

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна  
Хімічний факультет

## Хімічні Каразінські читання – 2023 (ХКЧ'23)

XV Всеукраїнська наукова  
конференція студентів та аспірантів

Тези доповідей

(24–26 квітня 2023 року, м. Харків, Україна)

Харків  
2023

УДК 54 (063)  
Х 46

*Реєстраційне посвідчення УкрІНТЕІ МОН України  
(№ 621 від 22 грудня 2022 року)*

*Затверджено до друку рішенням  
Науково-методичної ради  
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна  
(протокол № 7 від 19 квітня 2023 року)*

Хімічні Каразінські читання – 2023 (ХКЧ'23) : XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів (24–26 квітня 2023 року, м. Харків, Україна) : тези доповідей. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2023. – 215 с.

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

Для науковців та студентів ВНЗ та НДІ України.

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

ISBN 978-966-285-778-8

© Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна, 2023



### Науковий комітет конференції:

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

### Організаційний комітет конференції:

|               |                                                                                      |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Калугін О. М. | голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор        |
| Колосов М.О.  | заступник голови, заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент |
| Леонова Н.О.  | доцент кафедри хімічної метрології, кандидат хімічних наук                           |
| Колесник Я.В. | доцент кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук                            |
| Батрак А.С.   | провідний інженер кафедри неорганічної хімії                                         |
| Марфунін М.О. | аспірант кафедри фізичної хімії                                                      |
| Харченко Д.В. | аспірант кафедри фізичної хімії                                                      |

# ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

**25 квітня 2023**

**Урочисте відкриття конференції:** 15<sup>00</sup>–15<sup>15</sup>

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2023 (ХКЧ'23) - Відкриття конференції

Час: 25 квітня 2023 14:45

Відповідальний: доцент Леонова Наталія Олександрівна

**Робота в секціях:** 15<sup>15</sup>–17<sup>50</sup>

*Секція «Неорганічна хімія»*

Тема: Хімічні Каразінські читання-2023 (ХКЧ'23) - Секція «Неорганічна хімія».

Час: 25 квітня 2023 15:15 Відповідальний за роботу секції: ст. викладач Чудак

Денис Михайлович

*Секція "Фізична хімія"*

Тема: Хімічні Каразінські читання-2023 (ХКЧ'23) - Секція "Фізична хімія"

Час: 25 квітня 2023 15:15

Відповідальний за роботу в секції: доцент Христенко Інна Василівна

*Секція «Органічна хімія»*

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2023 (ХКЧ'23) - Секція «Органічна хімія»

Час: 25 квітня 2023 15:15

Відповідальний за роботу секції: професор Дорошенко Андрій Олегович

*Секція «Аналітична хімія»*

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2023 (ХКЧ'23) - Секція «Аналітична хімія»

Час: 25 квітня 2023 15:15

Відповідальний за роботу секції: доцент Нікітіна Наталія Олександрівна

**Урочисте закриття конференції:** 18<sup>00</sup>–18<sup>20</sup>

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2023 (ХКЧ'23) - Закриття конференції

Час: 25 квітня 2023 18:00

Відповідальний: доцент Леонова Наталія Олександрівна



## УСНІ ДОПОВІДІ

**Неорганічна хімія**

Баран М.М., Ткаченко Т.В., Каменських Д.С., Бурдейний В.Г., Євдокименко В.О. Дослідження фазового складу промислового каталізатора синтезу метанолу до та після процесу гідрогенізації ..... 15<sup>15</sup> – 15<sup>30</sup>

Махота Д.О., Проценко В.С., Бутиріна Т.Є. Електрокаталізатори на основі сплаву Ni-Cu, модифіковані шляхом анодної обробки в низькотемпературних евтектичних іонних рідинах ..... 15<sup>30</sup> – 15<sup>45</sup>

Назар А.П. Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окисненням монооксиду карбону ..... 15<sup>45</sup> – 16<sup>00</sup>

Петросова Г.Р., Кучерів О.І., Фрицький І.О., Шова С., Гуральський І.О. Кубічні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні напівпровідникові матеріали ..... 16<sup>00</sup> – 16<sup>15</sup>

Семеніхін О.А., Кучерів О.І., Павленко В.О., Шова С., Гуральський І.О. Квантові точки на основі азиридинових перовськітів ..... 16<sup>15</sup> – 16<sup>30</sup>

Сіренко В.Ю., Кучерів О.І., Шова С., Фрицький І.О., Гуральський І.О. Хіральні гібридні перовськіти на основі  $\alpha$ -амінокислот як перспективні функціональні матеріали ..... 16<sup>30</sup> – 16<sup>45</sup>

Юрченко Ю.В., Корнієнко О.А., Замула М.В., Самелюк А.В., Оліфан О.І., Суббота І.С. Ізотермічний переріз діаграми стану трикомпонентної системи  $ZrO_2-HfO_2-Nd_2O_3$  за температури 1100 °C ..... 16<sup>45</sup> – 17<sup>00</sup>

**Аналітична хімія**

Anokhin D. O., Panteleimonov A. V., Ivanov V. V. Linear regression models and the adequacy parameters for scattered data with outliers ..... 15<sup>15</sup> – 15<sup>30</sup>

Шевчук В.В., Вельчинська О.В., Мелешко Р.А. Аналіз лікарських речовин ароматичної будови на присутність недопустимих домішок за допомогою методу ВЕРХ ..... 15<sup>30</sup> – 15<sup>45</sup>

Чернякова М.Ю., Бєліков К.М., Буніна З.Ю. Нові глибокоевтектичні розчинники як екстрагенти елементних домішок свинцю ..... 15<sup>45</sup> – 16<sup>00</sup>

Статівко К. В., Юрченко О. І. Атомно-абсорбційне визначення концентрації свинцю та міді в сольових сумішах ..... 16<sup>00</sup> – 16<sup>15</sup>

Жовновач А.М., Юрченко О. І. Вплив природи та концентрації ПАР на аналітичний сигнал при атомно-абсорбційному визначенні феруму та цинку в сольових сумішах ..... 16<sup>15</sup> – 16<sup>30</sup>

Коржан Л.П., Титович В.В., Лелюшок С.О., Куліченко С.А. Смарт-кольорометричне визначення цетилпіридиній хлориду з бромтимоловим синім в присутності неіонної пар Triton X-100..... 16<sup>30</sup> – 16<sup>45</sup>

## Органічна хімія

Аксьонова М.В., Красножон Г.В., Литвин Р.З., Обушак М.Д. Молекулярний дизайн сполук типу донор-акцептор з фрагментами карбазолу та хінолін-2-ону ..... 15<sup>15</sup> – 15<sup>30</sup>

Єфімов І.А., Новосад В.В., Дуда Д.М.І., Бутенко С.О. C<sub>2</sub>-симетричні малеїніміди з флуорофорними фрагментами ..... 15<sup>30</sup> – 15<sup>45</sup>

Гринько В.І., Колос Н.М. Синтез та трансформація тетраіндол-4-онів з 2-ціаноацетамідним залишком в положенні 3 біциклу ..... 15<sup>45</sup> – 16<sup>00</sup>

Горбаточкін Ю.О., Тарасенко Д.О., Котляр В.М. Нові похідні (Е)- 4 -(4-хлоро-2- (диметиламіно) тіазол-5-іл) бут-3- ен-2-ону в реакціях циклізації..... 16<sup>00</sup> – 16<sup>15</sup>

Anokhin D. O., Ivanov V. V. Toward finding molecules with activity against Covid-19. Relationship of screening and docking results..... 16<sup>15</sup> – 16<sup>30</sup>

Olena Klenina, Yana Drapak, Ana Ramos, and Beatriz de Pascual-Teresa Applicability domain defining in QSAR modeling ..... 16<sup>30</sup> – 16<sup>45</sup>

Olena Klenina, Claire Coderch, Irene Ortín, José María Zapico, Laura Márquez Cantudo, Ana Ramos, and Beatriz de Pascual-Teresa. Conformational camplng necessity for multy-targeting inhibitors ..... 16<sup>45</sup> – 17<sup>00</sup>

## Фізична хімія

Городниченко К. С., Христенко І.В. Дослідження впливу матриці на галохромні Властивості рН-чутливого барвника Нітразинового Жовтого ..... 15<sup>15</sup> – 15<sup>25</sup>

Hrytsenko B. Y., Dudarev D.S., Vovchinskyi I.S., Kalugin O. N. Transport properties and dynamic stucture of SBPBF<sub>4</sub> / acetonitrile solutions: molecular dynamics simulation ..... 15<sup>25</sup> – 15<sup>35</sup>

Іванюхіна А.С., Волканова А.О. Дослідження полярності бінарних систем гліцерину з етилендіаміном та етаноламіном методом сольватохромних проб ..... 15<sup>35</sup> – 15<sup>45</sup>

- Іноземцев Д.М., В'юник І.М., Булавін В.І. Вплив однозарядних іонів на трансляційний рух молекул у мурашиній кислоті при 298.15К. .... 15<sup>45</sup> – 15<sup>55</sup>
- Піскунов І.І., Коверга В., Калугін О.М. Нековалентні взаємодії у бінарних сумішах BMIMTFSI з тетрагідрофураном в рамках явної сольватаційної моделі..... 15<sup>55</sup> – 16<sup>10</sup>
- Popirny M.A., Kriklya (Kamneva) N.N., Gorobchenko O.A. Nonlinear behaviour of water and fractal aggregate structures under dehydration self-organization of humic solutions isolated from soil..... 16<sup>10</sup> – 16<sup>20</sup>
- Prud M., Kyrychenko A., Prymak O., Eppe M., Kalugin O. pH-dependent structure of glutathione-functionalized small gold nanoparticles: molecular dynamics simulation study..... 16<sup>20</sup> – 16<sup>30</sup>
- Сведюк О.С., Христенко І.В., Іванов В.В. Сольватохромія барвників: нільський червоний та нільський блакитний. Теорія і експеримент ..... 16<sup>30</sup> – 16<sup>40</sup>
- Федоренко М. А., Токарев В. В. Класифікація термодинамічних властивостей S=1 одномолекулярних магнетиків з одноіонною анізотропією ..... 16<sup>40</sup> – 16<sup>50</sup>
- Filatov Ya. I., Jedlovszky P., Idrissi A., Kalugin O. N. A Thermodynamics of mixing of [BMIM][PF<sub>6</sub>] with acetonitrile as seen from monte carlo simulations ..... 16<sup>50</sup> – 17<sup>00</sup>

## ЗМІСТ

**Неорганічна хімія**

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>Баран М. М., Ткаченко Т. В., Каменських Д. С., Бурдейний В. Г., Євдокименко В. О.</u> Дослідження фазового складу промислового каталізатора синтезу метанолу до та після процесу гідрогенізації.....           | 16 |
| <u>Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В.</u> Фізико-хімічна взаємодія між $A^I_3C^VX_3$ та сполуками в системах $A^I_2S - C^V_2S_3 - B^{IV}S_2$ , де $A^I = Cu, Ag$ ; $C^V = As, Sb$ ; $B^{IV} = Ge, Sn$ ..... | 18 |
| <u>Довжик А. А., Виноградов О. С., Давиденко Ю. М., Павленко В. О.</u> Синтез біядерного комплексу купруму(II) з 3,5-диметил-1H-піразолом методом окисного розчинення.....                                        | 20 |
| <u>Картишев С. В.</u> Дослідження будови систем $ZnO - Al_2O_3 - TiO_2 (SnO_2) - SiO_2$ як основи для створення антибактеріальних покриттів для керамограніту і порцелянових плит.....                            | 21 |
| <u>Кожухова М. М., Оксютів О. А., Кусяк Н. В.</u> Імобілізація альбуміну на наночастинках магнетиту.....                                                                                                          | 24 |
| <u>Бітюцька В. В., Козло Д. О., Фесенко О. І., Саввова О. В.</u> Неорганічні матеріали для тканинної інженерії.....                                                                                               | 25 |
| <u>Корежан П. Ю., Тараненкова В. В.</u> Фазовий склад продуктів гідратації доломітового в'язучого.....                                                                                                            | 27 |
| <u>Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Оліфан О. І.</u> Вплив природи вихідних сполук на формування нанорозмірних структур ортоферитів ітрію і лантану.....                                                         | 28 |
| <u>Махота Д. О., Проценко В. С., Бутиріна Т. Є.</u> Електрокаталізатори на основі сплаву $Ni-Cu$ , модифіковані шляхом анодної обробки в низькотемпературних евтектичних іонних рідинах.....                      | 30 |
| <u>Назар А. П.</u> Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окиснення монооксиду карбону.....                                                                          | 32 |
| <u>Панасюк Н. В., Смітюх О. В., Марчук О. В., Федорчук А. О.</u> Особливості структури твердого розчину $Cu_2CoSn_{1-x}Si_xS_4$ .....                                                                             | 34 |
| <u>Панченко Т. В., Пінчук К. А., Камінський О. М.</u> ЗГА – синтез нікелевого нанофериту.....                                                                                                                     | 36 |
| <u>Петросова Г. Р., Кучерів О. І., Фрицький І. О., Шова С., Гуральський І. О.</u> Кубічні гібридні перовськіти з азиридиновим катіоном як перспективні напівпровідникові матеріали.....                           | 38 |
| <u>Покроєва Я. О., Лобань Л. С., Саввова О. В., Ісиченко А. В.</u> Вплив структури порцеляни та керамограніту на їх фізико-хімічні властивості.....                                                               | 40 |
| <u>Романюк А. Д., Ненастіна Т. О., Проскуріна В. О.</u> Підвищення стійкості розчинів електролітів на основі $Fe^{2+}$ .....                                                                                      | 42 |
| <u>Семеніхн О. А., Кучерів О. І., Павленко В. О., Шова С., Гуральський І. О.</u> Квантові точки на основі азиридинових перовськітів.....                                                                          | 44 |

|                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>Сіренко В. Ю., Кучерів О. І., Шова С., Фрицький І. О., Гуральський І. О.</u><br>Хіральні гібридні перовськіти на основі $\alpha$ -амінокислот як перспективні функціональні матеріали .....                                                      | 46 |
| <u>Старко І. Ю., Татарчук Т. Р.</u> Синтез, структура та морфологія нікель-кобальтових феритів, допованих іонами гадолінію.....                                                                                                                     | 48 |
| <u>Тараненко А. С., Трус І. М., Твердохліб М. М., Галиш В. В., Гомеля М. Д.</u><br>Розробка методів утилізації осадів утворених при знезалізненні води.....                                                                                         | 49 |
| <u>Тур О. Г., Савцова О. В., Русанов О. В.</u> Перспективність синтезу шпінельовмісних склокристалічних матеріалів для імпульсної дальнометрії .....                                                                                                | 51 |
| <u>Федіна Б. В., Жданюк Н. В.</u> Синтез безсвинцевих емалей художнього і ювелірного призначення.....                                                                                                                                               | 53 |
| <u>Федосова Н., Третьякова І., Довбій Я., Денисенко І., Александру Ротару, Ковальська В., Черній В.</u> Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з позаплощинно координованим стирилціаніновим лігандом, синтез та спектральні властивості ..... | 55 |
| <u>Філіпова П. В., Антрапцева Н. М., Домницький О. В.</u> Термоаналітичні дослідження гідратованих цинку-магнію фосфатів .....                                                                                                                      | 57 |
| <u>Чиж Б. М., Блашко Н. М., Марчук О. В., Смітюх О. В., Федорчук А. О.</u><br>Кристалічна структура $Pb_3-Ce_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ .....                                                                                                            | 58 |
| <u>Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А., Замула М. В., Самелюк А. В., Оліфан О. І., Суббота І. С.</u> Ізотермічний переріз діаграми стану трикомпонентної системи $ZrO_2-HfO_2-Nd_2O_3$ за температури 1100 °С .....                                      | 60 |

### Аналітична хімія

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>Anokhin D. O. , Panteleimonov A. V. , Ivanov V. V.</u> Linear regression models and the adequacy parameters for scattered data with outliers.....                                                                | 63 |
| <u>Гавронська М. О., Лужна С. А., Король Н. С., Ридчук П. В., Остап'юк Ю. В.</u> Фотометричне визначення кобальту(II) з використанням 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу.....                           | 65 |
| <u>Галка Л. М., Поліщук О. Р., Кучер Т. В., Криськів Л. С., Поляк О. Б., Логойда Л. С.</u> Розробка спектрофотометричної методики визначення розувастатину в таблетках за реакцією з бромкрезоловим пурпуровим..... | 66 |
| <u>Горин М. М., Тифонюк Ю. В., Логойда Л. С.</u> Експериментальні підходи до вибору реагенту для спектрофотометричної методики визначення мельдонію в лікарських засобах .....                                      | 68 |
| <u>Єрмоменко М. В., Леонова Н. О.</u> Атестація вторинного стандартного зразку парацетамолу для використання у кількісному визначенні методом ВЕРХ у фармацевтичних препаратах .....                                | 70 |
| <u>Жовновач А. М., Юрченко О. І.</u> Вплив природи та концентрації ПАР на аналітичний сигнал при атомно-абсорбційному визначенні феруму та цинку в сольових сумішах.....                                            | 72 |



|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Коржан Л. П., Титович В. В., Лелюшок С. О., Куліченко С. А.</i> Смарт-кольорометричне визначення цетилпіридиній хлориду з бромтимоловим синім в присутності неіонної ПАР Triton X-100 .....                              | 74 |
| <i>Крашеніна В. С., Петруша Ю. Ю.</i> Актуальність вивчення фізико-хімічних параметрів якості таблеток кальцій глюконату .....                                                                                              | 76 |
| <i>Кулинич А. І., Уколова М. В., Іванова А. О., Ридчук П. В., Остап'юк Ю. В.</i> Комплекси нікелю(II) з 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олом – нові аналітичні форми в екстракційно-фотометричному аналізі ..... | 78 |
| <i>Петренко В. С., Кловак В. О.</i> Визначення білку з використанням ПАР-модифікованої системи Мо(VI) – бромпірогалоловий червоний методами молекулярної спектроскопії .....                                                | 79 |
| <i>Салій О. О., Бессарабов В. І., Первун Ю. В.</i> Валідація спектрофотометричної методики визначення розчинення діацереїну з твердих желатинових капсул в ацетатному буферному розчині .....                               | 80 |
| <i>Статівко К. В., Юрченко О. І.</i> Атомно-абсорбційне визначення концентрації свинцю та міді в сольових сумішах .....                                                                                                     | 82 |
| <i>Туплинська К. В., Логойда Л. С.</i> Валідація методики контролю якості таблеток Раміприлу за показником «розчинення» .....                                                                                               | 84 |
| <i>Чернякова М. Ю., Бєліков К. М., Буніна З. Ю.</i> Нові глибокоєвтективні розчинники як екстрагенти елементних домішок свинцю .....                                                                                        | 86 |
| <i>Шевчук В. В., Вельчинська О. В., Мелешко Р. А.</i> Аналіз лікарських речовин ароматичної будови на присутність недопустимих домішок за допомогою методу ВЕРХ .....                                                       | 87 |

## Органічна хімія

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Anokhin D. O., Ivanov V. V.</i> Toward finding molecules with activity against COVID-19. relationship of screening and docking results .....                                                                        | 90  |
| <i>Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaeva V., Minaev B.</i> Tetraoxa[8]circulene-based organic oligomers: from quantum-chemical prediction to synthesis .....                                                    | 92  |
| <i>Olena Klenina, Yana Drapak, Ana Ramos, Beatriz de Pascual-Teresa</i> Applicability domain defining in QSAR modeling .....                                                                                           | 94  |
| <i>Olena Klenina, Claire Coderch, Irene Ortín, José María Zapico, Laura Márquez Cantudo, Ana Ramos, and Beatriz de Pascual-Teresa</i> Conformational campling necessity for multy-targeting inhibitors .....           | 97  |
| <i>Oksiuta O. V., Filatov Ya. I., Volochnyuk D. M.</i> Calculations and analysis of <sup>19</sup> F NMR spectra for the instrumental determination of biologically active compounds in a competitive environment ..... | 99  |
| <i>Severin O. O., Pilyo S. G., Kachaeva M. V., Brovarets V. S.</i> Synthesis and study of antitumor activity of N-(4-cyano-1,3-oxazol-5-yl)-N-alkylsulfonamides .....                                                  | 101 |

|                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Shulzhenko D., Starostenko O., Grigoryeva O., Michely L., Fainleib A., Grande D.</i> Catalytic effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on kinetics of cyanate ester resin polymerization ..... | 103 |
| <i>Аксьонова М. В., Красножон Г. В., Литвин Р. З., Обушак М. Д.</i> Молекулярний дизайн сполук типу донор-акцептор з фрагментами карбазолу та хінолін-2-ону .....                                                              | 105 |
| <i>Багрєєва О. С., Головченко О. В., Головченко О. І., Броварець В. С.</i> Взаємодія етилового естеру [(1-бензоїламіно)-2,2-дихлоровініл]фенілфосфіна з амінами.....                                                           | 106 |
| <i>Бірюков І. П., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.</i> Новий метод синтезу тетрагідробензофуранів.....                                                                                                             | 108 |
| <i>Бірюков І. П., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.</i> Синтез нового водорозчинного ксантеноподібного флуорофору.....                                                                                              | 110 |
| <i>Василишин Р. Я., Шишкіна С. В., Демидчук Б. А.</i> Діастереоселективний синтез 1-(ізохінолін-1-іл)етан-1-амінів .....                                                                                                       | 111 |
| <i>Галега О. В., Повідайчик М. В., Онисько М. Ю.</i> Синтез та галоциклізація термінальних алкінілтіобензотіазолів .....                                                                                                       | 113 |
| <i>Горбаточкін Ю. О., Тарасенко Д. О., Котляр В. М.</i> Нові похідні (Е)-4-(4-хлоро-2-(диметиламіно)тіазол-5-іл)бут-3-ен-2-ону в реакціях циклізації .....                                                                     | 114 |
| <i>Гринько В. І., Колос Н. М.</i> Синтез та трансформація тетраіндол-4-онів з 2-ціаноацетамідним залишком в положенні 3 біциклу .....                                                                                          | 115 |
| <i>Демчук О. П., Гришук О. В., Григоренко О. О., Волочнюк Д. М.</i> Синтез 2- та 3-флуороциклобутильних будівельних блоків.....                                                                                                | 117 |
| <i>Єфімов І. А., Новосад В. В., Дуда Д. М. І. Бутенко С. О., Кінжибало В. В., Литвин Р. З., Обушак М. Д.</i> C <sub>2</sub> -симетричні малеїніміди з флуорофорними фрагментами .....                                          | 119 |
| <i>Кардаш О. І., Мирко І. І., Круковський І. О., Чабан Т. І., Драпак І. В.</i> Специфічні методи фільтрування комбінаторних бібліотек .....                                                                                    | 121 |
| <i>Криворучко А. Р., Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю.</i> Галогенування 2-S-алілтіо-3-етилхіназолін-4(1H)-ону.....                                                                                                          | 123 |
| <i>Марченко К. І., Колос Н. М.</i> Модифікація похідних 4,5,6,7-тетрагідро-1H-індол-1-ілоцтової кислоти .....                                                                                                                  | 124 |
| <i>Матійчук Ю. Е., Чабан Т. І., Горак Ю. І., Чабан І. Г., Матійчук В. С.</i> Синтез та дослідження протипухлинних властивостей нових похідних 3-фуран-2-іл-2-(4-фуран/тіофен-2-ілтiazол-2-іл)акрилонітрилу.....                | 126 |
| <i>Мирко І. І., Чабан Т. І., Матійчук Ю. Е., Круковський І. О., Чабан І. Г., Матійчук В. С.</i> Синтез нових 6-стерил-[1,2,4]тріазоло[3,4- <i>b</i> ][1,3,4]тіадіазолів .....                                                  | 128 |
| <i>Свердіковська О. С., Черваков О. В., Буркевич Б. В.</i> Іонна провідність полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу .....                                                                                     | 130 |
| <i>Семено В. В., Кіпріянов М. О., Григоренко О. О.</i> Синтез насичених біциклічних похідних з використанням електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку та подальшого внутрішньомолекулярного алкілювання..            | 132 |

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Файзієв О. О., Колодяжна А. О., Колодяжний О. І.</i> Енантіомерночисті фторвмісні 3-арилалканові кислоти .....                                                                                                                                  | 134 |
| <i>Федотов С. О., Гоцуля А. С.</i> Синтез та властивості <i>N</i> -(3-(3-метилпіразол-5-іл)-[1,2,4]тріазоло[3,4- <i>b</i> ][1,3,4]тіадіазол-6-іл)бензаміду та його похідних .....                                                                  | 135 |
| <i>Циганкова В. А., Волощук І. В., Андрусевич Я. В., Копіч В. М., Пільо С. Г., Ключко С. В., Броварець В. С.</i> Дослідження впливу нових синтетичних сполук, похідних піримідину на ріст та розвиток рослин жита протягом періоду вегетації ..... | 137 |
| <i>Чабан Т. І., Огурцов В. В., Драпак І. В., Чабан І. Г., Матійчук В. С.</i> Синтез та протизапальна активність нових 2-(5-арилтетразол-2-іл)- та 2-(1Н-тетразол-5-ілсульфаніл)- <i>N</i> -тіазол-2-ілацетамідів .....                             | 139 |
| <i>Черних А. В., Кудрик О. В., Оліфір О. С., Волочнюк Д. М., Григоренко О. О.</i> Синтез монозахищених <i>цис</i> - та <i>транс</i> -(2-амінометил)циклобутун-1-амінів ...                                                                         | 141 |
| <i>Чуловська З. І., Драпак І. В., Круковський І. О., Чабан Т. І., Чабан І. Г., Матійчук В. С.</i> Протизапальні властивості деяких <i>C5</i> Заміщених 3-метил-4-тіоксо-тіазолідин-2-онів .....                                                    | 142 |
| <i>Шаранов І. П., Сломінський Ю. Л., Іщенко О. О.</i> Новий флуоресцентний зонд на основі мезо-заміщеного індогептаметинціанінового барвника для хелатування іонів цинку .....                                                                     | 144 |
| <i>Шипіло В. В., Марков В. І., Білов В. В., Янова К. В.</i> Гідрогенізаційне амінування аліфатичних спиртів на мідьвмісних модифікованих каталізаторах .....                                                                                       | 146 |

## Фізична хімія

|                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Filatov Ya. I., Jedlovsky P., Idrissi A., Kalugin O. N.</i> A thermodynamics of mixing of [BMIM][PF <sub>6</sub> ] with acetonitrile as seen from monte carlo simulations ....                              | 148 |
| <i>Hrytsenko B. Y., Dudarev D. S., Vovchinskyi I. S., Kalugin O. N.</i> Transport properties and dynamic structure of SBPBF <sub>4</sub> / acetonitrile solutions: molecular dynamics simulation .....         | 150 |
| <i>Lesik S. M., Ivanenko I. M.</i> Nickel ferrites for green energy .....                                                                                                                                      | 151 |
| <i>Popirny M. A., Kriklya (Kamneva) N. N., Gorobchenko O. A.</i> Nonlinear behaviour of water and fractal aggregate structures under dehydration self-organization of humic solutions isolated from soil ..... | 153 |
| <i>Prud M., Kyrychenko A., Prymak O., Epple M., Kalugin O.</i> pH-dependent structure of glutathione-functionalized small gold nanoparticles: molecular dynamics simulation study .....                        | 156 |
| <i>Vorobiova O. I., Trus I. M., Gomelya M. D.</i> Low waste technologies for water softening and decarbonization .....                                                                                         | 158 |
| <i>Атаманенко А. В., Лесишина Ю. О., Гордєєва І. О., Куш О. В., Шендрік О. М.</i> Вплив солей кальцію і магнію на активність лаккази <i>trametes versicolor</i> .....                                          | 161 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Біла В. О., Лисенков Е. А., Стрюцький О. В., Клименко Л. П.</i> Створення наночастинок срібла, стабілізованих за допомогою гіперрозгалуженої іонної рідини .....                                                                                                                               | 163 |
| <i>Блищук М. О., Денисюк Р. О., Писаренко С. В.</i> Розмірний ефект при вилученні калій титанату .....                                                                                                                                                                                            | 164 |
| <i>Бондарчук С. В.</i> Передбачення чутливості до удару нітроаліфатичних та нітроароматичних енергоємних речовин за допомогою методу апроксимації генетичної функції .....                                                                                                                        | 166 |
| <i>Воробйова В. І., Скиба М. І., Трус І. М., Віннічук К. В.</i> Використання зелених розчинників для екстракції поліфенольних сполук із продуктів переробки винограду .....                                                                                                                       | 168 |
| <i>Гаврилов А. В.</i> Вплив рН ціаністого електроліту на властивості електроосадженої латуні .....                                                                                                                                                                                                | 170 |
| <i>Городниченко К. С., Христенко І. В.</i> Дослідження впливу матриці на галохромні властивості рН-чутливого барвника нітразинового жовтого .....                                                                                                                                                 | 171 |
| <i>Бічев М. С., Маркуш Н. В., Карімов Е. М., Гуріна Г. І.</i> Дослідження інтеркаляційних сполук монтморилоніту у матеріалах цільового призначення .....                                                                                                                                          | 173 |
| <i>Давтян А. С., Камалов Г. Л.</i> Каталітичні властивості кислотномодифікованого трепелу в ацеталізації та ацилуванні гліцерину .....                                                                                                                                                            | 175 |
| <i>Данилюк Н. В., Миронюк І. Ф.</i> Фотокаталітичні властивості $\text{TiO}_2$ , отриманого термолітичним розкладом аквакомплексу $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ .....                                                                                                      | 177 |
| <i>Дикун О. М., Аніщенко В. М., Редько А. М., Рибаченко В. І.</i> Порівняння антирадикальних властивостей госиполу і 7,7'-дитозилоксигосиполу .....                                                                                                                                               | 179 |
| <i>Драпак Ірина, Скоропад Оксана, Драпак Яна</i> Вивчення зв'язку «структура-антиоксидантна активність» похідних 4-арил-2- ариліміно-2,3-дигідро-1,3-тіазолу з морфоліновим фрагментом в молекулах .....                                                                                          | 181 |
| <i>Заболотній Є. В., Зажигалов В. О., Котинська Л. Й., Циба М. М., Кордан В. М., Курмач М. М.</i> Порівняння $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ та $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , синтезованих механохімічним і ультразвуковим методами, у фотокаталітичному розкладі метронідазолу ..... | 183 |
| <i>Іванюхіна А. С., Волканова А. О.</i> Дослідження полярності бінарних систем гліцерину з етилендіаміном та етаноламіном методом сольватохромних проб .....                                                                                                                                      | 185 |
| <i>Іноземцев Д. М., В'юник І. М., Булавін В. І.</i> Вплив однозарядних іонів на трансляційний рух молекул у мурашиній кислоті при 298.15K .....                                                                                                                                                   | 187 |
| <i>Костюк Р. Р., Дібрівний В. М., Горак Ю. І.</i> Розчинність розчинення 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти в органічних розчинниках .....                                                                                                                               | 189 |
| <i>Курмач М. М., Кирилюк Д. В., Яремов П. С., Швець О. В., Щербань Н. Д.</i> Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в процесах одержання циклічних карбонатів .....                                                                                                                         | 191 |

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>Курмач М. М., Самотой А. О., Сотнік С. О., Яремов П. С., Швець О. В., Щербань Н. Д.</u> Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в процесах окислення циклічних кетонів до лактонів ..... | 192 |
| <u>Літвінова В. Е.</u> Вплив температури на кінетику екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди .....                                                                       | 194 |
| <u>Лопчак М. М., Бойчишин Л. М., Гавриляк Н.</u> Корозійна тривкість аморфного металевого сплаву на основі кобальту у водних розчинах .....                                                      | 195 |
| <u>Мандрика А. Г., Пасенко О. О., Верещак В. Г., Осокін Є. С.</u> Порівняння інфрачервоних спектрів комплексів низькосновного оксихлориду алюмінію з орто- та піросилікатною кислотою .....      | 197 |
| <u>Піскунов І. І., Коверга В., Калугін О. М.</u> Нековалентні взаємодії у бінарних сумішах $\text{bmimtsfSi}$ з тетрагідрофураном в рамках явної сольватаційної моделі.....                      | 199 |
| <u>Сведюк О. С., Христенко І. В., Іванов В. В.</u> Сольватохромія барвників: нільський червоний та нільський блакитний. теорія і експеримент.....                                                | 201 |
| <u>Корній С. А., Сободош Н. Й.</u> Інгібування корозії алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколевому розчині технічним гліцерином.....                                                           | 203 |
| <u>Федоренко М. А., Токарєв В. В.</u> Класифікація термодинамічних властивостей $S=1$ одномолекулярних магнетиків з одноіонною анізотропією.....                                                 | 205 |
| <u>Шевченко Д. С., Горак Ю. І., Собечко І. Б.</u> Розчинність похідних 3-(1,5-диарил-1Н-пірол-2-іл)-пропанових кислот в естерах ацетатної кислоти.....                                           | 207 |

# НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПРОМИСЛОВОГО КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ДО ТА ПІСЛЯ ПРОЦЕСУ ГІДРОГЕНІЗАЦІЇ

*Баран М. М., Ткаченко Т. В., Каменських Д. С.,  
Бурдейний В. Г., Євдокименко В. О.*

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

*baranmaria48@gmail.com*

Впродовж останнього століття в промисловості активно використовуються саме Cu-вмісні каталізатори в процесах гідрогенізації оксидів вуглецю для синтезу метанолу [1-4]. Фазовий склад та розмір кристалітів є важливими характеристичними показниками, які допомагають дослідити та оцінити активність каталізатора. Тому метою нашої роботи було вивчення фазового складу (XRD) мідь-цинк-алюмінійоксидного каталізатора СНМ-У (Севєродонецький низькотемпературний метанольний) до та після процесу гідрогенізації оксидів вуглецю.

Методом XRD на дифрактометрі MiniFlex 300/600 вивчено зразки каталізатора СНМ-У (ТУ-У-6-04687873.047-2000), такі як: 1 – вихідний, 2 – відновлений протягом 27 годин, 3 – після класичного процесу гідрування оксидів вуглецю протягом 57 годин, 4 – після процесу гідрування оксидів вуглецю під дією вібраційно-акустичних коливань протягом 63 годин (рис. 1). Каталізатор є сумішевим і його основними активними компонентами є CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пік при 26,5° приписують площині (002) графіту, який виступає в ролі сполучної речовини в процесі формування каталізатора, є інертним компонентом та не сприяє каталітичній активності [1, 2]. Проте зі спектрів (рис. 1) видно, що інтенсивність цього піка дещо зростає після процесу із застосуванням вібраційно-акустичних коливань, та значно зростає після класичного процесу. Такі зміни можна пояснити згідно [3] з накопиченням вуглецю на активних центрах каталізатора, що з часом може призвести до зниження його активності. Згідно з роботами [4] піки при 35,9°, 39° і 48,4° вказують на наявність тенориту CuO з моноклінною структурою. Важливо провести попереднє відновлення каталізатора, щоб мідь з оксидної форми CuO перейшла в реакційно здатну металеву – єдину форму, яка веде процеси гідрування. Спостерігаються 3 основні дифракційні піки зі значеннями 2θ 43,3°, 50,4° та 74,1°, що належать площинам (111), (200) та (220) металевої міді, відповідно [1]. Після відновлення каталізатора видно заміну дифракційного піка для CuO при 39° на пік при 43,3°, характерний для піка Cu (111), що свідчить про перетворення CuO в Cu<sup>0</sup>. Причому з рис.1 видно значне зростання інтенсивності піка при 43,3° після класичного процесу. Крім того, для зразків 2-4, більш виражено спостерігається пік при 31,9°, характерний фазі (100) ZnO [1, 4]. Значення 2θ для дифракційних піків при 31,9°, 34,6°, 36,4°, 48,3°, 56,7°, 63,1° і 68,6° були приписані різновидам оксиду цинку. Піка оксиду алюмінію не спостерігалось, що вказує на його аморфний стан.

Розраховано середній розмір кристаліта  $\text{Cu}^0$  для зразків каталізатора СНМ-У за формулою Шеррера (табл. 1). Встановлено, що після класичного процесу розмір частинок збільшився з 12,70 до 13,33 нм. Вважається, що агрегація частинок  $\text{Cu}^0$  є основною причиною дезактивації каталізатора при синтезі метанолу [1]. Часто висока температура процесу є фактором, що призводить до збільшення розміру частинок через спікання. Цікаво відзначити, що середній розмір частинок  $\text{Cu}^0$  зменшився у випадку СНМ-У після процесу з вібраційно-акустичними коливаннями з 12,70 до 10,28 нм. Згідно [1] ця зміна може бути викликана перебудовою форм  $\text{Cu}^0$  під час початкових стадій реакції.

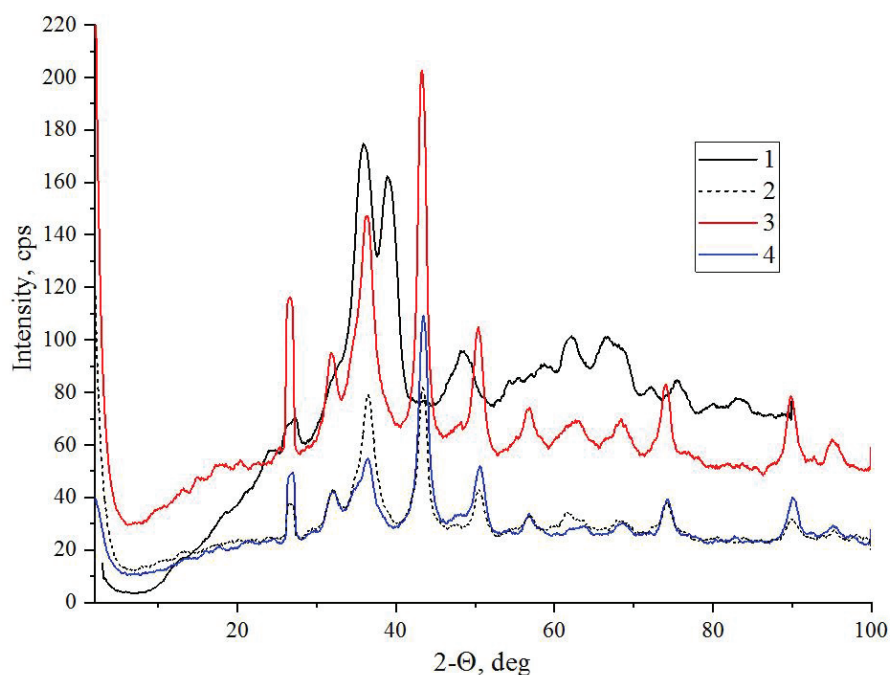


Рис. 1. XRD промислового каталізатора СНМ-У: 1 – вихідного; 2 – відновленого протягом 27 годин; 3 – після класичного процесу гідрування оксидів вуглецю протягом 57 годин; 4 – після процесу гідрування оксидів вуглецю під дією вібраційно-акустичних коливань протягом 63 годин

Табл. 1. Середній розмір кристаліта  $\text{Cu}^0$  для каталізатора СНМ-У

|   | Зразки каталізатора СНМ-У                                        | D, нм |
|---|------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 | Вихідний                                                         | –     |
| 2 | Вихідний відновлений                                             | 12,70 |
| 3 | Після класичного процесу гідрування                              | 13,33 |
| 4 | Після процесу гідрування під дією вібраційно-акустичних коливань | 10,28 |

Отже, проведено порівняльні дослідження фазового складу та розраховано середній розмір кристаліта для промислового каталізатора синтезу метанолу на різних стадіях процесу.

- [1] Liang B. et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58(21). P. 9030–9037.
- [2] Małeckı S., Gargul K. Metals. 2018. Vol. 8. P. 177.
- [3] Kim H. et al. Materials Science Forum. 2011. Vol. 695. P. 105–108.
- [4] Xiao K., Wang Q., Qi X., Zhong L. Catal. Lett. 2017. Vol. 147. P. 1581–1591.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ $A^I_3C^VX_3$ ТА СПОЛУКАМИ В СИСТЕМАХ $A^I_2S - C^V_2S_3 - B^{IV}S_2$ , ДЕ $A^I = Cu, Ag$ ; $C^V = As, Sb$ ; $B^{IV} = Ge, Sn$

*Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В.*

Волинський національний університет імені Лесі Українки

*bereznuk.orysia@vnu.edu.ua*

Сполуки типу  $A^I_3C^VX_3$  мають відповідні природні аналоги – мінерали-сульфосоли (теннантит –  $Cu_3AsS_3$ , тетраедрит –  $Cu_3SbS_3$ , прустит –  $Ag_3AsS_3$  і піраргірит –  $Cu_3SbS_3$ ), що відносяться до середньо- (мезотермальних:  $Ag$ -сульфосоли) та низькотемпературних (епітермальних:  $Cu$ -сульфосоли) сульфідних мінералів. Синтетичні сполуки привертають значний інтерес завдяки фізичним властивостям і можуть мати технологічне застосування; наприклад,  $Ag_3AsS_3$  відомий як електрооптичний кристал з нелінійно-оптичним характером,  $Cu_3SbS_3$  – одним з найкращих термоелектриків [1, 2].

У системах  $Cu(Ag)_2S - Sb(As)_2S_3 - Ge(Sn)S_2$  із  $Cu_3SbS_3$  є значна кількість двофазних рівноваг [3]. Із них побудовано три політермічні перерізи:  $Cu_3SbS_3 - Cu_2Ge(Sn)S_3$ ,  $Cu_4SnS_4$ . Для сполуки  $Cu_3SbS_3$  зафіксовано поліморфне перетворення:  $BTM-Cu_3SbS_3 \leftrightarrow HTM-Cu_3SbS_3$  при 633 К. Перерізи  $Cu_3SbS_3 - Cu_2Ge(Sn)S_3$  є квазібінарними системами евтектичного типу (рис. 1). Криві первинних кристалізацій у системі  $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$  перетинаються в евтектичній точці з координатами 7 мол. %  $Cu_2GeS_3$ , 820 К; а в системі  $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$  – з координатами 20 мол. %  $Cu_2SnS_3$ , 866 К. Фазовий перехід  $Cu_3SbS_3$  в першій системі представлений перитектоїдним процесом при 760 К, в іншій – евтектоїдним при 592 К. При 500 К в германійвмісній системі розчинність на основі обох компонентів ~5 мол. % (в рівновазі тверді розчини ПГ *I-43m* та ПГ *Imm2*), а в станумовмісній системі розчинність на основі  $Cu_3SbS_3$  складає 10 мол. % (ПГ *I-43m*), на основі купрум (I) тіостанату – 7-8 мол. % (ПГ *I-42m*).

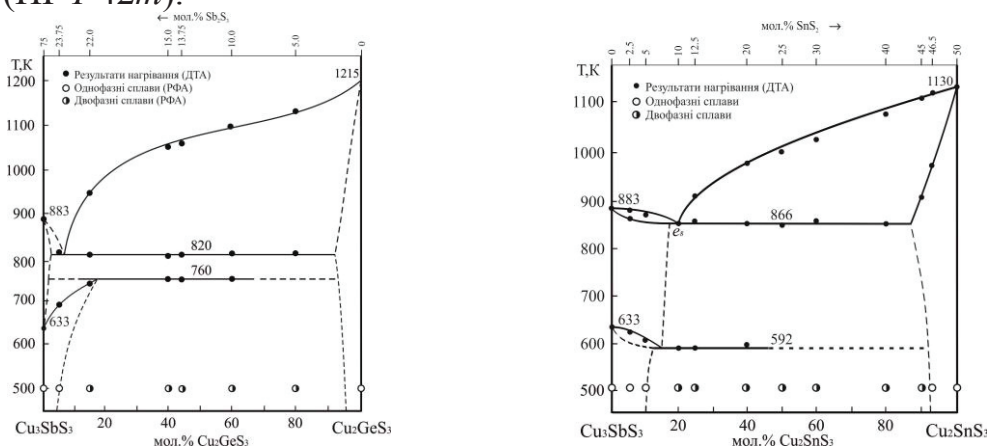


Рис. 1. Політермічні перерізи систем  $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$  ( $Cu_2SnS_3$ )

Переріз  $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$  неквазібінарний. Ліквідус складається з трьох кривих кристалізації твердих розчинів на основі  $Cu_3SbS_3$ ,  $Cu_4SnS_4$  та  $Cu_2SnS_3$



відповідно. Так як різниця температур ліквідуса, евтектичного та твердофазного перитектоїдного утворення  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  складає не більше 10 град між кожним, то після завершення перитектоїдного процесу на цьому перетині при складі близько 80 мол. %  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  починається первинна кристалізація  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , яка завершується евтектичною взаємодією при 843 К. В підсолідусній області існує двофазна рівновага між НТМ- $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (ПГ *I-43m*) і  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  (ПГ *Pnma*). Розчинність на основі твердого розчину  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  становить ~10 мол. %, а на основі  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  ~5 мол. %.

У системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за участю  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  побудовано два політермічні перерізи:  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , які є квазібінарними системами евтектичного типу (рис. 2). Солідус системи  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  представлений евтектичним процесом з координатами: 10 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при 740 К. Розчинність на основі піраргіриту при 500 К складає 5 мол. %, а на основі  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  – ~15 мол. % і є найбільшою в системі. При 500 К існують тверді розчини на основі ВТМ сполук  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (ПГ *R3c*) та  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (ПГ *F-43m*).

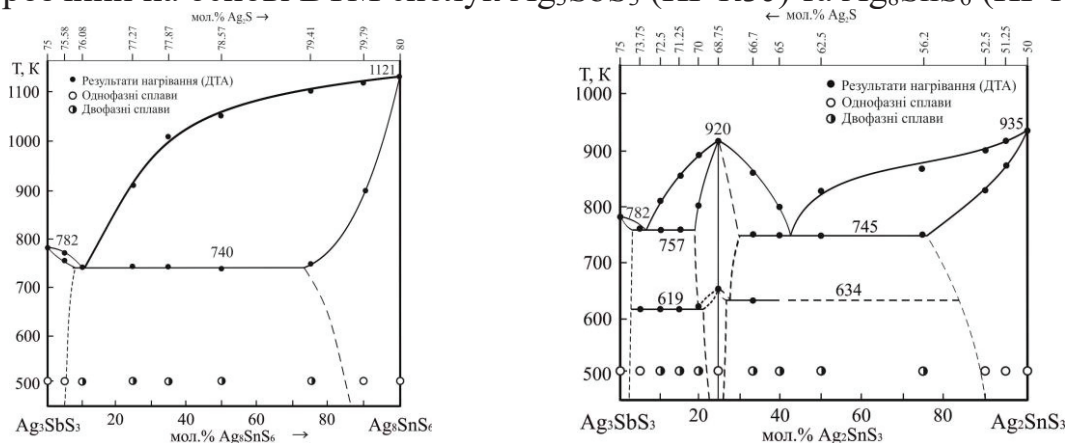


Рис. 2. Політермічні перерізи систем  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  ( $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ )

При перетині перерізів  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  утворюється сполука  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{Sn}_{12}$ , яка плавиться конгруентно при 920 К. В системі проходять евтектичні процеси: 7 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , 757 К та 3 мол. %  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ , 745 К. Область розчинності на основі  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  та по обидва боки від  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{Sn}_{12}$  складає не більше 2-3 мол. %, а на основі  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  є ~10 мол. % при 500 К. Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних процесів, що пов'язані з поліморфним перетворенням  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{Sn}_{12}$ . Тверді розчини на основі вихідних сполук кристалізуються в ПГ *R3c* та ПГ *F-43m* структурах відповідно.

- [1] Kristin A. Schönau. Journal of Applied Physics. 2002. № 92, P. 7415.
- [2] Roduch A., Pfitzner A. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2002. Vol. 628, № 9-10, P. 2145. doi: 10.1002/1521-3749(200209)628:9/10<2145::AID-ZAAC2145>3.0.CO;2-X
- [3] Березнюк О., Алрікік М., Когут Ю., Піскач Л. Проблеми хімії та сталого розвитку. 2022. № 4, С. 17-30. doi: 10.32782/pcsd-2022-4-2

## СИНТЕЗ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(II) З 3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛОМ МЕТОДОМ ОКИСНОГО РОЗЧИНЕННЯ

*Довжик А. А., Виноградов О. С., Давиденко Ю. М., Павленко В. О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*pyrazole119@gmail.com*

Піразол та його похідні – великий клас N-гетероциклічних лігандів, які використовуються для синтезу не лише моно-, бі- та триядерних комплексів металів, але й супрамолекулярних архітектур, зокрема координаційних полімерів [1]. Піразол це п'ятичленний гетероцикл, що має два атоми нітрогену, в яких N1 називають пірольним, а N2 – піридиноподібним. NH група піразольного кільця може депротонуватися з утворенням піразолід-аніону [pz]-, який не вступає в реакцію з нуклеофілами, а реагує переважно з електрофілами. Широке застосування піразолвмісних лігандів у координаційній хімії обумовлене їх комерційною доступністю та легкістю синтезу. Похідні піразолу викликають значний інтерес в хімічній, агрохімічній та фармацевтичній промисловості, а комплекси металів на їх основі володіють цікавими магнітними властивостями, є біологічно активними речовинами, використовуються як каталізатори хімічних реакцій. Отже, піразольне кільце є одним із найпростіших та найбільш гнучких N-донорних гетероциклів, що дозволяє не тільки синтезувати більш складні, полідентатні ліганди на його основі, а й успішно використовувати одно-, дво- та тризаміщені піразоли як будівельні блоки для синтезу комплексних сполук металів.

Метою дослідження було розробити методики синтезу комплексів купруму(II) методом окисного розчинення металічної міді в органічних розчинниках у присутності солі купруму(II) як додаткового окисника та джерела аніонів, а також органічного ліганду – 3,5-диметил-1Н-піразолу (Hdmpz).

Отже, синтезовано новий біадерний піразолвмісний комплекс купруму(II), будову якого встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{Hdmpz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$  досліджено методами ІЧ спектроскопії та елементного аналізу. До складу координаційної сполуки входять чотири молекули монодентатно-координованого 3,5-диметил-1Н-піразолу. Два йони  $\text{Cu}^{2+}$  з'єднані між собою двома бідентатно-містковими сульфат-аніонами  $\text{SO}_4^{2-}$ , які компенсують позитивний заряд. Координаційне число центральних атомів металу доповнюється до 5 координованою молекулою води. Координаційний поліедр ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) обох йонів купруму – тетрагональна піраміда (індекс геометрії  $\tau_5[\text{Cu1}]=\tau_5[\text{Cu2}]=0,108$ ).

[1] Vynohradov, O. S.; Dovzhik, A.; Pavlenko, V. A.; Naumova, D. D.; Golenya, I. A.; Shova, S. *catena*-Poly[[tetra-kis-(3,5-dimethyl-1H-pyrazole-κ<sup>N2</sup>)copper(II)]-μ<sub>2</sub>-sulfato-κ<sup>2</sup>O:O']: crystal structure and Hirshfeld surface analysis of a Cu<sup>II</sup> coordination polymer. *Acta Crystallographica Section E* 2022, 78 (4), 433–438. <https://doi.org/10.1107/S2056989022002894>.

## ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ СИСТЕМ $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ( $\text{SnO}_2$ )- $\text{SiO}_2$ ЯК ОСНОВИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ АНТИБАКТЕРІАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ КЕРАМОГРАНІТУ І ПОРЦЕЛЯНОВИХ ПЛИТ

*Картишев С. В.*

National technical university «Kharkiv polytechnical institute»

*Sergii.kartyshev@ihti.khpi.edu.ua*

Великоформатні порцелянові і керамогранітні плити використовують у сучасному будівництві для облицювання стін та підлоги в приміщеннях великої площі (наприклад, виставкових залів, торгівельних центрів, вокзалів, аеропортів та інших місцях громадського користування тощо). Завдяки своїй довговічності, стійкості до механічних, теплових та хімічних впливів великоформатні керамогранітні плити є беззаперечним переможцем в конкурентній боротьбі матеріалів, які використовують облаштування робочих поверхонь хімічних і медичних лабораторій, службових приміщень кафе і ресторанів, бізнес-центрів, готельних та лікарняних рецепцій, а також житлових приміщень.

Зважаючи на швидке розповсюдження вірусів і бактерій саме в місцях громадського користування, а також те, що збудники хвороб представляють серйозну загрозу здоров'ю людей, важливою науково-прикладною задачею сучасного матеріалознавства є створення матеріалів, поверхня яких здатна до самодезинфекції. Вирішення цієї проблеми можливо за рахунок створення функціональних покриттів, які знешкоджують шкідливі мікроорганізми та попереджають їх розмноження. Конкурентні переваги вітчизняних виробів можна було б суттєво підвищити за рахунок надання антибактеріальних властивостей поливам, які використовують при виготовленні лицувальної кераміки.

Метою даних досліджень є визначення оксидних композицій, придатних для отримання антибактеріальних покриттів, формування яких відбувається за умов швидкісного випалу у виробництві керамограніту та порцелянових плит.

Аналіз літературних джерел, які висвітлюють стратегії створення антибактеріальних поверхонь та способи надання антимікробної дії керамічним матеріалам, показали, що найбільш перспективним є використання бактерицидних наповнювачів або спрямований синтез сполук, що забезпечують пролонговану антибактеріальну дію покриттів. При цьому найбільш безпечним для навколишнього середовища є використання речовин-фотокаталізаторів, які внаслідок хімічних реакцій під впливом світла спричиняють руйнування органів життєзабезпечення шкідливих мікроорганізмів та відновлюють свій склад після кожного циклу такої взаємодії [1]. Дослідженнями [2, 3] встановлено, що у порівнянні з однокомпонентними фотокаталізаторами ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ), більш ефективним є використання тандемних систем на зразок  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  зниження

швидкості рекомбінації носіїв заряду та розширення спектру поглинання світла. Втім більша частина цих досліджень стосується рідких і газових середовищ і не може бути прямо перенесена на перебіг фотокаталітичних реакцій на поверхні твердих матеріалів. Крім того, оксиди  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  належать до групи активних протимікробних агентів, здатних не лише пригнічувати, а й знищувати шкідливі мікроорганізми, в т.ч. на сухих поверхнях за рахунок їх контактного нищення при надходженні іонів металів до цитоплазми бактерій. На відміну від агресивних біоцидів, вони демонструють менший токсикологічний ефект і високу антимікробну активність, що робить їх придатними для застосування як антимікробних агентів у складі склокристалічних покриттів по кераміці.

Розробка рецептури антибактеріальних полив неможлива без застосування нових відомостей щодо будови багатокомпонентних систем, що включають вищезазначені оксиди  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . У зв'язку з цим в даному дослідженні розглянуто будову систем  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  та  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$  оксидні композиції яких мають забезпечити тонкодисперсну спрямовано кристалізацію цільових фаз: касситериту  $\text{SnO}_2$ , цинкіту  $\text{ZnO}$ , рутилу  $\text{TiO}_2$ , а також віллеміту  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  і ганіту  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Для дослідження використовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізу, прийняті для визначення субсолідусного стану багатокомпонентних оксидних систем та побудови фазових діаграм. Для потрібних підсистем  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  дані про будову яких не виявлені, проведено триангуляцію, побудовано граф, що визначає взаємозв'язки елементарних трикутників, та визначено основні геометро-топологічні характеристики: елементарна площа ( $S$ , %), ступінь асиметрії ( $K_a$ ), температуру евтектик ( $T_{\text{evt}}$ , K), а також їх склад (мол. %). Отримані дані в подальшому використовували для побудови діаграму стану чотирикомпонентних систем та проведення їх геометро-топологічного аналізу. Встановлено, що у внутрішньому просторі системи  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  встановлено одну коноду  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-ZnTiO}_3$ , а система складається з 8 елементарних тетраедрів. Для досліджених систем визначено геометро-топологічні характеристики, в т.ч. вірогідність існування фаз, що дозволило вибрати області оксидних композицій для розробки антибактеріальних полив. Обрані області локалізуються в межах концентрації тетраедрів  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{-ZnO}$  ( $T_{\text{evt}}=1528$  K) та  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{-ZnO-SnO}_2$  ( $T_{\text{evt}}=1465$  K).

На наступному етапі буде визначено вплив параметрів синтезу на фазовий склад та структуру склокристалічних полив, оскільки рівномірний розподіл кристалічних новоутворень та близькість розмірів кристалітів є важливою умовою для реалізації антибактеріальної функції покриттів.

[1] S.K. Kirthika, Gaurav Goel, Allan Matthews, Saurav Goel (2023). Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector. Progress in Materials Science, Vol.133 : 101065. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101065.

- [2] Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., and Soria, J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *Journ. Photochem. Photobiol. C* 7, 127–144. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.12.001.
- [3] Alexandru Enesca (2020). Enhancing the Photocatalytic Activity of  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  and  $\text{ZnO-TiO}_2$  Tandem Structures Toward Indoor Air Decontamination. *Frontiers in Chemistry, Sec. Catalysis and Photocatalysis*. – Vol. 8: 583270 doi.org/10.3389/fchem.2020.583270.



