надалі залишаються одними із найбільш поширеніших методів, завдяки можливості автоматизації аналізу, простоті, універсальності і достатній чутливості.

Як аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення паладію ми запропонували нові реагенти, які є представниками азолідонів: 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО) і 4-[*N*'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфокислоту (ІТГБК). Визначають Pd(II) за допомогою ГІТО при довжині хвилі 350 нм, після нагрівання на киплячій водяній бані протягом 10 хв, pH 5,0; а за допомогою ІТГБК при довжині хвилі 438 нм і pH 8,0. Ці методики є простими, надійними і достатньо чутливими (межі виявлення становлять: $2{,}1\cdot10^{-6}$ моль/л з ГІТО і $6{,}4\cdot10^{-7}$ моль/л з ІТГБК). Визначенню не заважають великі кількості Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), рідкісноземельних металів та інших супутніх катіонів, які можуть міститись в досліджуваних зразках.

Розроблені методики спектрофотометричного визначення Pd(II) за допомогою ГІТО та ІТГБК використали для визначення вмісту паладію у паладієво-родієвому каталізаторі на керамічній основі. Оскільки вміст родію у цьому каталізаторі становить близько 0,1%, то визначенню він не заважав, силікати також не заважали визначенню паладію у великих кількостях, тому не було потреби використовувати маскуючі агенти. Як референтну методику при аналізі паладієво-родієвого каталізатора використали вольтамперометричне визначення паладію в аміачному середовищі способом добавок. Отримані результати показали, що ці методики є придатними для визначення паладію у складних об’єктах із значним вмістом силікатів.

MTECH OVA-410M – НОВА ВЕРСІЯ ПОЛЯРОГРАФА НА ОСНОВІ МІКРОКОНТРОЛЕРА C8051F410

Ігор Пацай, Олександр Тимошук, Петро Ридчук

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

Полярографія є ефективним різновидом вольтамперометричних методів аналізу, що зумовлено унікальними властивостями ртутного крапаючого електрода. Серед різновидів полярографії особливо виділяють полярографію зі швидкою розгорткою потенціалів, що грунтується на вимірюванні вольтамперограми за відносно короткий час – останню фазу життя ртутної краплі, коли її об'єм практично не змінюється. Нами розроблено прилад MTech OVA-410M – нову удосконалену версію потенціостата зі швидкою розгорткою потенціалу та автодетектуванням відриву ртутної краплі. Порівняно з попередньою версією [1, 2] у новому приладі розширено діапазон потенціалів робочого електрода (до ±4 В) та швидкість розгортки (до 20 В/с), що робить потенціостат придатним для полярографії органічних та водно-органічних розчинів (рис. 1).

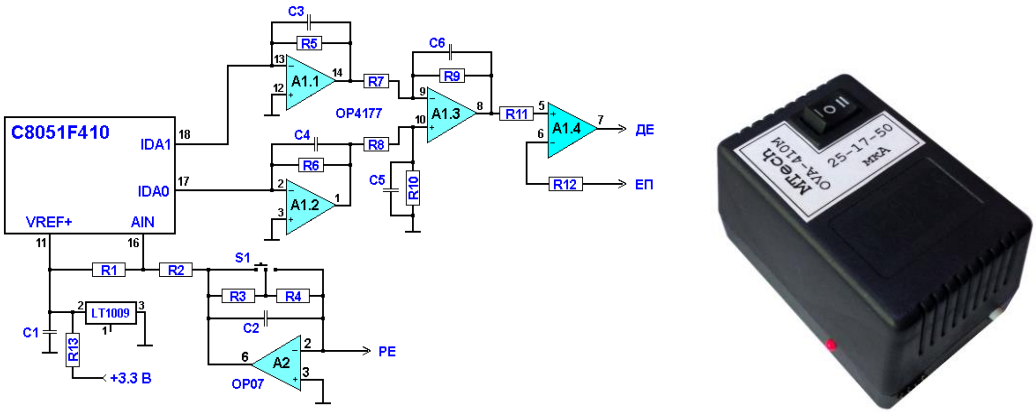


Рис. 1. Спрощена електрична схема та фото прототипу потенціостата: РЕ, ДЕ, ЕП – робочий, допоміжний і електрод порівняння, відповідно

Розроблений прилад було успішно апробовано, виміряно декілька сотень полярограм. Одержані результати підтвердили його хороші експлуатаційні характеристики, надійність роботи та зручність програмного забезпечення.

---

1. *Пацай І.О.* Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: *http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm.*

2. *Пацай І., Ридчук П., Тимошук О.* Потенціостат для полярографії зі швидкою розгорткою потенціалу // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2017. Вип. 58 (1). С. 219–224.

ПРИЛАД ДЛЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ НА ОСНОВІ МІКРОКОНТРОЛЕРА C8051F350

Ігор Пацай, Олена Красіцька, Оксана Бабій

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

Серед електрохімічних методів аналізу кондуктометрія вигідно відрізняється простотою апаратурного забезпечення, що дозволяє самостійно виготовляти необхідне обладнання [1]. Нами розроблено схему та виготовлено робочий прототип кондуктометра MTech COND-350. Основою розробленого приладу є мікроконтролер C8051F350, який, крім цифрових компонентів, містить потужну аналогову периферію – дельта-сигма аналого-цифровий перетворювач з мультиплексором на вході та високостабільне джерело опорної напруги на 2,5 В (рис. 1).

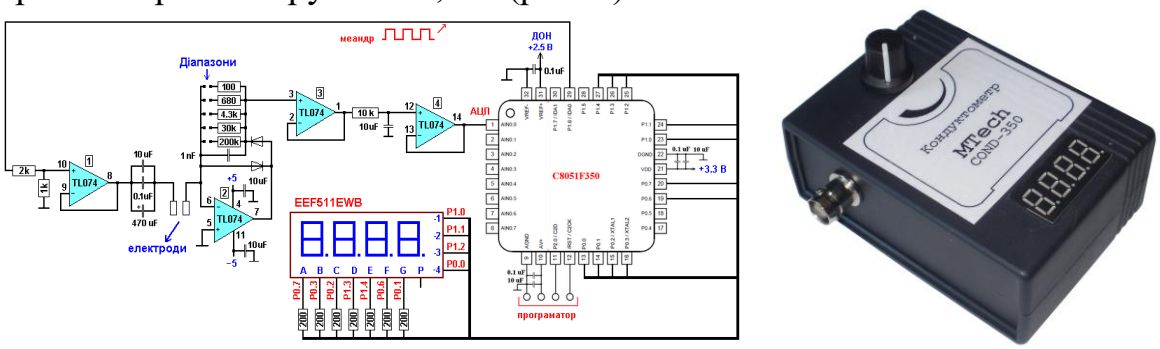


Рис. 1. Спрощена електрична схема та фото кондуктометра

Генератор змінної напруги частотою 1,5 кГц реалізовано на таймері мікроконтролера з виходом на цифровий порт P1.6. Перший операційний підсилювач виконує функцію буфера генератора. На другому операційному підсилювачі реалізовано перетворювач “змінний струм – постійна напруга”. Один з п’яти діапазонів вимірювання вибирають за допомогою галетного перемикача, який комутує резистор зворотного зв’язку в межах від 100 Ом до 200 кОм, що забезпечує широкий динамічний діапазон вимірюваних значень електропровідності. Кондуктометр може працювати автономно або під керуванням ПК через USB порт. Розроблений прилад успішно апробовано за методами кислотно-основного та седиментаційного титрування. Одержані результати підтвердили його хороші експлуатаційні характеристики, надійність роботи та задовільну точність вимірювання провідності.

---

1. *Пацай І.О.* Новини лабораторії MTech. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: *http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm.*

ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛОМ

Олена Рахлицька, Олександр Чеботарьов, Тетяна Тома
Кафедра аналітичної хімії, Одеський національний університет імені І.І Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна
alexch@ukr.net

На цей час для концентрування і розділення речовин з близькими властивостями в методах твердофазної і мембранної екстракції, обернено-фазової та екстракційної хроматографії використовують алкіловані кремнеземи (**АК**) з поверхневою гідрофобністю >99%. Тому, при сорбції з водних розчинів речовин різної природи АК потребують попередньої гідрофілізації поверхні. В даному випадку пропонується імпрегнування поверхневого гідрофобного шару полярними органічними розчинниками (**ПОР**). Шар ПОР-гідрофілізатора буде не тільки "зближувати" гидрофільну та гідрофобну компоненти гетерогенної системи, але й брати активну участь в поверхневих екстракційно-сорбційних процесах. При цьому, кожен шар заново організованої системи вносить свій внесок в механізм сорбції, а саме: адсорбція молекул на зовнішній поверхні імпрегнованого шару ПОР, адсорбція молекул прищепленим алкільним шаром і можлива взаємодія сорбованих частинок із залишковими силанольними групами кремнеземної матриці. Тому одним з актуальних питань теорії сорбції на поверхні АК є дослідження поверхневих явищ, пов'язаних з рухом хімічних часток в приграничних міжфазних шарах; розкриття впливу модифікуючого фактора закріплених речовин на ефективність і механізм сорбції.

З метою уточнення впливу ПОР-гідрофілізаторів на процес сорбції вивчено закономірності вилучення барвників – ксиленолового оранжевого (**КО**) і 4-(2-пиридилазо)-резорцина (**ПАР**) диметилхлорсиланаеросилом (**ДМХСА**), поверхню якого попередньо гідрофілізувалирізними ПОР – етанолом (**Et**), ацетонітрилом (**AcN**), диметилсульфоксидом (**DMSO**). Виявлена пряма залежність між розчинністю барвника в відповідних розчинниках і ефективністю його вилучення системою ДМХСА–ПОР. Так в разі КО, розчинність якого в етанолі обмежена, тонкий шар розчинника на поверхні ДМХСА перешкоджає сорбції барвника системою ДМХСА–Et, а найбільша ефективність вилучення спостерігається при pH 5-6 для системи ДМХСА–DMSO.Для ПАР, розчинність якого в AcN, Et, DMSO одного порядку, спостерігається максимум вилучення 80-90% при pH 2-6 і подібний хід кривих. Таким чином показано, що розчинник виконує як функцію гідрофілізатора поверхні, так і транспортну функцію – перенесення сорбата до сорбційноактивних центрів, що дає право говорити не про ефективність окремого органокремнезема ДМХСА, а про сорбційну ефективність в цілому системи ДМХСА–ПОР.

ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО МОДИФІКАТОРА ДЛЯ УТВОРЕННЯ Н-ФОРМИ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ, ЯК СОРБЕНТА СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ Lu (III)

Е.Т.Стечинська[1], В.О. Василечко[1,2], Г.В. Грищук[1]

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

[2]Львівський торговельно-економічний університет, вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

e-mail: milliast10@gmail.com

Під час аналізу різноманітних об’єктів на вміст РЗЕ важливе місце посідає сорбційне концентрування. Перспективним у цьому є метод твердофазової екстракції з використанням природних цеолітів. Унікальність цеолітів полягає не лише у високій ефективності та селективності сорбційних процесів, а й у широких можливостях проведення хімічного та структурного модифікування цих мінералів з метою зміни їхніх властивостей у потрібному напрямі.

Відомо, що водневі форми цеолітів суттєво відрізняються від немодифікованих цеолітів сорбційними властивостями і переважно виявляють вищу сорбційну ємність стосовно іонів важких металів. Найпростішим методом одержання Н-форми природних цеолітів, а отже, і їхньої активації як сорбентів, є оброблення цих мінералів розчинами кислот.

З метою пошуку оптимального модифікатора цеоліт оброблявся різними кислотами певних концентрацій та вивчалась сорбційна ємність модифікованого клиноптилоліту стосовно слідових кількостей іонів Lu(III). Як модифікатор використовували хлоридну, нітратну та сульфатну кислоти.

Встановлено, що для всіх досліджуваних кислот-модифікаторів оптимальними є їх 1 М розчини. Проте, найвищу сорбційну ємність стосовно Lu(III) проявляють зразки Н-клиноптилоліту одержані обробкою природної форми цеоліту розчином HCl. Обробка клиноптилоліту 0.1-1.0 М розчинами мінеральних кислот призводить до одержання Н-форми без суттєвого деалюмінування цеоліту. Сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно Lu(III) є в 2.4 рази вищою в порівнянні з природною формою цього цеоліту.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ІОНІВ ГАЛІЮ (III) ТА ІНДІЮ (III) З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-МЕТИЛБЕНЗОПІРИЛІЮ

Сергій Топоров, Дмитро Барбалат, Мирослава Кожокару, Денис Снігур

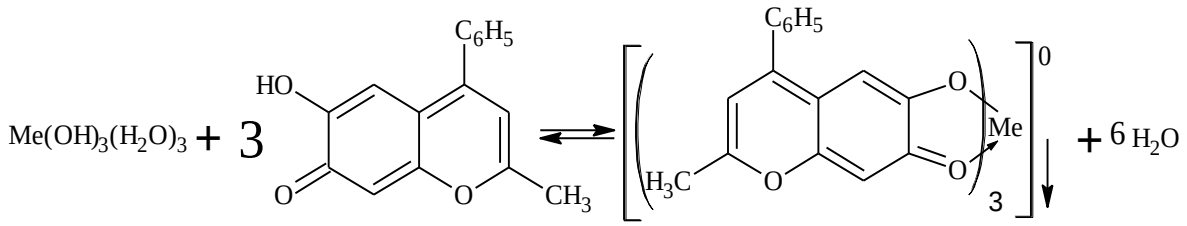
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, факультет хімії та фармації, 65082, Україна, Одеса, вул. Дворянська, 2
email: toporov.sergey03@gmail.com

Для визначення і контролю вмісту галію та індію особливу роль відіграють спектрофотометричні методи з використанням органічних реагентів. На кафедрі аналітичної хімії ОНУ синтезовані нові похідні 6,7-дигідроксибензопірилію (ДОХ) з різними замісниками в бензопіранольному кільці з метою їх використання в якості аналітичних реагентів. Вперше було синтезовано перхлорати ДОХ які випробувано в реакціях з іонами галію (III) і індію (III) та розроблені методики для спектрофотометричного визначення цих іонів.

Оптимізовані умови взаємодії іонів Ga(III) та In(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію (МФДОХ). Встановлено оптимальне значення pH=6, вміст етанолу 20 об.%, ПВС 4 об.%, порядок зливання компонентів, час розвитку забарвлення (10 хв.).

Визначено склад комплексів у водно-етанольних розчинах Me:МФДОХ=1:3 та розраховано значення молярних коефіцієнтів поглинання за Комарем $(2{,}79\pm0{,}30)\cdot10^4$ і за законом Бера $(3{,}08\pm0{,}06)\cdot10^4$ для Ga(III) з МФДОХ та $(1{,}91\pm0{,}07)\cdot10^4$ і $(1{,}80\pm0{,}10)\cdot10^4$ для In(III) з МФDOX, відповідно.

Враховуючи стан іонів Ga(III) і In(III), а також реагенту МФДОХ у розчинах запропоновано рівняння реакції та ймовірні формули комплексів:



Встановлені інтервали підпорядкування закону Бера: для комплексів Ga(III) з МФДОХ 0,07-0,84 мкг/мл та In(III) з МФДОХ 0,14-1,56 мкг/мл. Розроблені методики для спектрофотометричного визначення галію та індію характеризуються високою відтворюваністю та відносною похибкою, яка не перевищає 2 %. Показано можливість їх екстракційного відділення та визначення у вигляді комплексів з перхлоратом МФДОХ.

ВИЯВЛЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ БЕНЗИНІВ, ЯК РЕЧОВИХ ДОКАЗІВ З МІСЦЬ ПОЖЕЖІ

Алла Ганзюк

Кафедра хімії та хімічної інженерії
Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, 29000, м. Хмельницький, Україна
e-mail:alla.ganzyuk@gmail.com

При встановленні причини пожежі головним завданням експертів є виявлення та ідентифікація слідових кількостей бензинів за допомогою таких високочутливих методів, як ІЧ-, УФ спектроскопія, газова та тонкошарова хроматографії. Попередні дослідження показали, що сапонітові глини здатні завдяки розвинутій пористій структурі адсорбувати своєю поверхнею вуглеводневі суміші, а тому наступним етапом досліджень було вивчення поведінки нафтопродуктів в умовах пожежі. Для її відтворення поставлено ряд експериментальних досліджень у спеціальних, штучно створених і керованих умовах. Бензин марки А-92 (Укрнафта) спалювали при 20°С від 50 та 90% вигорання. Таку ж процедуру повторили, але, вже випарюючи вуглеводневу суміш. До отриманого залишку долили по 5 мл гексану та додали 4 г сапонітової глини. Пробу розділили: одну частину витримували 1 добу, а другу – 2 доби, не закриваючи пробкою, після чого центрифугували та досліджували хроматографічно. Детальним вуглеводневим аналізом випалених та випарених зразків нафтопродуктів встановили факт їх наявності у незначній кількості. На наступному етапі модельного експерименту природний сапоніт змочили водою, сформували таблетку та висушили при кімнатній температурі. Зразок грунтової землі облили 5 мл бензину, спалили до повного вигорання. Сапонітову таблетку помістили в скляний бюкс, обгорнувши випаленою землею та витримували протягом 24 годин. Після чого розчинили суміш в гексані та досліджували за допомогою тонкшарової та газової хроматографій. Отримані хроматограми оглядались в УФВ, при цьому виявлено, що бензини концентруються в УФ світлі плямами продовгуватої форми з R_f = 0-0,45. Проведені дослідження підтвердили доцільність використання сапонітових глин для виявлення мікро кількостей горючих рідин в речових доказах з місць пожежі. Це дасть можливість удосконалити аналітичні методи і схеми комплексного дослідження об'єктів нафтохімічної природи та розробити нові методики вирішення експертних задач для судово-слідчої практики.

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКІВ ПРОПАМОКАРБУ В ПОВІТРІ ТА ПРОДУКЦІЇ АПК МЕТОДАМИ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Заєць Є.Р., Демченко В.Ф., Ольшевський С.В.
ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І.Кундієва НАМН України», вул. Саксаганського, 75, 01033 Київ, Україна

У 2018 р. за результатами державних випробувань було зареєстровано новий фунгіцидний препарат, до складу якого входить пропамокарб – пропил-3-(диметиламіно)пропілкарбамат (IUPAC), CAS RN 24579-73-5, що належить до хімічної групи карбаматів.

Для здійснення аналітичного контролю залишків пропамокарбу на різних етапах випробувань було розроблено методику визначення залишкових кількостей діючої речовини в повітрі та сільськогосподарській продукції, що базується на методах ГРХ/ТІД та ГРХ/МС

Результати. Обґрунтовано оптимальні умови підготовки проб, селективного визначення пропамокарбу методом ГРХ з застосуванням капілярної, насадкової колонок на термоіонному та хромато-мас-детекторі.

Умови хроматографування на газовому хроматомасспектрометрі „Clarus 600”: хроматографічна капілярна колонка «Elite-5MS»” (фірми „PerkinElmer”, США), довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 250 мкм, шаром нерухомої фази (5 %-феніл-95 %-диметилполісилоксан) – 0,25 мкм; програмування температури термостата колонок від 50 °С до 280 °С зі швидкістю 10 °С/хв, температура джерела іонів – 300 °С, температура інжектора – 280 °С. Об’ємна витрата газу-носія (гелій) – 20 см^3/хв. Час утримання пропамокарбу – 7,14 хв. Виявлено набір характерних іонів мас-спектрів пропамокарбу для подальшого кількісного аналізу.

*Умови хроматографування на газовому хроматографі „КристалЛюкс-4000М”: х*роматографічна колонка насадкова металева, довжиною 2 м, внутрішнім діаметром 3 мм, наповнена нерухомою фазою 15% Carbowax 20M, що нанесено на носій хроматон N-AW-DMCS, температура термостата колонок – 200 °С, випарника – 230 °С; детектора – 280 °С. Об’ємна витрата газу-носія (азот) – 30 см^3/хв, об’ємна витрата повітря – 180 см^3/хв, об’ємна витрата водню – 12 см^3/хв. Час утримання пропамокарбу – 11,2 хв. Мінімальна кількість детектування – 0,3 нг.

Відбір проб повітря здійснювали в етиловий спирт, зразки випарювали та аналізували. З проб рослинного матеріалу пропамокарб екстрагували сумішшю ацетонітрил + дистильована вода (75 + 25, об. + об.) з подальшим перерозподілом у дихлорметан. Екстракт випаровували під вакуумом, переводили в гексан та аналізували.

Висновки. Розроблені методи дозволили обґрунтувати гігієнічні нормативи для контролю безпеки використання фунгіцидного препарату, дослідити динаміку залишків препарату в повітрі, об’єктах навколишнього середовища та сільськогосподарській продукції.

ВИЗНАЧЕННЯ ЙОННОГО ТА ЗАГАЛЬНОГО КАЛЬЦІЮ У МОЛОЦІ

Н.П. Квітковська[1], В. М. Іщенко[1], О.В. Кочубей-Литвиненко[1], М.В. Іщенко[2], М.А.Суріна[2]

[1]Кафедра харчової хімії
Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, 01033, Київ, Україна
[2]Кафедра аналітичної хімії
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033, Київ, Україна
e-mail: ischenko_vn@ukr.net

Одним із видів асортиментної фальсифікації молока, який наразі набуває все більшої популярності серед недобропорядних виробників, є підміна пастеризованого молока його відновленим аналогом, тобто «молоком», одержаним із сухих молочних сумішей. На даний час відсутні дешеві та експресні аналітичні методики виявлення підробок такого типу. Для вирішення такої задачі перспективним може бути визначення вмісту йонного Кальцію і загального Кальцію у зразках молока та дискримінація зразків на цій основі, оскільки вміст йонного Кальцію досить сильно залежить від термічної обробки і процесів переробки молока.

В роботі було проаналізовано близько тридцяти зразків натурального, пастеризованого молока та питного молока, виготовленого із сухих молочних продуктів, які умовно розділені на три групи. Перша група зразків – питні види молока, які відрізнялись способом пастеризації (пастеризоване і ультрапастеризоване). Друга група – натуральне незбиране молоко. Третя група зразків – відновлене молоко. Зразки готували із сухого продукту українських виробників сухого молока розпилювального сушіння, розчиняючи порошок у відповідному об’ємі підготовленої питної води за температури (40±2) ºС, щоб одержати продукт жирністю 2,5 %.

Визначення вмісту загального Кальцію у зразках проводили методом атомно-абсорбційної спектрометрії. Йонний Кальцій визначали на pH-метрі/йономірі pH-150MI (Республіка Білорусь) за допомогою Кальцій-селективного електроду. Для встановлення можливого впливу основних аніонних компонентів молока (цитрату і фосфату) на результати визначення йонного Кальцію було проведено визначення йонного Кальцію у серії модельних зразків зі сталою загальною концентрацією Кальцію та змінною концентрацією цитрату та фосфату. Встановлено узгодженість результатів вимірювання йонного Кальцію в модельних сумішах із теоретичними обчисленнями. Виміряні значення йонного Кальцію значуще відрізняються в різних групах молока, що може бути потенційним маркером на додавання сухого молока у пастеризоване.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РУТЕНІЮ(IV) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ

Карпач Оксана, Бабін Вікторія, Петро Ридчук, Олександр Тимошук, Ігор Пацай

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

Висока стійкість та кінетична інертність комплексів платинових металів часто вимагає застосування способів додаткової активації та пришвидшення їх взаємодії з органічними аналітичними реагентами. Хоча хлоридні комплекси металів платинової групи є найбільш лабільні, проте в порівнянні з аналогічними комплексами інших металів VIII групи вони є надзвичайно стійкі і часто лише додаткова активація взаємодії дає змогу отримати максимальний вихід конкретної аналітичної форми. Найбільш типовим та доступним способом інтенсифікації взаємодії металів платинової групи з аналітичними реагентами є нагрівання розчинів на водяній бані.

Виявлено, що внаслідок термічної активації взаємодія Ru(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном (ГІТО) відбувається в усьому досліджуваному інтервалі pH: від 1,0 до 10,0. На наявність комплексоутворення вказує зменшення піку ГІТО, зростання піку КСВ та відсутність катодних піків у розчинах самого Ru(IV) після термічної активації в інтервалі pH 6,0-10,0 (комплекси Ru(IV) з неорганічними лігандами гідролізують з утворенням електронеактивних сполук). Термічна активація взаємодії дає змогу досягти максимального виходу комплексної сполуки вже після 10 хвилин нагрівання за 100-кратного надлишку ГІТО, про що свідчить характерне плато на залежностях висоти піку КСВ від надлишку органічного реагента та часу нагрівання розчинів. Варто зауважити, що без термічної активації взаємодії струми піків КСВ не досягають відповідних максимумів навіть після тригодинного витримування за кімнатної температури, натомість після нагрівання розчинів на фоні 0,3 M NaCl при pH 1,0 простежується 5 кратне зростання піку КСВ. Розроблена вольтамперометрична методика характеризується високою чутливістю визначення ($C_н$ = 0,25 нг/мл) та інтервалом визначуваних вмістів у межах двох концентраційних порядків. Вольтамперометричне визначення Ru(IV) з використанням ГІТО можливе за значних концентраційних надлишків Ir(IV), оскільки останній після термічної активації переходить в інертні комплекси складу $[Ir(OH)_x(H_2O)_{4-x}(ГІТО)]^{4-x}$, які не володіють каталітичною активністю.

ЕРІОХРОМ СИНІЙ SE – НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЦИРКОНІЮ

Оксана Оршуляк, Лілія Дубенська, Арсен Кричковський
Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: orshulyak.o@gmail.com

Азосполуки, а саме о,о´-дигідроксозаміщені азобарвники, широко використовують як аналітичні реагенти для вольтамперометричного визначення неелектроактивних металів. Визначення базується на утворенні нового додаткового піка, який зміщений катодно порівняно з піком відновлення вільного ліганда і відповідає відновленню комплексної сполуки. Одним з таких азобарвників є еріохром синій SE (ECSE), який раніше був успішно використаний для вольтамперометричного визначення лантанідів, Sc(III) [1] та In(III) [2].

Еріохром синій SE в межах pH 3,5-7,5 утворює з цирконієм комплексну сполуку, на що вказує зміна забарвлення розчину та виникнення на вольтамперограмах додаткового піку. Додатковий пік має форму рівнобедреного трикутника, а висота його залежить від концентрації цирконію.

Методом циклічної вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено залежність вольтамперометричних характеристик комплексної сполуки цирконію з ECSE від кислотності середовища, іонної сили розчину, швидкості зміни напруги поляризаціїї та концентрації реагентів. Вибрано оптимальні умови комплексоутворення і одержання полярограм: pH 5,9; μ=0,4; υ=0,5В/с, E_0=0В; $E_к$=-1,5В.

Лінійна залежність між висотою піку відновлення комплексної сполуки і концентрацією металу може бути використана для аналітичного визначення цирконію з нижньою межею 10^{-6}М.

1. С. Писаревська, Л. Дубенська, І. Воськало. Вольтамперометричне визначення Sc(III) в об'єктах за допомогою деяких азобарвників // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. - 2012. - Вип. 53. - С. 165-173.
2. С. Писаревська, Л. Дубенська, І. Семенюк. Вольтамперометрія In(III) за наявності деяких о,о'-дигідроксизаміщених азобарвників // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. - 2011. - Вип. 52. - С. 140-147.

ЗАСТОСУВАННЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ У КОСМЕТИЦІ

Оксана Онищук
Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
вул. Потапова, 9, 43000 Луцьк, Україна
e-mail: oksanaduda2013@gmail.com

Останнім часом все більшу увагу як об'єкти дослідження привертають оксидні матеріали, що характеризуються унікальними властивостями і широкими областями застосування. Діоксид титану TiO_2 - хімічно стабільний, нетоксичний і відносно недорогий матеріал, який широко використовуються для створення газових сенсорів, діелектричної кераміки, барвників. Діоксид титану володіє унікальними фотокаталітичними властивостями [1].

Додавання та насичення TiO_2 різними металами, дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу і електричні властивості, що актуально при застосуванні в фотоелектричних приладах .

Фізико-хімічні властивості TiO_2 в значній мірі залежать від ступеня дисперсності матеріалу, морфології та кристалічної будови його частинок.

Нами була досліджена та розглянута мікроструктура та зроблений елементний аналіз діоксиду титану після тривалого подрібнення. Електронномікроскопічні дослідження матеріалу проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy . Виявлено, що діоксид титану дрібніших фракцій більш стабільний при взаємодії з іншими хімічними сполуками.

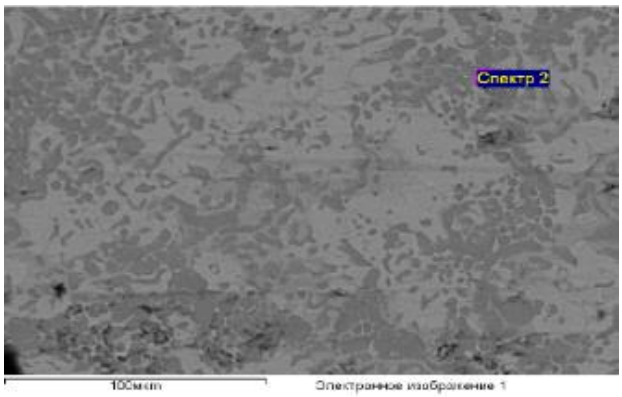


Рис. Мікроструктура TiO_2

Отже, діоксид титану – це інертна мінеральна речовина, що використовується в косметиці та промисловості та працює в складі косметики як фізичний сонцезахисний фільтр. Майбутні технології передбачають використання TiO_2 як фотокаталізатора, що утилізує органічні забруднювачі із води, повітря та інших середовищ за рахунок утворення вільних ОН-радикалів впродовж реакції перетворення.

1. Ю.І. Гнатюк, Є.В. Мануйлов, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко, Синтез, структурні та оптичні характеристики плівок TiO2/Ag активних у фотоокисненні родаміну Б, Фізика і хімія твердого тіла. Т.7, № 1 (2006) С. 107-112.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Галина Петрушина, Владислав Свєженцев
Кафедра хімії, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро, Україна
petrushyna.h.o@dsau.dp.ua

Аскорбінова кислота (АК) використовується при лікуванні і профілактики цинги, захворюваннях печінки, при отруєннях, алергічних реакціях і атеросклерозі, при ослабленні організму людини в період осінньо-зимового поширення респіраторних захворювань. Люди, деякі інші примати і морські свинки нездатні синтезувати АК, тому їм потрібно приймати її з раціону. АК можна знайти в багатьох біологічних системах і продуктах харчування, перш за все у свіжих овочах і фруктах. АК бере участь у багатьох реакціях метаболізму в організмі людини, її надлишок виводиться із сечею. Великий вміст АК у сечі перешкоджає визначенню інших важливих речовин, наприклад, глюкози у хворих на діабет. Тому існує необхідність у розробці надійних, селективних, простих способів її визначення у біологічних рідинах, продуктах харчування та фармацевтичних препаратах.

Запропоновано новий потенціометричний сенсор для визначення АК. Як електродоактивна речовина використаний гетерополікомплекс структури Доусона 18-молібдодифосфат, як полімерна матриця – поліуретан. Композиційний матеріал також містить графіт для підвищення електропровідності. Потенціометричне визначення аскорбінової кислоти проводили у водному розчині з pH 4. Запропонований електрод був успішно апробований при аналізі фармацевтичних препаратів. Правильність результатів була підтверджена порівнянням з результатами, отриманими стандартною титриметричною методикою (йодометричне титрування). Винятком був лише полівітамінний препарат «Елевіт пронаталь», Bayer Consumer Care AG, Switzerland. У ньому, крім АК містяться вітаміни A, B1, B2, B6, B12, D3, E, кальцій пантотенат, біотин, нікотинамід, фолієва кислота, Кальцій, Магній, Фосфор, Ферум, Цинк, Манган, Купрум. Стандартна методика при аналізі цього препарату показала занижені результати у порівнянні із запропонованою методикою і вмістом АК, зазначеним виробником на упаковці. Для перевірки правильності проведеної процедури провели аналіз методом добавок. Вочевидь, склад полівітамінного препарату виявився занадто складним і вітамін С неможливо достовірно визначити йодометричним титруванням у цьому препараті.

УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ

Оксана Смірнова, Ігор Полюжин, Йосип Ятчишин
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
Кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
e-mail: ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua

Похідні 1,4-нафтохінону показали можливість їх застосування як антибактеріальних, протигрибкових препаратів, хелатоутворюючих агентів для транспортування мікроелементів, що зумовлено наявністю в структурі хіноїдного фрагменту та певних замісників у другому та третьому положеннях. В роботах [1-3] досліджено хроматографічні характеристики трьох різних груп похідних 1,4-нафтохінону в умовах прямофазової тонкошарової хроматографії (ТШХ) для бінарної рухомої фази, основою якої був бензол, а для підсилення елюаційної здатності використовували хлороформ, ацетон, ацетонітрил, метанол та пропан-2-ол при концентраціях в межах від 2,5 до 10 % об. Мета даної роботи: порівняти та узагальнити результати ТШХ для досліджених груп похідних 1,4-нафтохінону для виявлення залежностей між структурою речовин та параметрами (A, B) в рівнянні Сочевінського, $R_M = A - B \cdot \lg(N_B)$, яке використовується для опису утримування досліджених сполук в залежності від N_B - мольної частки полярного компоненту в елюенті. Як приклад узагальнення в таблиці приведено параметри лінійних залежностей $B = K \cdot A_S - P$ між відносною площею A_S, яку займає молекула при сорбції на стаціонарній фазі та нахилом B в рівнянні Сочевінського.

Група згідно праці	P	K	R^2
[1]	0,313	0,0272	0,9877
[2]	0,623	0,0323	0,9866
[3]	0,421	0,0282	0,9848

1. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й. Залежності між структурою амінокислотних похідних 3-хлор-1,4-нафтохінону та їх утримуванням в умовах прямофазової тонкошарової хроматографії // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – № 4 – С. 59-68.

2. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й. Нормальнофазова тонкошарова хроматографія для циклічних похідних 3-хлоро-1,4-нафтохінону // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – № 886. – С. 14-22.

3. Poliuzhyn I., Smirnova O., Yatchyshyn Y. Thin layer chromatography for some derivatives of 1,4-naphthoquinone // "Litteris et Artibus": proceedings of the 8-th International youth science forum, November 22–24, 2018, Lviv, Ukraine. – 2018. – P. 162–167.

АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНІ БУФЕРНІ СИСТЕМИ

Руслан Хома[1,2], Олександр Чеботарьов[1], Леонід Осадчий[2], Сергій Водзінський[1,2], Олена Рой[1]

[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

[2]Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

Біохімічні процеси, що перебігають у живих організмах, зокрема ферментативний каталіз, дуже чутливі до змін pH середовища. У біологічних і біохімічних дослідженнях альтернативою класичним буферним системам (фосфатна, цитратна, боратна тощо), для підтримки кислотності середовища є буферні розчини Н. Гуда. Широкого застосування для цього набули сполуки цвіттер-іонної будови, зокрема аміноалкансульфокислоти.

Проведено дослідження кислотно-основної взаємодії в системах $YNHCH_2SO_3H$ – $YNHCH_2SO_3K$ – H_2O (Y = H (AMSA); CH_3 (MeAMSA); $HOCH_2CH_2$ (HEAMSA); *n*-C_3H_7 (*n*-PrAMSA); *n*-C_4H_9 (*n*-BuAMSA); *t*-C_4H_9 (*t*-BuAMSA), *n*-C_7H_{15} (*n*-HpAMSA); $C_6H_5CH_2$ (BnAMSA)) в інтервалі температур 293 – 313 К. Визначено границі pH буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності вказаних систем.

На основі оцінки границь pH буферної дії аміносульфокислот виявлено, що за допомогою *n*-PrAMSA та *n*-BuAMSA можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH у всьому діапазоні досліджених температур.

З підвищенням температури значення pH нижньої границі буферної дії для систем з AMSA та *n*-BuAMSA зростають, а HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA і BnAMSA зменшуються. Значення pH верхньої границі буферної дії для всіх досліджених систем зменшуються під час їх нагрівання. Зі збільшенням електронодонорних властивостей N-замісника у ряді AMSA – MeAMSA – HEAMSA – *t*-BuAMSA значення їхніх електрононегативностей зменшуються, що спричинює до зниження значень pH нижньої границі буферної дії вказаних систем. Для більш ліпофільних N-замісників (*n*-C_4H_9, *n*-C_7H_{15} та $C_6H_5CH_2$) вказана закономірність не характерна.

Встановлено, що зі збільшенням співвідношення C_{YAMSK}/C_{YAMSA} буферна ємність систем $YNHCH_2SO_3H$ – $YNHCH_2SO_3K$ – H_2O з гідрофільними амінометансульфокислотами (Y = H, CH_3 та $HOCH_2CH_2$) зростає. У випадку систем із ліпофільними *n*-PrAMSA та *t*-BuAMSA їхня буферна ємність незмінна на ділянці $0{,}4 \le Q_{KOH}/Q_{YAMSA} \le 1{,}0$.

Отримані дані щодо буферної ємності досліджених систем рекомендується використовувати у хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION AND DFT STUDY OF DYE-SENSITIZED TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

Margaret Blazhynska[1], Alexander Kyrychenko[1], Sergiy Kovalenko[1], VladimirV. Ivanov[1], François-Alexandre Miannay[2], Oleg Kalugin[1], Abdenacer Idrissi[2]

[1]V. N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, Kharkiv, Ukraine

[2]University of Lille, LASIR (UMRCNRSA8516), Bât.C5, 59655 Villeneuve-d'Ascq, Cedex, France

e-mail: blazhynska@gmail.com

Titanium dioxide nanoparticles (TiO_2-NPs) have promising perspectives as alow-cost material for photovoltaic applications [1]_ENREF_1_ENREF_1. Growing interest in TiO_2-based nanotechnology requires the development of theory and atomistic-level computational models of dye-sensitized TiO_2-NPs, mimicking solar cell devices.

In this study, the structure and optical properties of coumarin-dye-sensitized TiO_2 nanoparticles were examined by a combination of the density functional theory calculations (DFT) and molecular dynamics (MD) simulations. A series of coumarin-sensitizer dyes was considered, in which the terminal carboxylic acid group is used as an anchoring moiety. A representative B3LYP/ LANL2DZ-optimized structure of the dye attached to the partially hydrogenated $Ti_{24}O_{50}H_4$ anatase cluster is shown in Fig. 1.

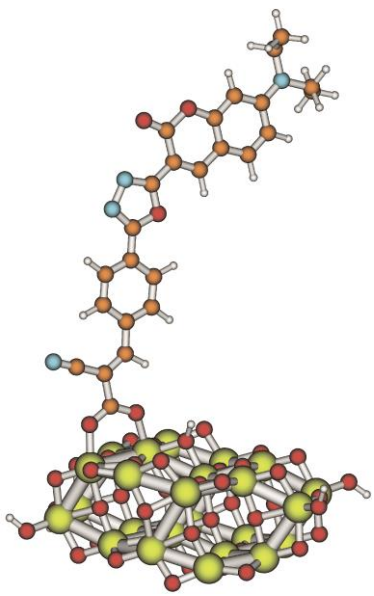


Fig. 1 Optimized structure of dye-sensitized TiO_2 anatase cluster

The efficiency of the charge transfer of the photoelectron from the excited state of the dye to the semiconductor band of TiO_2 nanoparticles of various polymorphs (rutile, anatase, amorphous) was estimated with time-dependent DFT calculations. A role of dye adsorption modes, such as monodentate, bidentate, and dissociative binding, on dye-to-TiO_2 electronic coupling was analyzed. Finally, to take into account the solvation effects on the structure and optical properties dye-functionalized nanoparticles, the all-atom MD simulations were carried out by using the AMBER03 force filed and TIP3P water model.

The atomic-level insight into the structure-properties relations of coumarin-sensitized TiO_2 nanoparticles, obtainedwith our computational study, can facilitate the design of new and efficient photoelectrochemical devices.

[1] Bai Y., Mora-Seró I., De AngelisF., Bisquert J., Wang P. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem. Rev.* **2014,** *114*, 10095-10130.

ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДІВ

Ольга Чигвінцева, Юлія Бойко
Кафедра хімії,
Дніпровський державнийаграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600 Дніпро, Україна
e-mail: diso@i.ua

Одним із ефективних методів вирішення проблеми підвищення зносостійкості вузлів рухомих з'єднань машин і механізмів є використання полімерних матеріалів з покращеними трибологічними властивостями. До таких полімерних в'яжучих слід віднести ароматичні поліаміди.

Враховуючи це, мало науковий і практичних інтерес вивчити трибологічні властивості ароматичних поліамідів фенілон марок С-1, С-2 та П. Вивчення процесів тертя і зносу фенілонів здійснювалося на дисковій машині тертя в режимі сухого тертя при питомому навантаженні 0,5-0,8 МПа і швидкості ковзання 1 м/с, шлях тертя становив 1000 м. Як контртіло використовувався диск, виготовлений зі сталі 45, термооброблено́ї до твердості 45-48 HRC з шорсткістю поверхні R_a = 0,16-0,32 мкм.

Результати проведених досліджень (рис. 1) свідчать про те, що зі зростанням питомого навантаження коефіцієнт тертя полімерів зменшувався, що, ймовірно, обумовлено скороченням часу фрикційного зв'язку полімерний зразок – контртіло. Мінімальний коефіцієнт тертя мали зразки фенілону П (0,14-0,18), а максимальний – фенілону С-2 (0,45-0,63).

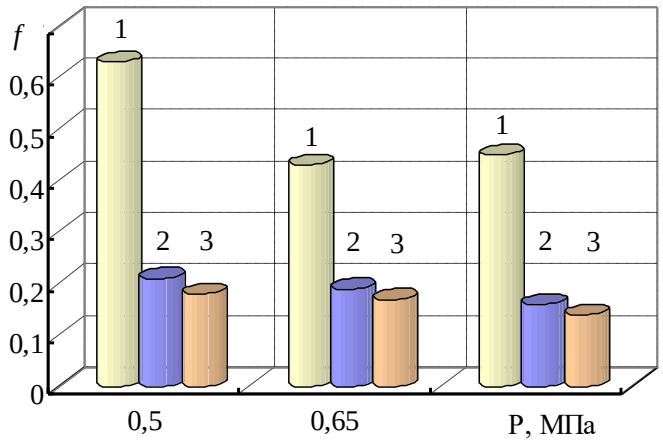


Рис. 1. Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя ароматичних поліамідів фенілон С-2 (1), фенілон С-1 (2) та фенілон П (3)

Інтенсивність лінійного зношування I_h для фенілону С-2 була суттєво вищою серед усіх досліджених поліамідів і зростала в інтервалі наванта-жень 0,5-0,8 МПа від 2 до $9 \cdot 10^{-7}$, в той час як зразків фенілонів С-1 і П вона відповідно складала $4{,}2\text{-}13 \cdot 10^{-8}$ та $8{,}8\text{-}25 \cdot 10^{-8}$.

СИНТЕЗ МАГНІТОЧУТЛИВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА

Олена Макідо, Галина Хованець, Оксана Хавунко

Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

Створення каталітичних систем на основі магнітного ядра, стабілізованого оксидом кремнію, та з активними центрами на поверхні частинок є актуальним питанням як для хімічного синтезу, так і для екології та відновлення водних ресурсів.

Синтез одержаних нами наноструктурованих магніточутливих каталізаторів $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$ проходить у три етапи (Рис. 1):

- синтез частинок $CoFe_2O_4$, які утворюють магніточутливе ядро;
- нанесення стабілізуючого шару кремнезему золь-гель методом;
- формування зовнішнього шару CuO, який проявляє каталітичні властивості.

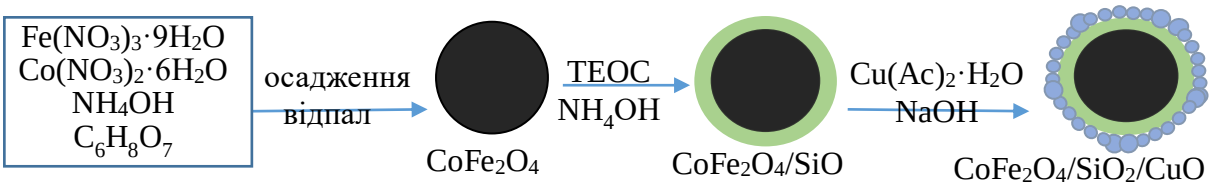


Рис. 1. Узагальнена технологічна схема одержання частинок $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$

Отримані каталізатори мають магнітні властивості, що дозволяє легко проводити їх сепарацію з реактора, характеризуються хорошою адсорбційною здатністю та можливістю рециркуляції за кімнатних температур.

Перевірку каталітичної дії отриманого композиту $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$ проводили на процесі ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем. Одержаний каталізатор має високу ефективність, про що свідчить зростання швидкості реакції окиснення на порядок (Рис. 2). Крім того, він продемонстрував здатність працювати декілька циклів без регенерації та без втрати каталітичної активності (Рис. 3).