## ІММОБІЛІЗАЦІЯ АЛЬБУМІНУ НА НАНОЧАСТИНКАХ МАГНЕТИТУ

*Кожухова М. М., Оксютів О. А., Кусяк Н. В.*

Житомирський державний університет імені Івана Франка

*mariia.p.m.1999@gmail.com*

Наночастинки магнетиту залишаються одними із найбільш популярних носіїв для іммобілізації білків, оскільки мають високу поверхневу енергію, а магнітні властивості дозволяють ефективно вилучати протеїни з розчину за допомогою магнітного поля. Альбумін є одним із найбільш поширених білків у плазмі крові та фактором у підтриманні кровообігу та гомеостазу, крім того використовується в біотехнології як стабілізатор ферментів, носій лікарських засобів та імуноген. Іммобілізація альбуміну на наночастинках магнетиту може бути використана для підвищення його стійкості та збереження біологічної активності.

Відповідно до типу зв'язку білка з носієм, розрізняють адсорбційну, йонну та ковалентну іммобілізацію. Перша призводить до необоротного зв'язування білка на різних носіях. Так, сироватковий альбумін людини був ковалентно іммобілізований на модифікованих магнітних НЧ в роботі [1]. НЧ магнетиту були покриті APTES за допомогою реакції силанізації та активовані 2,4,6-трихлор-1,3,5-тріазином і ковалентно іммобілізовані протягом 4 год. бичачим сироватковим альбуміном (BSA). Проведені аналізи показали, що процес зв'язування не спричинив жодних фазових змін фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Кількість іммобілізованого альбуміну становила 120 мг/г НЧ. А автори [2] проводили адсорбцію BSA на НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в присутності карбодііміду. На адсорбцію альбуміну на магнітних частинках сильно впливає рН, тоді як вплив концентрації солі був незначним у діапазоні низьких концентрацій. Максимальна адсорбція відбувалася в ізоелектричній точці альбуміну. Десорбцію проводили у лужних умовах. У дослідженні [3] автори синтезували магнітні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au гібридні наночастинки і покрили їх BSA для підвищення їх хімічної стабільності та біосумісності.

Іммобілізація альбуміну на НЧ магнетиту є ефективним методом створення гібридних матеріалів для застосування в біомедицині, оскільки такий метод має численні переваги, зокрема, можливість легкого відокремлення від інших компонентів та підвищення чутливості діагностичних методів.

[1] Bordbar A. K., Rastegari A. A., Amiri R., Ranjbakhsh E., Abbasi M., Khosropour A. R. Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization. *Biotechnol Res Int.* – 2014.

[2] Peng Z.G., Hidajat K., Uddin M.S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. *J Colloid Interface Sci.* – 2004. – V.271 (2). – P. 277–283.

[3] Danafar H., Baghdadchi Y., Barsbay M., et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gold hybrid nanoparticles coated by bovine serum albumin as a contrast agent in MR imaging. *Helion.* – 2023. – P. 1–9.



## НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ТКАНИННОЇ ІНЖЕНЕРІЇ

*Бітюцька В. В., Козло Д. О., Фесенко О. І., Саввова О. В.*

Харківський національний університет міського господарства ім. О. М. Бекетова

*kozlo.daria@gmail.com*

Розробка та застосування синтетичних неорганічних матеріалів для тканинної інженерії є одним з найбільш перспективних напрямків розвитку медичного матеріалознавства [1]. Революційним етапом впровадження ефективних матеріалів медичного призначення стала розробка спеціальних керамічних матеріалів для відновлення та реконструкції хворих, пошкоджених або віддалених частин тіла. У більшості випадків клінічне застосування біокераміки пов'язане з відновленням скелетної системи та нарощуванням як твердих, так і м'яких тканин організму. Кераміка також використовується для заміни частин серцево-судинної системи, наприклад серцевих клапанів. Біостекла спеціального складу також використовуються терапевтично в терапії пухлинних захворювань.

Перспективність застосування оксидної кераміки пов'язана з її біосумісністю та нетоксичністю, оскільки вона не піддається корозії та не вступає у хімічні реакції. Біоактивність інертної кераміки на основі оксидів цирконію та алюмінію може бути реалізована за рахунок адсорбції поверхнею біологічних молекул. Окрім цього така кераміка є міцним та відносно легким матеріалом (щільність 2,0–4,0 г/см<sup>3</sup>) при порівнянні з металами та характеризується високою зносостійкістю, що дозволяє їх застосовувати на навантажуваних ділянках кісткового скелету (суглоби, хребет). Однак, обмеження застосування оксиду алюмінію пояснюється його низькою тріщиностійкістю, а діоксиду цирконію – низькотемпературною деградацією впродовж тривалого часу в реакційному середовищі людського організму та накопиченням дебрису, що може призвести до інтоксикації організму.

Вирішенням проблеми негативного впливу на організм є розробка біоактивної кераміки на основі фосфатів кальцію, яка безпечно засвоюється організмом та, за рахунок мінералізації, повністю перероджуються в кісткову тканину при заміщенні дефекту кістки. Однак застосування гідроксилапатиту кальцію обмежено його низькою реакційною здатністю (резорбція матеріалу відбувається лише впродовж 2 років), трикальційфосфату – його низькою механічною міцністю. Біостекла також мають низьку механічну міцність, однак вони швидко утворюють міцні зв'язки з кістковою тканиною, тому застосовуються для прискорення відновлення кісткових дефектів.

Вирішенням проблеми одночасного забезпечення міцності та регульованого рівня біоактивності є створення наноструктурованих композиційних склокристалічних матеріалів. На сьогодні розроблено інноваційні біоактивні композиційні матеріали та покриття на основі кальційсилікофосфатних стекол, зокрема, карбонатвмісні матеріали у поєднанні

з хітозаном та пористі матеріали для кісткового ендопротезування зі скороченими термінами зрощування з кісткою [2]. Доведено, що наявність КГАП змішаного А-В типу у структурі матеріалів сприяє інтенсифікації процесу утворення на поверхні розроблених матеріалів *in vitro* впродовж 30÷90 діб апатитоподібного шару необхідного для формування молодої кістки на імплантатах *in vivo*. Встановлена ефективність застосування методу дублювання полімерної матриці для отримання пористих СКМ з розвиненою канальною структурою дозволяє створити в живому організмі єдину клітинно-біоматеріальну структуру. Встановлено, що отримані за цими технологіями біоактивні композиційні матеріали при порівнянні з гідроксиапатитом характеризуються високими механічними властивостями ( $H = 5900\text{--}7820$  МПа,  $K_{IC} = 1,48\text{--}2,22$  МПа·м<sup>1/2</sup>,  $HV = 3800\text{--}6200$  МПа) та можуть бути використані як імплантати для заміни статично- та динамічно навантажених ділянок кістки. Клініко- та мікробіологічні дослідження ДУ «ПХС ім. проф. М.І. Ситенка АМНУ», УкрНДІЕП та Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України підтвердили перспективність їх використання як імплантатів у кістковому ендопротезуванні зі строками зрощування усього трьох місяців та можливість створення вітчизняних конкурентоздатних матеріалів для тканинної інженерії.

[1] Materials design for bone-tissue engineering / Gerry L. Koons, Mani Diba Antonios, G. Mikos // Nature Reviews Materials, 2020. – Vol. 5. — P.584–603.

[2] Features of Mineralization of Hydroxyapatite on the Surface of Calcium-Silicophosphate Glass-Ceramic Materials *in vivo* / Savvova O.V., Fesenko O.I., Babich O.V. // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 2021. – Vol 19 (4). – P. 953–965/

## ФАЗОВИЙ СКЛАД ПРОДУКТІВ ГІДРАТАЦІЇ ДОЛОМІТОВОГО В'ЯЖУЧОГО

*Корекаєн П. Ю., Тараненкова В. В.*

НТУ «ХП», Харків

*pavelkorekan@gmail.com*

Для відбудови післявоєнної України знадобляться величезні обсяги необхідних матеріалів та виробів, що дозволить ринку будівельних матеріалів зробити крок вперед значно розширивши асортимент та номенклатуру відповідної продукції. Таким кроком можуть стати доломітові в'язучі та матеріали на їх основі. Зараз на вітчизняному ринку будівельних матеріалів в основному присутній традиційне будівельне в'язуче - портландцемент. Проте, доломітове в'язуче має низку переваг у порівнянні з портландцементом: однокомпонентний склад шихти, що спрощує технологічну схему виробництва; величезна сировинна база - вітчизняні поклади родовищ доломіту та майже невичерпні запаси бішофіту; знижена температура випалу доломіту 700 °С, яка майже вдвічі менша за температуру випалу портландцементу; низька собівартість в'язучого. Однак, дотепер технологія доломітових в'язучих та виробів на їх основі не отримала належного розвитку в Україні. Беручи до уваги усе викладене вище, метою нашої роботи є визначення фазового складу продуктів гідратації доломітового в'язучого.

На основі доломіту, випаленого при температурі 700°С та замішаного розчином природного мінералу бішофіту, отримано зразки доломітового в'язучого та встановлено, що вже після першої доби тверднення межа міцності при стиску зразків дорівнює 65 МПа, а на 28 добу – 96 МПа.

Для визначення фазового складу продуктів гідратації доломітового в'язучого використано метод диференціально-термічного аналізу, який ґрунтується на термохімічних способах зміни енергетичного стану речовини залежно від температури, та метод рентгенофазового аналізу, який є одним з найбільш ефективних методів безпосереднього визначення фазового складу кристалічних речовин. За результатами дослідження визначено, що основними продуктами гідратації є пентаоксигідрохлорид магнію  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  і гідроксид магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , а також присутні залишки нерозкладеного доломіту і невеликої кількості  $\text{CaCO}_3$ . Саме пентаоксигідрохлориди магнію забезпечують високу механічну міцність затверділого каменя доломітового в'язучого, а частинки тонкодисперсного  $\text{CaCO}_3$  виконують подвійну функцію – як центрів кристалізації для утворення кристалогідратів пентаоксигідрохлоридів магнію, та як мікронаповнювач, що надає каменю підвищеної щільності та міцності. Отже, висока механічна міцність та доступність і поширеність сировинних ресурсів надає перспективи для розвитку та впровадження технології вітчизняного доломітового в'язучого та виробів на його основі.

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ВИХІДНИХ СПОЛУК НА ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ОРТОФЕРИТІВ ІТРІЮ І ЛАНТАНУ

*Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Оліфан О. І.*

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

*alena.lavrynenko@gmail.com*

Нанорозмірні порошки ортоферитів рідкісноземельних металів належать до напівпровідників із вузькою заборонною зоною. Вони характеризуються підвищеними електричними, магнітними та оптичними властивостями і проявляють фото-каталітичну активність під впливом видимого світла [1]. На сьогоднішній день синтез перовскітів проводять численними хімічними та фізичними методами. Водночас, впровадження хімічного синтезу для отримання ортоферитів ускладнюється формуванням супутніх фаз оксидів та гідроксидів феруму або РЗЕ [2]. Для вирішення цієї проблеми синтез проводять через утворення цитратних комплексів (метод Печіні), введення в систему сечовини або використання комплексних солей, які відіграють роль сполуки-прекурсора, наприклад  $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) [3].

**Метою дослідження** є визначення впливу хімічного складу вихідних сполук і допоміжних речовин на формування ортоферитів ітрію і лантану методом сумісного осадження гідроксидів з їх подальшою термообробкою.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез частинок ортоферитів проводили хімічним методом із використанням розчинів  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$  або  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  та допоміжних речовин:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , сечовини та цитратної кислоти. Осади ліофілізували та прожарювали впродовж 5 год за температури 800 °С. Дослідження зразків проводили методами рентгенофазового аналізу (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС).

**Експериментальна частина.** Результати РФА представлені на Рис. 1. Згідно отриманих даних, введення в систему  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  розчину сечовини призводить до формування двохфазних нанопорошків  $\text{La}_2\text{O}_3$  (PDF No. 02-0688) і  $\text{LaFeO}_3$  (PDF No. 25-0148) (Рис. 1а). Розрахований розмір частинок  $\text{LaFeO}_3$  становить 9,2 нм, а середній розмір частинок  $\text{La}_2\text{O}_3$  складає 16,3 нм. Введення у систему  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  розчину сечовини призводить до формування гомогенного порошку ортофериту лантану (Рис. 1б), але розмір частинок збільшується до 22,5 нм. Водночас, аналіз порошків, утворених в системі  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$  в присутності сечовини, вказує на те, що частинки ортофериту ітрію (PDF No. 39-1489) гомогенні і мають розмір 18,7 нм (Рис. 1в). На Рис. 2 наведені електронні зображення структур, отриманих в системах, які досліджуються, та показано типовий ЕДС спектр порошку. На електронних зображеннях видно, що частинки ортоферитів характеризуються сферичною формою та нанометровими розмірами (Рис. 2а, б). Оксид лантану має більші розміри та кристалізується у формі платівок (Рис. 2а). На ЕДС

спектрі (Рис. 2в) крім основних елементів – лантану, феруму та кисню, наявні супутні елементи, які входять до складу допоміжних сполук – сірка та калій. Наявність рефлексів Au і Pd пояснюється методикою обробки порошків сплавом благородних металів для їх фіксації та отримання якісних зображень

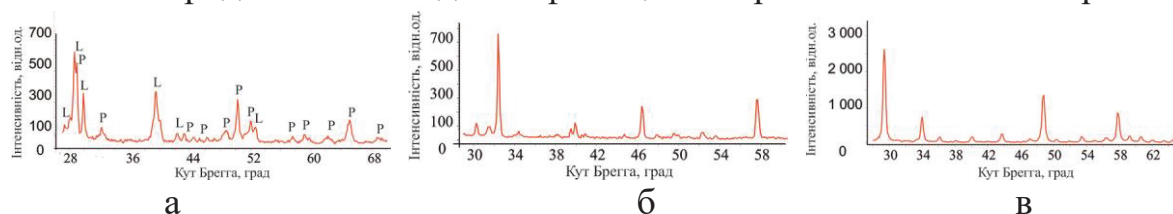


Рис. 1. Дифрактограми порошків, утворених в системах: а –  $K_4[Fe(CN)_6]$  -  $La_2(SO_4)_3$  (сечовина); б –  $K_4[Fe(CN)_6]$  -  $La_2(SO_4)_3$ ; в –  $K_4[Fe(CN)_6]$  -  $Y_2(CO_3)_3$ .

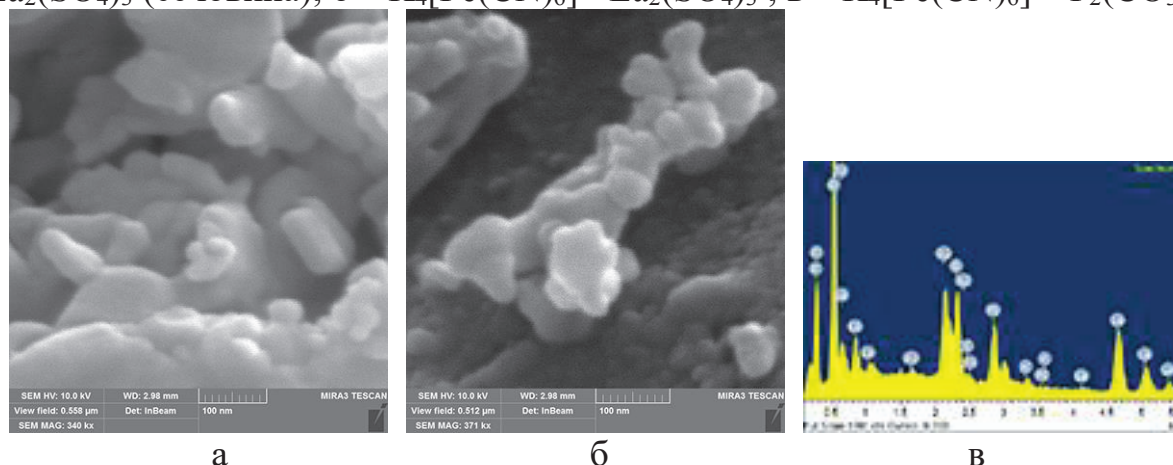


Рис. 2. Результати дослідження порошків методом СЕМ: а – частинки  $LaFeO_3$  та  $La_2O_3$ ; б –  $LaFeO_3$ ; в – ЕДС спектр ортофериту і оксиду лантану.

**Висновок.** Отримані результати свідчать про те, що на склад, морфологію та дисперсність порошків ортоферитів впливає не тільки склад вихідних металовмісних сполук, а також склад допоміжних речовин, які дають змогу регулювати швидкість гідролізу, процес зародкоутворення та осадження гідроксидів.

[1] Ahmed M. A., Azab A. A., El-Khawas E. H. Structural, magnetic and electrical properties of Bi doped  $LaFeO_3$  nano-crystals, synthesized by auto-combustion method // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2015. – No 26. – P. 8765-8773.

doi: 10.1007/s10854-015-3556-4

[2] Лавриненко, О. М., Павленко, О. Ю., & Оліфан, О. І. Характеристика нанорозмірних композитів на основі ортоферитів рідкоземельних елементів і гематиту // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2022. – No 4. – P. 73–87. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2022.269813>

[3] Kondo N., Itoh H., Kurihara M., Sakamoto M., Aono H., Sadaoka Y. New high-yield preparation procedure of  $Ln[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$  ( $Ln = La, Gd, \text{ and } Lu$ ) and their thermal decomposition into perovskite-type oxides // J. Alloys Compd. – 2006. – No 408. – P. 1026-1029. doi: 10.1016/j.jallcom.2004.11.095



## ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ СПЛАВУ Ni-Cu, МОДИФІКОВАНІ ШЛЯХОМ АНОДНОЇ ОБРОБКИ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ ІОННИХ РІДИНАХ

*Махота Д. О., Проценко В. С., Бутиріна Т. Є.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» м. Дніпро

*dimamakhota99@gmail.com*

Створення нових високоефективних електрокаталізаторів є однією з найактуальніших задач сучасної електрохімічної науки. Підвищити каталітичну активність металів і сплавів можна за допомогою їх електрохімічної обробки, для чого останнім часом розглядається можливість використання іонних рідин нового типу – низькотемпературні евтектичні розчинники («deep eutectic solvents», DESs). DESs є евтектичними сумішами (або сумішами, близькими за складом до евтектичних) певних органічних і неорганічних компонентів, в результаті взаємодії яких за рахунок утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків знижується температура плавлення і відбувається електролітична дисоціація. До важливих переваг DES можна віднести їх доступність, низьку вартість, екологічну безпеку, негорючість, відносно високу електропровідність тощо. У даній роботі розглянуто закономірності анодної обробки сплаву Ni-Cu (55 мас.% Cu) у низькотемпературних евтектичних розчинниках Ethaline (евтектична суміш холін хлориду та етиленгліколю) та Reline (евтектична суміш холін хлориду та карбаміду) у молярному співвідношенні 1:2.

Анодна обробка металевої поверхні проводилась в потенціостатичному режимі за температури 298 К при потенціалах: 0,1 ÷ 2,0 В. Як робочий електрод була використана пластина сплаву Ni-Cu площею 1 см<sup>2</sup>. Допоміжним був графітовий електрод. Електродні потенціали виміряні відносно срібного псевдо-електроду порівняння. Електрохімічні дослідження проводилися за допомогою потенціостату Potentiostat Reference 3000 (Gamry).

Встановлено, що характер морфології поверхні сильно залежить від заданого потенціалу анодної обробки. У ряді випадків спостерігали утворення зірчастих кристалітів із загостреною формою та шипами на поверхні та/або згладжування (тобто електрохімічне полірування).

Для кількісної характеристики електрокаталітичної активності поверхонь відносно реакції виділення водню були розраховані кінетичні параметри цього процесу, а саме густина струму обміну  $j_0$  (табл.).

Як видно з таблиці, анодна обробка поверхні сплаву нікель-мідь приводить до збільшення густини струму обміну реакції виділення водню. Найбільше значення  $j_0$  досягається при обробці сплаву Ni-Cu при потенціалі 1,35 В. Цікаво, що залежність величини  $j_0$  від потенціалу анодної обробки не є монотонною. Напевне, це пов'язано з впливом потенціалу на поверхневу морфологію сплаву.



Вплив анодної обробки сплаву Ni-Cu в Ethaline при різних значеннях потенціалу електрода на густину струму обміну реакції виділення водню в 1 М NaOH

| Е (В)       | $j_0$ (А/см <sup>2</sup> ) |
|-------------|----------------------------|
| Без обробки | $1,09 \cdot 10^{-5}$       |
| 0,5         | $2,3 \cdot 10^{-5}$        |
| 1,35        | $5,07 \cdot 10^{-5}$       |
| 1,7         | $2,24 \cdot 10^{-5}$       |

Важливо відзначити, що анодна обробка сплаву нікель-мідь в Ethaline, суттєво змінюючи морфологію поверхні, практично не впливає на хімічний склад поверхневого шару сплаву (тобто не спостерігається селективне розчинення одного з компонентів). Отже, зміна електрокаталітичної поведінки після анодної обробки пов'язана не стільки зі зміною хімічного складу, скільки із структурно-морфологічним чинником.

Враховуючи сприятливі екологічні аспекти використання низькотемпературних евтектичних розчинників та помітне покращення електрокаталітичних властивостей, анодна обробка поверхні металів і сплавів в низькотемпературних евтектичних іонних рідинах нового покоління може бути використана для розробки високоефективних, екологічно чистих і доступних електрокаталізаторів для електролізу води в рамках концепції «зеленої» водневої енергетики.

## ВПЛИВ УМОВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО ФЛОГОПІТУ НА АКТИВНІСТЬ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЕННЯМ МОНООКСИДУ КАРБОНУ

*Назар А. П.*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

*annnznr1401@gmail.com*

Монооксид карбону є поширеним забруднювачем довкілля. Гранично-допустима концентрація монооксиду карбону (ПДК<sub>CO</sub>) в робочій зоні становить 20 мг/м<sup>3</sup>, що становить небезпеку для довкілля та людини. Для зменшення його концентрації у повітрі застосовують різні каталізatori. Актуальними є питання розробки каталізаторів низькотемпературного окиснення CO (KHO-CO) для засобів індивідуального захисту органів дихання (СІЗОД). Аналіз досліджень у галузі розробки KHO-CO показав, що перспективними є нанесені на різні носії металокоплексні каталізatori (НМКК) Вакер-типу, що містять у своєму складі солі паладію(II), курпруму(II) та інші добавки. Особливістю таких каталізаторів є можливість варіювати їхню активність шляхом зміни природи носія.

Природний мінерал флогопіт (P-Phl) був вперше використаний як носій купрум-паладієвих комплексів, що каталізують низькотемпературне окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Для зміни фізико-хімічних властивостей флогопітового концентрату застосовані методи кислотної обробки [1] та впливу тривалої обробки азотною кислотою [2] та 30% пероксидом водню. Для цього вихідні зразки рефлакс-методом обробляли протягом 1 години азотною кислотою різної концентрації ( $\bar{x}$ H-Phl-1). Модифікування зразків за умови кімнатної температури впродовж 1; 24; 48; 72 годин (8H-Phl-τ) здійснювали 8H HNO<sub>3</sub> та 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -Phl-τ).

Методом Рітвельда встановлено, що природний флогопіт є кристалічним та поліфазним за складом. Зміст флогопіта у вихідному зразку становить 62,7 мас. %. Поряд із флогопітовою фазою у складі мінералу ідентифіковані фази діопсиду (diopside); вермікуліту; деякі інші фази, наприклад, клінохлор (clinocllore), кордієрит (cordierite) та ін. Флогопіт змінює структурні та фізико-хімічні властивості в результаті фізичного та хімічного впливу. Наші дослідження показали, що при дії 0,5; 1,0; 3,0; 6,0 моль/л азотної кислоти помітних змін у структурі флогопіта немає. При модифікуванні 8M нітратною кислотою при кімнатній температурі впродовж 1, 24, 48 і 72 годин вміст фази флогопіту зменшується, а вміст фази клінохлору, навпаки, зростає. Найбільші зміни спостерігаються для зразків 8H-Phl-48 та 8H-Phl-72.

Сканівна електронна мікроскопія (SEM) показала, що флогопіт має типову пластинчасту морфологію. Окремі ламелі (смужки) мають гладку поверхню без очевидних пір. Під дією азотної кислоти структура флогопіту зазнає змін. При нанесенні солей Pd(II) та Cu(II) на кислотну-модифіковану форму 6H-Phl-1 розшарування посилюється; ламелі частково зруйновані,

поверхня не гладка, зморшкувата. При дії 8М  $\text{HNO}_3$  навіть протягом однієї години початкова гладка поверхня ламелі розпушується та з'являються елементи пористої структури. Зі збільшенням тривалості контакту зразків із кислотою розшарування флогопіту посилюється, проте основні зміни відбуваються на торцевій грані.

Кінетика окиснення СО киснем повітря в присутності композицій  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}$ / узагальнені в таблиці.

Таблиця. Вплив ефективного часу контакту ГПС з каталізатором та рН суспензії на ступінь конверсії СО у присутності каталізаторів  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}$ /5

Умови:  $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  
 $C_{\text{CO}}^n = 300$  мг/м<sup>3</sup>;  $U = 4.2$  см/с;  $t = 20^\circ\text{C}$ .

| Носій                                                             | $h$ ,<br>см | $\tau_{\text{еф}}$ , с | $\text{pH}_s$ | $W \cdot 10^9$ ,<br>моль/(г·с) |                 | $C_{\text{CO}}^k$ , мг/м <sup>3</sup> |                       | $\eta_{\text{ст}}$ ,<br>% |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
|                                                                   |             |                        |               | $W_{\text{H}}$                 | $W_{\text{ст}}$ | через<br>1 хв                         | стаціонарний<br>режим |                           |
| П-Phl                                                             | 2,0         | 0,48                   | 6,66          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| <b>Рефлакс-метод</b>                                              |             |                        |               |                                |                 |                                       |                       |                           |
| 0,25Н-Phl-1                                                       | 2,1         | 0,50                   | 6,09          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 0,5Н-Phl-1                                                        | 2,1         | 0,50                   | 6,05          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 1Н-Phl-1                                                          | 2,2         | 0,52                   | 6,01          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 3Н-Phl-1                                                          | 2,2         | 0,52                   | 5,72          | 14,82                          | 9,60            | 53                                    | 140                   | 53                        |
| 4Н-Phl-1                                                          | 2,3         | 0,55                   | 5,69          | 17,40                          | 14,40           | 10                                    | 60                    | 80                        |
| 6Н-Phl-1                                                          | 3,2         | 0,76                   | 5,63          | 17,70                          | 16,44           | 5                                     | 26                    | 91                        |
| 8Н-Phl-1                                                          | 3,3         | 0,79                   | 5,57          | 17,64                          | 17,10           | 6                                     | 15                    | 95                        |
| <b>Вплив тривалості обробки <math>\text{HNO}_3</math></b>         |             |                        |               |                                |                 |                                       |                       |                           |
| 8Н-Phl-1                                                          | 3,3         | 0,79                   | 5,63          | 13,74                          | 4,68            | 71                                    | 222                   | 26                        |
| 8Н-Phl-24                                                         | 3,3         | 0,79                   | 5,55          | 17,64                          | 12,72           | 6                                     | 88                    | 71                        |
| 8Н-Phl-48                                                         | 3,3         | 0,79                   | 5,50          | 17,82                          | 16,20           | 3                                     | 30                    | 90                        |
| 8Н-Phl-72                                                         | 4,0         | 0,95                   | 5,43          | 17,94                          | 17,46           | 1                                     | 9                     | 97                        |
| <b>Вплив тривалості обробки <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b> |             |                        |               |                                |                 |                                       |                       |                           |
| 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phl-1                                 | 2,7         | 0,64                   | 6,60          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phl-24                                | 3,7         | 0,88                   | 6,55          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phl-48                                | 5,5         | 1,31                   | 6,52          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |
| 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phl-72                                | 6,2         | 1,79                   | 6,48          | -                              | -               | 300                                   | 300                   | 0                         |

[1] Nazar, A., Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by atmospheric oxygen. Chemistry Journal of Moldova, 17(1), 47-55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>

[2] Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. Applied Nanoscience, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ 

*Панасюк Н. В.<sup>1</sup>, Смітюх О. В.<sup>1</sup>, Марчук О. В.<sup>1</sup>, Федорчук А. О.<sup>2</sup>*

1 Волинський національний університет імені Лесі Українки  
2 Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького

*Panasyknastya0311@gmail.com; Smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua*

Дослідження структурних особливостей та фізичних властивостей сполук  $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$  є перспективним з огляду на те, що у своєму складі вони містять нетоксичні вихідні компоненти, а також є конкурентними як матеріали для сонячної енергетики та термоелектрики. Ці сполуки мають великий коефіцієнт абсорбції ( $\approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) та невелику ширину забороненої зони [1].

Зважаючи на значний інтерес до цих сполук, нами проведено початкові дослідження, що спрямовані на вивчення кристалічної структури та поведінки атомів в концентраційних межах твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0 - 1$ ). Розрахунки отриманих порошкограм були проведені з використанням пакету програм WinCSD [2].

За результатами проведених розрахунків, встановлено, що в межах твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0 - 1$ ) відбуваються певні структурні перегрупування: зі збільшенням вмісту атомів Si параметр комірки  $a$  зазнає менших змін і ці зміни носять майже лінійний характер, в той час як параметр  $c$  має нехарактерний стрибок для складу  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_4$  (рис. 1). Такий характер зміни параметра  $c$ , очевидно пов'язаний з внутрішніми напругами, що у свою чергу викликані поступовою заміною атомів стануму легшим атомами силіцію в ПСТ (2b).

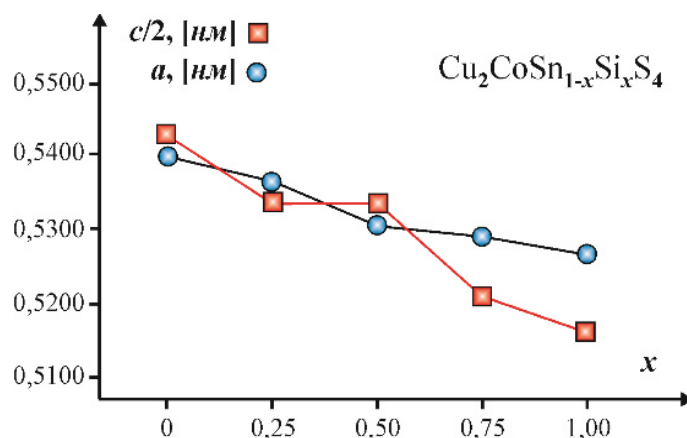


Рис. 1. Періоди комірки  $a$  та  $c$  в межах твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0 - 1$ )

Зважаючи на такий характер зміни періодів комірки, варто звернути увагу на зміни, що відбуваються в об'ємах координаційних багатогранників (рис. 2).

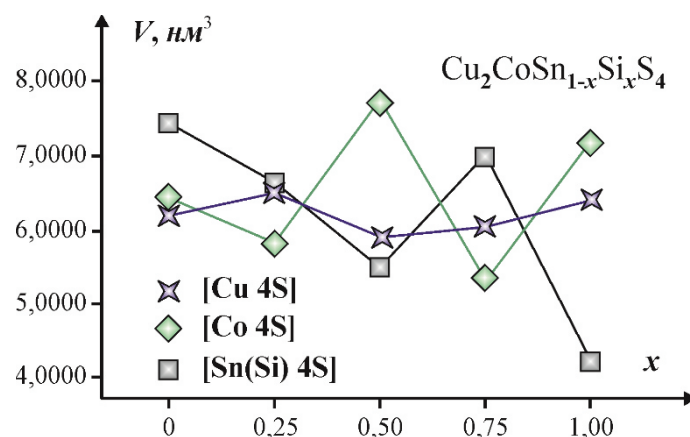


Рис. 2. Об'єми координаційних багатогранників у структурі твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0 - 1$ )

Аналіз представлених закономірностей засвідчує, що об'єм тетраедрів [Sn(Si) 4S] зменшується і за переважаючого вмісту атомів Si спостерігається деяке його збільшення. В той же час об'єм тетраедра [Co 4S] різко зростає у складі  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{S}_4$ , що очевидно має вплив на відповідний характер зміни періодів комірки. Зміна об'єму тетраедра [Cu 4S] також має стрибкоподібний характер. Причому стрибок проявляється на складі  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{S}_4$ . Аналізуючи зміну об'ємів координаційних багатогранників, стає зрозуміло, що в досліджуваному твердому розчині може мати місце пониження симетрії на складі  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{S}_4$ . На порошкограмі цього сплаву в області  $56^\circ$  ( $2\theta$ ) спостерігається утворення симетричного сигналу, що теж вказує на ймовірні структурні перегрупування.

У подальших дослідженнях нами заплановане детальне вивчення структури окремого складу твердого розчину із стехіометричним складом  $\text{Cu}_2\text{CoSn}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{S}_4$  як перспективного матеріалу, що ймовірно володітиме властивостями, які є спричинені нецентросиметричністю кристалічної структури.

[1] Yu Jing Dong, Yan Li Gao. Structural, mechanical and thermodynamic properties of  $\text{Cu}_2\text{CoXS}_4$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) studied by a density functional theory method. Semiconductor physics and technology. 2018, 52(4), 439-445.

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



**ЗГА – СИНТЕЗ НІКЕЛЕВОГО НАНОФЕРИТУ**

*Панченко Т. В., Пінчук К. А., Камінський О. М.*

Житомирський державний університет імені Івана Франка

*tanja99315@gmail.com*

Наноперити – одні із сучасних важливих магнітотутливих наноматеріалів, що мають загальну формулу  $MFe_2O_4$ , де  $M$  – частіше за все двовалентний іон металу, наприклад,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Mn(II)$  тощо. Головними перевагами даних змішанооксидних сполук є те, що вони володіють вираженими феро- та феримагнітними властивостями, високою термо- та хімічною стійкістю, мають добре розвинену поверхню. Ці матеріали є технологічно важливими та використовуються у багатьох сферах людської діяльності, зокрема: є носіями інформації, промисловими каталізаторами, входять до складу деяких медичних препаратів, магніт них рідин – контрастів для томографії, є основою деяких пігментів тощо [1].

Існує декілька основних класичних способів одержання феритних матеріалів, проте на сучасному етапі розвитку технологій феритові матеріали різного функціонального призначення одержують золь – гель методами. Найбільшого розповсюдження синтезу складнооксидних сполук набув золь-гель метод з участю автогоріння (ЗГА) так званий метод Печіні. Цей метод є досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому є одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів різного хімічного складу та з наперед заданими властивостями. Методом Печіні можна одержати багатофункціональний матеріал, структурою та властивостями якого можна керувати на атомно – молекулярному рівні [2-4].

В даній роботі нами було проведено синтез нікелевого фериту за методиками, описаними в [2-3]. Для синтезу використано відповідні маси речовин:

- 1) 0,01 моль  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  марки «ч.д.а.»,  $m = 2,91$  г;
- 2) 0,02 моль  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  марки «ч.д.а.»,  $m = 8,08$  г;
- 3) 0,03 моль  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  марки «ч.д.а.»,  $m = 6,3$  г.

Суміш нітратів металів та лимонної кислоти розчиняли в 50 мл дистильованої води. До одержаного розчину додавали 12,5 мл 25 % розчину аміаку для підтримання  $pH \approx 8$  ( $pH$  контролювали за допомогою універсального індикаторного паперу). Розчин переносили в конічну колбу і нагрівали на електроплитці до повного випаровування розчинника з утворенням густого гелю, який після висихання самоспалахував (відбувалося автогоріння з утворенням пухкої маси нанодисперсного фериту). Після закінчення реакції автогоріння одержану масу синтезованого фериту розтирали в ступці, промивали 5 – 7 разів невеликою кількістю дистильованої води до нейтральної реакції та висушували на повітрі.

Встановлено, що одержаний порошок сіро – чорного кольору має добре виражені магнітні властивості (рис.1.). Вихід кінцевого продукту становив: 2,1 г.



Рис. 1. Зовнішній вигляд нанофериту  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

- [1] Guo X, Qi Y, Li X, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of nanometer zinc ferrite. Journal of University of Science and Technology Beijing. 2004. V.11, №5. P. 474– 476.
- [2] Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу / В.С. Бушкова, Б.К. Остафійчук, О.В. Копаєв // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 15, №1 (2014). – с. 182-185. Режим доступу до ресурсу: <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol15/!1501-27.pdf>
- [3] Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком / Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, В.В. Мокляк, Р.В. Ільницький // Укр. фіз. журн. – 2015. – Т. 60, № 12. – с. 1236 – 1244.
- [4] Бушкова В.С. Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Івано-Франківськ., 2019. – 368 с.

# КУБІЧНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ З АЗИРИДИНОВИМ КАТІОНОМ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

*Петросова Г. Р.<sup>1</sup>, Кучерів О. І.<sup>1</sup>, Фрицький І. О.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>, Гуральський І. О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania

*anna.petrosova@knu.ua*

Область вивчення гібридних органічно-неорганічних перовскітів набирає неабияку популярність серед дослідників в останні роки. Це пов'язано із широким спектром застосувань даних сполук, зокрема у фотовольтаїці, створенні фотодетекторів, LED-пристроїв, мікролазерів тощо. Гібридні перовскіти мають загальну формулу  $A^+B\text{Hal}_3^-$ , де  $A^+$  – органічний катіон,  $B$  – метал, а  $\text{Hal}^-$  – аніон галогену [1]. Особливо цікавими є 3D-перовскіти через значну відмінність їхніх фізичних властивостей від перовскітів іншої розмірності. Для одержання саме тривимірних перовскітів катіон має бути невеликим за розміром, що дуже обмежує варіанти щодо вибору катіону.

У представленій роботі були одержані перші плюмбум-галогенідні гібридні 3D перовскіти на основі катіону азиридинію ( $\text{AzrH}$ ) $\text{PbHal}_3$  (де  $\text{AzrH}$  = азиридиній,  $\text{Hal}$  = Cl, Br або I), а також досліджені їхні структурні особливості та фізико-хімічні характеристики. [2]

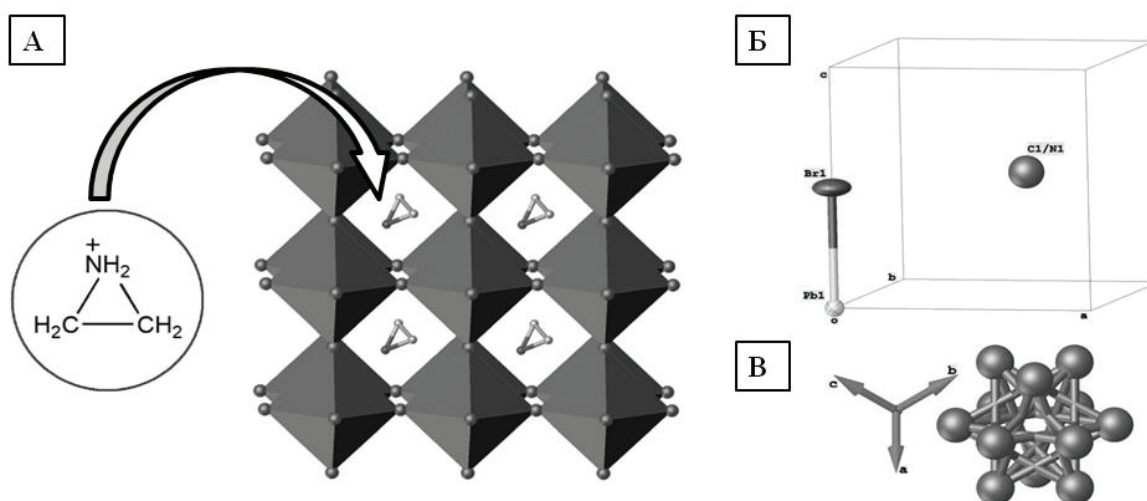


Рис. 1. (А) 3D аніонний галоплюмбатний каркас, який побудований із октаедрів  $\text{PbBr}_6$ , що сполучаються між собою по типу «вершина до вершини», тоді як азиридиній займає катіонні позиції. (Б) Кристалографічно незалежна частина, яка включає один атом Pb, один атом Hal і одну позицію для розупорядкованих атомів C і N. (В) Змодельована розупорядкованість катіону азиридинію.

В ході роботи були одержані перовскіти у вигляді порошків та монокристалів. Методом рентгенівської дифракції на монокристалах була

визначена структура даних матеріалів (рисунок 1). Дані перовськіти при 293 К кристалізуються в кубічній сингонії, просторовій групі  $Pm\bar{3}m$ . Визначення оптичної ширини забороненої зони проводилося методом побудови графіків Тауца. Значення ширини забороненої зони для трьох одержаних перовськітів  $(\text{AzrH})\text{PbHal}_3$  становили 2,99 еВ ( $\text{Hal} = \text{Cl}$ ), 2,27 еВ ( $\text{Hal} = \text{Br}$ ) і 1,52 еВ ( $\text{Hal} = \text{I}$ ).

Результати даної роботи показують перспективність отриманих перовськітів, а також можливість створення нових органічно-неорганічних гібридних перовськітів на основі азиридинієвого катіону для подальшого використання їх при створенні наноматеріалів, світловипромінювальних діодів тощо.

[1] High-Efficiency Perovskite Solar Cells / J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin and N. G. Park // Chem. Rev. – 2020. – Vol. 120. – p. 7867–7918.

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

## ВПЛИВ СТРУКТУРИ ПОРЦЕЛЯНИ ТА КЕРАМОГРАНІТУ НА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Покроєва Я. О.<sup>1,2</sup>, Лобань Л. С.<sup>1,2</sup>, Савцова О. В.<sup>2</sup>, Ісиченко А. В.<sup>1,2</sup>.*

1 Приватне акціонерне товариство «Харківський плитковий завод»

2 Харківський національний університет міського господарства  
ім. О. М. Бекетова

*pokroeva@ukr.net*

В умовах зростання попиту на сучасні якісні будівельні матеріали у світі набуває стрімкого розвитку виробництво та застосування керамограніту. Високі характеристики керамограніту, серед яких нульове водопоглинання, морозостійкість, підвищена стійкість до стирання, довговічність та наявність великого формату, дозволяють створювати узгоджені рішення для підлоги та стін, як в інтер'єрі, так та в екстер'єрі.

Хімічна технологія керамограніту зазвичай полягає у застосуванні композицій, які містить приблизно в мас. %; глини – 50, флюсу – 25 наповнювача (кварц) – 25 [1]. При випалі композиції великі зерна кварцу утримуються разом більш тонкою зв'язкою або матрицею, що складається з кристалів муліту та склоподібної фази. На відміну від порцеляни, яка подібна за складом, керамограніт виробляють за швидкісним режимом випалу (швидкість температури до 60 °C/хв), при якому плитки знаходяться в печі не більше 60–90 хв. Отже, мікроструктура порцеляни та керамограніту відрізняється, оскільки процес випалу впливає на співвідношення кристалічної та аморфної фаз у кінцевих продуктах. Основними фазами порцеляни є муліт і скло; для структури керамограніту характерним є збільшення вмісту кварцу при порівнянні з мулітом.

Щодо механічних властивостей порцелянової кераміки відомо кілька структурно-хімічних теорій, які припускають, що міцність можна пояснити такими факторами, як вміст та морфологія муліту, а також вміст кварцу та пористість. Міцність порцеляни пов'язана з хімічною взаємодією сировинних компонентів при випалі, яка приводить до формування та подальшого зчепленням тонких мулітових голок. Також враховується роль кварцу на міцність порцеляни. Припускається, що невідповідність коефіцієнта теплового розширення  $\alpha$  між частинками кварцу ( $\alpha \approx 15\text{--}26 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) й матрицею силікатного скла ( $\alpha \approx 5\text{--}8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) створюють стискаючу напругу на матриці, що призводить до посилення міцності порцеляни. Згідно з цією теорією, збільшення вмісту залишкового кварцу призводить до підвищення міцності. Тим не менш, є дослідження які спростовують таку залежність. Також відомо, що міцність на вигин порцеляни значно залежить від розміру частинок кварцу. Для забезпечення відповідного напруження стиску до склоподібної фази додають частинки кварцу розмір яких повинен бути в межах 10–30 мкм. Якщо зерна кварцу будуть дрібні, вони розчиняються в скляній матриці, якщо зерна

будуть значного розміру то вони можуть викликати утворення тріщин. Також встановлено тісний зв'язок між кількістю склоподібної фази в порцеляні та міцністю на вигин. Залежність пористості та механічних властивостей для порцеляни прослідковується зменшенні модуль Юнга при збільшенні пористості, а при еквівалентній пористості зразки з малими порами мають вищий модуль Юнга, ніж зразки з великими порами [2]. Вплив мікроструктури на технологічні властивості виробів з керамограніту вивчався протягом тривалого часу, і, як і у випадку з порцеляною, однак, вплив мікроструктури на механічні властивості є недостатньо вивчений.

Нами було встановлено, що внутрішня пористість є основним фактором, що впливає на модуль Юнга та міцність керамограніту на вигин. Деякі автори стверджують, що на підвищення механічних властивостей головним чином впливають напруги, що виникають у склоподібній матриці, які викликані зернами кварцу, а не кількість або розміром муліту. Відомо, що вміст муліту відіграє важливу роль у стійкості до глибокого стирання завдяки як його твердості [1].

Встановлено, що для керамограніту збільшення значень міцності на згин, модуля Юнга та мікротвердості в основному обумовлено відкритою пористістю, відсотком мулітової фази та морфологією вторинних мулітових голок, тоді як закрита пористість і частинки кварцу не впливають на ці властивості. Поведені нами дослідження показують, що високі експлуатаційні властивості; міцність на вигин (33 МПа) й водопоглинання (0,08 %) проявлялися при 1200 °C зразками з вмістом мас. %: каоліну – 30–40, польового шпату – 30–40, глини – 20 та піску – 10. Результати показують, що розроблені зразки можна порівняти зі стандартами ISO 13006 для керамограніту, які є 35 ± 2 МПа міцності на вигин та < 0,5 % водопоглинання та співвідносяться з даними авторів [3].

Проведений порівняльний аналіз впливу структури на фізико-хімічні властивості порцеляни та розробленого керамограніту вказує на можливість одержання конкурентоздатних керамічних матеріалів на основі вітчизняної сировини в умовах діючого підприємства ПрАТ «ХПЗ».

[1] Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware /Jorge Martín-Márquez, Jesús Ma. Rincón, Maximina Romero // Journal of the European Ceramic Society, 2010. – Vol. 30, Issue 15. – P. 3063–3069.

[2] The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles / E.E. Gultekin, G. Topates, S. Kurama // Ceram. Int., 2017. – Vol. 43, Issue 14. – P. 11511–11515.

[3] Physical and mechanical properties of porcelain tiles made from raw materials in Uganda / W. Ochen, F. Mutonyi D'ujanga, B. Oruru // Results in Materials, 2021. – Vol. 11. – P. 10019.



## ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ Fe<sup>2+</sup>

*Романюк А. Д.<sup>1</sup>, Ненастіна Т. О.<sup>1</sup>, Проскуріна В. О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харківський Національний автомобільно-дорожній університет

<sup>2</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

*nenastina@ukr.net*

Основним недоліком при роботі з простими електролітами, які містять іони Fe<sup>2+</sup>, є проблема стійкості в процесі електролізу та міжопераційному періоді. Оскільки іони Fe<sup>2+</sup> відрізняються схильністю до окиснення до Fe<sup>3+</sup> навіть киснем повітря. Крім того, Fe<sup>2+</sup> у розчинах схильні до гідролізу, який відбувається переважно за першим ступенем:



а іони Fe<sup>3+</sup> гідролізуються ступінчасто:



Рівняння 1–4 свідчать про утворення в результаті гідролізу гідроксо-катіонів та значне підкислення середовища, що призводить до зміни природи електродних реакцій.

Реакція окиснення солей Fe<sup>2+</sup> у водних розчинах є складною та протікає у кілька стадій. Швидкість реакції залежить від ряду факторів, таких як концентрація солі, що окиснюється, аніонний склад розчину, водневий показник середовища, концентрація кисню в розчині, температура. Дослідження кінетики реакції окиснення Fe<sup>2+</sup> киснем не призвели ще до однозначних висновків щодо порядку реакції за іонами Fe<sup>2+</sup> та її механізму.

Реакцію окиснення іона Fe<sup>2+</sup> в об'ємі розчину можна схематично виразити наступним сумарним рівнянням:



Вочевидь, що реакція 5 домінує в нейтральних середовищах, що містять прості солі заліза (II), та викликає випадання осаду і дестабілізує електроліт. При підкисленні середовища знижується ймовірність утворення гідроксиду заліза (III) та спостерігається тенденція до підвищення стійкості електроліту, однак у розчині підвищується концентрація Fe<sup>3+</sup>, що призводить до ускладнень перебігу електродних процесів.

Одним з ефективних шляхів підвищення стабільності електролітів є використання лігандів, що здатні зв'язувати катіони в міцні комплекси, а також мають відновні властивості. До таких лігандів можна віднести аніони органічних багатоосновних кислот, наприклад, цитрат-іони. Процес електроосадження з розчинів комплексних солей супроводжується значною поляризацією, яка обумовлена перебігом у прикатодному шарі вторинних хімічних та електрохімічних процесів. При розряді іонів з комплексних

електролітів в дифузійному шарі виникає різкіший градієнт концентрацій, ніж при виділенні металів з розчинів простих солей.

Для збільшення стійкості електролітів осадження заліза на основі сульфатів Феруму (II) запропоновано використання ліганду  $\text{Cit}^{3-}$ .

Іони  $\text{Fe}^{2+}$  утворюють із  $\text{SO}_4^{2-}$  досить слабкі комплексні сполуки, тому в розчині можуть протікати реакції окиснення, які спричиняють зниження якості одержаних осадів та ресурсу роботи електроліту (рис. 1). Гідроксокомплекси заліза відносно міцні, проте їх утворення призводить до формування колоїдних частинок з подальшим випаданням осаду. Цитратні комплекси заліза займають проміжне положення, порівняно з сульфатними та гідроксокомплексами, тому при певному співвідношенні комплексоутворювача та ліганду можливо досягти стабільної роботи без зниження робочих характеристик електроліту.

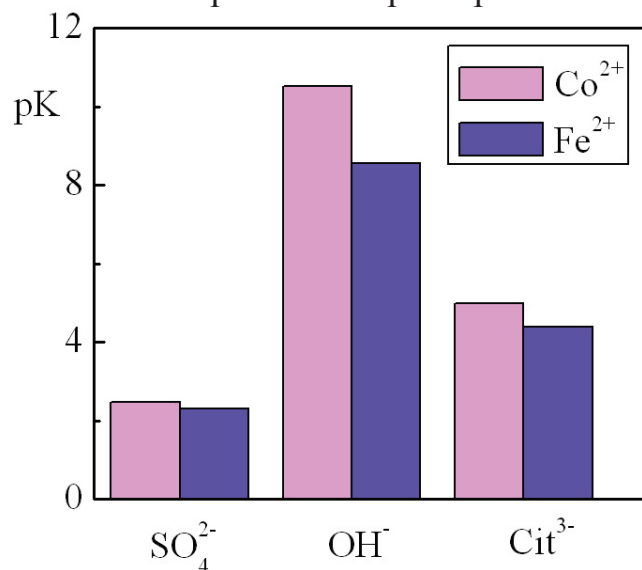


Рис. 1. Стійкість комплексів заліза та кобальту залежно від виду ліганду

Враховуючи конкурентні процеси, що протікають в електролітах при формуванні комплексних сполук, можна припустити, що в інтервалі рН 4-7 переважатимуть рівноваги:



причому ця реакція перешкоджає окисненню  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$  та сприяє стабілізації електроліту.

Крім того, додатковим стабілізуючим ефектом є утворення цитратних комплексів  $\text{Fe(III)}$ , константа нестійкості яких на декілька порядків менша.

Можна запропонувати механізм відновлення заліза (II) з цитратного комплексу:



Таким чином, електроосадження заліза з електролітів на основі Феруму (II) супроводжують труднощі, пов'язані з перебігом побічних реакцій, однією з яких є перехід  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$ . Однак, ймовірність окиснення  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$  знижується за присутності цитрат-іону, тому що при цьому утворюються досить міцні монолігандні комплекси складу  $[\text{FeCit}]^-$ .

## КВАНТОВІ ТОЧКИ НА ОСНОВІ АЗИРИДИНОВИХ ПЕРОВСЬКІТІВ

Семеніхн О. А.<sup>1</sup>, Кучерів О. І.<sup>1</sup>, Павленко В. О.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>, Гуральський І. О.<sup>1</sup>

1 Київський національний університет імені Тараса Шевченка

2 Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania

*alex.semenikhin@knu.ua*

Гібридними перовськітами називають сполуки складу  $ABX_3$ , де А — органічний катіон, В — катіон металу, а Х — галогенід. Гібридні перовськіти цікаві через їх напівпровідні властивості, і вони знаходять своє застосування в якості матеріалів для фотовольтаїки, виготовлення світлодіодів, сенсорів тощо.

Квантові точки (КТ) — це нульвимірні частинки напівпровідників, які вирізняються інтенсивною флуоресценцією за різних довжин хвиль. Перспективною тематикою досліджень є отримання КТ гібридних 3D перовськітів

Нами було синтезовано квантові точки на основі  $(AzrH)PbBr_3$  ( $Azr$  = азиридин),[1] які стабілізовані цетримоніум бромідом, шляхом осадження толуеном перовськіту з розчину в диметилсульфоксиді. Середній розмір утворених частинок становив  $8,6 \pm 1,2$  нм. Максимум збудження флуоресценції КТ в толуолі становить 330 нм, а максимум випромінювання — 520 нм (рис. 1). Колоїдний розчин КТ досліджувався за допомогою методу електронної спектроскопії, з даного вимірювання було отримане значення оптичної ширини забороненої зони 2,25 eV. Також нами було продемонстровано, що максимум випромінювання може бути зсунутий в синю або червону область спектра шляхом часткової заміни брома на хлор або йод, відповідно.[2]

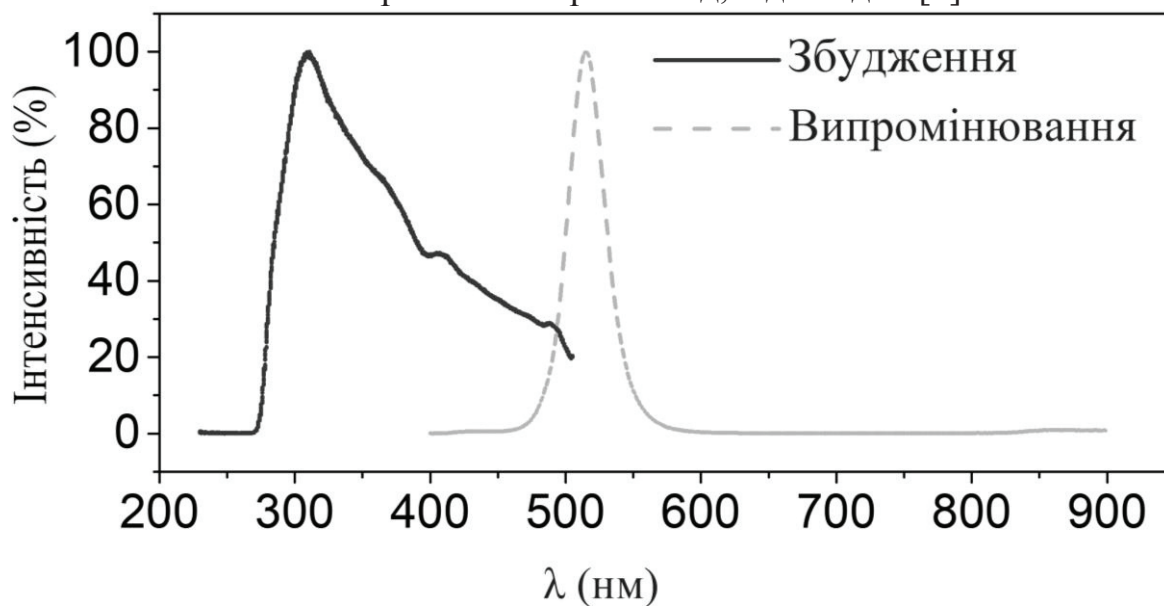


Рис. 1. Спектр фотолюмінесценції колоїдного розчину КТ

Отриманий нанорозмірний матеріал може мати значний потенціал для фотоних/фотовольтаїчних застосувань і суттєво сприяє розширенню бібліотеки доступних наноматеріалів на основі 3D гібридних перовськітів.

- [1] H. Petrosova, O. Kucheriv, S. Shova and I. Gural'skiy, Chem. Commun., 2022, 58, 5745-5748.
- [2] O. Semenikhin, O. Kucheriv, L. Sacarescu, S. Shova and I. Gural'skiy, Chem. Commun., 2023, 59, 3566-3569.