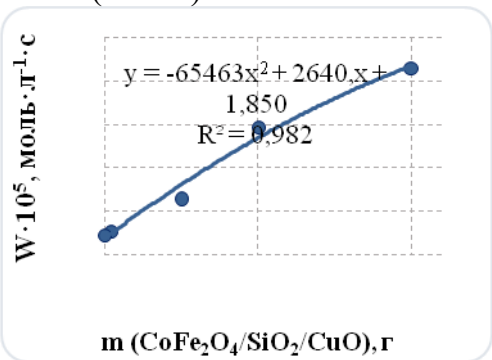


Рис. 2. Залежність швидкості реакції ініційованого окиснення кумену від кількості каталізатора

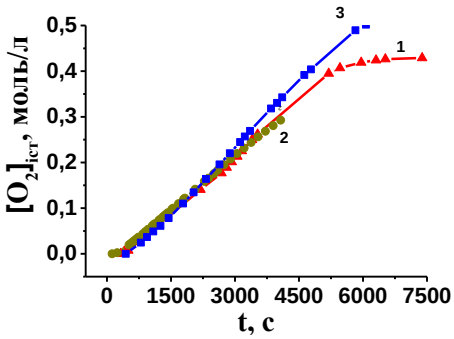


Рис. 3. Кінетичні криві окиснення кумену молекулярним киснем з повтор-ним використанням каталізатора

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ЦИНКУ ОКСИДУ В РОЗЧИНАХ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Роман Петришин, Зіновій Яремко
Кафедра безпеки життєдіяльності,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Дорошенка 41, 79000 Львів, Україна
e-mail: rspetryshyn@gmail.com

Цинку оксид – один із низки мінеральних оксидів, що широко використовується у лабораторних дослідженнях та комерційному виробництві. Завдяки його низькій вартості та поширеності в природі він є важливим компонентом матеріалів у багатьох галузях промисловості, зокрема, у лакофарбовій, як пігмент у фарбах, а також для виробництва гуми, скла, фарфорових емалей та фармацевтичних препаратів та напівпровідникових матеріалів. Плівки ZnO використовують для виготовлення газових сенсорів, УФ-фільтрів, елементів сонячних батарей тощо. Наноструктуровані системи на основі ZnO володіють рядом унікальних переваг, таких як: велика питома площа поверхні, нетоксичність, хімічна стабільність та електрохімічна активність. Такі властивості вказують на можливість застосування ZnO як одного з перспективних матеріалів для біосенсорних матеріалів.

Важливим параметром, що впливає на якість композитів на основі мінеральних оксидів є агрегативна стійкість дисперсної системи. Для її регулювання найчастіше використовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Нижче обговорено результати дослідження агрегативної стійкості водних суспензій цинку оксиду за присутності двох аніонних ПАР – натрій додоцелбензенсульфонату та натрій діоктилсукцинатосульфонату.

У водному середовищі без добавок ПАР суспензії цинку оксиду є седиментаційно нестійкими з середнім радіусом агрегатів частинок понад 0,7 мкм. Добавки досліджуваних аніонних ПАР до цих суспензій суттєво впливають на їхню агрегативну стійкість. Можна зазначити існування низки концентраційних інтервалів, для яких спостерігаються процеси аграгеції/дезагрегації частинок досліджуваного оксиду. В околі ККМ для обох ПАР спостерігалося покращення агрегативної стійкості суспензій порівняно з водним середовищем.

Одержані результати добре узгоджуються з тим положенням, що ефективними стабілізаторами гідрофобних суспензій є міцелоутворювальні ПАР. Формування надмолекулярних утворень ПАР на твердій поверхні зумовлене балансом взаємодій їхніх полярних груп з поверхневими групами оксидів і гідрофобних ланцюгів між собою та зумовлює вплив на агрегативну стійкість.

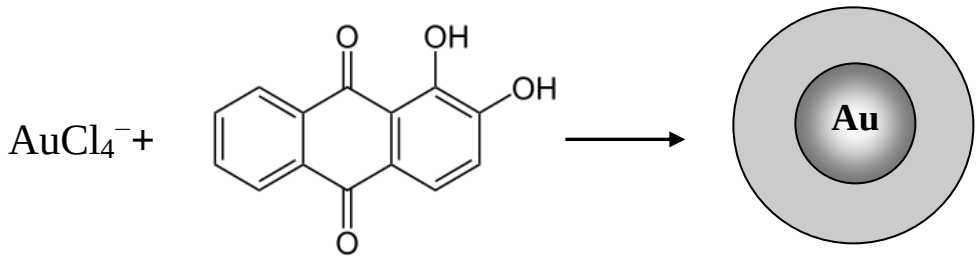
НОВИЙ ТИП НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АЛІЗАРИНОМ

Каріна Десятнікова, Валентина Литвин

Кафедра хімії та наноматеріалознавства,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81, 18031 Черкаси, Україна
e-mail: litvin_valentina@ukr.net

Інтерес до наночастинок золота обумовлений їх унікальними хімічними, фізичними, біологічними властивостями, а також функціональною активністю, що дозволяє їх використовувати в каталізі, оптоелектроніці, діагностиці, термальній терапії, для доставки лікарських препаратів і т.п. Однак фізико-хімічні властивості наночастинок золота значною мірою залежать від їхнього розміру, форми наночастинок, а також природи стабілізатора. У зв'язку з цим розробка методів направленого синтезу наночастинок золота з певними геометричними характеристиками є актуальним завданням.

Нами розроблено оригінальну методику одержання наночастинок золота шляхом відновлення $HAuCl_4$ алізарином у лужному середовищі.



Наявність максимуму при 540 нм в спектрі поглинання одержаного золю свідчить про присутність в ньому сферичних наночастинок золота. На дифрактограмі одержаного композиту чітко виражені максимуми, що відповідають гранецентрованій кубічній решітці металічного золота. Геометричні характеристики одержаних наночастинок золота були досліджені методом просвічуючої електронної мікроскопії. Встановлено, що середній діаметр наночастинок золота становить 50,4 нм.

Отримані золі характеризуються хорошою агрегативною стійкістю, що можна пояснити наявністю на їх поверхні хемосорбованих молекул алізарину та продуктів його окиснення. У лужному середовищі фенольні групи, присутні в цих структурах, знаходяться в іонізованому стані, що забезпечує електростатичне відштовхування між частинками. Наявність на поверхні наночастинок золота оболонки з алізарину та продуктів його часткового окиснення була підтверджена методом ІЧ-спектроскопії.

Експериментально встановлено заряд на поверхні однієї наночастинки золота та густину поверхневого заряду, які становлять відповідно $6{,}45 \cdot 10^3$ ē та 7,5 Кл/м^2.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ,НАПОВНЕНИХ КАЛЬЦІЄВМІСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Галина Дудок, Тарас Скорохода, Христина Кисіль, Володимир Скорохода

Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: galyna_lukan@ukr.net

Полімерні композиційні матеріали, призначені для регенерації пошкодженої кісткової тканини, повинні відповідати певним експлуатаційним вимогам, бути нетоксичними і біосумісними. Вони повинні характеризуватися необхідною міцністю, мати розвинену поверхню і пористу структуру. Композити також повинні містити активні компоненти, що стимулюють процеси остеогенезу і остеоінтеграції імплантату. Тому пошук оптимального матеріалу, придатного для використання як матриксу для регенерації кісткової тканини, є актуальним завданням. Перспективною матрицею-зв'язним є полівінілпіролідон (ПВП) та його кополімери. Вони використовуються для інженерії кісткової тканини, оскільки сприяють швидкій адаптації матеріалу без ознак небажаної запальної відповіді після імплантації, а також відзначаються достатніми механічними властивостями. Для збільшення остеоінтеграційних властивостей рекомендується вводити до складу композитів на їхній основі різні кальцієвмісні наповнювачі.

Досліджено закономірності одержання, структуру та властивості остеопластичних композитів на основі композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП та полілактидів, наповнених мінеральними кальцієвмісними наповнювачами. Як мінеральний наповнювач були використанірізної дисперсності гідроксіапатит, трикальційфосфат, воластоніт та монтморилоніт. Дослідженнями кінетики полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності наповнювачів встановлено, що найвищою реакційною здатністю характеризуються композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт і воластоніт. Виявлено взаємозв'язок між складом вихідних композицій, температурними режимами синтезу та складом кополімерів. Результати кінетичних досліджень були використані для обґрунтування ймовірних хімізмів реакції полімеризації, а також температурних режимів одержання композитів.

Досліджено вплив складу вихідних композицій, технологічних режимів синтезу на основні фізичні та експлуатаційні властивості остеопластичних композитів (пористість, умовна густина, міцність під час стискання та ін.).

POLYACRYLIC-SILICAPROTONCONDUCTIVEMEMBRANES FORFUELCELLAPPLICATION

Oksana Demchyna, Mariia Zhyhailo, Khrystyna Rymsha, Iryna Yevchuk
Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine;
e-mail: zhyhailo.mariia@gmail.com

Fuel cell is a field of intense scientific activity because of promising application as environmental friendly technology. Proton exchange membrane is a key element of fuel cell: protons are transported through it from the anode to the cathode and then combined with oxygen and electron to complete the redox reaction. Consequently, electricity is generated with water being a by-product.

At present hybrid organic-inorganic materials are considered as a real alternative to the state-of-the-art membrane Nafion. We synthesized a series of polyacrylic-silica membranes *via* UV polymerization and simultaneous sol-gel process. Acrylic monomers (acrylonitrile, acrylic acid and 3-sulfopropylacrylate potassium salt) were chosen for their rapid curing under exposure to UV light and ease handling. As sol-gel precursors tetraethoxysilane (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS) were used.

The experimental results reveal that inorganic component leads to increase in proton conductivity measured by impedance spectrometry (Fig. 1).

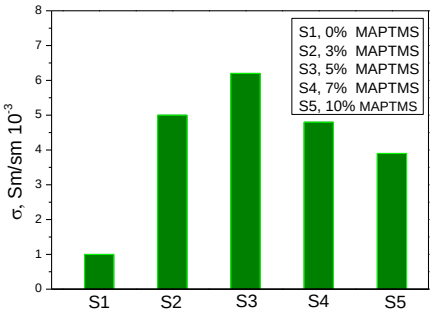


Fig. 1. Proton conductivity as a function of MAPTMS content

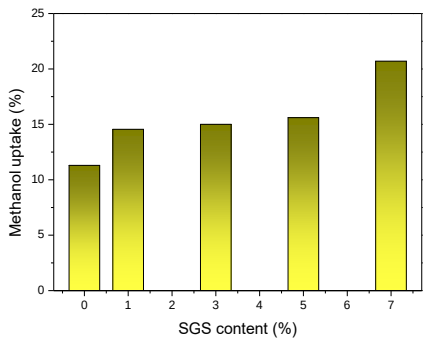


Fig. 2. Methanol uptake *vs* SGS content

Methanol management is very important for high transport properties of membranes for their use in direct methanol fuel sells (DMFC). Fig. 2 shows the dependence of methanol uptake on inorganic component in polymer-silica membranes.

The synthesized materials demonstrate relatively high proton conductivity and adsorption properties, so, they are promising candidates for application as membranes for fuel cells.

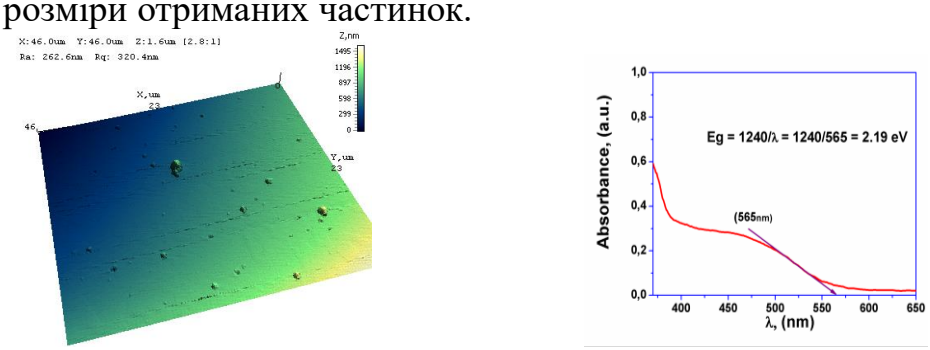
СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОЧАСТИНОК $CoCr_2O_4$

Василь Михайлович, Марія Михайлович, Андрій Канак, Юрій Халавка, Петро Фочук

Кафедра інформаційних технологій та комп'ютерної фізики, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

e-mail: mykhailovych.v@gmail.com

Розвиток сучасних технологій дедалі більше потребує пошуку сполук, які проявляють напівпровідникові, магнітоелектричні та інші властивості. До сполук такого класу можна віднести наночастинки $CoCr_2O_4$ із структурою шпінелі [1]. В останні роки наночастинки $CoCr_2O_4$ проявляють особливий інтерес, що пов'язано можливостями, які вони дають в сферах телекомунікації, електроніки, каталізу, тощо. Проте всі вищезгадані властивості значною мірою залежать від параметрів наночастинок $CoCr_2O_4$, а саме від ширини забороненої зони, розмірів та магніто–електричних властивостей, тощо. Тому перед нами було поставлено завдання синтезувати наначастиноки $CoCr_2O_4$ із відносно невеликою шириною забороненої зони та описати розміри отриманих частинок.



(а) (б)

Рис. 1 АСМ знімок (а) та спектр поглинання із шириною заборонені зони (б) наночастинок $CoCr_2O_4$

Наначастиноки $CoCr_2O_4$ були синтезовані золь–гель методом самозагоряння. Як агент самозагоряння було використано винну кислоту. Після синтезу отриманні наночастинки піддавалися додатковій термообробці за температури 500 °C для усунення залишків органіки. Отримані наначастиноки $CoCr_2O_4$ мали розмір 80-100 нм (рис. 1а), а обрахована оптична ширина забороненої зони складала 2,19 еВ (рис. 1б), що є кращим результатом ніж в роботі [2], ширина забороненої зони складає 3,23 еВ.

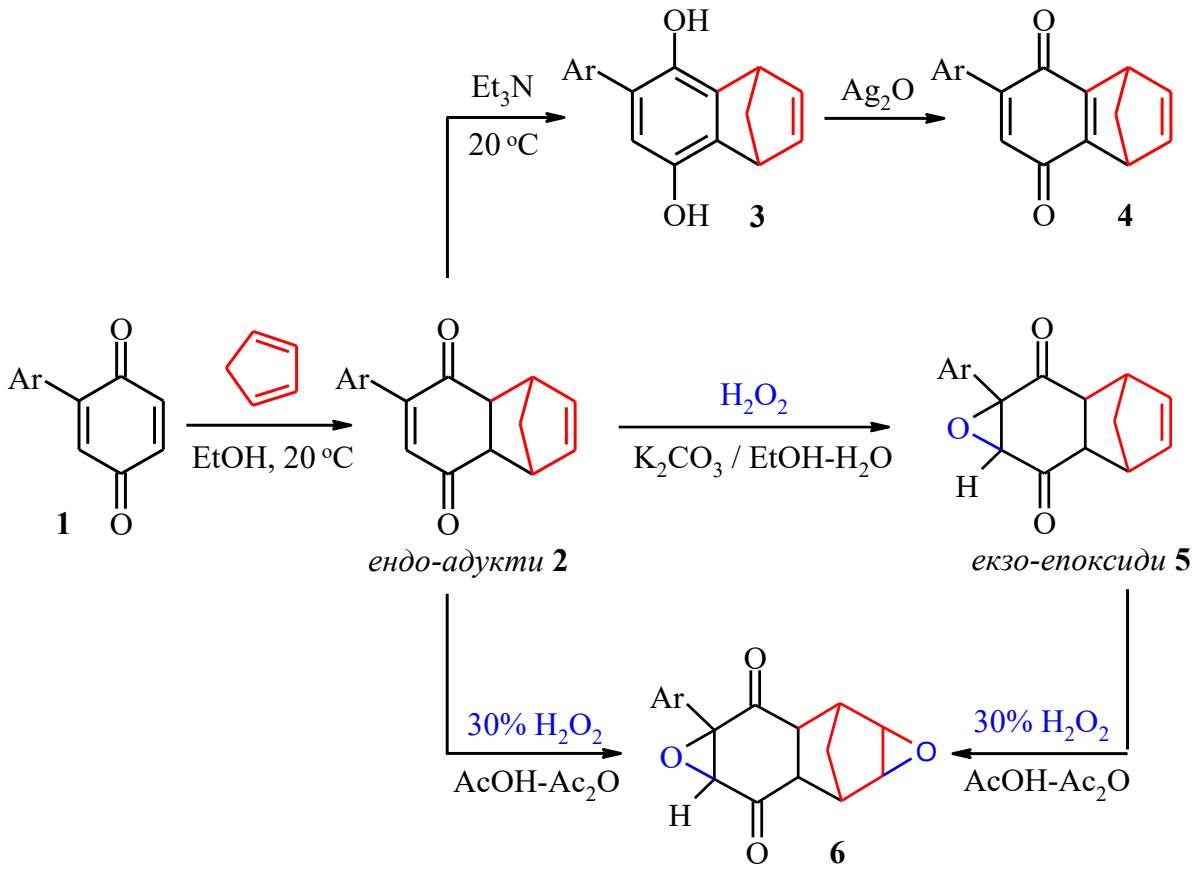
1. Manjon, Francisco Javier, Ion Tiginyanu, and Veaceslav Ursaki, eds. *Pressure-induced phase transitions in AB_2X_4 chalcogenide compounds*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
2. Choudhary, Pankaj, Anand Yadav, and Dinesh Varshney. Structural and optical studies of nanocrystalline $ZnCr_2O_4$ and $CoCr_2O_4$ spinel. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1832. No. 1. AIP Publishing, 2017.

АДУКТИ ДІЛЬСА–АЛЬДЕРА РЕАКЦІЇ 2-АРИЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНІВ З ЦИКЛОПЕНТАДІЄНОМ

Р. Мартяк, Р. Литвин, Ю. Горак, М. Обушак
Кафедра органічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: martyak@ukr.net

Висока реакційна здатність хінонів у реакціях дієнового синтезу широко використовується для конструювання поліядерних карбоциклічних сполук природного походження та їх синтетичних аналогів.

Встановлено, що взаємодія 2-арил-1,4-бензохінонів **1** з циклопентадієном (реакція Дільса–Альдера), у мольному співвідношенні реагентів 1:1, за кімнатної температури відбувається стереоселективно і приводить до утворення з виходами 80–90% *ендо*-адуктів циклоприєднання **2**. Здійснено ізомеризацію 6-арил-1,4,4a,8a-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діонів **2** в умовах основного каталізу у гідрохінони **3**, які окиснено до відповідних хінонів **4**. Опрацьовано методику епоксидування та біс-епоксидування адуктів **2**. Окиснення сполук **2** пероксидом водню за наявності основ відбувається селективно з утворенням моноепоксидів **5**. Окисненням адуктів **2** чи епоксидів **5** органічними пероксикислотами одержано біс-епоксиди **6**. Структура синтезованих сполук підтверджена даними ^{1}H- і ^{13}C ЯМР спектроскопії та рентгеноструктурних досліджень.

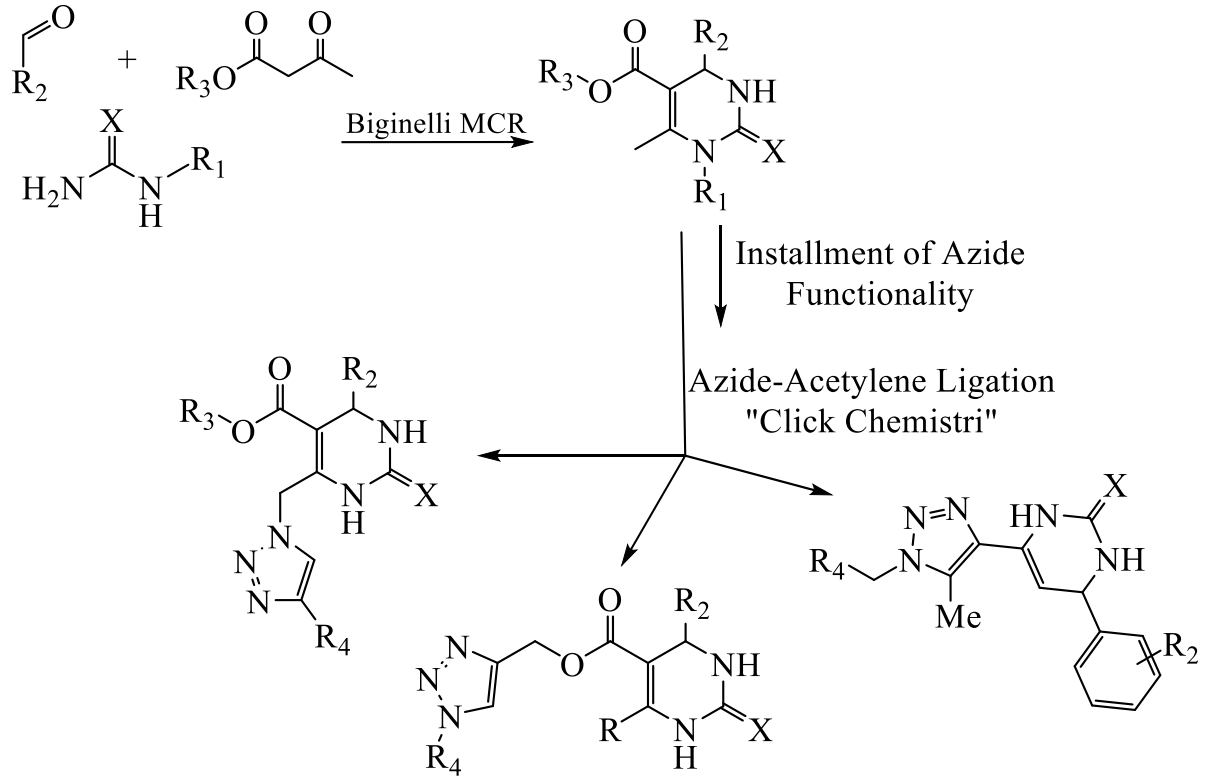


ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ БІДЖІНЕЛЛІ ТА КЛІК-ХІМІЇ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Гелеверя А.О., Коваленко С.М.
Кафедра органічної хімії,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61000 Харків, Україна
e-mail: guliver55510@ukr.net

Розробка простих, безпечних, екологічно чистих та економічних шляхів синтезу біологічно активних речовин з легкодоступних реагентів є однією з головних задач органічного синтезу. Похідні 3,4-дигідропіримідинонів привертають останнім часом все більшу увагу дослідників, що пов'язано з їх фармацевтичними властивостями та широким спектром біологічної активності. Продукти реакції Біджінеллі проявляють протипухлинну, антистафілококову, противірусну, антигіпертензивну, антиаритмічну активності, а також застосовуються для лікування СНІДу та серцево-судинних захворюваннь.

Поєднання реакції Біджінеллі з клік-реакцією дозволяє конструювати нові «3,4-дигідропіримідино–1,2,3-триазольні» темплейти. Відповідно до наведенної схеми нами було синтезовано валідаційні ядра зазначених комбінаторних бібліотек та доведено будову синтезованих сполук інструментальними методами.



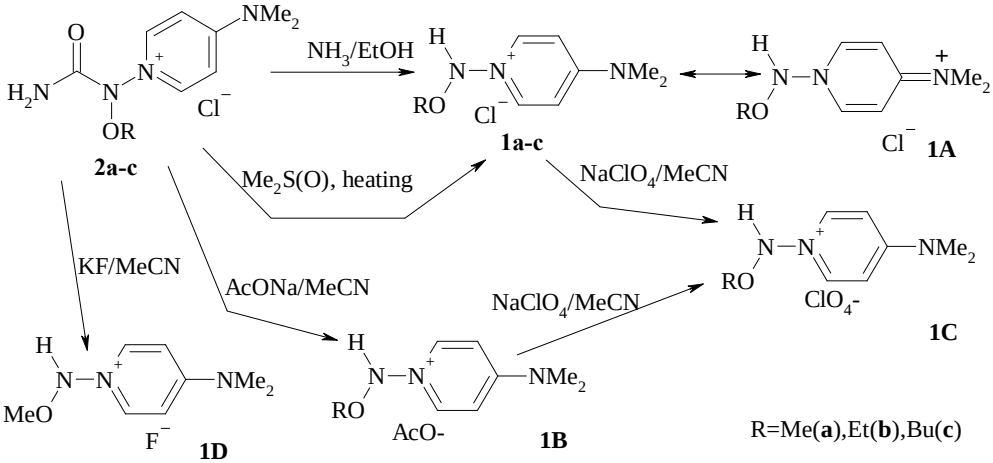
X = O, S; R_1 = Alk, Ar, Het; R_2 = Ar, Het; R_3, R_4 = Alk, Ar.

A NEW WAY OF OBTAINING 1-N-ALKOXYAMINO-4-DIMETHYLAMINOPYRIDINIUM SALTS

Shtamburg V.G.,[a] Shtamburg V.V.,[a] Kravchenko S.V.[b]
Anishchenko A.A.,[c] Mazepa A.V.[d]

[a]Organic chemistry department Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina st., 8, 49005, Dnipro, Ukraine
[b]Chemistry department Dnipro State Agrarian and Economic University, Efremova st., 25, 49600, Dnipro, Ukraine, e-mail: svtailor@ukr.net,
[c]Organic chemistry department O. Gonchar Dnipro National University, Nauchnaya st., 25, 49050, Dnipro, Ukraine
[d]Mass-spectrometry lab A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Luystdorfskaya Doroga st., 86, 65080, Odessa

1-N-Alkoxyamino-4-dimethylaminopyridinium salts **1a-c** can be easily synthesized from N-alkoxy-N-1-(4-dimethylaminopyridinium)urea chlorides **2** as by action of base agents (such as NH_3/EtOH, KF/MeCN or AcONa/MeCN), as by decarbamoylation at heating in dimethylsulphoxide. In the last case nature of N-alkoxy moiety takes great influence on the decarbamoylation ease.



XRD studies of **1a** and **1b** revealed high degree of pyramidality of central nitrogen atom in O-N-N^+ geminal system (the sum of bond angles is 312º). Lone pair of this nitrogen atom lies in the plane of pyridine moiety (the proper torsion angle is 4º (**1a**), 17º (**1b**)). It was found that quinonoid deformation of pyridine ring (structure **1A**) took place. The positive charge is localized mainly on nitrogen atom of Me_2N-group.

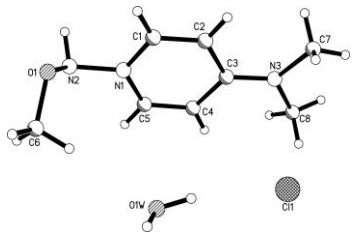


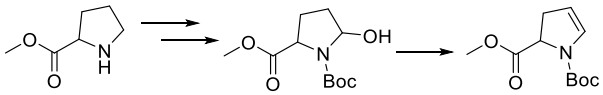
Figure 1. The structure of 1-N-methoxyamino-4-dimethylaminopiridinium chloride **1a**, according to the data of XRD-analysis.

NEW SEMI-INDUSTRIAL ELECTROCHEMICAL METHOD OF THE FLUORINATED PYRAZOL AMINOACIDS DESIGN

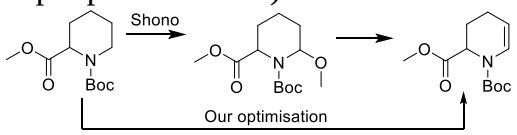
Perebyinis M.Y. [a,d], **Sorochenko A.**[b,d], **Tereshchenko O.D.**[d], **Borysov O.V** [c,d], **Pivovarenko V.G.**[a], **Tolmachev A.A.** [d]

[a] *Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University of Kyiv, 01601 Kyiv, Ukraine*
[b] *National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Prosp.Peremohy, Solomyanskyi district, Kyiv, Ukraine, 03056*
[c] *Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska Street 5, Kyiv 02660, Ukraine e-mail: boav.79@gmail.com*
[d] *Enamine Ltd, 23a Matrosova St., Kyiv 01103, Ukraine.*

The synthesis of well-known described unsaturated proline were elaborated in several step process, which include use of high reactive reagent DIBAL or super hydride. This procedure working well and scalelab.

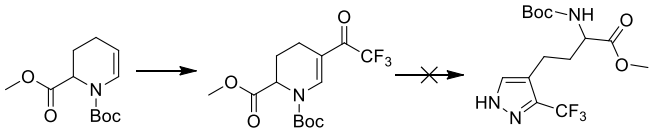


Author of this method report that this procedure unfortunately didn't work in case of other cyclic aminoacids (for example picolinic acis)

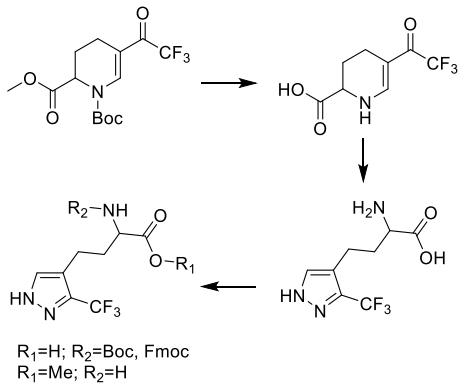


In this work the well-known electrochemical Shono oxidation of Boc-protected cyclic aminoacids was revised. During that reaction admixture of unsaturated aminoacid were observe and methoxilated product were isolated by hard column chromatography. Future elimination give target unsaturated product with 35-45% outcome. We decide perform the elimination step insitu in ionic liquid solution. This successful optimization give good results and outcome rise to 75-80%.

Well known acetylation of such cyclic enamine were described in 1999 by Masami Kawase. In this case we obtain hidden dicarbonyl derivative which can react with different dinucleophile derivative. First attempt was unsuccessful due to weak reactivity of such derivative:



But after cleavage of protecting group desired aminoacids were obtain with good outcome (65%):



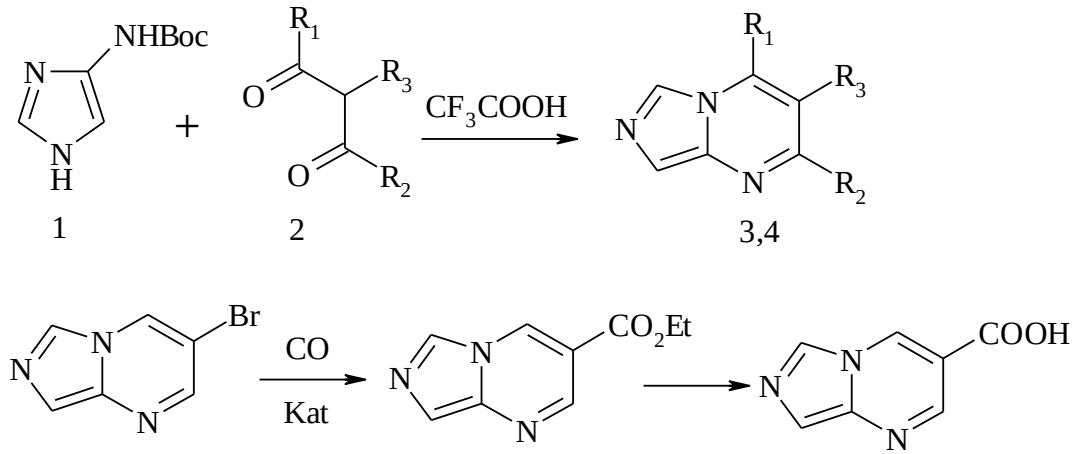
Obtained aminoacids with different protecting groups very attractive for lead optimization in drug discovery.

CONVENIENT SYNTHESIS OF IMIDAZO[1,5-*a*]PYRIMIDINE DERIVATIVES

Valery Tolkunov, Andrew Tolkunov, Olga Smirnova, Sergei Tolkunov
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry,
50 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
e-mail: s_tolkunov@yahoo.com

Imidazo[1,5-*a*]pyrimidines (3) are poorly represented in the literature, which is associated with the difficulty of obtaining 1*H*-imidazol-4(5)-amine (**1**).

However, the most synthetic approaches for imidazo[1,5-*a*]pyrimidine scaffold are based on the use of 1*H*-imidazol-4(5)-amine as starting reagents.



3 R_1=R_2, a H, b CH_3, c Cl, d Br, e CO_2Et. 4 R_3=H, a R_1=R_2=CH_3, b R_1=CH_3, R_2=CHF_2

We have proposed a convenient way for obtaining of 3-substituted imidazo[1,5-*a*]pyrimidines (**3**) by the reaction of the easily available tert-butyl 1*H*-imidazol-4(5)-ylcarbamate (**1**) with malonaldehyde derivatives (**2**) or corresponding tetraacetals in trifluoroacetic acid.

Under these conditions, 2,4-disubstituted imidazo[1,5-*a*]pyrimidines (**4**) was obtained by condensation of Boc-amines (**1**) and 1,3-dicarbonyl derivatives (R_3=H). The carbonylation of bromo derivatives with carbon monoxide in the presence of [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) leads to ethyl imidazo[1,5-*a*]pyrimidine-3-carboxylate (**3e**).

The reduction of ethyl imidazo[1,5-*a*]pyrimidine-3-carboxylate (**3e**) was studied. It is shown that, depending on the conditions, it is possible to obtain both ethyl 1,2,3,4-tetrahydroimidazo[1,5-*a*]pyrimidine-3-carboxylate and ethyl 1,2-dihydroimidazo[1,5-*a*]pyrimidine-3-carboxylate.

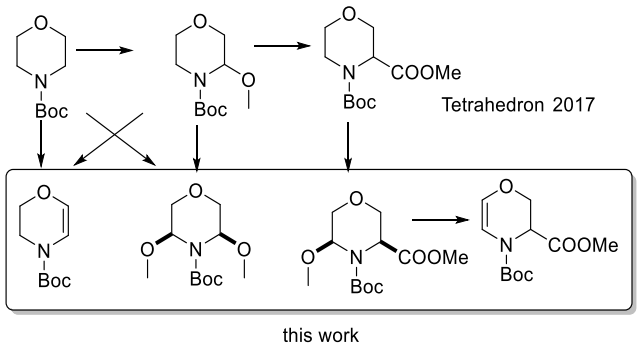
SCALELAB OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF MORPHOLINE DERIVATIVE AND ITS UTILIZATION FOR SYNTHESIS OF ANNELATED CYCLOPROPANAMINES

Vasylets O.V. [a,c], **Knysh I.V.** [c], **Tereshchenko O.D.** [c], **Borysov O.V.** [b,c], **Tolmachev A.A.** [c]

[a]*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Prosp.Peremohy, Solomyanskyi district, Kyiv, Ukraine, 03056*
[b]*Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska Street 5, Kyiv 02660, Ukraine e-mail: boav.79@gmail.com*
[c]*Enamine Ltd, 23a Matrosova St., Kyiv 01103, Ukraine.*

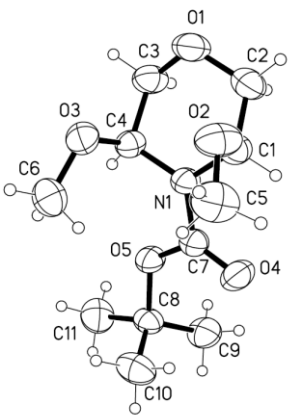
Traditional methods of organic chemistry well investigated but some time they not so ecofriendly as required by modern tendention. Now researchers working under elaboration of new approach for reaction performing. Electrochemical reaction was discovered more than 100 year but didn't applied wide.

In our previous work (A.D. Tereshchenko, Tetrahedron **2017,** *73,* p750) we describe method and modification of morpholine-3-carboxylic acid. As usually after first stage the unsaturated morpholine derivative was observed as admixture. In this work we elaborate convenient method preparation of unsaturated derivative, scalelab it on 1 kg and use it for carbene cycloaddition. Reaction performed under Green Chemistry protocol – ionic liquid and solvent were recover and use for next batch.

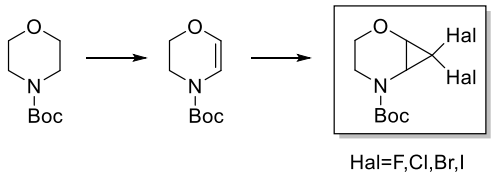


It should be noted that electrochemical oxidation led majority diastereoselective to cis isomer in case of 2-substituted morpholies or bis oxidation. Last one can be performed in one step under higher potential 12v. It was isolated by flash chromatography and crystallized from ether.

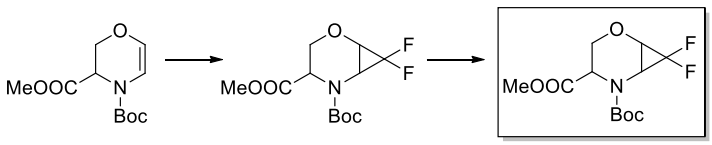
Structure were confirmed by x-ray analysis because 2D NMR proof didn't work in symmetrical molecule:



Unsaturated morpoline obtained onepot after electrolysis workup. Insitu generated carben give corresponding cyclopropane derivative.



From medchem point morpoline cyclopropane aminoacid very attractive as building block for reseach of new drug:



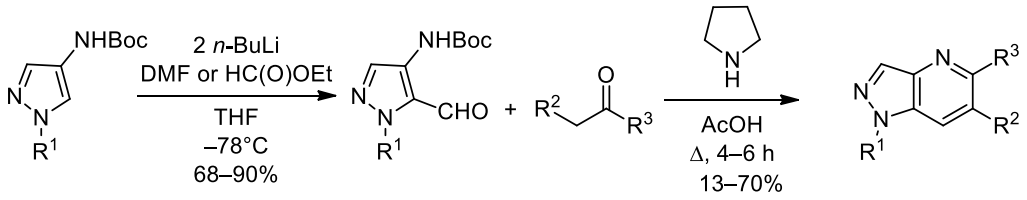
ЕФЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ ПІРАЗОЛО[4,3-*b*]ПІРИДИНІВ НА ОСНОВІ *N*-Boc-4-АМІНОПІРАЗОЛО-5-КАРБАЛЬДЕГІДІВ

Георгій Яковенко[1,2], Олег Лук'янов[2], Михайло Вовк[2]

[1]Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Г. Сковороди, 2, 04070, Київ, Україна
[2]Інститут органічної хімії Національної академії наук України, вул. Мурманська, 5, 02660, Київ, Україна
e-mail: chemgeorge@i.ua

Дослідження, присвячені синтезу біциклічних конденсованих піридиновмісних структур та їх функціональних похідних, не втрачають своєї актуальності у зв'язку із широким спектром їх потенційної біологічної активності. Зокрема, у ряді піразолопіридинів достатньо добре вивчені піразоло[3,4-*b*]піридини, які проявляють виражену фармацевтичну дію та знайшли широке використання як інноваційні лікарські препарати. Натомість, їх ізомерні аналоги – піразоло[4,3-*b*]піридини залишаються недостатньо дослідженими що обумовлено відсутністю зручних субстратів для їх циклізації.

Нами показано, що *N*-Boc-4-амінопіразоло-5-карбальдегіди **2**, які відносно легко отримуються із *N*-Boc-4-амінопіразолів **1**, реагують із метиленактивними алкіл-, арил-, гетерилкетонами в середовищі оцтової кислоти за наявності піролідину, в еквімолярних кількостях, із утворенням 5-заміщених та карбо[*b*]анельованих піразоло[4,3-*b*]піридинів **3** із середніми та високими виходами.



3: **a** R^2 = H, R^3 = Ph; **b** R^2 = H, R^3 = 4-MeC_6H_4; **c** R^2 = H, R^3 = 4-BrC_6H_4; **d** R^2 = H, R^3 = 2-BrC_6H_4; **e** R^2 = H, R^3 = 4-$NH_2C_6H_4$; **f** R^2 = H, R^3 = 4-Py; **g** R^2 = Me, R^3 = Et; **h** R^2 = H, R^3 = *i*-Pr; **i** R^2 = H, R^3 = Me; **j** R^2 = H, R^3 = *n*-Bu; **k** R^2 = R^3 = $(CH_2)_2$; **l** R^2 = R^3 = $(CH_2)_3$

Структури всіх синтезованих сполук надійно доведено із використанням методів хроматомас-спектрометрії та ЯМР ^{1}H та ^{13}C.

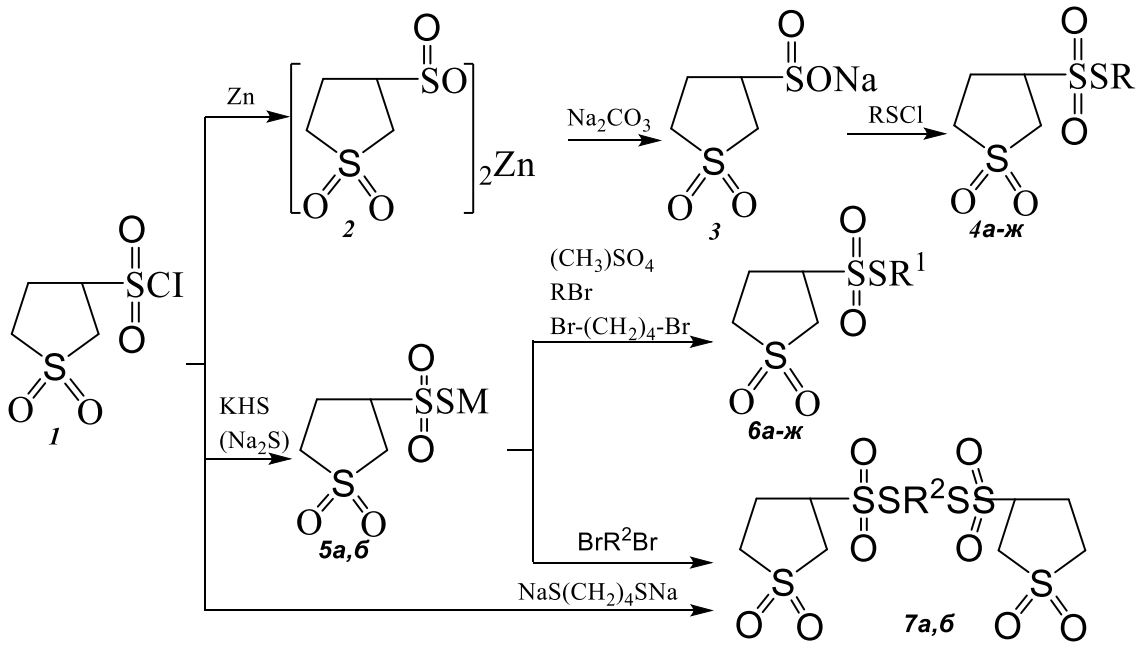
СИНТЕЗ АРИЛОВИХ, АЛКІЛОВИХ ТА АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ ЕСТЕРІВ 1,1-ДИОКСИТІОЛАН-3-ТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ ТА ПРОМІЖНИХ ПРОДУКТІВ

Діана Баранович, Наталія Монька, Галина Хоміцька, Галина Шиян, Софія Василюк, Володимир Новіков, Віра Лубенець

Національний університет «Львівська політехніка»
79046, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12.
E-mail: diana.b.baranovych@gmail.com

Широке практичне застосування знайшли сульфони аліфатичного, ароматичного та циклічного типу. Похідні 1,1-діокситіолану відомі як субстанції для лікарських засобів, гербіцидів та інсектицидів.

З метою пошуку перспективних субстанцій нами розроблено зручні підходи до шляхів одержання та розроблено препаративні методики синтезу арилових, алкілових, алкілзаміщених S-естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти сульфенілюванням сульфінатів сульфенхлоридами та алкілюванням солей тіосульфокислот рядом алкілюючих агентів.



M = K (5а); Na (5б); R^1= $-CH_3$ (6а), $-C_2H_5$ (6б), $-C_3H_7$ (6в), $-C_4H_9$ (6г), $-CH_2CH{=}CH_2$ (6д), $-CH_2CH_2Cl$ (6е); $-CH_2CH_2OH$ (6є); $-(CH_2)_4Br$ (6ж), R^2 = $-(CH_2)_4-$ (7а), $-(CH_2)_5-$ (7б)

Здійснено оцінку реакційної здатності в умовах лужного гідролізу. Розраховано ефективні константи другого порядку за формальним підходом до кінетики лужного гідролізу. Встановлено, що конверсія S-(2-гідроксил-3-хлорпропіл)-1,1-діоксотіолан-3-тіосульфонату в 4-10 разів повільніша за конверсію аналогічних естерів арилтіосульфокислот.

КОНДЕНСАЦІЯ 1-ФЕНІЛ-4-ФОРМІЛПІРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ З АРОМАТИЧНИМИ МЕТИЛКЕТОНАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

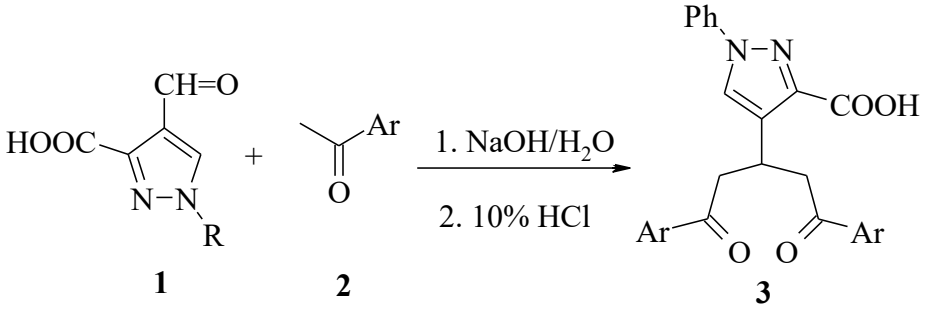
Барус М. М., Братенко М.К.[1]

[1]ВДНЗ України «Буковинський державний медичний університет», Театральна пл., 2, Чернівці

bratenko@gmail.com

1,5-Дикарбонільні сполуки та α,β – ненасичені кетони – класи перспективних синтонів для конструювання біо- та оптичноактивних гетероциклів. Найчастіше їх отримують конденсацією метилкетонів з альдегідами в умовах основного каталізу у спиртовому середовищі.