## ХІРАЛЬНІ ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ НА ОСНОВІ $\alpha$ -АМІНОКИСЛОТ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

*Сіренко В. Ю.<sup>1</sup>, Кучерів О. І.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>, Фрицький І. О.<sup>1</sup>, Гуральський І. О.<sup>1</sup>*

1 Київський національний університет імені Тараса Шевченка

2 Інститут макромолекулярної хімії “Петру Поні” Академії наук Румунії,  
Ясси, Румунія

*valerii\_sirenko@knu.ua*

Металгалогенідні органічно-неорганічні гібридні перовськіти є перспективними матеріалами для застосування в різноманітних областях оптоелектроніки та фотовольтаїки. На сьогодні існує безліч публікацій, присвячених створенню сонячних елементів та світлодіодів, де в якості активних шарів використовуються металгалогенідні гібридні перовськіти. Сонячні комірки на основі гібридних перовськітів демонструють високу ефективність аж до 25,7% і майже не поступаються за ефективністю сонячним коміркам на основі телуриду кадмію та монокристалічного кремнію. Висока ефективність металгалогенідних перовськітів в сонячних комірках та світлодіодах зумовлена такими їх властивостями, як високий коефіцієнт поглинання світла, висока рухливість та тривалий час життя носіїв заряду.

Що цікаво, діапазон функціональних властивостей гібридних перовськітів значно розширюється, коли вони кристалізуються в нецентросиметричних просторових групах. Так для перовськітів на основі хіральных катіонів є характерними явища кругового дихроїзму, нелінійно-оптичний відгук, а також з'являються сегнето-, піро- та п'єзоелектричні властивості. Незважаючи на унікальні властивості хіральных гібридних перовськітів, дана область досліджень знаходиться лише на початку свого розвитку. На сьогодні існує потреба в пошуку нових хіральных органічних катіонів, які одночасно були б дешевими і легкодоступними. Для синтезу нових хіральных гібридних перовськітів особливу увагу привертають хіральні  $\alpha$ -амінокислоти, які є доволі поширеними в природі.

В даній роботі для отримання хіральных гібридних плюмбумгалогенідних перовськітів були використані хіральні  $\alpha$ -амінокислоти L-пролін та L-гістидин.[1] Реакція між L-проліном та бромідом плюмбуму в концентрованій бромоводневій кислоті дозволяє отримати два гібридних перовськіти загальної формули  $(L\text{-proH})\text{PbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Pro-PbBr<sub>3</sub>**) та  $(L\text{-proH})_4\text{Pb}_3\text{Br}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**) (L-pro – L-пролін). Відповідно до монокристалічного рентгеноструктурного аналізу, неорганічний каркас сполуки **Pro-PbBr<sub>3</sub>** представлений нескінченними 1D ланцюгами плюмбумбромідних октаедрів, які сполучаються між собою гранями (рис. 1а). Водночас, неорганічний каркас сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** представлений 2D аніонними шарами, що побудовані із вторинних будівельних блоків  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]_n^{4-}$ , які в свою чергу сполучаються між собою вершинами через термінальний атом Br(4) (рис. 1б). Гібридний



перовськіт **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** є напівпровідником із шириною забороненої зони, що становить 3,26 еВ (рис. 1г). Хіральні властивості сполуки **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** були підтверджені за допомогою спектроскопії кругового дихроїзму. Крім того, даний перовськіт має люмінесценцію у видимому діапазоні в області 330 - 540 нм.

На основі L-гістидину було отримано серію пльомбумгалогенідних гібридних перовськітів загального складу (L-hisH)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> (**Br<sub>4</sub>**), (L-hisH)<sub>2</sub>PbBr<sub>3</sub>I (**Br<sub>3</sub>I**), (L-hisH)<sub>2</sub>PbBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (**Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**), (L-hisH)<sub>2</sub>PbBrI<sub>3</sub> (**BrI<sub>3</sub>**), (L-hisH)<sub>2</sub>PbBr<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub> (**Br<sub>0,4</sub>I<sub>3,6</sub>**) та (L-hisH)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (**I<sub>4</sub>**) (L-his = L-гістидин). Як і у випадку гібридного перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**, неорганічний каркас даних сполук представлений 2D аніонними шарами (рис. 1в). Однак, головною відмінністю 2D аніонних шарів в даних сполуках є те що, пльомбумгалогенідні октаедри в них сполучаються між собою виключно через вершини. Сполуки **I<sub>4</sub>**, **Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **Br<sub>4</sub>** були досліджені за допомогою УФ-вид спектроскопії. На спектрах поглинання для даних сполук спостерігаються дві характерні смуги, які зміщуються гіпсохромно при поступовому заміщенні йоду на бром (рис. 1е). Цікаво, що отримані перовськіти володіють вираженою люмінесценцією за кімнатної температури, максимум якої зміщується в короткохвильову область при поступовому заміщенні йоду на бром (рис. 1д). Дані результати демонструють перспективність гібридних перовськітів на основі α-амінокислот як фотолюмінесцентних матеріалів, а також як активних компонентів різноманітних оптоелектронних пристроїв.

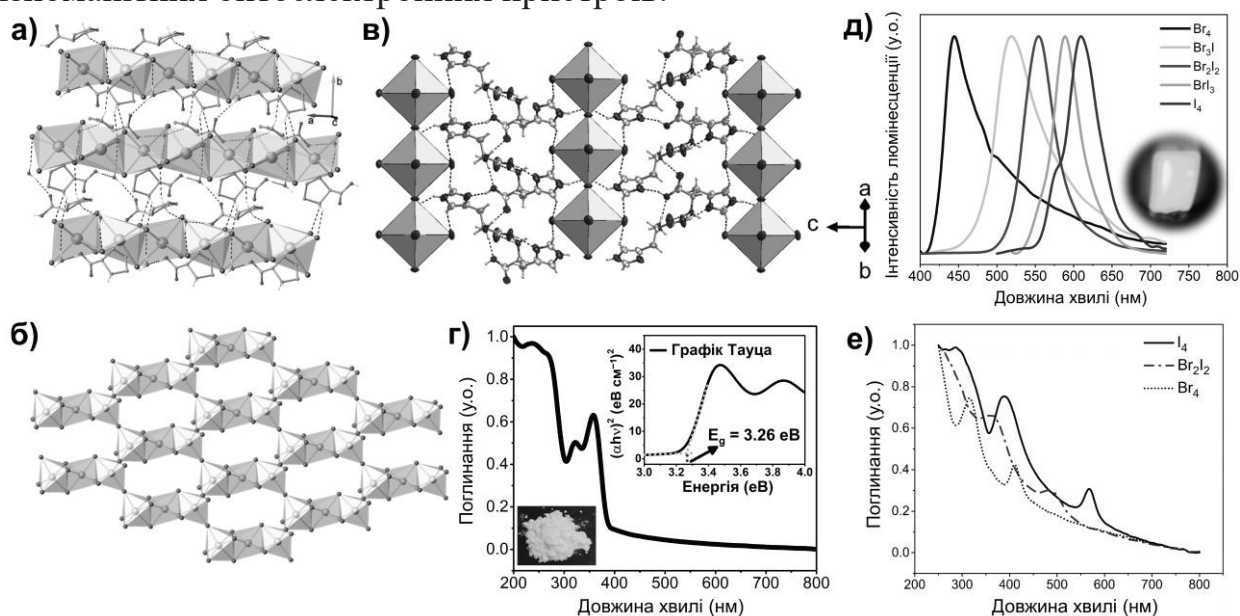


Рис. 1. (а, б та в) – Фрагменти кристалічної структури перовськітів **Pro-PbBr<sub>3</sub>**, **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>** та **I<sub>4</sub>**, відповідно; (г) – УФ-вид спектр з графіком Тауца для перовськіту **Pro-Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub>**; (д) – Спектри фотолюмінесценції для сполук **Br<sub>4</sub>**, **Br<sub>3</sub>I**, **Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**, **BrI<sub>3</sub>** та **I<sub>4</sub>**; (е) УФ-вид спектри для сполук **Br<sub>4</sub>**, **Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** та **I<sub>4</sub>**.

[1] Sirenko, V. Y., Kucheriv, O. I., Gumienna-Kontecka, E., Shova, S., Gural'skiy, I. A. Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – No. 43. – P. 16536–16544.



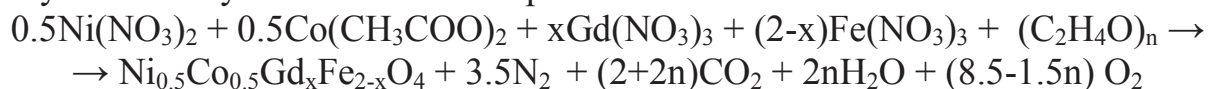
## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ, ДОПОВАНИХ ІОНАМИ ГАДОЛІНІЮ

*Старко І. Ю., Татарчук Т. Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

*starkoiryna93@gmail.com*

Шпінельні ферити знайшли широке застосування у різноманітних областях (адсорбції, каталізі, фотокаталізі, біомедицині, тощо). Серед них феромагнітні ферити  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  мають унікальні властивості, наприклад, помірну намагніченість, високі механічні властивості, термічну та хімічну міцність [1]. Фізико-хімічні властивості таких шпінельних феритів можуть бути змінені шляхом легування їх іонами рідкісно-земельних елементів ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  та інші) [2]. У даному дослідженні синтезовано наноферит складу  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  (де  $x=0$ ; 0.01; 0.015; 0.05) методом золь-гель автогоріння. Як відновник, використано полівініловий спирт. Процес синтезу описується наступними хімічними рівняннями:



Х-променевиий аналіз підтвердив утворення однофазної кубічної структури шпінелі. Зображення скануючої електронної мікроскопії демонструють присутність однорідних агломерованих частинок. Середній розмір агломератів коливається в межах 1-2 мкм. Енергодисперсійний аналіз підтвердив присутність Ni, Co, Fe, Gd та O. Відсотковий вміст елементів близький до теоретично прогнозованого. Існування двох смуг поглинання, що відповідають структурі шпінелі були виявлені методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри містять дві основні смуги поглинання: в області  $\sim 400\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням октаедричних груп та в області  $\sim 600\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням тетраедричних груп.

[1] D. Pawar, P. Khirad, V. Vinayak at all, Sol–gel auto-ignition fabrication of  $\text{Gd}^{3+}$  incorporated  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  multifunctional spinel ferrite nanocrystals and its impact on structural, optical and magnetic properties, SN Applied Sciences 2 (2020) 1-12. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03505-4>.

[2] I. Starko, T. Tatarchuk, M. Bououdina, La-doped  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: effect of cobalt precursors on structure and morphology, Molecular Crystals and Liquid Crystals 674:1 (2018) 110-119. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578517>

## РОЗРОБКА МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДІВ УТВОРЕНИХ ПРИ ЗНЕЗАЛІЗНЕННІ ВОДИ

*Тараненко А. С., Трус І. М., Твердохліб М. М., Галиш В. В., Гомеля М. Д.*

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

*arsenyl3@ukr.net*

Підвищений вміст заліза надає воді неприємний смак, запах, та є причиною браку в паперовій, текстильній, харчовій і косметичній галузях промисловості. В трубах та теплообмінних апаратах можуть утворюватися залістисті бактерії та нарости, які зменшують переріз труб [1–4].

При реагентному знезалізненні води утворюється осад, який після зневоднення доцільно утилізувати як хімічну добавку в складі цементу [4].

Тому важливо вивчити можливість утилізації утвореного осаду при реагентному знезалізненні води. Добавки до 5 мас. % дозволено додавати до складу цементу І типу. Тому осад вводили до складу цементу в кількості 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 мас. %.

Вплив осаду, що утворюється при очищенні води, на нормальну густину, час твердіння, коефіцієнт водовідведення та міцність на стиск у віці 2 та 28 діб показано на рис. 1–4. При введенні добавки до складу цементу 0,5-2,5 % водовідділення та нормальна густина цементу не змінюються.

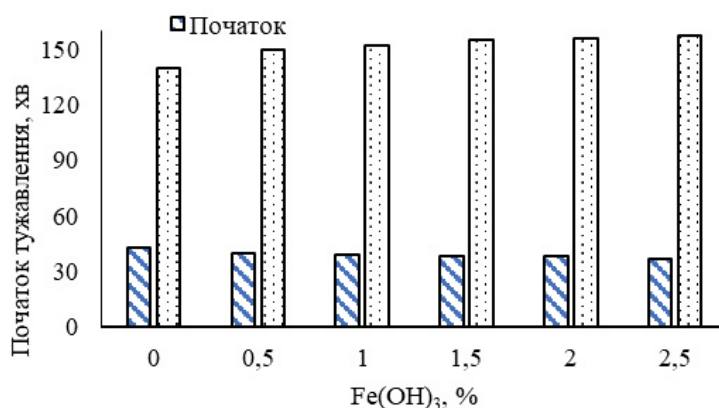


Рисунок 1 – Вплив витрати добавок на час твердіння цементу

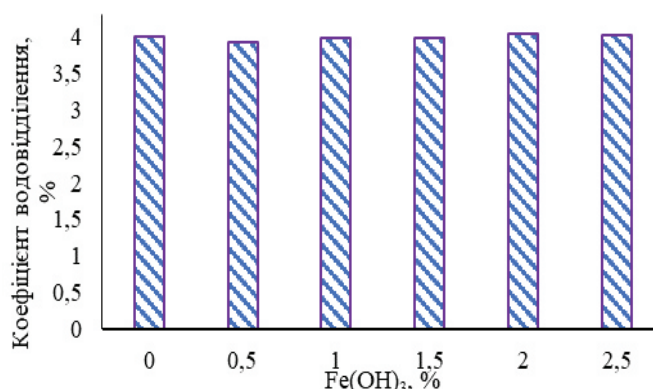


Рисунок 2 – Вплив витрати добавок на коефіцієнт водовідведення цементу

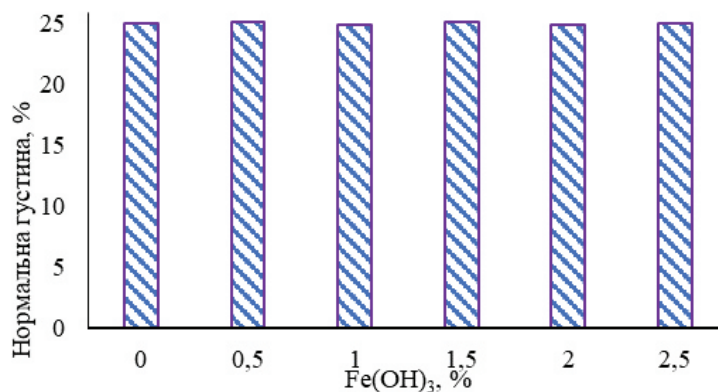


Рисунок 3 – Вплив витрати добавок на нормальну щільність цементу

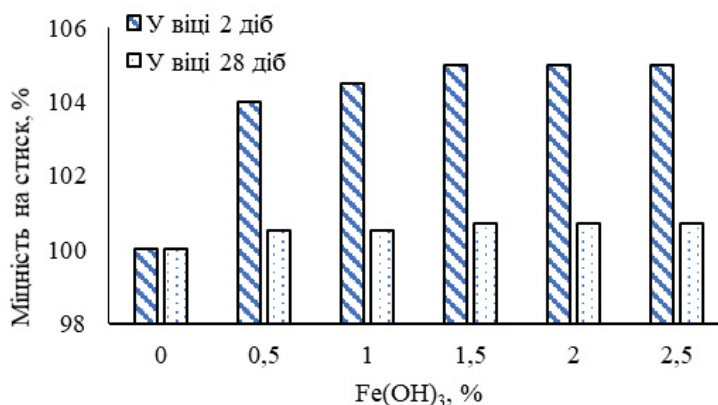


Рисунок 4 – Вплив витрати добавок на міцність цементу при стиску

Початок часу тверднення становить 43, 40, 39, 38, 38 та 37 хв відповідно для 1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 та 2.5 % введеної добавки. Кінець тверднення збільшуються від 140 до 150-157 хв без добавки та при введенні добавки в розмірі 0.5-2.5%. Міцність цементу збільшується на від 100 до 105 та від 100 до 100.7 у віці 2 та 28 діб відповідно, що дозволяє рекомендувати добавку до введення у склад цементу до 2.5 %.

Таким чином, розроблена технологія є екологічно чистою, що дозволяє ефективно знезалізнювати воду з подальшою утилізацією утвореного осаду.

[1] Trus I. Conditioning of iron-containing solutions / I. Trus, V. Halysh, I. Radovenchyk, H. Fleisher // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – № 55(2) . – P. 486–491.

[2] Trus I. Innovative Method for Water Deiron Ions Using Capillary Material / I. Trus, I. Radovenchyk, V. Halysh, E. Chuprinov, D. Benatov, O. Hlushko, L. Sirenko // J. Ecol. Eng. – 2022. – № 23(3) . – P. 174–182.

[3] Radovenchyk I. Evaluation of Optimal Conditions for the Application of Capillary Materials for the Purpose of Water Deironing / I. Radovenchyk, I. Trus, V. Halysh, T. Krysenko, E. Chuprinov, A. Ivanchenko // Ecol. Eng. Environ. Technol. – 2021. – № 22(2) . – P. 1–7.

[4] Trus I. Low-Waste Technology for Water Purification from Iron Ions / I. Trus, V. Halysh, M. Gomelya, V. Radovenchyk // Ecol. Eng. Environ. Technol. – 2021. – № 22(4). – P. 16–123.

## ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ СИНТЕЗУ ШПІНЕЛЬВМІСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІМПУЛЬСНОЇ ДАЛЬНОМЕТРІЇ

*Тур О. Г., Саввова О. В., Русанов О. В.*

Харківський національний університет міського господарства ім. О.М.Бекетова

*olegtur32@gmail.com    fesenco\_alex@ukr.net*

Інтенсивний розвиток промисловості передбачає створення хімічних технологій поліфункціональних інноваційних матеріалів з високими фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками та рівнем конкурентоспроможності для забезпечення сталого розвитку держави особливо в умовах післявоєнної відбудови. Серед широкого класу керамічних матеріалів, які успішно застосовуються в багатьох областях науки та техніки, особливе місце займають неорганічні матеріали на основі шпінелі. На сьогодні оптично оптична шпінельвмісна кераміка є вагомою альтернативою вартісним монокристалом на основі шпінелі [1] для бронювання оглядових вікон транспортних засобів.

На необхідність створення матеріалів для дальнометрії дозволив визначити ефективність застосовуються такої кераміки для виготовлення пасивних затворів лазерів з модульованою добротністю. Найбільш ефективними у лазерах безпечного для зору діапазону є шпінельвмісні керамічні матеріали на основі іонів  $\text{Co}^{2+}$  як просвітлююче середовища в лазерах безпечним для очей сфери спектру [2]. Недоліками таких матеріалів є їх низька комерційна доступність, складна та вартісна технологія виробництва, а також неоднорідність розподілу активатора у об'ємі. Ця проблема може бути вирішена шляхом створення нового типу нелінійно-оптичних матеріалів на основі наноструктурованої склокераміки з кристалами, які активовані іонами  $\text{Co}^{2+}$ , для лазерів, які випромінюють у безпечному для зору діапазоні.

Для вирішення вказаної задачі було проаналізовано склади відомих видів склокераміки на основі традиційної шпінелі, яка має вказане призначення. Основними перевагами запропонованої склокераміки є низька інтенсивності насичення поглинання, що дозволяє використовувати склокераміку для виготовлення пасивних високомісних затворів лазерів з модульованою добротністю. Однак більшість складів відомих склокристалічних матеріалів на основі магнійалюмосилікатних стекол характеризуються високими температурами синтезу, що обмежує їх конкурентоздатність.

Для вирішення цієї задачі необхідною є розробка нового матеріалу для пасивних лазерних затворів - прозорої склокераміки на основі магнійалюмосилікатної системи, яка містить кристалічні фази нормальної шпінелі, яка модифікована іонами  $\text{Co}^{2+}$  в тетраедричній координації в концентрації від 0,02 до 0,2 мас.% у складі стекол в умовах низькотемпературної кристалізації.

Для одержання склокристалічних матеріалів для пасивних затворів лазерів, які функціонують у режимі пасивної модуляції добротності. Нами було встановлено основні фізико-хімічні критерії структури для досягнення високої прозорості у видимій частині спектру, інтенсивного насиченого поглинання в діапазоні довжин хвиль 1,2-1,6 мкм, термічної міцності магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів:

- забезпечення нанорозмірної тонкодисперсної об'ємної ситалізації вихідного скла за механізмом фазового розподілу;
- формування кристалічних фаз алюмінатів кобальту та алюмосилікатів магнію у кількості  $\approx 50$  об. % розміром  $< 0,4$  мкм;
- низькотемпературна кристалізація скла в умовах двостадійної короткотривалої термічної обробки.

Це може бути реалізовано шляхом синтезу магнійалюмосилікатних стекол з вмістом модифікуючих компонентів  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  та комплексного каталізатору кристалізації на основі  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{ZnO}$ .

Дослідження склоутворення та особливостей кристалізації розроблених стекол дозволили встановити, що формування сиботаксичних груп у розплаві стекол в області температури розм'якшення за спінодальним механізмом фазового розподілу дозволяє сформувати нанорозмірну структуру склокристалічного матеріалу вже при температурі  $900 - 950$  °C впродовж короткотривалої витримки 0,5 год. Це дозволяє сформувати високоміцну ситалізовану структуру матеріалів в умовах низькотемпературної обробки, яка за фізико-хімічними основами формування склокристалічних матеріалів є вигідною для реалізації розроблених нами критеріїв.

На основі проведених досліджень визначена ефективність розробки прозорої склокераміки на основі наноструктурованої склокераміки з нанокристаллами шпінелі, які активовані іонами  $\text{Co}^{2+}$  в умовах низькотемпературної термічної обробки. Визначена перспективність створення нового типу нелінійно-оптичних склокристалічних матеріалів на основі алюмомагнієвої шпінелі для імпульсної дальнометрії, зважаючи на її комерційну доступність, простоту хімічної технології виробництва.

[1] Strength of transparent ceramic composites with spinel / S. von Helden, M. Krüger // Journal of Materials Science, 2019. – Vol. –54. – P. 14666–14676.



## СИНТЕЗ БЕЗСВИНЦЕВИХ ЕМАЛЕЙ ХУДОЖНЬОГО І ЮВЕЛІРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

*Федіна Б. В., Жданюк Н. В.*

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

*nataliya.zhdanyuk@lil.kpi.ua*

На даний час широко використовуються свинцеві ювелірні емалі. Склоутворювачами у них служать також  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $PbO$  та ін. Присутність у складі шихти  $PbO$  дозволяє отримати фритту з високими технологічними властивостями, а також вироби з неперевершеним блиском. Переважна більшість ювелірних емалей у своєму складі містить близько 80 мас.% компонентів  $SiO_2+PbO$ . Їх склади знаходяться в системі  $R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2$ . При цьому вміст токсичного  $PbO$  досягає 66 мас.%. Сучасні наукові розробки зосереджені на заміні плюмбум(II) оксиду в шихті іншими компонентами, що пов'язано з його високою токсичністю та обмеженнями на використання у виробництві.

Дослідження у напрямку отримання безсвинцевих ювелірних емалей зосереджені на розробці складів емалей, що отримують з багатокомпонентних боросилікатних або алюмоборосилікатних склах. Комплекс необхідних властивостей досягається введенням великої кількості корегуючих добавок.

Перспективною основою для розробки безсвинцевої художньої та ювелірної емалі, яка не поступатиметься за своїми декоративними показниками аналогам, що не містять свинцю. Базовою системою для досліджень обрано  $Na_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2$ . Забарвлення ювелірних емалей відбувається шляхом введення барвників та глушників. Колірності склу надавали використовуючи іонні барвники ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ). Для отримання якісних емалевих покриттів використали заглушену скляну основу.

Нашим завданням є розробка складів ювелірних емалей та технологічного режиму їх отримання.

Застосування відомих комбінацій іонних, молекулярних і колоїдних барвників для скляних емалей потребує відповідного корегування, як стосовно співвідношень компонентів, так і режиму опалення. Особливу увагу ми приділяємо розробці колірної гами, що відповідають природним відтінкам та зможуть гармонійно поєднуватися у композиції (рис. 1).



Рис. 1. Отримані кольорові стекла для виготовлення емалей



Найбільше значення для художніх емалей мають такі властивості:

термомеханічні – в'язкість емалевого розплаву (термопластичність), поверхневий натяг, термічне розширення;

механічні – міцність зчеплення, твердість, пружність;

хімічні – хімічна стійкість.

При нагріванні твердий матеріал розм'якшується, поступово переходить у пластичний стан, з підвищенням температури стає в'язкотекучим і потім рідким, при цьому визначити межі стану неможливо. В'язкість переходу скла з твердого стану у рідкий стану складає  $10^2 - 12^2$  Па·с і досягається (для художніх емалей) при температурах від 800 до 900 °С. В'язкість емалевої фрити повинна забезпечувати достатню плинність, повне покриття металу, розчинення окислини та технічно оптимальну дегазацію.

При наплавленні емалі на метал потрібно понижене значення поверхневого натягу. Для нанесення одного шару емалі на інший, на скляну підкладку чи ґрунт, слід використовувати склади з більш високим показником поверхневого натягу (більш тугоплавкі). Це потрібно для того, щоб уникнути перемішування з підкладкою (у разі, коли це не передбачено спеціально), або проводити випал при нижчій температурі, ніж випал підкладки. Додатки PbO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, а також K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> значно зменшують поверхневий натяг скла, а відтак збільшують розтікання розплаву емалі.

Термічне розширення емалі не повинно бути вищим за термічне розширення металу або дорівнювало йому. При цьому емаль знаходиться під невеликою напругою стиснення, що позитивно позначається на її механічних властивостях завдяки відносно високій міцності скла при стисканні.

Для художньої емалі хімічна стійкість не має такого визначального значення, як для промислової та посудної емалі, проте при нанесенні емалей на ювелірні прикраси, що можуть піддаватися безпосередньому контакту з відкритим тілом. Також слід враховувати ступінь хімічної стійкості для емалей, які довгий час перебувають у відкритій атмосфері (наприклад – екстер'єрних емалевих панно).

[1] Ryzhova, O Obtaining dyed decorative enamels for products gold, silver and copper / O. Ryzhova, O. Gurzhyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.– 2016.– Vol. 4, N 5(82).– P. 45–51.

[2] Жданюк Н.В., Фесієнко О.О. Синтез легкоплавкої емалі для покриття металів. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 20–22 квітня 2016. – С.156.

[3] Жданюк Н.В., Долженко Ю.І. Синтез низькотемпературної емалі. Матеріали Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», Вінниця, 29–30 бер.2016. – С.188.

# ФТАЛОЦІАНІНОВІ КОМПЛЕКСИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ З ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМ СТИРИЛЦІАНІНОВИМ ЛІГАНДОМ, СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Федосова Н.<sup>1</sup>, Третьякова І.<sup>1</sup>, Довбій Я.<sup>1</sup>, Денисенко І.<sup>1</sup>, Александру Ротару<sup>2</sup>, Ковальська В.<sup>1</sup>, Черній В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

<sup>2</sup> "Petru Poni" Інститут макромолекулярної хімії, Яси, Румунія

*natalifedosovaia@gmail.com*

Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію досить легко приєднують різноманітні кисеньвмісні ліганди, такі як, дикетони, карбонові кислоти, пірокатехіни та інші [1, 2]. Раніше нами отримано та досліджено позаплощинно координовані комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з різноманітними пірокатехінами, протокатеховим альдегідом та допаміном [3]. Дана робота присвячена синтезу та дослідженню оптичних властивостей фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію з більш складним лігандом, а саме, з стирилціаніном (рис. 1).

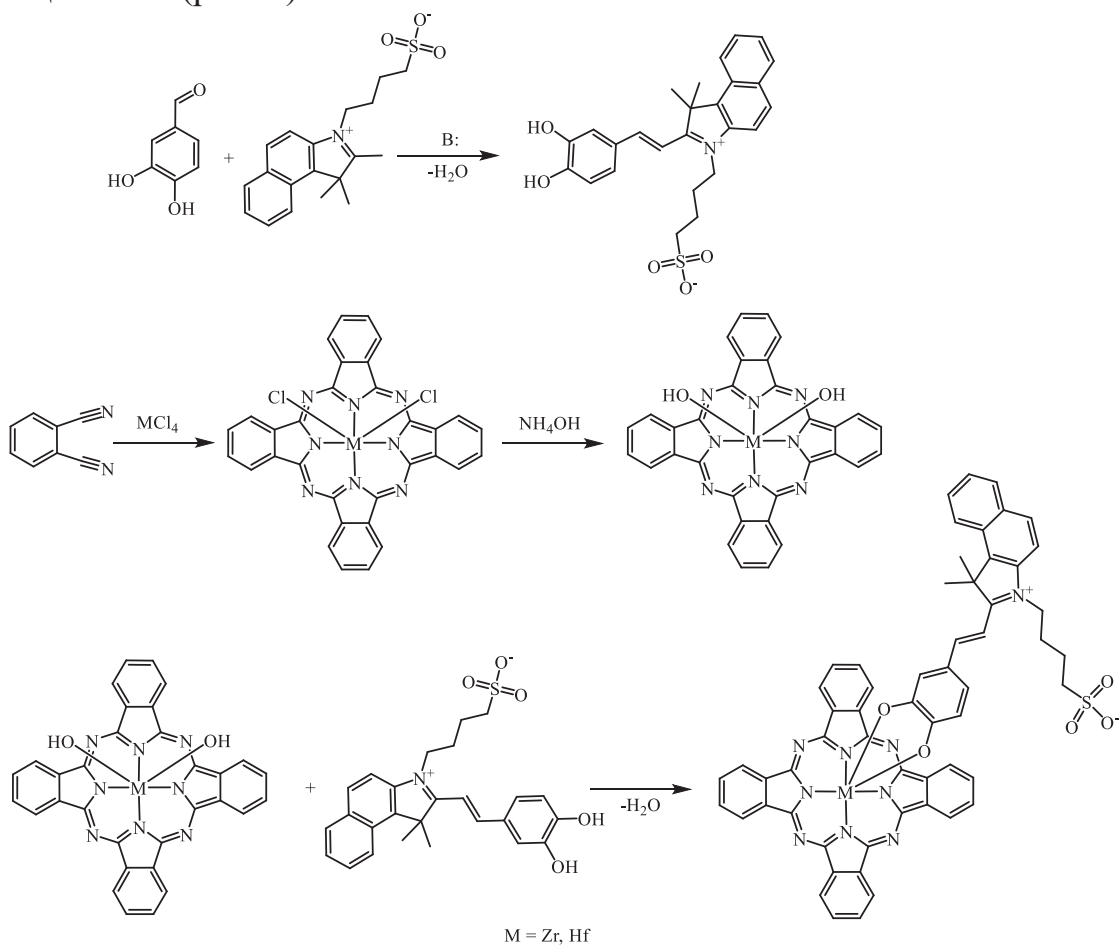


Рис. 1. Схема синтезу вихідних стирилціаніну, дигідроксофталоціанінів та стирилціанінових фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію

Для їх отримання було проведено реакцію між дигідроксофталоціанінами цирконію і гафнію та стирилціаніновим барвником що містить пірокатехінатний фрагмент.

Отримані комплекси було охарактеризовано ПМР спектроскопією (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) та ЕСП (ДМФА). Положення та інтегральна інтенсивність сигналів в ПМР спектрах відповідають запропонованій на рис. 1 будові комплексів. В ЕСП стирилціанінового барвника присутня широка смуга поглинання з максимумом при 579 нм і плечем при 544 нм. В ЕСП стирилціанінових фталоціанінових комплексів цирконію і гафнію спостерігаються смуги характерні для фталоціанінового макроциклу (Q-смуга при 682 нм та смуга Соре при 342 нм), та смуга поглинання стирилціанінового ліганду при 613 нм. Положення смуги поглинання координованого стирилціанінового ліганду зміщено на 35 нм гіпсохромно відносно поглинання вільного барвника.

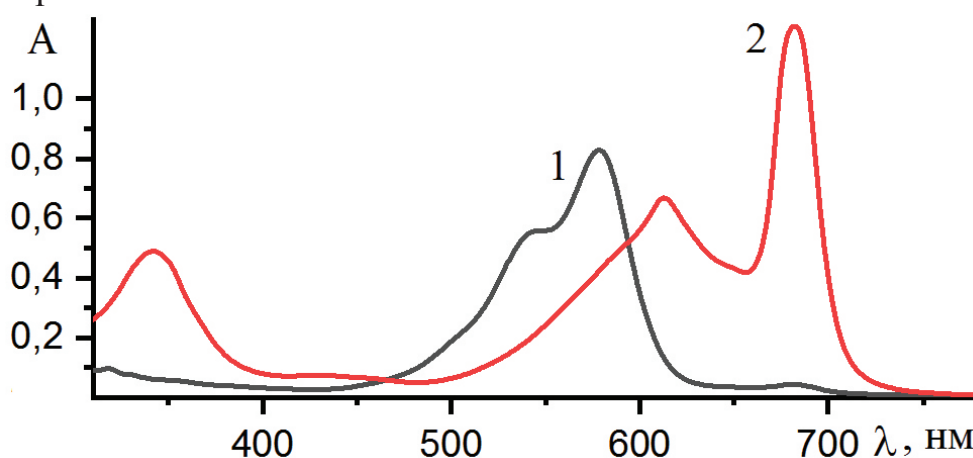


Рис.2. ЕСП стирилціанінового барвника (1) та стирилціанінового фталоціанінового комплексу цирконію (2) в ДМФА

Таким чином, було отримано нові фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з позаплощинно координованим стирилціаніновим лігандом.

[1] Z. Ou, R. Zhan et al. Electrochemistry and spectroelectrochemistry of zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with  $\beta$ -diketone axial ligands in nonaqueous media. 2011, *Macrocyclic Chemistry* 4(3), 164-170.

[2] Y.S. Gerasymchuk, V.Y. Chernii et al. Correlation between computer models of structure of 5-sulfosalicylate Zr (IV) phthalocyanine with results obtained by NMR, ESI-MS and UV-Vis spectra. 2010, *Optical Materials* 32(9), 1193-1201, DOI:10.1016/j.optmat.2010.03.030

[3] L.A. Tomachynski, V.Ya. Chernii, S.V. Volkov. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2001. 5(10), 731-734, DOI: 10.1002/jpp.384

Робота виконана при підтримці гранту H2020-MSCA-RISE-2019 (№872331, NoBiasFluors) та гранту групи молодих вчених НАН України № 0122U002204. Висловлюємо подяку ЗСУ.

## ТЕРМОАНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТОВАНИХ ЦИНКУ-МАГНІЮ ФОСФАТІВ

*Філіпова П. В., Антратцева Н. М., Домницький О. В.*

Національний університет біоресурсів і природокористування України

*aspirant\_nubipu@ukr.net*

Термообробка кристалогідратів є одним з найбільш технологічних, енерго- і ресурсозберігаючих способів одержання безводних солей та матеріалів на їх основі. Для вибору оптимальних умов одержання продуктів зневоднення використовують різноманітні термоаналітичні методи дослідження. Даних про термічну дегідратацію гідратованих цинку-магнію фосфатів у літературі недостатньо.

Мета даної роботи – визначити оптимальні умови одержання твердого розчину безводних цинку-магнію фосфатів зневодненням їх тетрагідратів.

Основним експериментальним методом обраний диференціальний термічний аналіз (ДТА), який виконували за допомогою деріватографа Q-1500 D в умовах динамічного (швидкість нагрівання 10.0; 5.0 і 2.5 град./хв.) і квазіізотермічного режимів нагрівання. В якості основного об'єкту дослідження використаний фосфат, склад якого відповідає насиченому твердому розчину –  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ідентифікацію продуктів зневоднення здійснювали рентгенофазовим та ІЧ спектроскопічним аналізами.

Відповідно до результатів ДТА, зневоднення тетрагідрату  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  зі швидкістю 2.5 град./хв. реалізується в дві стадії, що характеризуються глибокими ендотермічними ефектами на кривих ДТА і ДТГ в інтервалах 100-235<sup>0</sup>С і 255-350<sup>0</sup>С (перша і друга стадії дегідратації, відповідно). Продукт, що утворюється на першій стадії дегідратації, ідентифікований як дигідрат складу  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Його рентгенометричні та ІЧ-спектроскопічні характеристики відповідають відомим для  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Подальша термообробка дигідрату  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в інтервалі 255-350<sup>0</sup>С реєструється на кривих ДТА і ДТГ ендотермічним ефектом, що складається з двох практично накладених один на одного ендотермічних ефектів. Сумарні втрати маси зразком в області цього ефекту відповідають видаленню двох молекул води. Зневоднення  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у квазіізотермічному режимі також описується одним чітким ступенем втрати маси при 265<sup>0</sup>С, що характеризує спільне видалення двох моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Втрати маси у тетрагідратів різного катіонного складу практично закінчуються у разі нагрівання вище 300-340<sup>0</sup>С утворенням  $\gamma\text{-Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ .

Змінення швидкості нагрівання призводить до зміщення температурних інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення. Так, при швидкості нагрівання 0.6 град./хв.  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  стійкий до 80<sup>0</sup>С. Перша стадія видалення води відбувається в інтервалі 80-210<sup>0</sup>С, друга – 210-235<sup>0</sup>С. При швидкості нагрівання 10.0 град./хв. утворення  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\gamma\text{-Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  реєструється при 120-255<sup>0</sup>С і 280-370<sup>0</sup>С відповідно. Загальні закономірності процесу при цьому зберігаються.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА  $P6_3$ - $Ce_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ Чиж Б. М.<sup>1</sup>, Блашко Н. М.<sup>1</sup>, Марчук О. В.<sup>1</sup>, Смітюх О. В.<sup>1</sup>, Федорчук А. О.<sup>2</sup><sup>1</sup> Волинський національний університет імені Лесі Українки<sup>2</sup> Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького*Bogdan.Chyzh.01@gmail.com; Blashko.Nazarii@vnu.edu.ua*

Досить популярним на сьогодні є дослідження систем у складі яких є лантаноїди. Вивчення кристалічної структури лантаноїдвмісних тетрарних сполук є невід’ємною частиною широкого спектру досліджень властивостей напівпровідникових матеріалів. Халькогеніди можуть виявляти широкий спектр фізичних властивостей, що є наслідком їх нецентросиметричної гексагональної структури. У роботі вперше представлено результати дослідження кристалічної структури нового сульфіду складу  $Ce_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ .

Експериментальну дифрактограму отримано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK $\alpha$  випромінювання,  $10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , час відліку в точці 20 с). Всі розрахунки, пов’язані з розшифруванням і уточненням структури методом порошку, реалізовано з використанням пакету програм WinCSD [1]. Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [2].

Дифрактограма зразка складу  $Ce_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$  проіндексована в гексагональній сингонії (ПГ  $P6_3$ , СТ  $La_3CuSiS_7$  [3]) з періодами елементарної комірки:  $a = 10,0946(3) \text{ \AA}$  і  $c = 6,0482(2) \text{ \AA}$ . Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 1) у цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми при цих параметрах атомів, наведена на рис. 1.

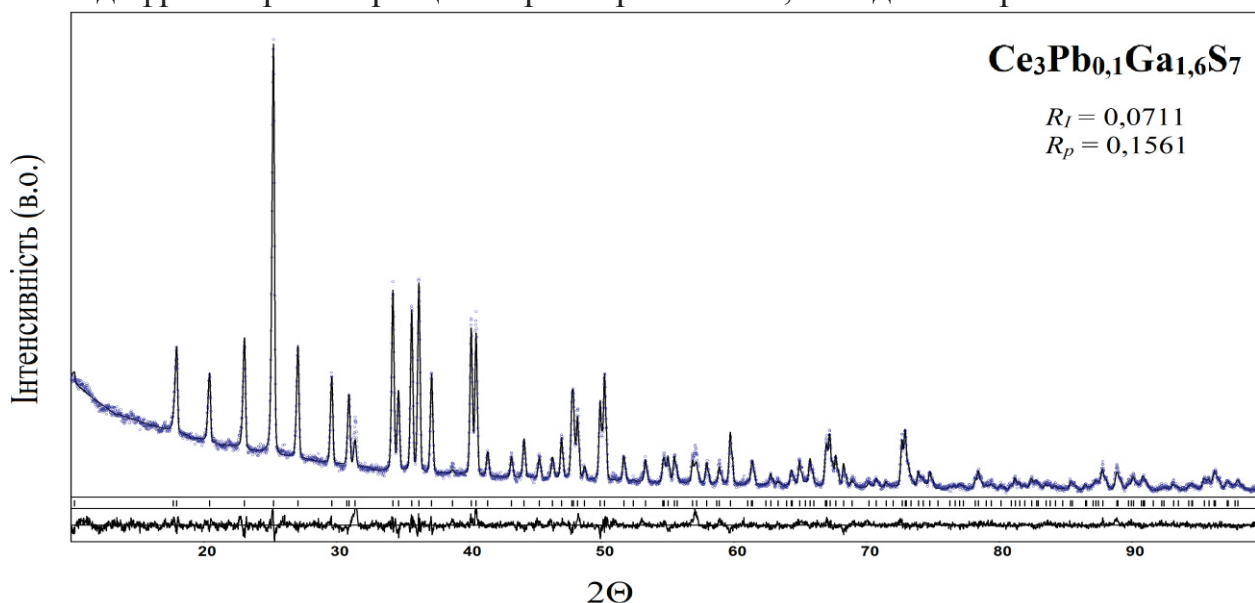


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сульфіду  $Ce_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$  та їх різницева.



Табл. 1. Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі  $P6_3\text{-Ce}_3\text{Pb}_{0,1}\text{Ga}_{1,6}\text{S}_7$

| Атоми | ПСТ  | $x/a$     | $y/b$      | $z/c$      | $B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$ |
|-------|------|-----------|------------|------------|---------------------------------------------|
| Ce    | $6c$ | 0,3758(1) | 0,23378(9) | 0,2314(5)  | 1,04(4)                                     |
| M     | $2a$ | 0         | 0          | 0,000(2) * | 4,3(2)                                      |
| Ga    | $2b$ | 1/3       | 2/3        | 0,1577(6)  | 0,70(11)                                    |
| S1    | $6c$ | 0,0861(5) | 0,2298(5)  | 0,2737(9)  | 0,7(2)                                      |
| S2    | $6c$ | 0,5106(6) | 0,1017(5)  | 0,5158(7)  | 0,4(2)                                      |
| S3    | $2b$ | 1/3       | 2/3        | 0,5180(13) | 0,6(3)                                      |

\*—зафіксовано; M – 0,605(7) Ga + 0,091(3) Pb

Кристалічна структура  $P6_3\text{-Ce}_3\text{Pb}_{0,1}\text{Ga}_{1,6}\text{S}_7$  (рис. 2) сформована тригональними призмами [Ce 7S] що мають один додатковий атом сульфуру ( $\text{КЧ}(\text{Ce}) = 7$ ). Із-за незначного індексу спотворення (розрахований за довжинами зв'язків) ефективне координаційне число атомів Ce ( $6c$ ) становить  $\approx 6,92$ . Атоми статистичної суміші M (0,605(7) Ga + 0,091(3) Pb), що займають правильну систему точок  $2a$ , локалізовані у центрах октаєдрів [M 6S]. Індекс спотворення цих октаєдрів, у структурі становить 0,0336. Атоми Ga ( $2b$ ) разом із атомами сульфуру формують тетраедри [Ga 4S]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі  $c$  та ізольовані один від одного. Незначний індекс спотворення (0,0098) тетраєдрів [Ga 4S] свідчить про їх високу симетричність ( $\text{КЧ}_{\text{еф}}(\text{Ga}) = 3,98$ ). Тригональні призми із октаєдрами утворюють спільні грані, а з тетраєдрами спільні ребра. Октаєдри, що утворені атомами статистичної суміші та сульфуру, мають спільні грані та формують просторові колони в напрямку осі  $c$ . Атоми S2 та S3 також мають тетраєдричне оточення. Атоми S1 оточені п'ятьма сусідами.

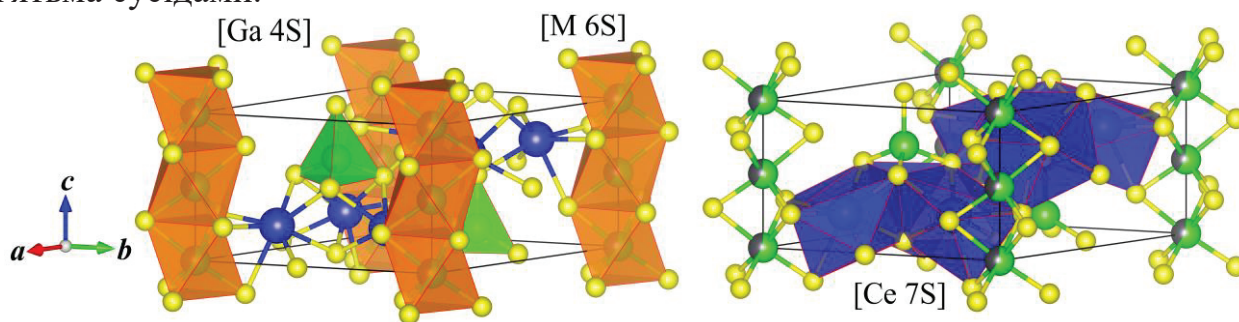


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні полієдри [Ce 7S], [M 6S] та [Ga 4S] у структурі  $P6_3\text{-Ce}_3\text{Pb}_{0,1}\text{Ga}_{1,6}\text{S}_7$

- [1] Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 2014, 47, 803-805.
- [2] Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Cryst. 2011, 44(6), 1272-1276.
- [3] Guittard M., Julien Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ . Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1972(6), 2207-2209.

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1100 °С

*Юрченко Ю. В.<sup>1</sup>, Корнієнко О. А.<sup>1</sup>, Замула М. В.<sup>1</sup>,  
Самелюк А. В.<sup>1</sup>, Оліфан О. І.<sup>1</sup>, Суббота І. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

<sup>2</sup> Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

*yvy4all@gmail.com*

Розвиток технологій і промисловості вимагає створення керамічних матеріалів з покращеними властивостями. У цьому сенсі, керамічні матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами РЗЕ, є перспективними для сучасного матеріалознавства. Для перелічених оксидів характерні високі температури плавлення, висока корозійна стійкість щодо різних агресивних середовищ, висока міцність, тріщиностійкість тощо. Частково або повністю стабілізований діоксид цирконію вже класично використовується для створення функціональної та конструкційної кераміки завдяки унікальному поєднанню механічних та інших фізичних властивостей. Діоксид гафнію є кристалографічним аналогом діоксиду цирконію, що дозволяє розглядати  $\text{HfO}_2$  його як легуючу домішку для  $\text{ZrO}_2$ . Безперечно, керамічні матеріали на основі цих оксидів є привабливими та перспективними для виробництва вогнетривів та вузлових компонентів високотемпературної техніки – зокрема термобар'єрних покриттів [1], люмінофорів [2], лазерів [3], каталізаторів, оксид-іонних провідників [4], а також матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів [5], сучасних діелектричних [6] та магнітних матеріалів [7] тощо.

Для розробки вищезазначених матеріалів існує необхідність вивчення фазових діаграм стану на основі діоксидів цирконію, гафнію та оксидів лантаноїдів. В представленій роботі вперше досліджено фазові рівноваги в потрібній системі  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$  та побудовано ізотермічний переріз за температури 1100°C.

Дослідження проводили з використанням методів рентгенофазового аналізу та мікроструктурних досліджень. Отримані результати свідчать про відсутність утворення нових фаз в дослідженій системі при використаних технологічних режимах. Встановлено, що за температури 1100°C (в атмосфері повітря), в системі  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$  утворюються тверді розчини на основі гексагональної структури А- $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , моноклінні М- $\text{HfO}_2$ , тетрагональні Т- $\text{ZrO}_2$ , кубічні із структурою типу флюориту F- $\text{ZrO}_2$ , а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)$ . При зазначеній температурі в дослідженій системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору.

Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$  за температури  $1100^\circ\text{C}$  характеризується утворення двох трифазних областей ( $\text{Py}+\text{M}+\text{F}$ ) та ( $\text{F}+\text{T}+\text{M}$ ), а також шести двофазних областей ( $\text{A}+\text{Py}$ ,  $\text{Py}+\text{M}$ ,  $\text{Py}+\text{F}$ ,  $\text{F}+\text{T}$ ,  $\text{T}+\text{M}$ ,  $\text{F}+\text{M}$ ).

- [1] Лакиза С.М., Гречанюк М.І., Редько В.П., Рубан О.К., Тищенко Я.С., Макудера А.О., Дуднік О.В. Роль гафнію у сучасних теплобар'єрних покриттях. Порошкова металургія. 2021. № 1/2. С. 99-112.
- [2] Gupta S. K., Reghukumar C., Kadam R. M.  $\text{Eu}^{3+}$  local site analysis and emission characteristics of novel  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Eu}$  phosphor: insight into the effect of europium concentration on its photoluminescence properties. RSC Advances. 2016. Vol. 6, Issue 59. P. 53614-53624.
- [3] Wang Z., Zhou G., Jiang D. Recent development of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  system transparent ceramics. Journal of Advanced Ceramic. 2018. Vol. 7. P. 289–306.
- [4] Hagiwara T., Yamamura H., Nomura K., Igawa M. Relationship between crystal structure and oxide-ion conduction in  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Nd}$  and  $\text{La}$ ) system deduced by neutron and X-ray diffraction. Journal of the Ceramic Society of Japan. 2013. Vol. 121, Issue 1410. P. 205–210.
- [5] Nandi Chiranjit, Phatak Rohan, Kesari Swayam, Shafeeq Muhammed, Patkare Geeta, Jha S.N., Rao Rekha, Mishra Sudhir, Prakash Amrit, Behere P.G. Influence of synthesis atmosphere on the solid solubility of uranium at B-site of  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore. Journal of Nuclear Materials. 2023. Vol. 574. P. 15417.
- [6] Chun J., Reuvekamp P.G., Chen D., Lin, C., Kremer R.K. Promising high-k dielectric permittivity of pyrochlore-type crystals of  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3 P. 491–494.
- [7] Petit S., Lhotel E., Canals B. et al. Observation of magnetic fragmentation in spin ice. Nature Physics. 2016. Vol. 12. P. 746–750.

# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

# LINEAR REGRESSION MODELS AND THE ADEQUACY PARAMETERS FOR SCATTERED DATA WITH OUTLIERS

*Anokhin D. O. , Panteleimonov A. V. , Ivanov V. V.*

V. N. Karazin Kharkiv National University

*dmitriy25102002@gmail.com*

The building of linear regression models of various properties of molecules and chemical objects in general is a necessary step in a large number of studies. A problem of description chemical analysis results and building a quantitative structure-activity relationship (QSAR) models can be conveniently solved by regression analysis. The regression QSAR models of biological activity of organic compound are especially important for investigations of drug effects, toxicity, mutagenity, carcinogenity, etc. In general, linear regression models for many characteristics of molecules and chemical processes can be obtained. However, input data may contain values with larger errors than others, so-called outliers. Formally, the outliers can be treated as points which deviate significantly from the bulk of the observations or regression line. In a situation with scatter date and outliers the using of standard statistical approaches (correlation analysis, regression analysis, etc) encounters certain difficulties. Usually, such difficulties are designated as "non robust" behavior of statistical method.

In order to investigate this issue, we have introduced several approaches for linear regression, such as the ordinary least squares (OLS), weighted least squares (WLS), least absolute deviation (LAD), orthogonal distances regression (ODR) and least absolute deviation of orthogonal distances, (LADOD). These methods can be briefly described by following equations:

$$\beta_{OLS} = \arg \min_{\beta} \|Y - X\beta\|_2^2 \quad (1)$$

$$\beta_{WLS} = \arg \min_{\beta} \|W^{1/2}Y - W^{1/2}X\beta\|_2^2 \quad (2)$$

$$\beta_{LAD} = \arg \min_{\beta} \|Y - X\beta\|_1 \quad (3)$$

$$\beta_{ODR} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 / (1 + \|\beta\|_2^2) \right\} \quad (4)$$

$$\beta_{LADOD} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_1 / \sqrt{1 + \|\beta\|_2^2} \right\} \quad (5)$$

Here designation of vector-matrix norm  $\|...\|_2$  corresponds to Euclidian norm, while  $\|...\|_1$  is absolute value.

Weights for the WLS method are calculated for reasons of equality of line slopes between each pair of points whether these points lie on the same line. A deviation of slopes for certain point from average value can be interpreted as a measure of belonging to the regression model. Also we accept that the slope



distribution is Gaussian-like. So that, weights can be calculated according to the considerations above:

$$w_i = \left( \frac{1}{\sigma_i} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\bar{g}_i - \bar{g}}{\sigma_{\bar{g}}}\right)^2\right) \right)^t \quad (6)$$

Here  $\bar{g}_i$  is an average of slopes for  $i$ -th point;  $\sigma_i$  is a standard deviation of ones;  $\bar{g}$  is an average of averages;  $\sigma_{\bar{g}}$  a standard deviation of averages. In order to minimize errors of calculation for too low standard deviations for parameter  $t$  instead unity we are using value  $1 + 0.05 \lg(\sigma_i)$ .

As a characteristic of quality of obtained equations we are using a well known determination coefficient:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (7)$$

Adequacy of weighed methods is better evaluated by weighted coefficients:

$$R_w^2 = 1 - \frac{\sum_i w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i w_i (y_i - \bar{y}_w)^2}, \quad \bar{y}_w = \sum_i w_i y_i / \sum_i w_i$$

As the model task we are using simple linear equation:

$$y = 1 + 0.5 \cdot x + N(0, \sigma^2) \quad (9)$$

where normally distributed errors  $N(0, \sigma^2)$  with zero mean value and standard deviation  $\sigma$  were added to dependent variable  $y$  (gross errors model). The samples with 25 points have been generated for different values of  $\sigma$ . The independent variable  $x$  starts from 0.1, the constant step is 0.1. For the each case of  $\sigma$  we generated two samples. The first one (designated as  $S_\sigma(\mathbf{a})$ ) is correspond to data without outlier while the second ( $S_\sigma(\mathbf{b})$ ) with outlier. In this case, the outliers were created from  $S_\sigma(\mathbf{a})$  samples by changing the  $y$  value for the last point.

Numerical results for a sample with  $\sigma = 0.1$  obtained by different methods are presented in Table 1. Turning angles in this table correspond to shifts of angles caused by outlier inserting, i.e.  $\Delta\varphi = |\arctg(\beta_1(\mathbf{b})) - \arctg(\beta_1(\mathbf{a}))|$ .

Table 1. Regression equation parameters for model task with  $\sigma = 0.1$

| method | Without outlier ( <b>a</b> ) |       |         | With outlier ( <b>b</b> ) |       |         | $\Delta\varphi^\circ$ |
|--------|------------------------------|-------|---------|---------------------------|-------|---------|-----------------------|
|        | equation                     | $R^2$ | $R_w^2$ | equation                  | $R^2$ | $R_w^2$ |                       |
| OLS    | 1.008+0.495x                 | 0.941 | –       | 1.132+0.351x              | 0.444 | –       | 7.0                   |
| WLS    | 1.015+0.494x                 | 0.940 | 0.968   | 1.033+0.484x              | 0.345 | 0.957   | 0.5                   |
| LAD    | 1.042+0.477x                 | 0.939 | 0.980   | 1.042+0.475x              | 0.356 | 0.969   | 0.1                   |
| ODR    | 1.000+0.501x                 | 0.940 | –       | 1.061+0.406x              | 0.434 | –       | 4.5                   |
| LADOD  | 1.041+0.477x                 | 0.939 | 0.980   | 1.042+0.475x              | 0.356 | 0.969   | 0.1                   |

Looking at this data, one can say that the WLS, LAD, and LADOD methods provide reliable solutions compared to the OLS and ODR methods. The parameters  $R^2$ ,  $R_w^2$  and  $\Delta\varphi^\circ$  can be treated as outlier indicators.

## ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ(II) З ВИКОРИСТАННЯМ 1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ

*Гавронська М. О., Лужна С. А., Король Н. С., Ридчук П. В., Остап'юк Ю. В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*petro.rydchuk@lnu.edu.ua*

Кобальт належить до біогенних мікроелементів. Основними симптомами нестачі кобальту в організмі є хронічна слабкість, втомлюваність, хвороби системи кровообігу та печінки, порушення роботи центральної нервової системи тощо. Проте, водночас, сполуки  $\text{Co(II)}$  як важкого металу є токсичними, і між користю та шкодою кобальту(II) важко провести чітку межу. Тому розроблення нових чутливих методик аналітичного контролю вмісту кобальту(II) залишається одним з актуальних завдань аналітичної хімії.

Використання піразолілазореагентів, як нових чутливих та селективних органічних аналітичних реагентів, є одним зі шляхів вирішення такого завдання. Особливістю цього класу азобарвників є утворення інтенсивно забарвлених комплексів з обмеженою кількістю іонів металів.

Як новий аналітичний реагент для фотометричного визначення кобальту(II) запропонований 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН). Встановлено, що при введенні іонів  $\text{Co(II)}$  в розчин МПАН спостерігається зміна забарвлення з жовто-оранжевого на червоно-фіолетове, що вказує на наявність комплексоутворення. Максимальний вихід забарвленої сполуки простежується в інтервалі рН 8,0 – 10,0. Взаємодія кобальту(II) з МПАН не характеризується високою контрастністю, оскільки спектри органічного реагента та комплексу частково перекриваються. Тому вимірювання оптичної густини розчину в максимумі поглинання комплексу ( $\lambda_{\text{max.}} = 490 \text{ нм}$ ) проводять навпроти “холостого розчину”. Розроблена фотометрична методика характеризується достатньою чутливістю визначення ( $\text{LOD} = 32,5 \text{ нг/мл}$ ) та інтервалом лінійності аналітичного сигналу в межах одного концентраційного порядку ( $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ).

Для додаткового покращення хіміко-аналітичних характеристик методики фотометричного визначення кобальту(II) з використанням МПАН досліджено можливість екстракції аналітичної форми різними типами органічних розчинників: трихлорметаном, дихлорметаном, 3-метилбутанолом-1, бутилацетатом, толуеном та гексаном. Встановлено, що за рН 9,0 жоден з досліджуваних органічних розчинників не є ефективним екстрагентом. Натомість простежувався зворотній ефект: при додаванні органічного розчинника червоно-фіолетове забарвлення водної фази зникало, а органічна фаза забарвлювалась у жовтий колір з максимумом поглинання, що відповідає МПАН.

## РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗУВАСТАТИНУ В ТАБЛЕТКАХ ЗА РЕАКЦІЄЮ З БРОМКРЕЗОЛОВИМ ПУРПУРОВИМ

*Галка Л. М., Поліщук О. Р., Кучер Т. В., Криськів Л. С.,  
Поляк О. Б., Логойда Л. С.*

Кафедра фармацевтичної хімії Тернопільського національного медичного університету імені І.Я. Горбачевського МОЗ України

*halka\_lm@tdmu.edu.ua*

Розувастатин – селективний та конкурентний інгібітор ГМГ-КоА-редуктази, ферменту, що визначає швидкість реакції та перетворює 3-гідрокси-3-метилглутарил кофермент А на мевалонат, попередник холестерину. В науковій літературі представлено ряд аналітичних методик визначення розувастатину в лікарських засобах, проте представлені існуючі аналітичні методики визначення розувастатину в лікарських засобах часто мають обмежене застосування через не завжди достатню чутливість, специфічність, трудомісткість, довготривалість, застосування коштовних приладів та токсичних реагентів. Нашою науковою групою розроблено ряд спектрофотометричних методик визначення розувастатину в таблетках за реакціями з сульфоталеїновими барвниками. Перспективним реагентом для розробки спектрофотометричної методики є бромкрезоловий пурпуровий (БКП).

Метою нашої роботи було розробити спектрофотометричну методику визначення розувастатину в таблетках за реакцією з БКП для цілей рутинного фармацевтичного аналізу.

Матеріали та методи. Аналітичне обладнання: двопроменевий УФ-видимий спектрофотометр Shimadzu model -UV 1800 (Японія), програмне забезпечення UV-Probe 2.62, ваги лабораторні електронні RAD WAG AS 200C. У роботі використовували наступні АФІ, лікарські форми та реактиви: фармакопейний стандартний зразок (ФСЗ) розувастатину кальцію (Sigma-Aldrich, ( $\geq 98\%$ , ВЕРХ)), БКП (Sigma-Aldrich, ( $\geq 98\%$ ). ВЕРХ)), «Розувастатин» таблетки 10 мг, 15 мг, 20 мг.

Апробовано різні сульфоталеїнові барвники з метою отримання неекстрактивного бінарного комплексу між розувастатином кальцію та барвником на основі іонних асоціатів. При введенні розувастатину кальцію до розчину БКП спостерігалось збільшення смуги поглинання однократно йонізованої форми барвника ( $\lambda_{\max} = 400$  нм) з одночасним зменшенням смуги поглинання двократно йонізованої форми барвника. В органічних розчинниках положення цих форм зміщене внаслідок сольватохромного ефекту. Нами розглянуто можливість застосування методу диференціальної спектрофотометрії за реакцією з БКП із використанням максимуму поглинання продукту реакції за довжини хвилі 400 нм (рис. 1).

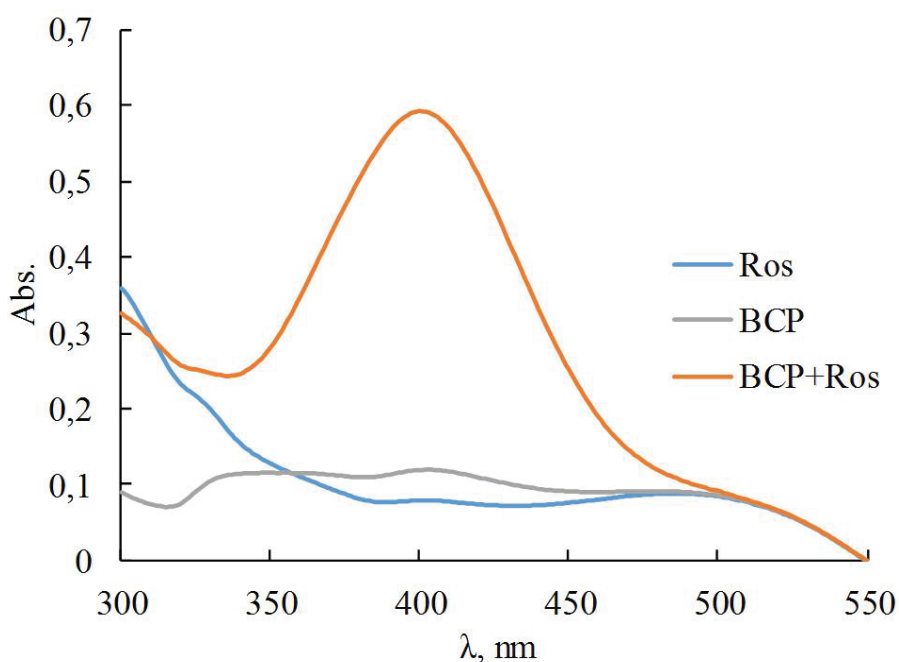


Рис. 1. Спектр поглинання продукту реакції розувастатину кальцію з БКП в ацетонітрилі

Максимальне поглинання спостерігалось в розчині ацетонітрилу з БКП, тоді як хлороформ, етилацетат, етанол, метанол та метиленхлорид були непридатними. Встановлено, що стехіометричні співвідношення реагуючих компонентів «розувастатин кальцію – БКП» становлять 1:1. Розроблена спектрофотометрична методика визначення розувастатину була валідована відповідно до вимог ДФУ. Аналітична методика була лінійною в діапазоні концентрацій 2.49-24.90 мкг/мл. Відповідно до піктограми «зеленості» аналітичної методики за методом AGREE, бал складав 0.77 і вказує на те, що запропоновану спектрофотометричну методику визначення розувастатину в таблетках за реакцією з БКП розроблено з дотриманням принципів «зеленої» хімії.

**Висновки.** Розроблено спектрофотометричну методику визначення розувастатину в таблетках на основі реакції з БКП. Обрано відповідний сульфоталеїновий барвник (БКП), оптимальний екологічно чистий розчинник (ацетонітрил), відповідну довжину хвилі (400 нм). Проведено валідацію аналітичної методики та показано можливість її використання для цілей рутинного фармацевтичного аналізу.

- [1] Барна, О. М. (2013). Ефективна та результативна серцево-судинна профілактика: місце розувастатину. Український медичний часопис, (5), 93-98.
- [2] Ângelo, M. L., Moreira, F. D. L., Morais Ruela, A. L., Santos, A. L. A., Salgado, H. R. N., & de Araújo, M. B. (2018). Analytical methods for the determination of rosuvastatin in pharmaceutical formulations and biological fluids: A critical review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 48(4), 317-329.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ПІДХОДИ ДО ВИБОРУ РЕАГЕНТУ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ МЕЛЬДОНІЮ В ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ

*Горин М. М., Тифонюк Ю.В., Логойда Л.С.*

Кафедра фармацевтичної хімії Тернопільського національного медичного університету імені І.Я. Горбачевського МОЗ України

*tverdun\_mamy@tdmu.edu.ua*

Мельдоній (3-(2,2,2-Триметилгідразиній пропіонат) належить до групи метаболічних препаратів, які часто використовують у комбінації для лікування постінфарктного стану. Молекула мельдонію складна для вивчення, оскільки має малу молекулярну масу та велику полярність. Спектрофотометрія - сучасний, точний та експресний метод визначення АФІ в лікарських засобах із застосуванням менш дорогівартісного обладнання, у порівнянні з ВЕРХ. Науковцями з ЗДМУ розроблено спектрофотометричну методику визначення мельдонію в лікарських формах із застосуванням п-хлоранілу як реагенту в середовищі ДМФА [1]. Тому актуальним залишається пошук реагентів для спектрофотометричного визначення мельдонію в лікарських засобах для цілей рутинного фармацевтичного аналізу.

Метою нашої роботи було обрати оптимальний реагент для подальшої розробки спектрофотометричної методики визначення мельдонію в лікарських засобах.

Матеріали та методи. Аналітичне обладнання: двопроменевий УФ-видимий спектрофотометр Shimadzu model -UV 1800 (Японія), програмне забезпечення UV-Probe 2.62, ваги лабораторні електронні RAD WAG AS 200C.

У роботі використовували наступні лікарські форми та реактиви: капсули «Вазопро» 250 мг, 500 мг, БФС (Sigma-Aldrich, ( $\geq 98\%$ ). ВЕРХ)), купруму (II) сульфат, хлораніл, алізарин, нінгідрин.

Основною умовою для проведення рутинного фармацевтичного аналізу в лабораторіях з контролю якості є використання простих, швидких та доступних методик аналізу лікарських засобів, що створює необхідність розробки спектрофотометричних методик. Нашою науковою групою проведено вибір реагентів для подальшої розробки спектрофотометричної методики визначення мельдонію в лікарських засобах (Табл.1). Попередня пробопідготовка включала в себе приготування вихідних розчинів мельдонію та основних реагентів у відповідних розчинниках.

Як впливає з табл. 1, купруму (II) сульфат та нінгідрин не взаємодіяли з мельдонієм. Сульфогфталейновий барвник (БФС) давав реакцію з мельдонієм з утворенням продукту реакції з максимумом поглинання за довжини хвилі 595 нм, проте, при проведенні подальших досліджень викинали проблеми з лінійністю. Цей реагент потребує подальшого детальнішого вивчення.



Табл. 1. Вибір реагентів та аналітичні параметри реакцій для спектрофотометричного визначення мельдонію

| Реагент              | Концентрація реагенту | Умови проведення реакції     | Молярний показник поглинання ( $\epsilon$ ) | Довжина хвилі, нм | Оптична густина |
|----------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-----------------|
| БФС                  | $9.6 \cdot 10^{-3}$ М | CH <sub>3</sub> OH           | 58.14                                       | 595               | 0.457           |
| Купруму (II) сульфат | 0.1 %                 | NaOH                         | -                                           | -                 | -               |
| <i>n</i> -хлораніл   | 1 %                   | ДМФА, нагрівання             | 52.04                                       | 535               | 0.409           |
| Алізарин             | 0.8 %                 | ДМФА, нагрівання             | 110.56                                      | 517               | 0.754           |
| Нінгідрин            | 0.2 %                 | H <sub>2</sub> O, нагрівання | -                                           | -                 | -               |

*n*-хлораніл в середовищі ДМФА при нагріванні давав реакцію з мельдонієм з утворенням продукту реакції за довжини хвилі максимуму поглинання 535 нм, хоча в роботі [1] описано утворення продукту реакції з максимум поглинання за довжини хвилі 556 нм. Алізарин при нагріванні в середовищі ДМФА взаємодівав з мельдонієм та утворював продукт реакції з максимумом поглинання за довжини хвилі 517 нм. Утворений продукт реакції був стабільним в часі. Молярний показник реакції є достатньо високим (110.56).

Висновки. Експериментальним шляхом для подальшої розробки спектрофотометричної методики визначення мельдонію в лікарських засобах як реагент обрано алізарин. Перспективним є подальше вивчення умов проведення реакції (концентрація реагенту, оптимальний розчинник, температура нагрівання, співвідношення реагуючих компонентів) для проведення розробки аналітичної методики.

[1] Donchenko, A., Nahorna, N., & Vasyuk, S. (2018). Development and validation of spectrophotometric method for the determination of meldonium dihydrate in dosage forms. *ScienceRise: Pharmaceutical Science*, (4 (14)), 23-27.

## АТЕСТАЦІЯ ВТОРИННОГО СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКУ ПАРАЦЕТАМОЛУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У КІЛЬКІСНОМУ ВИЗНАЧЕННІ МЕТОДОМ ВЕРХ У ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ

*Єрмоменко М. В., Леонова Н. О.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

*m.ena7129531@gmail.com*

Важливе місце у розвитку фармацевтичного аналізу поряд із використанням сучасного обладнання та реактивів займає використання вторинних стандартних зразків. Застосування тільки фармакопейних стандартних зразків для проведення рутинного контролю дуже затратне для фармацевтичних підприємств. З іншої сторони, фармакопейні центри, виробляючи фармакопейні стандартні зразки, які в подальшому використовуються лабораторіями з аналізу лікарських засобів, не мають запасів відповідних стандартних зразків для забезпечення рутинного аналізу.

Метою даної роботи був пошук простого, швидкого, відтворюваного і точного методу кількісного визначення вторинного стандарту парацетамолу.

Метою попередніх досліджень був прогноз граничної невизначеності результату фармацевтичного аналізу. Оскільки методика аналізу препарату не була метрологічно обґрунтованою для атестації робочого стандартного зразку (РСЗ), а невизначеність пробопідготовки не можна було вважати незначущою порівняно із загальною невизначеністю методики аналізу, тому з метою зменшення невизначеності атестації стандарту до початкової пробопідготовки були внесені зміни і вона була здійснена таким чином: близько 200,0 мг (точна наважка) парацетамолу (ФСЗДФУ) поміщали у мірну колбу місткістю 1000 мл, розчиняли у 500 мл води, доводили об'єм розчину тим же розчинником до позначки та перемішували. З випробуванням розчином (РСЗ) здійснювалася така ж процедура.

З даною пробопідготовкою невизначеність зважування дорівнювала 0,10 %, невизначеність пробопідготовки дорівнювала 0,158 %, тоді гранична загальна невизначеність методики аналізу дорівнювала 1,489 %.

Вимірювання проводили таким чином: хроматографували розчин порівняння, отримуючи від 5 хроматограм. Для площ піків парацетамолу з отриманих хроматограм розраховували відносне стандартне відхилення (RSD).

Аналіз проводився на двох паралелях: ФСЗ<sub>1</sub>-РСЗ<sub>1</sub> та ФСЗ<sub>2</sub>-РСЗ<sub>2</sub>. Поперемінно хроматографували розчин порівняння та випробуваний розчин (розчин ФСЗ<sub>1</sub> – розчин РСЗ<sub>1</sub> – розчин ФСЗ<sub>2</sub> – розчин РСЗ<sub>2</sub>) на рідинному хроматографі з УФ-детектором з використанням колонки Zorbax XDB C18 AgilentTech розміром 250x4,6 мм з розміром часток 5 мкм за наступних умов: рухома фаза – вода Р : ацетонітрил Р (85:15); об'єм інжекції – 20 мкл; швидкість рухомої фази – 1,0 мл/хв; температура колонки – 40 °С; детектування за довжини хвилі – 244 нм.

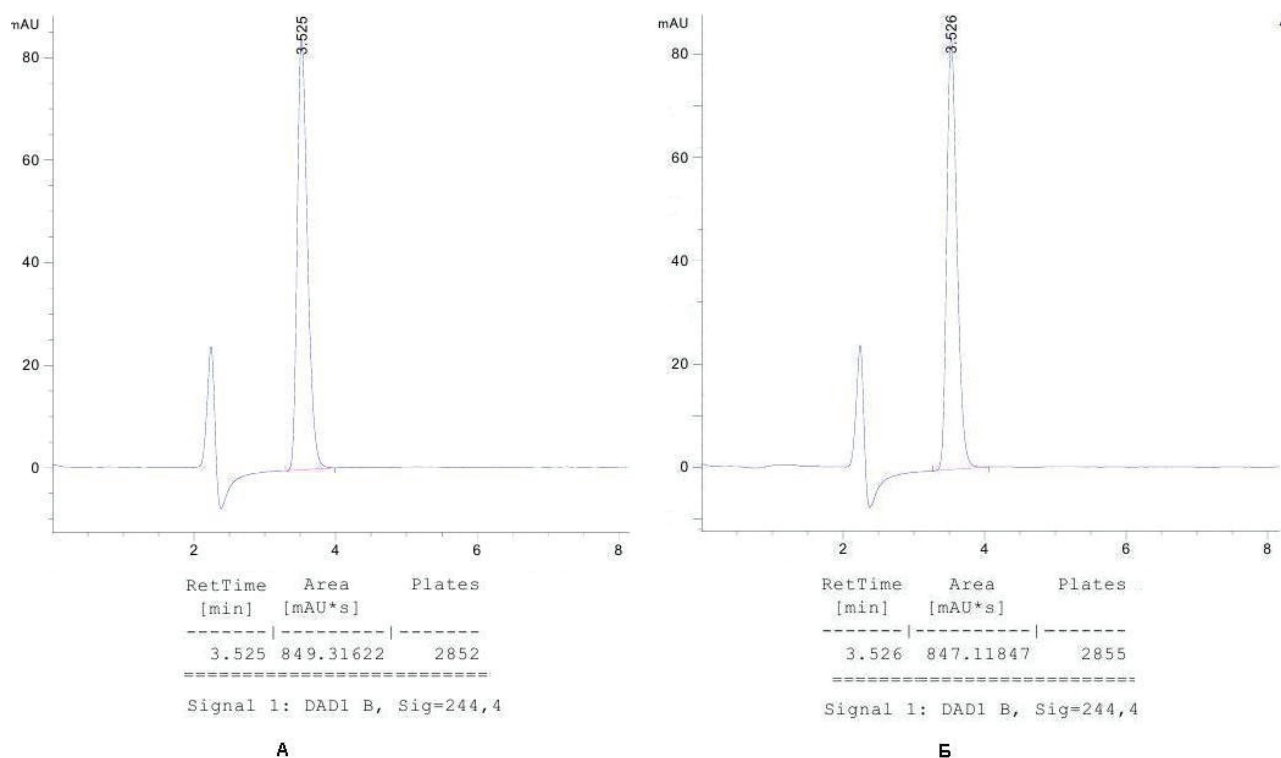


Рис. 1. Хроматограми розчину порівняння (ФСЗ (А)) та випробуваного розчину (РСЗ (Б))

За результатами хроматографування були отримані результати кількісного визначення вторинного стандартного зразку – вміст парацетамолу 99,8%, розраховані критерії прийнятності загальної невизначеності методики аналізу робочого стандартного зразку – однорідність та рівноточність вибірок була підтверджена, невизначеність пробопідготовки дорівнює 0,1581 та 0,1597, невизначеність кінцевої аналітичної операції склала 0,2583 та 0,2767, а невизначеність атестації робочого стандартного зразку склала 0,3029 та 0,3195 для двох вибірок відповідно.

Однорідність вибірок була доведена ( $Q_n = 0,49; 0,28; 0,34; 0,02$  при  $Q_n^{\text{крит}} = 0,64$ ), для статистичної обробки були обрані критерій Фішера – розходження дисперсій двох вибірок є статистично незначущим ( $F = 1,070$  при  $F_{\text{табл}} = 6,388$ ), критерій Стюдента – різниця між середніми значеннями є статистично незначущою ( $t = 0,042$  при  $t_{\text{табл}} = 2,306$ ), та критерій Бартлета – гіпотеза про однорідність дисперсій даної вибірки була перевірена ( $B = 0,0097; 0,0164$  при  $B_{\text{табл}} = 3,841$ ).

Отже, в результаті атестації були отримані надійні дані про вміст парацетамолу в РСЗ, також було доведено, що даний РСЗ задовольняє усім вимогам якості, що є надзвичайно важливим, так як парацетамол є одним із найчастіше використовуваних фармацевтичних препаратів і надзвичайно важливо забезпечити правильний вміст парацетамолу у лікарських засобах на рівні виробництва.

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАР НА АНАЛІТИЧНИЙ СИГНАЛ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ФЕРУМУ ТА ЦИНКУ В СОЛЬОВИХ СУМІШАХ

*Жовновач А. М., Юрченко О. І.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*xa12680694@student.karazin.ua*

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

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

Для проведення дослідження була обрана поверхнево активна речовина Неіоногенний Тритон Х-100, ККМ= $8,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $M = 288,371$  г/моль.

Об'єкти дослідження: сіль екстра Слов'янська солевидобувна компанія; сіль полікристал кухонна Нехачівська автономна республіка Азербайджан; Артем сіль копальня №4( забруднена) , копальня №1,3 ділянка 1 (березень 2020 року) , копальня №4

Градуовальні розчини були приготовані зі стандартних зразків складу водних розчинів іонів металів, виготовлених в Фізико- хімічному інституті ім. А.Б. Богатського (м. Одеса). Їх концентрації 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 та 1 мг/л. Найбільше підвищення чутливості спостерігалось при використанні Тритон Х-100 ( $w = 3\%$ ) для цинку 11% ,для феруму 11 %

Пробопідготовку проводили наступним чином: до наважок приливали 10 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ , після перемішування стакани ставили на газову плитку та випарювали до вологого осаду та охолоджували до кімнатної температури. Приливали по 10 мл 1,5% розчину  $\text{HNO}_3$ .

Проводили УЗ обробку (20хв) Отримані розчини переносили в мірні колби місткістю 25 мл, додавали по 2 мл по розчину Тритону Х- 100

( $w = 3\%$ ). До мітки доводили 1,5%  $\text{HNO}_3$  та ретельно перемішували. Аналітичний сигнал вимірювали на атомно – абсорбційному спектрометрі С-115-М1.

В ході роботи показано перспективи використання ПАР для підвищення сигналу при атомно – абсорбційному визначенні аналітів в багатокомпонентних

системах. Найбільше підвищення чутливості спостерігалось при використанні Тритон Х-100 ( $w=3\%$ ) для феруму та цинку  $11\%$

Перевіряли правильність результатів аналізу атомно-абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено». Використання методу добавок застосовується під час аналізу проб із багатокомпонентних систем та для перевірки правильності результатів. Хімічні та фізичні властивості градуовальних розчинів можуть відрізнятися від властивостей проб, через це є ймовірність виникнення систематичної похибки.

Таблиця 2.1 (а)- результати аналізу атомно- абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено» для феруму ( $n=6$ ;  $p=0.95$ )

| Вміст в пробі, мг/л | Внесено, мг/л | Знайдено, мг/л    | Sr   |
|---------------------|---------------|-------------------|------|
| $0,86 \pm 0,03$     | 0,7           | $0,80 \pm 0,0005$ | 0,04 |

Таблиця 2.1 (б)- результати аналізу атомно- абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено» для цинку ( $n=6$ ;  $p=0.95$ )

| Вміст в пробі, мг/л | Внесено, мг/л | Знайдено, мг/л    | Sr   |
|---------------------|---------------|-------------------|------|
| $0,24 \pm 0,03$     | 0,5           | $0,54 \pm 0,0003$ | 0,06 |

Відповідно до ГОСТ гранично допустиму концентрацію Феруму в пробі  $c(\text{Fe})=10$  мг/кг. Експериментальне значення  $c(\text{Fe}) = 8,0 \pm 0,05$

Відповідно до ГОСТ гранично допустиму концентрацію Цинку в пробі  $c(\text{Zn})=10$  мг/кг. Експериментальне значення  $c(\text{Zn}) = 5,4 \pm 0,03$

Вміст Цинку та Феруму в солях не перевищує гранично допустиму концентрацію.



## СМАРТ-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕТИЛПІРИДИНІЙ ХЛОРИДУ З БРОМТИМОЛОВИМ СИНІМ В ПРИСУТНОСТІ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-100

*Коржан Л. П., Титович В. В., Лелюшок С. О., Куліченко С. А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*ludakorzhan99@gmail.com*

Методи молекулярної спектроскопії продовжують розвиватись вдосконалюючи параметри вимірювань, розширюючи діапазон аналітів та сфер застосування даних методів. Сьогодні набуває популярності і конкурентоспроможності цифрова кольориметрія. Особливо за допомогою цифрової фотокамери, веб-камери, сканера, планшета або смартфона. Смартфони завдяки сучасному розвитку технології виготовлення апаратурного обладнання та програмного забезпечення еквівалентні мікрокомп'ютерам. Кольориметрія характеризується дешевизною, простотою і завдяки мініатюризації та портативності обладнання дозволяє здійснювати швидкий аналіз на місці відбору проб.

Зазвичай, кольориметрію використовують для аналізу твердих поверхонь сорбентів на папері у методиках тест-визначень. Однак, широкі можливості кольориметрії відкриваються при її застосуванні до водних розчинів у поєднанні зі смартфоном. Речовини катіонної природи, зокрема катіонні поверхнево-активні речовини (КПАР), є широко розповсюдженими об'єктами аналізу, оскільки досить часто використовуються при створенні рецептур в косметичній хімії, фармпромисловості та хімії миючих засобів. Тому метою роботи було дослідити метрологічні параметри точності і відтворюваності аналітичного кольориметричного сигналу органічних аналітичних реагентів сульфоталейнового ряду у водних розчинах та у системах на основі неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР), з подальшою розробкою смарт-кольориметричної методики визначення катіонних поверхнево-активних речовин.

У роботі, в якості аналітичного реагенту, використовували бромфеноловий червоний (БФЧ) та бромтимоловий синій (БТС) – органічні сульфоталейнові барвники аніонної природи. Для кількісної оцінки інтенсивності кольору досліджуваних розчинів використовували RGB-характеристику. Обробку зображень відсканованих сканером Canon «CanoScan LIDE 60» проводили за допомогою програми «Adobe Photoshop 2021». Смарт-визначення проводили у білому фотобоксі із діодним освітленням (SMD 2835 3000-5000K) камерою смартфона Samsung Galaxy A30s, використовуючи програму «Color Picker».

На прикладі бромтимолового синього в роботі дослідили стабільність RGB-характеристик розчину за допомогою сканера. Показано стабільність аналітичного сигналу розчину реагенту протягом 90 хв (зміна сигналу R-, G-, B-

компонент становить  $<1\%$ ). Методом смарт-кольорометрії у фотобоксі оцінили вплив висоти розчинів бромфенолового червоного та бромтимолового синього. Встановлено, що із збільшенням висоти шару розчину реагенту в діапазоні 0,5 – 5 см сигнали R-, G-, B- компонент систем поступово зменшуються, що узгоджується із законом Бугера-Ламберта-Бера та дає можливість збільшувати контрастність аналітичних систем шляхом збільшення товщини поглинаючого шару досліджуваного розчину. Дослідження впливу інтенсивності освітлення на кольорометричні характеристики розчинів БТС та БФЧ показало, що збільшення інтенсивності освітлення призводить до зростання RGB-сигналу систем і після досягнення 500 Lux обговорювана залежність виходить на плато. Тобто, мінімальною для досягнення стабільних та відтворюваних результатів є інтенсивність освітлення розчинів на рівні 500 Lux. При дослідженні впливу кислотності та концентрації барвника у розчині на RGB-сигнал, показано можливість смарт-кольорометричного визначення константи дисоціації органічного реагенту та вибору оптимального кольорометричного каналу для побудови градувальних залежностей. Показано можливість використання суми значень кольорометричних R-, G-, B- каналів при побудові градувальних графіків. Досліджено взаємодії БФЧ та БТС з катіонною ПАР цетилпіридиній хлоридом (ЦПХ), більш гідрофобний бромтимоловий синій є придатним для визначення КПАР. Експериментально було визначено, що найбільш різка зміна кольору розчинів БТС в присутності ЦПХ спостерігається при значенні рН 7.0 та 8.1, що потрапляє в межі діапазону  $pK_a \pm 1$ . Введення неіонної ПАР Triton X-100 ( $C_{TX-100} = 4.0 \cdot 10^{-5}$  М) дає можливість розширити діапазон лінійності градувальної залежності визначення цетилпіридиній хлориду за рахунок підвищення стійкості асоціату БТС-КПАР. Співвідношення компонентів трикомпонентного комплексу БТС:КПАР:НПАР становить 1:2:2 відповідно.

З урахуванням отриманих у роботі умов розроблено методику смарт-кольорометричного визначення цетилпіридинію хлориду з бромтимоловим синім у присутності неіонної ПАР Triton X-100. Методика була перевірена на модельних розчинах та апробована при визначенні ЦПХ у лікарському засобі «Септолете Тотал».

## АКТУАЛЬНІСТЬ ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ЯКОСТІ ТАБЛЕТОК КАЛЬЦІЙ ГЛЮКОНАТУ

*Крашеніна В. С., Петруша Ю. Ю.*

Запорізький національний університет

*krasheninav5@gmail.com*

До двох мільярдів людей у всьому світі не мають належного доступу до необхідних ліків, вакцин, медичних виробів та інших товарів аптечного асортименту, що створює вакуум, який занадто часто заповнюють неякісні та фальсифіковані продукти. В кінці XX століття фальсифікація медикаментів перетворилася на глобальну проблему. Вперше на проблему фальсифікації лікарських засобів медичне співтовариство в особі Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) звернуло увагу в 1987 році, коли фальсифіковані препарати стали з'являтися в загрозливих масштабах, спочатку в розвинених країнах, а потім у Європі. ВООЗ визначила це питання однією з нагальних проблем медицини та фармації на наступне десятиліття, враховуючи, що більш ніж кожен десятий лікарський засіб у країнах із низьким та середнім рівнем доходу вважається неякісним або фальсифікованим. Жодна країна не залишається осторонь цих питань, тому ВООЗ отримує повідомлення про неякісні або фальсифіковані препарати, вакцини та діагностичні засоби з усіх регіонів світу. Як генеричні, так і інноваційні ліки можна фальсифікувати: від дуже дорогих протипухлинних препаратів і до недорогих знеболювальних.

Ця проблема не оминула і Україну. Впродовж останніх 10 років Державною службою з лікарських засобів та контролю за наркотиками видано 440 розпоряджень про заборону обігу фальсифікованих лікарських засобів, у тому числі 25 розпоряджень видано у 2019-2020 рр. (станом на жовтень 2020 року) [1].

Застосування неякісних препаратів може стати причиною серйозних негативних наслідків для здоров'я людини, оскільки фальсифікована продукція не проходить передбачений для легальної продукції контроль при її виробництві та реалізації.

Кальцій є найпоширенішим елементом в організмі людини. Він складає основу кісток та відіграє важливу роль у багатьох біохімічних процесах (скороченні м'язів, регуляції активності ферментів, нервовій провідності тощо). Дефіцит кальцію призводить до порушень метаболізму, що супроводжуються алергією, розвитком остеопорозу та іншими негативними проявами.

Кальцій – головний негормональний засіб, що застосовується для корекції таких білково-мінеральних порушень. Препарати кальцію, що застосовуються для лікування та профілактики, поділяють на три основні групи:

– препарати кальцію першого покоління – прості солі кальцію (кальцій хлорид, кальцій монофосфат, кальцій дифосфат, кальцій трифосфат, кальцій

карбонат, кальцій гліцерофосфат, кальцій глюконат, кальцій цитрат, кальцій лактат);

– препарати кальцію другого покоління – комплекси кальцію та вітаміну D<sub>3</sub>;

– препарати кальцію третього покоління – комплекси кальцію, вітаміну D та мікроелементів.

Вміст елементарного кальцію в різних солях варіює. Це необхідно враховувати, щоб знати, скільки кальцію насправді отримує пацієнт, приймаючи той або інший препарат [2].

Одним з найпоширеніших та найдоступніших препаратів кальцію є кальцій глюконат, який крім усунення гіпокальціємії, зменшує проникність судин, чинить протиалергічну, протизапальну, гемостатичну дію, а також зменшує ексудацію. Застосовується при гіпопаратиреозі, порушенні обміну вітаміну D, гіперфосфатемії у хворих із хронічною нирковою недостатністю; при підвищеній потребі у кальції (період інтенсивного росту дітей та підлітків; вагітність, період годування груддю). Також використовується у комплексній терапії кровотеч різної етіології, алергічних захворюваннях, бронхіальній астмі, легеневому туберкульозі, токсичних ураженнях печінки тощо. Кальцій глюконат є антидотом при отруєннях солями магнію, щавлевої кислоти, розчинними солями фтористої кислоти (при взаємодії з кальцію глюконатом утворюються нерозчинні та нетоксичні кальцій оксалат та кальцій фторид).

Враховуючи доступність, невисоку ціну, достатню ефективність при різних захворюваннях та, виходячи з цього, широку популярність цього препарату у населення, аналіз фізико-хімічних параметрів якості таблетованих препаратів кальцій глюконату вітчизняного виробництва, є актуальним.

Для контролю якості таблеток кальцій глюконату застосовуються такі фізико-хімічні показники: середня маса, відхилення від середньої маси, розпадання та кількісне визначення діючої речовини методом комплексометричного титрування. Ретельний контроль фізико-хімічних показників якості лікарських засобів дозволить отримати бажаний терапевтичний ефект та сприятиме збереженню й підтриманню здоров'я населення нашої планети.

[1] Лебедь С. О., Немченко А. С., Пасічник М. Ф. Оцінка ефективності боротьби з фальсифікацією лікарських засобів в Україні: погляд фахівців аптечних закладів. *Фармацевтичний часопис*. 2020. № 4. С. 54-62.

[2] Бойцанюк С. І. Застосування остеотропних препаратів у профілактиці та лікуванні захворювань пародонта. *Pharmaceutical review*. 2013. № 3. С. 85-89.

# КОМПЛЕКСИ НІКЕЛЮ(II) З 1-(1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛОМ – НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ В ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

*Кулинич А. І., Уколова М. В., Іванова А. О., Ридчук П. В., Остап'юк Ю. В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*petro.rydchuk@lnu.edu.ua*

В якості нового органічного реагента для розроблення методики екстракційно-фотометричного визначення нікелю(II) апробовано 1-(1-метил-1Н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАА). Встановлено, що у водно-етанольних розчинах максимальний вихід забарвленого комплексу Ni(II) з МПАА простежується в інтервалі рН 7-10, а співвідношення Ni(II):МПАА у комплексі складає 1:2. При дослідженні ефективності екстракції комплексу нікелю(II) з МПАА як потенційні екстрагенти апробовані трихлорметан, дихлорметан, дихлоретан, гексан, толуен, бутилацетат та 3-метилбутанол-1. Для розроблення методики екстракційно-фотометричного визначення Ni(II) з використанням МПАА запропоновано проводити екстракцію толуеном, що зумовлено високою контрастністю аналітичної реакції в цьому екстрагенті: різниця максимумів поглинання реагента та комплексу дорівнює 130 нм (рис. 1). Використання толуену для екстракції дає змогу здійснити п'ятикратне концентрування комплексу однією порцією толуену, об'ємом 10,0 мл (рис. 2).

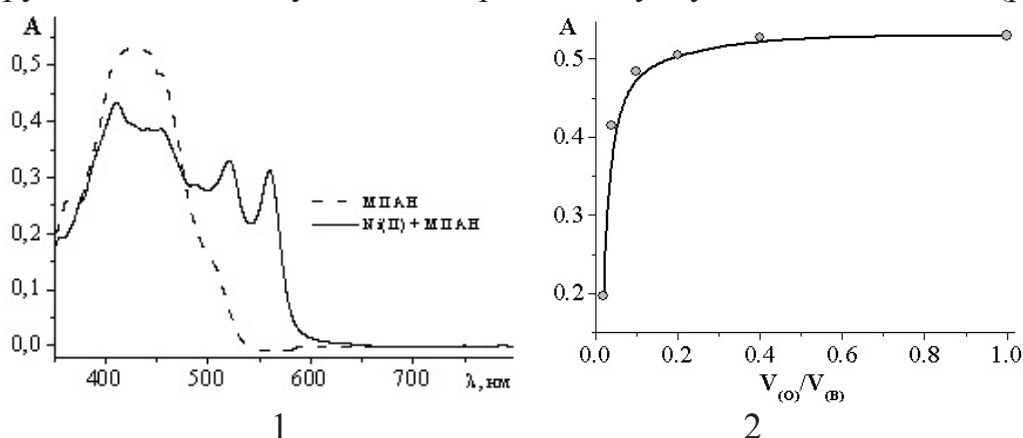


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів МПАА за наявності та відсутності Ni(II) в середовищі толуену ( $V_{(O)} = V_{(B)} = 10,0$  мл)\*

Рис. 2. Залежність оптичної густини екстрактів у системі МПАА – Ni(II) від співвідношення водної та органічної фаз ( $V_{(O)} = 10,0$  мл)\*

\*  $C_{Ni(II)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{МПАА} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $l = 1,0$  см,  $\mu = 0,2$  М,  $\lambda_{max} = 560$  нм, рН=9,2

Розроблена методика екстракційно-фотометричного визначення Ni(II) характеризується високою чутливістю ( $LOD = 3,6 \cdot 10^{-8}$  М) та інтервалом лінійності аналітичного сигналу, що перевищує один концентраційний порядок ( $1,0 \cdot 10^{-7}$  М –  $2,0 \cdot 10^{-6}$  М), а також є експресною та простою у виконанні.



## ВИЗНАЧЕННЯ БІЛКУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАР-МОДИФІКОВАНОЇ СИСТЕМИ Mo(VI) – БРОМПІРОГАЛОЛОВИЙ ЧЕРВОНИЙ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*Петренко В. С., Кловак В. О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*zverkovlad@gmail.com*

Одним із напрямків використання поверхнево-активних речовин (ПАР) в аналізі є модифікація металореагентних систем. Серед комплексів, які широко використовуються для визначення органічних сполук іонної природи, зокрема білків, виділяють систему Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний (БПЧ). Можливості аналітичного використання комплексу Mo(VI)-БПЧ значно зростають у присутності ПАР. При цьому спостерігається підвищення контрастності реакції та, відповідно, покращення візуального сприйняття забарвлення комплексу. В уніфікованих методах аналізу гідрофобних органічних катіонів домінуючими є методи молекулярної спектроскопії, зокрема методи спектрофотометрії та цифрової кольориметрії, яка в останні роки зарекомендувала себе як раціональний та конкурентоспроможний метод аналізу.

Метою роботи була розробка оптимальних умов детектування гідрофобних органічних катіонів, зокрема білків, з використанням ПАР-модифікованої системи Mo(VI)-БПЧ кольориметричним та спектрофотометричним методами.

У роботі дослідили кольориметричні та спектрофотометричні характеристики взаємодії молібдену з БПЧ у присутності поверхнево-активних речовин. Встановили оптимальні умови реєстрації цифрового кольориметричного сигналу на основі доступної побутової та офісної техніки. Вивчили вплив катіонного цетилпіридиній хлориду, неіонної ПАР (НПАР) Triton X 100, а також їх сумішей на оптичні характеристики розчинів Mo(VI)–БПЧ. Показано, що НПАР-модифікація системи Mo(VI)–БПЧ призводить до покращення метрологічних характеристик визначення гідрофобних органічних катіонів та білків, методами молекулярної спектроскопії. Даний ефект було покладено в основу розробки методик кольориметричного та спектрофотометричного визначення катіонних поверхнево-активних речовин різної гідрофобності та білків з використанням НПАР-гідрофобізованої системи Mo(VI)–БПЧ.

Таким чином, встановлено оптимальні умови реєстрації цифрового кольориметричного сигналу з використанням офісних планшетних сканерів і фотокамери смартфона та досліджено вплив ПАР-модифікації комплексу Mo(VI) – бромпірогалоловий червоний на аналітичний сигнал гідрофобних органічних сполук катіонної природи. На основі отриманих результатів розроблено методики спектрофотометричного та кольориметричного визначення органічних катіонів у лікарських засобах та білку в біологічних рідинах.

## ВАЛІДАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИНЕННЯ ДІАЦЕРЕЇНУ З ТВЕРДИХ ЖЕЛАТИНОВИХ КАПСУЛ В АЦЕТАТНОМУ БУФЕРНОМУ РОЗЧИНІ

*Салій О. О., Бессарабов В. І., Первун Ю. В.*

Київський національний університет технологій та дизайну

*saliy.oo@knutd.edu.ua*

Діацереїн при оральному прийомі проявляє помірну протизапальну та знеболюючу активність, уповільнює розпад хрящової тканини і застосовується як симптоматичний засіб пролонгованої дії для лікування остеоартрозу. За фізико-хімічними характеристиками діацереїн практично нерозчинний у воді, не змочується водою і проявляє щодо води поверхнево-гідрофобні властивості [1]. Аналітичний тест на розчинення *in vitro* не описаний у провідних фармакопях, тому розробка методики «Розчинення» для діацереїну має важливе значення для прогнозування ефективності *in vivo*. Всмоктування діацереїну з лікарської форми після перорального введення залежить від вивільнення лікарського засобу з фармацевтичного складу, розчинення та/або його солюбілізації за фізіологічних умов і проникності через шлунково-кишковий тракт. Для збільшення розчинності у воді застосовують механізми, що пов'язані з комплексоутворенням та гідротропією, і включають слабку взаємодію між гідротропними речовинами як бензоат натрію, ацетат натрію, цитрат натрію, саліцилат натрію, аскорбат натрію, альгінат натрію [2].

Нами розроблено та валідовано методику спектрофотометричного визначення діацереїну в однокомпонентному препараті у формі твердих желатинових капсул в тесті «Розчинення» при вивільненні діючої речовини у ацетатний буферний розчин. Визначення базується у використанні ацетатного буферного розчину як середовища розчинення так і застосуванню компонентів буферу (натрію цитрату) у якості гідротропної речовини.

Для тесту «Розчинення» використані наступні умови: об'єм середовища розчинення - 900 мл; температура розчинення -  $37,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ; тип приладу - прилад із лопаттю; швидкість обертання лопаті - 75 об/хв.; об'єм відібраних проб - 10 мл. Тверду желатинову капсулу з вмістом 50 мг діацереїну поміщали в металеву спіраль для утримування на дні стакану приладу, таким чином діюча речовина рівномірно розподіляється у об'ємі судини, що сприяє кращому розчиненню речовини. Методика, що підлягала валідації, мала наступні параметри: Випробуваний розчин. Через 15, 30, 45 і 60 хв відбирали 10 мл із центру судини для розчинення, фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка».

Розчин порівняння. 22 мг стандартного зразку Діацереїну (Y0001595, Sigma-Aldrich) та 0,3 г *натрію ацетату Р* розчиняли у 40 мл етанолу (40 відсотків об/об) і доводили до об'єму ацетатним буферним розчином з рН 4,5. Натрію ацетат додавали для поліпшення розчинності діацереїну в етанолі.

Вимірювали оптичну щільність досліджуваних розчинів при довжині хвилі 343 нм у кюветі з товщиною шару 10 мм. Валідацію методики проведено за критеріями для кількісного визначення: лінійність, специфічність, правильність, прецизійність (таблиця 1).

Табл. 1. Результати досліджень валідаційних характеристик при визначенні розчинення діациреїну в ацетатному буферному розчині

| Параметр                      | Результат | Критерії                                 | Висновок                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Невизначеність методики       |           |                                          |                                                                                                                                                                                              |
| $\Delta_{As}$                 | 1,4       | 3,0                                      | Витримуються                                                                                                                                                                                 |
| Специфічність                 |           |                                          |                                                                                                                                                                                              |
| $A_{blank}$                   | 0,0037    | -                                        | Витримуються.<br>Спектри випробуваних розчинів відповідають спектру стандарту та мають максимум поглинання при довжині хвилі 343 нм                                                          |
| $A_{st}$                      | 0,4784    | -                                        |                                                                                                                                                                                              |
| $A_{blank} / A_{st}$          | 0,77      | $\leq 0,96$                              |                                                                                                                                                                                              |
| Лінійність                    |           |                                          |                                                                                                                                                                                              |
| b                             | 0.981     | -                                        | Витримуються.<br>Графіки залежності оптичної густини від концентрації мають лінійний характер при використанні 10-ти концентрацій в діапазоні застосування 5 – 110 % від номінального вмісту |
| S <sub>b</sub>                | 0.0043    | -                                        |                                                                                                                                                                                              |
| a                             | 0.4976    | 1) $\leq  0.8085 $<br>2) $\leq  1.3270 $ |                                                                                                                                                                                              |
| S <sub>a</sub>                | 0.3436    |                                          |                                                                                                                                                                                              |
| RSD <sub>0</sub> /b           | 0.3651    | $\leq  1.2748 $                          |                                                                                                                                                                                              |
| r                             | 0,9999    | $\geq  0,9992 $                          |                                                                                                                                                                                              |
| Правильність та прецизійність |           |                                          |                                                                                                                                                                                              |
| $\Delta x$                    | 1.4164    | $\leq 3$                                 | Витримуються                                                                                                                                                                                 |
| $\delta$                      | 0.6577    | 1) $\leq 0.6334$<br>2) $\leq 0.9480$     | Витримуються за другим критерієм                                                                                                                                                             |

При валідації методики кількісного визначення діациреїну при вивченні кінетики розчинення лікарського засобу капсули 50 мг в ацетатному буферному розчині з рН 4,5, доведено, що лінійність, специфічність, правильність та прецизійність прийнятні в зазначеному діапазоні, методика не обтяжена систематичною похибкою.

- [1] Saliy, O. O., Los, O. V., Baula, O. P., & Turchyna, V. U. (2021). Development of composition and evaluation of equivalence of diacerein hard gelatin capsules. *Farmatsevtichnyi Zhurnal*, (6), 62-72. <https://doi.org/10.32352/0367-3057.6.21.06>.
- [2] BORGMANN S., PARCIANELLO L., AREND M., BAJERSKI L., CARDOSO S. Development and Validation of a Dissolution Method with Spectrophotometric Analysis for Diacerein Capsules. *Scientia Pharmaceutica*. 2008; 76(3):541-554. <https://doi.org/10.3797/scipharm.0804-17>.

## АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ СВИНЦЮ ТА МІДІ В СОЛЬОВИХ СУМІШАХ

*Статівко К. В., Юрченко О. І.*

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

*xa12680698@student.karazin.ua*

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

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу природи та концентрації ПАР на аналітичний сигнал при атомно–абсорбційному визначенні концентрацій Свинцю та Міді в сольових сумішах.

Для проведення досліджень були обрана наступна поверхнево активна речовина: неіоногенний Тритон Х-100(w=5%): ККМ = 8,3 моль л<sup>-1</sup>; М = 288,371 г/моль.

Об'єкти дослідження: сіль екстра Слов'янська солевидобувна компанія, сіль полікристал кухонна Нехачівська автономна область Азербайджан, Артем сіль копальня №4(забруднена), копальня №1,3 ділянка 1 (березень 2020 року), копальня №4.

Градувальні розчини були приготовані зі стандартних зразків складу водних розчинів іонів металів, виготовлених в Фізико – хімічному інституті А. В. Богатського (м. Одеса). Їх концентрація становила: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 та 1 мг/л. Найбільше підвищення чутливості спостерігалось при використанні Тритон Х-100 (w=5%) для Свинцю на 88%, Міді 85%.

Пробопідготовку проводили наступним чином: до наважок приливали 10 мл конц. HNO<sub>3</sub>, після перемішування стакани ставили на газову плиту та випарювали до вологого осаду, охолоджували до кімнатної температури. Приливали по 10 мл 1,5%-го розчину HNO<sub>3</sub>. Проводили УЗ обробку (20 хв). Отримані розчини переносили в мірні колби місткістю 25 мл, додавали по 2 мл по розчину Тритону Х-100 (w=5%). До мітки доводили 1,5% HNO<sub>3</sub> та ретельно перемішували. Аналітичний сигнал вимірювали на атомно – абсорбційному спектрометрі С-115-М1.

Перевіряли правильність результатів аналізу атомно-абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено». Використання методу добавок застосовується під час аналізу проб зі складним складом перевірки правильності результатів. Хімічні та фізичні властивості градувальних

розчинів можуть відрізнятися від властивостей проб, що викликало систематичну похибку.

Табл 2.8 (а) Встановлення правильності результатів аналізу атомно-абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено» для Міді.

| Вміст Міді в пробі ,мг/л | Введено Міді ,мг/л | Знайдено Міді ,г/л | Sr   |
|--------------------------|--------------------|--------------------|------|
| 0,13± 0,02               | 0,23               | 0,275± 0,003       | 0,02 |

Табл 2.8 (б) Встановлення правильності результатів аналізу атомно-абсорбційної спектроскопії методом «введено-знайдено» для Свинцю.

| Вміст Свинцю в пробі ,г/л | Введено Свинцю ,г/л | Знайдено Свинцю,г/л | Sr   |
|---------------------------|---------------------|---------------------|------|
| 0,04± 0,02                | 0,08                | 0,161± 0,004        | 0,03 |

В ході роботи показано перспективи використання ПАР для підвищення аналітичного сигналу при атомно – абсорбційному визначенні аналітів в багатокомплексних системах. Найбільше підвищення чутливості спостерігалось при використ Тритон Х-100 (w=5%) для свинцю на 88%, міді 85%.

Порівняли концентрацію вмісту свинцю в багатокомпонентних системах з ГДК

Відповідно до ГОСТ 26931 гранично допустиму концентрацію Міді в пробі  $c(\text{Cu})=3.00$  мг/кг. Експериментальне значення  $c(\text{Cu})$  мг/кг = 2,75 0,01

Відповідно до ГОСТ 26932 гранично допустиму концентрацію Свинцю в пробі  $c(\text{Pb})=2.00$  мг/кг. Експериментальне значення  $c(\text{Pb})$  мг/кг = 1,61 0,04

Вміст Міді та Свинцю в солях не перевищує гранично допустиму концентрацію.



## ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ТАБЛЕТОК РАМІПРИЛУ ЗА ПОКАЗНИКОМ «РОЗЧИНЕННЯ»

*Туплинська К. В., Логойда Л. С.*

Кафедра фармацевтичної хімії Тернопільського національного медичного  
університету імені І.Я. Горбачевського МОЗ України

*typlynska\_kv@tdmu.edu.ua*

Методики контролю якості потребують постійного перегляду та проведення їх оптимізації з залученням сучасних технічних засобів. У 2022 р. оновлено керівництва ІСН Q2 та Q14 з розробки та валідації аналітичних методик. Необхідним є оновлення документації, оцінка валідацій, які були проведені раніше та, за необхідності, проведення ревалідації. Метою нашої роботи було валідувати методику контролю якості таблеток раміприлу за показником «Розчинення».

Матеріали та методи. Аналітичне обладнання: рідинний хроматограф з діодно-матричним детектором Agilent 1260, ваги аналітичні Mettler Toledo XPE-205. Хроматографічні умови: Рухома фаза А. - Розчин 0.2 г/л натрію гексансульфонату Р, рН якого доведено фосфорною кислотою Р до значення 2.7; Рухома фаза Б - Ацетонітрил Р. Розчинник. Рухома фаза А : Рухома фаза В (1 : 1 об/об). Хроматографічна колонка розміром 4.6x150 мм, заповнена силікагелем октадецилсилільним для хроматографії Р з розміром часток 3 мкм (наприклад Inertsil ODS-3). Випробування проводять відповідно до вимог ДФУ, 2.9.3, використовуючи прилад з лопаттю, методом рідинної хроматографії (ДФУ, 2.2.29). Середовище розчинення – 0.1 М розчин кислоти хлористоводневої, об'єм середовища розчинення – 500 мл, швидкість обертання лопаті – 50 об/хв, час розчинення – 30 хв.

Для підтвердження працездатності методики досліджували наступні параметри: специфічність методики, лінійність методики у діапазоні застосування, правильність методики, прецизійність методики. Розрахунок параметрів валідаційних характеристик проводили відповідно до рекомендацій ДФУ. Отримані результати представлено в табл. 1.

Висновки. Модифікована методика відповідає встановленим вимогам і може використовуватись для контролю якості препаратів «Раміприл, таблетки 2,5 мг» за показником якості «Розчинення».

Табл. 1. Результати, отримані при валідації методики

| Дослідження                                        | Параметр                                                                                                     | Критерій прийнятності              | Оцінка параметру                                 | відповідність                                                                            |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Специфічність<br>(Раміприл,<br>таблетки<br>2,5 мг) | Чистота піку раміприлу,<br>розрахована для піків<br>випробуваного розчину                                    | $PF_{T5} \geq 990$                 | 999,989                                          | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Різниця часів виходу раміприлу на<br>хроматограмі розчину порівняння<br>та випробуваного розчину             | $\Delta_{RT} \leq 2,0\%$           | 0,07 %                                           | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
| Лінійність<br>(Раміприл,<br>таблетки<br>2,5 мг)    | Діапазон застосування                                                                                        | 60%-120%<br>(0,003-0,006<br>мг/мл) | 50,8%-<br>508,0%<br>(0,0025-<br>0,0254<br>мг/мл) | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Вільний член рівняння регресії                                                                               | $ a  \leq 5$                       | 0,09                                             | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Коефіцієнт кореляції                                                                                         | $r \geq 0,995$                     | 1,0000                                           | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Фактор відгуку індивідуального<br>концентраційного рівня, у % до<br>фактору відгуку цільової<br>концентрації | $95,0\% \leq Z \leq 105,0\%$       | 98,5%-<br>101,0%                                 | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Відносне стандартне відхилення<br>факторів відгуку                                                           | $RSD \leq 5,0 \%$                  | $\leq 0,91 \%$                                   | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
| Правильність<br>(Раміприл,<br>таблетки<br>2,5 мг)  | Відхилення середнього значення<br>«знайдено/введено»                                                         | $\delta \leq 0,96 \%$              | 0,65 %                                           | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Вміст в пробах з добавкою                                                                                    | $90,0 \% \leq Z \leq 110,0 \%$     | 96,4%-<br>100,7%                                 | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Стандартне відхилення знайденого<br>вмісту для кожного<br>концентраційного рівня                             | $RSD \leq 5,0 \%$                  | $\leq 2,5 \%$                                    | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
| Прецизійність<br>(Раміприл,<br>таблетки<br>2,5 мг) | Довірчий інтервал значень<br>«знайдено/введено»                                                              | $\Delta \leq 3,00 \%$              | 1,76 %                                           | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |
|                                                    | Стандартне відхилення знайденого<br>вмісту між пробами                                                       | $RSD_r \leq 4,0 \%$                | $\leq 1,2 \%$                                    | <input checked="" type="checkbox"/> відповідає<br><input type="checkbox"/> не відповідає |

[1] Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». 1-е вид. Харків: РІПЕГ; 2001. 556 с.

[2] Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2-е вид. Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2018. 336 с.

## НОВІ ГЛИБОКОЕВТЕКТИЧНІ РОЗЧИННИКИ ЯК ЕКСТРАГЕНТИ ЕЛЕМЕНТНИХ ДОМІШОК СВИНЦЮ

*Чернякова М. Ю.<sup>1</sup>, Бєліков К. М.<sup>1</sup>, Буніна З. Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів» Національної академії наук України

*chernyakova@isc.kh.ua*

Визначення елементних домішок у фармацевтичних препаратах та субстанціях є важливою задачею контролю якості, що ускладнюється наявністю матричних ефектів в багатокомпонентних зразках. Домішки Pb(II) відносяться до 1 класу за ICH Q3D та вважаються токсичними для людини. Оскільки регламентований вміст цього аналіту є дуже низьким, то для його аналізу спектральними методами потрібне попереднє концентрування.

Новим класом «зелених» розчинників, що привертають все більший інтерес для використання в екстракції, є глибокоевтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES). Вони представляють собою суміші компонентів, що зазвичай самоасоційовані за рахунок водневих зв'язків і мають пониженою точку евтектики. Гідрофобні DES мають більшу стабільність у водному середовищі і до їх складу часто входить ментол.

Було отримано нові бінарні суміші на основі *L*-ментолу з ваніліном, саліцилальдоксимом, *p*-диметиламінобензальдегідом, 8-оксихіноліном та ібупрофеном. Ці системи були охарактеризовані за фазовими діаграмами.

Екстракційні властивості нових систем по відношенню до Pb(II) було досліджено за допомогою двох підходів: мікроекстракція Pb з модельних розчинів безпосередньо в DES та мікроекстракція гідрофобних комплексів Pb з 8-оксихіноліном. Були отримані залежності вилучення Pb(II) від pH середовища та обрано оптимальні умови для проведення мікроекстракції. Глибокоевтектична система ментол – ібупрофен (2:1) дозволяє ефективно вилучати іони Pb(II) в широкому діапазоні pH (від 4 до 10). Максимальна ступінь вилучення досягається при екстракції комплексів свинцю з 8-оксихіноліном за pH 7 та сягає 97 %. Екстракційні системи ментол – ванілін (6.1:1 та 2:1), ментол - *p*-диметиламінобензальдегід (4:1) та ментол – саліцилальдоксим (2:1) виявили здатність практично повністю вилучати Pb у слабо кислому середовищі (> 92 %), тоді як вилучення комплексів Pb з 8-оксихіноліном відбувалося частково (не більше 90 %). Вилучення Pb та його комплексів з 8-оксихіноліном не перевищує 78 % та 85 % для систем ментол - 8-оксихінолін (6:1 та 2:1) та ментол – саліцилальдоксим (1:2), відповідно. Також, досліджено вплив складу екстракційної системи на вилучення Pb(II) при pH 4.