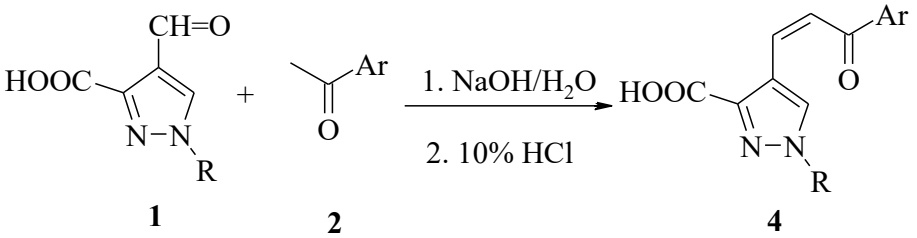
Ми дослідили конденсацію 1-феніл-4-формілпіразол-3-карбонової кислоти з ароматичними метилкетонами у водному середовищі за наявності потрійної кількості гідроксиду натрію. Було встановлено, що при перемішуванні та нагріванні реакційної суміші при 50°С протягом 3-х годин, незалежно від співвідношення кетон-альдегід основними продуктами реакції були 1,5-дикетони **3**.



R=CH_3, C_6H_5

Ar=C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2-тієніл, 4-піридил.

За умов УЗ-активації, яку здійснювали у побутовій ультразвуковій ванні потужністю 170 W, основними продуктами були ненасичені кетони **4**. Реакція завершувалася за 15-30 хв, при кімнатній температурі.



Склад та структура синтезованих сполук **3**, **4** підтверджені елементним аналізом, даними ІЧ- та ЯМР-спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

СИНТЕЗ НОВИХ АЗОМЕТИНІВ НА ОСНОВІ ФОРМІЛПОХІДНИХ КСАНТЕНІВ

Варениченко С.А.[1], Фарат О.К.[2], Марков В.І.[1]

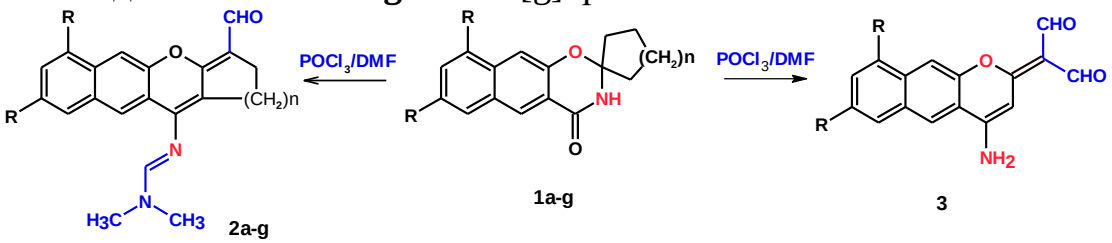
[1]ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

[2] Московський державний університет ім. М.В. Ломоносова

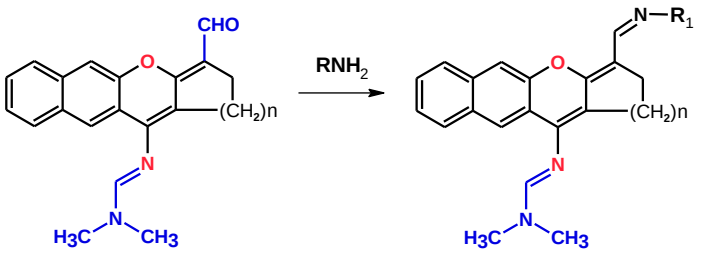
E-mail: svetlanavarenichenko@gmail.com

Основи Шиффа активно використовують в органічному синтезі як барвники, прискорювачі вулканізації, стабілізатори і промотори адгезії у виробництві пластмас. Деякі азометини володіють властивостями рідких кристалів і знаходять застосування як температурні датчики, індикатори, модулятори світла. Полідентантні ліганди з азометиновими фрагментами відіграють важливу роль у хімії координаційних сполук.

Раніше в результаті перегрупування похідних 1,3-нафтоксазин-4(3*H*)-онів **1a-g** під дією формілюючого агенту нами було отримано тетрациклічні формілпохідні ксантенів **2a-g** і бензо[g]хромен **3**.[1]

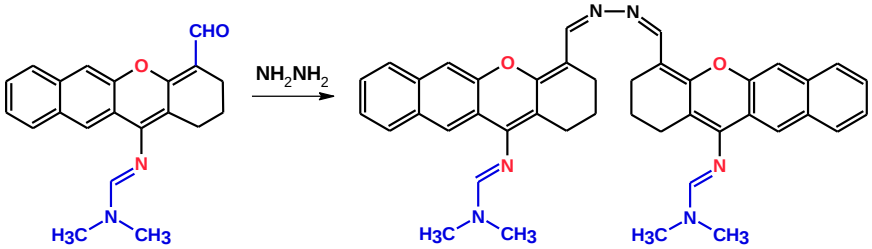


Альдегіди **2a-g** проявляють жовто-зелену флуоресценцію у розчинах, тому представляло інтерес отримати похідні з довшим ланцюгом спряження. З цією метою було синтезовано азометини **4a-g**, реакцією альдегідів **2a-g** з ароматичними амінами за наявності каталітичної кількості оцтової кислоти.



4: a – n = 2, R_1 = Ph; **b** – n = 2, R_1 = 2-CO_2H-C_6H_4; **c** – n = 2, R_1 = 3-OH-C_6H_4; **d** – n = 2, R_1 = 3-NO_2-C_6H_4; **e** – n = 2, R_1 = 2-CH_3-5-NO_2-C_6H_3; **f** – 2-амінопіримідин; **g** – n = 1, R_1 = 2-CO_2H-C_6H_4

Взаємодією альдегіду **2a** з гідразином отримано сполуку **5**.



1. Farat O. K.; Ananyev I. V.; Varenichenko S. A.; Tatarets A. L.; Markov V. I. *Tetrahedron*, 2019, 75 (19).

ЗМІНИ СПЕКТРУ БІЛКІВ У ТКАНИНАХ ЩУРІВ ЗА ДІЇ ТІОСУЛЬФОНАТІВ

Вікторія Гавриляк, Наталія Монька, Андрій Пилипець, Володимир Новіков, Віра Лубенець

Кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Св.Юра, 3/4, 79000 Львів, Україна
e-mail: vitahavryliak@gmail.com

Відомо, що органічні сульфурвмісні сполуки, виділені з часнику та цибулі, володіють широким спектром біологічної дії. Синтетичні тіосульфанілати є значно стабільніші, ніж природні сульфурвмісні сполуки, а їх біологічні ефекти пов'язані з участю у різних біохімічних процесах.

Мета нашої роботи полягала у вивченні впливу короткочасної експозиції S-естерів тіосульфокислот на протеїновий спектр крові, печінки та нирок щурів.

У дослідженнях використали аліл-4-амінобензентіосульфанілат, етил-4-амінобензентіосульфанілат і метил-4-амінобензентіосульфанілат, які синтезовані на кафедрі. Дослідження проведені на самцях-аналогах щурів лінії Вістар з масою тіла 190-210 г. Субстанції розчиняли у стерильній олії та вводили внутрішньоочеревинно одноразово на добу з розрахунку 300 мг/кг маси тіла. Тваринам контрольної групи вводили відповідну кількість стерильної олії. Досліджували вміст загального протеїну та його спектр у крові та тканинах печінки та нирок.

Як показали результати досліджень, введення естерів тіосульфокислот суттєво не впливало на загальний вміст протеїну в плазмі крові та тканині печінки тварин усіх дослідних груп, тоді як у нирках виявлено істотне зниження вмісту білку у групах тварин, яким вводили, відповідно, аліл- та метилтіосульфанілати порівняно з контролем.

З'ясовано, що за нетривалої дії S-естерів тіосульфокислот білковий спектр крові та печінки практично не змінювався, що дає можливість припустити, що застосовані нами сполуки не впливали на протеїнсинтезувальну функцію печінки. Характерно, що у тканинах печінки та нирок, на відміну від плазми крові, більша частина розчинних протеїнів знаходиться в зоні рухливості β- і γ-глобулінів, і меншою мірою — альбумінів та преальбумінів.

Виявлене зниження загального вмісту протеїну у тканині нирок відбувалося в основному за рахунок зменшення фракції α-глобулінів, і, очевидно, може вказувати на те, що висока доза аліл- та метилтіосульфанілатів навіть за короткочасної експозиції може мати нефротоксичний ефект.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ ГІДРОКСИКОРИЧНИХ КИСЛОТ В НАДЗЕМНІЙ МАСІ АРОМАТИЧНИХ РОСЛИН

Наталія Гнатюк[1], Олена Задорожна[1], Катерина Поліщук[2]

[1]Кафедра хімії, екології та методики їх навчання;
[2]Кафедра біології та методики її навчання,
Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини
Вул. Садова, 2, 20300 Умань, Черкаська обл., Україна
e-mail: nat-gnatiuk@ukr.net

Гідроксикоричні кислоти – це фенольні сполуки з одним ароматичним кільцем. До них належать *п*-оксикорична (*п*-кумарова), кофейна, ферулова і синапова кислоти, які наявні у рослинах як у вільному, так і зв'язаному стані. Характерною особливістю гідроксикоричних кислот (а також самої коричної кислоти) є *цис-транс*-ізомерія, завдяки чому ці кислоти проявляють рістстимулюючу дію [2]. Крім того похідні коричної кислоти мають протизапальну, легку жовчогінну, сечогінну та антимікробну дію, є попередниками при утворенні флавоноїдів [1].

Проведені нами дослідження показали, що сумарний вміст гідроксикоричних кислот у надземній масі збільшується протягом вегетації рослин, досягаючи максимуму у фазі цвітіння (рис.1).

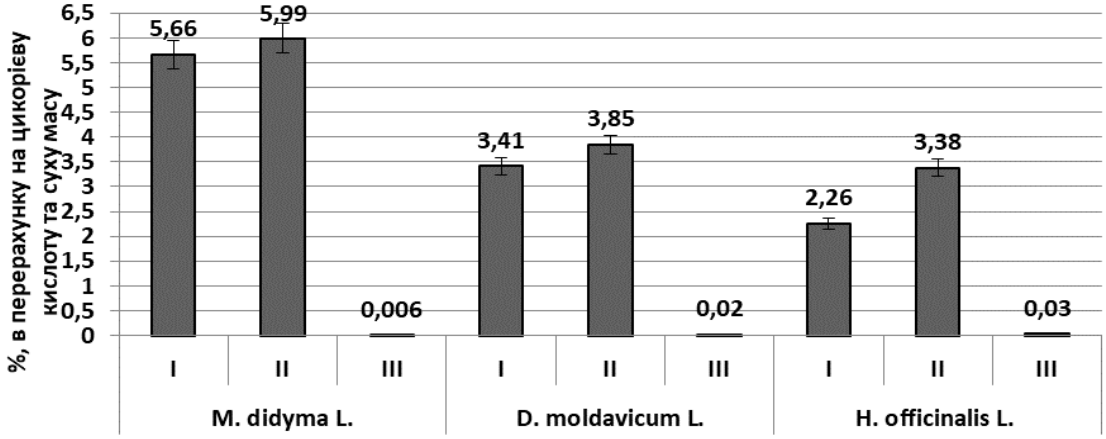


Рис. 1 *Динаміка накопичення гідроксикоричних кислот у надземній масі ароматичних рослин протягом вегетаційного періоду. Примітка: фази розвитку рослин:* ***I*** *- початок розвитку;* ***II*** *- бутонізації-цвітіння;* ***III*** *- післяжнивний період.*

*На початковій фазі розвитку рослин найбі*льшу кількість гідроксикоричних кислот виявлено у надземній масі монарди - 5,66 %, дещо менше – у змієголовника (3,41 %), а найменшу кількість зафіксовано у гісопа (2,26 %).

У наступній фазі бутонізації-цвітіння вміст цих речовин збільшується. За ступенем їх накопичення види розміщуються в такому ж порядку, як і у попередній фазі розвитку. У період дозрівання плодів їх кількість мінімальна.

Таким чином, за вмістом гідроксикоричних кислот домінуюча позицію належить рослинам монарди, мінімальна кількість була зафіксована у гісопа, а проміжне положення займає змієголовник.

1. Кобзар А. Я. Фармакогнозія в медицині : навч. посіб / Кобзар А. Я. – К. : Медицина, 2007. – 544 с.
2. Кретович В. Л. Биохимия растений : [учеб. для биол. спец. ун-тов] / Кретович В. Л. – [2-е изд. исп. и доп.]. – М. : Высшая школа, 1986. – 447 с.

4-БРОМОПІРАЗОЛО[1,5-*a*]ПІРАЗИНИ В РЕАКЦІЇ СУЗУКІ–МІЯУРА

[1,2]Євгеній Гринишин,[2] Ганна Мусійчук,[3] Михайло Вовк

[1]Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Григорія Сковороди, 2, 04655 Київ, Україна

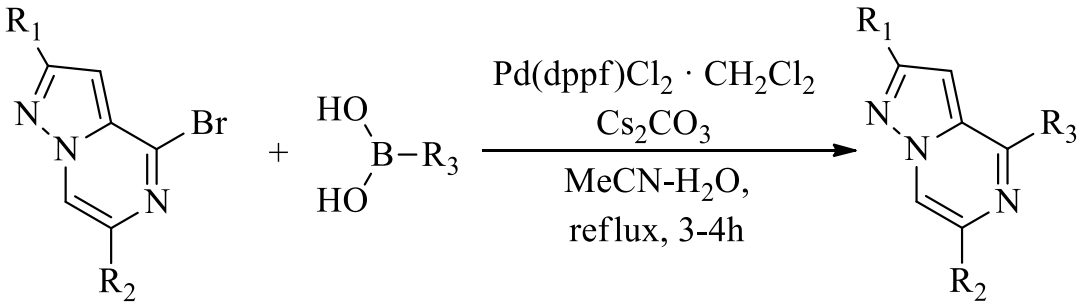
e-mail: hrynyshyn.yevhenii@gmail.com

[2]Національний технічний університет України "КПІ імені Ігоря Сікорського", пр-т Перемоги, 37, 03056 Київ,Україна

[3]Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02094 Київ, Україна

Відомо, що піразинілгалогеніди є ефективними субстратами в реакціях крос-сполучення за Хеком, Стілле або Сузукі. Нещодавно синтезовані нами 4-бромопіразоло[1,5-*a*]піразини виявилися перспективними реагентами для різноманітних типів хімічних трансформацій. В той же час, вони залишаються практично невивченими у каталізованих сполуками паладію процесах крос-сполучення.

Нами проведено скринінг каталізаторів і знайдені оптимальні умови для перебігу реакції Сузукі-Міяура 4-бромопіразоло[1,5-*a*]піразинів із арил- та гетарилбороновими кислотами, що дозволило здійснювати перетворення такого роду з високими виходами та хемоселективністю. Показано, що використання [1,1′-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлор-паладію(II) [$Pd(dppf)_2Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$] в системі ацетонітрил-вода, 9:1 за наявності карбонату цезію як основи дозволяє швидко та ефективно отримати 4-арил(гетарил)похідні піразоло[1,5-*a*]піразинів, які можуть бути використані як привабливі субстанції для біомедичних досліджень.



R_1 = H, Me, COOMe; R_2 = H, Me;

R_3 = C_6H_5, 4-MeC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$, піридин-4-іл, тіофен-3-іл, фуран-3-іл

ФАРМАКОФОРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОХІДНИХ 2-АРИЛ/ЦИКЛОГЕКСИЛ-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛУ З КАРДІОПРОТЕКТОРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Ірина Драпак
Кафедра загальної, біонеорганічної та фізколоїдної хімії
Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
вул. Пекарська, 69, м. Львів, Україна
e-mail: iradrapak@ukr.net

Пошук нових хімічних структур, здатних виявляти специфічну фармакологічну дію, є комплексною проблемою, що потребує використання сучасних *in silico* методів. Фармакофорне моделювання - це один з найбільш ефективних методів віртуального скринінгу гетерогенних бібліотек хімічних сполук.

Мета роботи. Фармакофорне моделювання похідних 2-арил/циклогексил-іміно-1,3-тіазолу з дослідженими кардіопротекторними властивостями.

Матеріали і методи. Об'єкти дослідження - похідні 2-арил/циклогексил-іміно-1,3-тіазолу. Фармакофорне моделювання проводилось за допомогою програми Molecular Operating Environment (MOE) версії 2007.09, використовували силове поле MMFF94x, оптимізація геометрії конформерів проводилась методом стохастичного пошуку.

Результати й обговорення. У результаті фармакофорного моделювання розроблено 8 моделей, які характеризуються різним складом та координатами фармакофорних центрів, а також точністю класифікації. У всіх моделях ключову роль відіграють наявні в активних молекулах акцептори водневого зв'язку та гідрофобні області. Створена фармакофорна модель містить дві пари фармакофорних центрів, які знаходяться на протилежних краях та однієї гідрофобної області розташованої біля центру фармакофора. Кожна з цих пар сформована з близько розташованих (відстані 2,85 та 3,79 Å відповідно) гідрофобного фармакофорного центру та проекції донора водневого зв'язку.

Висновки. Фармакофорне моделювання похідних 2-арил/циклогексил-іміно-1,3-тіазолу з дослідженими кардіопротекторними властивостями дало змогу виділити можливий фармакофор, що складається із трьох гідрофобних областей та двох проекцій акцепторів водневого зв'язку. Точність класифікації активних та неактивних сполук даною моделлю становить 0,73. На основі аналізу узгодженої з фармакофорною моделлю конформації сполуки з найбільшою кардіопротекторною активністю висунуто гіпотезу про участь ацетильної групи, іміно-групи та можливо дистального атома Нітрогену піперазинового фрагменту у взаємодії з амінокислотами-донорами Гідрогену біомішені. Одержана фармакофорна модель буде в подальшому використовуватись для цілеспрямованого пошуку нових кардіопротекторів.

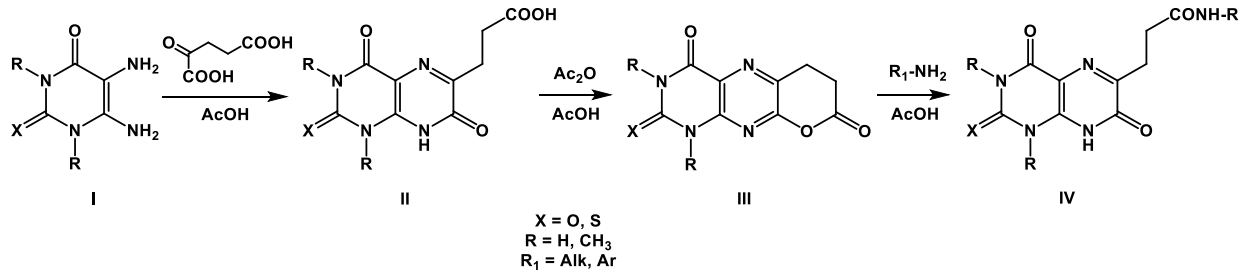
СТРАТЕГІЇ ПОШУКУ ДО СИНТЕЗУ АНТИФОЛАТІВ З ХІМІОТЕРАПЕВТИЧНОЮ ДІЄЮ

Казунін М.С.

Кафедра органічної і біоорганічної хімії,
Запорізький державний медичний університет,
пр. Маяковського, 26, 69035 м. Запоріжжя
e-mail: aethoxy@gmail.com

Сучасна стратегія спрямованого синтезу потенційних лікарських засобів передбачає вибір базового структурного блоку для пошуку високоактивних молекул. У цьому плані, на нашу думку, привертають увагу структурні аналоги фолієвої кислоти - антифолати, які знайшли застосування в медичній практиці як антибактеріальні, протималярійні та протипухлинні препарати. Відомо, що фолієва кислота є субстратом і коферментом клітинного метаболізму і бере участь у багатьох біохімічних процесах, перш за все в синтезі азотистих пуринових основ нуклеїнових кислот.

Новітні підходи до спрямованого пошуку та синтезу «класичних» антифолатів засновані на структурній модифікації фолієвої кислоти та її гідрованих аналогів. Так, реакцією 4+2 циклоконденсації 1,3-дизаміщених 5,6-діаміноурацилів (I) та 2-оксопентандиової кислоти синтезовані карбонові кислоти (II), внутримолекулярна циклізація яких приводить до утворення трициклічних лактонів (III). Реакцією останніх з N-нуклеофілами отримано ряд амідів (IV) - структурних аналогів антифолатів.



Будову синтезованих сполук підтверджено за допомогою даних ІЧ-, ^{1}H ЯМР- та ^{13}C спектроскопії, хроматомас- і мас-спектрометрії.

Встановлено, що синтезовані сполуки проявляють цитотоксичний ефект по відношенню до клітин гепатоцелюлярної карциноми людини (HepG2) і можуть бути цікаві в плані подальшого вивчення їх протипухлинної активності по відношенню до інших клітинних ліній.

ТЕРМОЧУТЛИВИЙ ГІДРОГЕЛЕВИЙ НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІДУ ТА МАГНІТНОГО ЛАПОНІТУ

Юрій Самченко, Людмила Керносенко, Наталя Пасмурцева, Тетяна Полторацька, Сергій Крикля

Інститут біоколоїдної хімії імені Ф.Д. Овчаренка НАН України, бульвар. ак. Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна

e-mail: kernosenko@ukr.net

Гідрогелям на основі термочутливого N-ізопропілакріламіду (НІПАА), які отримують переважно шляхом ковалентного зшивання з використанням, наприклад, N,N-метиленбісакриламіду, притаманні як простота синтезу, так і деякі істотні недоліки (невисока механічна міцність та еластичність, повільна швидкість відгуку на зміни в оточуючому середовищі), яких можна уникнути за допомогою методу синтезу, що полягає у фізичному зшиванні кополімеру з використанням наночастинок лапоніту. Надання гідрогелевим композитам магнітних властивостей суттєво розширює коло їх застосування. Так, шляхом накладання перемінного магнітного поля можна досягти безконтактного нагрівання магніточутливого нанокомпозиту і, як наслідок, переходу гідрогелю до сколапсованого стану зі спонтанним вивільненням, насамперед інкорпорованих лікарських препаратів.

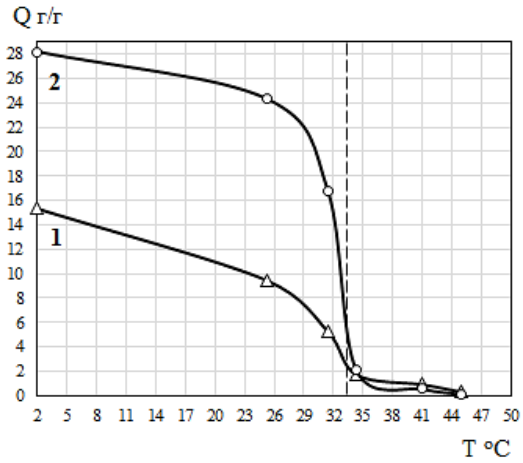


Рис. 1. Температурна залежність рівноважного ступеня набухання ковалентно- (1) та фізично- (2) зшитого нанокомпозиту

Синтез гідрогелів на основі НІПАА здійснювали шляхом радикальної полімеризації у водному розчині, за температури близько 0 °С, в атмосфері азоту. При отриманні фізично зшитих гідрогелевих нанокомпозитів використовували синтезований нами раніше [1] магнітний лапоніт. Розроблені нанокомпозити охарактеризовано за допомогою електронного мікроскопування, рентгенофазового аналізу, методів ІЧ-спектроскопії, динамічного світлорозсіювання тощо.

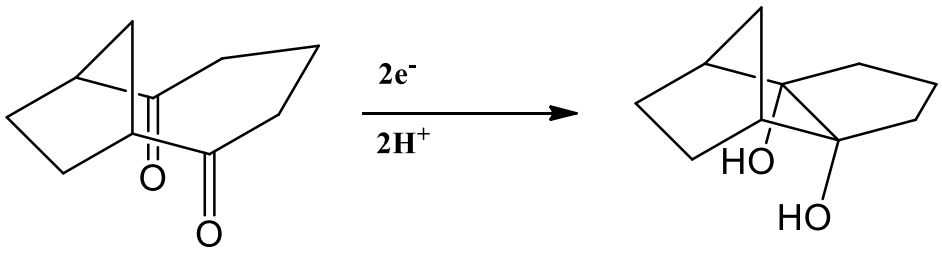
Досліджено фізико-хімічні властивості розроблених термочутливих гідрогелів. Показано, що нанокомпозити (як хімічно, так і фізично зшиті) відрізняються чітким фазовим переходом між набухлим і сколапсованим станом за температури 32–34 °С, що характерно для гідрогелів на основі НІПАА (рис. 1). Однак фізично-зшитий термочутливий нанокомпозит з магнітним лапонітом (крива 2) у набухлому стані має більший (у 3 рази) рівноважний ступінь набухання, ніж ковалентно-зшитий (крива 1), та, відповідно, значно вищу інтенсивність фазового переходу.

1. Самченко Ю. Керносенко Л., Гончарук та ін. pH- та термочутливі гідрогелеві нанокомпозити з магнітним лапонітом // Журнал Хроматографічного товариства. – 2018. – Т.18 – С.50-64.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ЦИКЛІЗАЦІЯ БІЦИКЛО[5.2.1]ДЕКА-2,6-ДІОНУ

Клімко Ю.Є., Лейбзон В.І., Некрасов С.А.
Національний технічний університет України ім. Сікорського,
03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37
yeklimko@ukr.net

Методами полярографії, кулонометрії та електролізу при контрольованому потенціалі досліджено електрохімічне відновлення біцикло[5.2.1]дека-2,6-діону (1) на ртутному електроді у ДМФА та 80% водному діоксані. Показано, що у (1) є сильний взаємний вплив карбонільних груп, обумовлений взаємодією їх локалізованих орбіталей. Це свідчить про можливість циклізації при електровідновленні (1) з утворенням трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-2,6-діолу (2) по схемі:



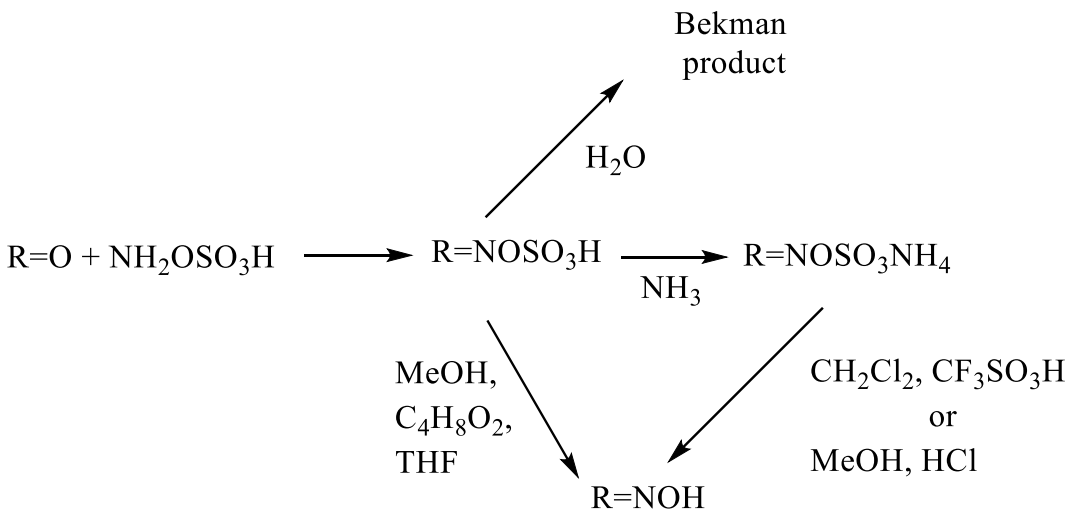
Кулонометричне дослідження показало, що процес електровідновлення є двохелектронним.

Проведено препаративне електрохімічне відновлення (1) на ртутному катоді при потенціалі -2,2 В (відносно нас.к.е.) у водному діоксані, що містив 0,1 М броміду тетраетиламонію. Виділена сполука (2) була ідентифікована за ЯМР ^{1}H, ^{13}C та мас-спектрами. Вихід склав 61%. За даними полярографії, ГРХ та ТШХ процес проходить селективно, але виділення сполуки (2) утруднене підвищеною розчинністю її у воді.

СИНТЕЗ КАРКАСНИХ КЕТОКСИМІВ З КЕТОНІВ ТА ГІДРОКСИЛАМІН-*о*-СУЛЬФОКИСЛОТИ

Клімко Ю.Є., Новоселов Є.Ф.
Національний технічний університет України ім. Сікорського
03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, *yeklimko@ukr.net*

Взаємодія таких каркасних кетонів, як адамантанон, діамантанон, протоадамантанон, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-9-он, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3(4)-ен-9-они з гідроксиламін-о-сульфокислотою у водному середовищі призводить до утворення оксим-о-сульфонатів та далі – продуктів реакції Бекмана. Показано, що застосування у якості розчинників безводного метанолу, діоксану, тетрагідрофурану радикально змінює напрямок реакції розпаду оксим-о-сульфонатів. При цьому з кількісним виходом утворюються оксими відповідних кетонів. Процес не потребує нагрівання та настільки препаративно зручний, що його можна рекомендувати для м'якого перетворення кетонів в оксими.



Утворення і в цьому випадку як проміжних продуктів оксим-*о*-сульфонатів підтверджується перетворенням у оксими їх амонієвих солей у метанолі або хлористому метилені під дією HCl або CF_3SO_3H.

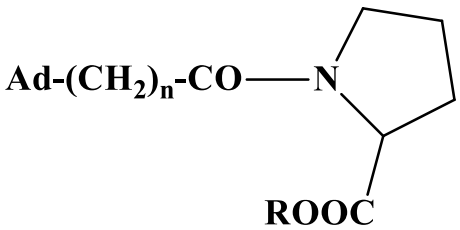
SYNTHESIS OF ADAMANTYLCONTAINING DERIVATIVES OF NATURAL α-AMINOACIDS

Klimko Y.E., Semenova I.G.
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
03056, Kiyv, pr. Peremohy, 37, yeklimko@ukr.net

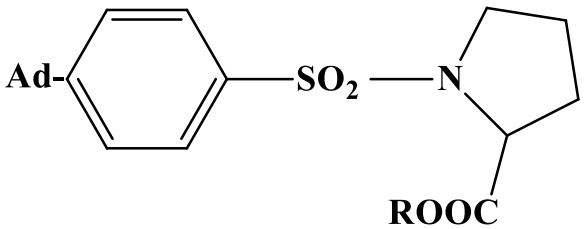
Enantiomeric derivatives of N-substituted α-aminoacids are used for obtaining the chiral phases employed in GLC [1].

We have obtained new N-adamantyl-containing esters of L- and D-alanine, L- and D-valine and L-proline, which are hydrolised in alkaline medium to correspondive N-acyl-α-aminoacids.

R_1 = CH_3-, $(CH_3)_2CH$-;
R_2 =H-, CH_3-, C_2H_5-;
n = 0, 1



R = H-, CH_3-, C_2H_5-;
n = 0, 1



R = H-, CH_3-;
Ad = adamantyl-1

The obtained substances could be interesting as matters for biological study [2].

1. S.G.Allenmark, Chromatographic Enantioseparation: Method and Applications. 1988. 268 p.

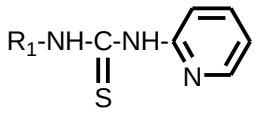
2. Krasutsky P.A., Novikova M.I., Semenova I.G., Yurchenko A.G., Leont'eva N.A., Veselovskaya T.V. Pharm. Chem. J. 1985. Vol.19, No 7, P. 474–478.

СИНТЕЗ ТА АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРИДИНОВМІСНИХ ТІОСЕЧОВИН ТА ЇХ БЕНЗИЛЬОВАНИХ ПОХІДНИХ

Клімко Ю.Є., Писаненко Д.А.

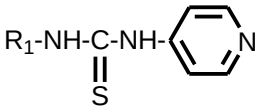
Національний технічний університет України « Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського», yeklimko@ ukr.net

Для захисту об'єктів мікроелектроніки та електроустаткування використовують інгібітори корозії у вигляді органічних сполук з внутрішньомолекулярним синергізмом, які містять функціональні групи з різними за величиною та знаком заряди і відрізняються від наявних адсорбційних центрів [1]. Враховуючи ці дані, ми провели дослідження зміни антикорозійних властивостей при переході від заміщених тіосечовин **1-4** до їх бензильованих похідних **5-8**, що містять фрагмент четвертинної солі піридину, характерний, як адсорбційний центр для інгібіторів корозії:



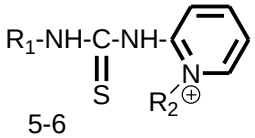
1-2

1 R_1= 1-naphtyl
2 R_1= 2-naphtyl



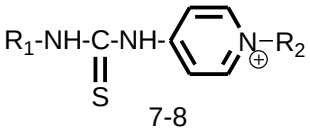
3-4

3 R_1=1-naphtyl
4 R_1=2-naphtyl



5-6

5-8 R_2=$PhCH_2$



7-8

Тіосечовини **1-4** були синтезовані, виходячи з 1- і 2-нафтилізотіоціанатів та α- і γ-амінопіридинів з виходами 74-81%, бензильовані похідні тіосечовин **5-8** отримані взаємодією тіосечовин з бензилхлоридом при кип'ятінні у толуолі з додаванням 10-20% $CHCl_3$ (виходи 61-68%). Будова всіх синтезованих речовин була доведена за допомогою спектрів ЯМР^{1}Н.

Антикорозійні властивості тіосечовин та їх бензильованих похідних визначали у 20% соляній кислоті при 80°С, використовуючи зразки сталі 08 кп. Коефіцієнт гальмування (γ) вираховували на основі масометричних вимірювань (таблиця).

Сполука	1	2	3	4	5	6	7	8
γ	10,2	59,1	52,6	4,5	393,6	496,2	596,6	629,1

[1] Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №3. – С.227–241.

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ НА СЛУЖБІ ЗАХИСТУ ВІЙСЬКОВИХ

Анастасія Коновальчук
Інститут регіональних перспектив та розвитку місцевого самоврядування, вул. Садова, 23, кв.13, 7902 Львів, Україна,
e-mail: *konovalchuk.anastasia@yahoo.com*

Безпека і мобільність наших військових в умовах агресії проти України на сході набуває особливого значення. Свій вклад в їх збільшення може зробити біоорганічна хімія.

Тема, яку ми досліджуємо – створення з павутини надміцного, легкого і гнучкого матеріалу, що може використовуватися для захисту військових, – на даний час більше розробляється закордонними вченими. Павутина давно цінується як волокно, яке може бути використане в різноманітних областях – від виготовлення бронежилетів до хірургічних швів і «лісів» для відновлення хрящової тканини. Проте використання павуків для масового виробництва павутини обмежується природними факторами — потрібний вид павуків виділяє дуже мало таких волокон та поїдає собі подібних.

Одним з головних напрямків отримання волокна з потрібними якостями є введення в хромосоми ембріонів гусениць-шовкопрядів мобільних ДНК-послідовностей, так званих транспозонів piggyBac. Велика заслуга в цій розробці належить команді американського вченого Малкольма Фрейзера (Malcolm J. Fraser). Створивши колонію трансгенних гусениць, вчені змогли отримати нитки, що досягають 80% міцності павутини, і які можна порівняти за міцністю з кевларом. Втім, павутина деяких видів павуків може бути набагато міцнішою, перевершуючи кевлар в 10 разів. Але кевлар має еластичність лише 3%, а нові нитки – від 30 до 40%.

Наступним напрямком з розробки потрібних волокон є дослідження американського професора Ренді Льюіса (Randy Lewis), який зосередився на схрещенні ізольованого гену павуків з козячим геном, відповідальним за вироблення молока. Такі кози дають молоко, з якого можна відфільтрувати волокна такі ж, як у павуків Nephila. В одному літрі молока такої кози до 16 км шовкової нитки. Вчений і його команда майже готові до промислового виробництва «павукового шовку».

Новий продукт має великі перспективи як у сфері безпеки, де він може володіти кращими властивостями за подібні у кевлара та сталі, так і у сфері прикладної медицини – штучні шкіра, зв’язки, сухожилля, хірургічні нитки, медичні клеї, протези і багато іншого.

Література:

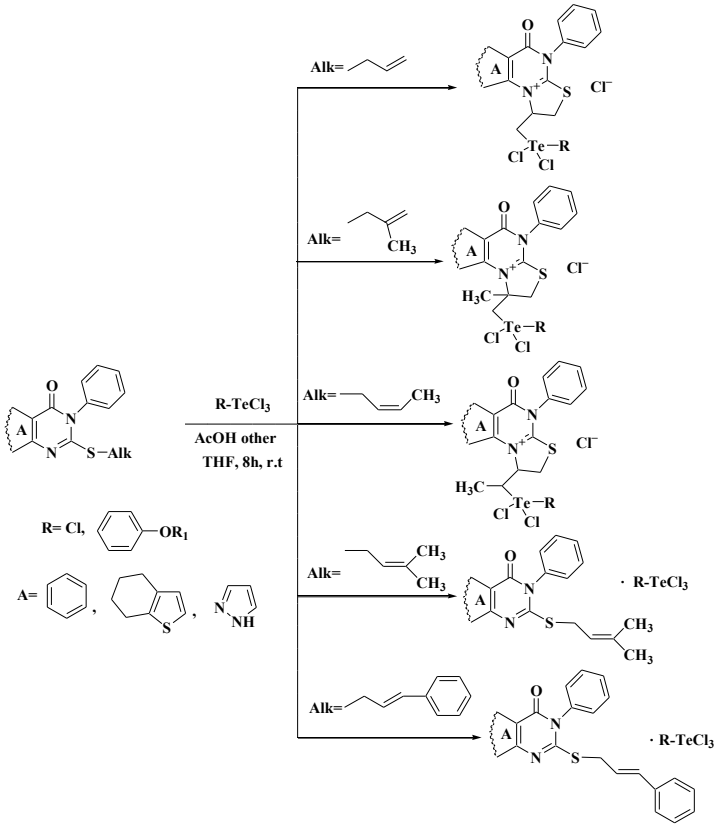
Kevin Opsahl. USU professor's 'spider silk' research spurs potential new product to market // Herald Journal News, April 12, 2018

ТЕЛУРОЦИКЛІЗАЦІЯ S-АЛКЕНІЛЬНИХ ТІОКСОПІРИМІДИНОНІВ

Микола Кут, Михайло Онисько, Василь Лендєл
Кафедра органічної хімії, ДВНЗ ‹‹Ужгородський національний університет››,
вул. Фединця 53/1, 88000, Ужгород, Україна,
e-mail: kutmykola@ukr.net

Анелювання гетероциклічних ядер до конденсованого піримідинового циклу електрофільною внутрішньомолекулярною циклізацією (ЕВЦ) розкриває нові перспективи та можливості утворення нових функціональних похідних піримідину.

Метою роботи є дослідження регіохімії процесу ЕВЦ *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридами та телуртетрахлоридом S-алкенільних конденсованих похідних піримідину. Взаємодія телуровмісних електрофілів з S-аліл(металіл, кротил) похідними піримідину в середовищі льодяної оцтової кислоти або ТГФ при кімнатній температурі протягом 8-годин приводить до утворення ангулярних трициклічних систем солеподібної будови з екзоциклічним телуровим фрагментом. У випадку телурогалогенування метилкротильного та цинамільного тіоетеру піримідину в аналогічних умовах утворюються молекулярні адукти у співвідношенні субстрат-електрофіл: 1:1.



Склад та будову отриманих телуровмісних продуктів доведено елементним аналізом, спектрами ЯМР та ІЧ.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ S- ЕСТЕРІВ АРОМАТИЧНИХ ТІОСУЛЬФОКИСЛОТ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ КИСЛОТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Софія Василюк, Наталія Монька, Анна Наконечна, Галина Хоміцька, Галина Шиян, Діана Баранович, Володимир Новіков, Віра Лубенець

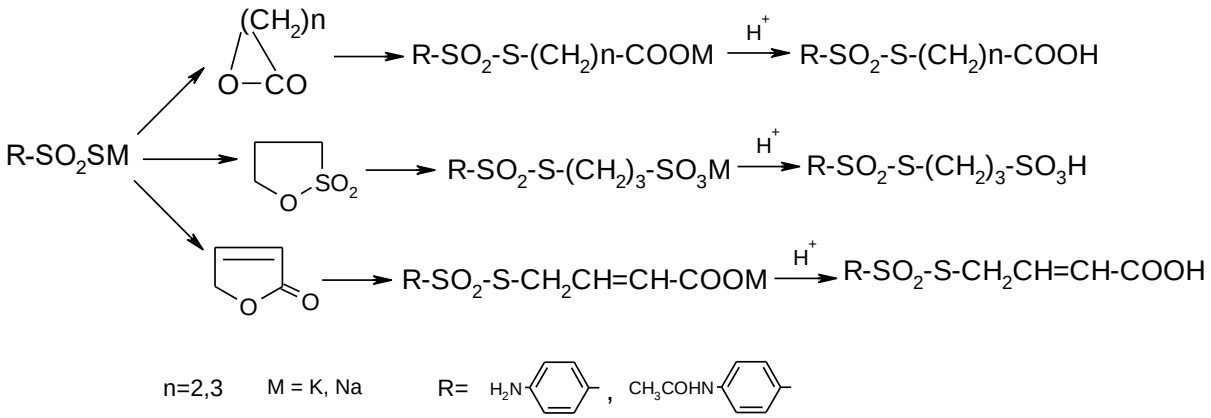
Національний університет «Львівська політехніка»

79046, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12.

E-mail vlubenets@gmail.com

Синтез і дослідження біологічної активності сполук з тіосульфонатним фрагментом є одним із важливих завдань хімії і біохімії сульфуровмісних органічних сполук, оскільки тіосульфоестери є структурними аналогами природних фітонцидів і вирізняються широким спектром та високим індексом біологічної дії. Вони запропоновані до використання як ефективні засоби захисту рослин, рістрегулятори, біоцидні добавки, консерванти фруктів та овочів, інсектициди, радіопротектори, лікарські субстанції, а також ефективні сульфенілюючі та сульфонілюючі агенти.

Проведено синтез, прогнозований скринінг біологічної активності та вивчення параметрів лікоподібності S-естерів ароматичних тіосульфокислот з алкіл- та алкен- функціональними кислотними фрагментами. Досліджено реакцію алкілування солей лужних металів ароматичних тіосульфокислот циклічними естерами карбонових кислот, зокрема, β-пропіолактоном, γ-бутиролактоном, кротонолактоном та пропансультоном.



Розроблено препаративні методики алкілування натрієвих та калієвих солей 4-ацетиламіно- та 4-амінобензентіосульфокислот різними лактонами. Індивідуальність сполук підтверджена даними ТШХ, будова – даними ІЧ та ^{1}Н ЯМР спектроскопій та даними елементного аналізу.

Проведений розрахунок критеріїв лікоподібності та прогнозований скринінг біологічної активності з використанням програми *PASS* для синтезованих сполук свідчить про доцільність експериментальних досліджень на протиракову, антигельмінтну, протипухлинну, антитромботичну та антивірусну дії.

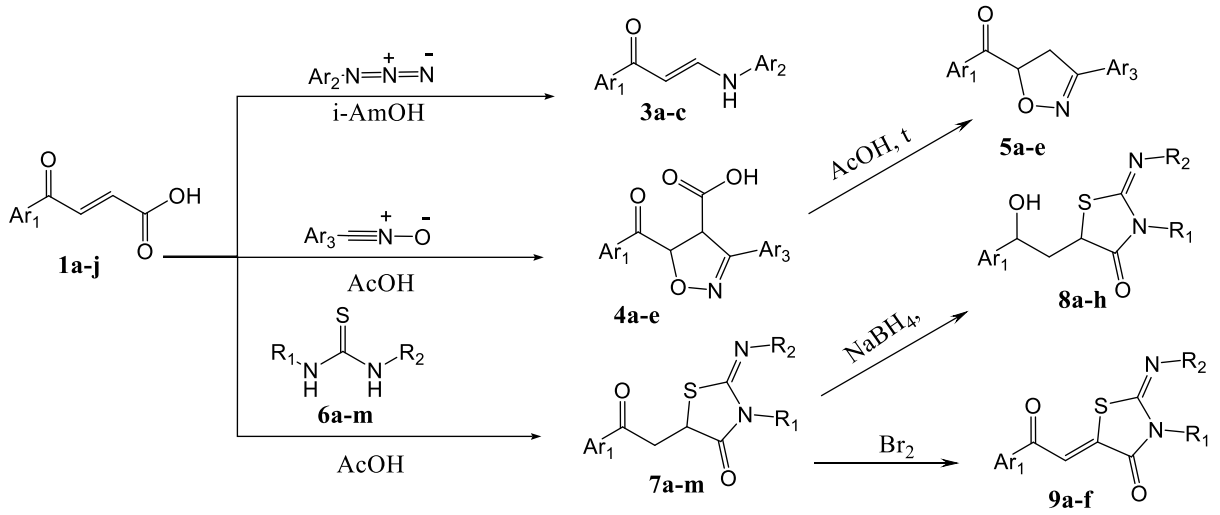
3-АРОЇЛАКРИЛОВІ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ П'ЯТИЧЛЕННИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ

Микола Назаренко, Надія Колос

Кафедра органічної хімії,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: nikolajnazarenko1988@gmail.com

3-Ароїлакрилові кислоти, завдячуючи своїй високій реакційній здатності та поліфункціональності, виступають перспективними прекурсорами в формуванні різноманітних гетероциклічних систем.

Нами були вивчені реакції 1,3-диполярного циклоприєднання 3-ароїлакрилових кислот з арилнітрилоксидами та арилазидами, а також циклоконденсація 3-ароїлакрилових кислот з тіосечовинами; отримані гетероциклічні системи піддавалися подальшій функціоналізації.



1-9: Ar_1: a C_6H_5; b 4-Me-C_6H_4; c 3,4-$(Me)_2$-C_6H_3; d 2,4-$(Me)_2$-C_6H_3; e 4-EtO-C_6H_4; f 2,5-$(Me)_2$-C_6H_3; g 4-CH_3S-C_6H_4; h 4-C_2H_5-C_6H_4; i 4-CH_3O-C_6H_4; j 4-C_6H_5-C_6H_4;
Ar_2: 4-CH_3O-CO-C_6H_4; Ar_3: 4-NO_2-C_6H_4;
a-m R_1: H; R_2: a H; b CH_3; c $(CH_3)_2CH$; d C_6H_5; e 2-Cl-C_6H_4; f 4-Br-C_6H_4; g 4-NO_2-C_6H_4; h 4-CH_3CO-C_6H_4; i 4-COOH-C_6H_4; j C_6H_4-CO;
k R_1=R_2=CH_3; l R_1=R_2=C_6H_5; m R_1: n-C_5H_{11}, R_2: C_6H_5.

Будова отриманих сполук доведена даними ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, мас-спектрометрії, хроматомас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу монокристалів. За даними рентгеноструктурного дослідження докладно вивчена імін-амінна таутомерія сполук **7** та **8**.

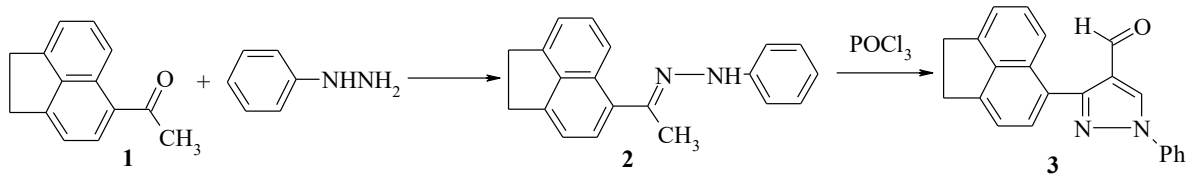
СИНТЕЗ 4-(3-ПІРАЗОЛІЛНАФТАЛЫМІДІВ)

Панасенко Н. В., Братенко М. К.
Вищий державний навчальний заклад України
«Буковинський державний медичний університет»,
Театральна пл., 2, Чернівці
panasenko.n@bsmu.edu.ua

Відомо, що органічні люмінофори, які містять фрагменти нафталевого ангідриду, нафтальіміду, знайшли застосування для фарбування полістиролу, поліамідів, у капілярній та магнітнопорошковій люмінесцентній дефектоскопії.

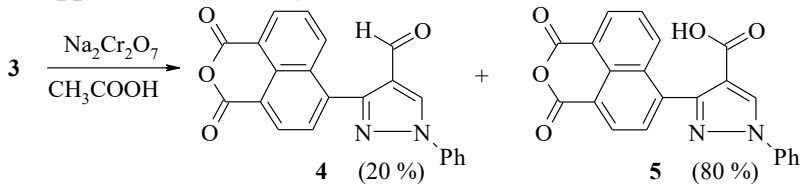
З метою пошуку нових люмінесцентних матеріалів та дослідження їх спектрально-люмінесцентних властивостей ми розробили умови отримання люмінофорів з включеними фрагментами ядер нафталевого ангідриду та піразолу.

Виходячи із 4-ацетилаценафтену, за методом Кіра, був синтезований 1-феніл-3-(4-аценафталін)-4-піразолкарбальдегід **3.**

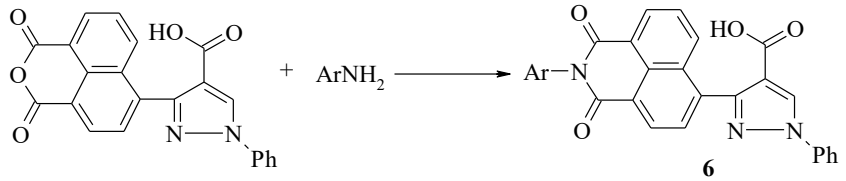


Ar = C_6H_5, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, $C_8H_7O_2$ бензодіоксан

При окисненні альдегіду **3** надлишком натрію біхромату у середовищі оцтової кислоти було встановлено, що одночасно з окисненням аценафтинового фрагменту відбувається окиснення альдегідної групи.



Конденсацією кислоти **5** в оцтовій кислоті ароматичними амінами отримані відповідні нафтальіміди **6**:



Ar = C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$

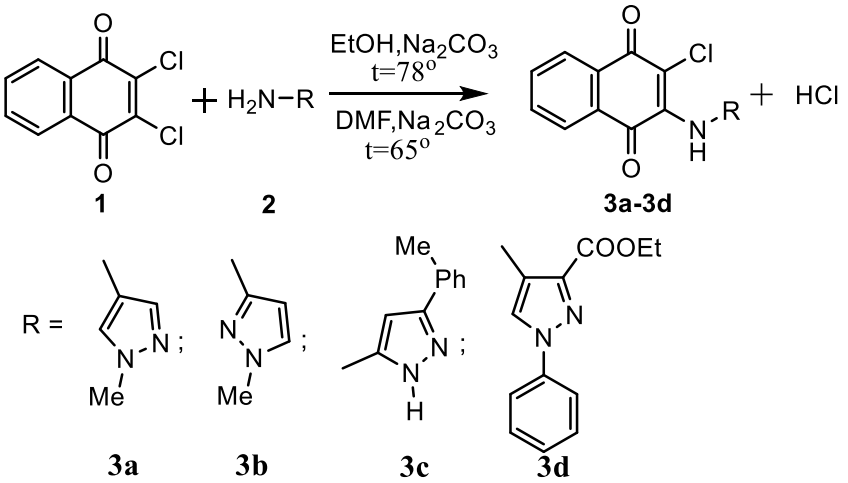
Склад та структура синтезованих сполук підтверджені методами хроматомас-спектрометрії, ІЧ- та ЯМР ^{1}Н спектроскопії.

СИНТЕЗ НОВИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ N-ПОХІДНИХ НАФТОХІНОНУ

[1]Наталія Поліш, [1]Наталія Марінцова, [1]Леся Журахівська, [1]Володимир Новіков, [2]Сергій Богза

Кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології
[1]Національний університет "Львівська політехніка",вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013,Україна, e-mail:polishn@ukr.net
[2]Інститут органічної хімії НАН України, вулиця Мурманська, 5, м. Київ, 02000, Україна

На сьогоднішній день N-вмісні гетероциклічні похідні 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону все більше привертають увагу науковців завдяки широкому спектру їх біологічної активності. Також цікавим є вивчення взаємозв'язку між їх будовою, реакційною здатністю та біологічною дією. Враховуючи ці факти, нами були синтезовані нові гетероциклічні N- похідні нафтохінону: 2-хлоро-3-((1-метил-1H-піразол-4-іл)аміно)нафтален-1,4-діон **(3a)**, 2-хлоро-3-((1-метил-1*H*-піразол-3-іл)аміно)нафтален-1,4-діон **(3b)**, 2-хлоро-3-((3-(р-толіл)-1*H*-піразол-5-іл)аміно)нафтален-1,4-діон **(3c)** та етил-4-((3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафтален-2-іл)аміно)-1-феніл-1*H*-піразол-3-карбоксилат **(3d)**:



Для одержаних сполук виконали комп'ютерний біологічний скринінг активності з використанням програми PASS. Отримані результати прогнозу показали доцільність продовження роботи у цьому напрямі.

Будова синтезованих нами похідних підтверджена результатами ІЧ-, ^{1}H ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю речовин здійснювали за допомогою тонкошарової хроматографії.

ГІДРОСУЛЬФАТИ 9,10-ДІОКСОАНТРАЦЕНІЛ-1(2)-ДІАЗОНІЮ В РЕАКЦІЇ АРИЛЮВАННЯ ПІРИДИНУ

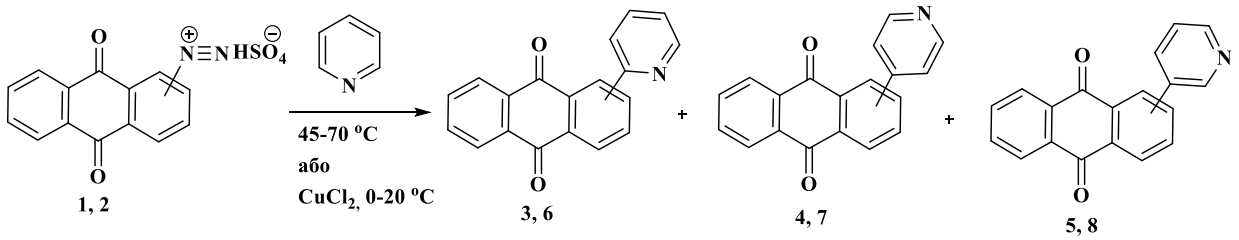
[1]Марина Стасевич, [1]Віктор Зварич, [1]Назарій Копак, [1]Володимир Новіков, [2]Ігор Чернобаєв, [2]Михайло Вовк

[1]Кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна, e-mail: maryna.v.stasevych@gmail.com

[2] Відділ механізмів органічних реакцій, Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02094, Україна

С-Н арилювання ароматичних і гетероароматичних сполук є ефективною методологією дизайну структур, перспективних для органічного синтезу і біомедичних досліджень. Ароматичні діазосполуки належать до важливих джерел вільнорадикальних частинок, серед яких доцільно виділити діазонієві солі основі 1(2)-аміно-9,10-антрахінонів, які можуть служити зручними реагентами для введення відповідних фрагментів в ароматичні та гетероароматичні ядра. Реакція С-арилювання електронозбідненого піридина солями 9,10-антрахінонілдіазонія в літературі не відома.

Нами було проведено взаємодії гідросульфатів 9,10-діоксоантраценіл-1 (2)-діазонію **1, 2** з піридином як в умовах модифікованої реакції Гомберга-Бахмана при 45-70 °С, так і за наявності каталітичних кількостей $CuCl_2$ при 0-20 °С [1]. Встановлено, що в обох випадках, незалежно від місця розташування діазонієвої функції, реакція арилювання піридину, згідно з даними хроматомасс-спектрометрії, протікає з утворенням суміші ізомерних 2-піриділ-, 4-піриділ- і 3-піриділантрахінонів **3-5** і **6-8** у співвідношенні 4: 2: 1.



1, 3, 4, 5 9,10-діоксоантрацен-1-іл-; **2, 6, 7, 8** 9,10-діоксоантрацен-2-іл-

Методом препаративної рідинної хроматографії з реакційної суміші були виділені домінантні ізомери **3,6** з препаративними виходами 39-41% і 39-43% відповідно, а також суміші ізомерів **4,5** (14-17%) і **7,8** (22-26%). Будова отриманих сполук визначена порівнянням даних спектрів ЯМР ^{1}H і ^{13}C зі спектральними характеристиками відомих 2-, 3- і 4-арілзаміщених піридинів.

1. M. V. Stasevych, V. I. Zvarych, et al., Rus. J. Gen. Chem., 2018, 88(4), 836.

QSAR-АНАЛІЗ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНІСТІ АМІНІВ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ АНТРОНУ В АПРОТОННОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Ганна Сердюк, Ілля Капітанов, Олександр Шумейко, Максим Касянчук, Йосип Опейда

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ; вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна.
Інститут органічної хімії НАНУ; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна.
E-mail: ganna.serdyuk@gmail.com

Вивчення процесу окиснення антрону *in vitro* за наявності органічних основ (амінів) є зручною моделлю для вивчення особливостей синтезу антрациклінових антибіотиків та встановлення ролі процесів оксидації у цих процесах, що, як очікується, допоможе зрозуміти їх особливості та механізм.

Ми детально вивчили та проаналізували каталітичну активність серії амінів різної будови (аліфатичних амінів з різними замісниками, амінокислот, ароматичних амінів та сполук, що мають кілька основних центрів) при нерадикальному окисленні антрону молекулярним киснем з використанням QSAR-підходів. Каталітична активність амінів зменшується в ряду $RO(CH_2)_nNH_2$ > RNH_2 > морфолінові похідні > $RR'N(CH_2)_nNH_2$ > гуанідин > RR′NH > RR′R″N > 1,4-діазабіцикло[2.2.2] октан> амінокислоти > $(R)PhNH_2$.

Встановлений ряд каталітичної активності був проаналізований з урахуванням основних параметрів електронної структури досліджуваних амінів. Найкращі кореляції спостерігали між $\log W_0$ та спорідненістю до протону (PA) для первинних аліфатичних амінів ($r = 0.98$) і E_{LUMO} непротонованих амінів ($r = 0.95$) в ДМСО ($\varepsilon = 48.9$). Коефіцієнти кореляції, розраховані для газової фази, були відповідно 0.56 і 0.81.

Для того, щоб врахувати не тільки спорідненість до протону, але й інші можливі фактори, ми запропонували наступне багатопараметрове рівняння:

$$\log W_0 = -7.8 + 0.03\ PA - 1.2\ \delta_{arom} - 0.9\ \delta_{acid},$$

де δ_{arom} і δ_{acid} є коефіцієнтами для ароматичних амінів і амінокислот відповідно, які забезпечують урахування зміни мікрооточення реакційного центру у відповідних рядах сполук. Запропоноване рівняння добре описує усі експериментальні дані ($R^2 = 0.96$, $p < 0.001$).

Таким чином, аналіз каталітичної активності амінів в реакції окиснення антрону молекулярним киснем дозволив знайти кореляцію між логарифмом швидкості реакції і спорідненістю до протону молекули каталізатора.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ КОНДЕНСАЦІЇ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛЕВИХ АНГІДРИДІВ З 1,2-ДІАМІНАМИ

Надія Федько, **Ірина Мокруха, Віталіна Станкевич, Оксана Бородуліна, Віра Ведута**

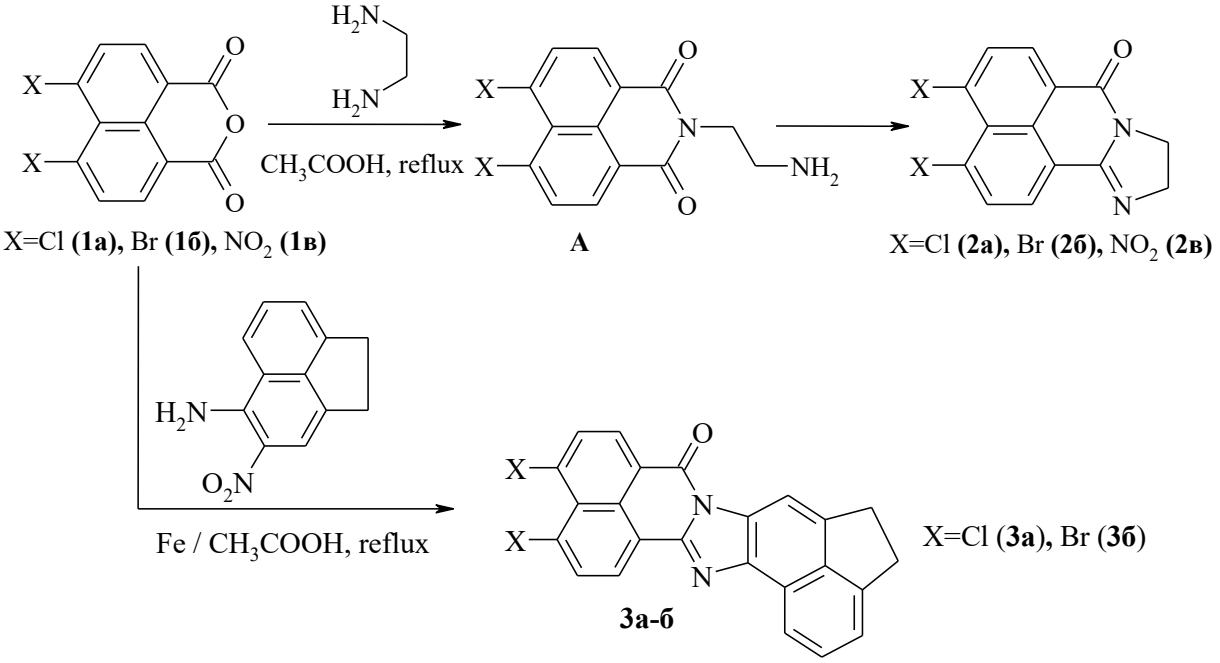
Кафедра органічної хімії, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна,

e-mail: nffedko@gmail.com

1,8-Нафтоїлен-1′,2′-бензімідазоли – продукти конденсації нафталевих ангідридів з *орто*-фенілендіаміном, є флуорофорами, колір свічення яких залежить від природи та положення замісників в нафталеновому та бензеновому фрагментах. Метою даного дослідження є синтез неописаних в літературі продуктів взаємодії 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з етилендіаміном та аценафтен-4,5-діаміном.

Конденсацією 4,5-дигалогено- та 4,5-динітронафталевих ангідридів **1а-в** з етилендіаміном в безводній оцтовій кислоті були отримані 4,5-дигалогено- та 4,5-динітрозаміщені 1,8-нафтоїлен-1′,2′-дигідроімідазоли **2а-в**. Реакція перебігає через стадію утворення проміжного 2-аміноетилнафталіміду **А**.

Дизаміщені 1,8-нафтоїлен-аценафто[4,5-d]імідазоли **3а-б** були синтезовані одночасним відновленням нітрогрупи в 4-нітроаценафтен-5-аміні та конденсацією отриманого аценафтен-4,5-діаміну з 4,5-дихлоро- та 4,5-дибромонафталевими ангідридами **1а-б**, використовуючи як відновлювальну систему металічне залізо в безводній оцтовій кислоті:



Отримані сполуки люмінесціюють в жовто-зеленій (**2а-б**) чи червоній (**3а-б**) області спектру, динітрозаміщена речовина **2в** не люмінесціює.

СИНТЕЗ НОВИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ (±)КАМФОРНОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ 1-(α-КАМФОРОЇЛ)ТІОСЕМІКАРБАЗИДУ

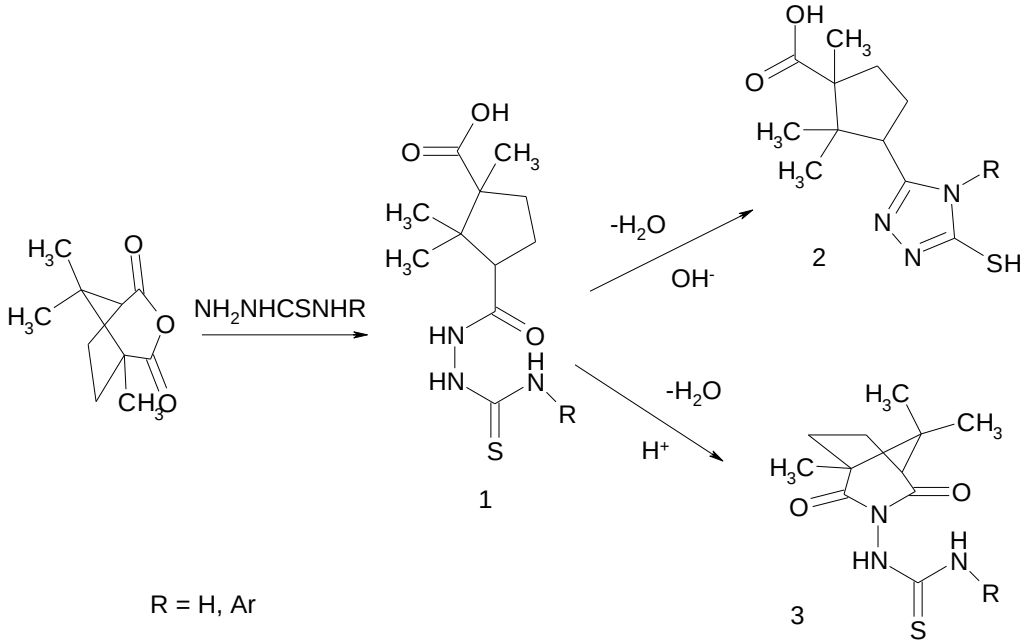
Цапко Є.О., Ситник К.М.

Кафедра неорганічної хімії, кафедра органічної хімії,
Національний фармацевтичний університет,
вул. Пушкінська, 53, 61002, Харків, Україна
evgentsapko@ukr.net

Робота є продовженням синтезу нових гетероциклічних похідних (±)камфорної кислоти з метою пошуку нових біологічно активних сполук. У попередніх дослідженнях серед похідних зазначеної кислоти нами виявлені сполуки, що виявляють гіпоглікемічну, протисудомну та діуретичну дії. Ми спробували розширити ряд досліджуваних сполук за рахунок синтезу 1,2,4-триазолів. Відомо, що для сполук з ядром 1,2,4-триазолу характерний широкий спектр фармакологічної активності.

Як вихідні сполуки ми використовували 1-(α-камфороїл)-тіосемікарбазид та його 4-арилзаміщені аналоги (сполуки **1**, схема). Сполуки **1** отримували ацилюванням відповідних тіосемікарбазидів ангідридом (±)камфорної кислоти. При циклізації кислот **1** в умовах лужного каталізу та наступному підкисленні виділені цільові 1,2,4-триазоли **2**. Кип'ятіння кислот **1** в льодяній оцтовій кислоті приводить до утворення імідів **3,** які мають потенціал до подальшої синтетичної модифікації.

Схема



Сполуки **2** і **3** є білими кристалічними сполуками з чіткими температурами плавлення, їх будова доведена методом ЯМР ^{1}H спектроскопії. Чистоту цільових продуктів контролювали методом ТШХ.

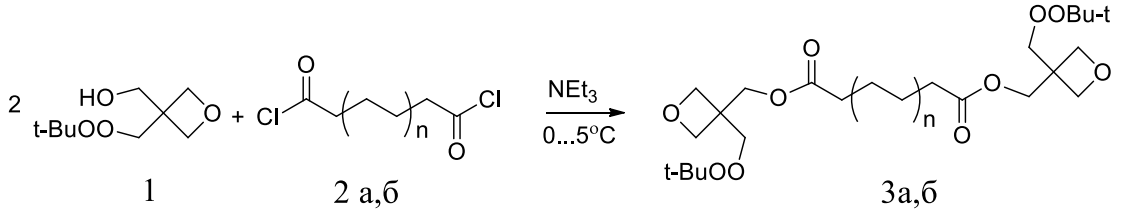
СИНТЕЗ АЛЬТЕРНАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ БІС-ПЕРОКСИОКСЕТАНІВ І ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛІВ

Катерина Кузнецова, Роман Флейчук, Орест Гевусь

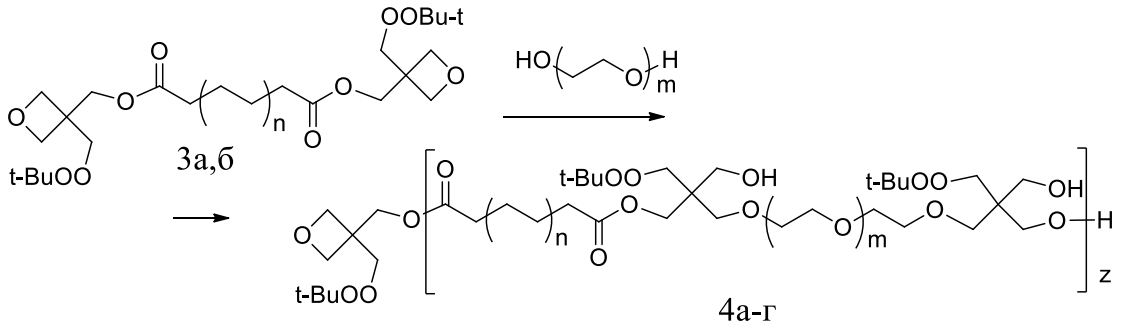
Кафедра органічної хімії,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79053 Львів, Україна
e-mail: romanfleych@gmail.com

Поверхнево-активні олігомери розгалуженої будови знаходять використання як ефективні носії лікарських субстанцій, матеріали для одержання наносенсорів, модифікатори міжфазної поверхні колоїдних систем, тощо. Такі олігомери одержують як реакціями конденсації, так і вільнорадикальною полімеризацією. Нами синтезовано поверхнево-активні гетероланцюгові олігомери, які містять пероксиалкільні та гідроксиметильні групи. Це дозволить за допомогою прищеплювальної кополімеризації, ініційованої пероксидними групами, або полімер-аналогічних перетворень за гідроксильними групами одержувати поверхево-активні щіткоподібні кополімери різної будови.

Як мономери для введення пероксидовмісних фрагментів у молекули олігомерів використали пероксидовмісні біс-оксетани, які синтезували ацилюванням пероксидовмісного оксетану (1) за гідроксильною групою дихлорангідридами себацинової (2а) та додекандикаронової (2б) кислот:



Реакцією одержаних біс-пероксиоксетанів (3а,б) з поліетиленгліколями різної молекулярної маси при використанні як каталізатора $BF_3 \cdot OEt_2$ синтезовано олігоестери (4а-г), що містять як замісники основного ланцюга регулярно розташовані пероксидовмісні фрагменти та гідроксиметильні групи:



Для отриманих макроініціаторів визначено залежності поверхневого натягу водних розчинів від концентрації на межі розділу фаз водний розчин речовини - повітря та значення критичних концентрацій міцелоутворення.

ВПЛИВ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЛІЗУ В УМОВАХ НОРМАЛЬНОГО СОЛЬОВОГО ЕФЕКТУ

Пономарьов М.Є., Шендрик А.М., Каменська Т.А.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
37, просп. Перемоги, 03956, м. Київ, Україна
myk.ponomaryov@gmail.com

Вплив добавок солей на перебіг реакцій може бути потужним і різнобічним. Найяскравіше проявляються сольові ефекти у реакціях мономолекулярного гетеролізу, де утворюється ряд полярних катіоноїдних інтермедіатів.

Лінійне збільшення швидкості при збільшенні концентрації солі $C_{солі}$ називають нормальним сольовим ефектом. Нормальний сольовий ефект пояснювали підвищенням іонної сили розчину при додаванні солі. Це пояснення спростовано експериментами, маємо багато випадків, коли солі не впливають на швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу, а інші солі проявляють нормальний сольовий ефект у тих же умовах.

Щоб детальніше дослідити ці ефекти, ми вивчили кінетику гетеролізу кумілхлориду, в т. ч. і за наявності добавок $LiClO_4$ (нормальний сольовий ефект при дії катіону Li^+) та трет-бутилброміду у ацетонітрилі, в т. ч. і за наявності добавок Bu_4NBr (нормальний сольовий ефект при дії аніону Br^-) у діапазоні температур 14-36 ^{0}C і визначили активаційні параметри гетеролізу як за відсутності солей, так і у їхній присутності (Таблиця 1).

Таблиця 1. Кінетичні параметри нормальних сольових ефектів при гетеролізі кумілхлориду та трет-бутилброміду в ацетонітрилі.

№	Субстрат	Сіль	$C_{солі}$, М	$k_0(k_s)\cdot 10^6$, c^{-1}, 25^0C	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)
1	Кумілхлорид	-	0	4,95	64,8	-131,0
2	Кумілхлорид	$LiClO_4$	0,2	27,7	59,7	-131,9
3	t-BuBr	-	0	1,184	78,7	-96,3
4	t-BuBr	Bu_4NBr	0,2	3,09	80,5	-80,3

Було встановлено, що за наявності $LiClO_4$ швидкість дегідрохлорування кумілхлориду зростає виключно завдяки зменшенню ентальпії активації $\Delta H^{\neq}$ на 5 кДж/моль при незмінній (у межах похибок) ентропії активації $\Delta S^{\neq}$. Таким чином, для нормального сольового ефекту, викликаного дією катіона солі, підтверджено суто каталітичний характер сольового ефекту. У випадку дегідробромування t-BuBr за наявності Bu_4NBr вільна енергія активації реакції знижується за рахунок збільшення ентропії активації $\Delta S^{\neq}$ на 16 Дж/(моль·К) при практично незмінній ентальпії активації $\Delta H^{\neq}$. Таку дію солі можна пояснити десольватацією при утворенні іонного трійника $Br^-\cdots t\text{-}Bu^+\cdots Br^-$ у перехідному стані реакції.

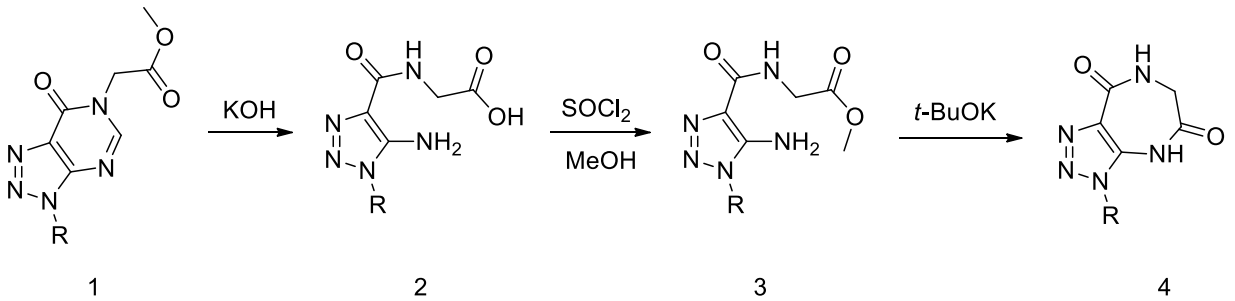
СИНТЕЗ 3-ЗАМІЩЕНИХ-4,5,6,7- ТЕТРАГІДРО[1,2,3] ТРИАЗОЛО[4,5-*e*][1,4]ДІАЗЕПІН-5,8(3*H*)-ДІОНІВ

Сирота Н.О.[1], Кемський С.В.[2], Больбут А.В.[2], Вовк М.В.[2]

[1]Національний університет «Києво-Могилянська академія»
вул. Г. Сковороди, 2, 04070 м. Київ, Україна
[2]Інститут органічної хімії Національної академії наук України
вул. Мурманська, 5, 02660 м. Київ, Україна
email: natalie.syrota@gmail.com

Азолоанельовані діазепіни належать до синтетично та біологічно привабливих типів конденсованих гетероциклічних сполук. Серед них наразі найбільш вивченими є похідні [1,4]діазепінів, анельованих із піразольним та імідазольним циклами, натомість літературні джерела, які стосуються діазепінів конденсованих із триазольним циклом представлені всього-навсього декількома публікаціями.

Ми здійснили дизайн та виконали синтез низки нових потенційно біоактивних гетероциклічних систем – 4,5,6,7-тетрагідро-[1,2,3]триазоло [4,5-*e*][1,4]діазепін-5,8(3*H*)-діонів **4**. Розроблений препаративно доступний метод синтезу, який грунтується на внутрішньомолекулярній циклоконденсації 1,2,3-триазоліламіноестерів типу **3** в лужних умовах і приводить до цільових сполук із задовільними виходами. Останні були отримані двостадійним перетворенням, яке включало гідролітичне розкриття під дією KOH 5-метоксикарбонілметилтриазолопіримідинів **1** до похідних карбоксиметиламіноамідів **2** з їх подальшою селективною естерифікацією метанолом за наявності тіонілхлориду.



R = Alk, Ar

Будова синтезованих сполук строго підтверджена комплексом фізико-хімічних методів: елементним аналізом, ІЧ, ЯМР ^{1}H і ^{13}C спектроскопією та хроматомас-спектрометрією.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ДІЇ ПРЕПАРАТІВ МЕТФОРМІНУ (СІОФОРУ) З МЕТОЮ КОРЕКЦІЇ ПОРУШЕНЬ ЛІПІДНОГО ТА ВУГЛЕВОДНОГО ОБМІНІВ У ЖІНОК РАННЬОГО РЕПРОДУКТИВНОГО ВІКУ З НАДМІРНОЮ МАСОЮ ТІЛА

[1]Скорейко С.С., [2]Скорейко Р.С.

[1]Буковинський державний медичний університет, Театральна площа, 2 58000, Чернівці, Україна e-mail: h.p.3105s.s.s@mail.ru

[2]Рівненський базовий медичний колледж, вул. Миколи Карнаухова, 53, 33000, Рівне, Україна e-mail: omast@i.ua

Сьогодні проблема надлишкової маси (НМТ) тіла є одним з факторів порушення репродуктивного здоров'я. Гормональний дисбаланс сприяє збільшенню вироблення інсуліну підшлунковою залозою, інсулінорезистентності, дисліпідемії. В результаті розвиваються ановуляторні порушення менструального циклу. Існує пряма залежність між збільшенням маси тіла і тяжкістю порушення оваріальної функції.

Метою дослідження було оцінити ефективність препарату сіофору (Berlin Chemie AG) та механізм його дії на ліпідний та вуглеводний профіль у жінок з НМТ раннього репродуктивного періоду з гіпоменструальним синдромом**.**

Було проведено обстеження 22 пацієнток (дві групи) з НМТ, раннього репродуктивного віку (середній вік 21,2 ± 2,1р.). В протокол обстеження входило визначення інсуліну в сироватці крові натще, вмісту глюкози в крові, індексу НОМА, показники вмісту ліпідних фракцій у сироватці крові.

Пацієнтки контрольної групи з НМТ, соматично і гінекологічно здорові, вели здоровий спосіб життя. Пацієнтки основноі групи, з порушенням оваріальної функції, окрім того отримували сіофор в дозі 500 мг на добу протягом трьох місяців.

Було встановлено, що в групі жінок, які отримували сіофор спостерігалось зниження ІМТ на 15%, а також значне покращення показників ліпідного профілю у вигляді зниження ХСЛПНЩ на 21 %, ЗХС на 15,8 %, ТГ – на 25,9 %. Покращення вуглеводного обміну константовано на підставі зниження глікемії натще, індексу інсулінорезистентності на 11,3%, що обумовлено зниженням концентрації глюкози шляхом інгібування її утворення в печінці, активізації утилізації глюкози периферичними тканинами. Отже, використання препаратів метформіну, які пригнічують глюконеогенез, не стимулює виділення інсуліну, шляхом зниженння рівня вільних жирних кислот покращує ліпідний профіль, впливаючи на метаболізм лептину та глюкоподібного пептиду спричиняє зменшення маси тіла, сповільнює всмоктування глюкози в кишківнику.

Отже, використання сіофору в поєднанні з раціональним харчуваням у жінок з НМТ, дозволяє значно покращити ліпідний та вуглеводний обміни, стабілізація яких є важливим фактором покращення менструальної функції, збереження репродуктивного здоров'я.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНЕ ДЕАЦИЛЮВАННЯ 25-АЛКІЛОКСИ-26,27-ДІАЦИЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНІВ

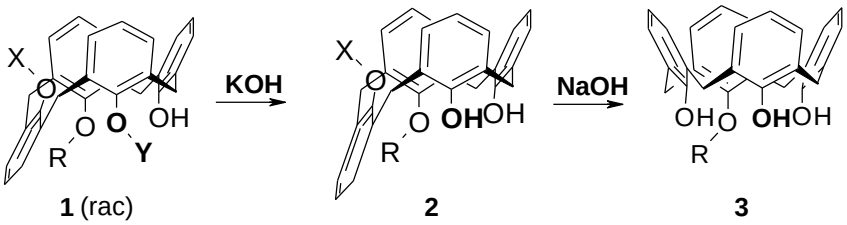
Олександр Трибрат, Олександр Єсипенко, Віталій Кальченко

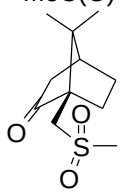
Інститут органічної хімії НАН України

вул. Мурманська 5, Київ-94, 02660 Україна; esipenko@ioch.kiev.ua

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

В даній роботі нами проведено детальне дослідження процесів селективного деацилювання. Для цього синтезовано ряд похідних сполуки **1a** з однаковими **1b** та різними ацильними замісниками **1c,d**, а також діацильовані похідні N-фенілетиламіду калікс[4]ареноцтової кислоти **1e,f**. Вивчена можливість постадійного гідролізу даних сполук за наявності різних основ до моноацильованих похідних **2** та продуктів повного гідролізу **3**.



R	X	Y	
Pr,	PhC(O)-,	PhC(O)-	(**a**)
Pr,	MeC(O)-,	MeC(O)-	(**b**)
Pr,	PhC(O)- ,	MeC(O)-	(**c**)
Pr,	PhC(O)- ,		(**d**)

R	X	Y	
(*S*)-Ph(Me)CHNHC(O)CH_2-,	PhC(O)-,	PhC(O)-	(**e**)
(*S*)-Ph(Me)CHNHC(O)CH_2-,	PhC(O)-,	MeC(O)-	(**f**)

[1] Yesypenko O. A., Klyachina M. A., Dekhtyarenko M. V., Pirozhenko V. V., Shishkina S. V., Boyko V. I., Voitenko Z. V., Kalchenko V. I. // *Supramolecular Chemistry*. - 2017. - Vol. 29. - P. 49-58

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН ТОМАТУ (*SOLANUM LYCOPERSICUM* L.) СОРТУ ФАКЕЛ

Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Солом'яний Р.М., Ключко С.В., Броварець В.С.

Відділ №2 хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, 1, вул. Мурманська, 02660, м.Київ, Україна; E-mail: vTsygankova@ukr.net

Досліджено рістрегулюючу активність синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину на ріст та розвиток рослин томату (*Solanum lycopersicum* L.) сорту Факел протягом періоду вегетації. Рістрегулюючу активність синтетичних сполук порівнювали з активністю фітогормонів ауксинів 3-індолілоцтової кислоти (ІОК) та 1-нафтилоцтової кислоти (НОК). Проведені дослідження показали, що похідні піримідину, виявляють подібну ауксинам ІОК та НОК рістстимулюючу активність, покращуючи формування і розвиток кореневої системи та ріст пагонів у рослин томату (*Solanum lycopersicum* L.) сорту Факел протягом 8-ми тижнів. Отримані морфометричні показники 8-ми тижневих рослин томату, вирощених на водному розчині сполук у концентрації 10^{-9} М, дорівнювались або перевищували морфометричні показники контрольних рослин, вирощених на дистильованій воді, або рослин, вирощених на водному розчині ауксинів ІОК та НОК у концентрації 10^{-9} М, у середньому: на 21 - 30 % - за довжиною пагонів, на 10 - 20 % - за довжиною головного кореню, на 10 - 81 % - за середньою масою пагонів, 10 - 46 % - за середньою масою коренів, відповідно. Отримані дані свідчать про те, що рістрегулююча активність похідних піримідину була диференційованою в залежності від їх хімічної структури. Серед досліджених сполук найвищу рістстимулюючу активність виявили: сполука 6-(метансульфоніл)імідазо[1,2-*a*]піримідин-5-іламін, похідна імідазо[1,2-*c*] піримідину, що містить метилсульфонільний замісник у положенні 6 дигідроімідазо[1,2-*c*] піримідину, та сполука діетил[4-(бензиламіно)-5-(4-метилфеніл))-5*H*-пірроло[3,2-*d*]піримідин-7-іл]фосфонат, похідна пірролопіримідину, що містить бензиламіновий замісник у положенні 4 та 4-метилфенільний замісник у положенні 5 піримідинового фрагмента. Високу рістрегулюючу активність виявили також сполуки, похідні дигідроімідазо[1,2-*c*]піримідину та піримідопіримідину, цей факт можливо пояснити наявністю замісників в їх хімічній структурі: у сполуки 6-(2-гідроксиетил)-8-(метансульфоніл)-2,6-дигідроімідазо[1,2-*c*] піримідин-5(3*H*)-он гідрохлорид наявністю гідрофільного замісника у положенні 6, у сполуки 2-[8-(бензосульфоніл)-5-оксо-2,3-дигідроімідазо[1,2-*c*]піримідин-6(5*H*)-іл]етилацетат наявністю 2-ацетоксиетильного замісника у положенні 2, у сполуки 8-(бензосульфоніл)-6-(4-метилфеніл)-2,6-дигідроімідазо[1,2-*c*]піримідин-5(3*H*)-он наявністю метилфенільного замісника у положенні 6, у сполуки 6-бензил-8-(метансульфоніл) -2,6-дигідроімідазо[1,2-*c*] піримідин-5(3Н)-он наявністю бензильного замісника у положенні 6 дигідроімідазо[1,2-*c*] піримідину, у сполуки 9-(метансульфоніл)-7-пропіл-2,3,4,7-тетрагідро-6*H*-пиримідо[1,6-*a*] піримідин-6-он відсутністю жодного замісника у положенні 6, у сполуки 2-[9-(метансульфоніл)-6-оксо-3,4-дигідро-2*H*-піримідо[1,6-*a*]піримідин-7(6*H*)-іл]етилацетат наявністю 2-ацетоксиетильного замісника у положенні 2 та метилсульфонільного замісника у положенні 9, у сполуки 2-[9-(бензолсульфоніл)-6-оксо-3,4-дигідро-2*H*-піримідо[1,6-*a*] піримідин-7(6*H*)-іл]етилацетат наявністю 2-ацетоксиетильного замісника у положенні 2 та бензолсульфонільного замісника у положенні 9, у сполуки 9-(бензосульфоніл)-7-(4-метилфеніл)-2,3,4,7-тетрагідро-6*H*-пиримідо[1,6-*a*]піримідин-6-он наявністю 4-метилфенільного замісника у положенні 7 та бензолсульфонільного замісника у положенні 9 піримідинового фрагмента. Отримані нами дані свідчать про можливість використання синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину як нових ефективних регуляторів росту та розвитку рослин томату (*Solanum lycopersicum* L.) сорту Факел.

СИНТЕЗ МОДИФІКОВАНИХ ФТОРХІНОЛОНІВ ДЛЯ БОРОТЬБИ З РЕЗИСТЕНТНІСТЮ МІКРООРГАНІЗМІВ

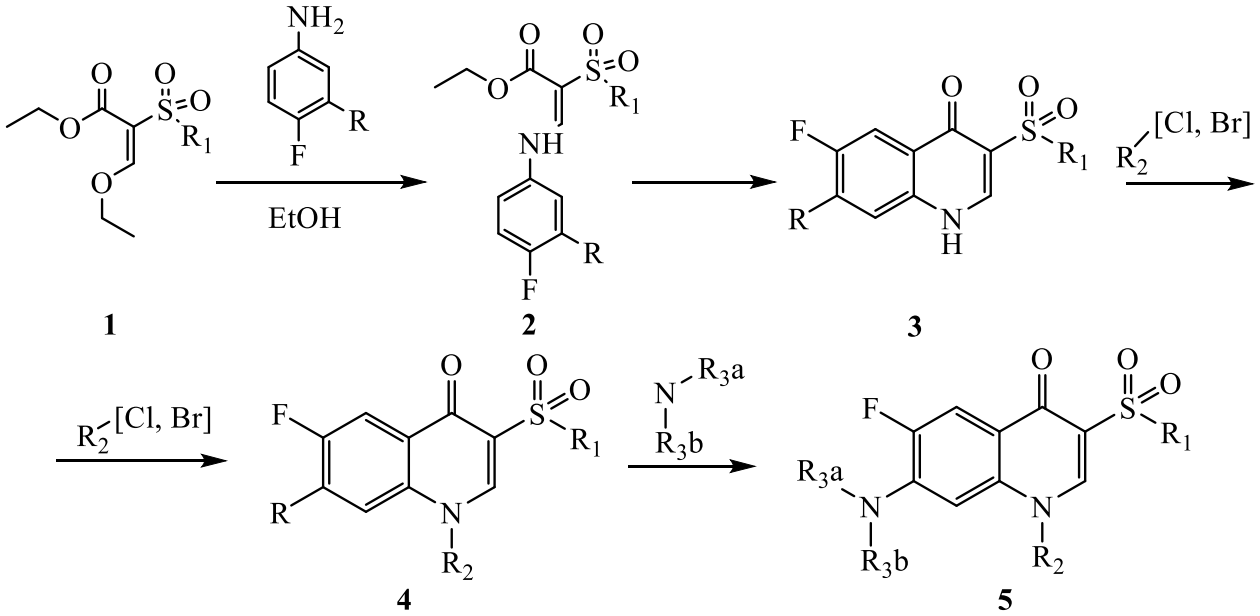
Цилюрик А.С., Нікішин О.О., Коваленко С.М.