Роботу виконано в рамках Гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України (реєстраційний номер 0122U002200) та проєкту Національної академії наук України «Новітні підходи для вирішення хіміко-аналітичних задач дослідження складу функціональних матеріалів та контролю якості фармацевтичної продукції» (реєстраційний номер 0122U002561).

# АНАЛІЗ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН АРОМАТИЧНОЇ БУДОВИ НА ПРИСУТНІСТЬ НЕДОПУСТИМИХ ДОМІШОК ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ВЕРХ

*Шевчук В. В., Вельчинська О. В., Мелешко Р. А.*

Національний медичний університет імені О. О. Богомольця

*v.v.shevchuk01@gmail.com*

Серед найбільш популярних фармацевтичних композицій з речовинами ароматичної будови можна виділити (*RS*)-2-(4-ізобутилфеніл)-пропіонову кислоту (ібупрофен, речовина А) та *N*-(4-гідроксифеніл)-ацетамід (парацетамол, речовина В) [1,2].

Варіабельність вихідних ароматичних молекул ізобутилбензену та фенолу на основі введення до їх хімічної структури фармакофорних угруповань призвела до синтезу поліфункціональних молекул *N*-(4-гідроксифеніл)-ацетаміду та (*RS*)-2-(4-ізобутилфеніл)-пропіонової кислоти, рис. 1.

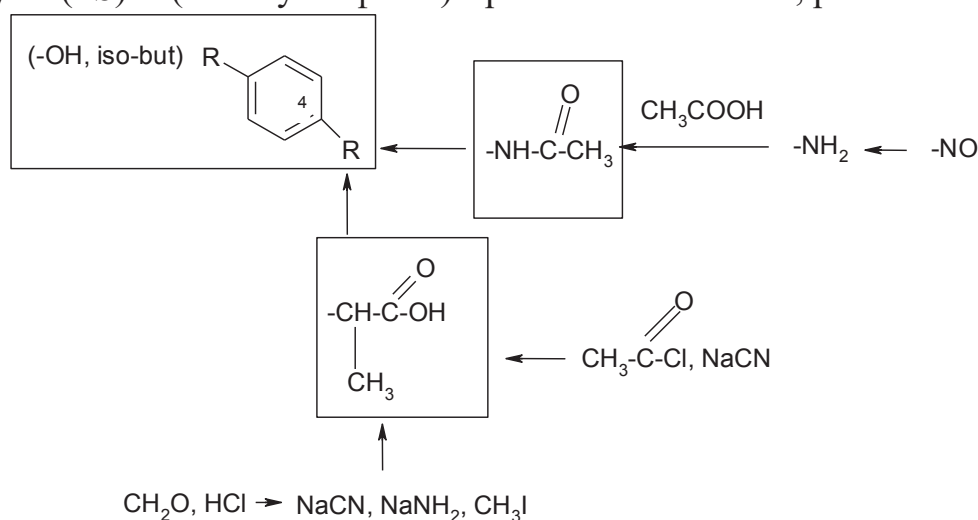


Рис. 1. Варіабельність ароматичних молекул (бензен, фенол)

Згідно вимог ДФУ, Ph. Eur. та ВР, допустимі та недопустимі домішки в субстанціях А та В визначають РХ [3, 4].

Метою дослідження є розробка та відпрацювання методики визначення в зразках субстанцій допустимих та недопустимих домішок методом HPLC.

Для проведення інструментальних досліджень використовували хроматограф Agilent 1260 Infinity II з УФ детектором, колонка ( $t^\circ$  25°C) – ZORBAX Eclipse Plus C18, 150x4,6x3,5; (ібупрофен, субст.): потік – 1,2 мл/хв, детектування 214 нм, об'єм інжекції – 20 мкл; (парацетамол, субст.): потік – 0,42 мл/хв, детектування 245 нм, об'єм інжекції – 10 мкл.

За результатами аналізу субстанцій ВЕРХ встановлено: субстанція *N*-(4-гідроксифеніл)-ацетаміду містить недопустимі домішки *D* ( $R_t$  17.149 хв (imp 1)), *E* ( $R_t$  20.375 хв (imp 2)), *H* ( $R_t$  30.729 хв (imp 3)), домішку ібупрофену ( $R_t$  55.935 хв (imp ibuprofen)); субстанція (*RS*)-2-(4-ізобутилфеніл)-пропіонової

кислоти містить супутні домішки N, O, B та суму невідомих домішок ( $R_t$  30.533 хв (imp N), 40.037 хв (imp 1), 45.982 хв (imp O), 48.949 хв (imp B)), рис. 2, 3.

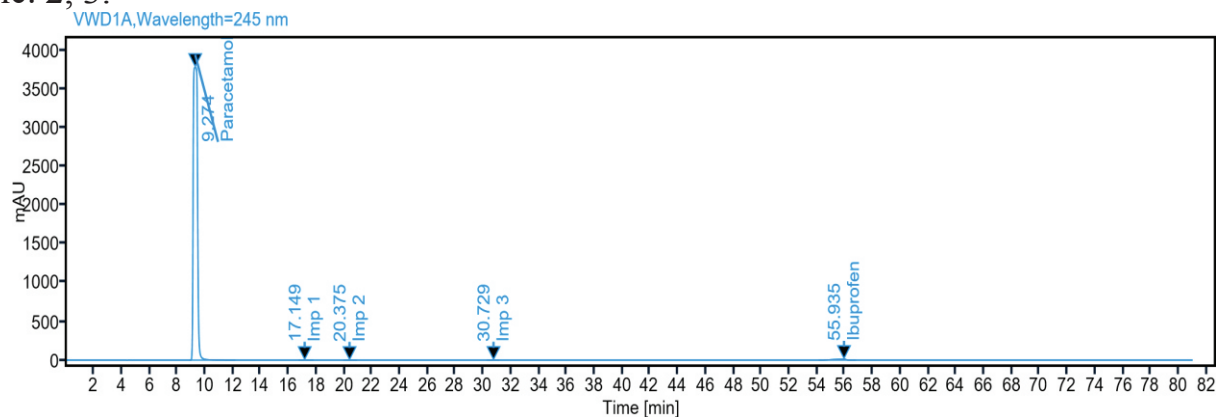


Рис. 2. Хроматограма зразку субстанції *N*-(4-гідроксифеніл)-ацетаміду ( $R_t$  9.274 хв) з ідентифікованими та не ідентифікованими домішками (imp 1, 2, 3, ibuprofen)

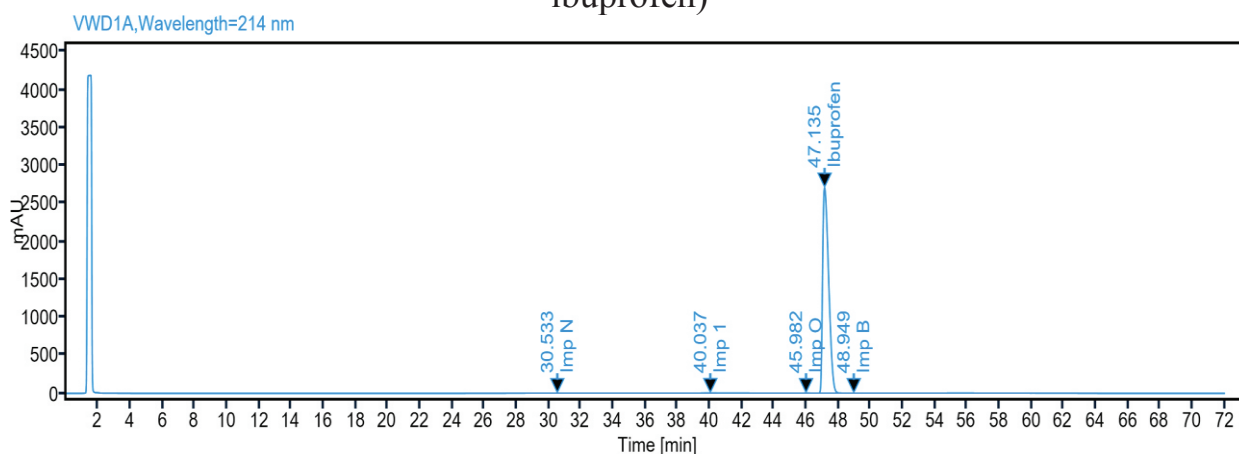


Рис. 3. Хроматограма зразку субстанції (*RS*)-2-(4-ізобутилфеніл)-пропіонова кислота ( $R_t$  47.135 хв) з ідентифікованими та не ідентифікованими домішками (imp 1, N, O, B)

Метод ВЕРХ має значні переваги у порівнянні з іншими інструментальними методами, які залишають неможливим аналіз деяких домішок в лікарських речовинах.

- [1] Acetaminophen – Compound Summary. PubChem. The National Library of Medicine, 2011.
- [2] Hughes, J. Pain Management: From Basics to Clinical Practice. Elsevier Health Sciences, 2008:320.
- [3] British Pharmacopoeia 2020. London.2020:I-1298.www.webofpharma.com.
- [4] Paracetamol monograph draft (PA/PH/EXP. 10A/T (19) 136 ANP published in Pharmeuropa 32/1 (01/2020).



# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

## TOWARD FINDING MOLECULES WITH ACTIVITY AGAINST COVID-19. RELATIONSHIP OF SCREENING AND DOCKING RESULTS

*Anokhin D. O., Ivanov V. V.*

V. N. Karazin Kharkiv National University

*dmitriy25102002@gmail.com*

A problem of drug discovery against COVID-19 disease is still actual nowadays. The virtual screening based on matching between trial structure and pharmacophore allows to deal with samples containing thousands and even millions of molecules. A pharmacophore can be treated as a model set of active sites that correspond to intermolecular interactions between ligand and protein (hydrogen bonds, hydrophobic interactions, etc.). An important objective measure of drug activity is energetic characteristics obtained by docking procedure. Large time consumption and high computing resources requirement are disadvantages of the docking. Hence, a choice of regression or classification QSAR model for evaluation of ligand-protein interaction energy might be perspective.

In the present work a sample of 424 molecules as antiviral species against of COVID-19 was investigated. The sample contains molecules with pyrimidone moiety substituted by polar (sulfonyl, amido, halogen) and non-polar (alkyl, aryl) groups. Totally, the set of molecules contains both hydrogen bond donors and acceptors, as well as hydrophobic sites.

Proteases of COVID-19 we used in our investigation have the following PDB codes: 6lu7 (the crystal structure of COVID-19 main protease in complex with an inhibitor N3), 7jrn (the crystal structure of SARS-CoV-2 papain-like protease (PLPro) with inhibitor GRL0617) and 7vh8 (the crystal structure of SARS CoV-2 main protease in complex with protease inhibitor PF-07321332). All the calculations were performed by using LigandScout suite. The pharmacophore fit-score (PFS) is calculated by formula:

$$PFS = 10n + (9 - 3 \cdot \min(r, 3)) \quad (1)$$

where  $n$  is a number of matched pharmacophore features,  $r$  is a root mean square deviation (RMSD) of pharmacophores and corresponding ligand features.

According to the above mentioned formula one can expect a fit-score clusterization. It was demonstrated by distribution diagrams of PFS. On the y-axes the probabilities of corresponding PFS are presented (i.e.  $p_i = N_i/N_{\text{total}} \cdot 100\%$ ) (Fig 1).

According to the diagrams, all the observed molecules can be classified to groups having high biological activity ( $PFS > 50$ ), moderate activity ( $40 < PFS < 50$ ) and low activity ( $PFS < 40$ ). The first group corresponds to 5-6 pharmacophore matches, the second – to 4 matches, the third – to 3 or fewer.

For the investigated sample the docking procedure is also performed. We have used AutoDockVina 1.1, which is integrated into LigandScout program. It has been noticed that the binding affinity scores (BAS) obtained by docking do not correlate

well with pharmacophore fit scores. By pharmacophore virtual screening one can predict about whether the substance would have biological activity, or not. But, one cannot evaluate the activity quantitatively only by pharmacophore matching. Molecules having the highest BAS may have a low activity according to PFS (Table 1), as well as molecules with the highest PFS may have moderate values of BAS.

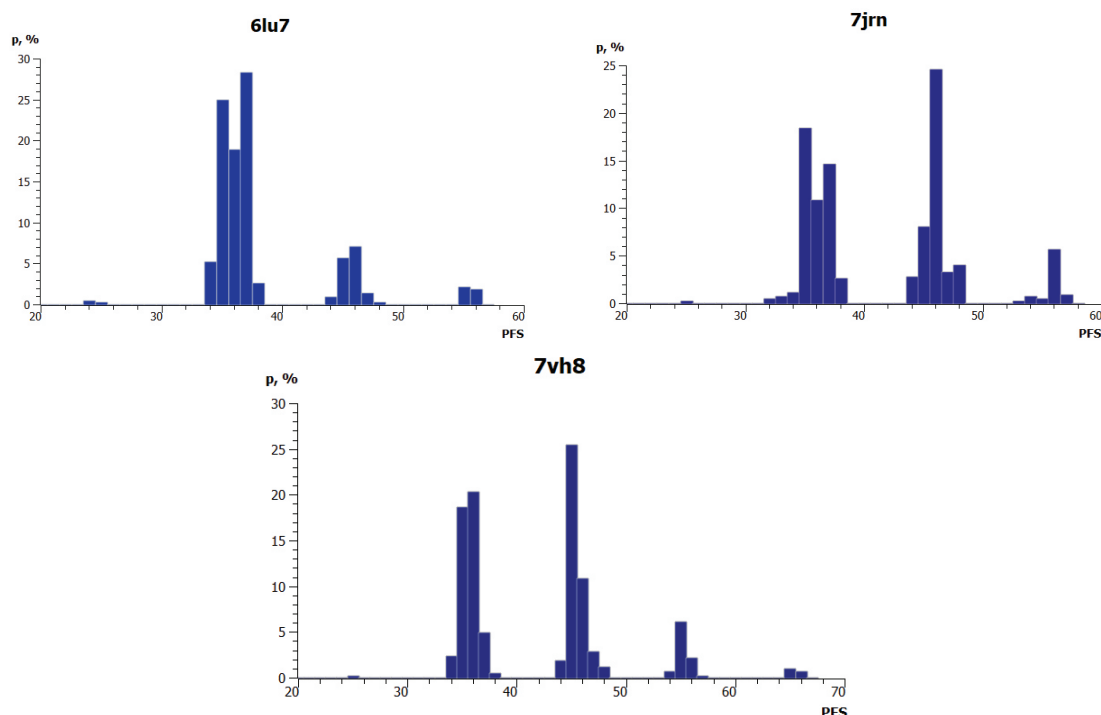


Fig 1. Distribution diagram of PFS against COVID-19 main protease (6lu7), SARS CoV-2 PLPro (7jrn) and SARS-CoV-2 main protease (7vh8)

Table 1. Correspondence between PFS and BAS for some selected molecules from a test set

| SMILES code                                                                       | PFS           | BAS (mean)     | BAS (maximal)  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| <chem>Clc4c(ccc(S(=O)(=O)c3c(=O)nH]c(SCC(=O)Nc2ccc(Oc1ccccc1)cc2)nc3)c4)C</chem>  | 35.88         | -16.062        | -24.67         |
| <chem>S(=O)(=O)(c3c(=O)[nH]c(SCC(=O)N2CCN(c1c(F)cccc1)CC2)nc3)c4ccc(OC)cc4</chem> | 36.55         | -15.897        | -31.42         |
| <chem>BrC3ccc(S(=O)(=O)c2c(=O)[nH]c(SCC(=O)Nc1ccc(Cl)cc1)nc2)cc3</chem>           | 56.45         | -11.837        | -17.79         |
| <chem>S(=O)(=O)(c2c(=O)[nH]c(SCC(=O)Nc1ccc(OC)cc1)nc2)c4ccc(N3CCCC3)cc4</chem>    | 56.27         | -10.569        | -14.99         |
| <i>Average</i>                                                                    | <i>38.711</i> | <i>-10.647</i> | <i>-18.648</i> |

[1] Gerhard Wolber, Alois A. Dornhofer, Thierry Langer. Efficient overlay of small organic molecules using 3D pharmacophores. J Comput Aided Mol Des (2006) 20:773–788. DOI 10.1007/s10822-006-9078-7.

[2] Trott, O., & Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. Journal of computational chemistry, 31(2), 455- 461.

# TETRAOXA[8]CIRCULENE-BASED ORGANIC OLIGOMERS: FROM QUANTUM-CHEMICAL PREDICTION TO SYNTHESIS

*Karaush-Karmazin N.<sup>1</sup>, Baryshnikov G.<sup>1,2</sup>, Minaeva V.<sup>1</sup>, Minaev B.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Bohdan Khmelnytsky National University, Cherkasy, Ukraine

<sup>2</sup> Linköping University, Norrköping, Sweden

<sup>3</sup> Uppsala University, Uppsala, Sweden

*karaush22@ukr.net*

The novel tetraoxa[8]circulene-based oligomers (Fig. 1) were first predicted by quantum chemical density functional theory (DFT) modeling in 2014 [1], but their synthesis was carried out in 2022 [2]. Fritz et al. [2] have synthesized this organic  $\pi$ -conjugated porous polymer based on tetraoxa[8]circulene and experimentally studied the properties of this new material. The synthesized polymer under ionothermal conditions have more complicated bulk structure than the ideal two-dimensional (2D) sheet predicted in our paper [1], but still the main features of the measured spectral UV-vis and XPS properties [2] are in a reasonable agreement with our predictions [1,3].

Both tetraoxa[8]circulene (TOC) sheets (oligomers **1** (2x2) and **2** (3x3)) are square-planar fully conjugated porous structures with a  $D_{4h}$  symmetry point group and possess the multiaromatic character similar to the monomeric tetraoxa[8]circulene molecule. According to calculated anisotropy of induced current density (ACID) plots the studied TOC oligomers (2x2 and 3x3) consist of  $108\pi$  (2x2) and  $168\pi$  (3x3) electrons in the outer perimeter with a global diatropic ("aromatic") current; they include also two types of internal rings: the cyclooctatetraene cores with  $8\pi$  electrons and larger  $C_{16}(CH_4)O_4$  cavities with  $28\pi$  electrons. Both internal rings provide local paratropic ("antiaromatic") ring currents (Fig. 2).

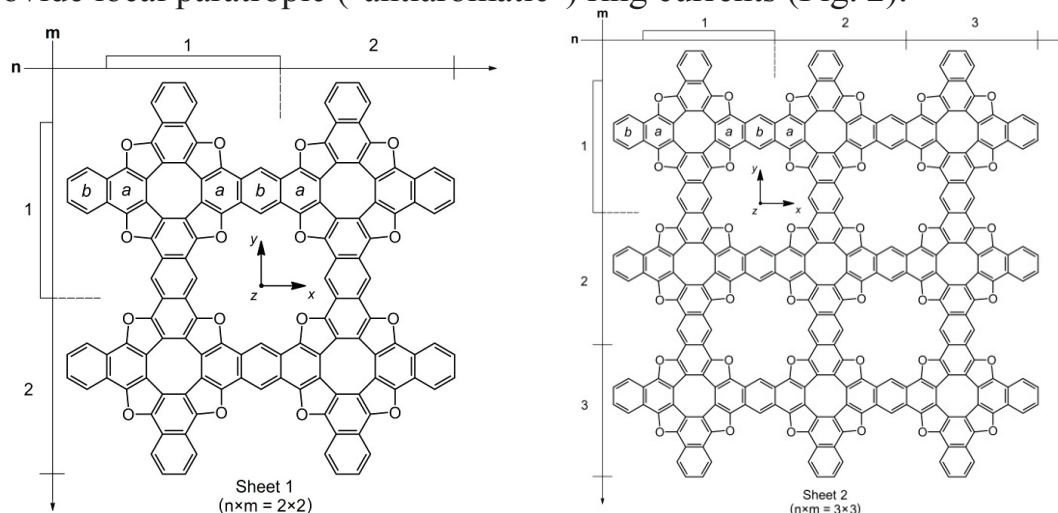


Fig. 1. The structure of the tetraoxa[8]circulene sheets with  $n \times m = 2 \times 2$  and  $n \times m = 3 \times 3$  ( $n$  and  $m$  denote the numbers of tetraoxa[8]circulene fragments along the horizontal and vertical directions of the sheet, respectively).

The tetraoxa[8]circulene sheets show absorption in the visible region in the experimental spectra with absorption maxima at around 500 nm [2]. Our calculations

for 2x2 TOC oligomer with TDDFT/B3LYP/6-31G(d) method demonstrates that the strong optical absorption at 467 nm can be assigned to the doubly degenerated  $S_{3(4)}$  states (Fig. 2), while the optical absorption strength is vanished for the  $S_1$  and  $S_2$  states. The electronic transitions into the  $S_1$  and  $S_2$  states correspond to the symmetry forbidden  $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$  and  $X^1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{1g}$  transitions with zero oscillator strength. The doubly degenerate transitions into the  $S_{3(4)}$  states of  $X^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$  symmetry are allowed in the electric-dipole approximation ( $M_{xy} = 2.68$ ) with oscillator strength value 0.466.

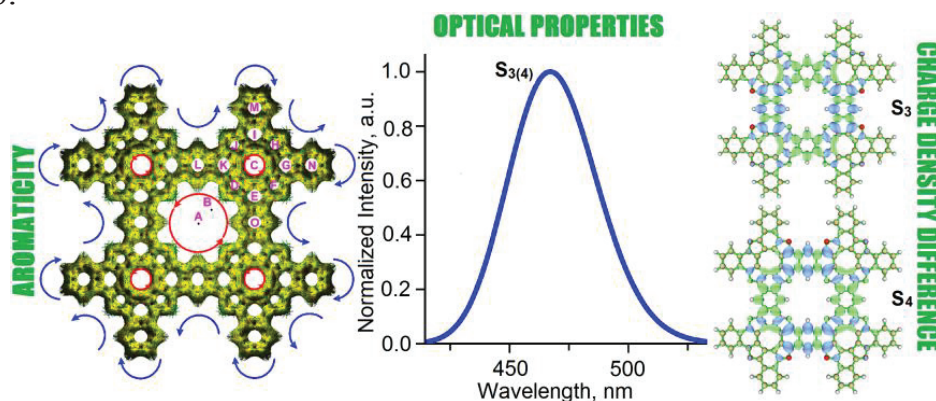


Fig. 2. Aromaticity and optical properties of TOC-oligomers.

The nature of photoinduced charge transfer was interpreted using visualization methods including charge density difference and transition density matrix [4]. It was found that strong optical absorption around 500 nm is for the doubly degenerated  $S_{3(4)}$  ( ${}^1E_u$ ) states, in which one pair of oppositely located anthracene fragments has an alternating distribution of holes and electrons, while in the other pair of anthracene fragments, the holes and electrons are mainly localized on the central benzene fragments and the ethylene bridges of adjacent furan rings, respectively (Fig. 2).

We believe that these novel TOC oligomers represent a new-generation of macrocyclic host molecules in heterocirculene [5] and supramolecular chemistry.

- [1] G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, N.N. Karaush, V.A. Minaeva, Design of nanoscaled materials based on tetraoxa[8]circulene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 6555–6559.
- [2] P.W. Fritz, T. Chen, T. Ashirov, A.-D. Nguyen, M. Dincă and A. Coskun, Fully Conjugated Tetraoxa[8]circulene-Based Porous Semiconducting Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202116527.
- [3] G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, N.N. Karaush, V.A. Minaeva, The art of the possible: computational design of the 1D and 2D materials based on the tetraoxa[8]circulene monomer, *RSC Advances* 4 (2014) 25843–25851.
- [4] N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, V. Minaeva, O. Panchenko, B. Minaev, IR, UV-visible, NMR spectra and aromaticity of the covalent organic tetraoxa[8]circulene frameworks, *Computational and Theoretical Chemistry* 1217 (2022) 113900.
- [5] N.N. Karaush, G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev. DFT characterization of a new possible graphene allotrope, *Chem. Phys. Letters* 612 (2014) 229-233.



## APPLICABILITY DOMAIN DEFINING IN QSAR MODELING

*Olena Klenina<sup>1,2</sup>, Yana Drapak<sup>1</sup>, Ana Ramos<sup>2</sup>, and Beatriz de Pascual-Teresa<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Department of General, Bioinorganic, Physical and Colloidal Chemistry, Faculty of Pharmacy, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Departamento de Química y Bioquímica, Facultad de Farmacia, Universidad San Pablo-CEU, Madrid, Spain

*olena\_klenina@yahoo.com*

Quantitative structure–activity relationship (QSAR) analysis was developed and introduces into the drug design process as the statistically significant tool for efficient correlations constructing between different kinds of biological actions (activity, pIC50, toxicity etc.) and drug-like properties or chemical structure parameters of small molecules. During the recent decades QSAR became the incredible part of more potent biologically active compounds achieving via both hits identification and hit-to-lead optimization. Nowadays drug design with QSAR analysis workflow is commonly used as one of the preliminary stages of high-throughput screening technologies as the labor-, time-, and cost-efficient technique to obtain compounds with desired biological properties.

According to OECD principle 3, the applicability domain (AD) defining for the developed models is one of the most important aspects of their validation workflow [1]. The AD expresses the fact that QSARs are inescapably associated with restrictions in the categories of chemical structures, physicochemical properties, and mechanisms of action for which the models can generate reliable predictions. The AD of a QSAR model has been defined as the response and chemical structure space, characterized by the properties of the molecules in the training set. The developed model can predict a new molecule confidently only if the new compound lies in the AD of the QSAR model.

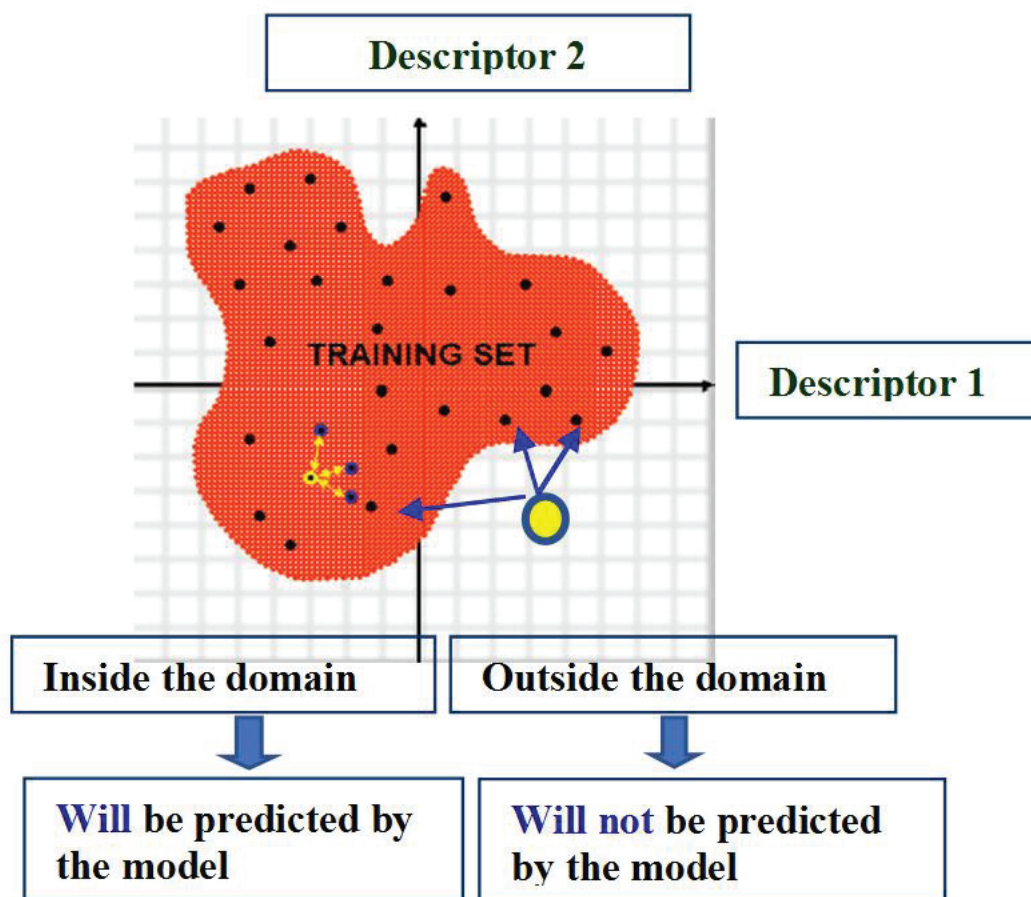
The model applicability domain is the theoretical chemical space of the compounds defined by the descriptors and the modeled activity in which the acceptable QSAR model can make reliable predictions [2, 3]. The structural features of drug-like molecules should be in close proximity and a model should be in a position to outlier those compounds that are far away in their structures from the majority of the set used to construct and validate the model. Applicability domain is one of the major issues restraining the practical application of computational models.

For a given model, two parameters are calculated:

- $s_k$  – standard deviation of the distances between each compound of the training set and its  $k$  nearest neighbors in the descriptors space;
- $\langle D_k \rangle$  – average Euclidian distance between each compound of the training set and its  $k$  nearest neighbors in the descriptors space.

For each test compound  $i$ , the distance  $D_i$  is calculated as the average of the distances between  $i$  and its  $k$  nearest neighbors in the training set. The new compound

will be predicted by the model, only if  $D_i \leq \langle D_k \rangle + Z \times s_k$  with  $Z$ , an empirical parameter (0.5 by default).



One of the common tools used to visualize the AD of a QSAR model is the Williams plot constructed as standardized residuals in prediction versus leverage values ( $h_i$ ) for each  $i$ th sample. Leverage is a measure of how far away the independent variable values of an observation are from those of the other observations. It is a standardized measure of the distance of  $x_i$  from the center of  $x$  space.

Williams plot, allows an immediate and simple graphical detection of both:

- the response outliers (i.e., compounds with standardized residuals in prediction greater than three standard deviation units,  $r_i > 3\sigma$ );
- structurally influential chemicals in a model ( $h_i > h^*$ ).

The leverage value ( $h_i$ ) shows the distance of a compound from the centroid of  $X$ , which is defined as:  $h_i = x_i^T (X^T X)^{-1} x_i$ , where  $x_i$  is the descriptor row vector of the query molecule;  $X$  is ( $m \times p$ ) characteristic matrix of the data set ( $m$  is the number of the training set samples and  $p$  is the number of descriptors). The diagonal elements in this matrix represent the leverage values ( $h_i$ ) for the molecules in the dataset.

The critical leverage value ( $h^*$ ) is defined as:  $h^* = 3(p + 1) / n$ , where  $p$  is the number of descriptors in the model and  $n$  is the total number of compounds in the training set.

- [1] OECD Principles for the Validation, For Regulatory Purposes, of (Quantitative) Structure–Activity Relationship Models; Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris, 2004; <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/37849783.pdf> (accessed December 23, 2022).
- [2] He, L., & Jurs, P. C. (2005). Assessing the reliability of a QSAR model's predictions. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 23(6), 503-523.
- [3] Tropsha, A., Gramatica, P., & Gombar, V. K. (2003). The importance of being earnest: validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models. *QSAR & Combinatorial Science*, 22(1), 69-77.

This research is financially supported by The Ministry of Health of Ukraine as the part of the scientific research project "Directed search for "drug-like" molecules among new azoles using the strategy of in silico design" carried out at Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine, state registration number 0121U109330.

Olena Klenina extends infinite gratitude and appreciation to the Authorities of University CEU San Pablo, Madrid, Spain, for their solidarity with Ukraine and their actions aimed to help the Ukrainian University community.

## CONFORMATIONAL CAMPLING NECESSITY FOR MULTY-TARGETING INHIBITORS

*Olena Klenina*<sup>1,2</sup>, *Claire Coderch*<sup>2</sup>, *Irene Ortín*<sup>2</sup>, *José María Zapico*<sup>2</sup>,  
*Laura Márquez Cantudo*<sup>2</sup>, *Ana Ramos*<sup>2</sup>, and *Beatriz de Pascual-Teresa*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departament of General, Bioinorganic, Physical and Colloidal Chemistry, Faculty of Pharmacy, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Departamento de Química y Bioquímica, Facultad de Farmacia, Universidad San Pablo-CEU, Madrid, Spain

*olena\_klenina@yahoo.com*

In the rational drug design, computational chemists focus on ligand properties including conformational ones and fine tune ligand structure and pre-organization with the aim to minimize energetic penalties associated with undesired flexibility, sub-optimal arrangement of functional groups interacting with the protein binding site or unwanted internal stabilization.

The conformational search which results in favorable ligand conformations, may become the necessary preliminary stage for dual inhibitors pre-proceeding for further computational studies by means of molecular modeling techniques. This stage is of key importance for pre-generate reasonable ligand conformers in the case of dual inhibitors constructing with a flexible long linker between two pharmacophoric groups. The conformational search results in this case can disclose the required equilibrium between length and flexibility of the linker in order to ensure the best possible complementarity of steric and electronic properties of the ligand in the binding sites of both target proteins.

For instance, the virtual screening of a series of dual CK2/HDAC1 inhibitors which incorporated 2-dimethylamino-4,5,6,7-tetrabromo-benzimidazole (TBB), 2-dimethylamino-4,5,6,7-tetrabromo-benzimidazole (DMAT) or CX-4945 (Silmitasertib) moieties as scaffolds to promote CK2 inhibition and a hydroxamate zinc binding group (ZBG) to interact with the zinc present in the active site of HDAC1 connected with alkyl nature linkers was previously reported [1-3]. It was revealed that the linkers oriented the hydroxamic moieties toward the entrance of the nucleotide-binding site of CK2 establishing different hydrogen bonds with the amino acid side chains depending on the length of the linker while under MD simulations the movement brought about by the linker and the CX-4945 moiety destabilized some of the initial hydrogen bonding interactions between the hydroxamate moiety in the binding pocket. In case of HDAC1 and HDAC6 inhibiting, the aliphatic linkers interacted with the side chains of Phe205/Phe620 and Phe150/Phe680, both of which line the access tunnel to the metal site of both enzymes, and oriented the DMAT moiety towards the different side chains. It was also demonstrated that the linker chain connecting the two selected pharmacophores was shortened or elongated, the inhibitory potency in CK2 was maintained, while some activity in HDAC1 was lost.

Thus, in order to access the best length and nature of the connecting chain, as well as its optimal orientation within the binding sites of both enzymes the conformational sampling of constructed dual inhibitors and the best conformers fractions examining may become a useful tool for the most potent inhibitors screening.

During a conformational search, the geometry optimization (energy minimization) of conformers is driven by a force field.

The initial structures preparation is usually achieved with different force fields application like OPLS-2005 or OPLS3e.

The wide variety of minimization methods are offered for sampling conformational search, including the Polak-Ribiere Conjugated Gradient (PRCG) method, the Low-Mode Search (LMOD), Macro-Model macrocycle Baseline Search (MD/LLMOD), the Mixed torsional/Low-Mode sampling (MTLMOD) search methods. The option of using a fixed number of steps per rotatable bond, as well as the Multi-Ligand option, were deselected. Within these methods together with the energy minimizations with a gradient convergence criterion setting, the probability of a torsion rotation/molecule translation is also established as well as the minimum and maximum distances for low-mode moves.

Also, the Embrace Conformational Search technique is widely used for the conformational sampling of a set of ligands docked to a receptor. The General AMBER Force Field (GAFF), Merck molecular force field (MMFF) and Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS) series of force fields with various electrostatic treatments are commonly implemented for this approach.

[1] Purwin, M., Hernández-Toribio, J., Coderch, C., Panchuk, R., Skorokhyd, N., Filipiak, K., ... & Ramos, A. (2016). Design and synthesis of novel dual-target agents for HDAC1 and CK2 inhibition. *RSC advances*, 6(71), 66595-66608.

[2] Rangasamy, L., Ortín, I., Zapico, J. M., Coderch, C., Ramos, A., & de Pascual-Teresa, B. (2020). New Dual CK2/HDAC1 Inhibitors with Nanomolar Inhibitory Activity against Both Enzymes. *ACS medicinal chemistry letters*, 11(5), 713–719. <https://doi.org/10.1021/acsmmedchemlett.9b00561>.

[3] Martínez R, Di Geronimo B, Pastor M, Zapico JM, Coderch C, Panchuk R, Skorokhyd N, Maslyk M, Ramos A, de Pascual-Teresa B. Multitarget Anticancer Agents Based on Histone Deacetylase and Protein Kinase CK2 Inhibitors. *Molecules*. 2020; 25(7):1497. <https://doi.org/10.3390/molecules25071497>

This research is financially supported by The Ministry of Health of Ukraine as the part of the scientific research project "Directed search for "drug-like" molecules among new azoles using the strategy of in silico design" carried out at Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine, state registration number 0121U109330.

Olena Klenina extends infinite gratitude and appreciation to the Authorities of University CEU San Pablo, Madrid, Spain, for their solidarity with Ukraine and their actions aimed to help the Ukrainian University community.



# CALCULATIONS AND ANALYSIS OF $^{19}\text{F}$ NMR SPECTRA FOR THE INSTRUMENTAL DETERMINATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS IN A COMPETITIVE ENVIRONMENT

*Oksiuta O. V.<sup>1</sup>, Filatov Ya. I.<sup>2,3</sup>, Volochnyuk D. M.<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup> University of Lille, CNRS UMR 8516 - LASIRE, Lille, France

<sup>4</sup> Taras Shevchenko National University, Kyiv, Ukraine

*aloksyuta2010@gmail.com*

Due to the rapidly growing interest to fluorinated compounds on both fundamental and practical sides of medicinal chemistry, they have become objects of intensive study in the field. The potential to easy tracking the ligand-protein interactions by means of  $^{19}\text{F}$  NMR screening in combination with the increased binding properties towards biological targets and superior ADME profile makes fluorinated bioactive fragments valuable tool for early drug discovery projects. The FAXS method (Fluorine Chemical Shift Anisotropy and Exchange for Screening) is used in both direct and competitive modes. It helps the precise evaluation of the binding affinity of the identified fluorine-containing hits and can significantly enhance the screening performance for the libraries composed of fluorine-containing compounds [1]. This method can be extremely time-efficient screening tool and scale the size of the screening campaigns in the wide array due to the technique which allows using mixtures (or “cocktails”) of the fluorinated molecules-candidates. However, this approach, demands knowledge about the Fluorine chemical shifts values, which can be very time consuming in case one opts for direct NMR measurements for each potential library member individually. The full-on NMR experimental approach would also require manual composing the “cocktails” in order to avoid the misleading Fluorine shifts overlaps within the future library.

In this work, we present the results of improving this approach by applying computational chemistry methods to predicting the  $^{19}\text{F}$  NMR shifts and propose the REAL Database (RDB) [2] as the diverse chemical space to be used as a source of the necessary fluorinated molecules. Quantum-chemical calculations (QCCs) were carried out using the ORCA software package [3]. The QQC results were validated using the experimental  $^{19}\text{F}$  NMR data measured for three pre-plated compound sets from Enamine Ltd [4]. Geometry optimization was carried out at the B3LYP/def2-SVP level of theory. The resulting geometries were analyzed for the absence of negative frequencies. The chemical shift in  $^{19}\text{F}$  NMR were calculated at the B3LYP/ma-def2-TZVP level within the framework of the GIAO model [5].

In the course of our study, we found that the  $^{19}\text{F}$  NMR shifts predictions obtained in QCCs were in good agreement with the experimental data, obtained in several different solvents (PBS-phosphate buffer solution, DMSO- $d_6$  or  $\text{CDCl}_3$ ) in

case of representatives of structural motifs, containing one or more fluorine atoms (Fig. 1).

In conclusion, our approach makes it possible to design the cocktails for FAXS screening from the pool of “tangible” compounds from RDB, which has guaranteed synthetic success chance at 80% level or better. The latter will allow to design and prepare the chemically diverse libraries of fluorinated fragments suitable for high performance FAXS-based screening campaigns against many biological targets.

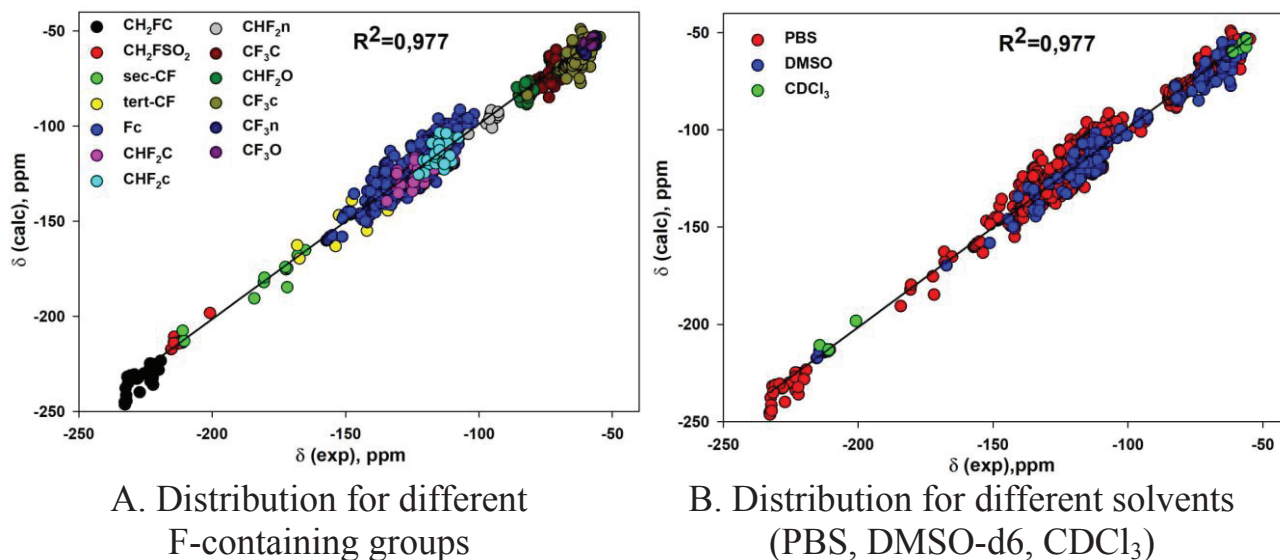


Fig. 1. Dependence of the experimental and QC-calculated values of the  $^{19}\text{F}$  NMR chemical shifts.

- [1] Dalvit, C. and A. Vulpetti, Ligand-Based Fluorine NMR Screening: Principles and Applications in Drug Discovery Projects. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2019. 62(5): p. 2218-2244.
- [2] Grygorenko, O. O., Radchenko, D. S., Dziuba, I., Chuprina, A., Gubina, K. E., Moroz, Y. S., Generating Multibillion Chemical Space of Readily Accessible Screening Compounds. *IScience*, 2020, 23(11), p.101681.
- [3] Neese, F., The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2012. 2: p. 73-78.
- [4] <https://enamine.net/compound-libraries/fragment-libraries/fluorinated-fragment-library>
- [5] Ditchfield, R., Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. *Molecular Physics - MOL PHYS*, 1974. 27: p. 789-807.

# SYNTHESIS AND STUDY OF ANTITUMOR ACTIVITY OF N-(4-CYANO-1,3-OXAZOL-5-YL)-N-ALKYLSULFONAMIDES

*Severin O. O., Pilyo S. G., Kachaeva M. V., Brovarets V. S.*

V.P. Kukhar Institute of bioorganic chemistry and petrochemistry of NAS of Ukraine

*oleksandrseverin.chem@gmail.com*

Previously we have discovered novel sulfonamide-based oxazoles as potent perspective class of anticancer agents suitable for further chemical optimization and future in-depth studies on their mechanism of action and structure-activity relationship [1,2]. The structures of the compounds, which in previous works showed the best antitumor activity, are presented in Fig. 1 with the corresponding mean activity log values.

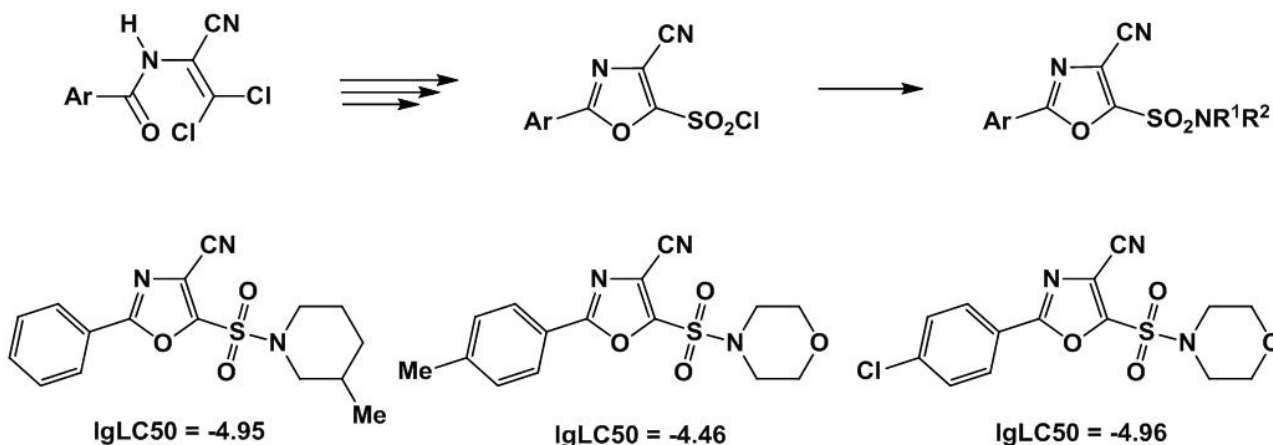


Fig. 1. Synthesis and biological activity of oxazole sulfonamides

In order to expand the synthesis of new sulfonamides containing an oxazole ring in their structure and to study the "structure-activity" dependence, we proposed the synthesis of sulfonamides containing a sulfo group not connected to the oxazole ring. The synthesis scheme is presented in Fig. 2.

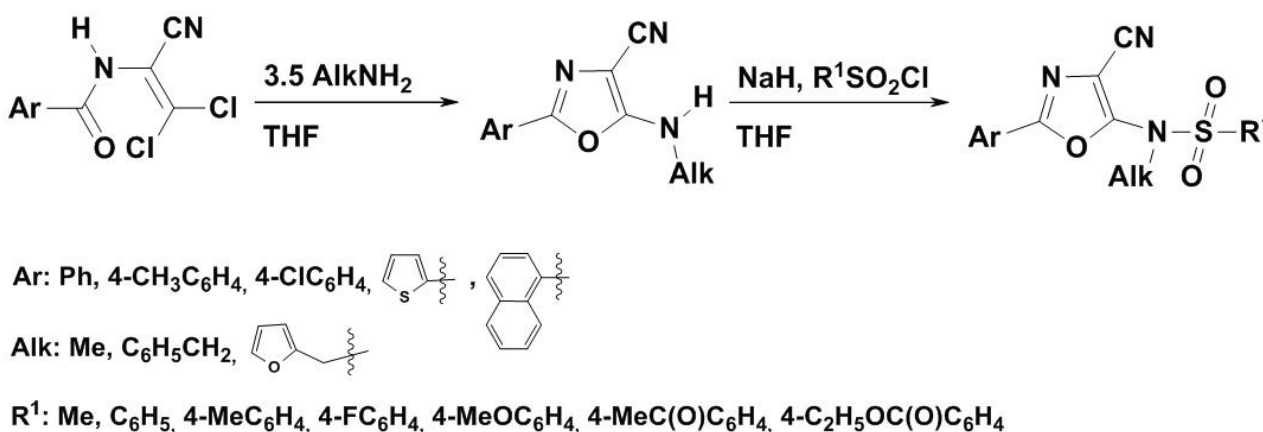


Fig. 2. Synthesis of N-(4-cyano-1,3-oxazol-5-yl)-N-alkylsulfonamides

Synthesized compounds, were screened for anticancer activity *in vitro* and its "structure-activity" relationship was studied. Among synthesized compounds it was found the most active with the highest level of effective inhibition of tumor cell growth shown in Fig. 3.

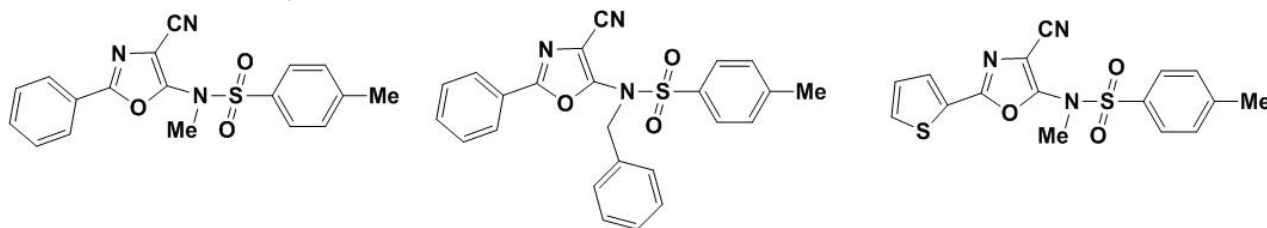


Fig. 3. Leader compounds among *N*-(4-cyano-1,3-oxazol-5yl)-*N*-alkylsulfonamides

Currently the compounds shown in Fig. 3 are evaluated on their extended concentration-effect study in the USA National Cancer Institute.

- [1] Kornienko A.N. et al. Synthesis of 2-aryl-4-cyano-1,3-oxazole-5-sulfonyl chlorides and substituted sulfonamides based on them. *Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82, No. 11. P. 1865-1869.
- [2] Kachaeva M.V. et al. 4-Cyano-1,3-Oxazole-5-sulfonamides as novel promising anticancer lead compounds. *International Journal of Current Research*. 2018. Vol. 10, No. 5. P. 69410 – 69425.

# CATALYTIC EFFECT OF AMINO-FUNCTIONALIZED POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES ON KINETICS OF CYANATE ESTER RESIN POLYMERIZATION

*Shulzhenko D.<sup>1</sup>, Starostenko O.<sup>1</sup>, Grigoryeva O.<sup>1</sup>, Michely L.<sup>2</sup>,  
Fainleib A.<sup>1</sup>, Grande D.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

<sup>2</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE-CNRS

*darkblue1cherry2black@gmail.com*

Cyanate ester resins (CER) have a unique combination of high thermal stability (>400 °C), high glass transition temperature (> 270 °C), high adhesion to different substrates etc. [1]. The most pronounced effect on mechanical and thermal properties of nanocomposites based on CER is achieved when nanoparticles with organically modified surfaces are covalently grafted to the forming CER network [2-3].

It is known that cyanate groups have very high reactivity to amino-groups [4]. The processes of chemical grafting of the aminofunctionalized nanoparticles to CER network is schematically shown in Fig. 1.

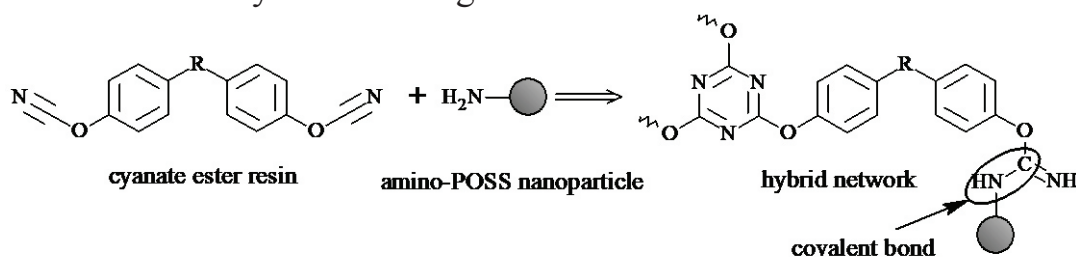


Fig.1. Schematic presentation of the chemical grafting of amino-POSS nanoparticle to the CER network

In this work, the kinetic peculiarities of CER network formation via polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) in the presence of two different aminofunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (amino-POSS) have been investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The nanosized amino-POSS, *viz.* *N*-phenylaminopropyl POSS (NPAP-POSS) and aminoethylaminopropylisobutyl POSS (AEAPIB-POSS) were used as nanofillers with contents of 0.05, 0.1 and 0.5 wt.%. The investigations were performed using DSC 25 calorimeter in nitrogen atmosphere by heating from 25 to 350 °C at the heating rate of 5 °C/min.

Fig. 2a and 2b exhibit the DSC thermograms of curing process for the neat DCBE and all the DCBE/amino-POSS blends of different compositions. It was found that the temperature position of exothermic peak of reaction shifted to lower temperatures from 247 °C for individual DCBE to 238 °C for the composition with 0.5 wt.% NPAP-POSS and to 230 °C for the composition with 0.5 wt.% AEAPIB-POSS. The enthalpy of the curing reaction for the neat DCBE was calculated to be  $\approx 761 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and it decreased to  $757 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $727 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  with increasing NPAP-POSS and AEAPIB-POSS content up to 0.5 wt.%, correspondingly. These facts indicate



the catalytic effect of both the amino-POSS used on the polycyclotrimerization of the DCBE to CER network/NPAP-POSS and CER network/AEAPIB-POSS nanocomposites studied. Fig. 2c depicts the DCBE conversion values versus reaction time for individual DCBE and all the compositions studied. One can see that with increasing amino-POSS content the induction period of DCBE conversion decreases and the reaction occurs faster.

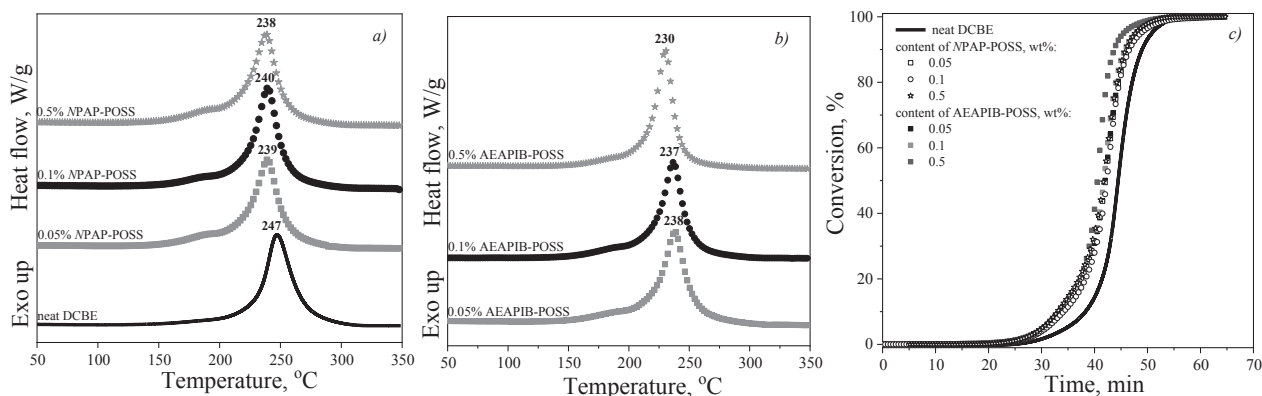


Fig. 2. DSC thermograms for the (a) neat DCBE and DCBE/NPAP-POSS; (b) DCBE/AEAPIB-POSS; and (c) dependence of conversion versus reaction time for the samples studied

Thus, one can conclude that the thermal polycyclotrimerization of DCBE is catalyzed by both the reactive NPAP-POSS and AEAPIB-POSS that provides hybrid CER network formation at lower temperatures. Although NPAP-POSS has as many as eight secondary amino groups and AEAPIB-POSS possess just one secondary and one primary amino-groups, the last one shows much more pronounced catalytic effect. One can explain this fact by well-known higher reactivity of primary amino-groups towards cyanate groups compared to secondary amino-groups. All the above mentioned peculiarities evidence the differences in the influence of amino-POSS on the kinetics of CER polymerization depending on the structure of the POSS used, namely, the number and the type of reactive functional groups on the POSS cage's surface.

**Acknowledgements.** The authors are indebted to the National Academy of Sciences of Ukraine and Centre National de la Recherche Scientifique of France for financial support through POLYTHERMAT International Research Project.

- [1] Hamerton I. [ed.] Chemistry and technology of cyanate ester resins. London: Chapman & Hall, 1994. – 357 p.
- [2] Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Gusakova K., Grigoryeva O., Kirilenko, D., Lavrenyuk N. The impact of ultra-low amounts of amino-modified MMT on dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *Nanoscale research letters*, 10, 1-15 (2015).
- [3] Starostenko O., Grigoryeva O., Fainleib A., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. Effect of epoxy-functionalized POSS on thermal stability of nanocomposites based on crosslinked polycyanurates. *Polymer J.*, 36(3), 233-244 (2014).
- [4] Martin D., Bacaloglu R. *Organische Synthesen mit Cyansäureestern*. Akademie – Verlag – Berlin, 1980.

## МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН СПОЛУК ТИПУ ДОНОР-АКЦЕПТОР З ФРАГМЕНТАМИ КАРБАЗОЛУ ТА ХІНОЛІН-2-ОНУ

*Аксьонова М. В., Красножон Г. В., Литвин Р. З., Обушак М. Д.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*Myroslava.Aksonova@lnu.edu.ua*

Важко переоцінити важливість люмінесцентних матеріалів у сучасному житті людини. Одним із сучасних трендів у створенні нових органічних люмінофорних матеріалів є поєднання в одній молекулі донорних (D) та акцепторних (A) фрагментів. За такого дизайну сполук інтрамолекулярний перенос заряду, який виникає зазвичай у збуджених станах, може бути контрольований не тільки за допомогою підбору сили донора та акцептора, а й через їх просторове розміщення в молекулі. У матеріалознавстві такий підхід використовують у синтезі речовин для створення нових високопродуктивних органічних світлодіодів (OLED), сонячних батарей, органічних польових транзисторів (OFET) та ін. З іншого боку, в хімії такі сполуки часто використовують як сенсори, флуоресцентні аналітичні реагенти та фотокаталізатори. Крім того, сполуки з D–A дизайном застосовують і у медичних чи біологічних цілях, зокрема, для візуалізації процесів в живих клітинах чи, наприклад, фотодинамічній терапії раку. Очевидно, що подальший прогрес таких технологій істотно залежить від синтезу та дослідження нових матеріалів і глибшого розуміння взаємозв'язку хімічна структура–властивості. З огляду на це, синтез нових сполук і дослідження їх властивостей є актуальним завданням. Сьогодні серед донорних фрагментів, що використовують при конструюванні таких сполук, найчастіше вживаними та найбільш дослідженими є похідні карбазолу. У той же час, незважаючи на велику кількість публікацій у цьому напрямі, хінолін-2-они як акцептори досліджували мало у таких структурах.

У доповіді буде розглянуто розроблені методи синтезу нових кон'югатів карбазолу з хінолоном, поєднаних через положення 3 акцепторного хінолонового циклу та положення 9 карбазолу безпосередньо, через  $sp^3$ -гібридизований атом вуглецю чи за допомогою феніленового  $\pi$ -спейсера в *орто*- чи *пара*-положеннях останнього. Будуть розглянуті деякі реакції отриманих сполук, представлені теоретичні розрахунки для синтезованих речовин на рівні DFT, результати рентгеноструктурних та фотофізичних досліджень.

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

## ВЗАЄМОДІЯ ЕТИЛОВОГО ЕСТЕРУ [(1-БЕНЗОЇЛАМІНО)-2,2-ДИХЛОРОВІНІЛ]ФЕНІЛФОСФІНАТУ З АМІНАМИ

*Багрєєва О. С.<sup>1</sup>, Головченко О. В.<sup>1,2</sup>, Головченко О. І.<sup>2</sup>, Броварець В. С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, м. Київ

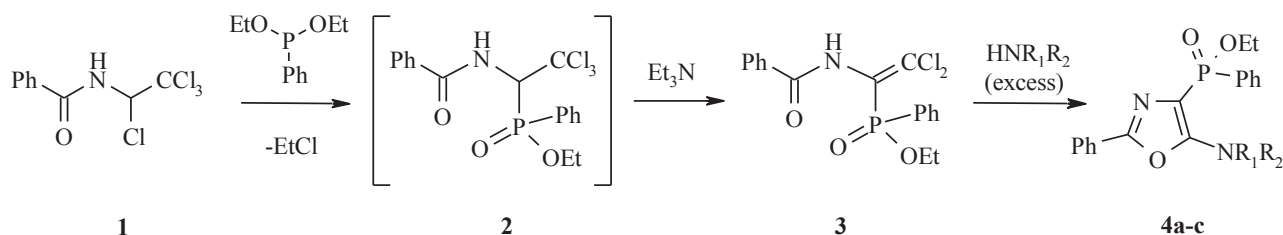
<sup>2</sup> Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця, м. Київ

*brovarets@bpci.kiev.ua, o.v.golovchenko@gmail.com, bagryc30@gmail.com*

4-Фосфорильовані 5-аміно-1,3-оксазоли представляють значний інтерес як біологічно активні речовини, зокрема вони проявляють противірусну, антибактеріальну, судинорозширюючу та протиракову активності[1-3].

Тому актуальним завданням є розробка зручних препаративних методів синтезу нових похідних 5-аміно-1,3-оксазолів та дослідження їх властивостей.

З цією метою нами вперше проведено взаємодію трихлороетиламідів **1** з діетилфенілфосфонітом в умовах реакції Арбузова. Отримані продукти **2** при дії триетиламіну були перетворені у дихлороенаміди **3**, котрі при взаємодії з надлишком первинного або вторинного аміну з високими виходами утворюють оксазоли **4 а – с**.

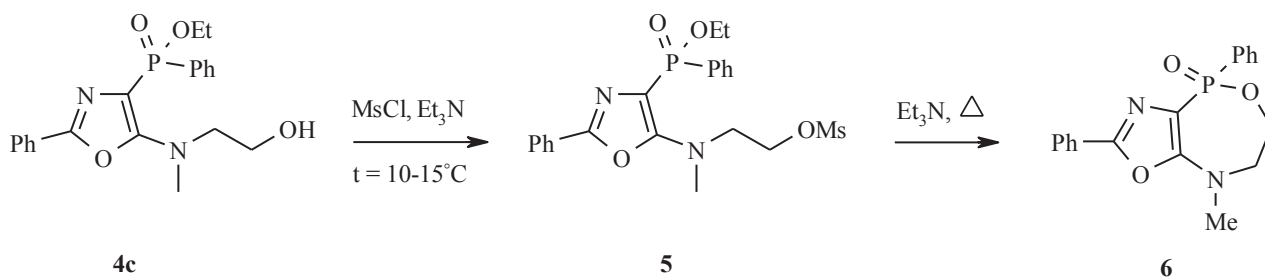


$\text{NR}_1\text{R}_2 = \text{NHCH}_2\text{Ph}$  (a),  $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$  (b),  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (c).

Як було показано раніше [4] похідні 1,3-оксазол-4-фосфонової кислоти, які містять гідроксіалкіламіний фрагмент в положенні 5 циклу є перспективними субстратами для створення конденсованих гетероциклічних систем. Так, при внутрішньомолекулярній взаємодії *O*-мезильних похідних діетилових естерів 2-*R*-5-[(2-гідроксіетил)(метил)аміно]-1,3-оксазол-4-ілфосфонової кислоти у присутності триетиламіну утворюються 7 заміщені похідні 1-етокси-5-метил-1,3,4,5-тетрагідро[1,3]оксазоло[4,5-*c*][1,5,2]оксазафосфепін-1-оксиду [4].

В даній роботі нами було досліджено подібну гетероциклізацію *O*-мезильного похідного етилового естеру 5-[(2-гідроксіетил)(метил)аміно]-2-феніл-1,3-оксазол-4-іл(феніл)фосфінової кислоти **5**, яка була отримана мезилуванням 5-(2-гідроксіалкіламіно)-1,3-оксазолу **4с**.

Нагрівання сполуки **5** в ацетонітрилі з надлишком триетиламіну приводить до невідомого раніше похідного 5-метил-1-феніл-1,3,4,5-тетрагідро[1,3]оксазоло[4,5-*c*][1,5,2]оксазафосфепін-1-оксиду **6**.



Будову одержаних сполук було надійно доведено за допомогою елементного аналізу, ІЧ і  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії та хромато-маспектронетрії.

- [1] Brusnakov M., Golovchenko O., Velihina Ye., Liavynets O., Zhirnov V., Brovarets V. Evaluation of anticancer activity of 1,3-oxazol-4-ylphosphonium salts in vitro. *Chem. Med. Chem.* 2022. v.17, №20. e202200319. DOI:10.1002/cmdc.202200319.
- [2] Abdurakhmanova E. R., Brusnakov M. Yu., Golovchenko O. V., Pilyo S. G., Velychko N. V., Hariden E. A., Prichard M. N., James S. H., Zhirnov V. V., Brovarets V. S. Synthesis and in vitro anticitomegalovirus activity of 5-hydroxyalkylamino-1,3-oxazoles derivatives. *Med. Chem. Res.* 2020. v.29, №9. P.1669-1675. DOI:10.1007/s00044-020-02593-6
- [3] Trush M. M., Kovalishyn V., Ocheretniuk A. D., Kalashnikova L. E., Prokopenko V. M., Holovchenko O. V., Kobzar O. L., Brovarets V. S., Metelytsia L. O. New 1,3-oxazolyolphosphonium salts as potential biocides: QSAR study, synthesis, antibacterial activity and toxicity evaluation. *Lett. Drug Design Discovery.* 2018. v.15. P.1259-1267.
- [4] Бруснаков М. Ю., Шишацька Ю. О., Головченко О. В., Броварець В. С., Потіха Л. М. Синтез нової гетероциклічної системи [1,3]оксазоло[4,5-с][1,5,2]-оксазофосфепіну. *ДАН України.* 2022. №3. С.58-67.

## НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ТЕТРАГІДРОБЕНЗОФУРАНІВ

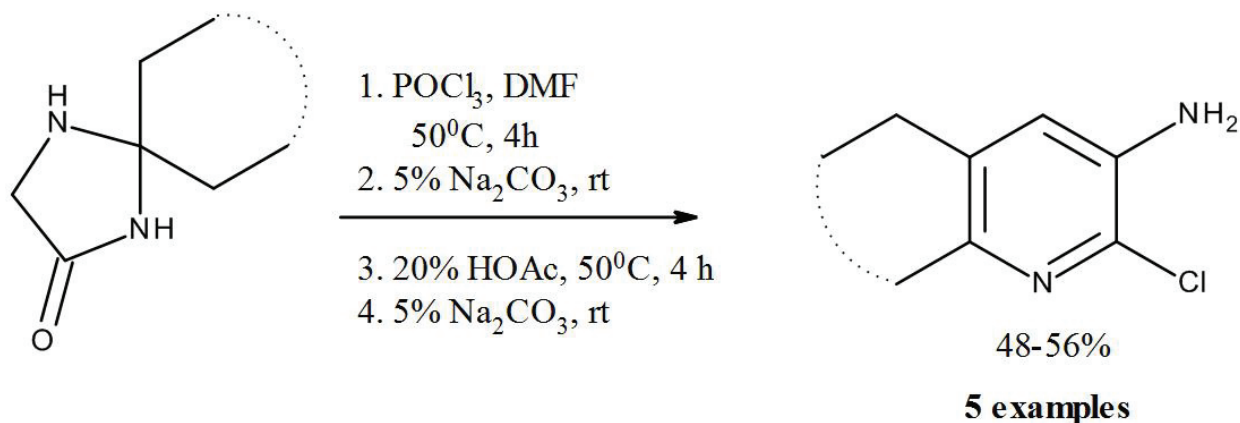
*Бірюков І. П., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

*svetlanavarenichenko@gmail.com*

На даний момент відома мала кількість методів синтезу тетрагідробензофуранів, і основними недоліками існуючих методів є багатостадійність та важкодоступність вихідних реагентів.

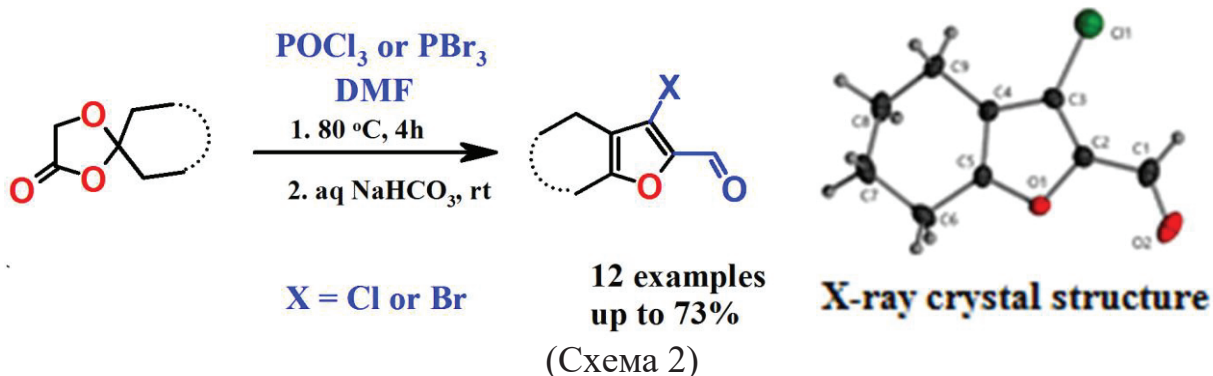
Під час вивчення електрофільних перегруповань гемінальних п'ятичленних гетероциклів нами було відкрито легкий метод отримання заміщених похідних піридинів [1] (схема 1).



(Схема 1)

Використовуючи запропоновану нами концепцію електрофільних перегруповань гетероциклів з гемінально розташованими гетероатомами, ми спрогнозували, що спіродіоксолани будуть трансформуватися у високофункціоналізовані тетрагідробензофурани. Вихідні спіродіоксолани можливо легко отримати з комерційно доступної гліколієвої кислоти та циклічних кетонів.

Ми провели ретельний скринінг оптимальних умов взаємодії спіродіоксоланів з формілюючим реагентом і встановили, що найкращі умови реакції досягаються при 80 °C впродовж 4-х год (схема 2).



(Схема 2)



Отримані тетрагідробензофурани є ортогонально функціоналізованими сполуками і можуть використовуватись як низькомолекулярні білдінг-блоки для органічної хімії.

[1] O.K. Farat, N.V. Smetanin, S.A. Varenichenko, M.V. Kaidash, E.V. Zaliznaya, V.I. Markov. Novel rearrangement of substituted spiroimidazolidinones into quinoline derivatives via Vilsmeier-Haack reagent // Tetrahedron Letters. – 2021. – Vol 85. – P. 153464.

## СИНТЕЗ НОВОГО ВОДОРОЗЧИННОГО КСАНТЕНОПОДІБНОГО ФЛУОРОФОРУ

*Бірюков І. П., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

*svetlanavarenichenko@gmail.com*

Ксантенові флуорофори з випромінюванням в ближній інфрачервоній області (NIR) спектру знаходять широке застосування як новітні маркери для діагностування різноманітних захворювань. Широкий діапазон практичного застосування спонукає до пошуку нових методів синтезу флуорофорів. Раніше не було відомостей про синтез ксантенових барвників з електроннодонорною групою в 9-му положенні. Наявність такого замісника в цьому положенні батохромно зміщує максимум поглинання в зелену область спектру і, як наслідок, зміщує флуоресценцію в NIR-область.

За допомогою відкритої нами реакції 1,3-діоксин-4-онів вдається синтезувати раніше невідомі функціоналізовані похідні ксантену. Використовуючи як основу цю реакцію ми розробили новий метод синтезу водорозчинного ксантеноподібного флуорофора з випромінюванням в ближній інфрачервоній області. Як вихідний прекурсор використали комерційно доступну 5-аміносаліцилову кислоту. Послідовність перетворень представлена на схемі 1.

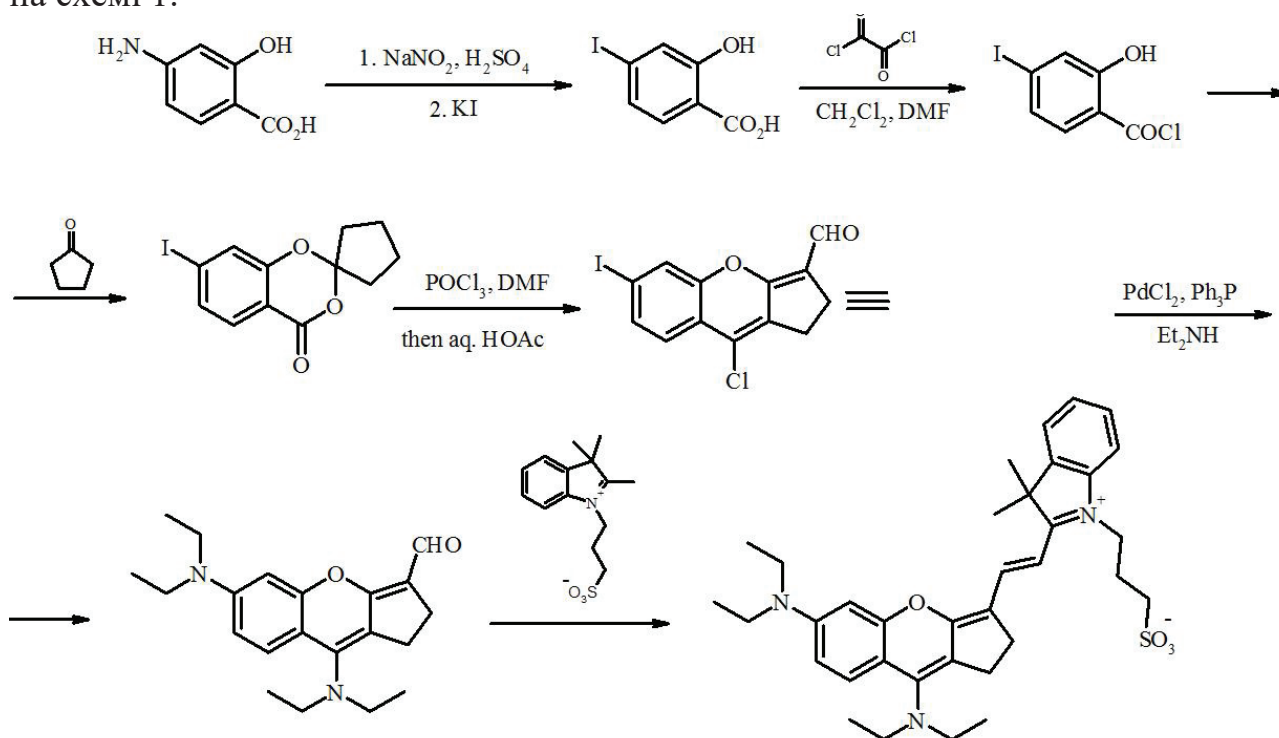


Схема 1

Синтезований флуорофор поглинає в зеленій області електромагнітного спектру та має максимум випромінювання в ближній інфрачервоній області.

## ДІАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ 1-(ІЗОХІНОЛІН-1-ІЛ)ЕТАН-1-АМІНІВ

*Василишин Р. Я.<sup>1</sup>, Шишкіна С. В.<sup>2</sup>, Демидчук Б. А.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ТОВ «НВП «І. Ф. Лаб»

<sup>2</sup> ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

<sup>3</sup> Інститут біоорганічної та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України

*rvasylyshyn@ukr.net*

Ізохіноліни – це важливий клас органічних сполук, що мають різноманітне застосування в органічній та медичній хімії, є важливими складовими великої кількості біологічно активних речовин, як синтетичних, так і природніх. Похідні ізохінолінів лежать в основі великої кількості природних сполук, у тому числі і рослинних алкалоїдів. Найбільш багаті на них рослини з порядків Papaverales, Rutales, Ranunculales, Geraniales, Plumbaginales, Myrtiflorae і Rosales. Відомо понад 1000 ізохінолінових алкалоїдів з 27 родин, які згруповані у 12 типів.

Присутність ізохінолінового циклу в природніх сполуках спонукає синтетиків розробляти нові підходи для одержання та модифікації такої гетероциклічної системи. Відомим методом одержання ізохінолінового циклу є реакція Бішлера-Напіральського з використанням фенілетиламінів [1], що дозволяє модифікувати замісники у першому положенні ізохіноліну. Іншим підходом, запропонованим ще наприкінці XIX ст. Габріелем та Харпером [2, 3] і значно розширеним у наш час є рециклізація ізокумаринового циклу в ізохінолоновий. Модифікації таких перетворень детально описані в огляді [4] є прикладами міжмолекулярної рециклізації з можливістю введення різних замісників (переважно ароматичних чи гетероциклічних) у третє положення ізохінолінового циклу, або конструювання більш складних поліциклічних систем, які містять ізохіноліновий фрагмент.

Нами вперше запропоновано одержання ізохінолінону шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування дигідроізокумарину рис. 1. За допомогою такого підходу нам вдалося ввести в третє положення ізохінолінону гідроген або метильну групу, що дозволяє отримувати раніше важкодоступні сполуки.

Дигідроізокумарини були отримані з відповідних антранілових кислот діазотуванням їх і введенням у реакцію Мейєрвейна з метилметакрилатом чи метилакрилатом [5] з подальшим гідролізом естерів до кислот (1). Останні шляхом відомих перетворень дають відповідні ізоціанати (2). Нами показано, що ізоціанати (2) виділяючи вуглекислий газ перетворюються на ізохінолони (3) з високими виходами. Заміна атома кисню на галогени дає сполуки (4).

Реакцією переметалювання з ізопропілмагнійхлоридом і диметилформамідом ми отримали альдегіди (5), з яких були утворені основи Шиффа (6, 7) з хіральними сульфініламидами. Приєднання метилмагнійхлориду

до них відбувалося діастереоселективно з утворенням амідів (8) і (9), що було підтверджено рентгеноструктурним аналізом. Причому використання *S*-третбутилсульфініламіду забезпечило утворення відповідно *S*-ізомера (10), використання *R*-третбутилсульфініламіду – утворення *R*-ізомера (11).

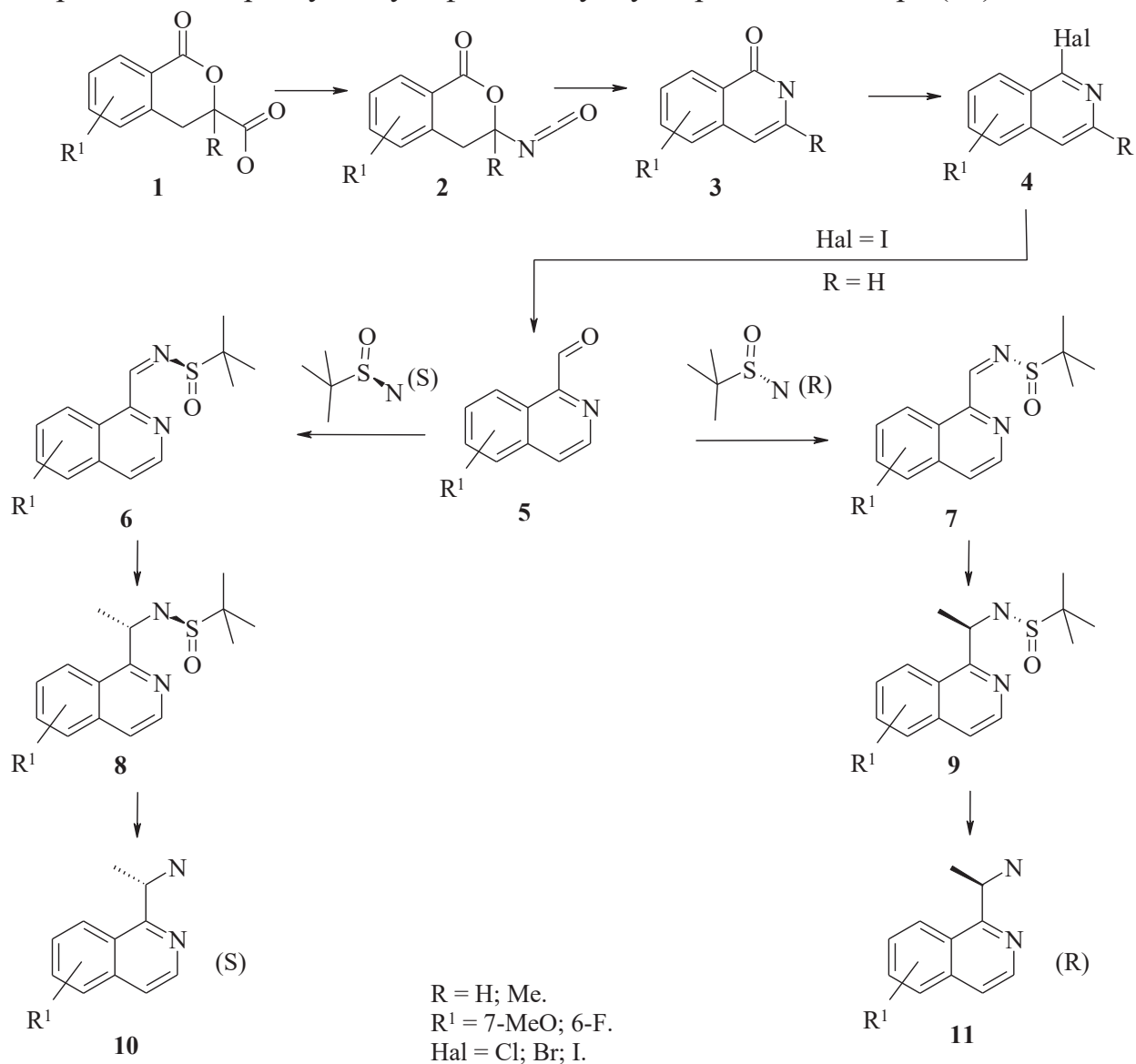


Рис. 1.

Енантіомерний надлишок в сполуках (10) та (11), отриманих тривіальним шляхом з відповідних амідів склав більше 95%. Отримані аміни можуть бути субстратами для пошуку препаратів різноманітної біологічної дії.

- [1] Isoquinolines. Part 1. Ed. Grethe G. John Wiley & Sons, 2009, 561 p.
- [2] Gabriel S. Chem. Ber., 1885, 18(2), 3470-3480.
- [3] Harper C.A. Chem. Ber., 1896, 29, 2543-2549.
- [4] Шабликін О., Москвін В., Савченко В., Хиля В. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія., 2017, 2(54), 18-30.
- [5] Obushak M. D., Mاتيychuk V. S., Turytsya V. V. Tetrahedron Letters, 2009, Vol. 50, № 45, p. 6112-6115.

## СИНТЕЗ ТА ГАЛОЦИКЛІЗАЦІЯ ТЕРМІНАЛЬНИХ АЛКІНІЛТІОБЕНЗОТІАЗОЛІВ

*Галега О. В., Повідайчик М. В., Онисько М. Ю.*

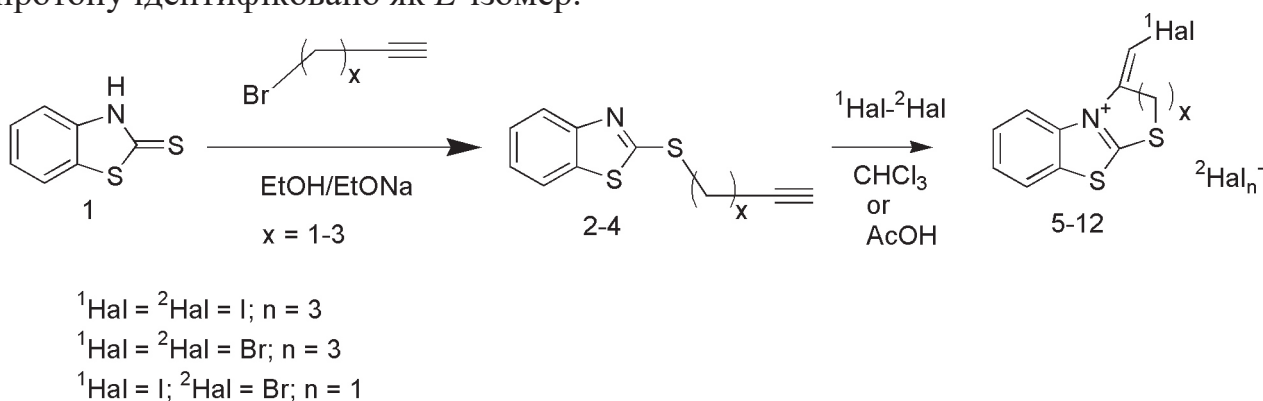
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

*haleha.olha@student.uzhnu.edu.ua*

Функціональні та конденсовані похідні бензотіазолу є біологічно активні сполуки, що володіють противірусними властивостями. Простим у виконанні методом анелювання азольного циклу до біензотіазолу є електрофільна гетероциклізація під дією галогеновмісних електрофільних реагентів. Тому метою даної роботи є дослідження реакцій термінальних 2-алкінілтіобензотіазолів з галогенами.

Вихідні алкінільні тіоетери бензотіазолу **2-4** синтезували дією на меркаптобензотіазол **1** 3-бромпропіну (4-бромобут-1-іну, 5-бромопент-1-іну) в етанолі в присутності етилату натрію. В результаті з високими виходами (93-95%) отримано тіоетери у вигляді темно-коричневих олій, які спектрально ідентифіковано.

Галогенування 2-алкінілтіобензотіазолів проводили йодом, бромом та бромідом йоду в хлороформі чи в оцтовій кислоті. Встановлено, що в результаті дії галогеновмісних електрофільних реагентів відбувається гетероциклізація з анелюванням тіазолінового, тіазинового чи тіазепінового циклу до бензотіазолу з утворенням солей моно- чи тригалогенідів. Слід відмітити, що на розмір анельованого циклу впливає довжина термінального алкінільного замісника. Натомість, природа електрофільного реагенту не змінює регіохімію процесу циклізації, а впливає на вид аніону утворених галогенідів – тригалогеніди (бром, йод) чи моногалогенід (бромід йоду). Цікавою виявилася стереохімія процесу циклізації. Так, при галоциклізації пропаргільного тіоетеру **2** згідно спектральних даних (ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ ), утворюється суміш геометричних ізомерів у співвідношенні *E/Z* як 7:1, а при циклізації термінальних бутінілтіо- та пентінілтіо- бензотіазолів утворюється один конфігураційний ізомер, який за хімічним зсувом галогенметінового протону ідентифіковано як *E*-ізомер.



Таким чином, встановлена регіо- та стереохімія процесу галоциклізації термінальних алкінільних тіоетерів бензотіазолу.



## НОВІ ПОХІДНІ (Е)-4-(4-ХЛОРО-2-(ДИМЕТИЛАМІНО)ТІАЗОЛ -5-ІЛ)БУТ-3-ЕН-2-ОНУ В РЕАКЦІЯХ ЦИКЛІЗАЦІЇ

*Горбаточкін Ю. О., Тарасенко Д. О., Котляр В. М.*

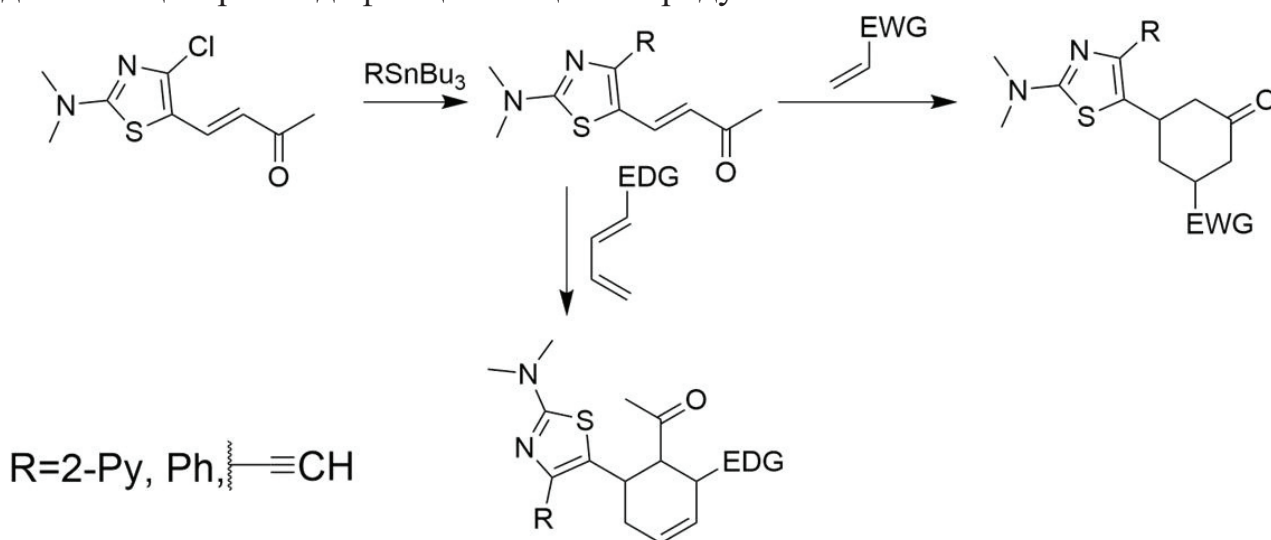
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*ygorbatochkin@gmail.com*

Похідні бут-3-ен-2-ону з синтетичної точки зору є цікавими реагентами, в тому числі в реакціях циклізації, наприклад для реакції Дільса-Альдера, вони можуть виступати в якості як дієнофілу [1], так і прихованого дієну [2].

Тіазол є одним із важливих скефолдів у гетероциклічній хімії та широко розповсюджений у фармакологічно активних сполуках синтетичного та природного походження. Численні сполуки на основі тіазолу використовуються в клінічній практиці як протипухлинні, протилейкемічні, протизапальні, противірусні, протигрибкові, протиревматичні, імуномодуючі та протипаразитарні засоби.

Також введення тіазольного фрагменту у вихідний бутенон створює декілька центрів модифікації в кінцевих продуктах.



Структура одержаних продуктів підтверджена за допомогою  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР та мас-спектрометрії.

[1] R. P. Singh, K. Bartelson, Y. Wang, H. Su, X. Lu, L. Deng. Enantioselective Diels–Alder Reaction of Simple  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones with a Cinchona Alkaloid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (8), 2422–2423

[2] X. Wu, M.-L. Li, D.-F. Chen, S.-S. Chen. Enantioselective Construction of [6,5,6]-Carbocyclic Systems by Organo/Metal-Catalyzed Sequential Reactions. *J. Org. Chem.* **2014**, 79 (10), 4743–4750

# СИНТЕЗ ТА ТРАНСФОРМАЦІЯ ТЕТРАІНДОЛ-4-ОНІВ З 2-ЦІАНОАЦЕТАМІДНИМ ЗАЛИШКОМ В ПОЛОЖЕННІ З БІЦИКЛУ

*Гринько В. І., Колос Н. М.*

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

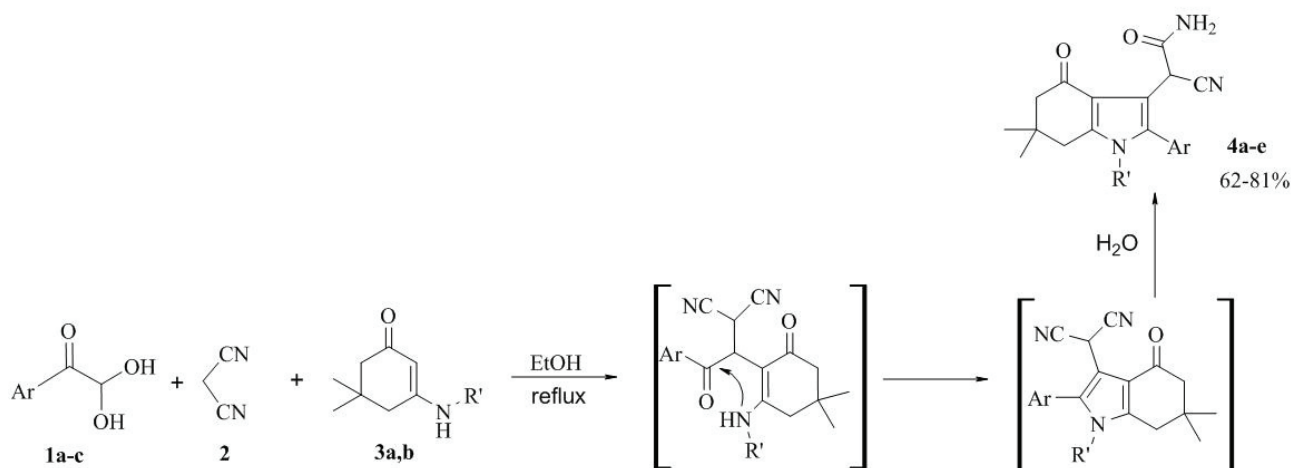
*vladagrinko21@gmail.com*

Похідні тетрагідроіндолу мають широкий спектр біологічної дії, тому активно використовуються в медицині. Вони є основою для синтезу молекул із різноманітною фармакологічною активністю, таких як коагулянти, інгібітори сіртуїнів, протизапальних, протисудомних, протівірусних, протипухлинних засобів тощо.

Перспективним шляхом отримання нових частково гідрованих похідних індолу є багатокомпонентні реакції (БКР). Ці реакції характеризуються простотою у виконанні, ефективністю, хорошими виходами, відносно невеликою кількістю відходів та атомною економією.

В нашій роботі наведено результати синтезу похідних тетраіндол-4-онів з 2-ціаноацетамідним залишком в положенні 3 біциклу з використанням арилглюксалів **1a-c**, малононітрилу **2** та єнамінів димедону **3a,b**.

Сполуки **3a,b** були одержані за відомими літературними методиками шляхом конденсації димедону та відповідних амінокислот. Трьохкомпонентну конденсацію вихідних сполук проводили шляхом їх кип'ятіння в етанолі. В результаті було отримано продукти **4a-e** з хорошими виходами. Механізм даної БКР полягає у формуванні  $\alpha,\beta$ -ненасиченого інтермедіату - результат конденсації Кневенагеля малононітрилу та арилглюксалю. Єнамін зазнає приєднання за Міхаелем, а кінцевий продукт формується шляхом імін-єнамінної таутомеризації з наступною гетероциклізацією [1].



**4a,b**: R' = -CH<sub>2</sub>COOH, Ar = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**); **4d,e**: R' = -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**e**).

В ході реакції одна із нітрильних груп селективно гідролізується до амідної. Це створює можливість для проведення подальшої трансформації отриманих продуктів, зокрема термічної циклізації за участю амідного угруповання [2] та функціоналізації карбоксильної групи.

[1] Bayat, M.; Nasri, S.; Notash, B. *Tetrahedron* **2017**, 73, 1522.

[2] Maity, S.; Pathak, S.; Pramanik, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 21, 4651.

## СИНТЕЗ 2- ТА 3-ФЛУОРОЦИКЛОБУТИЛЬНИХ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ

*Демчук О. П.<sup>1,2</sup>, Гришук О. В.<sup>1</sup>, Григоренко О. О.<sup>2,3</sup>, Волочнюк Д. М.<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Enamine Ltd., м. Київ

<sup>3</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*shounboud@gmail.com*

Вже багато десятиліть флуороорганічні сполуки обіймають одне з чільних місць у найрізноманітніших галузях хімічної науки. Введення атомів флуору у циклобутановий фрагмент є особливо привабливим з точки зору використання у медичній хімії з огляду на останні тенденції підвищення вимог до фізико-хімічних характеристик сполук, що використовуються для біологічного тестування, зокрема, збільшення тривимірності за рахунок вищого вмісту  $sp^3$ -гібридних атомів карбону.

В літературі описано синтез обмеженої кількості представників функціоналізованих монофлуоро- та флуороалкіл-заміщених циклобутанів (в основному трифлуоро-метильні похідні). Серед  $CH_2F$ - і  $CHF_2$ -вмісних циклобутанів, синтез  $\beta$ -заміщених похідних був опублікований лише нещодавно нашою групою.

У ході нового дослідження було розроблено метод отримання низки 2- та 3-флуороциклобутанових будівельних блоків (рис.1) виходячи з комерційно доступних реагентів. Ключовими стадіями синтезу були реакції нуклеофільного заміщення з використанням CsF (для 1,3-похідних), флуородекарбоксілювання (для 1,2-похідних) та хроматографічне розділення сумішей з отриманням діастереомерно чистих сполук.

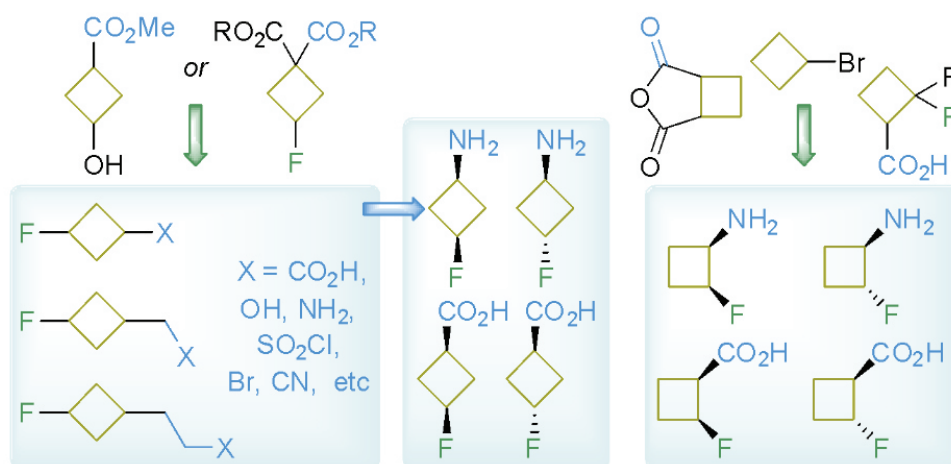


Рис.1. 2- та 3-флуороциклобутанові будівельні блоки

Також було досліджено вплив Флуору на зміну кислотності відповідних карбонових кислот, основності амінів а також ліпофільності відповідних амідів 1-8 (рис.2).

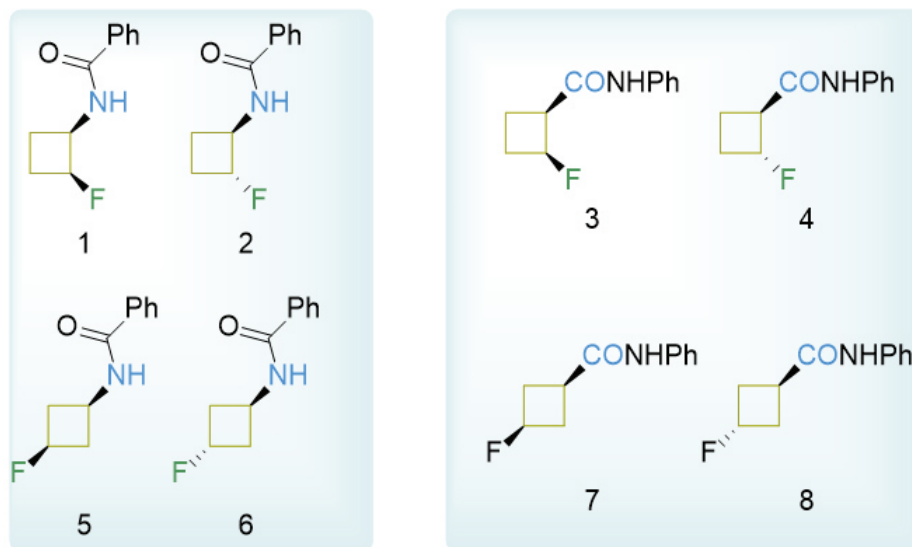


Рис.2. Амідні похідні 2- та 3- флуороциклобутанових будівельних блоків

[1] D. Cahard, J.-A. Ma, Eds., *Emerging Fluorinated Motifs Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2020.

[2] Demchuk, O. P.; Hryshchuk, O. V.; Vashchenko, B. V.; Trofymchuk, S. A.; Melnykov, K. P.; Skreminskiy, A.; Volochnyuk, D. M.; Grygorenko, O. O. Fluoroalkyl-Containing 1,2-Disubstituted Cyclobutanes: Advanced Building Blocks for Medicinal Chemistry. *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 87–95.



## C<sub>2</sub>-СИМЕТРИЧНІ МАЛЕЇНІМІДИ З ФЛУОРОФОРНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

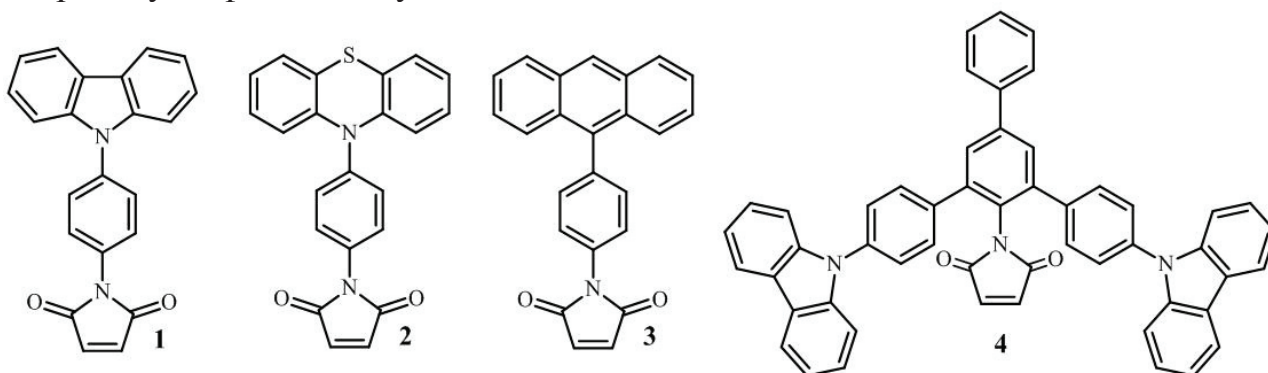
*Єфімов І. А.<sup>1</sup>, Новосад В. В.<sup>1</sup>, Дуда Д. М. І.<sup>1</sup> Бутенко С. О.<sup>1</sup>,  
Кінжибало В. В.<sup>2</sup>, Литвин Р. З.<sup>1</sup>, Обушак М. Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Wrocław, Poland

*Illia.Yefimov@lnu.edu.ua*

Малеїніміди широко використовують у біотехнології та фармації в процесах біокон'югації. Передусім це пов'язано з тим, що малеїніміди є сильними акцепторами Міхаеля, а їхні реакції з тіолами відбуваються практично миттєво і, крім того, утворений зв'язок C–S є достатньо міцним. Тому такі сполуки часто використовують для іммобілізації ферментів, введення флуорофорних міток у біооб'єкти, створення цільових терапевтичних засобів та ін. З іншого боку, квантовий вихід флуоресценції для N-заміщених малеїнімідів є невисоким у зв'язку з швидкими інтеркомбінаційними переходами, характерними для такого класу сполук. Водночас, продукти приєднання нуклеофільних реагентів до подвійного зв'язку малеїнімідів – сукциніміди є доволі сильними акцепторами і у поєднанні в одній молекулі з флуорофорними донорними фрагментами, як правило, інтенсивно флуоресціюють. Такі особливості хімічної та фотофізичної поведінки малеїнімідів використовують для конструювання нових turn/off сенсорів, флуоресцентних міток, візуалізації процесів у живих клітинах. Зважаючи на актуальність створення нових сполук таких класів ми розробили синтетичні підходи до отримання кількох нових представників малеїнімідів **1–4** з флуорофорними фрагментами карбазолу, антрацену та фенотіазину:



Логіка конструювання цих сполук передбачала попередній синтез нітробензенів з наступним відновленням їх у донорзаміщені аніліни та циклізацією в малеїніміди на останній стадії. У випадку сполук **1,2** нітровмісні прекурсори отримували за допомогою реакції нуклеофільного ароматичного заміщення між 4-нітрофторобенzenом та карбазолом чи фенотіaziном. У випадку синтезу сполуки **3** 9-(4-нітрофеніл)антрацен отримували реакцією Гомберга між антраценом та арендіазоній тетрафтороборатами. Для синтезу

скелету сполуки **4** скористалися послідовними реакціями синтезу пірилієвих солей, взаємодії їх з нітрометаном та реакцією Ульмана. Робота підтримана частково Міністерством освіти і науки України та Simons Foundation (Award No: 1037973).

## СПЕЦИФІЧНІ МЕТОДИ ФІЛЬТРУВАННЯ КОМБІНАТОРНИХ БІБЛІОТЕК

*Кардаш О. І., Мирко І. І., Круковський І. О., Чабан Т. І., Драпак І. В.*

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

*irynaoliinyk@gmail.com*

Специфічні методи фільтрування у віртуальному скринінгу можна розділити на два напрямки: перший ґрунтується на тому, що відома просторова структура біологічної мішені з якою повинні взаємодіяти досліджувані сполуки (молекулярний докінг), а другий - на тому, що відома структура лігандів комплементарних до певної структури білка (пошук фармакофорів, пошук по молекулярній схожості, застосування моделей отриманих в результаті QSAR аналізу).

Одним з методів, що дозволяє *in silico* профільтрувати великі групи синтезованих сполук чи сполук що були сконструйовані за допомогою комп'ютерних програм і ще не є синтезованими є молекулярний докінг. Метод ґрунтується на моделюванні на компютері механізму взаємодії сполуки з біорецептором. Структура рецептора для цього методу має бути заздалегідь відомою. В основі конструювання лікарських засобів лежить модель "ліганд - рецептор", де в якості ліганда виступає низькомолекулярна речовина (ЛЗ) а в якості рецептора - високомолекулярна (іонний канал, фермент, ДНК). Моделюється величезна кількість варіантів взаємного розміщення молекул в комплексі з рецептором і їх конформації. Для кожного варіанту програма розраховує енергію зв'язування, яка включає енергії гідрофобних, електростатичних, Ван-дер-ваальсових взаємодій і водневих зв'язків. Основною метою докінгу є пошук розміщення ліганда в комплексі з рецептором, що володіє мінімумом енергії тобто є найбільш стійким. Кількісною величиною зв'язування є енергія Гіббса  $\Delta G$ , а саме різниця вільних енергій Гіббса вільного білка і комплексу "білок-ліганд". Найбільш точним є методи гнучкого докінгу оскільки ліганду і амінокислотам активного центру рецептора надається конформаційна рухливість і може бути знайдена найбільш енергетично вигідна конформація. В результаті докінгу величезні комбінаторні чи віртуальні бібліотеки сполук можуть бути профільтровані з метою відібрати сполуки, що утворюють лише стійкі комплекси з рецептором.

Фільтрування з використанням фармакофорів. Для створення фармакофору необхідні тривимірні моделі лігандів, для яких взаємодія з мішенню є науково підтверджена та фізико - хімічні властивості цих лігандів. У процесі пошуку один з лігандів набуває статусу "штифта", він може бути заданий попередньо (сполука з найвищою афінністю до рецептора або ліганд з найменшою кількістю зв'язків що обертаються у структурі) чи бути обраним випадково (тоді статус штифта послідовно надається кожній сполуці по черзі). Далі штифт попарно порівнюється з кожним лігандом. Кожній парі сполук

надається оцінка, яка є сумою властивостей, що співпали. В результаті відбирається велика кількість пар сполук, що мають високий ступінь збігу. На цьому етапі необхідно знайти важливі властивості штифту, що співпадають з властивостями більшості попарних груп різних лігандів. Фармакофори - кандидати отримані з різних штифтів об'єднуються, ті що отримали найвищу оцінку, виводяться програмою як результат. Одного разу визначений фармакофор може виступати потужним механізмом у віртуальному скринінгу бібліотек сполук з метою відбору сполук з найбільш оптимальною фармакологічною дією ще до їх синтезу і випробувань *in vitro*.

Фільтрування по молекулярній схожості як один з методів віртуального скринінгу відіграє важливу роль в сучасних підходах до прогнозування біологічних властивостей хімічних сполук шляхом скринінгу великих баз комбінаторних чи віртуальних бібліотек. Пошук ґрунтується на принципі схожості властивостей: схожі хімічні сполуки проявляють схожу біологічну дію. Міра молекулярної схожості описується як величина, що є обернена до відстані чи рівна константі мінус відстань в дескрипторному просторі. Хімічні структури звичайно описуються за допомогою молекулярних скрінів (структурних ключів) чи відбитків пальців фіксованого чи змінного розміру, що будуються на основі топологічної (2D) інформації чи інформації про просторову будову молекул (3D).

Фільтрування з використанням QSAR аналізу. Цей метод аналізу використовується як для фільтрування комбінаторних чи віртуальних бібліотек так і на другій стадії конструювання лікарських засобів, що називається "оптимізацією сполук-лідерів" з метою підвищення активності, зменшення токсичності та покращення селективності дії. Для QSAR аналізу не потрібна точна інформація щодо механізму дії хімічної сполуки, але припускається, що він однаковий для всієї вибірки сполук, що використовуються для побудови QSAR моделі. Відомою повинна бути біологічна активність сполук на яких будується модель. За допомогою отриманої математичної моделі згодом прогнозується біологічна активність сполук для яких вона ще не визначена (комбінаторні бібліотеки), а у випадку віртуальних бібліотек - активність прогнозується ще до безпосереднього синтезу сполук, що значно заощаджує час та кошти. Структури досліджуваних сполук описуються за допомогою набору числових характеристик (дескрипторів) і далі будуються статистичні моделі зв'язку між значеннями дескрипторів і величинами активностей. До недоліків цього аналізу можна віднести те, що область застосування отриманих моделей обмежена певним структурним класом, який представлений у навчальній вибірці. Тобто, якщо модель будувалась на конкретному типі сполук, то прогнозувати біологічну активність за допомогою цієї моделі можна лише для такого ж самого класу сполук.

Дослідження виконане в рамках НДР Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького «Спрямований пошук "лікоподібних" молекул серед нових азолів із застосуванням стратегії *in silico* дизайну» № державної реєстрації 0121U109330.

## ГАЛОГЕНУВАННЯ 2-S-АЛІЛТІО-3-ЕТИЛХІНАЗОЛІН-4(1H)-ОНУ

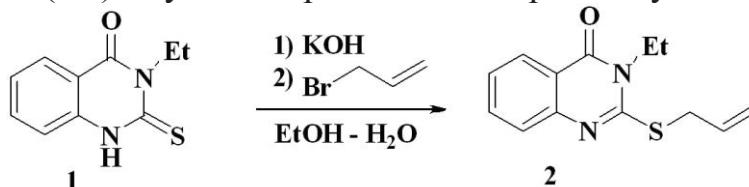
Криворучко А. Р., Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

dianabereksazi@gmail.com

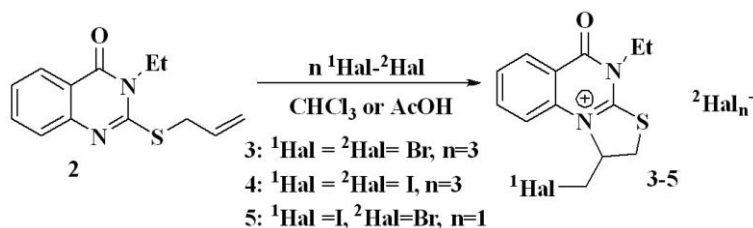
Тіозаміщенні хіназоліни є цінними біологічно активними сполуками. Одержані на їх основі гетероциклічні системи проявляють протимікробну, протигрибкову, антигістамінну активності, що робить їх синтез актуальним завданням. Поширеним та перспективним способом одержання конденсованих хіназолінів є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації з використанням різних електрофільних агентів, зокрема галогенів.

Метою даного дослідження є з'ясування закономірностей реакцій електрофільної циклізації 2-S-алілтїо-3-етилхіназолін-4(1H)-ону. Вихідний алкенільний тіоетер **2**, одержували реакцією алкілування 3-етил-2-тіоксо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-ону **1** алілбромідом в спиртово-лужному середовищі.



Наявність кратного зв'язку алкенільного фрагменту, а також нуклеофільного центру в структурі хіназоліну **2** – атома нітрогену в положенні 1, створює передумови для аелювання додаткового гетероциклу до остова хіназоліну. Для дослідження процесу електрофільної гетероциклізації в якості електрофілів нами було використано галогени, а саме: бром, йод та бромід йоду.

Реакцію електрофільної циклізації алкенільного тіоетеру **2** галогенами проводили при кімнатній температурі і постійному перемішуванні реагентів (бром — 8 годин, йод — 24 години, бромід йоду — 14 годин) у середовищі хлороформу - у випадку бромі та йоду, а для реакції з бромідом йоду в якості розчинника використовували льодяну оцтову кислоту. Встановлено, що галогеногетероциклізація 2-алілтїохіназолін-4-ону **2** відбувається регіоселективно з аелюванням тіазолінового фрагменту до остова хіназоліну. У результаті галоциклізації виділено та ідентифіковано продукти реакції ангулярної будови **3-5**.



Встановлено, що галогеноіндукована циклізація відбувається регіоселективно з утворенням потенційно біологічно активних поліядерних тіазолохіназолінів ангулярної будови.

## МОДИФІКАЦІЯ ПОХІДНИХ 4,5,6,7-ТЕТРАГІДРО-1H-ІНДОЛ-1-ІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

*Марченко К. І., Колос Н. М.*

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна

*katrin\_marchenko@yahoo.com*

Піролоциклогексанони або 4,5,6,7-тетрагідроіндол-4-они є важливими структурними компонентами різноманітних ліків і природних речовин. Так, препарат моліндон, який містить залишок морфоліну в положенні 6 біциклу, використовується для лікування шизофренії. Дегідрування структури 4,5,6,7-тетрагідроіндол-4-ону веде до утворення 4-гідроксиіндольного фрагмента, який міститься в багатьох алкалоїдах (псилоцин та його прекурсор псилоцибін) [1].

Раніше ми дослідили ряд Біджинелі-подібних мультикомпонентних реакцій, зокрема трьохкомпонентну конденсацію за участю ряду гідратів арилглюксалів **1a-f**, 1,3-диметилбарбітурової кислоти **2** та енаміну **3**, отриманого при взаємодії гліцину з димедоном. Кип'ятіння цих сполук в етанолі протягом 1,5-2 годин веде до утворення похідних 4,5,6,7-тетрагідро-1H-індол-1-ілоцтової кислоти **4a-f** [2].