Кафедра органічної хімії,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, 61000, Харків, Україна
e-mail: alina.tsyliuryk@gmail.com

На сьогоднішній день фторхінолони за кількістю антимікробних лікарських засобів поступаються тільки β-лактамним антибіотикам. Після появи першого фторхінолону (норфлоксацин) були синтезовані численні сполуки цього ряду. Їх широке застосування у медичній практиці обумовлено рядом властивостей, які вигідно відрізняють ці препарати від лікарських засобів інших фармакологічних груп. Однак стрімкий розвиток резистентності мікроорганізмів вимагає синтезу нових продуктів.

Синтез хінолін-4-он-3-сульфопохідних був здійснений за методом Гоулда-Джекобса. Нами попередньо були одержані етоксиметиленпохідні **1** і на їх основі з фторанілінами синтезовані єнаміни **2**. Останні ж є хорошими білдинг-блоками для внутрішньомолекулярної циклізації єнамінів **2** в цільові фторхінолони **3** за Гоулдом-Джекобсом. Фторхінолони **3** володіють кількома хімічно активними центрами, що дозволяє істотно розширити ряд цих сполук.

Структура отриманих речовин була підтверджена за допомогою ЯМР-спектроскопії на ядрах ^{1}H і мас-спектроскопії.



R = F, H; R_1 = C_6H_5, 4-$MeC_6H_4CH_3$, 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 = aR_3 + bR_3 = $(CH_2)_5$, $(CH_2)_4N$, $(CH_2)_4O$.

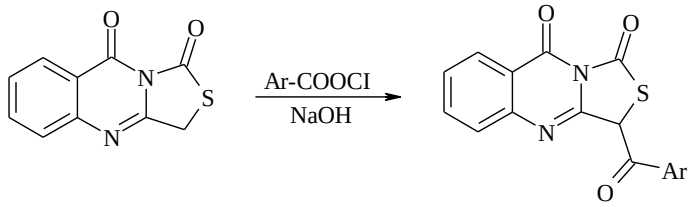
АНТИОКСИДАНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 3*H*-ТІАЗОЛО[4,3-*b*]ХІНАЗОЛІН-1,9-ДІОНІВ

З.І. Чабан, І.В. Драпак, І.Г.Чабан, Ю.Е. Матійчук, Л.С. Шелепетень

Львівський національний медичний університет імені ДанилаГалицького, вул. Пекарська 69, 79010 Львів, Україна, chabanzoryana@ukr.net

Розвиток хімії гетероциклічних сполук значною мірою обумовлений практичною скерованістю досліджень. Достатньо відзначити, що серед найбільш відомих і широко вживаних лікарських препаратів більше 60% належать до гетероциклічних сполук, тому роботи у цьому напрямі стрімко розвиваються і є актуальними. Зокрема, зростає інтерес до нітрогеновмісних конденсованих гетероциклічних систем, оскільки багато з них виявляють біологічну активність широкого спектру дії.

З метою отримання нових тіазоло[4,3-*b*]хіназолінів здійснено трансформацію базового гетероциклу за положенням 3. Вивчалась взаємодія сполуки **1** з хлорангідридами ароматичних кислот. Досліди показали, що зазначена речовина легко реагує у середовищі безводного діоксану та за наявності натрій гідроксиду з утворенням раніше неописаних у літературі 3-ароїл-3*H*-тіазоло[4,3-*b*]хіназолін-1,9-діонів:



1

Реакція відбувається при нагріванні протягом 90 хв у колбі з оберненим холодильником. Основна кількість продуктів реакції осаджується при виливанні реакційної суміші у воду. Склад та структури синтезованих речовин підтверджені елементним аналізом та даними ПМР-спектроскопії.

Антиоксидантну активність сполук досліджували *in vitro*, визначаючи зменшення концентрації вільного радикалу. Для цього використали відносно стабільний радикал – 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилу (ДФПГ). Як стандарт використовували аскорбінатну кислоту. Вимірювання проводили тричі з незалежними аліквотами. Відносні відхилення не перебільшували 7 %.

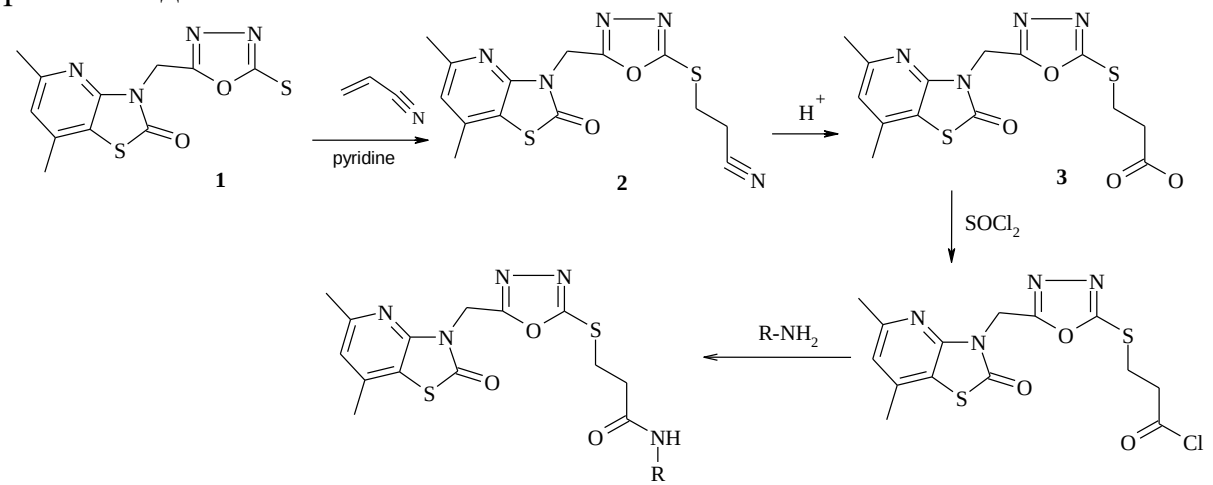
У результаті проведених фармакологічних досліджень виявлено незначний антиоксидантний ефект серед досліджуваних сполук.

ПРОТИЗАПАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ НОВИХ ПОХІДНИХ 3-(5-МЕРКАПТО-[1,3,4]ОКСОДІАЗОЛ-2-ІЛ-МЕТИЛ)-5,7-ДИМЕТИЛ-3*H*-ТІАЗОЛО[4,5-*b*]ПІРИДИН-2-ОНУ

Т.І. Чабан[1], В.С. Матійчук[2], І.Г.Чабан[1], В.В. Огурцов[1], І.О. Нєктєгаєв[1]

[1]Львівський національний медичний університет імені ДанилаГалицького, вул. Пекарська 69, 79010 Львів, Україна;
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: chabantaras@ukr.net

Продовжуючи систематичне вивчення тіазоло[4,5-*b*]піридинів як потенційних біологічно активних сполук було здійснено синтез нових похідних 3-(5-меркапто-[1,3,4]оксадіазол-2-іл-метил)-5,7-диметил-3*H*-тіазоло[4,5-*b*]піридин-2-ону (**1**). SH-кислотний центр з рухливим атомом гідрогену сполуки **1** дає можливість для синтезу S-заміщених похідних. Зокрема, тіольна група сполуки **1** дає можливість для синтезу на її основі відповідного похідного за реакцією ціанетилювання. Одержану цією реакцією сполуку **2** піддали гідролізу, що призвело до отримання відповідної пропіонової кислоти (**3**). Для трансформації за карбоксильною групою сполуки **3** одержано хлорангідрид, який введено у реакції ацилювання ароматичних амінів, що дозволило отримати низку відповідних пропіонамідів.



Вивчення впливу синтезованих речовин на перебіг ексудативної фази запалення проводилось на основі карагенінової моделі запального набряку лап білих щурів. У результаті проведених фармакологічних досліджень виявлено значний антиексудативний ефект серед досліджуваних сполук, що дає можливість розглядати тіазоло[4,5-*b*] піридинову систему як перспективну щодо створення потенційних протизапальних засобів.

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНАТОМ МІДІ(II) РІЗНИМИ СПОСОБАМИ

Ольга Шевченко, Наталя Кічук, Катерина Буренкова
Кафедра органічної хімії
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна
e-mail: ovchev@ukr.net

Наявність атомів металу в полімерних молекулах розширює спектр їхніх властивостей, що дозволяє використовувати такі матеріали іноді в зовсім неочікуваних галузях. Особливо цінними є металовмісні полімерні сполуки, в яких метал пов'язаний з матрицею ковалентним зв'язком. Вони мають перевагу над металонаповненими аналогами, оскільки в цьому випадку виключається можливість втрати металу під час експлуатації матеріалу. Метою цієї роботи було синтезувати полістирол, що містить в структурі фрагменти β-дикетонату міді, використавши декілька способів введення хелату в полімерний ланцюг.

Оскільки 5-метил-5-гексен-2,4-діонат міді(II) (МГД-Cu) має в складі ліганда подвійний зв'язок, він може бути застосований як комономер при полімеризації стиролу. Процес проводили в блоці за температури 85ºС. Концентрацію хелату змінювали у межах $(30,0 – 1,0)\cdot10^{-3}$ моль/л. При цьому не використовували додаткового ініціатора, оскільки ненасичені β-дикетонати самі можуть ініціювати радикальну полімеризацію [1]. Кополімеризація стиролу з МГД-Cu відбувається до невеликих конверсій. Отримані полімери мають відносно невеликий вміст міді (до 1%). Одержання полістиролу з більшим вмістом металу за цим способом є неможливим, оскільки при великих концентраціях хелат-мономеру, він виявляє інгібіруючу дію, зв'язуючи радикали росту [2].

За іншим способом введення МГД-Cu в полістирол проводили комплексоутворення 5-метил-5-гексен-2,4-діону, попередньо іммобілізо-ваного на полістирольній матриці з ацетатом міді. Полімерні хелати, що при цьому утворювались містили до 2,7 % металу. Вони утворені за рахунок взаємодії β-дикетонних груп однієї і тієї ж макромолекули, про що свідчить зменшення їх приведеної в'язкості, порівняно з полімерним лігандом.

Модифіковані останнім способом полістироли з фрагментами МГД-Cu, були використані як макроініціатори для прищеплення до них полістиролу та поліметилметакрилату. При цьому утворюються макромолекули гомополістиролу або полістирол-*блок*-поліметил-метакрилат з розгалуженою будовою. Полістирол, що містить 1,9 % міді виявив активну бактерицидну дію по відношенню до мікроорганізмів S. aureus, P.aeruginosa та E.coli.

[1]. Волошановский И.С., Шевченко О.В. // Композиційні полімерні матеріали. – 2000.– Т.22, № 2. – С.108-113.
[2]. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат.Т.И // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 4. – С.669-673.

МЕТОД ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ГІДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ОРГАНОСИЛАНУ

Ольга Слісенко, Віра Будзінська, Ірина Бей
Відділ полімерних композитів
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
e-mail: olgaslisenko@ukr.net

Гідрогелі - це тривимірні гідрофільні полімерні сітки, які можуть поглинати і утримувати велику кількість води. Сфери їх застосування досить широкі - від медико-біологічної (контактні лінзи, біоадгезивні покриття, матеріали здатні до відновлення) до сільськогосподарської (гідропоніки, носії добрив). Особлива увага приділяється «smart» гідрогелям, що відомі своєю чутливістю до змін параметрів навколишнього середовища (температура, pH, світло, йонна сила розчину). Водночас значним недоліком гідрогелей є низькі значення міцності на стискання та відносного подовження. Одним з варіантів вирішення цієї проблеми є введення в гідрогель неорганічної складової, що дає можливість значно покращити механічні, сорбційні і термічні властивості.

В роботі запропоновано одностадійний метод синтезу нових органо-неорганічних гідрогелей (ОНГ) на основі поліакрилової кислоти (ПАК) та N-(2-аміноетил)-3-амінопропилтриметоксисилану (АТМС). Методом ІЧ-спектроскопії дослідили формування неорганічної сітки у присутності органічного компоненту та вплив вмісту АТМС на перерозподіл сітки фізичних зв’язків.

Бінарні ПАК/АТМС гідрогелі одержували одночасним проведенням радикальної полімеризації АК в присутності N,N’-метилен-біс(акриламіду) (МБА) як зшиваючого агента та ініціатора ($(NH_4)_2S_2O_8$) і каталітично-індукованого процесу поліконденсації АТМС у водному розчині. Ступінь поперечного зшивання (вміст МБА) становив 0,3 мас.%. Перед використанням АК нейтралізували 10 мас.% розчином NaOH (ступінь нейтралізації становив 10%). Вміст АТМС варіювався від 0 до 10 мас.%.

Про завершення процесу полімеризації і формування сітчастої структури ПАК свідчить відсутність на спектрах ПАК смуг 3080 і 2975 $см^{-1}$, що характеризують коливання С-Н зв'язків ненасичених груп $=CH_2$ і =CH-. Про формування сітчастої структури на основі АТМС свідчить поява в області 1370-870 $см^{-1}$ інтенсивної смуги з максимумом при 1110 $см^{-1}$, яка є суперпозицією асиметричних і симетричних валентних коливань Si-O-Si групи. Поява ν(O-Si-O) при 795 $см^{-1}$ обумовлена поглинанням тривимірною кремнійкисневою структурою. Таким чином, в процесі синтезу гідрогелей методом одночасної полімеризації / конденсації були сформовані дві сітчасті структури: органічна - ПАК і неорганічна на основі АТМС.

РЕГУЛЮВАННЯ РЕОЛОГІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПШЕНИЧНОГО БОРОШНА

Сергій Борук, Лариса Нагнійчук

Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58000 Чернівці, Україна
e-mail: boruk_s@hotmail.com

В Україні внаслідок відсутності виробничих потужностей для виготовлення какао-порошку відчувається його дефіцит, що зумовлює необхідність пошуку його замінників в кондитерських виробах. У світі як альтернативу широко використовують кероб, що зумовлює актуальність питання впливу даної добавки на властивості тіста. Для визначення доцільності використання керобу як заміника какао було необхідно провести порівняльний аналіз впливу какао та керобу на реологічні характеристики тіста, а також дослідити наявність взаємозв'язку ступеня структурування тіста та якістю кінцевого продукту.

Об'єктом дослідження було обрано тісто, виготовлене за традиційною технологією, із використанням борошна пшеничного вищого ґатунку за ДСТУ 46.004-99.

Як добавки використовували: какао порошок за ДСТУ 4391:2005; кероб світлий (мала ступінь термічної обробки); кероб медіум (середній ступінь термічної обробки); кероб темний (високий ступінь термічної обробки).

Були виготовлені контрольні зразки тіста на основі яєчного білку, пшеничного борошна вищого ґатунку, які були взяті у співвідношенні 1 : 1 (50 г + 50 г). Отриманий зразок мав в'язкість 2,1 Па·с. Для визначення впливу какао та керобів вводили їх до складу сумішей за умов відповідного зменшення вмісту борошна. Добавки вводили в концентраціях 10, 20, 30 % від маси борошна.

Проведені дослідження ряду реологічних характеристик зразків тіста з вмістом какао та керобів різного ступеня термічної обробки показали, що введення до складу борошна какао призводить до поступового збільшення в'язкості тіста, що зумовлено інтенсифікацією процесів структуроутворення в дисперсних системах. Встановлено, що введення до складу борошна керобу медіум супроводжується незначним зростанням в'язкості, темного та світлого керобів до зменшенням в'язкості системи. Головним структуроутворюючим агентом в тісті є какао та кероби. Зразки тіста які містять какао та кероб медіум з часом не розшаровуються. В той час як контрольний зразок та зразки з вмістом керобу світлого та темного через 24 години руйнуються. За впливом на фізико-хімічні властивості тіста найбільш близьким аналогом до какао є кероб медіум, що дозволяє рекомендувати саме його при заміні какао в рецептурі кондитерських виробів.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНИХ ВУГІЛЬНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ВУГІЛЛЯ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Сергій Борук, Дануте Стравінскайте, Олена Борук
Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58000 Чернівці, Україна
e-mail: boruk_s@hotmail.com

Для підвищення рівня енергетичної безпеки України та зменшення негативного впливу підприємств ПЕК на довкілля необхідно максимально збільшити у паливному балансі частку власних енергоносіїв та розробити фізико-хімічні основи технологій їх екологічно прийнятного застосування. В Україні в достатній кількості є вугілля різного ступеня метаморфізму, широке використання якого стримує високий рівень антропогенного впливу на всіх стадіях процесу видобуток – переробка – використання. Викиди, що утворюються на кожній стадії технологічного циклу, в рази більші порівняно з природним газом або нафтою. Таким чином, для переведення енерго- та теплогенеруючих підприємств на вугілля, необхідно розробити екологічно прийнятні склади палив та технології їх застосування.

Крім інших напрямів підвищення екологічної безпеки використання вугілля, потенційно перспективними є розробка та створення альтернативного виду палива – висококонцентрованих екологічно прийнятних дисперсних палив.

Нами визначено фізико-хімічні принципи створення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі вугілля родовищ України. Показано, що основними факторами, які визначають фізико-хімічні властивості ВВС систем, є гранулометричний склад частинок дисперсної фази, природа дисперсійного середовища, будова молекул та концентрація пластифікатора. Цілеспрямована їх зміна дозволить створювати ВВС із необхідними фізико-хімічними характеристиками. Встановлено, що седиментаційна стійкість та в’язкість водовугільних суспензій по мірі зростанням ступеня метаморфізму вугільної сировини поступово зменшуються, що є наслідком їх більшої густини, твердості та однорідності поверхні. Розроблено технологічний режим створення екологічно прийнятних вугільних палив на основі вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що впровадження водовугільного палива дозволяє значно розширити паливну базу України за рахунок використання власних енергоносіїв за збереження прийнятного рівня антропогенного впливу підприємств ПЕК. Зафіксовано скорочення викидів енергогенеруючих підприємств внаслідок переходу на суспензійне вугільне паливо.

ВИВЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ І ПРООКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВОГО ОКИСНЕННЯ.

Ірина Єфімова, Ольга Смирнова
Відділ дослідження хімії вугілля,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка,
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: O.V.Smirnova@nas.gov.ua

З метою вивчення дії гумінових речовин в процесах радикально-ланцюгового окиснення нами досліджено окиснення кумолу (ІПБ) та аскорбінової кислоти (АК) в середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО) у присутності гумінової (ГК) і гіматомеланової (ГМК) кислот. Для визначення характеру впливу ГК і ГмК на процес окиснення АК і коректного порівняння з кінетичними параметрами окиснення ІПБ, була досліджена система, в якій кумол було замінено на інертний хлорбензол (ХБ), при цьому збереглося співвідношення реагентів та розчинника.

Системи АІБН-ІПБ-ДМСО і АІБН-АК-ХБ-ДМСО окиснюються з співмірними швидкостями (табл. 1). При додаванні ГМК до системи з кумолом спостерігається зниження швидкості окиснення ІПБ, а при введенні такої ж кількості ГмК в систему з АК зафіксовано збільшення швидкості поглинання кисню. При заміні ГмК на ГК спостерігалося аналогічна тенденція.

Таблиця 1. Значення швидкості поглинання кисню $W_{[O]}$ системами з різними окислювальними субстратами і гуміновими речовинами.

Гумінова речовина	$W_{[O]}\cdot 10^6$, моль/(л·с)	
	АК	ІПБ
-	2,93	2,76
ГК	7,37	1,72
ГмК	4,95	1,90

Присутністю гумінових речовин обумовлено зниження швидкості поглинання кисню системою АІБН-ІПБ-ГК-ДМСО. Тобто, ГК і ГмК є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення кумолу і, таким чином, проявляють антиоксидантні властивості. У той же час додавання ГМК і ГК до суміші АІБН-АК-ХБ–ДМСО, що окиснюється, призводить до збільшення швидкості поглинання кисню. Слід зауважити, що в даних умовах процес окиснення самих ГК і ГмК не відбувається. Таким чином, ГК і ГмК проявляють властивості, що прискорюють окиснення АК.

Отже, в залежності від природи субстрату, що окиснюється, ГК і ГмК можуть виявляти як антиоксидантні, так і прооксидантні властивості.

ДОСЛІДЖЕННЯ АСОЦІАТОУТВОРЕННЯ ТРИТОНУ Х-100 З ПІНАЦІАНОЛОМ

Вадим Пономарьов, Орина Мошаренкова, Сергій Шаповалов

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: vad.ponomarov@gmail.com

У даній роботі досліджено особливості процесу утворення асоціатів неіонної поверхнево-активної речовини (ПАР) Тритону Х-100 (ТХ) з катіонним барвником пінаціанолом (ПЦ) методами комп'ютерного моделювання та спектрофотометрично. Були розраховані значення стандартних ентальпії утворення асоціатів «ПЦ+ПАР» та визначені оптимальні конформації ТХ у вакуумі та у присутності молекул води.

Комп'ютерне моделювання проводилося переважно у програмному пакеті HyperChem 8.0. Для оптимізації геометрії використано методи молекулярної механіки ММ+ (вакууму) та AMBER (моделювання розчинника з функцією Periodic Box). Розрахунки ентальпії утворення здійснювалися напівемпіричними методами АМ 1 та РМ 3.

Енергетика взаємодії «ПЦ+ТХ»

Вакуум				Вода			
АМ 1		РМ 3		АМ 1		РМ 3	
dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH
-16	-9	-9	-3	-8092	561	-7069	625
-21	-5	-13	1	-7805	274	-6825	381
-18	-8	-11	-1	-8109	578	-7089	645
-21	-5	-13	1	-7603	72	-6747	303

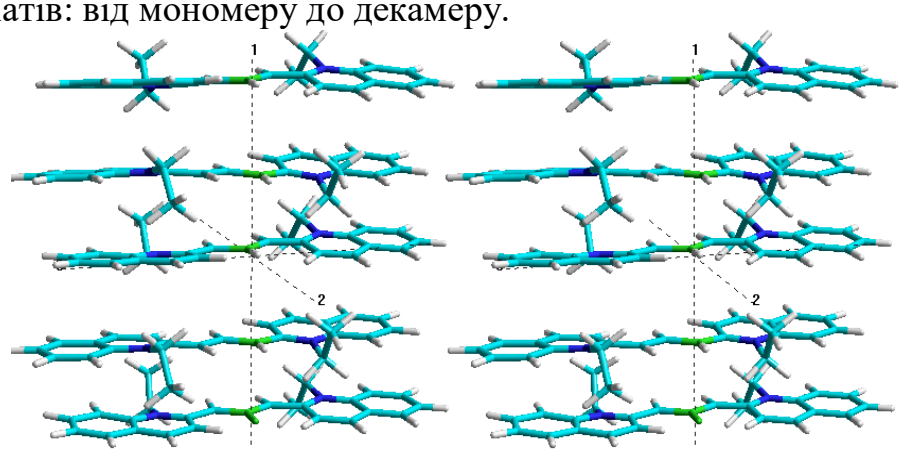
У таблиці наведено: розраховані у значення dH_{Cacl} – стандартної ентальпії утворення асоціату; ΔdH – різниця між сумарною ентальпією утворення молекул (dH_{Mol1} та dH_{Mol2}) та ентальпією утворення асоціату $\Delta dH = dH_{Mol1} + dH_{Mol2} - dH_{Cacl}$.

Викликає інтерес також дослідження різних конформацій ТХ та чи є вони водночас енергетично вигідними у вакуумі й у водних розчинах, у присутності барвника та без нього. Відповіді на ці питання отримано за допомогою методів комп'ютерного моделювання при різних вихідних розташуваннях вуглецевого радикалу ТХ з оптимізацією методами ММ+, AMBER та подальшими напівемпіричними розрахунками.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ З УЧАСТЮ ІОНІВ БАРВНИКІВ: СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕЛФ-АСОЦІАЦІЇ

Сергій Шаповалов
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
пл. Свободи 4, 61077 Харків, Україна
e-mail: serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Завдяки унікальним спектральним і протолітичним властивостям, деякі ціанінові барвники привертають до себе увагу як «стандартні» іони у дослідженнях процесів асоціації багатоатомних частинок [1, 2]. У даному повідомленні, із залученням результатів спектрофотометричних вимірювань і розрахунків, нами більш детально розглянута селф-асоціація катіона пінаціанолу (1-етил-2-[3-(1-етил-1Н-хінолін-2-іліден)-пропеніл]-хінолінія, ПНЦ). З цією метою експериментально визначені спектри поглинання барвника у водному розчині та здійснено моделювання його здатності до селф-асоціації за допомогою методу молекулярної механіки (ММ+) та квантовохімічних напівемпіричних методів (AM1, PM3). Визначені спектральні й рівноважні характеристики мономеру та димеру та енергетика селф-асоціатів: від мономеру до декамеру.



Будова гептаметру ПНЦ$^+$ (стереозображення; дистанції між площинами структур — 3.7…3,8 Å, енергія (метод ММ+) складає 79,1 ккал/моль).

Виявилося, що найбільш енергетично вигідним з низки можливих варіантів є копланарне розташування іонів у асоціаті (як приклад, див. рисунок). Саме воно забезпечує прояв дисперсійних та π-електронних взаємодій як рушійних сил асоціації барвників. Одержані енергетичні дані стають у згоді з раніше отриманими даними стосовно спектрофотометричних вимірювань і конволюційного аналізу смуг світлопоглинання ПНЦ [3].

1. Shapovalov S.A., *Modern Organic Chemistry Research*, 2017, 2, 195.
2. Shapovalov S.A.,*Processes of Self-Association of Dyes in Solutions*. – Riga: Academic Publishing of European Union, 2018. – 122 p. – [ISBN 978-613-9-82294-2].
3. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А., *Изв. Акад. наук. Сер. химич.*, 2008,7, 1379.

ВПЛИВ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ТИТАНВМІСНИХ ВПС НА КИНЕТИКУ ЇХ УТВОРЕННЯ, В'ЯЗКОПРУЖНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Тетяна Алексєєва, Наталія Бабкіна, Наталія Ярова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна
e-mail: tatianalekseeva49@gmail.com

Синтезовано два ряди титанвмісних ВПС (Ti-ВПС$_1$ та Ti-ВПС$_2$) на основі сітчастого поліуретану (ПУ) та Ti-вмісної складової, яку отримували різним способом при варіюванні вмісту Ti-компонента. Для Ti-ВПС$_1$ це був титанвмісний кополимер (Ti-КП) на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та ізопроксиду титану Ti(OPr^i)$_4$, а для Ti-ВПС$_2$ в середовищі ГЕМА золь-гель методом синтезували політитаноксид ((–TiO$_2$–)$_n$). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у Ti-ВПС$_1$ та Ti-ВПС$_2$становило 30/70 мас. %, а вміст Ti-компонента варіювався в межах від 2,4 до 4,6 мас. %.

Виявлено, що закономірності кінетики утворення Ti-КП у складі Ti-ВПС$_1$ зберігаються і при утворенні гібридних ПГЕМА/(–TiO$_2$–)$_n$ у складі Ti-ВПС$_2$ при варіюванні вмісту Ti-компонента. Але швидкість утворення ПГЕМА складової за наявності політитаноксиду в 1,5–2 рази нижча в порівнянні з системою, коли Ti(OPr^i)$_4$ виступає як зшивач ПГЕМА. Відміна також полягає в структурній топології Ti-вмісної ПГЕМА складової. При формуванні Ti-ВПС$_1$ утворюється сітчастий ПГЕМА, в якому вузлом зшивки є фрагменти (–TiO$_2$–), при цьому полімеризація Ti-комономеру відбувається швидше, але збільшується, як час початку автоприскорення, так і час максимуму приведеної швидкості утворенняна відміну від утворення Ti-вмісної ПГЕМА складової в системах Ti-ВПС$_2$.

Кінетичні фактори позначаються на в'язкопружних і теплофізичних властивостях досліджених титанвмісних ВПС. Методами динамічного механічного аналізу (ДМА) та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) показано, що Ti-ВПС$_1$ та Ti-ВПС$_2$ є двофазовими системами. За результатами ДМА досліджень виявлено, що незалежно від способу отримання Ti-ВПС зростання вмісту Ti-компонента приводить до суттєвого зниження інтенсивності релаксаційного максимума для Ti-вмісної ПГЕМА складової та до зменшення значень M_c, що свідчить про збільшення густини зшивання в полімерній системі. Однак Ti-ВПС$_1$маютьзначення M_c в 2-3 рази нижчі, ніж Ti-ВПС$_2$, що свідчить про утворення більш щільної сітки у випадку формування Ti-ВПС на основі ПУ та Ti-КП, що узгоджується з даними ДСК досліджень.

ПРО МЕХАНІЗМИ АКТИВАЦІЇ НАСИЧЕНОГО ЗВ'ЯЗКУ С–Н В СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ

Лариса Волкова[1], Олена Пастернак[2], Йосип Опейда[3]

[1]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
[2]Маріупольський державний університет, Маріуполь, Україна
[3]Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАНУ, вул. Наукова, 3А,79060 Львів, Україна
e-mail:volkovalk@gmail.com

Активація зв'язку С–Н насичених вуглеводнів в сірчанокислих розчинах, $[H_2SO_4]$=84–99,5 мас. %,в м'яких умовах при $T \leq 90$ °С вивчена Рудаковим Є.С. і співроб. найбільш детально з реагентами: комплекси хрому(VI), паладію(II), платини(III), ванадію(V), ртуті(II);азотна кислота; 1-адамантанол; формальдегід; пероксидисульфат амонію або пероксид водню; а також в розчинах самої сірчаної кислоти, яка сама і є реагентом.

В сірчаній кислоті утворюються частинки, що можуть безпосередньо реагувати з зв'язком С–Н. Протонування доданого в кислоту кожного з реагентів переводить їх в більш активні йонізовані частинки. Для 10-х реагентів вплив кислотності на константу швидкості (k) реакції розщеплення зв'язку С–Н добре описується в координатах рівняння $\lg k = C_0 – m_0 H_0$, де H_0 – функція кислотності Гаммета. Відповідно до величини нахилу m_0 реагенти можна поділити на 2-і групи:

1) m_0 ~ 1,0; $(NH_4)_2S_2O_8$ або H_2O_2, сульфати Pt^{3+}, $PdSO_4$;

2) m_0> 1,0; 1-AdOH, HNO_3, Cr^{6+}, H_2SO_4, V^{5+}, Hg^{2+}, CH_2O.

Для 1-AdOH, HNO_3, Cr^{6+}, H_2SO_4 m_0 = 1,3–1,7. Залежність величини k від функції кислотності H_R, що характеризує спроможність кислотних розчинів перетворювати спирти в карбокатіони, дає нахил близький до 1, m_R=0,7–0,9, що узгоджується з протонуванням реагенту, відщепленням води і утворенням активних частинок Ad^+, N, HCr, SO_3H^+. Для H_2SO_4 m_R не оцінили, оскільки вплив кислотності виміряно в ширшому інтервалі до 99,5 % H_2SO_4, а величини H_R є тільки до 98 % H_2SO_4. Квантово-хімічні розрахунки підтверджують, що з 3-х частинок SO_3H^+, H_2SO_4, H_3S найактивніша SO_3H^+.

Для HVO_3, $HgSO_4$ і CH_2O m_0 = 2,2, 2,9 і 3,4 відповідно. Це може свідчити про утворення тримерів ванадію(V), складність будови комплексу ртуті(II) і полімеризацію формальдегіду.

Різна селективність зв'язків С–Н третинного (3^0) і вторинного (2^0) в алканах, трет. (3^0) в алканах і втор. в циклогексані (2_c^0) відповідає різним механізмам. 1) Низька селективність, 3^0:2^0=29–89 і 3^0:2_c^0=16–39; H_3^+, Cr^{6+}, V^{5+}, N, Pd^{2+}; гомолітичний маршрут, відрив атому Н; 2) висока, 3^0:2^0=715–34000 і 3^0:2_c^0=450–7685; SO_3H^+, CH_2OH^+, Pt_2^{III}, Hg^{2+}, 1-Ad^+; гетеролітичний маршрут, відрив йонів H^+ або $H^–$.

СОРБЦІЯ ЛАНТАНУ ПРИРОДНИМ СОРБЕНТОМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

Марина Кожемяк, Ольга Гурова

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, 65082Одеса, Україна
e-mail: marina_kozhemyak@onu.edu.ua

Рідкісноземельні метали, зокрема лантан, знаходять широке застосування в сучасний час у різних галузях науки, техніки та виробництва, причому області застосування безупинно розширюються. Шляхами потрапляння сполук лантану у водні об'єкти є стічні води та виробничі розчини гідрометалургійних, хімічних та інших виробництв, підприємств по переробці рідкісноземельної та уранвмістної сировини. Лантан та його сполуки належать до небезпечних забруднювачів (ГДК = 0,01 - 0,05 мг/дм^3) навколишнього середовища, тому що потрапляючи в стічні води та відкриті водойми вони, згубно впливають на живі організми й можуть викликати серйозні захворювання. У зв'язку із цим актуальним є завдання вилучення сполук лантану з виробничих та стічних вод відповідних підприємств.

Метою роботи було дослідити закономірності сорбції іонів лантану природним сорбентом клиноптилотітом та встановити механізм сорбції.

Сорбатами в роботі слугували сполуки лантану (III), які знаходились в водних розчинах нітрату лантану. В якості сорбенту використовували природний клиноптилоліт Сокирницького родовища.

Проведенні дослідження, спрямовані на визначення оптимальної витрати клиноптилоліту, показали, що оптимальне значення витрати сорбенту становить 80 мг.

Досліджуючи вплив pH середовища встановили, що найбільш ефективно сорбція сполук лантану проходить в нейтральному та слаболужному середовищі – при pH 6,0 -7,5.

Вивчення кінетики сорбції сполук лантану природним сорбентом клиноптилолітом показало, що час, необхідний для максимального вилучення лантану з модельних нітратних розчинів, складає 60 хвилин. Встановлено, що процес сорбції іонів лантану описується рівнянням псевдопершого порядку та протікає у змішанодифузійному механізмі.

Дослідження ізотерм сорбції за допомогою рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радушкевича показало, що експериментально ізотерма сорбції іонів лантану добре описується всіма рівняннями ізотерм сорбції в однаковому інтервалі рівноважних концентрацій з високими та близькими за значеннями коефіцієнтами лінійної кореляції. Сорбція іонів лантану клиноптилолітом протікає за іонообмінним механізмом.

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ TiO_2 І СИМЕТРИЧНОГО ПОЛІМЕТИНОВО БАРВНИКА З ТРЬОМА СПРЯЖЕНИМИ ХРОМОФОРАМИ

Ігор Кобаса[1], Оксана Сема[1], Любомира Одосій[2]

[1]Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
[2]Кафедра електромеханіки та електроніки, Національна академія сухопутних військ імені гетьмана П. Сагайдачного, вул. Героїв Майдану, 32, 79000 Львів, Україна
e-mail: I.Kobasa@chnu.edu.ua

Гетероструктури (ГС) на основі TiO_2 і поліметинового барвника-сенсибілізатора (Б), які чутливі до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуг спектра, засвідчують важливість використання для перетворення й акумулювання енергії сонячного випромінювання, знешкодження забруднень навколишнього середовища, розроблення нетрадиційних методів малотоннажного синтезу хімічних сполук тощо. Тому конструювання ГС, які володіють високою фотокаталітичною активністю і широким діапазоном світлочутливості, – перспективний метод створення нових матеріалів багатофункціонального призначення.

У даній роботі для одержання світлочутливих ГС Б/TiO_2 використано титан(IV) оксид P25 (Degussa), а як сенсибілізатор – симетричний аніонний поліметиновий барвник 9-езеніл-2,4,5,7-тетранітро-[1-(2,4,5,7-тетранітро-9Н-флуорен-9-езеніл) метіліден]триетиламонію 9-Н-флуорен, який має три інтенсивні смуги поглинання.

На основі аналізу результатів спектральних, електрохімічних і енергетичних характеристик досліджуваного барвника показана можливість застосування його як ефективного сенсибілізатора титан(IV) оксиду. Показано, що нанесення барвника на поверхню TiO_2 призводить до батохромного зсуву довгохвильової смуги поглинання, величина якого залежить від вмісту Б в ГС. При цьому відбувається перерозподіл інтенсивностей полос поглинання, вони розширюються і охоплюють практично всю частину видимої і ближньої ІЧ-смуг спектра. Така особливість створених ГС дозволяє підвищити ефективність їх фотокаталитичної дії за рахунок використання квантів світла широкого енергетичного діапазону. Установлена можливість здійснення фотокаталітичного процесу відновлення метиленового блакитного за участю створених гетероструктур. Знайдено залежності їх активності від кількісного складу, проаналізовано енергетику електронних процесів, які відбуваються при поглинанні світла різних спектральних діапазонів, і обґрунтовані механізми фотокаталітичної дії цих складних речовин.

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО У ПРИСУТНОСТІ TIO_2, СЕНСИБІЛІЗОВАНОГО КАТІОННИМ ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ

Ігор Кобаса[1], Оксана Сема[1], Юлія Кропельницька[2]

[1]Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
[2]Кафедра медичної та фармацевтичної хімії, Буковинський державний медичний університет, Театральна площа, 2, 58002 Чернівці, Україна
e-mail: I.Kobasa@chnu.edu.ua

Пріоритетним завданням фотокаталізу постійно залишається пошук високоактивних фотокаталітичних систем, функціонування яких забезпечило б ефективне й економічно доцільне проведення тих чи інших практично важливих процесів. Дослідження в цьому напрямку показали перспективність конструювання систем, які, крім фотоактивного напівпровідника із числа оксидів (TiO_2), містять також додаткові компоненти – напівпровідники іншого хімічного складу, іони-допанти, наночастинки металів, барвники-сенсибілізатори тощо.

У даній роботі отримані й узагальнені експериментальні дані, що стосуються конструювання світлочутливих систем з розширеним спектральним діапазоном шляхом створення гетероструктур (ГС) титан(IV) оксиду з катіонним поліметиновим барвником – 3-етил-2-[(1*E*, 3*Z*)-3-(3-етил-1,3-бензотіазол-2(3*H*)-іліден) проп-1-ен-1-іл]-1,3-бензотіазол-3-іум тетрафторборатом (Б).

Розглянуто особливості сенсибілізуючої здатності досліджуваного барвника й енергетику фотокаталітичних систем, які містять ГС Б/TiO_2, а також електронні процеси викликані дією на них світла різних спектральних діапазонів. Установлено, що фотокаталітична активність (ФА) істотно залежить від кількісного складу гетероструктур. Під час опромінення ГС світлом, яке поглинається барвником-сенсибілізатором, ключовий процес, який визначає їх фотокаталітичну активність, – інжекція електронів збуджених молекул барвника у зону провідності титан(IV) оксиду. Зі збільшенням вмісту барвника ФА спочатку підвищується, а потім, досягнувши деякого максимального значення, знижується, що, мабуть, є результатом ослаблення взаємодії Б з напівпровідником. Проаналізовано вплив напівпровідника на барвник-сенсибілізатор, запропоновано механізм фотокаталітичної дії ГС та отримано його підтвердження при дослідженні реакції фотовідновлення метиленового блакитного.

КАЛЬЦІЙ ГІДРОКСИЛАПАТИТ ЯК АНТИБАКТЕРІАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ігор Кобаса[1], Галина Білокопита[2]

[1]Кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. М. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
[2]Кафедра медичної та фармацевтичної хімії, Буковинський державний медичний університет, Театральна площа, 2, 58002 Чернівці, Україна
e-mail:I.Kobasa@chnu.edu.ua

Забезпечення антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини у зв'язку з екологічною ситуацією, що склалася у світі, – актуальне завдання, яке потрібно негайно вирішувати. Незважаючи на швидкий прогрес у створенні лікарських препаратів і розвитку фармацевтичних технологій, інфекційні захворювання, викликані бактеріями, залишаються однією з найбільших проблем охорони здоров'я в усьому світі. Тому створення композиційних матеріалів, які володіють антибактеріальними властивостями, – пріоритетний напрямок досліджень.

У даній роботі проведено визначення антибактеріальної активності зразків кальцій гідроксилапатиту, отриманих осадженням розчинів кальцій нітрату і амоній гідрофосфату амоніаком („мокрий метод") та прожарюванням суміші сухих солей кальцій карбонату й амоній гідрофосфату („сухий метод") по відношенню до стандартних штамів виду Staphylococcusaureus та Escherichiacoli. Дослідження антибактеріальної активності проводили дифузійними методами (метод дисків) відповідно до Стандарту ISO 27447:2009(E).

Установлено, що залежно від методу одержання кальцій гідроксилапатиту фазовий склад продуктів синтезу відрізняється. Зразки, отримані „мокрим методом", мають структуру, яка містить $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ і $Ca_{2,993}H_{0,014}(PO_4)_2$, а „сухим методом" – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ і $Ca_3(PO_4)_2$. Відмінність у структурі досліджуваних продуктів пов'язана з умовами їх синтезу та наступної температурної обробки.

Показано, що кальцій гідроксилапатит одержаний „мокрим методом", проявляє вищу антибактеріальну активність порівняно із таким, який отриманий прожарюванням суміші сухих солей кальцій карбонату і амоній гідрофосфату. Ефект антибактеріальної дії посилюється зі зростанням концентрації кальцій гідроксилапатиту у суспензії. Установлено, що на агарових підкладках усіх чашок Петрі, засіяних культурами мікроорганізмів Escherichia coli, спостерігається більш суттєвий ефект антибактеріальної дії синтезованих гідроксилапатитів, порівняно з Staphylococcus aureus.

ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ БІНАРНИХ ОКСИДНИХ ХРОМ-НІКЕЛЬ-ФОСФАТНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ

Євгеній Голуб, Неля Голуб, Антон Козьма, Василь Гомонай
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна
e-mail: golub.nel@ukr.net

На сьогодні належний контроль за сталістю складу та вивчення будови і властивостей каталізаторів потребує широке використання сучасних фізико-хімічних методів, зокрема, ІЧ-спектроскопічного аналізу.

Тому метою даної роботи було здійснити ІЧ-спектроскопічний аналіз синтезованих нових складних каталітичних систем типу $xCrPO_4 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ з різним вмістом фосфатів хрому і нікелю.

Складні бінарні кислотні каталітичні системи на основі фосфатів хрому та нікелю синтезували методом співосадження, згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ». При цьому вміст названих фосфатів змінювали в широкому інтервалі (0,5 - 99,5 мас. %). Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу одержаних каталітичних систем типу $xCrPO_4 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ дозволили визначити склад каталізаторів і ряд особливостей їх структури. Встановлено, що досліджені повітряно-сухі ортофосфати в процесі синтезу з розчинів кристалізуються у вигляді гідратів. При цьому молекули води, що входять до складу кристалічних гідратів, не є нейтральними структурними елементами в ґратці гідрату, а приймають участь у різних взаємодіях з катіонними і аніонними підґратками солей. Стан води в кристалічних гідратах, спосіб розміщення і характер з'єднання його молекул з іншими елементами кристалічних ґраток суттєво впливають на процес термічної гідратації утворених сполук. Водночас в процесі термообробки синтезованих систем спостерігається поступове зниження інтенсивності смуг поглинання в області валентних і деформаційних коливань H_2O до їх повного зникнення при температурах 973 К і вище. При цьому формуються ІЧ-спектри, типові для безводних фосфатів. Складний характер спектрів всіх синтезованих хром-нікель-фосфатних каталізаторів і наявність кількох максимумів поглинання, які відповідають валентним виродженим коливанням ортофосфатного іону, обумовлений перекручуванням самої структури тетраедру за рахунок сильних водневих зв’язків. При цьому енергія водневого зв'язку, що утворюється між молекулою води та аніоном солі, збільшується по мірі зростання протоно-акцепторної здатності самого аніону.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОСЛІДОВНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ СІТОК ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПОЛІУРЕТАН

Л.Ф. Косянчук[1], О.І. Антоненко[1], Т.Д. Ігнатова[1], В.І. Безродний[2]
[1]Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна,
[2]Інститут фізики НАН України, проспект Науки, 46, 03028 Київ, Україна
e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

Проблема створення оптично-прозорого ударостійкого поліметилметакрилату (ПММА) і на даний час залишається актуальною попри те, що нею займаються досить давно. Класичним способом отримання ударостійких пластиків є додавання у високомодульний в багатьох випадках крихкий полімер деякої кількості еластомерів. При цьому нерідко застосовують процес формування сумішей *in situ*, зокрема систем на основі послідовних взаємопроникних сіток (ВПС). Як еластомер часто використовують поліуретани (ПУ), які містять фрагменти поліетерів.

Оскільки до цього часу для модифікації ПММА використовували лише ПУ на основі етеру, то доцільно було дослідити вплив на ударостійкість ПММА поліуретанів на основі естерів.

Відомо, що властивості сумішей лінійних полімерів, одержаних insitu, та ВПС визначаються умовами їхнього формування, тому важливим є вивчення кінетики реакцій утворення компонентів в таких системах, а також і процесу фазового поділу, який може відбуватися при перебігу цих реакцій.

Методом ізотермічної диференційної калориметрії досліджена кінетика реакцій полімеризації метилметакрилату (ММА) за присутності сформованого ПУ на основі олігодіетиленглікольадипінату, гексаметилендіізоціанату та триметилолпропану. Співвідношення акрилатної та уретанової складових у ВПС становило 85/15, 80/20 та 75/25 мас. %. Встановлено, що зі збільшенням кількості ПУ складової зростає швидкість полімеризації ММА, що пов’язано зі зростанням в’язкості вихідної системи за рахунок в’язкості ПУ складової. В результаті цього зменшується швидкість обриву ланцюга та зростає швидкість полімеризації в цілому.

Методом світлорозсіяння показано, що за час перебігу хімічних реакцій інтенсивність світлорозсіяння сумішами не змінюється, що свідчить про відсутність фазового поділу в ВПС. Це корелює з коефіцієнтом світлопропускання готових отверднених плівок, який складає ≈90%. Крім того, ПММА і ПУ мають однаковий показник заломлення (1.49 за температури 20 ºС). Як результат – всі вивчені системи є оптично-прозорими матеріалами.

ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEENS ANDSODIUM DODECYL SULFATEAT THEINTERFACE SOLUTION - AIR

Elena Streltsova, Alina Mazuryk
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Odessa I. I. Mechnikov National University,
st. Dvoryanskaya 2, 6508 Odessa, Ukraine
e-mail: mazuryk_alina@ukr.net

The nature of intermolecular interactions between surfactants of different types affects the bulk and surface properties of their mixtures. To estimate such interactions, the Rosen model is most often used, according to which the intensity of attraction between two surfactants in the volume of the solution and mixed adsorption layers is determined by the parameter β [1].

In this work adsorption of binary mixtures of nonionic (Tween-40, Tween-60) and anionic (sodium dodecyl sulfate - SDS) surfactants with different component ratios at the interface between solution and air was studied.

In the adsorption of binary mixtures of Twin – SDS in the whole studied range of molar ratios of components (with the exception of the Tween-40– SDS mixture with the molar fraction (n) of Tween = 0.3), there was a synergistic decrease in the surface tension of surfactants solutions. The formation of a mixed adsorption layer occurs due to hydrogen bonds and hydrophobic interaction between nonpolar fragments of surfactants molecules.

Calculations according to the Rosen modelwas showed that at any ratio of components of a mixture of surfactants at the interface solution – air mixed adsorption layers were formed, which are somewhat enriched with more surface-active Tweens (χ^{σ} (Tween-40, -60) > χ^{σ} (SDS)), and the value $\beta^{\sigma} < 0$, which indicates the existence of excessive attraction between the components of the mixture of surfactants (table).

Table. Adsorption parameters according to the Rosen model

Mixture of Tweens – SDS			
n (Tween)	χ^{σ} (Tween)	χ^{σ} (SDS)	β^{σ}
Tween-40 – SDS (σ = 54 mJ/m2)			
0,3	–	–	–
0,5	0,65	0,35	4,52
0,7	0,60	0,40	11,99
Tween-60 – SDS (σ = 58 mJ/m2)			
0,3	0,54	0,46	5,48
0,5	0,64	0,36	3,44
0,7	0,65	0,35	5,88

[1]*Rosen M. J.* Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. – N.Y. : John Wiley, 2004. – 455 p.

ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН-ФОСФАТНА КИСЛОТА

Соломія Нестерівська, Вікторія Макогон, Михайло Яцишин, Нестор Герман, Юрій Стадник, Олександр Решетняк

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

Композитні матеріали на основі поліаніліну (ПАн) та природних мінералів (мінеральних глин) є доступними, недорогими і перспективними матеріалами, які можуть бути застосовані в багатьох різних галузях зокрема хімії, фізики, біохімії тощо. Природні мінерали (ПМ), як от монтморилоніт, каолініт, цеоліт та інші, використовують для вдосконалення фізико-хімічних властивостей ПАн, зокрема термічної стійкості, електропровідності, сорбційності та технологічності, шляхом створення композитів на основі ПМ та ПАн (ПМ/ПАн) [1]. Глауконіт як і монтморилоніт належить до філосилікатів і володіє цікавими фізико-хімічними властивостями.

Зразки ПАн та композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАн) отримували окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах H_3PO_4 різних концентрацій (0,5 ÷ 3,3 М) за наявності природного мінералу Гл (родовище Адамівське 2, Хмельницької області).

Властивості готових зразків досліджували за допомогою Х-променевого (Дрон-5-04) та інфрачервоного з Фурє (ІЧ–ФП) перетворенням (NicoletIS10 ATR) аналізів. Питому електропровідність зразків ПАн і композитів визначали за виміряним опором (RigolDM 3068) таблетованих зразків за 20 °С.

В праці проаналізовано вплив концентрації H_3PO_4, як допанта ПАн, на структуру та електропровідність композитів Гл/ПАн. За результатами Х-променевого фазового та ІЧ-ФП спектрального аналізів встановлено, що структура композитів є аморфно-кристалічною, утвореною ПАн в стані лейкоемеральдину, макромолекулярні ланцюги якого зв'язані як між собою, так і з поверхнею Гл водневими зв'язками. Зі збільшенням концентрації H_3PO_4 дещо зростає ступінь кристалічності поліаніліну. Аморфність ПАн є необхідною властивістю для використання його та композитів із ПМ як адсорбентів. Питома намагніченість композитів зростає зі збільшенням вмісту глауконіту.

Порівняння отриманих результатів дає підстави стверджувати, що зразки Гл/ПАн-ФК є композитами, а не просто механічними сумішами двох компонентів – глауконіту та поліаніліну, допованого фосфатною кислотою різних концентрацій. Їхня питома електропровідність відповідає електропровідності подібних композитів [1].

[1] Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 1. Особливості синтезу, властивості та застосування // Праці НТШ. Хім. науки. 2018. Т. 53. С. 92−131.

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ МЕТИЛВІОЛЕТУ ЗА РЕАКЦІЄЮ РАФФАВПРИСУТНОСТІ*N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ

Любов Опейда, Роман Шепарович, Оксана Хавунко, Анастасія Новохатько

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: opeida_l@yahoo.com

Серед прогресивних напрямків очистки стічних вод від забруднень на сьогодні виділяються технології, засновані на прогресивних оксидаційних процесах (AdvancedOxidationProcess), до яких належать зокрема реакції Фентона та Раффа. Особливістю таких методів є те, що вони засновані на двох послідовних стадіях: генеруванні активних частинок та їх взаємодії із забрудниками, які розчинені у воді. Однак за присутності іонів Fe^{3+} та пероксиду водню (реактив Раффа) реакція йде повільніше і пошук способів її прискорення є важливою задачею. Перспективним з цієї точки зору є використання органокаталізаторів типу *N*-гідроксиімідів.

У роботі вивчали оксидативну деструкцію метилового фіолетового (МФ) у реакції Раффа за присутності *N*-гідроксифталіміду (NHPI) у слабокислому середовищі фотоколориметрично. Кінетика зміни оптичної густини (D) в процесі знебарвлення метилового фіолетового показує, що за відсутності HOOH у суміші $FeCl_3$ та NHPI знебарвлення йде дуже повільно. МФ знебарвлюється (рис., крива 2) у реакції Раффа ($FeCl_3$ + H_2O_2). Суттєве ж пришвидшення окиснення МФ спостерігається тоді, коли до системи Раффа додано NHPI (рис., крива 3). Отримані дані пояснюються тим, що NHPI реагує з іонами Fe^{3+}, відновлюючи їх до Fe^{2+}:

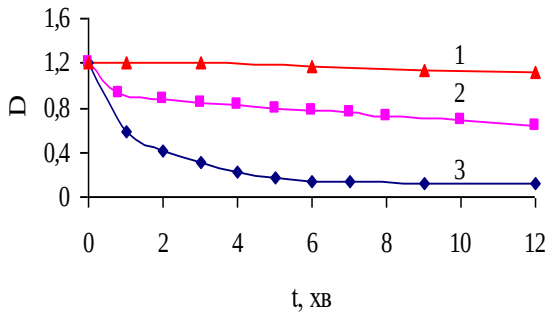


Рис. Кінетика знебарвлення метилового фіолетового в реакції з $FeCl_3$ + NHPI (1), $FeCl_3$ + H_2O_2 (2), $FeCl_3$ + NHPI + H_2O_2 (3). [МФ] = $6{,}5\cdot10^{-5}$ M; [H_2O_2] = $3{,}8\cdot10^{-3}$ M; [$FeCl_3$] = $1{,}9\cdot10^{-3}$ M, [NHPI] = $4{,}3\cdot10^{-4}$ M. pH = 4, 25 λ = 540 нм, l = 5 мм

$$Fe^{3+} + NHPI + HO^- \rightarrow Fe^{2+} + PINO^- + HOH.$$

Fe^{2+} в подальшому вступає в реакцію з HOOH, даючи активні HO□ радикали. Показано також суттєве прискорення реакції при каталізі сумішшю $FeCl_3$ +NHPI без H_2O_2 при підвищенні температури з 25 до 70 °C.

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ, КАТАЛІЗОВАНОГО СИСТЕМОЮ NHSI–$KMnO_4$

[1]Любов Опейда,[1]Юрій Гринда, [1]Анастасія Новохатько, [2]Андрій Якимович, [2]Орест Гевусь

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

[2]Інститут хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка», пл. Св. Юра, 2, 79013 Львів, Україна

e-mail: opeida_l@yahoo.com

Каталіз *N*-гідроксиімідами широко використовується при окисненні органічних речовин, особливо інтерес до цього типу каталізаторів зріс після відкриття каталітичних систем окисник-гідроксиімід, ефективність яких допомагає уникати утворення шкідливих відходів у процесі отримання кисневмісних сполук. Показана перспективність гібридних систем *N*-гідроксиімід – неорганічний оксидант, а саме солей мангану.

У роботі вивчали кінетику окиснення кумолу в ацетонітрилі (ACN), інертному до окиснення в даних умовах, за присутності системи *N*-гідроксисукцинімід (NHSI) – перманганат калію ($KMnO_4$) при 25, 40 °C. Кінетику окиснення досліджували, вимірюючи поглинання кисню волюмометрично, а кінетику витрати MnO_4^- – фотоколориметрично.

Додавання NHSI у реакційну суміш, де знаходяться кумол та $KMnO_4$, збільшуєшвидкість витрачання перманганат-іонів (W_{MnO4^-}). Початкові значення швидкостей W_{MnO4^-} добре спрямляються у координатах W_{MnO4^-} – [кумол] ($[CH_3COOH]$ = 0,066 моль/л, $[KMnO_4]_0 = 2{,}67\cdot10^{-4}$ моль/л, 25 °C).

$W_{MnO4^-} = 5{,}31\cdot10^4$[кумол] + 0,066, R^2 = 0,98 (за відсутності NHSI);

$W_{MnO4^-} = 11{,}3\cdot10^4$[кумол] + 0,143, R^2 = 0,98 (при [NHSI] = $5{,}3\cdot10^{-3}$ моль/л).

Табл. Швидкості окиснення (W) кумолу (1,76 моль/л) в ACN. 40 °C.

[NHSI], моль/л	[KMnO4], моль/л	W ·105, мол/л·с
-	-	0
0,01	-	0,18
-	0,013	0,97
0,01	0,013	6,03

Дію NHSIта $KMnO_4$ в процесах досліджували на прикладі окиснення кумолу (RH) молекулярним киснем (Табл.).Одержані дані підтверджують утворення на першій стадії окиснення перманганатом калію як кумолу, так і NHSI радикалів, що ініціюють ланцюговий процес окиснення:

$$NHSI + HMnO_4 \rightarrow SINO^- + H_2MnO_4,$$

$$SINO^- + RH \rightarrow NHSI + R^-$$

Відмітимо, що пришвидшення реакції окиснення кумолу відбувається як при додаванні NHSI, так і $KMnO_4$, однак сумарна їх дія є вищою від адитивної і свідчить про наявність синергізму при їх сумісній дії.

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ СРІБЛА НА ГРАНУЛАХ КОМПОЗИТУ ПОЛІСТИРОЛ-ПОЛІАНІЛІН

Богдан Остапович[1], Мар'яна Бужанська[2], Павло Демченко[1]

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[2]Львівський торговельно-економічний університет
вул.Туган-Барановського, 10, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net

Вивчена можливість одержання полімерних композиційних матеріалів на основі зшитого полістиролу (полімерна матриця – "господар") і поліаніліну (полімер – "гість") та досліджено адсорбцію іонів Ag+ на поверхні синтезованих полімерних композитів. Мікророзмірні полістирол-поліанілінові (ПСт–ПАн) композитні частинки одержано шляхом хімічної окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності гранул суспензійного співполімеру стиролу з дивінілбензолом у водному розчині HCl за використання ПАР додецилсульфату. Масиви експериментальних інтенсивностей для уточнення будови композитів методом порошку отримано на дифрактометрі STOESTADIP ($CuK\alpha_1$ випромінювання).

На дифрактограмі зразка (ПСт–ПАн) композиту, простежується поява добре сформованих відбиттів на фоні напіваморфної складової ПСт, очевидно, за рахунок частково кристалічної форми ПАн із дальнім порядком організації макромолекулярних ланцюгів. Згідно з літературними даними, піки при (14,0-15,0)°2θ, 21,0°2θ, 23,5°2θ є властивими для ПАн, останні характеризують співвідношення емеральдинової основи і емеральдинової солі у складі ланцюга поліаніліну, отже, ПАн на поверхні є частково допований і перебуває в стані емеральдинової основи та емеральдинової солі, що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Привертає увагу пік при 2,16°2θ– відповідна йому міжплощинна віддаль згідно рівняння Вульфа-Брега становить 40,86Å, та ряд піків при 5,3°2θ і 8,4°2θ. Очевидно, що піки при малих кутах відбиття обумовлені наявністю нанорозмірних частинок кристалічного ПАн, які одержуються при проникненні аніліну в пори гранул ПСт методом набрякання під час синтезу і іммобілізуються в поверхневих шарах гранул полістиролу. Можна допустити, що геометричний розмір пор просторової сітки зшитого ПСт впливає на структуру отриманого ПАн.

На дифрактограмі композиту після адсорбції $AgNO_3$ на гранулах з шаром поліаніліну [(ПСт + ПАн) + $AgNO_3$] поряд із напіваморфною фазою ПСт і піками відбиття, характерними для ПАн, появляється ряд чітких піків нової кристалічної фази при 19,5°, 21,8°, 24,5°, 29,8°, 31,8°, 32,4, 35,6°, 44,3°, 64,5°2θ, більшість з якихвідповідають нітрату срібла. Нерозпізнані піки малої інтенсивності при 38,3°, 44,5°, 64,3°2θ були віднесені до рефлексів площин відбиття чистого срібла.Запропоновано механізм адсорбції Ag^+ на ПАн.

ВПЛИВ ОКСИДУ КРЕМНІЮ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ МЕЗОПОРИСТИХ БІНАРНИХ СИСТЕМ SiO_2/ZrO_2

Євгенія Сенчило

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

пр. Науки, 3103028, Київ,Україна,e-mail: Jane_Senchylo@ukr.net

Основна мета даного дослідження полягала у визначенні умов процесів темплатного структуроутворення гібридних мезопористих матеріалів, зокрема ММС на основі оксидів цирконію і кремнію. Вибір обєктів дослідження обумовлений тим, що при термодетемплатуванні бінарних систем один з компонентів, в данному випадку оксид кремнію,не зазнає фазових перетворень, а інший (ZrO_2) кристалізується.

При використанні методики заміщення діоксиду цирконію на діоксид кремнію упорядкована мезоструктура в кремній цирконієвих зразках спостерігається для бінарних систем в межах від 5 до 50 моль. % SiO_2 в р.с. Більш чітке упорядкування (ПЕМ) спостерігається для зразків із вмістом 50% діоксиду кремнію (розмір пор приблизно 3 нм). Зі збільшенням вмісту кремнію в зразках спостерігається розділення і зсув екзотермічних піків в область більш високих температур (термогравіметричний аналіз), а також ріст $S_{пит.}$, Vs і діаметра пор (D). Ізотерми ад(де)сорбції парів метилового спирту характерні для мезопористих матеріалів.

Хімічний склад зразків, моль. % в РС	*S*, м^2/г	*V*, см^3/г	$D_{пор}$, Å
95 ZrO_2/5 SiO_2	290	0,17	23
85 ZrO_2/15 SiO_2	390 (19)	0,21	21
75 ZrO_2/25 SiO_2	350	0,19	22
70 ZrO_2/30 SiO_2	410 (107)	0,23	27
50 ZrO_2/50 SiO_2	415 (310)	0,27	26
Примітка: *Sпит* розраховували із ізотерм адсорбції метанолу по БЭТ, молекулярна площадка метанолу = 25 Å, (в дужках приведено дані *Sпит* по азоту); *VS* – по величині сорбції метанолу при p/pS= 1; *D* – діаметр пор, Å; ***)** ГТО протягом 2 і 4 діб, відповідно			

В ІЧ – спектрах каркасу одержаних матеріалів наявні с. п. 810 см$^{-1}$, обумовлена валентними симетричними коливаннями зв'язку Si-O-Si., і с. п. 753 см$^{-1}$ валентних коливань зв'язку Zr-O відсутні в бінарних системах і з'являються нові с. п. які не відносяться до власних коливань мод решіток діоксидів цирконію і кремнію, що свідчить про утворення саме кремній цирконієвих матеріалів, а не суміші оксидів. Десорбція аміаку з поверхні зразків 30 і 50% SiO_2 характеризується широкими кривими з не чітко розділеними максимумами при температурах 250, 400 та 425 ºС відповідно. Методом ІЧ-спектроскопії сорбції піридину підтверджено наявність на поверхні одержаних матеріалів к. ц. Люїса (температура десорбції 300ºС).

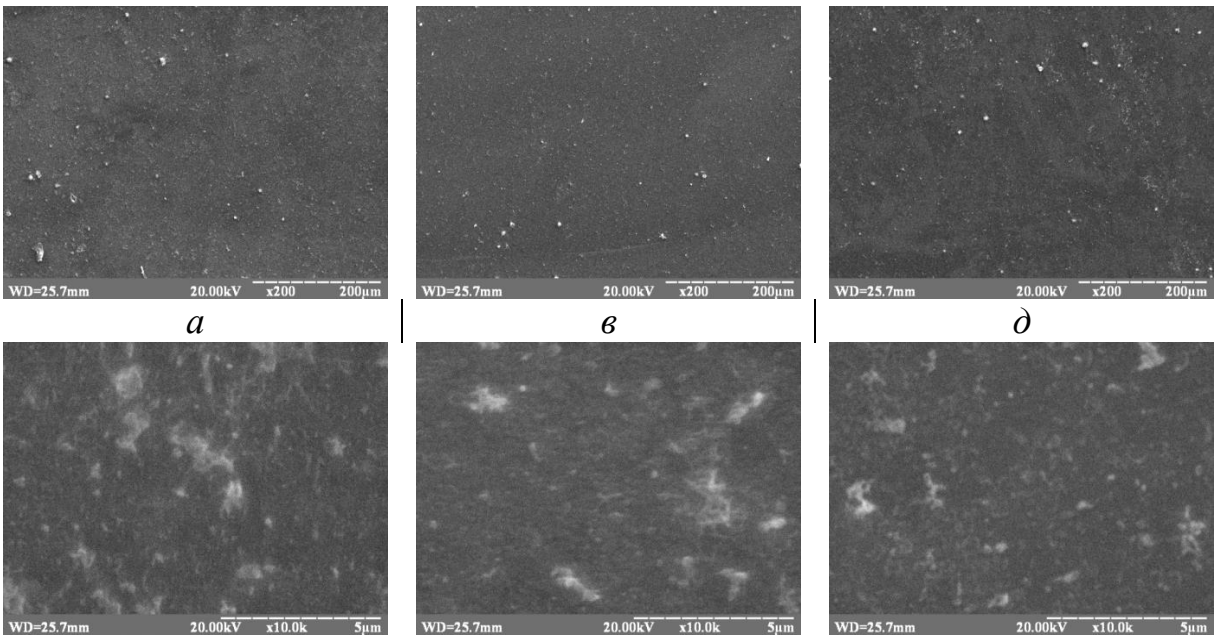
В результаті проведених досліджень розроблено відтворюваний метод синтезу бінарних систем SiO_2/ZrO_2в присутності міцелярного темплату. Показано, що варіацією вмісту оксиду кремнію в бінарних системах можна регулювати як концентрацію, так і силу кислотних центрів.

МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИХ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИЙ СУБСТРАТ ІЗ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Юлія Стеців, Михайло Яцишин, Роман Серкіз, Олександр Решетняк
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: yulya_hnisdyuch@ukr.net

Інтерес до наноструктурованих електропровідних полімерів загалом і поліаніліну (ПАн) зокрема, зумовлений можливостями їхнього використання в багатьох галузях. Однак, недоліком ПАн є його низька механічна міцність. Вирішенням цієї проблеми може бути синтез ПАн на відповідному полімерному субстраті, який покращить його експлуатаційні властивості, зокрема пластичність.

Осадження плівок ПАн на поліетилентерефталатному (ПЕТ) субстраті проводилишляхом *in situ* окиснення аніліну амоній пероксодисульфатому водних розчинах HCl, H_2SO_4 та H_3PO_4.Морфологію плівок ПАн на ПЕТ матриці досліджували за допомогою електронного мікроскопа РЕММА 101-02 (рис. 1). Отримані РЕМ-зображення свідчать що загалом плівки (рис. 1, *а–д*) є відносно гладкими. Однак, на поверхні плівок ПАн простежуються агрегати макромолекул ПАн у виді нано-сіток, -клубків та -ниток (рис. 1, *б–е*), розмір яких дещо збільшується при переході від HCl до H_3PO_4 (рис. 1, *б, г, е*). Наявність в складі кислоти-допанта атомів кисню зумовлює сильніше зв'язування макромолекул ПАн як між собою, так із поверхнею плівки ПЕТ.



а *в* *д*

б *г* *е*

Рис. 1 – РЕМ-зображення плівок ПЕТ/ПАн, допованих кислотами: *а, б* – HCl; *в, г* – H_2SO_4; *д, е* – H_3PO_4. Збільшення: *а, в, д* – ×200; *б, г, е* – ×10 000.

СИНЕРГЕТИЧНА ДІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ $MnO_x/TiO_2 \cdot SiO_2$ ТА *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ В РІДИННОФАЗНОМУ ОКИСНЕННІ ВУГЛЕВОДНІВ

[1]Володимир Супрун, [2]Юрій Гринда, [2]Оксана Хавунко, [2]Анастасія Новохатько, [2]Йосип Опейда

[1]Institute of Chemical Technology, Universitat Leipzig, Leipzig, Germany

[2]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

e-mail: wladimir.suprun@uni-leipzig.de, opeida_i@yahoo.co.uk

Створення низькотемпературних каталітичних систем є актуальним напрямком в аеробному окисненні органічних субстратів.

Спільну каталітичну дію каталізаторів $MnO_x/TiO_2 \cdot SiO_2$, VO_x/TiO_2 з *N*-гідроксифталімідом (NHPI) вивчали на прикладі окиснення кумолу при 70 °C і $p(O_2)$ = 1 атм в CH_3CN. Ініціатор — азобісдіізобутиронітрил (AIBN). Перебіг реакції відстежували за поглинанням кисню, а швидкості окиснення (*W*) обчислювали за кінетичними кривими ($V(O_2)=f(\tau)$).

Дослідження кінетики окиснення кумолу за присутності лише гетерогенних каталізаторів показало, що реакція перебігає з малою швидкістю (W<0,1 $M \cdot c^{-1}$). Порівняння швидкостей у дослідах 1, 2 та 3 показує синергізм у дії ініціатора AIBN та NHPI, який каталізує стадію росту ланцюга. Додавання гетерогенних каталізаторів (досл. 4 та 5) приводить до зростання швидкості окиснення. Однак найяскравішим проявом синергії є результат досл.7, коли його порівняти з досл. 2 та взяти до уваги, що в присутності лише $MnO_x/TiO_2 \cdot SiO_2$ в розчині кумолу, де швидкість дуже мала ($W \approx 0$). Такий синергізм у суттєвому пришвидшенні окиснення кумолу системою NHPI (гомогенний каталізатор) + $MnO_x/TiO_2 \cdot SiO_2$ (гетерогенний каталізатор), можна пояснити реакцією відриву H-атома від O–H зв'язку NHPI в присутності O_2 на поверхні гетерогенного каталізатора з утворенням фталімід-*N*-оксильного радикалу, що бере участь у подальшому ланцюговому процесі окиснення в розчині.

Таблиця. Швидкості окиснення кумолу в присутності AIBN, NHPI та каталізаторів на основі оксидів Mn та V. Розчинник CH_3CN.

№ з/п	[AIBN], M	[NHPI], M	$MnO_x/TiO_2 \cdot SiO_2$, г $г^{-1}$	VO_x/TiO_2, г $г^{-1}$	$W \cdot 10^5$, M c^{-1}
1	0,02				1,9
2		0,02			3,7
3	0,02	0,02			8,0
4	0,02	0,02		0,01	11,1
5	0,02	0,02	0,01		11,5
6		0,02		0,04	8,1
7		0,02	0,04		18,6

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ АМС $AL_{87}GD_5NI_8$ ПІСЛЯ ПРОЦЕСУ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Хрущик Х.І., Лопачак М.М., Гула Т.Г., Бойчишин Л.М.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,79005 Львів, Україна
e-mail: hrystynahrushchykchemist@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) є об'єктами як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок для застосування у різних промислових галузях. Метою даної роботибуло встановити показники мікротвердості за різних температур відпалу після процесу виділення водню, який було реалізовано на зразках. *Об'єктом дослідження*зразки АМС складу $Al_{87}Gd_5Ni_8$ у вигляді стрічки товщиною 30 мкм і шириною 20 мм. Із ДСК-кривих встановлено температури фазових переходів АМС на основі алюмінію при швидкості нагріву 10 К/хв. (табл.1)

Табл. 1. Температури фазових переходів АМС на основі алюмінію при різних швидкостях нагріву

АМС	Швидкість нагріву, К/хв	T_1,К	T_2, К	T_3, К
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	10	458	474	491

Відпал здійснювали у кисневому середовищі за температур T_1, T_2, T_3. Для дослідження процесу виділення водню на АМС використовували метод хроноамперометрії в потенціостатичному режимі (E= - 1,20 В) з використанням приладуJaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88P. Результати дослідження представлені у вигляді гістограми (рис. 1).

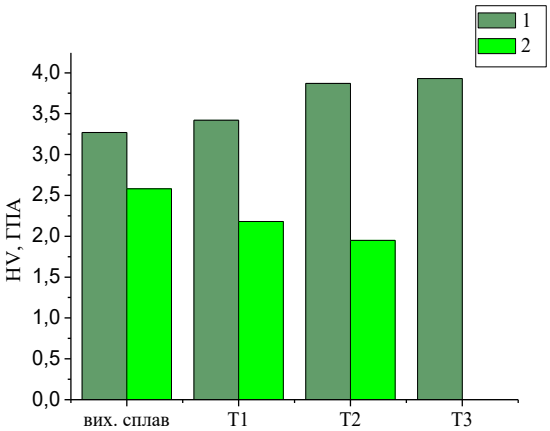


Рис. 1. Гістограма величини мікротвердості $Al_{87}Gd_1Y_4Ni_8$ (1- до процесу виділення водню, 2 – після процесу виділення водню)

Проаналізувавши результати дослідження, видно, що мікротвердість вихідного сплаву після процесу виділення водню зменшується від 2,58 до 1,95 ГПа. Серед відпалених зразків спостерігається тенденція до зменшення показників мікротвердості із збільшенням температури відпалу.

МАГНІТОСЕПАРАБЕЛЬНІ КАТАЛІЗІЗАТОРИ ТИПУ ФЕРИТУ КОБАЛЬТУ В АЕРОБНОМУ ОКИСНЕННІ КУМОЛУ

Роман Шепарович, Йосип Опейда
Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: sheparoman@meta.ua, opeida_i@yahoo.co.uk

Аеробне окиснення вуглеводнів є областю як наукових інтересів, так і великого промислового значення. Нині більшість його методів реалізуються з використанням металокомплексних гомогенних каталізаторів. Оскільки процес є радикально-ланцюговим, розробка нових каталізаторів з метою підвищення селективності окиснення в м'яких умовах залишається проблемою досить актуальною.

У роботі вивчали каталітичну активність синтезованого магнітосепарабельного каталізатора фериту кобальту (CoFeoxide) та модифікованого оксидом срібла фериту кобальту (AgCoFeoxide) в реакціях, ініційованого азобісдіізобутиронітрилом (AIBN), окиснення кумолу (70 ºC) молекулярним киснем. За кінетикою реакції слідкували, вимірюючи поглинання кисню волюмометрично. Швидкості окиснення (W), обчислені за отриманими кінетичними кривими наведені в таблиці.

$V_{кумол}$, мл	C_{AIBN}, M	$C_{кумол}$, M	$m_{CoFe\ oxide}$, мг	$m_{AgCoFe\ oxide}$, мг	$W\cdot10^4$, моль/л·с (початок)	$W\cdot10^4$, моль/л·с (кінець)
1,00	0,04	7,2				0,38
1,00	0,04	7,2	10		2,4	2,4
1,00	0,04	7,2		10	6,0	2,4
1,00		7,2		10	3,1	3,1

Показано, що CoFeoxide проявляє суттєву каталітичну активність. При модифікуванні каталізатора CoFeoxide сріблом, окиснення кумолу на початкових стадіях прискорюється від $2{,}4\cdot10^{-4}$ до $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л·с. Згодом окиснення сповільнювалось до швидкості $2{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л·с, що відповідає швидкості окиснення на вихідному каталізаторі – CoFeoxide, без срібла. Це можна пояснити дезактивуванням поверхні срібла продуктами реакції або радикалами. Цей висновок підтримується результатами окиснення кумолу киснем у присутності AgCoFeoxide без AIBN, де швидкість залишалась незмінною на протязі всього порівняльного періоду ($3{,}1\cdot10^{-4}$ моль/л·с) і при цьому була вищою за швидкість окиснення на самому CoFeoxide ($2{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л·с) з AIBN. Отримані магнітні наночастинки CoFeoxide та AgCoFeoxide мають досить високу намагніченість і легко відділяються від розчину магнітом, що збільшує економічність таких каталізаторів.

НЕЗВИЧНА ДІЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ В РІДИННОФАЗНОМУ РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВОМУ ОКИСНЕННІ

Роман Шепарович, Йосип Опейда

Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: sheparoman@meta.ua, opeida_i@yahoo.co.uk

Пероксид водню є складником багатьох систем, що ініціюють численні радикально-ланцюгові процеси окиснення і полімеризації. Метою даної роботи є дослідження на прикладі кумолу (RH) виявленого нами ефекту – інгібування пероксидом водню (H_2O_2) радикально-ланцюгового окиснення молекулярним киснем.

У роботі вивчали кінетику окиснення кумолу (70 °C) молекулярним киснем в присутності азобісдіізобутиронітрилу, який забезпечує швидкість ініціювання (W_i). За кінетикою реакції слідкували волюмометрично, вимірюючи поглинання кисню. Швидкості окиснення (W_{O2}), обчислені за отриманими кінетичними кривими наведені на рисунку.

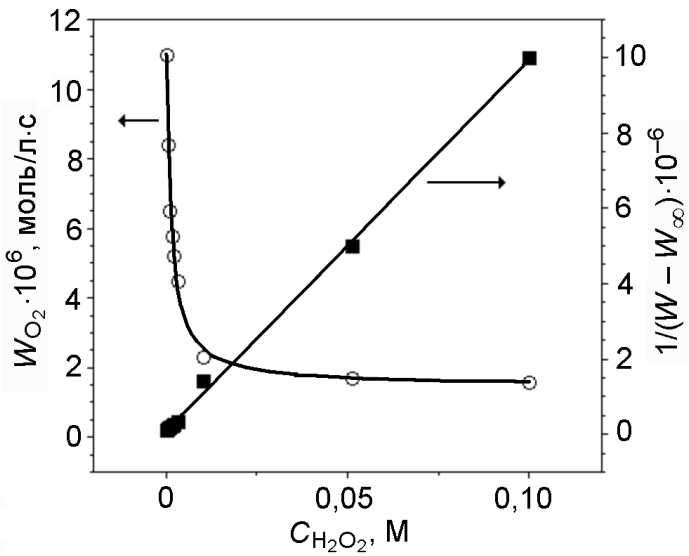


Рис. Залежність швидкості окиснення кумолу молекулярним киснем від концентрації пероксиду водню C_{H2O2} (ліва ордината) і лінеаризація цієї залежності в координатах $1/(W-W_\infty)$ – C_{H2O2} (права ордината).

Отримана залежність пояснюється кінетичною схемою, де утворювані при окисненні RH пероксильні радикали ROO• швидко, за реакцією з пероксидом водню, вимінюються на HOO•, які в подальшому беруть участь у дуже швидких реакціях обриву ланцюгів:

$$HOO\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOH + O_2 \quad \text{та} \quad HOO\bullet + HOO\bullet \rightarrow HOOH + O_2$$

Кінетичний аналіз схеми дозволив отримати загальне рівняння, що описує залежність швидкості реакції окиснення від концентрації HOOH та констант реакцій продовження та обриву ланцюгів радикалами ROO• і HOO•. Згідно з цим рівнянням експериментально отримана залежність має спрямлятися в координатах $1/(W-W_\infty)$ — C_{H2O2}, де W_∞– швидкість окиснення при максимальній концентрації HOOH. Спрямлення, що ми бачимо на рисунку, можна вважати підтвердженням запропонованої схеми.

ВПЛИВ ГУСТИНИ СТРУМУНА ТОВЩИНУ СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ У ПРИСУТНОСТІ СТАБІЛІЗАТОРАATLAS G3300 ЧАСТИНОК КАДМІЙ СУЛЬФІДУ

Віта Матвійчук[1], Олександр Янчук[1], Олег Марчук[1], Галина Мирончук[1], Ірина Мороз[2]

[1] *Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025Луцьк, Україна,*

[2] *Луцький національний технічний університет, вул. Львівська, 75, 43018Луцьк, Україна*

e-mail: yanchuk59@gmail.com

Електрохімічний метод анодування з використанням різних донорів Сульфуру та індиферентних електролітів дозволяє одержувати нанорозмірні частинки кадмій сульфіду [1]. Серед умов електролізу, які можуть впливати на розміри синтезованих частинок, є густина струму та природа ймовірного стабілізатора розміру частинок. У роботі вперше досліджується вплив густини струму в широкому її інтервалі на розміри частинок CdS, отриманих у присутності та без AtlasG3300. CdS синтезовано електролізом 1,0М водного розчину NaCl, 0,2М $(NH_2)_2CS$ у присутності 1 г/л AtlasG3300 (і без нього) методом анодування кадмію за постійної температури 90 ºС, тривалості електролізу 20 хв, густини струму від 0,04 до 0,48 з інтервалом приблизно 0,04 А/см^2. Одержано 24 порошкоподібних осади.

Рентґенофазовим аналізом установлено, що в дослідах з AtlasG3300 та без нього одержували порошок CdS зі змішаною сфалеритною та вюрцитною структурою із їх фіксованим співвідношенням (1:3), в той час як без використання AtlasG3300 співвідношення модифікацій змінювалося від 1:8 до 1:3. Середню товщину частинок CdS розраховано з дифрактограм за методом Пауля Шеррера. Синтезовані з AtlasG3300 порошки складаються з нанорозмірних частинок в інтервалі товщин від 9,8 до 12,9 нм, а за його відсутності – в інтервалі від 12,4 до 25,1 нм. Середня товщина частинок у синтезах з AtlasG3300 становить 11,6±1,0, а без нього – 18,3±2,7 нм. За наявності AtlasG3300 густина струму несуттєво впливає на товщину частинок CdS. За відсутності стабілізатора залежність товщини частинок від густини струму має параболічний характер з мінімумом товщини частинок за густин струму 0,16-0,20 А/см^2.AtlasG3300 виконує роль стабілізатора розміру частинок, суттєво зменшуючи їх товщину.

[1] Пат. 93471 U Україна, МПК (2014.01) C 01G 11/00. Спосіб отримання нанопорошків кадмію сульфіду електролізом водного розчину індиферентного електроліту / *Янчук О. М., Проц Д. І., Цуркова Л. В., Марчук О. В., Урубков І. В., Пехньо В. І.* (Україна); заявник та патентовласник Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки. - № u201313037; заявл. 11.11.2013; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 9. - 3 с.

ОБҐРУНТУВАННЯ РОЗПОДІЛУ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА НА КАТЕГОРІЇ

Яцков М.В., Корчик Н.М., Кирилюк С.В.
Технічний коледж Національного університету
водного господарства та природокористування
вул. Орлова ,35, 33027, м. Рівне, tehnich-college@nuwm.edu.ua

Відомо, що зі збільшенням концентрації розчинів посилюються усі форми координаційних взаємодій, тому, при визначенні основних технологічних параметрів процесу очищення слід враховувати: структуру розчину, хімічну природу окремих компонентів і взаємозв'язки між ними, включаючи частинки, які виникають при утворенні водної системи, основним елементом якої є гідратований йон. Оскільки, збільшення ефекту очищення може бути досягнуте отриманням більш однорідної вихідної суміші (зменшенням ентропії змішування), актуальним є поділ стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії.

Таким чином, мета роботи полягає у обґрунтуванні поділу концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії, з метою забезпечення стабільного ефекту очищення при зменшенні його собівартості. Для досягнення поставленої мети проведено дослідження, які включають 4 етапи, а саме:

- на першому етапі здійснено розподіл концентрованих стічних вод, відповідно до вмісту йонів, які мають тенденцію до хімічної гідратації, ті які впорядковують структуру розчину і ті, які розупорядковують. Для цього розглянуто механізм утворення гідратованого йону з точки зору його електронної структури та за положенням у таблиці Менделєєва;
- на другому етапі досліджень, здійснено аналіз значень теплот гідратації основних йонів металів, які вміщують концентровані стічні води гальванічного виробництва;
- на третьому етапі досліджень, проаналізовано тип структури основного гідратованого йону (ковалентний, водневий) для різного складу стічних вод гальванічного виробництва;
- на четвертому етапі досліджень, у роботі розглянули термодинамічні характеристики йонних реакцій осадження для кисло-лужних стічних вод.

Таким чином, з урахуванням вищевказаного, обґрунтовано поділ концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на наступні категорії: 1) хромовмісні стічні води; 2) концентровані металовмісні лужні від підготовки поверхні; 3) концентровані металовмісні кислі від підготовки поверхні; 4) концентровані металовмісні лужні від покриття; 5) концентровані металовмісні кислі від покриття.

Запропонований поділ дає змогу обрати доцільні методи очищення, структуру системи та використовувати окремі категорій як реагенти, а також збільшує ефективність утилізації цінних компонентів з стічних вод.

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ДОВКІЛЛЯ IN VITRO НА ПРИКЛАДІ RAPHANUS SATIVUS

Оксана Борейко, Павло Єфімов

Кафедра прикладної хімії
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи,4, 61022, Харків
pavel.v.efimov@karazin.ua

Проблемі впливу хімічних факторів на навколишнє середовище приділяється значна увага. Складність та нелінійність процесів в екологічних системах не дозволяє впевнено прогнозувати їх реакції на антропогенний вплив. Тому здається доцільним застосування модельних підходів до розгляду екологічних систем і факторів впливу на них. Одним з найбільш важливих аспектів цієї проблеми є вплив хімічного складу навколишнього середовища на реакцію організмів.

У даній роботі розглядається моделювання залежності проростання насіння від складу розчину in vitro. В якості біологічного об'єкта обрано насіння редису (Raphanus sativus var. Radicula Pers.), як доступний, дешевий і досить вивчений матеріал. Експеримент ґрунтувався на стандартних методиках біотестування, модифікованих з урахуванням технічних можливостей. Регульованим фактором був склад розчину, в якому пророщували насіння. Були досліджені системи з різними розчинами неорганічних солей (переважно нітратів двовалентних металів) і ряду органічних речовин (трилон Б, гетероауксин, гліфосат та ін.), а також їх суміші. Визначалися енергія проростання, схожість і біометричні параметри, такі, наприклад, як зростання зародкових корінців при досягненні проростками стадії колеоптиля. Розглянуто динаміку процесу проростання. Запропоновано деяка модифікація визначення параметрів, що дозволяє без відчутної втрати точністі скоротити час експерименту.

Були запропоновані та проаналізовані різні математичні моделі досліджених систем. Враховувалися фактори, що впливають на склад розчину, такі як гідроліз солей, комплексоутворення, іонна сила, pH. Визначено параметри моделей та їх прогностична здатність. Незважаючи на те, що спостережувані властивості представляють інтегральну характеристику, в деяких випадках можлива кількісна оцінка складу розчину. Так, наприклад, облік комплексоутворення дозволяє прогнозувати взаємовплив іонів важких металів, пестицидів та інших потенційних лігандів в т.ч. в залежності від pH, хоча сама кислотність в досить широкому інтервалі практично не впливає на процес проростання.

Результати можуть представляти інтерес не тільки для хіміків, а й для фахівців в області екології, фізіології рослин і сільського господарства.

ВИКОРИСТАННЯ ГОСПОДАРСЬКО-ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД У ВИГОТОВЛЕННІ РІДКИХ КОНЦЕНТРОВАНИХ ХЕЛАТНИХ ДОБРИВ

Любов Парфьонова, Олена Груздєва
Кафедра технології неорганічних сполук та екології,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро, Україна
e-mail:lenavg@ua.fm

Децентралізація очищення і утилізації побутових стічних вод дозволяє зняти багато екологічних, фінансових, соціальних та інших проблем. Слід зазначити, що у господарсько-побутових стічних водах (СВ), містяться в значній масі такі речовини, як азот, калій, фосфор, кальцій і ін., які знаходяться в розчиненому стані і є цінними добривами для сільськогосподарських культур. Тому використання СВ малих міст та селищ у синтезі хелатних добрив може і повинне стати джерелом поповнення органічної речовини ґрунту або рослини. Хелатні добрива містять той чи інший мікроелемент, з'єднаний з так званим хелатуючим агентом. Структура хелатів, найефективніших на даний момент мікродобрив, аналогічна природній. Саме тому хелати біологічно активні. Ці добрива добре засвоюються рослинами у порівнянні зі звичайними неорганічними солями. Вони безпечні для ґрунтів, рослин і людини, як у використанні, так і у виробництві. Основою, при виготовленні, рідкого концентрованого хелатного добрива (РКХД) була вхідна господарсько-побутова стічна вода каналізаційних очисних споруд РОВКП ВКГ «Рівнеоблводоканал» м.Рівне, попередньо механічно відфільтрована від завислих речовин. У якості хелатуючого агента була обрана оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФ).

Виготовлення РКХД проводили за методикою, яка забезпечує поступове додавання у суміш 1:1 СВ та водопровідної розрахованої кількості мікроелементів, ОЕДФ у відповідної послідовності, відповідних pH і температурі. Така технологія виготовлення забезпечує отримання концентрованого, рідкого, прозорого добрива, яке не кристалізується при коливаннях зовнішньої температури тривалий час з pH =7,9-8,2. Виготовлення добрив з додаванням господарсько-побутових стічних вод дозволяє зменшити витрати на очищення СВ, на сировину при виготовленні добрив та реалізувати комплексний підхід до природних водних ресурсів. Доведена ефективність отриманого добрива: аналіз на енергію проростання та лабораторну схожість зерна озимої пшениці, показав, що найкращі показники спостерігаються у зразках з концентрацією РКХД 0,005 та 0,02 г/л.

ЕКОТОКСИЧНА ТА МІНЕРАЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БУРОВИХ ШЛАМІВ ПОЛТАВСЬКОГО РЕГІОНУ

Надія Рикусова[1], Людмила Щукіна[2], Олексій Шестопалов[1], Анастасія Костіна[2]

Кафедра хімічної техніки та промислової екології[1],
кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей[2],
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: n_rykusova@ukr.net

Бурові шлами є відходами нафтогазодобування і складаються з вибуреної породи, відпрацьованого бурового розчину із значним вмістом різних органічних речовин, а іноді містять й технологічні скиди у вигляді нафти. Бурові шлами зберігаються у шламових амбарах або безпосередньо на поверхні землі поблизу свердловини і чинять негативний вплив на усі компоненти природного середовища (водойми, ґрунтово-рослинний шар), що робить задачу їх утилізації актуальною.

В роботі вивчені склад і токсичні властивості двох проб бурових шламів, відібраних з різних газоносних ділянок Полтавської області, які відрізнялися тим, що були виділені з різних глибин газових свердловин, розташованих на значній відстані одна від одної. Досліджені радіоактивні показники шламів і встановлено, що за величиною ефективної питомої активності (Аеф = 242 Бк/кг) природних радіонуклідів (Ra-226, Th-232, K-40) обидві проби відносяться до матеріалів першого класу за радіоактивністю, що дозволяє використовувати їх без обмежень у будівництві та у виробництві будівельних матеріалів.