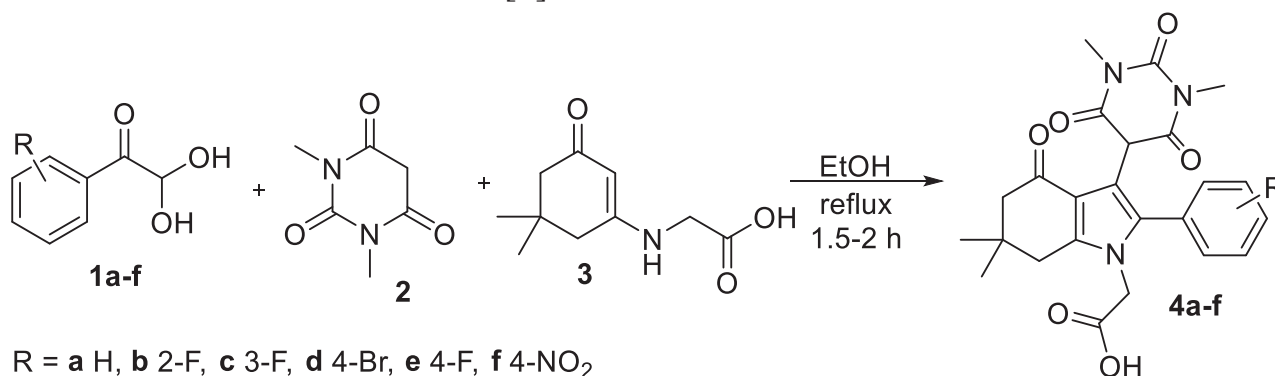


Рис.1. Схема трьохкомпонентної конденсації гідратів арилглюксалів, 1,3-диметилбарбітурової кислоти і (5,5-диметил-3-оксоциклогекс-1-ен-1-іл)гліцину

Очевидно, що отримані продукти можуть бути модифіковані за карбоксильною, карбонільною та  $\alpha$ -метиленовою групою тощо. Нами показано, що тетрагідроіндоли **4a,b,d** з оксалілхлоридом в присутності каталітичної кількості ДМФА утворюють хлорангіриди **5a,b,d**, які при взаємодії з MeOH та EtOH утворюють естери **6a** та **6d** відповідно. Реакції сполук **5a,b** з пропіламіном та диетиламіном дозволили синтезувати амідів **7a,b**. Цікавим є той факт, що виділення проміжного хлорангідриду не є необхідною процедурою в синтезі вказаних естерів та амідів.



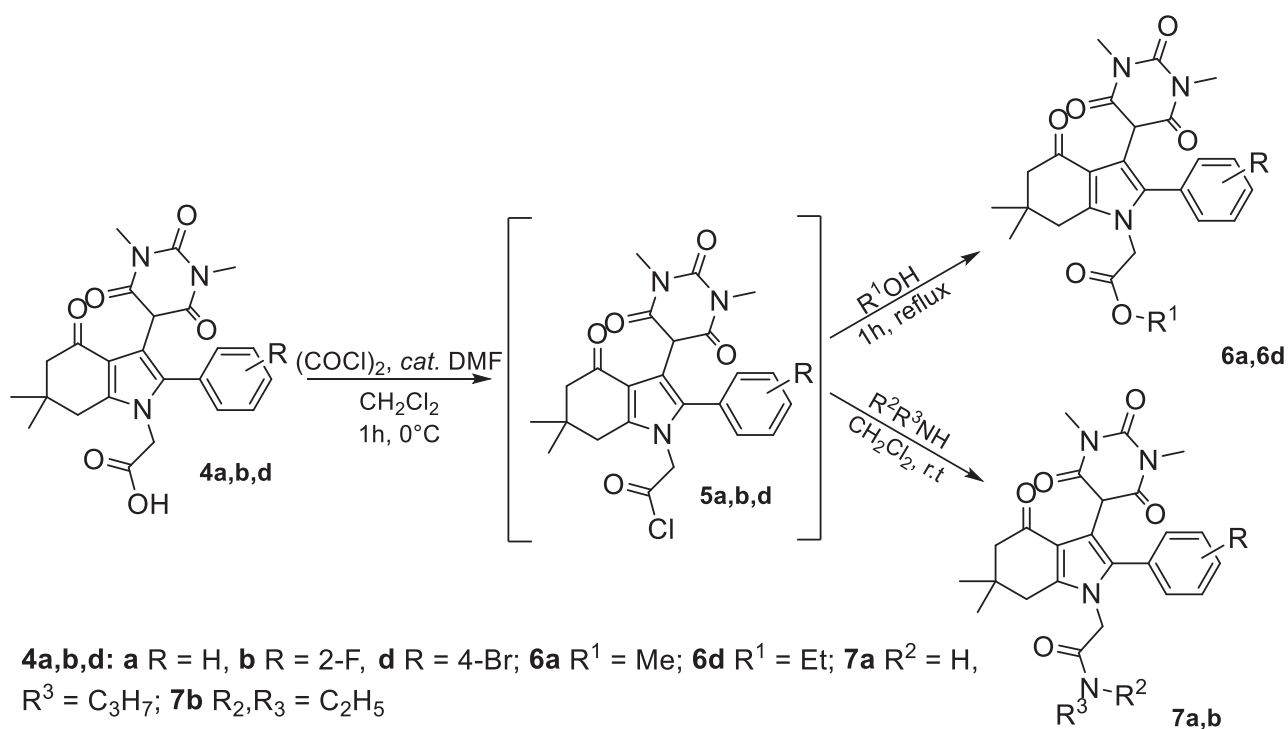


Рис.2. Схема утворення естерів і амідів 4,5,6,7-тетрагідро-1H-індол-1-ілоцтової кислоти

Структури отриманих сполук були підтверджені за допомогою ЯМР <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C спектроскопії та мас-спектрометрії.

- [1] Tomas Horsten and Wim Dehaen. *Molecules* **2021**, 26, 4596.  
 [2] Nataliia V. Chechina, Nadezhda N. Kolos, Irina V. Omelchenko. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2019**, 55(12), 1190-1196.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИПУХЛИННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ПОХІДНИХ 3-ФУРАН-2-ІЛ-2-(4-ФУРАН/ТІОФЕН-2-ІЛ)ТІАЗОЛ- 2-ІЛ)АКРИЛОНІТРИЛУ

*Матійчук Ю. Е.<sup>1</sup>, Чабан Т. І.<sup>1</sup>, Горак Ю. І.<sup>2</sup>, Чабан І. Г.<sup>1</sup>, Матійчук В. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

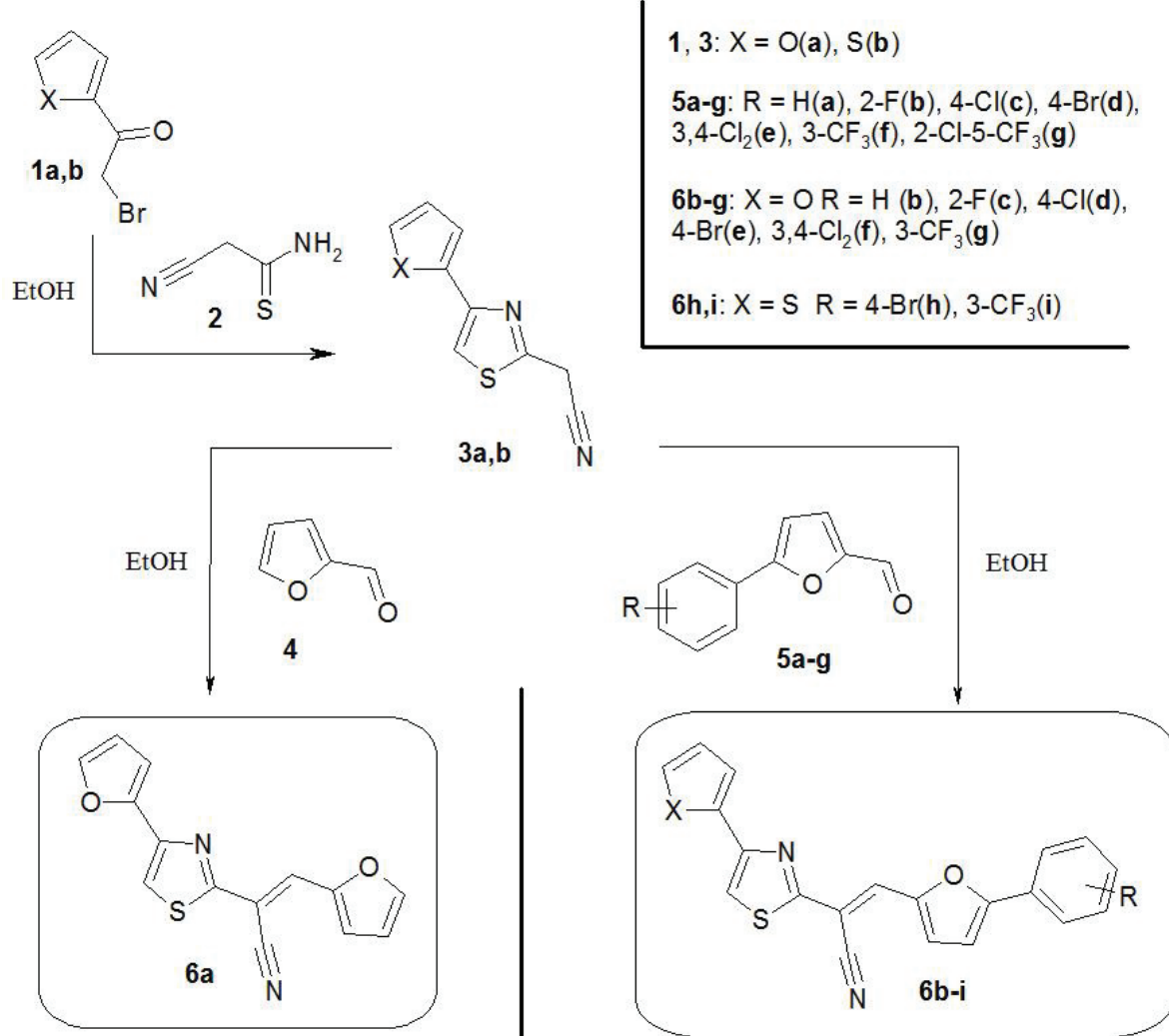
<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

*v\_matiychuk@ukr.net*

Рак є глобальною проблемою охорони здоров'я, яка є причиною кожної шостої смерті в усьому світі. У зв'язку з такими обставинами, як глобальне зростання чисельності населення, старіння населення та прогрес у соціальному та економічному розвитку, випадки раку та смертність зростають, і незабаром рак витіснить серцево-судинні захворювання як головну причину смерті в усьому світі. В даний час найбільш часто використовувані методи лікування раку включають хірургічне втручання, променеву терапію та хіміотерапію, в той час, як цільова терапія та імунотерапія отримують все більше уваги. Відповідно, хіміотерапевтичні препарати та імуноопосередкована терапія є основними напрямками поточних зусиль щодо лікування раку. Таким чином, існує очевидна і нагальна потреба в нових ліках з підвищеною ефективністю для лікування різних видів раку. Тіазол є одним з найпоширеніших гетероциклічних сполук в медичній хімії. Наявність кількох реакційних центрів у тіазольному фрагменті розширює діапазон їх застосування. Він відіграє життєво важливу роль у структурах багатьох лікарських засобів. Не менш важливим структурним блоком сучасної медичної хімії залишається і фурановий цикл. Очікується, що поєднання цих двох гетероциклічних фрагментів в одній молекулі призведе до підвищення фармакологічних властивостей. Таким чином, синтез нових сполук, що містять як тіазольний, так і фурановий цикли та подальший їх скринінг на біологічну активність викликають великий інтерес як з наукової, так і з практичної точки зору.

Продовжуючи систематичне вивчення нітрогено- та оксигеновмісних гетероциклів, як потенційних біологічно активних речовин, ми здійснили синтез нових неописаних у літературі похідних 3-фуран-2-іл-2-(4-фуран/тіофен-2-ілтiazол-2-іл)акрилонітрилу. Як вихідні реагенти нами було використано 2-бромацетилфуран **1a** та бромацетилтіофен **1b**. Зазначені речовини реагують з 2-ціанотіоацетамідом **2** з утворенням відповідних (4-фуран-2-іл-тіазол-2-іл)-**3a** та (4-тіофен-2-іл-тіазол-2-іл)-**3b** ацетонітрилів. Наступний етап нашої роботи включав конденсацію за Кневенагелем синтезованих **3a,b** з фурфуролом **4** і 5-арилфурфуролами **5a-g**. На цьому етапі відбувається нуклеофільне приєднання активного водню з ацетонітрильної частини з карбонільною групою заміщених альдегідів з наступним відщепленням води та утворенням очікуваних похідних 3-фуран-2-іл-2-(4-фуран/тіофен-2-ілтiazол-2-іл)акрилонітрилу **6a-i**.

Для підтвердження структури та індивідуальності синтезованих речовин були використані методи кількісного елементного аналізу та спектроскопії ЯМР. Інтерпретація спектрів дозволила встановити, що сигнали для протонів усіх структурних одиниць спостерігалися в їх характерних діапазонах.



Вивчення протипухлинної активності синтезованих сполук виконувалось у рамках міжнародної наукової програми DTP (Developmental Therapeutic Program) Національного інституту раку (NCI, Бетезда, Меріленд, США). Встановлено, що (2E)-3-(2-фурил)-2-[4-(2-фурил)-1,3-тіазол-2-іл]акрилонітрил (**6a**) та 2-(4-тіофен-2-іл-тіазол-2-іл)-акрилонітрили **6h,i** показали низьку активність, а похідні 2-(4-фуран-2-іл-тіазол-2-іл)акрилонітрилу **6b-g** володіють помірною активністю. Зокрема вони були чутливими до клітинних ліній раку молочної залози MDA-MB-468 і T-47D. При цьому цитотоксичний ефект спостерігався в діапазоні GP = -38,24 – 1,28%.

Отримані результати проведеної оцінки протипухлинної активності свідчать про те, що синтезовані сполуки є перспективними структурами для розробки протипухлинних препаратів. Зараз триває подальша оптимізація структури для підвищення біологічної активності.

Дослідження, які призвели до цих результатів, отримали фінансування від Міністерства охорони здоров'я України (0121U109330) та Міністерства освіти і науки України (0122U001615).

## СИНТЕЗ НОВИХ 6-СТЕРИЛ-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-В][1,3,4]ТІАДІАЗОЛІВ

*Мирко І. І.<sup>1</sup>, Чабан Т. І.<sup>1</sup>, Матійчук Ю. Е.<sup>1</sup>, Круковський І. О.<sup>1</sup>,  
Чабан І. Г.<sup>1</sup>, Матійчук В. С.<sup>2</sup>*

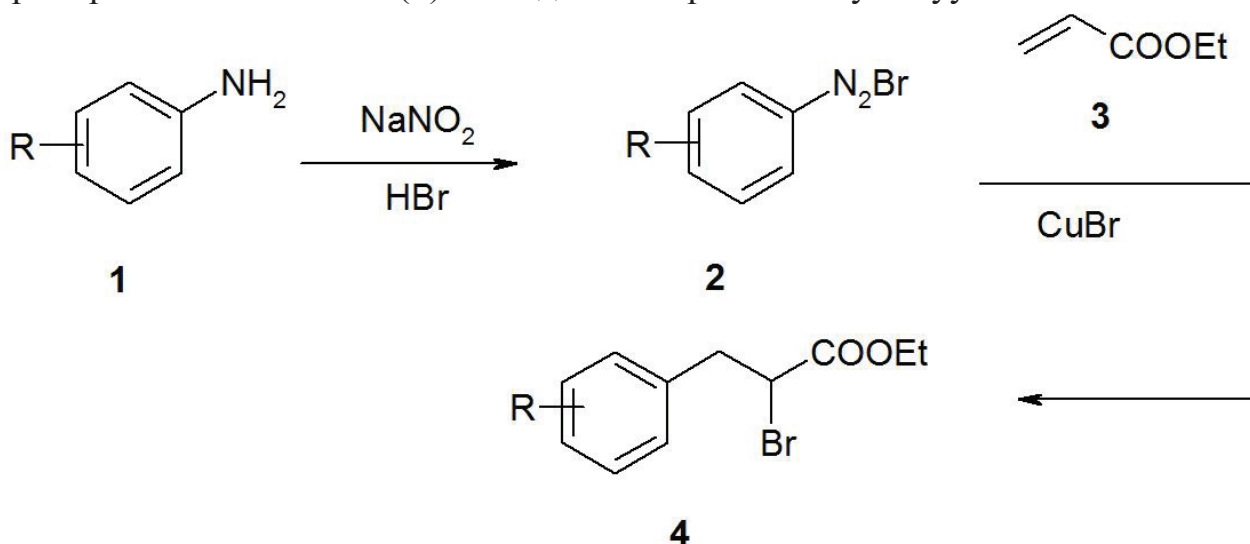
<sup>1</sup> Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

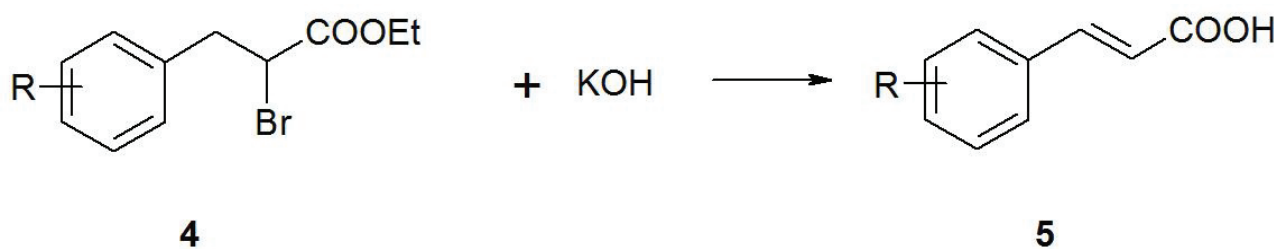
*irynaoliinyk@gmail.com*

Конденсовані нітрогеновмісні гетероциклічні системи викликають широку зацікавленість серед науковців, завдяки широкому спектру фармакологічної активності. [1,2,4]Триазоло[3,4-в][1,3,4]тіадіазоли є одними з маловивчених і важкодоступних нітрогеновмісних гетероциклів. Наявність чималого матеріалу по хімії та фармакологічній активності зазначеного класу сполук дозволяє розглядати їх як один з перспективних класів біологічно активних сполук з широким спектром дії.

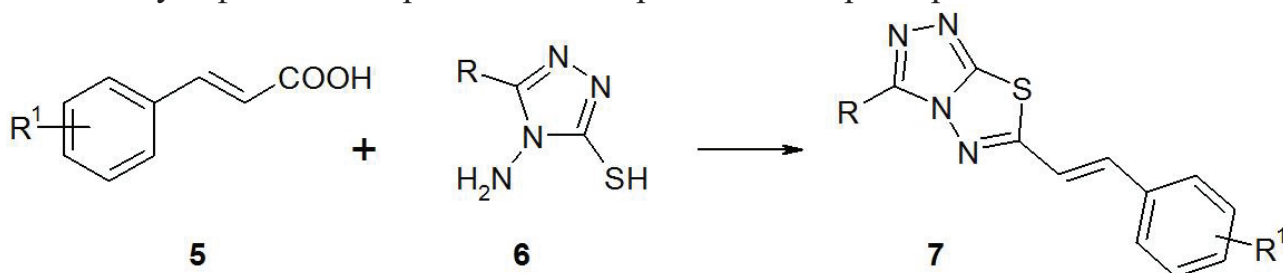
З метою одержання неописаних в літературі 3-арил-6-стерил-[1,2,4]триазоло[3,4-в][1,3,4]тіадіазолів (**8**) на першому етапі було отримано необхідні для подальших перетворень та неописані у літературі відповідні коричні кислоти. Їх отримували з відповідних ароматичних амінів (**1**). На першому етапі зазначені аміни (**1**) діазотували нітритом натрію в середовищі бромистоводневої кислоти. Утворену діазосіль (**2**) вводили у реакцію з етил акрилатом (**3**). Цю взаємодію проводили у водно-ацетоновому середовищі за кімнатної температури. Її каталізатором слугував бромід міді. У результаті зазначених перетворень було отримано відповідні етилові естери 2-бром-3-арилпропіонових кислот (**4**). Їх виділяли перегонкою у вакуумі.



При обробці утворених естерів (**4**) гідроксидом натрію відбувалося одночасне відщеплення бромоводню та гідроліз естерної групи. У результаті представленої реакції з високими виходами було отримано необхідні коричні кислоти (**5**).



Синтез цільових 6-стерил-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазолів (**7**) було проведено шляхом взаємодії одержаних коричних кислот (**5**) з відповідними аміно-4*H*-[1,2,4]триазол-3-тіолами (**6**). Реакцію проводили в класичних умовах у середовищі киплячого POCl<sub>3</sub>. Виходи продуктів реакції становили 65-81%. Це висоплавкі речовини, відносно добре розчинні в диметилформаміді та диметилсульфоксиді і нерозчинні в спирті та неполярних розчинниках.



Структуру синтезованих сполук достовірно підтверджено методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії. У спектрах наявні сигнали усіх протонів з хімічними зміщеннями, що відповідають структурі молекул. Проводиться фармакологічний скринінг синтезованих сполук.

Дослідження, які призвели до цих результатів, отримали фінансування від Міністерства охорони здоров'я України (0121U109330) та Міністерства освіти і науки України (0122U001615).

## ІОННА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ТА ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

*Свердліковська О. С., Черваков О. В., Буркевич Б. В.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро

*o.sverdlikovska@gmail.com*

Актуальним є дослідження, спрямовані на доповнення або підтвердження встановлених раніше залежностей іонної провідності іонних рідин іоненового типу (ІРІТ) від їх будови і температури з метою обґрунтованого вибору структурно-хімічних характеристик носіїв іонних рідин, що забезпечують їх високу ефективність у різних сферах практичних застосувань.

З метою доповнення основ для синтезу нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу із заданими властивостями було встановлено кореляційні залежності між температурою, хімічною будовою ІРІТ та їх іонною провідністю. Порівняльний аналіз впливу хімічної будови ІРІТ на їх іонну провідність здійснювали за результатами дослідження в широкому діапазоні температур (15–50°C) іонної провідності ІРІТ з різними за природою замісниками при четвертинному атомі Нітрогену. На підставі рекомендацій попередніх досліджень [1] в якості об'єктів даного дослідження було обрано зразки ІРІТ, що мають найменші власні радіуси – ІРІТ з хлорид- і бромід-аніонами.

Порівняння ІРІТ з однаковим радикалом при катіонному центрі, що є залишком вихідних ТДА (і для синтезу ППР, і для синтезу ІРІТ), чітко показує, що відбувається зниження іонної провідності бутіл- і бензилвмісних ІРІТ, внаслідок збільшення просторових ускладнень. Встановлено ряди залежностей іонної провідності від природи замісників при четвертинному атомі Нітрогену ІРІТ:  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{PhCH}_2$ .

У цілому аналогічна залежність була запропонована [1] для мономерних і димерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну, які містять галогенід-аніон.

Отже, наведені дані опосередковано вказують на послаблення міжіонних взаємодій, розбіжності між коефіцієнтами дифузії іонних рідин.

Перехід від ІРІТ із радикалом при катіонному центрі аліфатичної будови до ІРІТ із радикалом при катіонному центрі алкілароматичної будови приводить до збільшення іонної провідності ІРІТ, що, ймовірно, зумовлено зменшенням взаємодії з протонами гідроксильних чи оксиетильних груп замісників при атомі Нітрогену і відповідними аніонами.

Зазначимо, що заміна групи  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  на  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$  приводить до збільшення іонної провідності, ймовірно, внаслідок збільшення конформаційної лабільності групи  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$  порівняно з оксиетиленовою. Така залежність відповідає раніше знайдений залежності [1] для мономерних іонних рідин іоненового типу на основі морфоліну: «...питома



провідність іонних рідин зростає при введенні в молекулу  $\beta$ -гідроксиетильних груп...».

Експериментальними дослідженнями встановлено, що зі збільшенням температури іонна провідність ІРІТ зростає (рис. 1), тобто за рахунок зниження в'язкості іонних рідин і зменшення сольватованості іонів відбувається збільшення швидкості руху цих іонів. Однак на підтвердження цієї гіпотези у даній роботі не наведено фізико-хімічних розрахунків, що може бути основою подальших досліджень.

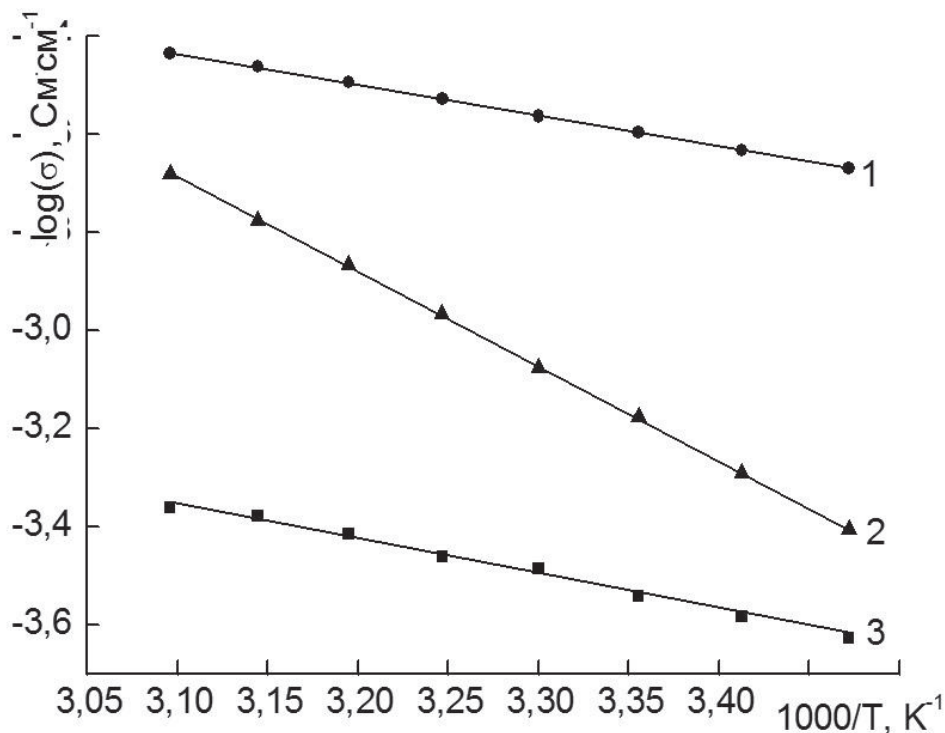


Рис. 1 – Температурна ( $1000/T$ ) залежність іонної провідності ( $\log \sigma$ ) ІРІТ:  
1 – С-4-22; 2 – С-3-22; 3 – С-1-22

Таким чином, узагальнення встановлених результатів попередніх [1] і даних досліджень може бути сформульовано у вигляді наступного тезису: «Іонна провідність іонних рідин іоненового типу збільшується зі зменшенням температури плавлення та зростанням температури».

Таким чином, подальшого розвитку набули наукові уявлення щодо іонних рідин іоненового типу внаслідок встановлених залежностей іонної провідності цих сполук від температури, природи замісників при четвертинному атомі Нітрогену, які підтверджено кореляційними рівняннями.

[1] Свердліковська О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового типу: Дис...д-ра. хім. наук. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 427 с.

# СИНТЕЗ НАСИЧЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОДВІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА ПОДАЛЬШОГО ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЛКІЛЮВАННЯ.

*Семено В. В.<sup>1</sup>, Кіпріанов М. О.<sup>2</sup>, Григоренко О. О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

*volodymyrsemeno@gmail.com*

Використання конформаційно утруднених аналогів відомих сполук є потужним інструментом в медичній хімії задля підвищення селективності та метаболічної резистентності потенційних лікарських засобів [1]. Окрім того, розробка біциклічних систем також може бути застосована для модуляції гідрофільності кінцевих сполук: у випадку однакової чи навіть дещо більшої кількості атомів Карбону, біциклічні похідні часто є більш гідрофільними порівняно з моноциклічними аналогами [2].

Грунтуючись на попередніх дослідженнях [3], було розроблено препаративний метод синтезу низькомолекулярних біциклічних сполук, які можуть бути використані, як біоізостери відповідних циклогексанових та циклогептанових похідних.

Використовуючи загальну схему синтезу (Схема 1), була вивчена поведінка карбоциклічних сполук, синтезованих шляхом електрофільного приєднання до екзоциклічного подвійного зв'язку (сполуки типу **1**) відповідного замісника X та відхідної групи.

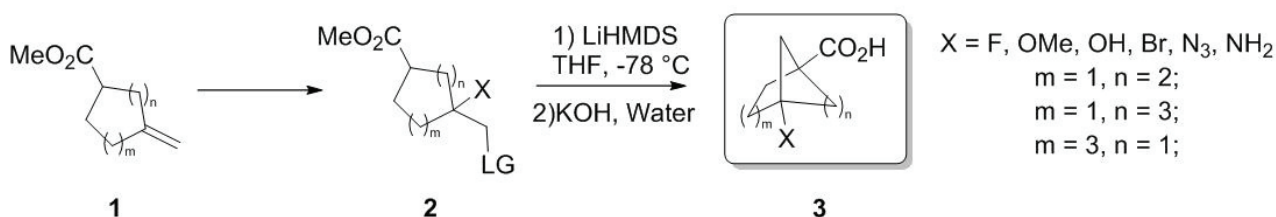


Схема 1. Загальна схема синтезу біциклічних похідних

Сполуки **2** в умовах реакції взаємодії з гексаметилдисилазидом літійо перетворювались на біциклічні похідні, які після лужного гідролізу призводили до кислот з загальною формулою **3** з препаративним виходом.

Повний список отриманих сполук можна побачити на рисунку 1. Для цих кислот було виміряно фізико-хімічних характеристик, зокрема,  $pK_a$ , розчинність у воді та  $LogP$ . Будова отриманих сполук була підтверджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а також 2D спектроскопії ядерного магнітного резонансу.

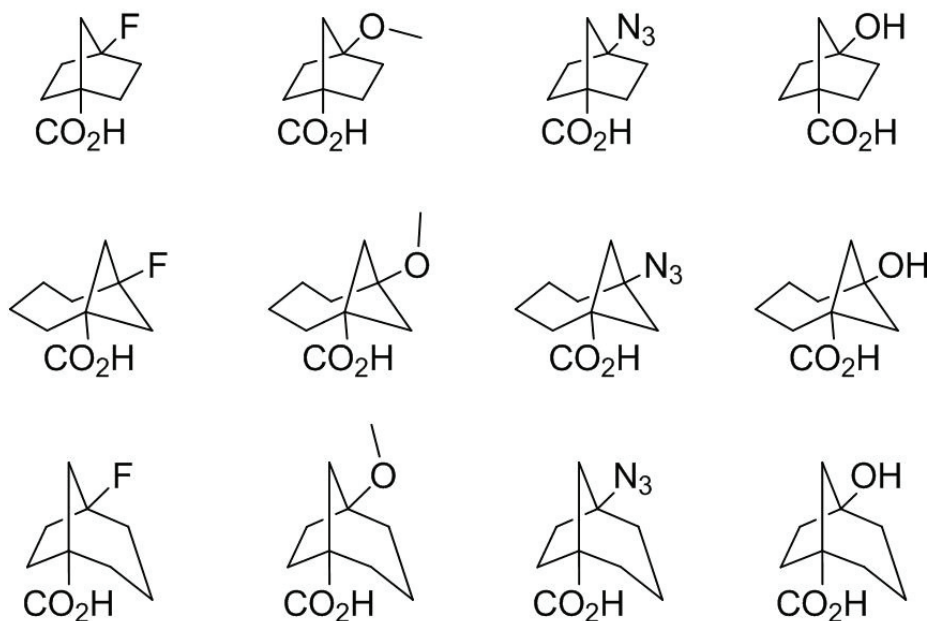


Рис. 1 Список синтезованих сполук

Завдяки отриманим результатам було зроблено висновки щодо впливу місткового фрагмента на фізико-хімічні характеристики у порівнянні до відповідних ациклічних карбонових кислот.

Найближчим часом планується вивчення синтетичного потенціалу отриманих біциклічних карбонових кислот шляхом одержання репрезентативних будівельних блоків інших класів сполук – амінів **4**, спиртів **5** та галогенідів **6**.

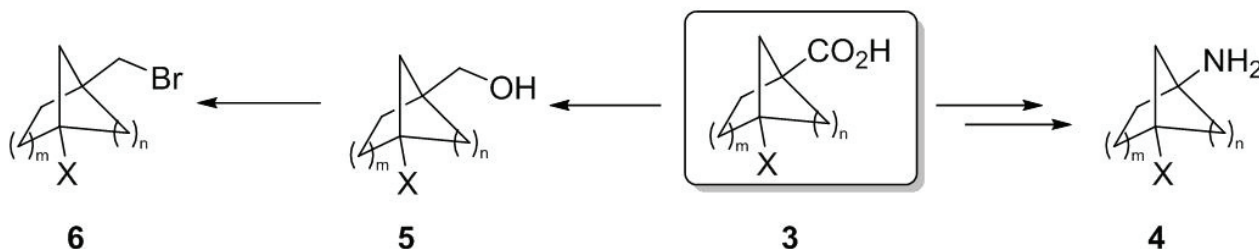


Схема 2. Перевірка подальшого синтетичного потенціалу

[1] Fang Z., Song Y., Zhan P., Zhang Q., Liu X., Conformational Restriction: An Effective Tactic in 'Follow-on'-Based Drug Discovery. *Future Med. Chem.* 2014, 6, 885–901.

[2] Degorce S. L., Bodnarchuk, M. S., Cumming I. A., Scott J. S. Lowering Lipophilicity by Adding Carbon: One-Carbon Bridges of Morpholines and Piperazines. *J. Med. Chem.* 2018, 61, 8934–8943.

[3] Semeno V. V., Vasylchenko V. O., Vashchenko B. V., Lutsenko D. O., Iminov R. T., Volovenko O. B. Grygorenko O. O. Building the Housane: Diastereoselective Synthesis and Characterization of Bicyclo[2.1.0]pentane Carboxylic Acids. *J. Org. Chem.* 2020, 85, 2321–2337

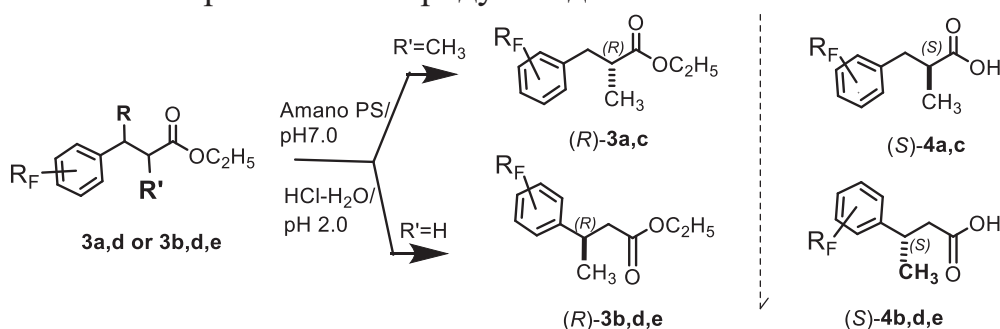
## ЕНАНТІОМЕРНОЧИСТІ ФТОРВМІСНІ 3-АРИЛАЛКАНОВІ КИСЛОТИ

Файзієв О. О., Колодяжна А. О., Колодяжний О. І.

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

oikol123@bpci.kiev.ua

Фторвмісні 3-арилалканові кислоти та їх похідні, такі як хіральні 3-арилбутаноли, є важливими вихідними та проміжними речовинами для синтезу ароматичних сесквітерпенів та корисними будівельними блоками в органічному синтезі [1,2]. Енантіомерночисті фторвмісні 3-арилалканові кислоти нами були отримані ферментативним гідролізом рацематів естерів цих кислот. Оптимізація процесу дерацемізації була досягнута підбором біокаталізаторів, ацилюючих реагентів, розчинників, температури. Також було досліджено вплив умов процесу дерацемізації на ефективність та енантіоселективність біокаталітичного розділення. В результаті були одержані фторвмісні 3-арилалканові кислоти, що мають (*S*)- та (*R*)-абсолютну конфігурацію високої стереохімічної чистоти. Після процесу кінетичного розділення енантіомерна чистота продуктів досягала 99% *ee*.



| Сполука<br><b>3a-e: 4a-e</b> | $R_F$               | $R$             | $R'$            | Естер, що непрореагував <b>3a-e</b> |               | Кислота <b>4 a-e</b> |               |
|------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
|                              |                     |                 |                 | Вихід, %                            | <i>ee</i> , % | Вихід, %             | <i>ee</i> , % |
| <b>3a,4a</b>                 | 4-F                 | H               | CH <sub>3</sub> | 50                                  | 91            | 54                   | 94            |
| <b>3b, 4b</b>                | 4F                  | CH <sub>3</sub> | H               | 80                                  | 95            | 60                   | 99            |
| <b>3c, 4c</b>                | 4-CF <sub>3</sub>   | H               | CH <sub>3</sub> | 40                                  | 100           | 60                   | 94            |
| <b>3d,4d</b>                 | 4-CF <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | H               | 71                                  | 98            | 52                   | 92.5          |
| <b>3e,4e</b>                 | 3-CF <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> | H               | 77                                  | 99            | 60                   | 99            |

Доведено, що гідроліз естерів фторвмісних 3-арилалканових кислот проходить з утворенням (*S*)-**4a-e** кислот; Абсолютна конфігурація і оптична чистота одержаних продуктів доведена з використанням хіральної ВЕРХ; Структура одержаних хіральних кислот доведена методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F спектроскопії, та хроматомас- LC-MS спектроскопії.

[1] Margolin A. L. Enzymes in the synthesis of chiral drugs. Enzyme Microb. Technol., 1993, 1, 266

[2] Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine, Wiley, Hoboken, 2008

# СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ N-(3-(3-МЕТИЛПІРАЗОЛ-5-ІЛ)-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-b][1,3,4]ТІАДІАЗОЛ-6-ІЛ)БЕНЗАМІДУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

*Федотов С. О., Гоцуля А. С.*

Запорізький державний медичний університет

*serjioolegovich@gmail.com*

Створення перспективних та практично значимих гетероциклічних систем за участю 1,2,4-триазолу є обґрунтованим напрямком наукової роботи. Значні можливості хімічних перетворень, доступність реакцій поєднання з різноманітними синтонами, висока вірогідність проявлення біологічних властивостей лише посилюють актуальність створення похідних зазначеного гетероциклу [1].

Отже, синтез та дослідження властивостей нових похідних 1,2,4-триазолу мають великий науковий потенціал та є важливими для розвитку вітчизняної хімічної та фармацевтичної галузей [2].

Метою роботи було встановлення оптимальних умов синтезу та дослідження ряду властивостей продуктів взаємодії 4-аміно-5-(3-метилпіразол-5-іл)-1,2,4-триазол-3-тіолу з ароматичними ізотіоціанатами.

Матеріали та методи. Перший етап роботи передбачав ресинтез 4-аміно-5-(3-метилпіразол-5-іл)-1,2,4-триазол-3-тіолу з використанням в якості вихідних сполук діетилоксалату, ацетону та натрій метилату. Як проміжні продукти хімічного перетворення були одержанні етиловий ефір 2,5-діоксопентанової кислоти та в подальшому в результаті поетапної взаємодії з гідразином перетворено у 3-метилпіразол-5-карбогідразид. Синтезований гідразид у реакції з сірковуглецем у водно-спиртовому розчині калій гідроксиду було перетворено на калій 2-(3-метилпіразол-5-карбоніл)гідразин-1-карбодитіоат, який піддавався внутрішньомолекулярній гетероциклізації (рис. 1).

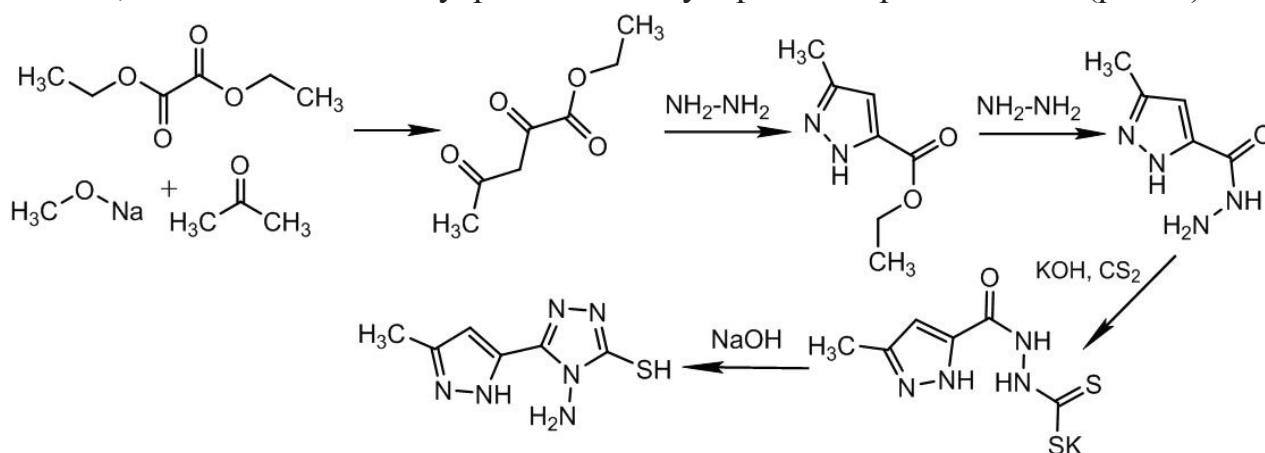


Рис. 1. Схема синтезу 4-аміно-5-(3-метилпіразол-5-іл)-1,2,4-триазол-3-тіолу

Наступним етапом роботи був синтез заміщених ізотіоціанатів. З цією метою використовували хлорангідриди карбонових кислот, які реагуючи з роданідом калія в середовищі ацетонітрилу, утворювали відповідні ізотіоціанати (рис. 2).

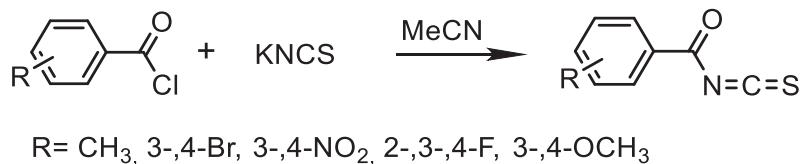


Рис. 2. Синтез R-бензоїлізотіоціанатів

Одержані R-бензоїлізотіоціанати в подальшому були використані в реакції з 4-аміно-5-(3-метилпіразол-5-іл)-1,2,4-триазол-3-тіолом, що супроводжується трансформацією у N-(3-(3-метилпіразол-5-іл)-[1,2,4]триазоло-[3,4-b][1,3,4]тіадіазол-6-іл)бензамід та відповідні його похідні (рис. 3).

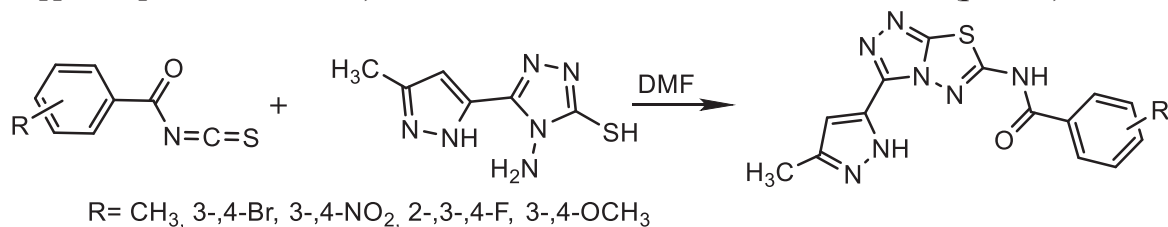


Рис. 3. синтез вихідних N-(3-(3-метилпіразол-5-іл)-[1,2,4]триазоло-[3,4-b][1,3,4]тіадіазол-6-іл)бензамід

Структуру вихідних сполук встановлювали комплексом сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

Прескринінгові дослідження *in silico* з використанням ADME аналізу дозволили попередньо спрогнозувати загальні фармакокінетичні параметри та визначитись з відповідністю основним критеріям лікоподібності. Також цим методом встановлена доцільність дослідження впливу синтезованих сполук на ацетилхолінестеразу. Методом молекулярного докінгу обґрунтовано доцільність подальших досліджень ряду синтезованих сполук на протигрибкову та антимікробну активність.

Висновки. Синтезовано N-(3-(3-метилпіразол-5-іл)-[1,2,4]триазоло-[3,4-b][1,3,4]тіадіазол-6-іл)бензамід та ряд його похідних як вірогідно потенційних протигрибкових, антимікробних та антихолінестеразних агентів.

- [1] Othman, A. A., Kihel, M., Amara, S. (2019). 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-thia-diazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agents. *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (7), 1660-1675. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.09.003>
- [2] Zvenihorodska, T., Hotsulia, A., Kravchenko, S., Fedotov, S., Kyrychko, B. (2021). Synthesis and antimicrobial action of 1,2,4-triazole derivatives containing theophylline and 1,3,4-thiadiazole fragments in their structure. *African Journal of Biomedical Research*, 24 (1), 159-163. <https://www.ajol.info/index.php/ajbr/article/download/209113/197153>.



## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НОВИХ СИНТЕТИЧНИХ СПОЛУК, ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН ЖИТА ПРОТЯГОМ ПЕРІОДУ ВЕГЕТАЦІЇ

*Циганкова В. А., Волощук І. В., Андрусевич Я. В., Коніч В. М.,  
Пільо С. Г., Ключко С. В., Броварець В. С.*

Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту  
біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

*vTsygankova@ukr.net*

Досліджено вплив нових синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину: №1 - 2-етилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол; № 2 - 6-метил-2-пропілсульфанілпіримідин-4-ол; № 3 - 2-бензилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол; № 4 - 2-ізопропіл-6-метилпіримідин-4-ол; № 5 - 4-гідроксипіримідин-2-тіолят натрію; № 6 - 2-метилсульфанілпіримідин-4-ол; № 7 - 2-бензилсульфанілпіримідин-4-ол на ріст та розвиток важливої зернової культури – жита озимого (*Secale cereale* L.) сорту Богуславка протягом періоду вегетації. Рістрегулюючу активність синтетичних сполук, похідних піримідину порівнювали з активністю гормонів рослин - ауксинів ІОК (1*H*-індол-3-іл)оцтова кислота) та НОК (1-нафтилоцтова кислота), а також відомих регуляторів росту рослин, створених на основі синтетичних сполук, похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур) [1].

Проведені дослідження показали, що нові синтетичні сполуки, похідні піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7, виявляють рістстимулюючу активність, яка є подібна гормонам рослин ауксином ІОК та НОК, а також регуляторам росту рослин, створених на основі похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур). Під впливом синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7 спостерігалось покращення формування і розвитку кореневої системи та пагонів рослин жита протягом 2-х тижнів. Статистичний аналіз [2] показав, що морфометричні показники рослин жита (середня довжина пагонів (см) та коренів (см)), вирощених на водному  $10^{-7}$ М розчині синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7, перевищують показники контрольних рослин, вирощених на дистильованій воді, а також є подібними або вищими, ніж показники рослин, вирощених на водному  $10^{-7}$ М розчині ауксинів ІОК, НОК та регуляторів росту рослин, створених на основі похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур).

Зокрема, спостерігалось підвищення середньої довжини пагонів (см): на 20,56 % – під впливом ауксину ІОК, на 35,49 % □ під впливом ауксину НОК, на 76,45 % – під впливом Метіуру, на 49,69 % – під впливом Каметуру, на 25,57 % – під впливом Івіну, на 16,29–45,36 % – під впливом синтетичних сполук,

похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7, порівняно з аналогічними показниками рослин жита, вирощених на дистильованій воді (контроль). Спостерігалось також підвищення середньої довжини коренів (см): на 168,42 % – під впливом ауксину ІОК, на 211,58 % – під впливом ауксину НОК, на 260,7 % – під впливом Метіуру, на 209,17 % – під впливом Каметуру, на 132,89 % – під впливом Івіну, на 55,79 – 216,26 % – під впливом синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7, порівняно з аналогічними показниками рослин жита, вирощених на дистильованій воді (контроль).

В той же час, встановлено, що синтетичні сполуки, похідні піримідину № 2 та 6 виявили нижчу активність; показники середньої довжини пагонів (см) рослин жита, вирощених на водному  $10^{-7}$ М розчині зазначених синтетичних сполук, були нижче показників контрольних рослин, тоді як показники середньої довжини коренів (см) рослин жита підвищувались під впливом цих сполук - на 8,42 %, порівняно з показниками рослин жита, вирощених на дистильованій воді (контроль).

Аналізуючи зв'язок між хімічною структурою та біологічною активністю нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7, можливо висловити припущення, що їх висока рістрегулююча активність пов'язана з наявністю замісників в хімічних структурах сполук: сполуки № 1, що містить етилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 3, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 4, яка містить ізопропільний замісник у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 5, що є натрієвою сіллю 4-гідроксипіримідин-2-тіоляту; сполуки № 7, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2 і гідроксильну групу у положенні 4. В той же час, зниження рістрегулюючої активності нових похідних піримідину, синтетичних сполук № 2 та 6 можливо пояснити наявністю замісників в їх хімічних структурах: сполуки № 2, яка містить пропілтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 6, яка містить метилтіогрупу у положенні 2 і гідроксильну групу у положенні 4.

Запропоновано практичне застосування як відомих регуляторів росту рослин – Івіну, Метіуру та Каметуру, так і нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 3, 4, 5 та 7 для поліпшення росту та розвитку рослин жита озимого (*Secale cereale* L.) сорту Богуславка протягом періоду вегетації.

[1] Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Копіч В.М., Штомпель О.І., Пільо С.Г., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування Івіну, Метіуру та Каметуру як регуляторів росту рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.). VI Міжнародна науково-практична конференція «ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО». 23-25 листопада 2022 р., м. Шостка, С. 240–250.

[2] Plant Physiology: Praktykum. / O.V. Voytsehovska et al. Lutsk, Teren, 2010. 420 р.

# СИНТЕЗ ТА ПРОТИЗАПАЛЬНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ 2-(5-АРИЛТЕТРАЗОЛ-2-ІЛ)- ТА 2-(1Н-ТЕТРАЗОЛ-5-ІЛСУЛЬФАНИЛ)-N-ТІАЗОЛ-2-ІЛАЦЕТАМІДІВ

*Чабан Т. І.<sup>1</sup>, Огурцов В. В.<sup>1</sup>, Драпак І. В.<sup>1</sup>, Чабан І. Г.<sup>1</sup>, Матійчук В. С.<sup>2</sup>*

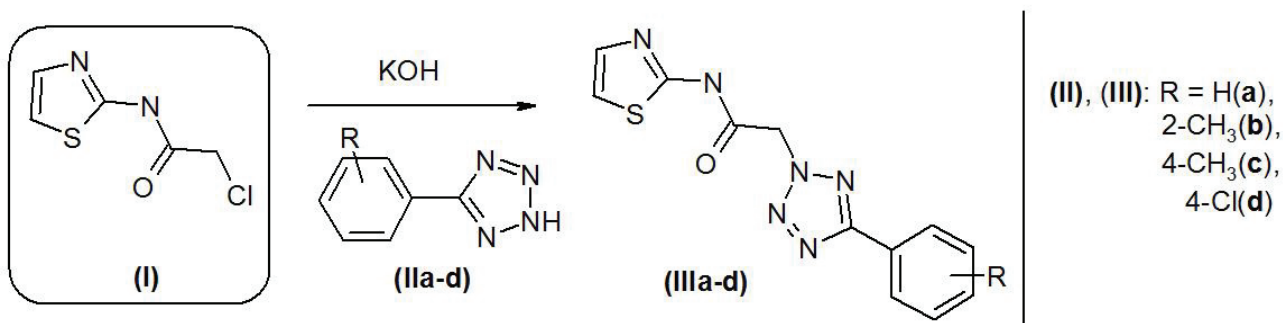
<sup>1</sup> Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

*chabantaras@ukr.net*

Хімія тіазоловмісних сполук динамічно розвивається, що зумовлено як теоретичним інтересом, так і великим практичним значенням сполук такого типу. Похідні тіазолу широко використовуються як лікарські засоби, що зумовлено широким спектром фармакологічної активності. Важливе місце серед речовин цього класу займають сполуки, що містять 2-амінотіазольний цикл. На сьогоднішній день 2-амінотіазольний фрагмент прийнято вважати привілейованою структурою в медичній хімії. Не менший інтерес викликають сполуки, що містять тетразольний цикл. Серед цього класу сполук знайдено речовини, що знаходяться на різних етапах біологічних випробувань. Враховуючи зазначене, цілеспрямований синтез нових сполук, що поєднують тетразольний і 2-амінотіазольний цикли в одній молекулі є цікавим та актуальним напрямом.

Розвиваючи наші роботи в галузі дизайну біологічно активних азолів, ми здійснили синтез та вивчили протизапальні властивості тіазол-тетразольних кон'югатів. Нами встановлено, що при кип'ятінні спиртових розчинів хлорацетамідотіазолу (**I**) з 5-арилтетразолами (**IIa-d**) у присутності гідроксиду калію з хорошими виходами утворюються 2-(5-арилтетразол-2-іл)-N-тіазол-2-ілацетаміди (**IIIa-d**).



Для підтвердження структури та індивідуальності синтезованих речовин були використані методи кількісного елементного аналізу та спектроскопії ЯМР. Інтерпретація спектрів дозволила встановити, що сигнали для протонів усіх структурних одиниць спостерігалися в їх характерних діапазонах.

Вивчення впливу синтезованих речовин на протікання ексудативної фази запалення проводилось на основі карагенінової моделі запального набряку лап білих щурів. Для порівняння в аналогічних умовах вивчали протизапальний ефект відомого протизапального лікарського засобу Ібупрофену в

середньотерапевтичних дозах. Наявність запальної реакції встановлювали за зміною об'єму кінцівки онкометричним методом на початку досліду і через 4 години після введення флогогенного агенту.

Синтезовані сполуки проявляють різну протизапальну активність - від практично повної її відсутності до виразного протизапального ефекту. Зазначені факти дають підстави вважати даний клас сполук перспективним для пошуку нових протизапальних речовин.

Дослідження, які призвели до цих результатів, отримали фінансування від Міністерства охорони здоров'я України (0121U109330) та Міністерства освіти і науки України (0122U001615).

# СИНТЕЗ МОНОЗАХИЩЕНИХ ЦИС- ТА ТРАНС-(2-АМІНОМЕТИЛ)ЦИКЛОБУТУН-1-АМІНІВ

*Черних А. В.<sup>1,2</sup>, Кудрик О. В.<sup>1,2</sup>, Оліфір О. С.<sup>1,3</sup>,  
Волочнюк Д. М.<sup>1,3,4</sup>, Григоренко О. О.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Enamine Ltd., 02094, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

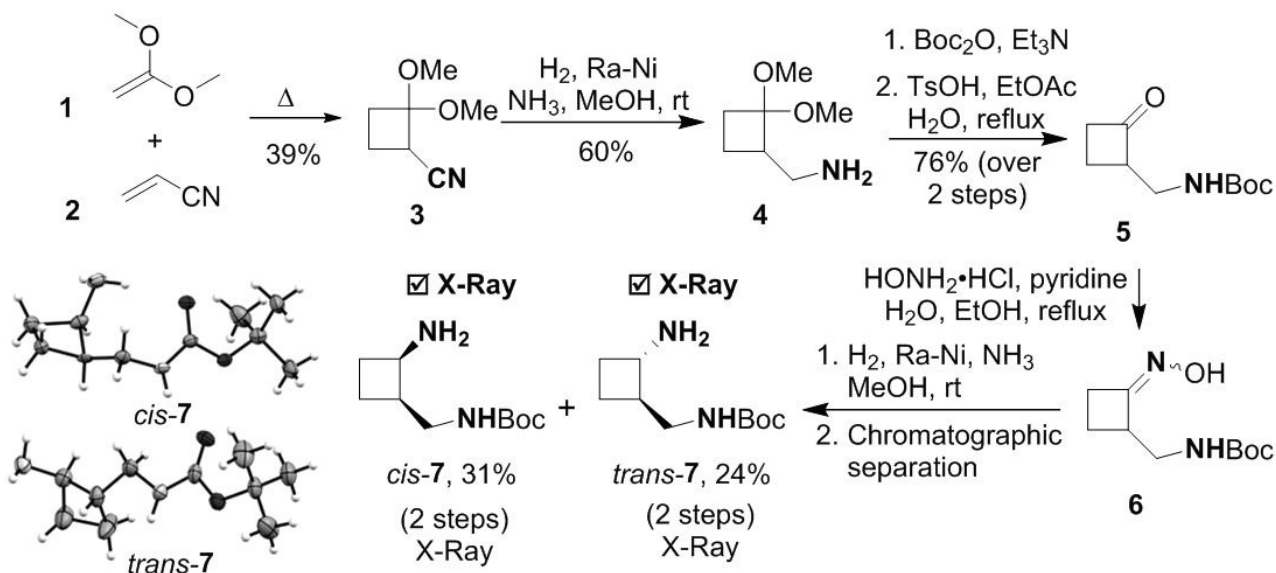
<sup>3</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

<sup>4</sup> Інститут органічної хімії, НАН України, м. Київ

*chernikh.av@gmail.com*

Для розробки нових ліків часто використовують конформаційно обмежені будівельні блоки. Такі фрагменти можна, зокрема, зустріти у препаратах Маравірок, Тровафлоксацин, Гранісетрон, Аброцитиніб та багатьох інших. Введення циклобутанів у біологічно активні сполуки підвищує молекулярну жорсткість у заданому фрагменті, що може сприяти кращому зв'язуванню з біологічними мішенями. Таким чином, з'являється можливість впливати на ефективність та селективність у дизайні нових препаратів.