Проведено біологічне тестування зразків шламів згідно з ДСТУ ISO 11269-1:2004 з використанням як тест-об’єкту насіння ячменю, яке зростало протягом декількох діб у якісному ґрунті та шламі. Оцінювалася інгібіторна дія шламу на ріст коренів ячменю. Визначено, що шлами викликають значне зменшення довжини коренів порівняно з ґрунтом: середня довжина коренів ячменю, зростаючого у ґрунті, становила 78 мм, у шламі – 6 мм. За рівнем пригніченості ростових процесів (90 %) шлами характеризуються максимальним рівнем фітотоксичності, що вказує на їх токсичний вплив на ґрунтово-рослинний покров зайнятої ними ділянки.

Дослідження складу мінеральної частини шламів показали, що вони містять 40 % і 47 % глинистих мінералів (каолініт, гідрослюда, монтморилоніт) та домішки кварцу, кальциту, доломіту, польових шпатів і піриту з несуттєвими відмінностями для обох проб. Такий мінеральний склад шламів наближає їх до полімінеральних глин і дозволяє прогнозувати можливість їх використання як органо-мінеральної техногенної сировини в технології будівельної кераміки, що є предметом подальших досліджень.

ЗМІНА КІЛЬКОСТІ НАФТИ ТА ДИНАМІКА ФІТОТОКСИЧНОСТІ ҐРУНТУ ПРИ НАФТОВОМУ ЗАБРУДНЕННІ

Леся Шевчик, Ольга Романюк, Тетяна Жак

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

вул. Наукова, 3а, м. Львів 79053, Україна

e-mail: lesyashevchik@gmail.com

Значною екологічною проблемою сьогодення є техногенне забруднення ґрунтів, яке негативно впливає на довкілля та здоров'я населення. Особливо складним і небезпечним є забруднення стійкими токсичними речовинами, серед яких можна виділити нафту та її похідні. Ці полютанти спричиняють довготривале порушення структури, аерації, водного обміну у ґрунтах, що призводить до непридатності їх використання у промисловості та сільському господарстві. Для розробки ефективних технологій відновлення довкілля від нафтового забруднення необхідне попереднє вивчення динаміки концентрації забруднювача, оскільки це дозволить розробити не лише ефективну технологію, але й науково обґрунтований, економічно вигідний план заходів.

З огляду на ефективне застосування біологічних методів ремедіації нафтозабруднених ґрунтів важливим є вивчення можливостей використання природного самоочищення ґрунтів, зміни кількості забруднювача та динаміки фітотоксичності поверхневого шару ґрунту по профілю на глибини характерні для зростання кореневої системи рослин.

Досліджено зміну кількості нафти та динаміку фітотоксичності ґрунту при нафтовому забрудненні. Показано, що в природних умовах у перші дні відбувається інтенсивне випаровування летких компонентів нафти, яке триває в середньому 45 діб. При цьому з ґрунту вивітрюється від 25% до 50% нафти в залежності від типу ґрунту, а токсичність зменшується приблизно в 2 рази. Значний вплив на випаровування має тип ґрунту, його початкова вологість та рівень забруднення. Із дерново-підзолистого ґрунту нафта випаровується більш активно, ніж з нафтозабрудненого чорноземного. Нафтове забруднення розповсюджується по профілю ґрунту і через 6 місяців, при початковому забрудненні 10%, фіксується на глибині 30-40 см. Розподіл нафти по профілю ґрунту не однаковий, найменш забрудненим є шар на глибині
10-20 см, як через 6 місяців, так і через 1 рік після забруднення. Така закономірність характерна і для фітотоксичності досліджуваних ґрунтів.

Отже, виходячи з отриманих даних про максимальне зменшення токсичності нафтозабруднених ґрунтів та концентрації забруднювача під дією абіотичних факторів, реабілітацію земель методами фіторемедіації доцільно проводити не швидше, ніж після 45 доби від забруднення, а рослини висаджувати на глибину 10-20 см.

НОВИЙ КЛАС СПОЛУК «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ» – ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ МОРФОЛІНУ

Свердліковська О.С., Бурмістр М.В., Черваков О.В.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро
o.sverdlikovska@gmail.com

Робота присвячена розробці наукових основ створення нового класу сполук «зеленої хімії» – полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну з високим рівнем іонної провідності в широкому діапазоні температур та встановлення залежностей їх фізико-хімічних властивостей від будови і зовнішніх факторів (розчинника, температури тощо) для вирішення нагальних проблем хімії високомолекулярних сполук.

Вперше встановлено кореляційні залежності між хімічною будовою мономерних, димерних і полімерних іонних рідин та їх фізико-хімічними властивостями, які є основою для синтезу нових сполук з заданими характеристиками: іонна провідність зростає із зменшенням розміру аніону, температури плавлення (склування) та молекулярної маси іонних рідин. Температура плавлення (склування) полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу знижується із зменшенням розміру аніону та їх молекулярної маси. Знайдено залежності в’язкості від концентрації полімерних іонних рідин іоненового типу у розчинах. Пояснено хімічну природу знайдених залежностей.

З′ясовано вплив структури полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу (будови замісників при четвертинному атомі Нітрогену, розміру молекули, кількості зарядів і відстані між атомами четвертинного Нітрогену у ланцюзі макромолекули, типу аніонної частини), температури на їх іонну провідність та розчинів у воді і органічних розчинниках. Встановлено, що нові полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-п’ять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1}$–10^{-6} См·см$^{-1}$) при збереженні властивостей до температури –28 °C ÷ –135 °C порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію.

Показано можливість застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв (органічних сонячних елементів, літієвих джерел струму, конденсаторів тощо), реагентів у синтезі полімерів, мийних озононеруйнівних засобів, модифікуючих добавок композицій на основі відомих полімерних матеріалів, екстрагентів і коагулянтів.

ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ-АМФОЛІТИ З ІНДИКАЦІЄЮ “СПРАЦЬОВУВАННЯ” ДИНАМІЧНОЇ ПОГЛИНАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ

Алім Еннан[1], Руслан Длубовський[1], Руслан Хома[1,2], Юлія Захаренко[1], Наталія Абрамова[1], Володимир Грідяєв[1]

[1]Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

[2]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

Застосування у складі просочуючих розчинів хемосорбентів кислих газів (N-вмісних органічних основ) та основних газів (солей d-металів, багатоосновних кислот) при розробці імпрегнованих волокнистих хемосорбентів-амфолітів (ІВХС-А) підтверджено результатами фізико-хімічних досліджень процесів поглинання кислих (SO_2) та основних (NH_3) газів.

В дослідженнях використовувались ІВХС-А, отримані шляхом імпрегнування голкопробивного фільтруючого полотна (ТУ У 00306644.108-2000 (арт. 13В230 (550)) водними розчинами:

- комплексів іонів 3d-металів (Ni^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+} та Cu^{2+}) з гексаметилентетраміном (НМТА), моноетаноламіном (МЕА) та поліетиленполіаміном (РЕРА);
- буферних сумішей на основі: динатрієвої солі N,N-діацетилглутамінової кислоти та ортофосфорної кислоти; гідро- та дигідрофосфатів калію, натрію та піперазинію, амонієвих катіонів МЕА та РЕРА; цитратів, оксалатів, малатів, оксиетиліденфосфонатів, етилендіамінтетраацетатів амонієвих катіонів МЕА та РЕРА.

Оптимізовано співвідношення компонентів складів для отримання ІВХС-А з використанням буферних сумішей (pH = 5,7 ÷ 6,4).

Розроблені ІВХС-А з візуальною індикацією моменту “спрацьовування” їх динамічної поглинальної ємності (ІВХС-АІ) під час поглинання кислих або основних газів шляхом введення до складу ІВХС-А кислотно-основних індикаторів (суміш фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах pH = 6,8 ÷ 7,4.

Застосування ІВХС-АІ дозволило своєчасно візуально визначати момент “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності протигазових елементів (ПГЕ) полегшених респіраторів, а отже, нормування використання ПГЕ або респіраторів. Доречно відмітити, що візуальне визначення часу захисної дії ПГЕ легких респіраторів здійснено вперше в Україні.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ТОКСИЧНОГО ВПЛИВУ СПОЛУК СВИНЦЮ (ІІ) НА ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ТА ЗДОРОВ`Я ЛЮДИНИ

Елла Часова, Віталій Мовчан, Оксана Демчишина
Кафедра збагачення корисних копалин і хімії
Криворізький національний університет
вул. Віталія Матусевича,11, 50027, м. Кривий Ріг, Україна
e-mail: demchyshynaov@gmail.com

До числа найважливіших факторів, які обумовлюють забруднення води, відносяться важкі метали (ВМ). Попадання у воду ВМ пов'язано з діяльністю цілої низки галузей промисловості, а також побутовими відходами. Свинець краще за інших ВМ адсорбується донними осадами та концентрується планктоном. Але, ще задовго до моменту насичення, свинець може переходити у воду, завдаючи шкідливу дію на оточуюче середовище. Тому розробка методів контролю за вмістом цього елементу, токсичного у всіх своїх водо-, кислото- і лугорозчинних формах, є однією з актуальних задач в області охорони оточуючого середовища. Вибір методу обумовлюється вмістом свинцю в об'єкті, а також необхідною точністю, часом визначення та технічною оснасткою лабораторії. Найбільш розповсюдженим методом аналізу свинцю є метод, в якому свинець визначається у вигляді дитизонату свинцю. Однак дитизон не є селективним реагентом, метод потребує використання великої кількості хлороформу в якості екстрагенту. На основі аналізу відомих методів і експериментальних досліджень ми дійшли висновку, що для визначення катіонів свинцю у воді досить перспективним є метод фотометричного визначення його у вигляді хелату ацетату свинцю з ксиленоловим помаранчевим. Використання ацетату свинцю (а не іонів Pb(2+) дозволяє збільшити чутливість та селективність метода, тому що більшість металів не утворюють комплексів з ацетат-іонами. Було встановлено оптимальне значення pH 5,6. Pb^{2+} попередньо переводили в ацетатну форму, використовуючи ацетатно-аміачний буферний розчин. Визначення проводили по попередньо побудованому градуйованому графіку. Для цього готували серію розчинів: з аліквоти від 0,5 до 7 $см^3$ стандартного розчину ацетату свинцю, додавали 1 $см^3$ водного розчину ксиленолового помаранчевого (ω = 0,05%), 3 $см^3$ ацетатно-аміачного буферного розчину (pH 5,6) і доводили об'єм до 15 $см^3$ бідистильованою водою. Вимірювання проводили через 20 хвилин (це час, необхідний для встановлення рівноваги) на фотоколориметрі КФК-2 з товщиною кювети ℓ = 20 мм, з світлофільтром № 6 (590 нм), який є оптимальним для цього аналізу.

Отже, проведені дослідження показали, що метод фотоколориметрії є достатньо точним і надійним для визначення свинцю у пробах води. Хоча, безумовно, він потребує подальшої оптимізації і є важливим напрямом для розробки нових методик фотоколориметричних визначень свинцю і важких металів взагалі.

ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПІВ СИСТЕМИ НАССР У РОЗРІЗІ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВИРОБНИЦТВА

Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.
Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33000 Рівне,Україна
e-mail: tehnich-college@gmail.com

Було досліджено можливості застосування принципів системи НАССР у сфері екологічної безпеки виробництва, зокрема для виробництва м'яких сирів у молочній галузі. Було проведено визначення критичних точок контролю та їх критичних меж для виробництва домашнього сиру згідно з визначеними принципами системи, а також базуючись на цих принципах водночас було визначено критичні контрольні точки, які дозволять забезпечити і безпеку виробництва продукції з врахуванням екологічної складової.

Для досліджень було обрано процес добування молочно-білкового концентрату з молочної сировини запропонований авторами у попередніх публікаціях, який передбачає сичужну та кислотну коагуляцію згустку та введення молочної сироватки, як реагенту для контролю параметрів технологічного процесу та підвищення виходу продукції.

В ході аналізу біологічних, фізичних та хімічних небезпечних факторів, які можуть виникати на різних стадіях виробничого процесу, а також в ході визначення критичних точок контролю (КТК) шляхом методу «дерева рішень», було отримано одну КТК – стадію пастеризації молока, яка характеризується наявністю біологічних ризиків пов'язаних з вегетативними патогенними організмами.

Було запропоновано вважати потенційно небезпечними факторами також і значення основних параметрів контролю на стадіях охолодження, сквашування і заквашування (температура, час), введення молочної сироватки (pH, Eh, об'єм, час). На кожному з вказаних етапів ймовірність виникнення ризику є достатньою для запровадження заходів контролю, адже недотримання зарегламентованих значень параметрів може призвести до значних порушень в процесах утворення згустку, а як наслідок призвести до утворення висококонцентрованих стічних вод з непередбаченим вмістом органічних речовин. Дотримання необхідних значень параметрів контролю, в свою чергу усуває ризики. Тому, пропонуємо вважати вказані стадії за КТК, для яких необхідно встановити та підтримувати критичні межі та оптимальні значення параметрів контролю, виходячи з міркувань екологічної безпеки виробництва.

Застосування принципів системи НАССР для забезпечення також і екологічної безпеки виробництва призвело до визначення значно більшої кількості КТК, що свідчить про високий потенціал такого застосування, яке дозволяє розширити критерії безпеки та якості продукції загалом.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПВС ТА ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

Володимир Красінський, Вікторія Антонюк, Олег Суберляк
Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет „Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: vkrasinsky82@gmail.com

Нанокомпозити, на відміну від наповнених дисперсними порошками полімерів, є новим класом альтернативних матеріалів, в яких нанорозмірні наповнювачі дисперговані у полімерну матрицю. Підвищення таких властивостей матеріалу, як модуль пружності, міцність, термостабільність, вогнестійкість та бар’єрні властивості, зробили нанокомпозити привабливою альтернативою для використання в пакувальній, медичній, автомобільній та інших галузях народного господарства.

Нині найбільш поширеними у використанні нанонаповнювачами є шаруваті силікати, зокрема монтморилоніт (ММТ), гекторит і сапоніт. Молекули полімеру можуть інтеркалюватися в галереї шаруватих силікатів, розсовуючи шари і створюючи нанокомпозит з високим співвідношенням сторін.

Полівініловий спирт (ПВС) застосовується в промислових, комерційних, медичних та продовольчих секторах для виробництва лаків, смол, хірургічних ниток та упаковки харчових матеріалів. Тому покращення механічної та хімічної стійкості ПВС є актуальною проблемою, яку можна вирішити, сумістивши ПВС з шаруватими силікатами, зокрема ММТ.Попередніми дослідженнями кафедрою хімічної технології переробки пластмас розроблено спосіб одержання нанокомпозитних плівок на основі ПВС з використанням ММТ, який інтеркальованийполівінілпірорлідоном (ПВП).Інтеркальований за допомогою ПВП монтморилоніт легко розподіляється в об'ємі розчину ПВС, не утворюючи агломератів. Метою даної роботи було дослідити структуру та теплофізичні характеристики розроблених нанокомпозитів за допомогою рентгенографічного аналізу та диференційно сканувальної калориметрії (ДСК).

Рентгенофазові дослідження підтвердили фізичну взаємодію між матрицею ПВС та ММТ, внаслідок чого змінилася внутрішня структура ПВС. Наявність на рентгенограмах модифікованого ПВС піків в області кутів 2Ѳ від 0 до 10° (на відміну від зразка чистого ПВС) свідчить про потрапляння молекул полімеру в міжшаровий простір ММТ. Результати ДСК додатково підтверджують утворення нанокомпозиту на основі ПВС та модифікованого ММТ, внаслідок чого на 40 ºС зростає термостійкість композиту порівняно з чистим ПВС і суттєво зменшується кількість тепла, що поглинається під час термоокисної деструкції.

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ CoO-BaO-MoO_3

Шабанова Г. М., Логвінков С. М., Гамова О. О.

Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, б. 2, 61002 Харків, Україна

e-mail: gamova@i.ua

Все більшої актуальності на сучасному рівні становлення цементної промисловості набуває створення та розвиток природоохоронних технологій, що направлені на раціональне використання природних та техногенних матеріалів.

Попередніми дослідженнями, проведеними в лабораторії спеціальних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХПІ", була встановлена можливість застосування відпрацьованих носіїв каталізаторів гідрування сірковмісних органічних сполук ГПС-4Ш у виробництві вогнетривкого цементу як алюмінатного компоненту. Даний вид носія каталізатора має наступний хімічний склад при перерахуванні на прожарену речовину при 550 °С: 86,75 мас. % Al_2O_3;10,7 мас. % MoO_3; 2,55 мас. % CoO.

Таким чином, актуальним є проведення термодинамічного аналізу субсолідусної будови системи CoO-BaO-MoO_3 з метою встановлення перева гпротікання твердофазних реакцій в системі та стабільності сполук, що утворюються.

Повного опису субсолідусної будови трикомпонентної системи CoO-BaO-MoO_3 в літературних джерелах нами не виявлено. Вивчено субсолідусну будову подвійних систем BaO-CoO, BaO-MoO_3, CoO-MoO_3 та встановлено, що будуть існувати 6 бінарних оксидних сполук, з яких 4 сполуки стабільні при температурі вище 1300 °С: $BaCoO_2$; Ba_3MoO_6; Ba_2MoO_5; $BaMoO_4$.

У зв'язку з відсутністю літературних даних про основні термодинамічні характеристики молібдатів барію та кобальту, що необхідні для встановлення верогідності протікання твердофазних реакцій між основними сполуками трикомпонентної системи CoO-BaO-MoO_3, розраховані стандартну ентальпію утворення цих сполук, стандартну ентропію і коефіцієнти рівняння залежності теплоємкості від температури, що дозволило створити термодинамічну базу даних молібдатів барію та кобальту.

Для встановлення можливо існуючих пар фаз розраховано значення вільної енергії Гіббса для всіх можливих твердофазних реакцій, що протікають в системі в інтервалі температур 800 – 2000 К та побудовано залежність ΔG від зміни температури. Аналіз отриманих результатів дозволив визначити верогідність протікання твердофазних реакцій за участі молібдатів барію та кобальту та встановити всі двофазні термодинамічно стабільні сполуки системи, що досліджується.

Таким чином, в результаті проведених термодинамічних розрахунків з урахуванням сформованої термодинамічної базимолібдатів барію та кобальту встановлено наявність наступних конод в системі CoO-BaO-MoO_3: BCo-B_3Mo, BCo-B_2Mo, BCo-BMo, Co-BMo, Co-BMo_2, BMo_2-$CoMo$.

Отримані дані дозволяють визначити перспективну область з точки зору отримання вогнетривких в'яжучих матеріалів із заданими властивостями.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ РОЗРОБКИ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЛІТІЙАЛЮМОСИЛІКАТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ ЗА ШЛІКЕРНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

Святовлав Рябінін, Оксана Саввова

Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна

e-mail: riabinin_svyatoslav@hotmail.com

Широкого застосування склокерамічні матеріали (СКМ) на основі літійалюмосилікатних стекол набули при виготовленні обтікачів антенних апаратів, термостійких деталей, теплообмінників, обігрівачів, панелей нагрівальних пристроїв, конструкційних елементів високотемпературних агрегатів, лабораторного та кухонного посуду. На сьогодні перспективність використання літій алюмосилікатної склокераміки пов'язано з їх високими фізико-хімічними та технологічними властивостями, зокрема, у напрямку створення високоміцних термостійких склокерамічних матеріалів.

Забезпечення високих експлуатаційних властивостей склокерамічних матеріалів досягається шляхом вибору оптимальних технологічних параметрів їх одержання. Аналіз існуючих методів формування СКМ за керамічною технологією дозволив встановити, що пресування та термопластичне формування – не дозволяє виготовляти габаритні деталі об'ємної форми. Виходячи з необхідності отримання високоміцних товстостінних виробів, зокрема й складноїконфігураціїбулообрано метод шлікерноголиттяматеріалів у гіпсові форми.

Як основа при розробці склокерамічних матеріалів нами були обрані дослідні стекла, які було синтезовано на основі системи R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O5 – SiO_2 в області кристалізації β- сподумену. В ній було обмежено область в наступних концентраційних межах мас. %: R_2O Σ(K_2O, Li_2O) – 2,0 ÷ 7,0; RO Σ(CaO, MgO, ZnO) – 1,0 ÷ 2,0; RO_2 – Σ (SnO_2, TiO_2, ZrO_2) – 1,0 ÷ 2,0; CeO_2 0,0 ÷ 0,5; R_2O_3 – Σ(Al_2O_3, B_2O_3) – 1,5 ÷ 18,0; P_2O_5 – 0,0 ÷ 3,0; SiO_2 – 60.

Помел фрити було здійснено у планетарному млині Retsch PM-400 в 2 стадії з додаванням 30 % води. З метою попередження злипання дрібних часток, забезпечення плинності шлікерів, а також прискорення процесу помелу до млину було введено добавку дефлокулянта Dolapix FF6 у кількості 0,5 мас. %.

Формуваннявиробів проводилось методом шлікерноголиття у гіпсовіформи (форми для виробівготують за стандартною технологією) зішлікеру з параметрами: щільність ρ = 1,852 г/см^3; pH = 9,90; тонкість помелу дисперсної склофази – залишок на ситі №0063 3–5 %.

Готові відливки сушаться при температурі 120–150 °С до остаточної вологості виробів не більш 0,5 %. Після сушіння сформовані вироби підлягають термообробці в електричній печі за наступним режимом: 1-стадія: витримка при 530 ºС впродовж двох годин та 2-стадія - при 850 ºС впродовж двох годин.

Отримані за шлікерною технологією композиційні матеріали характеризуються високими експлуатаційними властивостями: HV = 8,8÷9,0 ГПа; K_{1C} = 2,4÷3,1 МПа·м$^{1/2}$, при одночасно низькому значенні щільності ρ = 2,45÷2,5 г/см^3 та є перспективними при розробці високоміцних склокерамічних матеріалів для локального захисту спеціальної техніки та обладнання.

ШТУЧНІ ДЕКОРАТИВНІ КАМЕНІ НА ОСНОВІ ДОЛОМІТУ ЗАВАДІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Вікторія Тараненкова, Валентина Пугач,
Ірина Тимошенко, Павло Корекян
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: taranenkova@ukr.net

У теперішній час актуальною є задача створення нових декоративних матеріалів, що імітують природні камені, які б мали невелику собівартість, їх одержання не вимагало б дорогої або важкодоступної сировини, а технологія їх виготовлення характеризувалася б простотою і не була б складною, як при масовому виробництві, так і при виконанні індивідуальних замовлень. Великий розвиток та широке застосування отримали декоративно-оздоблювальні вироби на основі мінеральних в'яжучих речовин. В літературі є дані щодо отримання штучного каменя на основі випаленого магнезиту та розчину хлориду магнію – такий матеріал отримав назвуальболит.

Беручи до уваги, що магнезит є дорогою сировиною, до того ж його значні поклади відсутні в Україні, він може бути замінений більш дешевою і широко розповсюдженою сировиною, а саме, доломітом. Альболит, отриманий з використанням каустичного доломіту, може бути основою для створення штучних каменів, що імітують більш дорогі природні гірські породи. Таким чином, метою нашого дослідження є одержання нових складів штучних каменів - альболитів на основі доломітового в'яжучого, отриманого з використанням вітчизняної сировини.

Як вихідна сировина для отримання доломітового в'яжучого використовувалися доломіт Завадівського родовища (Тернопільська обл.) та природний розчин хлориду магнію – мінералу бішофітуНовоподільського родовища (Чернігівська обл.). Визначено раціональну температуру напіввипалу каустичного доломіту та оптимальну концентрацію замішувача. Досліджено фізико-механічні властивості альболиту, отриманого на основі каустичного доломіту та розчину бішофіту. Розроблено нові склади декоративних будівельних матеріалів на основі одержаного доломітового в'яжучого, а саме, отримано зразки штучного каменяальболиту, що імітує природні піщаники та родоніт, а також оздоблювальні матеріали фантазійного забарвлення. Для забарвлення сировинних сумішей використовувалися пігменти COLOREX виробництва фірми Śnieżka (Республіка Польща). Як свідчать результати дослідження, отримані зразки за своїм зовнішнім виглядом дуже наближені до природних матеріалів.

ЗАСТОСУВАННЯ КАОЛІНУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ МАСТИЛЬНИХ ЗАБРУДНЕНЬ З БАВОВНЯНИХ ТКАНИН

Оксана Березюк
Кафедра хімії та хімічної інженерії,
Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, 29000 Хмельницький, Україна
e-mail: o.berezjuk@gmail.com

Каолінові глини в Україні представлені двома генетичними типами: каоліном первинним (основного і лужного складу) та вторинним, які суттєво відрізняються за складом, але у якості основного компоненту містять глинистий мінерал каолініт ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Характерною особливістю первинного каоліну Глуховецького родовища є висока дисперсність та однорідність глинистої речовини. Завдяки тонкодисперсній системі, що має розмір менше 1 мкм, може адсорбувати токсичні речовини і важкі метали. Хімічний склад первинного каоліну за вмістом основних компонентів досить різноманітний. На якість каоліну істотно впливає наявність у їхньому складі домішок Fe_2O_3і TiO_2, які погіршують їх, діючи як барвники, тому перед використанням проводиться попереднє збагачення каоліну-сирцю, завдяки якому вміст мінералу каолініту збільшується з 45 % до 99%.

Для видалення мастильних забруднень з бавовняних тканин розроблені препарати, до складу яких входять: природний мінеральний сорбент, зокрема, каолін (каолін збагачений КН-77; каолін збагачений П-3; каолін збагачений П-1), який сорбує розчинене деароматизованим уайт-спіритом мастило; суміш ПАРдля емульгування розчиненого забруднення і загущення композиції.

В результаті було отримано очищувач мастильних забруднень у вигляді пасти, яка легко наноситься на тканину в будь-якому її положенні без розтікання. Якість видалення мастильних забруднень оцінювали за ступенем білості бавовняної тканини і за залишковим вмістом мастила на зразку.

Результати дослідження показали, що білість тканини, очищеної від мастила, близька по значеннюдо білості незабрудненого зразка, а ступінь видалення мастильних забруднень становив 77 - 90 % залежно від використання у складі композиції марки каоліну.

Отже, застосування природного мінерального сорбенту – каоліну марки П-1 дозволило покращити властивості препарату для видалення мастила з бавовняних тканин та сприяти збільшенню ступеню видалення забруднення з тканин (до 90 %) за механізмом розчинення, емульгування і сорбції мастила.

СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СОНЯЧНИХ КОЛЕКТОРІВ

Людмила Брагіна
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: bragina_l@ukr.net

Неухильний розвиток науки та практики емалювання металів обумовлений не тільки зростаючою потребою у традиційних емальованих виробах: посуду, побутовій техніці, трубопроводах, хімічній апаратурі, – але й появою нових галузей застосування склоемалевих та склокристалічних покриттів. Зокрема, це стосується сонячних колекторів для перетворення сонячного випромінювання в теплову енергію..

Останні роки визначаються активною розробкою та впровадженням в багатьох країнах основних видів сонячних колекторів: плоских та вакуумних трубчастих. Для забезпечення ефективності їх використання застосовують різні покриття. В ідеальному випадку вони повинні відповідати наступним вимогам: коефіцієнт сонячного поглинання – $\alpha \geq 0{,}95$; тепловипромінювання при 400 °С – $\varepsilon < 0{,}05$; високі значення хімічної та термічної стійкості при температурах вище за 250 °С; абразивостійкість й надійність; простота виготовлення та низька вартість. Але знайти достатній компроміс між цими показниками дуже важко. Як показали дослідження D. Fissi й M. DeLucia (Флорентійський університет, Італія), чорні склоемалеві покриття товщиною 100-150 мкм, що одержані за електростатичною технологією на вакуумних трубчастих деталях сонячних колекторів з нержавіючеї сталі ALSI 304, значною мірою відповідають вказаним вище вимогам: $\alpha = 0{,}93$; хімічна стійкість класу А, високі значення термостійкості та абразивостійкості, низька вартість, простота виготовлення, строк служби перевищує 20 років. Саме це обумовлює їх конкурентоспроможність у порівнянні з чорними хромовими покриттями, незважаючи на більш високі значення $\alpha = 0{,}95$ та робочої температури ≥250 °С, а також на суттєво менші значення $\varepsilon = 0{,}05$ останніх та більший вихід енергії – 42930 кВ/рік (проти 32412 кВ/рік у разі емальованих деталей). Головними недоліками чорних хромованих деталей є вдвічі менший термін їх експлуатації (понад 10 років), значна вартість і складність виробництва. Вакуумні трубчасті емальовані сонячні колектори з поверхнею від 30 до 3400 м^2 вже використовують в Німеччині для постачання тепла на різні ділянки емалювальних виробництв.

Наявність в Україні значної кількості сонячних колекторів, яка безперервно зростає, та суттєві досягнення НТУ «ХПІ» й ДВНЗ УДХТУ в галузі створення й впровадження склоемалей є запорукою значного енергозбереження при їх використанні у вітчизняних сонячних колекторах.

МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ ДЛЯ ЗМІЦНЕННЯ КЕРАМІЧНОЇ МАТРИЦІ КОНСТРУКЦІЙНО-ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ярослав Галушка[1], Людмила Щукіна[1], Лариса Ященко[2], Артем Маслов[1]

[1]Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей,
[2]Кафедра охорони праці і навколишнього середовища,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна
e-mail:yaroslavgalushka@gmail.com

Останнім часом у будівельному секторі спостерігається тенденція до зведення каркасних будівель, які швидко будуються, з низьким рівнем енергоспоживання, що досягається за рахунок використання для стінових конструкцій штучних виробів з ніздрюватих бетонів та конструкційно-теплоізоляційних керамічних матеріалів. Як відомо, останні є виробами збільшеного формату з високою пустотністю (до 55 %). Сировинною базою виробництв таких матеріалів є неспікливі суглинки, леси та супіски, які при їх використанні в чистому вигляді не дозволяють досягти необхідних формувально-сушильних властивостей керамічних мас і механічної міцності керамічних матеріалів.

Метою даного дослідження був пошук мінеральних компонентів, які б одночасно покращували пластичні властивості мас та їх спікливість.

В роботі досліджені бентонітова і керамзитова глини Дашуковського і Щемилівського родовищ, глина «Технік-4» (ТзОВ «Веско») і пірофіліт Овручський (ГОК «Кварцит»). Дані компоненти були додані в кількості 10–30 мас. % до неспікливого суглинку, випал зразків відбувався за температур 920 – 980 °С з кроком 30°С. Для зразків були досліджені температурні залежності їх водопоглинання і межі міцності при стиску, а також визна-чений ступінь впливу добавок на ці властивості.

Найефективнішими добавками виявилися бентонітова і керамзитова глини. Бентоніт знижує водопоглинання зразків (по відношенню до чистого суглинку) на величину від 12 % до 24 % залежно від його кількості в масі, керамзитова глина – від 0,7 % до 27 %. Також бентоніт підвищує межу міцності при стиску на 26 % (10 % в масі) і на 54,5 % (30 % в масі). Керамзитова глина підвищує механічну міцність на 38 % при її мінімальному вмісті в масі і на 127 % – при максимальному. Глина «Технік-4» дещо покращує механічні властивості кераміки, але не так виражено, як вищезазначені глини. Пірофіліт взагалі виявився неефективним в дослідженому інтервалі температур.

Отже, серед розглянутих мінеральних добавок для покращення спікання мас і зміцнення керамічного тіла при отриманні високопустотних виробів можна рекомендувати керамзитову глину і бентоніт у кількості 20 – 30 мас. %.

ПІРАЗОЛІНІЛНАФТАЛІМІДИ – ФЛУОРЕСЦЕНТНІ БАРВНИКИ ДЛЯ ПОЛІАМІДНИХ ТА АЦЕТАТНИХ ВОЛОКОН

Віталій Дістанов, Віталій Бондарєв, Влада Васильєва, Тетяна Дзьобань, Лілія Мироненко, Тетяна Фалалєєва

Кафедра органічного синтезу і нанотехнологій, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна

e-mail:distanov@ukr.net

Основним методом отримання насичених яскравих відтінків з більш високим ступенем стійкості до мокрих обробок та дії УФ-світла є забарвлення волокон органічними люмінофорами при їх одержанні. Використання діалкіламінонафталімідів дозволяє отримати яскраві насичені кольори жовтих відтінків. Однак, це обмежує застосування похідних нафталевої кислоти в легкій промисловості.

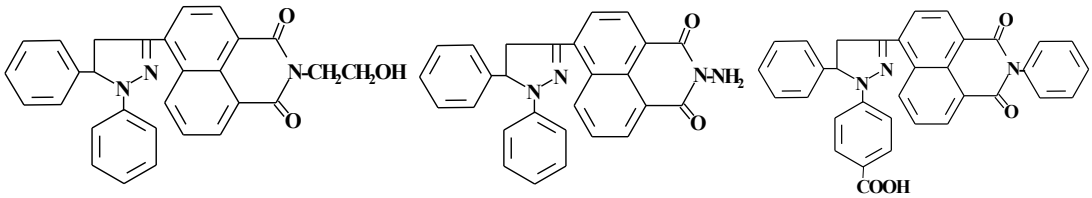
Одним з методів отримання більш довгохвильових органічних люмінофорів є збільшення їх хромофорної системи.

Виходячи з цього, ми розробили низку похідних нафталімідів, які люмінесціюють в помаранчевій та червоній ділянках спектру.

Окрім цього, можливість застосування барвників для будь-яких матеріалів залежить від їх можливості взаємодіяти з субстратом.

В даній роботі розглянуті питання отримання біфлуорофорів на основі нафталіміду і дослідження їх при забарвленні поліамідних і ацетатних волокон в масі.

Синтезовані наступні похідні піразолінілнафталіміду, які мають активні угрупування для взаємодії з волокном (гідроксильну, аміно- і карбоксильну групи).



Попередні дослідження, як люмінофорів, так і забарвлених ацетатних і полікапроаміднихволокон в масі показали:

- отримані органічні люмінофори з максимумом люмінесценції 620-640 нм;
- світлостійкість забарвлених ними волокон збільшується на 20-30 % відносно інших аналогічних барвників, які не вступають в взаємодію з волокном;
- стійкість до мокрих обробок (розчин мила, органічні розчинники, «пот») краща за аналоги.

ВПЛИВ КАЛЬЦІЙВМІСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДУ

Христина Кисіль, Андрій Масюк, Володимир Скорохода
Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: vlevytskyj@gmail.com

Пошук оптимальних матеріалів для імплантатів, розробка різних біодеградабельних біокомпозитів на основі полімерів з природної сировини є перспективним напрямом технології полімерних і композиційних матеріалів. В цьому плані, перспективними є композити на основі полілактид-полікапролактону (ПЛА-ПКЛ) наповнені гідроксиапатитом (ГА) та ортофосфатомкальцію ($Ca_3(PO_4)_2$), що створює можливість регулювання періоду біодеградації та швидкістьбіорезорбції композиту. У цей же час, здатність полімерних композитів до перероблення.

Досліджено технологічні характеристики термопластичних композитів на основі полілактид-полікапролактону наповнених ГА та $Ca_3(PO_4)_2$. Виявлено, що введення ГА в полілактид призводить до зменшення текучості композиту, зокрема значення показника текучості розплаву (ПТР) під час додавання 3,5 мас. % і 10 мас. % гідроксиапатиту становить 6,4 г/10 хв і 4,8 г/10 хв відповідно, ПТР ненаповненого ПЛА - 9,5 г/10 хв. Вплив ортофосфату кальцію подібний до гідроксиапатиту, зокрема, введення 3,5 мас. % $Ca_3(PO_4)_2$ зменшує значення ПТР на 20 %. У цей же час, введення кальційвмісних наповнювачів зменшує значення технологічної усадки полілактидних матеріалів на 15 - 20 %. Для регулювання технологічних властивостей полілактидних матеріалів, зокрема їх текучості і, відповідно, їх здатності до перероблення додавали такий біосумісний біодеградабельний полімер, як полікапролактон, який добре суміщається з ПЛА і проявляє пластифікуючі властивості. Так, значення ПТР композицій за вмісту ПКЛ 1, 2 і 10 мас. % становить відповідно 17,1; 21,9 і 28,4 г/10 хв. Отримані значення ПТР та характер кривих течій підтверджують пластифікуючий ефект полікапролактону. Для ПЛА-ПКЛ композитів з ГА закономірно також спостерігається зміна текучості композиту, так за вмісту ГА 3,5 мас. % і ПКЛ 2 мас. % значення ПТР становить 10,2 г/10 хв.

На підставі проведених дослідженьвиявлено, щополілактид-полікапролактоновікомпозити з гідроксиапатитом відзначаються підвищеною технологічною сумісністю між компонентами системи у в’язкотекучомустані та завдяки направленому регулюванню реологічних характеристик можуть бути в подальшому перероблені у вироби литтям під тиском, екструзією та 3D друком.

КОРОЗІЙНОСТІЙКЕСКЛОПОКРИТТЯОТРИМАНЕ ЗАРОЗЧИНОВОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

Марта Кузнецова[1], Ірина Луцюк[2]

[1]Кафедра теплоенергетики, теплових та атомних електричних станцій,
[2]кафедра хімічної технології силікатів
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: kuznetsovam83@gmail.com

Для захисту від корозії металевого обладнання, яке працює в умовах агресивних середовищ, використовують емалеві покриття. Однією з найперспективніших технологій отримання скляних покрить є золь-гель метод завдяки своїй простоті, надійності, доступності сировинних матеріалів і обладнання. Крім того, розчинова технологія дає змогу наносити покриття на поверхню будь-яких геометричних форм, а також оперативно змінювати хімічний склад і технологічні параметри формування покриття за низьких енерго- і матеріалозатрат.

У роботі на основі проведених досліджень склоутворення встановлена доцільність використання багатокомпонентного силікатного скла системи Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2, при цьому оптимальний склад скла, % мас.: SiO_2– 56,3; TiO_2– 5,2; B_2O_3– 10,0; Na_2O – 28,5.

Скляне покриття обраного складу отримано на основі склотвірного розчину, прекурсором в якому слугував гідролізований в кислому середовищі тетраетоксисилан, а допантами – розчини H_3BO_3, $NaNO_3$ та гідролізований тетрабутоксититан. Вказані реагенти змішували між собою за кімнатної температури при певному мольному співвідношенні. Приготований розчин наносили на розігріту до 600 °С металеву пластину методом пульверизації з подальшим витримуванням у градієнтній печі (T_{max} = 820 °С) для визначення температури фазових переходів. Встановлено, що температура утворення бездефектного емалевого покриття – 760 °С. При цьому отримане покриття є суцільним, однорідним, без газових включень і залишків необтопленої сировини.

Для підвищення корозійної стійкості покриття було використано відому дію наповнювачів. Для цього до складу вихідного склотвірного розчину було введено дрібнодисперсний порошок ZrO_2 в кількості 30 %(мас.). Гомогенізація дисперсій здійснювалась механічним способом протягом 5–7 хв. Для запобігання розшарування дисперсії і осідання наповнювача в розчині, дисперсію залишали у стані спокою протягом не більше ніж 10 хв. Отриманий таким чином розчин наносили на розігріту до 600 °С металеву пластину з подальшим обтопленням у градієнтній печі.

У роботі було визначено експлуатаційні показники склопокрить системи Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2(з наповнювачем і без) та значення адгезії склопокриття до металевого підкладу.

ХІМІЧНА МЕТАЛІЗАЦІЯ ГРАНУЛЬОВАНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Анастасія Кучеренко, Ірина Гуменюк, Володимир Моравський, Іван Гайдос

Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: anastasiyakucherenko05@gmail.com

Поєднання металу з полімерною матрицею дозволяє одержати ряд нових матеріалів, що володіють комплексом цінних властивостей. Такі матеріали можуть використовуватись як високотехнологічні екрануючі, електро- і теплопровідні матеріали, а також як основа для створення теплоакумулюючих систем. Присутність металевих частинок в полімерній матриці сприяє більш високій густині, кращій термостабільності та теплопровідності, створює бар'єр для високочастотного випромінювання і забезпечує наявність магнітних властивостей.

Нами запропоновано просту технологію металізації полімерної сировини [1, 2]. На прикладігранульованихполіетилену, поліаміду і полівініхлоридного пластикату показано можливість використання механічної активації полімерної поверхні для одержання на ній суцільного металевого покриття в розчинах хімічної металізації. Встановлено вплив концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на кінетику відновлення металу на механічно активованій полімерній поверхні, досліджено особливості формування металевого покриття і встановлено оптимальні концентрації компонентів розчинів хімічної металізації.

Проведені дослідження дозволили обґрунтувати основні стадії запропонованої технології металізації гранульованої полімерної сировини, яка може бути використана для одержання високотехнологічних металовмісних полімерних композитів. Введення металу в полімерну матрицю у вигляді сформованого на полімерній поверхні металевого покриття забезпечить одержання металовмісних композитів, які відзначаються рівномірним розподілом металу в полімерній матриці і вищими експлуатаційними властивостями. Використання металізованих гранул поліетилену в системах акумулювання теплової енергії забезпечить підвищення їх ефективності за рахунок зростання теплопровідності активної речовини.

[1] Моравський В.С., Тимків І.А., Боднарчук П.Т. Металізаціяполівінілхлоридного пластикату хімічнимвідновленням в розчинах // Вісник НУ “Львівська політехніка”. 2016. № 841. С. 405-409.

[2] Моравський В.С., Кучеренко А.М., Якушик І.С., Дулебова Л., Гарбач Т. Технологія металізації гранульованої полімерної сировини // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування”. 2018. № 886. С. 205-212.

НУКЛЕАЦІЙНИЙ АГЕНТ ДЛЯ ПОЛІПРОПІЛЕНУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СИЛІКАТНОГО КОМПОЗИТУ

Андрій Масюк, Володимир Левицький
Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: masyukas@gmail.com

Серед широкого кола термопластів одним з найбільш поширених є поліпропілен (ПП). Проте, основними його недоліками є висока горючість, недостатня міцність під час розривання та низька морозостійкість.Одним з технологічних методів впливу на морфологію і властивості ПП є введення під час його переробки у вироби додатків різної фізико-хімічноїдії, зокрема нуклеаційних агентів (НУ), які здатні змінювати закономірності процесу кристалізації, ступінь кристалічності і розміри кристалітів полімеру, і як наслідок впливати на експлуатаційні і технологічні властивості таких матеріалів.

У даній роботі для направленого впливу на морфологію ПП як нуклеаційний агент використовували полівінілпіролідон-силікатний композит, який отримували сумісним осадженням натрієвого рідкого скла (Na-PC) і полівінілпіролідону (ПВП) під дією хлоридної кислоти з водного розчину. Крім того, для встановлення впливу природи нуклеатора на властивості та структуру ПП в зразки полімеру окремо вводили осаджене Na-PC та суміш ПВП з осадженимNa-PC.

Виявлено, що найбільший вплив як на структуру поліпропілену так і його експлуатаційнівластивостімаєсумісноосаджененатрієвердкескло та полівінілпіролідон. Зокрема, встановлено, що введення нуклеаційного агента призводить до зміни морфології поліпропілену, зокрема, зростає ступінь кристалічності на 15-20 % та зменшується усереднений розмір кристалітів на 20 %, що обумовлено утворенням додаткових центрів кристалізації у системі за безпосередньої участі частинок НУ та підвищеній технологічній сумісності компонентів. Встановлено, що введення НУ призводить до підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на основі поліпропілену. Значення границі міцності під час розривання розроблених композитів зростає на 20-25% та поверхневої твердості – на 25-35 % порівняно з чистим поліпропіленом. Введення полівінілпіролідон-силікатного нуклеаційного агента в поліпропілен також сприяє зростанню теплостійкості за Віка на 15-20 К та жаростійкості за Шрамом-Цибровським.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК In_2Te_5, $AgIn_5Te_8$ ТА $AgInTe_2$, ВИЗНАЧЕНІ МЕТОДОМ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ

Микола Мороз[1], Олександр Решетняк[2]

[1]Кафедра хімії та фізики, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33000 Рівне, Україна

e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua

[2]Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Концентраційна область Ag_2Te–Te–In_2Te_3 системи Ag–In–Te ділиться сполуками In_2Te_5, $AgIn_5Te_8$ та $AgInTe_2$ на чотири трифазні ділянки: In_2Te_5–In_2Te_3–$AgIn_5Te_8$ (I), In_2Te_5–$AgIn_5Te_8$–Te (II), $AgIn_5Te_8$–Te–$AgInTe_2$ (III) та $AgInTe_2$–Te–Ag_2Te [1]. Просторове положення (I)–(III) відносно фігуративної точки срібла використано для складання рівнянь потенціал-визначаючих реакцій за участі фаз, що входять в (I)–(III).

Потенціал-визначаючі процеси досліджено в електрохімічних комірках (ЕХК) структури: C | Ag | скло Ag_2GeS_3 | D | C, де скло Ag_2GeS_3 –мембрана з суто іонною (Ag^+) провідністю; D – суміш трьох фаз (I–III). Лінійні залежності ЕРС електрохімічних комірок зафіксовано в інтервалі 415–480 К. Враховуючи отримані залежності $E(T)$ для досліджених ЕХК, за відомими методиками [2, 3] знайдено рівняння температурних залежностей енергії Ґіббса (у *кДж·моль*$^{-1}$) процесу утворення з елементів проміжних сполук у вигляді:

$$\Delta_f G_{In_2Te_5} = (-194{,}3 \pm 1{,}2) + (35{,}27 \pm 0{,}43) \times 10^{-3} T / K;$$

$$\Delta_f G_{AgIn_5Te_8} = (-508{,}1 \pm 4{,}2) + (67{,}78 \pm 0{,}86) \times 10^{-3} T / K;$$

$$\Delta_f G_{AgInTe_2} = (-119{,}2 \pm 1{,}1) - (0{,}198 \pm 0{,}003) \times 10^{-3} T / K.$$

На основі (IV)–(VI) розраховано значення термодинамічних функцій сполук In_2Te_5, $AgIn_5Te_8$ та $AgInTe_2$ в стандартному стані.

[1] Bahari Z., Rivet J., Legendre B. et al. *J. Alloys Compd.* **282** (1999) 164–174.

[2] Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценюк И.Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: Академкнига, 2003.

[3] Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. *Electromotive force and measurement in several systems* / S. Kara (Ed.). Intechweb, 2011.

НОВІ КОНСТРУКЦІЇ ПРИСТРОЇВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРОДУКТІВ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВІД ДОМІШОК

Микола Яцков, Оксана Мисіна
Кафедра хімії та фізики,
Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна
e-mail:o.i.mysina@nuwm.edu.ua

В хімічній технології питання очищення різних технологічних середовищ від високодисперсних ферумовмісних домішок на сьогодні залишається актуальним. Такими середовищами є рідкий та газоподібний амоніак, амоніачна вода, водяна пара, промисловістічні води. Той факт, що значна частина домішок має магнітні властивості, дозволяє використовувати магнітний метод для їх вилучення, який реалізовується за допомогою відповідних магнітних очисних пристроїв. Тому розробка та використання нових конструкцій магнітно-електричних пристроїв дозволить забезпечити виділення домішок з зазначених середовищ.

Перспективним напрямом в очищенні рідких середовищ від найбільш важких для осадженнявисокодисперсних включень є застосування пристроїв, що використовують як робочі зони гранульовані насадки. Робота таких пристроїв базується на застосуванні силової магнітної дії гранул насадки на домішковічастинки. В пористому просторі намагнічених гранул формується силове магнітне поле, яке за напруженістю значно переважає поле зовнішньої намагнічуючої системи і, що найголовніше, воно має високий ступінь неоднорідності.

Для ефективного вилучення мікродомішок з метою очищення продуктів хімічної технології, нами розроблена та впроваджена нова конструкція пристрою для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень. Запропоноване нами технічне рішення дозволяєстворити в магнітних пристроях високоградієнтне електричне поле в робочій зоні осадження, яке в поєднанні з розгалуженою поверхнею фільтрування забезпечує ефективне очищення середовищ, що містять електричнозаряджені домішкові речовини. Одночасно в пристрої передбачене магнітне розділення рідких технологічнихпродуктів на феромагнітну та неферомагнітну фракції, що підвищує загальну ефективність магнітно-електричного розділення та ступінь очищення технологічних продуктів.

Використання запропонованого нами пристрою для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень забезпечує необхідний рівень очищення (залишковий вміст домішок до 10^{-7}-10^{-9} масових часток), видалення частинок розмірами 10,0-0,1 мкм, швидкісний режим очищення (0,05-15 м/с), максимальна ефективність очищення з використанням розробленого пристрою складає 90-95 %.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВІВ Fe-Co-Mo

Юлія Сачанова[1], Микола Сахненко[1], Марина Ведь[2], Ірина Єрмоленко[2]

[1]Кафедра фізичної хімії, [2]Кафедра загальної та неорганічної хімії
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна
e-mail: organick@ukr.net

Роботу присвячено оцінці експлуатаційних характеристик тернарних сплавів Fe-Co-Mo – мікротвердості та магнітних властивостей.

Покриви осаджували постійним струмом 3 А/дм^2 на зразки зі сталі марки Ст3 з комплексного цитратного електроліту. Отриманим покривам притаманний металевий блиск та рівномірність розподілу сплаву по поверхні зразка. Магнітні властивості та мікротвердість оцінювали для сплаву складу, ат. %: 43–52 Fe, 39–36 Co і 18–12 Mo [1].

Мікротвердість за Вікерсом для сформованих покривів вимірювали за допомогою твердоміра ПМТ-3 методом вдавлювання алмазної піраміди відповідно до ГОСТ 9450.

Магнітні характеристики сплаву Fe-Co-Mo встановлювали за такими параметрами, як значення коерцитивної сили H_c, намагніченість насичення σ_S та залишкова намагніченість σ_R.

Встановлено, щомікротвердість H_v для сплаву Fe-Co-Mo залежно від співвідношення компонентів знаходиться в інтервалі 385–394 кгс/мм^2, що перевищує значення для складових сплаву: Fe–200, Co–130, Mo–150. Слід підкреслити, що значення мікротвердості підвищується саме за рахунок збільшення вмісту молібдену в складі.

При визначенні магнітних властивостей було встановлено, що отримані сплави легко намагнічуються, мають вузьку петлю гістерезису невеликої площі при високих значеннях індукції [2]. Петля згладжується в інтервалі насичення, що дає можливість дійти висновку про аморфну структуру отриманих покривів. За значеннями коерцитивної сили, яка знаходиться в діапазоні 7–10 Ое, сплави відносять до магнітом'яких матеріалів. Аналіз отриманих результатів дозволяє рекомендувати покриви сплавами Fe-Co-Mo не лише для зміцнення поверхонь виробів, а й для використання у виробництві магнітних елементів у мікроелектроніці.

[1] I.Yu Yermolenko, N.D. Sakhnenko, S.I. Zyubanova, Yu. I. Sachanova, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 53 (6), 525 (2017).
[2] A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko, S.I. Zyubanova, Z.I. Kolupayeva, Functional Materials, 22 (2), 181 (2015)

ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ С9 ІНІЦІЙОВАНА РЕДОКС СИСТЕМОЮ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИД / СТАНУМУ СТЕАРАТ

Роман Субтельний, Олег Боднар, Богдан Дзіняк
Кафедра технології органічних продуктів,
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
E-mail: roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

Фракція С9 – побічний продукт виробництва етилену піролізом нафтової сировини. Бромне число – 68 г Br_2/100 г; густина – 936 кг/м^3, вміст ненасичених сполук 47,4 % мас. Вміст сполук здатних вступати у ініційовану олігомеризацію за досліджуваних умов – 33,8 % мас. у т.ч. стирен – 16,5 %; вінілтолуени – 6,1 %; інден – 6,9 %; алілбензен – 1,3 %; метилінден – 1,0%; α-метилстирен – 2,0 %.

Запропоновано використовувати низькотемпературну (303-333 К) олігомеризаціюв емульсії вуглеводневої фракції С9, яка порівняно з промисловими методами, дозволяє знизити температуру і тривалість процесу та спрощує виділення цільового продукту.

Склад реакційної суміші:

- дисперсійне середовище – вода;
- дисперсна фаза – вуглеводнева фракція С9;
- аніоноактивний емульгатор першого роду - Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів загальною формулою С15-SO_3Na) 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище – воду);
- ініціатор – редокс система гідроген пероксид / станумустеарат (H_2O_2/Sn-St_2) – 0,1 – 1,0 % мас. (у перерахунку на фракцію C_9).

Об`ємне співвідношення [фракція C_9]: [вода] = [1:2]; температура – 303 К; тривалість 3 години; інтенсивність перемішування – Re = 10120.

Встановлено, що збільшення концентрації Sn-St_2 з 0,1 до 1,0 % мас. позитивно впливає на перебіг емульсійної олігомеризації та забезпечує зростання виходу олігомери з 19,2 до 28,0 % мас., відповідно. Характеристики олігомерів не залежать від складу редокс системи і становлять: середня молекулярна маса – молекулярна маса – 640 – 650, температура розм'якшення – 346 – 348 К, колір за йодометричною шкалою – 20-30 мг I_2/100 мл. Для порівняння досліджено ініціювання – гідроген пероксидом (1,0 % мас.) при аналогічних умовах. Вихід олігомеру становив 13,6 % мас. (у перерахунку на фракцію С9).

Використання окисно-відновної редокс системи гідроген пероксид / станумустеарат дозволяє підвищити вихід олігомери у порівнянні із ініціюванням лише гідроген пероксидом. Середня конверсія вуглеводнів становить ~ 83 %.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОСТІПОЛІЕТИЛЕНОВОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ЕКСТРУЗІЇ ТРУБ

Вікторія Земке, Михайло Братичак, Наталія Чопик
Кафедра хімічної технології переробки пластмас,
Національний університет «Львівська політехніка»
пл. Св. Юра, 3/4, 79013 Львів, Україна
e-mail: Nataliia.V.Chopyk@lpnu.ua

Під час експлуатації труби зазнають значного навантаження, що спричинено впливом внутрішніх та зовнішніх факторів. Все більшого попиту набувають труби з полімерних матеріалів. Як показує світова практика, полімерні трубопровідні системи володіють значною перевагою, а саме: надійні, довговічні, дешеві та екологічні. Зростаючі темпи ринку труб з полімерних матеріалів випереджають інші ринки полімерної продукції, що пояснюється успішною конкуренцією споживчих властивостей полімерних труб із трубами з традиційних матеріалів.

Найбільшу групу промислових термопластів становлять поліолефіни, які є основою багатьох композицій. В попередніх роботах вивчено реологічні та технологічні властивості сумішей поліолефінів, зокрема, за різним механізмом змішування та наповненням. Створення таких сумішей призвело до утворення композицій з різними структурними видозмінами, що обумовлено різною спорідненістю компонентів.

Метою роботи було дослідити вплив складу композиції на реологічну поведінку поліетиленових сумішей та визначити композицію з оптимальними технологічними параметрами, достатніми для екструзії труб. В якості поліетиленової сировини використовували поліетилен виробництва Чехія марки LITEN PL-10 та Казаньоргсинтез марки ПЕ2НТ11-9. Поліетилен марки ПЕ2НТ11-9 володіє достатньо низьким показником текучості, що утруднює його перероблення як методом екструзії так і литтям під тиском.

Насамперед, визначили показник текучості розплаву вихідних поліетиленів LITEN PL-10 та ПЕ2НТ11-9 і їх сумішей. Взаємонаповнені композиції механічно змішані у співвідношенні 20 та 30 % мас., згідно ГОСТ 11645 – 73. Основні фізико-механічні показники: границя текучості, руйнівне напруження при розтягу, максимальне напруження при розтягу, відносне видовження при розриві визначали згідно ГОСТ 11262 – 76.

Проведені дослідження показали, що згідно основних реологічних параметрів оптимальними властивостями характеризується композиція із співвідношенням компонентів поліетилену ПЕ2НТ11-9 до поліетилену LITEN PL-10 70:30 % мас. Ця суміш володіє достатньою текучістю та фізико-механічними властивостями і може бути використана як технологічна сировина для екструзії труб.

Авторський покажчик

Aksimentyeva O. I. Д4
Alov S.N. З25
Anishchenko A.A. З54
Babizhetskyy V. П1
Balińska A. З6
Baranov Yu.S. З25
Barbalat D. У35
Batsyts S. О17
Bednarczyk-Cwynar B. О14
Bendzińska-Berus W. О14
Berezovets V. М3
Blazhynska M. З44
Borysov O.V. З55,З57
Brei V.V. Ф9
Daszkiewicz M. Н24
Demchenko P. Н15
Demchenko V.F. З25
Demchyna O. З50
Dmytriv G. Н14
Dudek S. У2,Д6
Dzeryn M. R. Д4
Ehrenberg H. Н14
Eilmes A. У1
Gulay N.L. Н24
Guminilovych R. Н10
Gzella A. K. О15,О33
Hes N.L. Ф9
Horbenko Yu. Yu. Д4
Hordieieva I.O. Ф11
Idrissi A. З44
Ivanov V.V. З44
Jaskólski M. О33
Kalugin O. З44
Kalychak Ya.M. Н24
Klimko Y.E. З70
Knysh I.V. З57
Kołodyńska D. У2,Д6
Kompanets M. Д5
Kontsur A. Д2
Kotur B. Ya. П1
Koval N. Н10
Kovalenko S. З44
Kowalczyk G. З6
Kravchenko I. У35
Kravchenko S.V. З54
Kubisiak P. У1
Kulinsky M.O. О11
Kushch O. Д5,Ф11
Kushko A. O. О24,О25,О26,О29
Kuzhel B. Н15
Kuzmin V. E. О11
Kyrychenko A. З44
Kytsya A. М3
Langer D. О14
Lega D. A. О15
Lesyk R. О33
Levandovskiy I. A. О24,О25,О26,О29
Levytskyy V. П1
Mazepa A.V. З54
Mazuryk A. З106
Miannay F.-A. З44
Michor H. П1
Miśtal J. З6
Nesterkina M. У35
Noga H. Н15
Orovčik L. Н27
Ostapiuk Yu. О17
Pashenko A. E. О24,О25,О26
Pavlyuk N. Н14
Pavlyuk V. Н14,З6
Perebyinis M.Y. З55
Pidburtna I. О24,О25,О26
Pivovarenko V.G. З55
Polischuk P.G. О11
Polishchuk V. M. О24,О29
Prudius S.V. Ф9
Pyrih A. О33
Romaka L. Н15
Roman M. П1
Rozhenko A. B. О24,О29
Rudkovskaya E.V. Т1
Rusakova N. У38
Rymsha K. З50
Samkova O.P. З25
Schmidt A. О17
Semenishyn N. У38
Semenova I.G. З70
Serheieva J. Д5
Shapoval P. Н10
Shcherba I. Н15
Shemchuk L. A. О15
Shendrik A.N. Ф11
Shendryk O. Д5
Shtamburg V.G. З54
Shtamburg V.V. З54
Smirnova O. З56

Sofronkov A.N. Т1
Sologub O. П1
Sorochenko A. З55
Sozanskyi M. Н10
Stadnik V. Н10
Stadnyk Y. Н15
Starov D. О26
Steiner S. П1
Stepova K. Д2
Stetskiv A. З6
Stöger B. П1
Streltsova E. З106
Tereshchenko O.D. З55, З57
Tolkunov A. З56
Tolkunov S. З56
Tolkunov V. З56
Tolmachev A.A. З55,З57
Tsizh B. R. Д4
Tykarska E. О14
Tyvanchuk Yu.B. Н24
Vasilyeva M.G. Т1
Vasylets O.V. З57
Verbovytskyy Yu. М3
Wicher B. О14
Wieczorek-Dziurla E. О15
Wróbel P. У1
Yartys V. М3
Yatchysyn I. Н10
Yevchuk I. З50
Zavaliy I. М3
Zhyhailo M. З50
Zosenko O. Д5
Абакумов О.О. У23
Абрамова Н. З124
Авдєєнко А. О1
Аксиленко М. М12
Аксіментьєва О. У25,Ф3
Алексєєва Т. З98
Андріанова О. А6
Андрусевич Я.В. З87
Андрусик В. Ф18
Антоненко О.І. З105
Антонюк В. З127
Арсенюк І. Н21
Афанасенко Е. У10
Бабіжецький В. Н4,Н11,Н26,Н37
Бабій О. З31
Бабін В. З38
Бабкіна Н. З98
Базель Я. У41
Базиляк Л. М4
Байсак А. Н22
Балашева А. Н30
Барабаш О.В. О16
Баранович Д. З59,З74
Барбалат Д. З26,З34
Бардін О. З1
Барсуков В. М8
Барус М. М. З60
Барчій І.Є. П4,Н32,Н34
Баумер В. У30,О10
Бахалова Є.А. О38
Бевзюк К. А2
Безродний В.І. З105
Бей І. З92
Белан Б. З1,З2,З3,З4,З5
Березнюк О. З8
Березнюк Ю. О39
Березюк О. З131
Беседюк В.Ю. З126
Бичко І. Б. У23
Біла Є. О8,О9
Біленко М. М12
Білокопита Г. З103
Біляєва О. О18
Біскулова С. А6
Блажеєвський М. П2,А7
Бовсуновська Ю.В. О32
Богза С. З77
Боднар О. З142
Бойкінич О.С. У49
Бойко О. А7
Бойко Ю. З45
Бойчишин Л. У24,Ф18,З114
Бойчук Б. Д1
Больбут А.В. З84
Бондаренко А. У19
Бондаренко С. О4,О6
Бондарєв В. З134
Борейко О. З119
Бородуліна О. З80
Борук О. З94
Борук С. З93,З94
Брагіна Л. З132
Братенко М. К. З60,З76
Братичак М. З143
Брей В. Ф10
Броварець В.С. З87
Бубісь М. Ф13
Будзінська В. З92

Бужанська М. З110
Букриньов О. З7
Бульба Д.В. О19
Буренкова К. З91
Бурмістр М.В. З123
Бурун Л. А8
Бусень Н. З24
Вакулюк П. О18
Валігура К.В. У26,Ф6
Варварін А. Ф10
Варениченко С.А. З61
Василечко В. У45,З33
Василечко Л. М2
Васильєва В. З134
Василюк С. З59,З74
Вахула А. О7
Ведута В. З80
Ведь М. М6, З141
Верещагін О. Ф7,Ф13,Ф15,Ф17
Вернидуб М.П. О32
Вернидуб О.В. О32
Вірста Л. Ф7
Вітушкіна С. З7
Влад Х. У20
Власенко Н.В. Ф6
Вовк М. О20,З58,З64,З78, З84
Водзінський С. З43
Волкова Л. З99
Вольчак Г. У8
Воробйова Н. У32
Воронов А. У39
Воронов С. У39
Вороновська Ю. Ф7
Гавела Л. Н13
Гавриляк В. З62
Гайдай А. О18
Гайдос І. З137
Гайдук М. У34
Галайчак С. У21
Галушка Я. З133
Гамова О. О. З128
Ганзюк А. З35
Гевусь О. О37,З82,З109
Гелеверя А.О. З53
Гембара М. У12
Герман Н. У27,Ф15,З107
Герцик О. Ф8
Гзеля А. У3
Гладишевський Р. Н1,Н13,Н18,Н23, Н27,Н39,Н40,Н41, З2,З3,З4
Гладков Є. С. О19,О21
Глущук Я. Ф10
Гнатюк Н. З63
Голіченко О. У13
Голота С. У3
Голуб Є. З104
Голуб Н. З104
Голуб О. П6, О18
Гомонай В. Н32,З104
Горак Ю. О7,З52
Горбань М.В. А9
Горда Р. М5
Горинь А. Н7,Н12
Горяча М. Н3
Горяча С. Н3
Гранчак В. М9
Графов А.В О32
Греб В. М2
Грельє Ф. У34
Григорка Г. У30
Гринда Ю. З109,З113
Гринишин Є. З64
Гринишин О. Т2
Грицан В. Н23
Грищенко В. М9
Грищук Г.В. З33
Грідяєв В. З124
Грозав А. О20
Гронська І. Ф18
Груздєва О. З120
Гузенко О. А2,А3
Гула Т. Ф8,З114
Гулай Л. З16
Гуменюк І. З137
Гурова О. З100
Гусак Ю. У13
Гутак Н. Ф12
Давидова В. Н25
Давискиба В. З11
Давискиба П. М9
Давтян А.С. У28
Данкевич Р. Н41
Дашкевич М. З16
Дейнека В.В. У49
Деленко Т. Н40
Демидов О. О. О21
Демченко В.Ф. З36

Демченко П.	З110
Демчишина О.	З125
Демчук З.	У39
Денисюк Р.	З18
Деревська К.	У16
Десятнікова К.	З48
Джига Г.	З9,З13
Джубак П.	У34
Дзевенко М.	Н8,Н11
Дзіняк Б.	З28,З142
Дзьобань Т.	З134
Дзюбінська Н.С.	М1
Дідик Н.	У44
Дідух І.	У40
Дістанов В.	З134
Длубовський Р.	З124
Длужевський В.	О6
Дмитрів Г.	Н31
Добровецька О.	М10
Добрянська О.	Д3
Дожджаник В.	Ф12
Дорощук Р.	У14
Драпак І.	З65,З89
Дубенська Л.	А1,А7,З39
Дубовий В.	А2,А4
Дуванова Е.С.	З10
Дудок Г.	З49
Думанчук Н.	У15,У27,Ф12
Дутка В.	У22,Ф3
Душна О.	А1
Дьяконенко В.	Н5,Н6
Еннан А.	З124
Євдокименко В.	У5,М12
Єпіфанова А.С.	У48
Єрмоленко І.	З141
Єрьомін О.	У8
Єрьомка О.	Н25
Єсипенко О.	З86
Єфімов П.	З119
Єфімова І.	З95
Жак О.	Н26
Жак Т.	З122
Жиляк І.	З11
Жишкович О.	Н28
Жуковецька О.	А3
Журавецька І.	Ф13
Журахівська Л.	З77
Завалій І.	Н33
Заверач Є.	У46
Задорожна О.	З63
Заєць Є.Р.	З36
Закалик Г.	Н26
Закордонський В.	Ф2
Запорожець О.А.	А5
Заремба В.	Н3,Н20
Заремба Н.	Н20
Заремба О.	Н23
Захаренко Ю.	З124
Захарова Ю.	А3
Захарчук І.	У27
Зварич В.	З78
Зелінська О.	У7,У9,Н28
Зелінський А.	У9
Земке В.	З143
Зінченко В.	У8
Зозуля Г.	М7
Зубака О.В.	З12
Іваніцька В.Г.	М1
Іванушко А.	Н38
Івах С.	А1
Івашків В.	У21
Іващенко І.	З15
Ігнатова Т.Д.	З105
Ісаєв С.	У16
Іщенко В. М.	З37
Іщенко М.В.	З37
Кадикало Е.	З23
Каличак Я.	Н11,З5
Калугін О.	Н25
Кальченко В.	З86
Камалов Г.Л.	У28
Каменська Т.А.	З83
Каменських Д.	У5,М12
Канак А.	З51
Капітанов І.	З79
Каракуркчі Г.	М6
Карп’як В.	О31
Карпач О.	З38
Карпенко О.	О39,О40
Касянчук М.	З79
Качай Г.	Д3
Кашковський В.	У5,М12
Квітковська Н.П.	З37
Кеда Т.Є.	А5
Кемський С.В.	З84
Керносенко Л.	З67
Кирилюк С.В.	З118
Кирієнко П.І.	Ф6
Кисіль Х.	З49,З135
Киця А.	У19,М4

Кіосе Т. Н22,З9,З13,З14
Кір'янчук В. У39
Кічук Н. З91
Кічура Д. З27,З28
Климентій Н. Н27
Клімко Ю.Є. З68,З69,З71
Клочкова А. А4
Ключко С.В. З87
Кобаса І. З101,З102,З103
Коваленко С.М. З53,З88
Ковалишин Я. Ф14
Ковальска Д. З4
Ковальський Я. Ф3
Ковальчек Ґ. У7, У9
Ковальчук О. Д3
Ковбуз М. Ф8
Ковтун В.Б. О22,О23
Когут А. У39
Кожемяк М. З100
Кожокару М. З34
Козак В. З15
Козловська О. Ф15
Козьма А. З104
Кокшарова Т. Н30
Коломойцев О. У32
Колос Н. З75
Колосов М. У31
Конда Т. М7
Кондратюк К. О6
Коник М. Н7,Н12,Н17
Коновалова С. О1
Коновальчук А. З72
Концур А. Ф1
Копак Н. З78
Копілевич В. З11
Корбутяк Х. Ф2
Кордан В. У7,У9,У12,Н2,Н28, Н31
Корекян П. З130
Кориляк М. Д3
Коркуна О.Я. У43
Корній С. Ф15,Ф17
Корнілов М.Ю. П6
Коровін О. З19
Корогодська А.М. У47,У49
Король Н. О10
Корчак Б. Т2
Корчик Н.М. З118,З126
Кос О. М11
Костів О.І. У43
Костіна А. З121
Костюк Р.Р Ф5
Косянчук Л.Ф. З105
Котляр В. У32
Котляревська Т. А10
Котур Б. П5,У12,Н4,Н37
Кохан О.П. Н34
Кочубей-Литвиненко О.В. З37
Красінський В. З127
Красіцька О. З31
Крикля С. З67
Кричковський А. З39
Крищишин А. У34
Кропельницька Ю. З102
Крулікевич М. У44
Кужель Б. З3
Кузик А. Д1
Кузнецова К. З82
Кузнецова М. З136
Кулешова О.О. А5
Кулінський М.О. О13
Кунтий О. У19,М7,М10
Кут М. З73
Кучеренко А. З137
Кушнір А. Н8
Лаба Є.-О. О7
Лавренюк О. З17
Лампека Р. У14
Ларіна О.В. У26
Левенець В. У50
Левицька С. Ф10
Левицький В. Н4,Н37,З138
Левченко О.О. У28
Легенчук О. М5
Лейбзон В.І. З68
Лема А. Ф18
Лендєл В. У30,У33,О10,З73
Лесик Р. У3,У34,У37
Леськів М. Н13
Леськів Ю. У19
Лесюк О. О31
Литвин В. З48
Литвин Р. О7,О34,З52
Логвінков С. М. З128
Лозинський А. У37
Ломницька Я. Н8
Лопачак М. У24,З114
Лубенець В. З59,З62,З74
Лук'янов М. Н29

Лук'янов О. З58
Луцюк І. М2,З136
Лучечко В. О7
Мазур А. У19
Мазурець І. З8
Маїк В. М9
Макєєва І. М8
Макідо О. З46
Макогон В. У15,З107
Максішко Ю. У21
Маланич Г. З18
Мандзій Т. Н30
Мандзюк Л. О3
Мандич М. М7
Маняко М. З2,З4,З5
Марискевич Д. Н39
Марійчак О. У6
Марінцова Н. З77
Марков В.І. З61
Мартинюк Г. У25
Мартиняк Р.-І. Н1
Мартяк Р. З52
Марушко Л. Н36,З23
Марцинко О. У4,У10,Н5,Н6
Марчук І. М11
Марчук Л.С. О38
Марчук О. З16,З24,З117
Маслов А. З133
Масюк А. З135,З138
Матвійчук В. З117
Матійчук В.С. О3,О30,Ф5,З90
Матійчук Ю.Е. О30,З89
Мельничук Х. З16
Мироненко Л. З134
Мирончук Г. З24,З117
Мисіна О. З140
Миськів М. П3,Н19,Н35
Михайлович В. З51
Михайлович М. З51
Михалічко Б. З17
Мишко Н. О4,О5
Мілашюс В. Н31
Міліянчук Х. Н13
Мільович С.С. Н32
Мілюкін М.В. А9
Мовчан В. З125
Мокруха І. З80
Молнар О.Б. Н34
Монька Н. З59,З62,З74
Моравський В. З137
Мороз І. З24,З117
Мороз М. З139
Мотовильський О. О7
Мошаренкова О. З96
Мошківська Н. У17
Мруг Г. О4,О5
Мурланова Т. О18
Мусійчук Г. З64
Муць І. Н20
Муць Н. Н1
Мякуш О. Н4,Ф1
Нагнійчук Л. З93
Нагорічна І.В. О32
Нагорняк І. У22
Назар А. З14
Назаренко М. З75
Наконечна А. З74
Некрасов С.А. З68
Нестерівська С. У15,З107
Нєктєгаєв І.О. З90
Никулишин І. З28
Нитка В. У7
Ничипорук Г. Н3,Н20
Нікішин О.О. З88
Новик М.С. Ф5
Новицька Н. У46
Новіков В. З59,З62,З74,З77,
З78
Новоселов Є.Ф. З69
Новохатько А. З108,З109,З113
Обушак М. У29,О3,О7,О27,
О28,О34,З52
Овчаренко А. У13
Огурцов В.В. А8,О30,З90
Одосій Л. З101
Олексеюк І. З8,З15,З16
Олексів Л. З29
Ольшевський С.В. З36
Онисько М. У33,З73
Онищук О. З40
Опейда Й. З79,З99,З113,З115,
З116
Опейда Л. З108,З109
Орєшина А. Ф16
Оршуляк О. З39
Осадчий Л. З43
Остап'юк Ю.В. О16,О36
Остапович Б. Ф14,З110
Очеретенко Л. З11
Ощаповська Н. Ф3

Ощаповський І. Н33
П’ясецкі М. П4
Павлюк В. П4,У7,У9,У12,Н2, Н16,Н20,Н28,Н31, Н32,Н33,З22
Павлюк О. Н29
Панасенко Н. В. З76
Панасюк Д. З18
Пандяк Н. У20,Ф7,Ф8,Ф17
Пантелеєва О.С. У11
Панченко В. Н25
Парфьонова Л. З120
Пасмурцева Н. З67
Пастернак О. З99
Пацай І. З30,З31,З38
Педан П. У32
Перевізник О. Ф14,М10,М11
Перец М.І. З12
Переш Є.Ю. З12
Петренко Н. Н25
Петренко Ю. У14
Петречко М. М2
Петришин Н.-М. М11
Петришин Р. З47
Петруляк Я. У42
Петрушина Г. З41
Пєсарогло О. Н5
Пилипець А. З62
Писаненко Д.А. З71
Пірожок О. Н6
Піскач Л. Н36,З21,З23
Піткович Х. О34
Піцик О.В. О19
Побігун-Галайська О. М4
Погодін А.І. Н34
Пойманов А.Д. У48
Поліш Н. З77
Поліщук К. З63
Полторацька Т. З67
Полюжин І. З42
Пономарьов В. З96
Пономарьов М.Є. З83
Походило Н. У29,О27,О28
Пришляк Х. Ф4
Прокопенко В. М5
Пугач В. З130
Пукас С. Н18,Н27
Пьоттген Р. Н3
Радіо С. У6,З10
Ракитська Т. Н22,З9,З13,З14, З20
Раскола Л. Н22
Рахлицька О. З32
Решетник М. У17
Решетняк О. У15,У18,У20,У27, Ф12,Ф15,Ф17,М10, М11,З107,З112, З139
Ридчук П. У15,У43,З30,З38
Рикусова Н. З121
Рідка О.Р. Ф5
Роговик М. О9
Розанцев Г. У6,З10
Рой О. З43
Ромака В. Н7
Ромака В. Н12,Н17
Ромака Л. Н7,Н12,Н16,Н17
Романів І. Н16
Романовська І.І. О12,О13
Романюк О. З122
Рошаль О. А10,Ф16
Рудченко М. Н17
Рудюк В.В. О32
Русакова Н. З19
Рябінін С. З129
Саввова О. З129
Салдан І. У18,М10
Самченко Ю. З67
Сахненко М. М6,З141
Сачанова Ю. З141
Сачко А. Ф2
Свердліковська О.С. З123
Свєженцев В. З41
Свириденко М. О28
Севастьянов О.В. О12,О13
Сейфулліна І. У4,У10,Н5,Н6
Селезень А. З21
Сема О. З101,З102
Семенюк Ю. М10
Семусьо Н. Н18
Сенчило Є. З111
Сеньків Н. Ф8
Сергеєв В.В. Ф5
Сердюк Г. З79
Сердюк І. А10,Ф16
Серкіз Р. У7,У9,У20,Н28, З112
Сех Т. О27
Сидоренко О.Г. О22,О23

Сидорко М. У27
Сирота Н.О. З84
Сиротчук О. У40
Сиса Л. Ф1,Д1
Сисюк В. М9
Ситник К.М. З81
Сідей В.І. З12
Скорейко Р.С. З85
Скорейко С.С. З85
Скорохода В. З49,З135
Скорохода Т. З49
Сливка М. У30,О10
Сливка Ю. П3,Н19,Н35
Слісенко О. З92
Смирнова О. З95
Смірнова О. З42
Смола С. З19
Снігур Д. А2,А3,А4,З26,З34
Собечко І.Б. Ф5
Сойка Л. З5
Соловйов В. О34
Соловйов С.О. Ф6
Солом'яний Р.М. З87
Соронович І. У3
Стадник Ю. Н7,Н12,Н17,З107
Станіцька М. О34
Станкевич В. З80
Старокадомський Д. У17
Стасевич М. З78
Сташків О. У45
Стельмахович Б. Н21
Стерчо І.П Н32,Н34
Стеців Ю. Ф13,Ф15,З112
Стецьків А. З22
Стецьків І. Н2
Стечинська Е.Т. З33
Стоянова І. У8
Стравінскайте Д. З94
Стрижак П.Є. У23
Стріляєв С. Н30
Суберляк О. З127
Субтельний Р. З142
Супрун В. З113
Суріна М.А. З37
Сухара А. Ф17
Тараненкова В. З130
Тарасенко В.В. У36
Тарасенко Д. У32
Тарасюк І. У7,Н2,Н28,Н31
Твердохліб Н. О35
Тереняк І. Ф14
Тимошенко І. З130
Тимошук О. У41,З29,З30,З38
Типусяк Н. Н26
Тітарева В. А2
Ткач А. Р. У36
Ткач Д. З20
Ткаченко Т. У5,М12
Товт В.О. П4
Токайчук Я. Н1,Н18,Н39,Н40,Н41
Тома Т. З32
Томашик В. З18
Томашик З. З18
Топерцер В. Н1
Топоров С. З34
Трибрат О. З86
Труба А. З20
Тупис А. М2
Тупичак М. У29,О27
Тьотушкіна К. З13
Угринчук А.П. О36
Фадєєв Є. З19
Фалалєєва Т. З134
Фарат О.К. З61
Федак Т. Н28
Федина Л. Н9
Федина М. Н9
Федишин О. У41
Федорків О. У22
Федорчук А.А. Н35
Федорчук А.О. П4,Н9,Н34
Федько Н. З80
Фершал М. У42,У44
Фізер М. У30,О10
Філак І. У33
Філеп М.Й. Н34
Флейчук Р. З82
Фочук П. М1,З51
Фрасинюк М. О4,О5
Фуртат І. О18
Хавунко О. З46,З108,З113
Хавчук М.М. У43
Халавка Ю. З51
Хиля О.В. А5
Хованець Г. З46
Ходжаєва Р. А10,Ф16
Хома М. У21
Хома Р. З43,З124
Хоменко В. М8

Хоменко Д. У14
Хоміцька Г. З59,З74
Хрипак Н. О10
Христич О.В. У47,У49
Хрущик Х.І. З114
Цап В. О37
Цапко Є.О. З81
Циганкова В.А. З87
Циганович О. М5
Цилюрик А.С. З88
Цісар О. Н36,З23
Чабан З.І. З89
Чабан І.Г. З89,З90
Чабан Т. О3,З90
Чайка М. З18
Часова Е. З125
Чебаненко О. У4,У10,Н5,Н6
Чеботарьов О. А2,А3,А4,З26,З32, З43
Чекал С. О39
Черваков О.В. З123
Червінський Т. Т2
Черниш О. М8
Чернобаєв І. З78
Чигвінцева О. З45
Чіхічін Д.Г. У28
Чопик Н. З143
Чорна Н. У9
Чорноус В. О20
Чумак А. У32
Чучман М. У21
Шабанова Г. М. У47, З128
Шаповалов С. З96,З97
Швед О.М. У36,О38
Швець О. У31
Шевченко Д.С. Ф5
Шевченко О. З91
Шевчик Л. З122
Шевчук О. У39
Шегедин М.В. О36
Шелепетень Л.С. З89
Шелудько Є. У5,М12
Шендрик А.М. З83
Шепарович Р. З108,З115,З116
Шепіда М. М7
Шестеренко Є.А. О12
Шестеренко Ю.А. О13
Шестопалов О. З121
Шибінська М. О40
Шийка О. О27,О28
Шишкіна С. Н5,Н6
Шиян Г. З59,З74
Шпирка З. Н38
Штеменко О. У11,У13
Штефан В.В. У48
Штомпель О.І. З87
Шумейко О. О2,З79
Шурчилова Д.С. У47
Щадіч Е. У34
Щепілов Ю. Н20
Щерба І. Н38
Щербань В.В. А5
Щукіна Л. З121,З133
Юзва П. Н37
Юрчак С. Д3
Ютілова К.С. У36
Юшин І. У37
Якимович А. О37,З109
Яковенко Г. З58
Янчак А. Н19
Янчук О. З24,З117
Яремко З. З47
Ярова Н. З98
Ятчишин Й. З42
Яцишин М. У15,У20,У27,Ф7, Ф12,Ф13,Ф15,Ф17, З107,З112
Яцков М. З118,З126,З140
Ященко Л. З133

ПАТ «Фармак» — український виробник лікарських засобів європейського рівня. Завдяки високій якості препаратів та інноваційному підходу у виробництві, ПАТ «Фармак» із 2010 року є лідером фармацевтичного ринку України (згідно структури маркетуючих організацій в кожному з періодів) *.

У портфелі компанії 220 продуктових досьє. Щорічно Компанія виводить на ринок до 20 нових препаратів. Продукція ПАТ «Фармак» експортується до 20 країн світу. За результатами 2018 року «Фармак» входить в трійку лідерів в Узбекистані. ПАТ «Фармак» отримав нагороду Import Export Award 2017, як найкращий експортер імпортер серед українських компаній.

ПАТ «Фармак» — єдиний фармвиробник, який увійшов до ТОП-100 платників податків**.

На підприємстві функціонують 20 виробничих ліній, що відповідають вимогам GMP. Впроваджена та постійно вдосконалюється фармацевтична система якості згідно з чинними регуляторними вимогами та відповідно до світових стандартів: ISO, GMP. Щороку компанія проходить приблизно 15 міжнародних інспекцій та перевірок.

«Фармак» здійснює контрактне виробництво для понад 10 європейських компаній.

У 2018 році ПАТ «Фармак» відкрив нове виробництво з виготовлення твердих лікарських засобів. Інвестиції склали - 20 млн євро. Після запуску нової дільниці з випуску твердих лікарських форм виробнича потужність ПАТ «Фармак» подвоїться та сягне 3 мільярдів одиниць продукції ТЛФ на рік. Також завдяки збільшенню виробництва створено майже 100 нових робочих місць.

У компанії працюють більш ніж 2500 осіб. Понад 80% управлінських вакансій закриваються власними кандидатами. ПАТ «Фармак» активно співпацює з шістьма провідними вузами України.

У компанії працюють 5 новітніх лабораторій. Власний лабораторно-технологічний комплекс R&D — науково-дослідний полігон для випробування нових і вдосконалення наявних технологій готових лікарських засобів. Лабораторії оснащені високотехнологічним обладнанням таких світових виробників, як Glatt, SBM, Urlinski, Belimed, De Ditrich, Gea, Sartorius, Malvern Instruments та ін.

ПАТ «Фармак» є лідером у постачанні лікарських засобів в Україні за програмою «Доступні ліки». З 23 молекул, на які розповсюджується програма, 8 є в портфелі «Фармак». Це 26 готових лікарських засобів, з яких 7 відшкодовуються повністю, 19 – частково.

З 2015 року в ПАТ «Фармак» працює власний комплекс із виготовлення субстанцій (департамент із виробництва АФІ) у м. Шостка. Його планова потужність становить 100 тонн субстанцій на рік.

За версією порталу «Економічна правда» у 2017 році ПАТ «Фармак» увійшло до топ-5 найінноваційніших компаній України. Журнали «Бізнес», «Фокус» назвали ПАТ «Фармак» одним із найкращих роботодавців серед українських компаній.

** за обсягами продажу лікарських засобів у грошовому вираженні, за даними Proxima Research*

*** дані Офісу великих платників податків Державної фіскальної служби України*

Наші іННовації зміцНюютЬ здоров’я людсТва

соціальний стартап Корпорації «юрія-Фарм»

Громадська спілка «Центр інновацій «Сходи в Майбутнє» (ЦІСМА) / «Technology Transfer Office «Up to Future» (TTO “UF”) заснована у квітні 2018 року. Корпорація «Юрія-Фарм» свій внесок у сталий розвиток суспільства реалізує через відповідальне та дбайливе ставлення до якості своєї продукції, збереження навколишнього середовища, добробут співробітників, довіру партнерів та клієнтів, а також – ініціюючи і підтримуючи соціальні й благодійні проекти.

ОСНОВНІ НАПРЯМИ НАШОЇ ДІЯЛЬНОСТІ

- пошук та визначення перспективних для впровадження в практику наукових розробок
- створення середовища для спілкування і обміну знаннями на благо всієї наукової
- спільноти України. залучення до співпра- ці та підтримка науково-дослідної роботи молодих вчених і студентів, надання їм консультативної, інформаційно-методичної допомоги
- співробітництво з українськими та іноземними державними і громадськими організаціями, фондами, науковими установами, підприємствами та іншими суб’єктами господарської діяльності, задля практичного впровадження інновацій
- організація виставок, семінарів, конференцій з метою сприяння залученню інвестицій та поширення інформації про інноваційні розробки

НАШІ ПРІОРИТЕТИ У ТРАНСФЕРІ ТЕХНОЛОГІЙ

- Біотех у різних сферах застосування
- Інтенсивна терапія (Intensive care medicine)
- Відновлювальна терапія (Recovery / recover-oriented care)
- Больовий синдром (Pain syndrome)
- Онкологія (Cancer)
- Антибіотикотерапія (Antibiotic therapy, antimicrobial therapy)
- Противірусна терапія (Antiviral therapy)
- Системи доставки лікарських засобів (Medical devices and drug delivery systems)

Ознайомитись з нашими планами та подати заявки і пропозиції
Ви можете на нашому сайті: **www.uptofuture.org**.

Долучайтеся до наших подій та слідкуйте за новинами у соцмережах:

www.facebook.com/uptofuture/
clc.am/Kc-jog (YouTube-канал)
t.me/uptofuture
www.instagram.com/uptofuture1/
www.linkedin.com/company/uptofuture

Творімо інновації в здоров’я!

03038, м. Київ, вул. Миколи Амосова, 10 info@uptofuture.org; (044) 275-46-39; (050) 495-86-34

НАУКОВО-КОНСАЛТИНГОВА КОМПАНІЯ «УКРАЇНСЬКІ ЛАБОРАТОРІЇ» КУПУЄ РОЗРОБКИ, НОУ-ХАУ, ПАТЕНТИ В ГАЛУЗІ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ, ХІМІЇ ПОВЕРХНІ Й АГРОХІМІЇ

Розглядаються також пропозиції з придбання аналогів західних промислових продуктів. Виробництво планується в Україні.

НАС ЦІКАВЛЯТЬ:

- робочі аналітичні методики, експрес-тести для аналізу косметики, ліків, харчових продуктів, будматеріалів тощо;
- покриття (переважно рідкого типу нанесення), що надають продукту бажаних властивостей: гідрофобних, гідрофільних, олеофобних, звуковідбивних, хімічно стійких, газорозкладаючих, УФ-відбивних, УФ- і світлопоглинальних, термовідбивних, електропровідних, антистатичних, морозотривких та ін.;
- засоби для просочення матеріалів (збільшення міцності, вогнетривкості, адгезії);
- стимулятори росту і цвітіння, зокрема для гідропонічних культур;
- готові до впровадження розробки у сфері «materials science», які, на вашу думку, мають ринкову цінність.

СВОЇ ПРОПОЗИЦІЇ НАДСИЛАЙТЕ НА АДРЕСУ

info@ukrlabs.com.ua

Ukrainian LABORATORIES

www.ukrlabs.com.ua

ХЕМА

Харчова безпека

Медицина

Ветеринарія

ОЧИСТКА АНТИГЕНІВ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

виділяємо білки крові, пухлинні маркери, гормони, аутоантигени, мікробні антигени

ВИРОБНИЦТВО МОНОКЛОНАЛЬНИХ ТА ПОЛІКЛОНАЛЬНИХ АНТИТІЛ

антитіла отримуємо на базі власних ферм, на яких утримуються понад 200 тварин - миші, кролі, перепела, кози, вівці, альпаки або нарощуються in vitro, виділяємо та мітимо ферментами або фарбниками

ВІДДІЛ ГЕННОЇ ІНЖЕНЕРІЇ

розробляє та продукує рекомбінатні антигени для in vitro діагностики та вакцинних субстанцій в бактеріальних та еукаріотних системах експресії

ВИРОБНИЦТВО ТЕСТ-СИСТЕМ ТА КОНТРОЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ ДЛЯ ЛАБОРАТОРІЙ УСІХ НАПРЯМКІВ

(медичних, ветеринарних, харчового контролю, криміналістичних) на основі методів імуноферментного аналізу та ПЛР, понад 200 найменувань

ВИРОБНИЦТВО ШВИДКИХ ТЕСТІВ

на основі імунохроматографії або колориметрії для професійного та відкритого використання:
- маркери інфекцій
- токсини та антибіотики
- алергени, маркери фальсифікації харчових продуктів
- контроль дієт та релігійних обмежень харчування
- криміналістичні тести

25
РОКІВ
У СВІТІ І ПОНАД

10
РОКІВ
В УКРАЇНІ

УКРАЇНА
КИТАЙ
ФІНЛЯНДІЯ
БЕЛОРУСІЯ
КАЗАХСТАН
ГРУЗІЯ
УЗБЕКИСТАН
АЗЕРБАЙДЖАН
КИРГИЗІЯ
ТУРКМЕНІСТАН
МАЛАЙЗІЯ

www.xema-medica.com