Нашою науковою групою була розроблена схема синтезу нових дизаміщених будівельних блоків на основі метилциклобутану, що дозволяє отримувати монобок-захищені *цис*- та *транс*-(2-амінометил)циклобутанаміни-1 в мультиграмових кількостях [1]. Вихідною сполукою слугував нітрил **3**, який був отриманий термічним [2+2] циклоприєднанням відповідних алкенів **1** та **2**.



[1] Chernykh, A.V.; Kudryk, O.V.; Olifir, O.S.; Dobrydnev, A.V.; Rusanov, E.; Moskvina, V. S.; Volochnyuk, D.M.; Grygorenko, O.O. J. Org. Chem. 2023, 88, 3109–3131. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02892.



## ПРОТИЗАПАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ C5 ЗАМІЩЕНИХ 3-МЕТИЛ-4-ТІОКСО-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНІВ

*Чуловська З. І.<sup>1</sup>, Драпак І. В.<sup>1</sup>, Круковський І. О.<sup>1</sup>, Чабан Т. І.<sup>1</sup>,  
Чабан І. Г.<sup>1</sup>, Матійчук В. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

*chabantaras@ukr.net*

Запалення як типовий патологічний процес, який склався в процесі еволюції і виникає у відповідь на будь-яке пошкодження тканин організму, лежить в основі багатьох захворювань інфекційної і неінфекційної природи у людини і тварин. Комплекс фармакологічних заходів, спрямованих на контроль запалення ґрунтується на концептуальному уявленні про те, що, виходячи з можливостей сучасної клінічної медицини, зокрема фармакотерапії високоефективними нестероїдними протизапальними засобами (НПЗП) біль може бути ліквідований у 80 % пацієнтів. Проте всі вони в різній мірі мають ульцерогенні властивості. Спектр побічних ефектів НПЗП досить широкий, від основних небезпечних для життя захворювань, таких як інсульт чи інфаркт міокарда, до специфічних патологій, включаючи псоріаз, ревматоїдний артрит, періодонтальні захворювання, астму і атеросклероз. Для подолання цих обмежень у всьому світі триває пошук нових ефективних і безпечних протизапальних засобів.

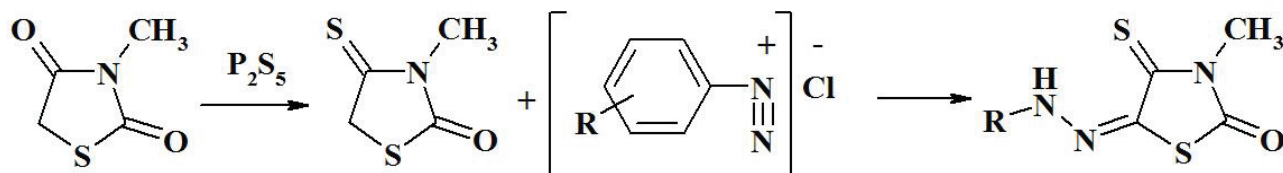
Вивчення реакційної здатності похідних 4-тіазолідону та здійснення їх хімічних перетворень є перспективним напрямком пошуку нових біологічно активних речовин. Це обумовлено широким спектром біологічної активності вказаного класу сполук, а також наявністю ряду реакційно здатних центрів, що дає змогу різносторонньої модифікації вихідної структури. Беручи до уваги ці обставини, актуальним є синтез речовин як потенційних лікоподібних молекул серед вказаного класу сполук.

Відомо, що зручним методом формування 4-тіазолідонового циклу є реакція [2+3]-циклокоденсації. Отриманий нами у зазначеному перетворенні раніше описаний тіазолідин-2,4-діон було введено в реакцію N-алкілювання через стадію утворення відповідної калійної солі. Наступний етап синтетичного дослідження полягав у проведенні реакції тіонування пентасульфідом фосфору, що дозволило отримати відповідний 3-метил-4-тіоксо-тіазолідин-2-он. Зазначену речовину було синтезовано в умовах аналогічних синтезу 4-тіоксо-тіазолідин-2-ону (ізороданіну). Активна метиленова група в положенні C5 тіазолідинового циклу отриманого скафолду проявляє СН-кислотні властивості, що дозволяє апробувати її у реакції азосполучення. Встановлено, що 3-метил-4-тіоксо-тіазолідин-2-он вступає в реакцію з солями арилдіазонію, що призводить до отримання неописаних у хімічній літературі 3-метил-5-(арил-гідразоно)-4-тіоксо-тіазолідин-2-онів. Проведені експерименти показали, що оптимальним є



отримання зазначених сполук, є проведення реакції у середовищі діоксану за температури нижче 2°C).

Для підтвердження структури та індивідуальності синтезованих речовин були використані методи кількісного елементного аналізу та спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ . У спектрах наявні сигнали усіх протонів з хімічними зміщеннями, що відповідають структурі молекул.



З метою пошуку нових біологічно активних сполук як потенційних лікарських засобів, синтезовані 5-(арил-гідразоно)-4-тіоксо-тіазолідин-2-они стали об'єктами фармакологічного скринінгу на протизапальну активність. Для порівняння в аналогічних умовах вивчали протизапальний ефект відомого протизапального лікарського засобу – Ібупрофену. Проведені дослідження протизапальної активності показали, що синтезовані сполуки володіють протизапальними властивостями, а деякі з них за показниками активності наближаються до або перевищують препарат порівняння. Таким чином, можна стверджувати, що структурна модифікація базового скафолду за положенням С<sup>5</sup> у реакціях азосполучення є перспективним напрямом для дизайну потенційних протизапальних агентів.

Дослідження виконане в рамках НДР Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького «Спрямований пошук "лікоподібних" молекул серед нових азолів із застосуванням стратегії *in silico* дизайну» № державної реєстрації 0121U109330.

# НОВИЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ МЕЗО-ЗАМІЩЕНОГО ІНДОГЕПТАМЕТИНЦІАНІНОВОГО БАРВНИКА ДЛЯ ХЕЛАТУВАННЯ ІОНІВ ЦИНКУ

*Шаранов І. П., Сломінський Ю. Л., Іщенко О. О.*

Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

*ilyasharanov@gmail.com*

Останнім часом велика кількість публікацій присвячується ціаніновим барвникам, особливо функціоналізованим симетричним гептаметинціанінам на основі похідних індолу. Їх унікальні спектральні властивості, що лежать в ближньому інфрачервоному діапазоні, сприяють широкому застосуванню таких барвників в різних фізичних та біологічних сферах [1-2]. Окремою важливою властивістю трикарбоціанінових барвників є можливість їх структурної модифікації для успішного використання як флуоресцентних зондів, зокрема на катіони металів [3].

Розроблений метод синтезу (рис.1) та дослідженні зміни у спектрально-люмінесцентних властивостях барвника (2) до та після його комплексотворення із надлишком хлориду цинку (табл.1). Продемонстровано, що вільний індогептаметинціанін (2) з дипіколіламіно групою в мезо-положенні володіє гіпсохромно зміщеними спектральними смугами та великим Стоксовим зсувом, що узгоджується з правилом Фьостера-Дьюара-Нотта. Введення циклічного угруповання, а саме «диметиленового містка», пояснюється отриманням постійної конформації синтезованого барвника для більш жорсткої структури та підвищеної фото- та хімічної стабільності.

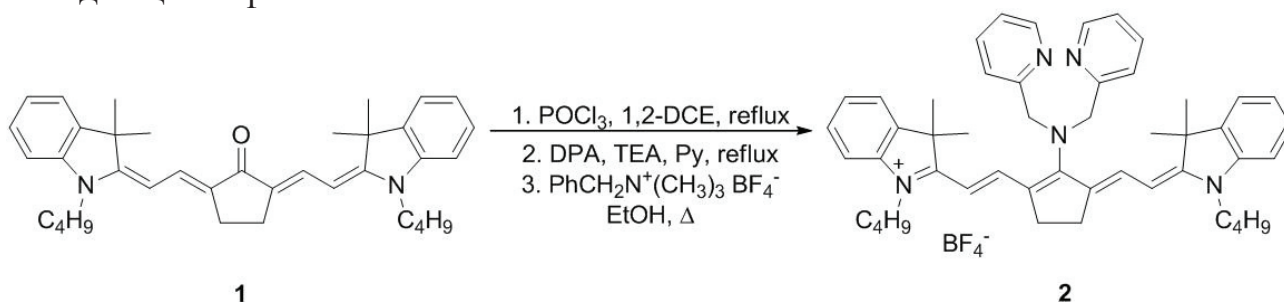


Рис. 1. Схема синтезу мезо-заміщеного індогептаметинціанінового барвника (2)

Табл. 1. Порівняння спектрально-люмінесцентних властивостей барвника (2) до та після комплексотворення з надлишком  $\text{ZnCl}_2$  в ацетонітрилі

| №                   | $\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{f}}$ , нм | SS, $\text{cm}^{-1}$ |
|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|
| 2                   | 699                                    | 790                                    | 1648                 |
| 2 + $\text{ZnCl}_2$ | 778                                    | 820                                    | 658                  |

З даних у табл. 1 видно, що після комплексотворення індогептаметинціаніну (2) із  $\text{ZnCl}_2$ , смуги поглинання та флуоресценції

зміщуються батохромно на 79 нм та 30 нм відповідно. Такий ефект досягається за рахунок послаблення донорної здатності неподіленої електронної пари атому азоту аміногрупи, завдяки її координації з катіоном цинку.

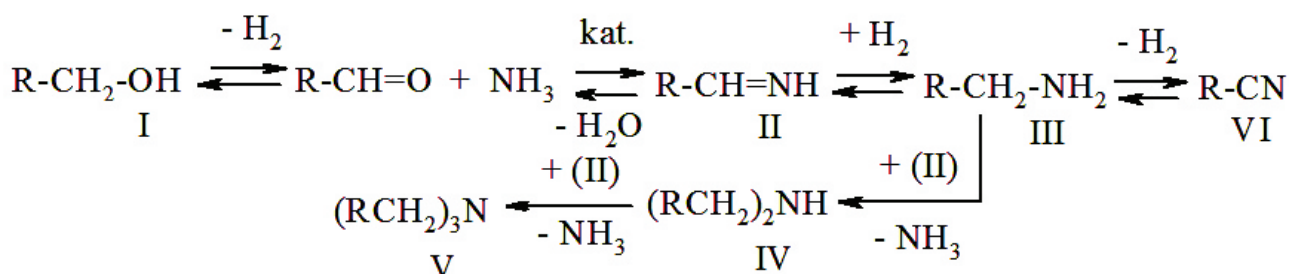
Внаслідок такого хелатування, спряження між замісником у мезоположенні барвника (2), а саме електронною парою азоту аміногрупи, та поліметиновим хромофором зникає, через що максимуми поглинання та флуоресценції утвореного комплексу наближуються до незаміщеного у мезоположенні індогептаметинціаніну. Суттєві спектральні зсуви у довгохвильову область сприяють використанню такого типу ціанінових барвників в медицині та біології як чутливих флуоресцентних зондів для контролювання наявності катіонів цинку в певному середовищі.

- [1] Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.*, 2008. 80 (7): 1525–1538. doi: 10.1351/pac200880071525.
- [2] Li Y., Zhou Y., Yue X., Dai Z. Cyanine conjugates in cancer theranostics. *Bioact. Mater.*, 2021. 6 (3): 794-809. doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.09.009.
- [3] Guo Z., Park S., Yoon J., Shin I. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43: 16-49. doi: 10.1039/c3cs60271k.

Український державний хіміко-технологічний університет

Дане дослідження спрямоване на пошук перспективних каталітичних систем, які могли б стати основою «зелених» промислових процесів виробництва аліфатичних амінів.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між складом нових Су-  
вмісних аніонно-модифікованих композицій та їх каталітичним потенціалом на  
прикладі процесу амінування *n*-бутанолу (I) до бутиламінів за схемою:



Термолізом мідь-аміачно-карбонатного розчину у присутності носіїв, відповідно, метагідроксиду Al, гідроксоалюмінату Zn, карбонату La приготовані «складні» солі 1-3. Після переведення в активний стан низькотемпературними витримкою (250°C) та активацією воднем (до 240°C) каталізатори 1-3 містили в якості модифікаторів залишкові аніони  $\text{OH}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Їх потенціал досліджено у проточному реакторі при температурах 200-240°C, співвідношенні I:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub> = 1:2:6 та навантаженні спирту 0,4 год<sup>-1</sup>.

Проаналізовано можливі причини різної каталітичної активності (рис. 1) Si-вмісних аніонно-модифікованих зразків 1-3.

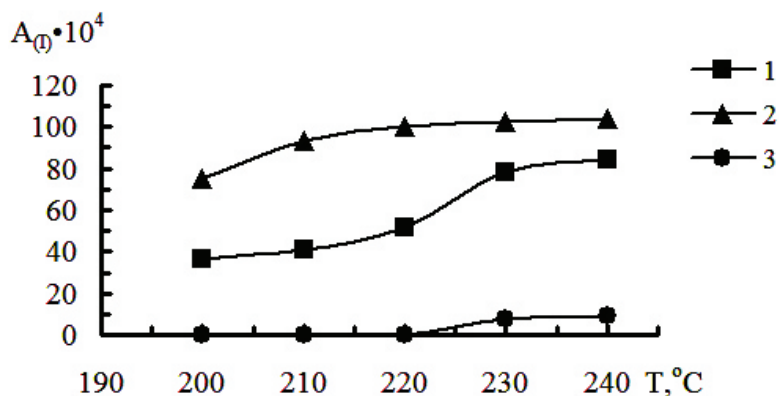


Рис. 1. Вплив температури синтезу на питому каталітичну активність  $A_{(I)}$  [моль I/(г<sub>CuO</sub>·год)] нових мідьвмісних композицій 1-3

# ФІЗИЧНА ХІМІЯ

# A THERMODYNAMICS OF MIXING OF [BMIM][PF<sub>6</sub>] WITH ACETONITRILE AS SEEN FROM MONTE CARLO SIMULATIONS

*Filatov Ya. I.<sup>1,3</sup>, Jedlovszky P.<sup>2</sup>, Idrissi A.<sup>3</sup>, Kalugin O. N.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Eszterházy Károly University, Eger, Hungary

<sup>3</sup> University of Lille, CNRS UMR 8516 - LASIRE, Lille, France

*iaroslav647@gmail.com*

Due to a wide application of the mixtures of the ionic liquids (IL) with molecular liquids, they are the subject of the intensive experimental investigation and molecular dynamics (MD) simulations. The most important question of the MD simulation of such mixtures is to which extend the force field of the individual components can reproduce the thermodynamic properties of the mixtures.

To resolve this issue, it was proposed to estimate the excess free energy of mixing as function of concentration (Eq 1) by using thermodynamic integration approach [1-2]

$$\Delta_{mix}F^{ex} = F_{\alpha\beta} - x_{\alpha}F_{\alpha} - x_{\beta}F_{\beta} + \Delta F^{id} \quad (1)$$

where  $F_{\alpha}$ ,  $F_{\beta}$ , and  $F_{\alpha\beta}$  are the molar values of the quantity  $F$  in neat components  $\alpha$  and  $\beta$  and in their mixture, respectively,  $x_{\alpha}$  and  $x_{\beta}$  are the mole fractions of the components  $\alpha$  and  $\beta$ , respectively, and  $\Delta F^{id}$  is the change of the quantity  $F$  in ideal mixing.

In this contribution, the excess Helmholtz free energy ( $F$ ), enthalpy ( $H$ ) and entropy ( $S$ ) of mixing for the mixture of [BMIM][PF<sub>6</sub>] and acetonitrile (AN) are calculated in the entire composition range by means of Monte Carlo simulation and thermodynamic integration using MCCCSTowhee package [3] and the potential model proposed by Mondal *et al.* [4] for [BMIM][PF<sub>6</sub>] and Koverga *et al.* [5] for AN.

The simulation was performed on the system of 512 particles at 298.15 K using the  $NPT$  ensemble for equilibration followed by the  $NVT$  ensemble for the calculation of thermodynamic parameters. The excess molar Helmholtz free energy of the [BMIM][PF<sub>6</sub>] / AN mixture is shown in Fig. 1.

Based on the results shown in Fig. 1, it can be concluded that the systems are mixed over the entire range of concentrations, since the excess free Helmholtz energy throughout the site is negative.

Thus, the force field models of the neat components, [BMIM][PF<sub>6</sub>] and AN, are suitable for further modeling of this binary mixture.



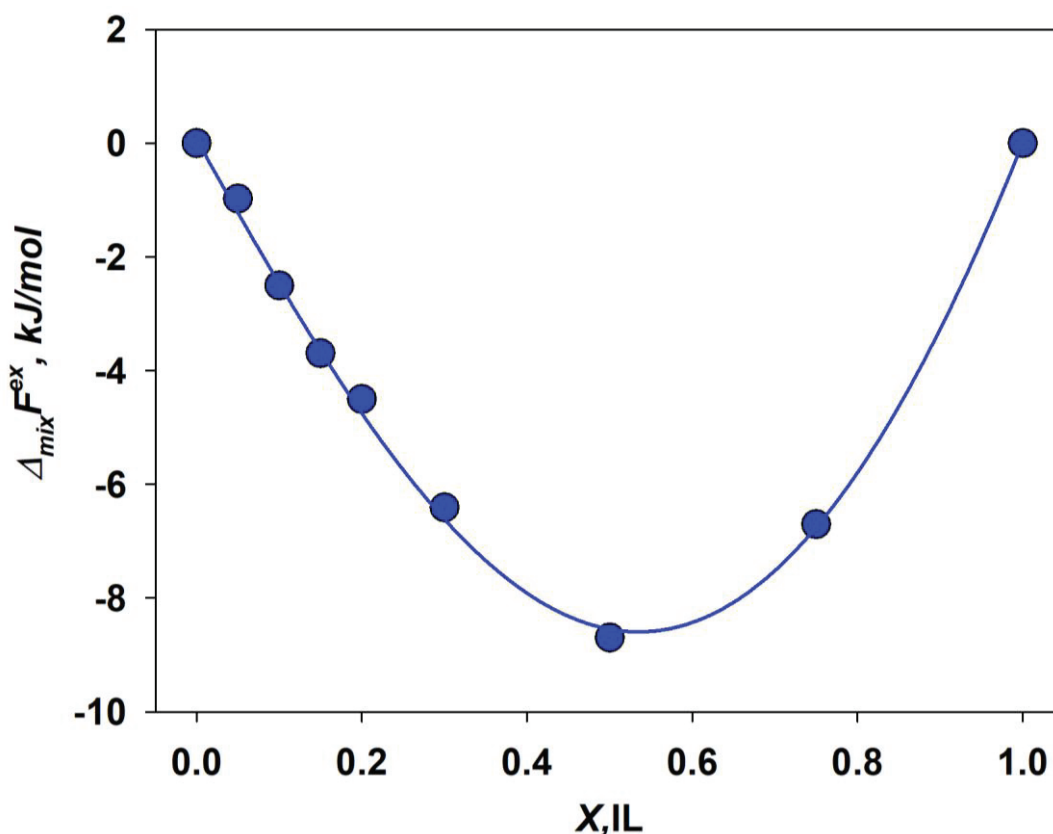


Figure 1. The excess molar Helmholtz free energy ( $\Delta_{mix} F^{ex}$ ) of the [BMIM][PF<sub>6</sub>] / AN mixture obtained by using Monte Carlo simulation.

- [1] Jedlovszky, P.; Idrissi, A.; Jancsó, G. Can Existing Models Qualitatively Describe the Mixing Behavior of Acetone with Water? *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 124516-1-7.
- [2] Idrissi, A.; Jedlovszky, P. Effect of the Alkyl Chain and Composition on the Thermodynamics of Mixing of Small Alcohols and Water. *J. Mol. Liquids* 2021, 338, 116777-1-11.
- [3] M.G. Martin, “MCCCS Towhee: a tool for Monte Carlo molecular simulation”, *Mol. Simulat.* 39 1212-1222 (2013).
- [4] Mondal, A.; Balasubramanian, S. Quantitative Prediction of Physical Properties of Imidazolium Based Room Temperature Ionic Liquids through Determination of Condensed Phase Site Charges: A Refined Force Field. *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 3409-3422.
- [5] Koverga, V. A.; Korsun, O. M.; Kalugin O.N.; Marekha B.A.; Idrissi A. A new potential model for acetonitrile: Insight into the local structure organization. *J. Mol. Liq.* 2017, 233, 251-2561.

## TRANSPORT PROPERTIES AND DYNAMIC STRUCTURE OF SBPBF<sub>4</sub> / ACETONITRILE SOLUTIONS: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

*Hrytsenko B. Y., Dudarev D. S., Vovchinskyi I. S., Kalugin O. N.*

V.N. Karazin Kharkiv National University

*bog.grytsenko24@gmail.com*

Electric double-layer capacitors (EDLC) are perspective electrochemical storage of electronic energy due to high power density, short time of charge/discharge and long lifetime. The conductivity of electrolyte is critical characteristics of EDLC and therefore decision of new electrolytes is of interest for scientist and engineers as well.

There are many directions of research in order to optimize their working conditions related to the electrolytes and in our work we focus on understanding at the molecular level their transport properties related with their microscopic structure. The chosen electrolytes are solutions of 1-1'-spiropyrrolidiniumtetrafluoroborate (SBPBF<sub>4</sub>) in acetonitrile (AN). Indeed, among the variety of aprotic dipolar solvents, acetonitrile (AN) is the most popular solvent for the EDLC application due to its low viscosity, a wide electrochemical window and the ability to dissolve practically important salts. While it was shown recently that SBPBF<sub>4</sub> solutions demonstrated a 10% larger conductivity value (in the range of 1-3 M) comparing to methyltriethylammonium tetrafluoroborate (MTEABF<sub>4</sub>) ones widely used in industry [1].

Here we present the detailed investigation of the transport properties and dynamic structure of the highly concentrated solutions SBPBF<sub>4</sub> in AN by using atomistic molecular dynamics (MD) simulation with full-atom flexible force field models of SBP<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and AN as compare with results obtained early with rigid force field models [2]. All MD calculations were performed by using MDNAES simulation package [3].

It has been found that the large expansion of ion aggregation in the solutions of SBPBF<sub>4</sub> in AN with concentration increase affects all the dynamic properties and dynamic structure of the whole system.

[1] N.M. Jackson, M. Payne. ECS Trans. 16, 139-149 (2008).

[2] I.S. Vovchynskyi, Ya. V. Kolesnik, Ya. I. Filatov, O. N. Kalugin. J. Mol. Liq. 235, 60–67, (2017).

[3] O.N. Kalugin, M.N. Volobuev, Ya.V. Kolesnik, Kharkov University Bulletin, 454, 58–79 (1999).

## NICKEL FERRITES FOR GREEN ENERGY

*Lesik S. M., Ivanenko I. M.*

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

*Luckystrike191012@gmail.com*

In today's world with a constantly growing population, along with the scientific and technical development of people's living standards, there is a problem of environmental pollution due to the constant increase in the use of fossil fuels (gas, oil, coal). When they are converted into energy, a large amount of waste is formed, which pollutes the atmosphere. As a result, most countries in the world have set common goals for carbon independence and are investing large financial and scientific resources in the search for alternative and renewable energy sources to replace fossil fuels [1-3].

In this context, hydrogen, as a simple compound formed by two hydrogen atoms, attracts a lot of attention. This compound has a number of important advantages over other potential energy carriers: the possibility of waste-free transformation into clean energy, high energy density (calorific value of 120,000 kJ/kg), and a wide variability of production (can be obtained from a large number of different compounds). At the same time, it should be borne in mind that the high energy density creates serious risks when working with this explosive gas [3-4].

One of the branches of the development of green energy is direct fuel cells - electrochemical equipment capable of converting a "green" energy carrier (hydrogen or alcohol) into a sufficient amount of electrical energy and water as waste. The main problem with fuel cells is the risks associated with the dangers of transporting hydrogen over long distances. This problem is solved by releasing hydrogen from other, safer compounds. A promising compound for these purposes is sodium borohydride, as evidenced by thousands of scientific publications on the topic of hydrogen generation by the decomposition of borohydrides [5-6].

$\text{NaBH}_4$  is a colorless powder safe for transportation with relatively high hydrogen content (about 10.8% by mass). Along with this, it is capable of easily decomposing into hydrogen and sodium metaborate at industrially low temperatures (reaction 1). The formed sodium metaborate (a decomposition product of sodium borohydride) can easily absorb hydrogen and be reduced to borohydride again (reaction 2).



The rate of hydrogen evolution can be not only controlled but also regulated by changing the temperature and the amount of the corresponding catalyst. In this regard, it is important to establish the dependence of the catalyst efficiency in the hydrogen generation reaction from sodium borohydride in order to achieve an industrial scale of use.

To achieve this goal, the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst, which can be synthesized from cheap precursors - nickel nitrate and ferric nitrate, is very effective. Nickel ferrites make it possible to significantly speed up the process of hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride [3].

- [1] A.F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurenczy, Hydrogen storage: beyond conventional methods, *Chem Commun (Camb)* 49 (78) (2013) 8735.
- [2] S. Narang and K. Pubby, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 519, 167163 (2021).
- [3] I. Ivanenko and S. Lesik, *Springer Proceedings in Physics*, 131-149 (2021).
- [4] A. Haia, B. Alqassemb, G. Bharatha, K. Rambabua, I. Othmanb, M. A. Haijab, and F. Banat, *Electrochimica Acta*, 363, 137083 (2020).
- [5] H. Hussain, M. Ahmad, M. T. Ansar, G. M. Mustafa, S. Ishaq, S. Naseem, G. Murtaza, F. Kanwal, and S. Atiq, *Synthetic Metals*, 268, 116507 (2020).
- [6] N. Hosni, K. Zehani, R. P. Brazuna, J. Moscovici, L. Bessais, and H. Maghraoui-Meherzi, *Materials Science and Engineering: B*, 232-235, 48-54 (2018).

# NONLINEAR BEHAVIOUR OF WATER AND FRACTAL AGGREGATE STRUCTURES UNDER DEHYDRATION SELF-ORGANIZATION OF HUMIC SOLUTIONS ISOLATED FROM SOIL

*Popirny M. A., Kriklya (Kamneva) N. N., Gorobchenko O. A.*

V. N. Karazin Kharkiv National University

*kamneva@chemist.com*

Nonlinearity relates to dynamic state and functions that allow using physical parameters and models to predict and monitor dynamic change in self-organizations molecular systems. Solutions of HA represented as complex dynamic non-equilibrium dissipative molecular systems with multilevel space-time self-organization (set of a mix of heterogeneous small and low-weight molecules that self-organized set of supramolecular aggregates and micelle-like aggregate ensembles with irregular “structure within structure” architect) [1, 2]. In HA solutions, a set of physical-chemical properties has been determined by the level of the hierarchy of self-organized structures and their conformational state that can describe by physical parameters [2]. The degree of irregularity of the HA surfaces of fractal aggregate is related to functionality due to the reactive sites, on the catalytic activity and adsorption, which is due to intermolecular interactions [1]. The intensive impact of soil leads to the re-organization of the humic structure by loosely large clusters of heterogeneous and stable big supramolecular aggregates and ensembles that due to the transition of the conformational state into unstable fulvic-type conformation which occurs decrease soil carbon, fertility, property and agronomic-valuable quality of soil organic matter. We suppose that the nonlinear and fractal approaches may be accurate and sophisticated tools to study and monitoring of dynamic humic state and transition. This study aims to identify the nonlinearity of the water behaviour and the formation of fractal aggregates under dehydration self-organization during the drying of humic solutions from soil with different organization and conformational states caused by fertilizers systems.

Table 1. The characteristic particle sizes of humic solution (1-nano-fraction, 2-sub-fraction, 3-macro-fraction)

| HA solution                                 | Intensity            |        | Volume   |       |
|---------------------------------------------|----------------------|--------|----------|-------|
| HA solution from soil without fertilizers   | 1. 110,0 nm          | 7,4 %  | 104,8 nm | 2,7 % |
|                                             | 2. 1109 nm           | 57,2 % | 1255 nm  | 6,6   |
|                                             | 3. 4748 nm           | 35,4 % | 4990 nm  | 90,7  |
| HA from soil with mineral fertilizer        | 1. 94,0 nm           | 50,9 % | 71,13 nm | 76,1  |
|                                             | 2. 993,6 nm          | 45,9 % | 1373 nm  | 8,8   |
|                                             | 3. 4897 nm           | 3,2 %  | 5094 nm  | 15,2  |
| HA from soil with organo-mineral fertilizer | 1. 119,0 nm          | 68,7 % | 64,81 nm | 77,3  |
|                                             | 2. 2076 nm           | 31,3 % | 3367 nm  | 22,7  |
|                                             | 3. 0 % (overlapping) |        |          |       |

Established that size-fraction organization of humic solution from soil without fertilizers present predominantly of macro-fraction – large aggregate ensembles of big size particles and the system more polydisperse (table 1). In humic solution from soil from mineral fertilizer change size-fraction organization in the side of increasing ratio of nano-sized fraction with decreasing of sub- and macro-fractions; observed increasing the ratio of more big particles in humic solution from soil with organo-mineral fertilizer. In addition, the size-exclusion chromatograph revealed decreasing in the hydrophobic low-weight molecular fraction in humic solution from soil with mineral fertilizer and size distribution corresponds to the organization and conformation state of fulvic-like type.

After the first day of evaporation in the Petris dish, there is an increase in the concentration of HA in solutions and a non-linear change of dielectric permeability when the amount of water in the HA is reduced. It indicates the complex nature of the restructuring of the network of H-bonds between bulk water molecules and/or changes in the amount of hydrated water (fig 1). Non-linear character in humic solution from soil with mineral fertilizer larger, than in other solutions that caused by different intermolecular re-structuring and water ordering under molecular aggregation emerge new stabilized space-time self-organizations.

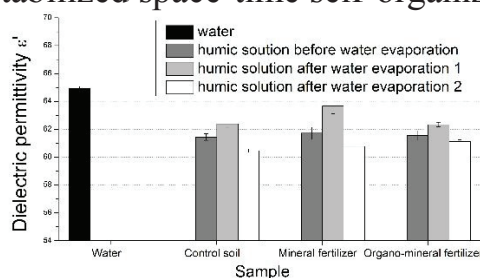
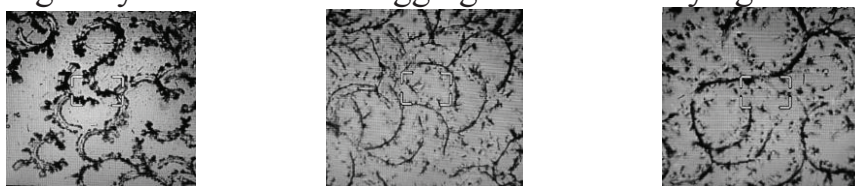


Fig 1. Change of dielectrics permittivity of humic solutions

Fig 2 showed the ring, semi-ring well-defined shaped structures of fractal aggregates emerged by diffuse-limited aggregation under drying of humic solutions.



Without fertilizers    with mineral fertilizer    with organo-mineral fertilizer

Fig. 2. Fractals aggregates after 4 days of drying of HA solution in Petris dish

As we can see humic solution from soil with mineral fertilizer emerged weak defined expressed structure of fractal aggregates with broken ring-shaped structure compare to perfectly ordered and well-defined expressed ring structure of humic solutions from soil without fertilizer. Observed some recovery of the well-defined expressed structure of fractal aggregates of HA from the soil with organo-mineral fertilizer. This is caused by increasing hydrophobic building blocks (manure – organic component of fertilizer and source of amphiphilic and non-polar aromatic structure) and associated with the reverse conformational transition from fulvic-type



to humic-type state with a corresponding set of molecular properties and mechanisms involved in self-organization more similar to HA from soil without fertilizer.

[1] Angelico R. and at all. Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation-Is There Time for a New Paradigm? *Appl. Sci.* 2023, 13, 2236.

[2] Dolenko, S.A., Trifonova, M.Y., Tarasevich, Y.I., 2017. Aqueous solutions of humic acids as self-organizing dissipative systems. *Journal of Water Chemistry and Technology* 39, 360–367.

# pH-DEPENDENT STRUCTURE OF GLUTATHIONE-FUNCTIONALIZED SMALL GOLD NANOPARTICLES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION STUDY

*Prud M.<sup>1</sup>, Kyrychenko A.<sup>1</sup>, Prymak O.<sup>2</sup>, Epple M.<sup>2</sup>, Kalugin O.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University

<sup>2</sup> University of Duisburg-Essen, Essen, Germany

*mykyta.prud@gmail.com*

L-glutathione (GSH) is a natural reducing molecule that bears a thiol group, which makes it an attractive candidate for the modification of metal surfaces and the synthesis of monolayer-protected gold nanoparticles (AuNP) [1]. Depending on the solution pH, GSH can exist in acid-base equilibrium among different protonated-deprotonated forms, such as neutral and anionic, as shown in Fig. 1A [2]. Understanding the structure of the GSH-coated AuNP as a function of solution pH is essential for its further functionalization and labeling by fluorescent probes [3].

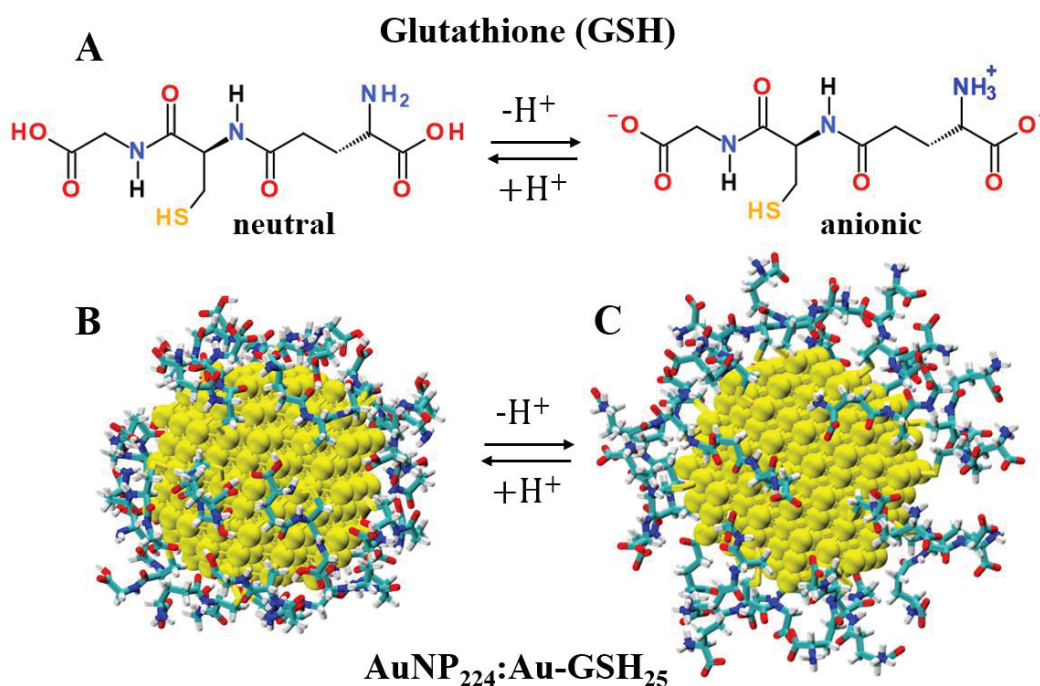


Fig. 1. (A) Deprotonation-protonation equilibrium in a glutathione (GSH) ligand. MD snapshots of glutathione-coated AuNPs with the gold-ligand ratio of 224:25 for the neutral (B) and anionic (C) forms, respectively.

In this study, the structure of GSH-coated small AuNP was studied by molecular dynamics (MD) simulation for the neutral and anionic forms of GSH. Our MD model of a small spherical AuNP with an average diameter of 2 nm was composed of 249 atoms. All-atom OPLS force-field parameters were developed for the neutral and anionic forms of an Au-GSH ligand based on the corresponding B3PW91/cc-pVDZ/Lanl2dz optimized structures. In addition, to examine the role of

the ligand packing density on the structure of adsorbed ligands, the two different ratios of 224:25 and 199:50 of free gold atoms and gold-attached GSH ligands (Au-GSH) were considered, referred to as AuNP<sub>224</sub>:Au-GSH<sub>25</sub> and AuNP<sub>199</sub>:Au-GSH<sub>50</sub>, respectively.

Fig. 1B-C shows MD snapshots of AuNP<sub>224</sub>:Au-GSH<sub>25</sub> in which the GSH ligand is in either the neutral form with both terminal -COOH groups being protonated or the anionic form with the deprotonated glycine carboxylate group -COO<sup>-</sup> and zwitterionic  $\gamma$ -glutamic moiety (Fig. 1A). Our MD simulations suggest that the neutral GSH ligands bind to the gold surface by multiple contacts and form a thin ligand monolayer (Fig. 1B). In contrast, in the anionic form, the GSH ligands favor aligning their charged groups towards the aqueous environment so that the monolayer thickness is increased (Fig. 1C). This trend was also observed for AuNP<sub>199</sub>:Au-GSH<sub>50</sub> with the high-ligand density. These findings demonstrate that the conformation of gold-bound GSH ligands and, hence, the packing density and thickness of the whole GSH monolayer may be controlled by environment pH.

- [1] Klein, K., Loza, K., Heggen, M., Epple, M. An efficient method for covalent surface functionalization of ultrasmall metallic nanoparticles by surface azidation followed by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (click chemistry). *ChemNanoMat*. 2021, 7, 1330-1339.
- [2] Bieri, M., Bürgi, T. L-glutathione chemisorption on gold and acid/base induced structural changes: A PM-IRRAS and time-resolved in situ ATR-IR spectroscopic study. *Langmuir*. 2005, 21, 1354-1363.
- [3] Sokolova, V., Ebel, J.-F., Kollenda, S., Klein, K., Kruse, B., Veltkamp, C., Lange, C. M., Westendorf, A. M., Epple, M. Uptake of functional ultrasmall gold nanoparticles in 3D gut cell models. *Small*. 2022, 18, 2201167.

## LOW WASTE TECHNOLOGIES FOR WATER SOFTENING AND DECARBONIZATION

*Vorobiova O. I., Trus I. M., Gomelya M. D.*

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

*dwamcy@gmail.com*

As it is known, all natural water sources contain hardness ions in varying quantities. Water hardness is caused by the presence of calcium and magnesium salts. The standard hardness indicator in drinking water is 7 mg-eq/dm<sup>3</sup>. However, in the wastewater of mining enterprises, the hardness indicator can reach 50 mg-eq/dm<sup>3</sup>. The use of hard unsoftened water in industry leads to the formation of limescale on the internal surfaces of boilers and heat exchangers, that reduces their efficiency. Discharging such water into surface waters significantly worsen the ecological situation of the regions. Therefore, it is necessary to get rid of hardness ions by softening wastewater [1, 2].

The following methods are most commonly used for water softening: thermal, reagent, ion exchange, and combined methods.

In case of reagent softening, accurate dosing of reagents during water treatment is essential for the successful implementation of the technological process. Usually, the stability index of water serves as a criterion for the correct selection of reagent dosages and completion of the softening process.

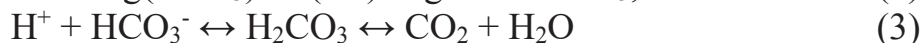
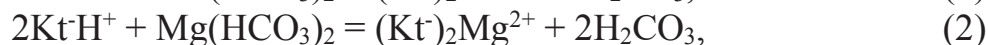
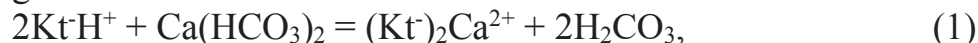
The authors of the work [3] propose the use of lime, sodium o-phosphate, sodium fluoride, and sodium hydroxyaluminate for water softening. The use of sodium aluminate makes it possible to reduce the residual hardness of the water from 2.5 mg-eq/dm<sup>3</sup> to 0.2 mg-eq/dm<sup>3</sup>, which is a good result.

In the studies [4, 5], lime and 2/3 hydroxychloride of aluminum were used for water softening and simultaneous removal of sulfates. The authors of the study [6] used lime and metallic aluminum for the same purpose. When these reagents are used, effective softening and purification of water from sulfates can be achieved.

The use of ion exchange in water softening processes allows for operation in a wide range of pH values of the solution and achieves significant desalination of water. At the same time, the salt concentration in the water can be maintained at a desired level [7].

For the stable operation of industrial equipment, hard water must be stabilized. The stabilization issue can be solved either by water softening, or by its decarbonization. Although sodium-cation softening significantly increases the water alkalinity, the complete removal of hardness ions from the water during the pre-treatment stage is economically impractical. Therefore, a better solution to the problem may be the use of weakly acidic cation exchange resins in acidic form prior to membrane water treatment. With this treatment, partial softening of the water with complete decarbonization will occur at a pH decrease to 3-4, which will not affect the operation of the membranes [8,9].

Thus, with the use of Dowex MAC-3 and Lewatit-TP-207 cation exchange resins in acidic form, partial softening of the water and almost complete decarbonization occurs through partial acidification [10]. The processes occur through the following reactions:



where Kt- – cation exchange resins fragment.

The use of an ion exchange resin in the  $\text{Na}^+$ -form leads to an increase in the pH of the environment, practically does not affect the alkalinity of the water, and provides effective softening [11]. Diluted solutions of sulfuric or hydrochloric acid are advisable for regenerating the ion exchange resin [12].

[1] Trus I. Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water / I. Trus, I. Radovenchyk, V. Halysh, M. Skiba, I. Vasylenko, V. Vorobyova, O. Hlushko, L. Sirenko // *Journal of Ecological Engineering*. – 2019– №20 (8) –P. 107–113.

[2] Trus I. Engineering of low-waste technology of natural and wastewaters demineralization / I. Trus, Y. Radovenchyk // *Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky*. – 2019– №7 (6B) –P.118–120.

[3] Гомеля М. Д. Оцінка ефективності реагентів під час пом'якшення води / М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, О. В. Голтвяницька // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. – 2010. – № 673. – С. 270 – 273.

[4] Trus I. Purification of Mine Waters Using Lime and Aluminum Hydroxochloride / I. Trus, M. Gomelya, M. Tverdokhlib, V. Halysh, I. Radovenchyk, D. Benatov // *Ecol. Eng. Environ. Technol.* – 2022. – № 5. – P. 169–176.

[5] Трус І. М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 6/10 (60). – С. 13-17.

[6] Трус І. М. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля // *Екологічна безпека*. – 2012. – № 2. – С. 77-79.

[7] Гомеля Н.Д. Исследование процессов ионообменного обессоливания высокоминерализованных вод / Н.Д. Гомеля, И.Н. Трус, А.И. Петриченко // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2014. – № 2. – С. 47-51.

[8] Гомеля М.Д. Оцінка ефективності зворотньоосмотичного опріснення води після її пом'якшення на слабокислотному катіоніті / М.Д Гомеля., І.М. Трус, В.М. Радовенчик // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. – 2014. – № 3. – С. 32-36.

[9] Gomelya M. D., Trus I. M., Radovenchyk I. V. 2014. Influence of stabilizing water treatment on weak acid cation exchange resin in acidic form on quality of mine water nanofiltration desalination. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (5), 100-105.

- [10] Макаренко І. М. Стабілізаційна обробка морської води у процесі її зворотноосмотичного опріснення / І. М. Макаренко // Экология и промышленность. – 2014. – № 4. – С. 60 – 65.
- [11] Макаренко І. М. Застосування слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 для стабілізаційної обробки води / І. М. Макаренко, О. В. Глушко, В. В. Рисухін, В. П. Малін // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 3, № 6 (57). – С. 16 – 20.
- [12] Рисухін В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DOWEX-MAC-3 на ефективність його регенерації / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012 – № 34. – С. 137 – 145.



## ВПЛИВ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ І МАГНІЮ НА АКТИВНІСТЬ ЛАККАЗИ *TRAMETES VERSICOLOR*

Атаманенко А. В.<sup>1</sup>, Лесишина Ю. О.<sup>1</sup>, Гордєєва І. О.<sup>1,2</sup>,  
Куц О. В.<sup>1,2</sup>, Шендрик О. М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка  
НАН України, м. Київ

atamanenko\_a@donnu.edu.ua

Купрумвмісні оксидази широко розповсюджені у природі у складі грибів, рослин, комах для окислення широкого кола субстратів. Одними з представників цього класу ферментів є лаккази, які продукуються грибами і беруть участь у деградації лігніну деревини. Лаккази використовують кисень як акцептор електронів, відновлюючи його до води без утворення пероксиду водню. Широке застосування лакказ пов'язане з їх неспецифічним характером по відношенню до широкого спектру субстратів. Ці ферменти є складовими ефективних біокаталітичних систем для процесів відбілювання целюлози, очистки стічних вод, синтезі антибіотиків тощо. Наявність іонів металів у реакційній системі часто призводить до інактивації лакказ і зменшенню ефективності каталізу, тому доцільно дослідити вплив на активність ферменту солей жорсткості води.

У роботі проведено дослідження стабільності ферменту лаккази *Trametes versicolor* у присутності  $\text{CaCl}_2$  та  $\text{MgCl}_2$  у діапазоні від 0 до 50 мМ протягом 72 годин інкубації за температури 35 °С (Рис. 1 і 2).

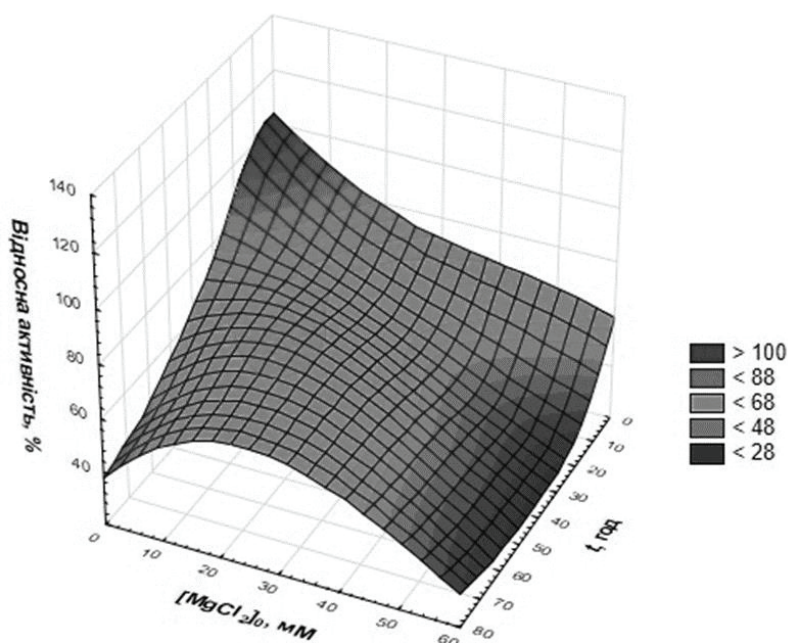


Рис. 1. Поверхня відгуку активності лаккази *Trametes versicolor* від початкової концентрації  $\text{MgCl}_2$  та часу

Активність ферменту визначали методом УФ-спектроскопії з використанням 2,2'-азино-біс-(3-етилбензотіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS) як субстрату. Слідкували за накопиченням катіон-радикала ABTS<sup>•+</sup> за довжиною хвилі 420 нм ( $\epsilon$  36000 M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

Відносну активність ферменту (%) у присутності солей Кальцію і Магнію оцінювали порівняно з розчином ферменту у цитратно-фосфатному буфері pH 4.5 у початковий момент часу. Концентрація лаккази дорівнювала 120 мкг/мл у всій серії дослідів. На Рис. 1 і 2 наведено поверхні відгуку відносної активності лаккази при додаванні 0, 0.5, 1, 5, 10, 50 мМ CaCl<sub>2</sub> або MgCl<sub>2</sub> у часі. Кожна поверхня містить 60 експериментальних точок, що дозволяє прогнозувати зміну активності у часі.

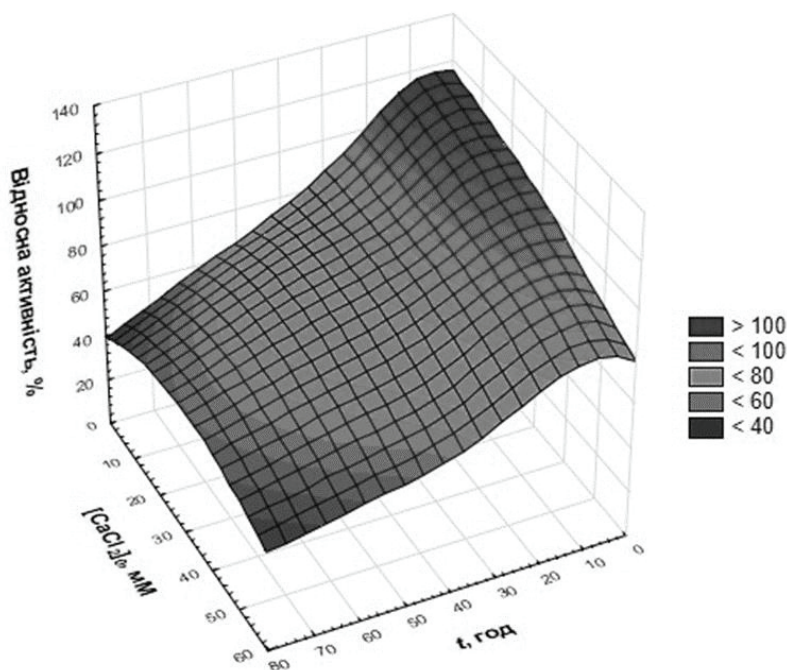


Рис. 2. Поверхня відгуку активності лаккази *Trametes versicolor* від початкової концентрації CaCl<sub>2</sub> та часу

З отриманих даних видно, що досліджувані солі по різному впливають на активність лаккази. У присутності максимальної концентрації MgCl<sub>2</sub> спостерігається різке падіння активності ферменту до 63 % зразу після додавання солі у систему. Проте, при концентраціях 5 і 10 мМ MgCl<sub>2</sub> через 72 години інкубації активність лаккази *Trametes versicolor* на 14 % і 11 % вище ніж у цитратно-фосфатному буфері pH 4.5.

Додавання CaCl<sub>2</sub> позитивно впливає на стабільність лаккази. Як видно з наведених даних, зразу після додавання 0.5 та 5 мМ солі у систему спостерігається збільшення активності ферменту на 18 % та 9 % відповідно. Відносно контрольного зразка всі проби з CaCl<sub>2</sub> показали вищу залишкову активність, що свідчить про те, що іони Кальцію є активаторами лаккази. Проведені дослідження показують, що фермент може використовуватись у жорсткій воді без значної втрати каталітичної активності, що є важливим для його застосування у технологічному процесі.

## СТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ ІОННОЇ РІДИНИ

*Біла В. О.<sup>1</sup>, Лисенков Е. А.<sup>1</sup>, Стрюцький О. В.<sup>2</sup>, Клименко Л. П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Чорноморський національний університет імені Петра Могили

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

*ealysenkov@ukr.net*

Наночастинки срібла (НЧС) є предметом інтенсивних досліджень протягом останніх двох десятиліть. Їх унікальні фізико-хімічні та антимікробні властивості роблять НЧС придатними для багатьох застосувань, зокрема, в областях біомедицини, медичних приладів, функціонального текстилю, косметики, харчових упаковок, харчових добавок, електроніки, побутової техніки, стоматології, дезінфікуючих засобів тощо. Розробка нових підходів до синтезу стабілізованих наночастинок срібла із високою антимікробною активністю є актуальною задачею. Тому метою даної роботи був синтез нових стабілізованих за допомогою іонної рідини наночастинок срібла та вивчення їх структури та антимікробних властивостей.

Синтез наночастинок срібла здійснювали відновленням іонів срібла у складі  $\text{AgNO}_3$  тринатрійцитратом у присутності протонної аніонної олігомерної іонної рідини (ОІР) гіперрозгалуженої будови як стабілізатору їх поверхні. Синтез здійснювали за температури  $100^\circ\text{C}$  протягом години у водному розчині за співвідношення  $\text{Ag}$  та іонно-рідинних груп ОІР рівного 1:3 і співвідношення  $\text{Ag}$  та тринатрійцитрату рівного 1:4 відповідно. Як ОІР використано аніонне похідне гіперрозгалуженого олігоестеру третьої генерації з кінцевими протонними сульфат N-метилімідазолієвими іонними групами. Отримані наночастинки срібла стабілізовані ОІР являють собою порошки коричневого кольору розчинні в воді.

Для встановлення структури отриманих наночастинок використовували метод ширококутового розсіяння рентгенівських променів. Результати рентгенівського розсіяння чітко показують, що наночастинки  $\text{Ag}$ , синтезовані відповідно до запропонованого у роботі методу, є кристалічними за своєю природою. Розмір частинок варіюється від 7 до 14 нм. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та рентгенографічного аналізу такі наночастинки характеризуються будовою типу «ядро-оболонка», де відновлене срібло є ядром, а ОІР в поєднанні з тринатрійцитратом як стабілізатор формує оболонку.

Наступним етапом нашого дослідження було встановлення антимікробних властивостей синтезованих наночастинок срібла. Для аналізу обрали модельні бактерії золотистого стафілококу (*S. aureus*) та кишкової палички (*E. coli*), а також гриби – кандіда біліюча (*C. albicans*). *Staphylococcus aureus* є грам-позитивною, *Escherichia coli* є грам-негативною бактеріями, а *Candida albicans* є диплоїдним грибом. Синтезовані наночастинки срібла показали дуже високу інгібуючу здатність відносно вищевказаних мікроорганізмів.

## РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ ПРИ ВИЛУЧЕННІ КАЛІЙ ТИТАНАТУ

*Блищук М. О., Денисюк Р. О., Писаренко С. В.*

Житомирський державний університет імені Івана Франка

*halk123098123@gmail.com*

На даний момент для переробки ільменіту використовують багатостадійні технології, які включають в себе жорсткі умови проведення всіх етапів переробки. Крім того утворюється значна кількість побічних продуктів частин з яких потрапляє в навколишнє середовище забруднюючи атмосферу, ґрунт та водойми та завдаючи шкоди живим організмам, що їх населяють.

У зв'язку з цим постає необхідність постійно вдосконалювати вже існуючу технологію та проводити пошук сучасних методів переробки титанової сировини з метою зменшення етапів обробки та побічних продуктів реакції. Пошук нових технологій також має на меті покращити ефективність обробки сировини з одного боку, а з іншого – зменшити викиди в навколишнє середовище.

Конкурентоспроможною альтернативою використання класичних кислотних методів переробки руди є процес лужного вилуговування титану із природних сполук таких як ільменіт, набуває все більшої популярності серед дослідників. Суть методу полягає в сплавленні порошку  $\text{FeTiO}_3$  з натрій чи калій гідроксидом або взаємодію руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов. [1-2]

На ефективність процесу вилуговування титану з руд впливають різні фактори, такі як:

- попередня механічна активація сировини;
- розміри вихідних частинок руди та лугу;
- концентрація часток ільменіту у вихідній сировині;
- температурний режим обробки;
- час вилуговування тощо. [3]

В даній роботі було досліджено вплив розміру часток фракцій ільменіту на вихід калій титанату в процесі лужного плавлення з КОН. Для розділення руди на фракції використано набір сит з діаметром отворів від 0,071 до 0,63 мм. Відповідно було використано такі фракції:

- В проміжку від 0,071 до 0,14 мм
- В проміжку від 0,14 до 0,315 мм
- В проміжку від 0,315 до 0,63 мм

Реакційні суміші готували шляхом змішування відповідних фракцій ільменіту та калій гідроксиду у мольному співвідношенні 1:2. Гомогенізовану реакційну суміш поміщали в пробірку та нагрівали на гліцериновій бані за температури 453 К при постійному перемішуванні протягом 1,5 години до повного її затвердіння.

Концентрацію титану в розчині визначали за допомогою фотоколориметра КФК-2 за стандартною методикою. Як основу кількісного визначення іонів титану в розчині використано реакцію утворення пероксидного комплексного іону титану, забарвленого у жовто-оранжевий колір за стехіометрією реакції:

Визначено залежність концентрації іонів  $Ti^{4+}$  в розчині від ступеня подрібнення ільменіту. Встановлено, що максимальне значення концентрації було досягнуте при розмірі частинок  $<0,071\text{мм}$ , а саме -  $0,092\text{ мг/мл}$ , мінімальне  $0,053\text{ мг/мл}$  для розміру часток  $>0,315\text{мм}$ .

- [1] Thermodynamics of leaching of leukoxenized ilmenite / S. V. Pysarenko, O. M. Kaminskiy, O. E. Chyhyrynets, V. Yu. Chernenko, M. O. Myroniak, V. V. Shvalahin // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. — 2022. — № 1. — P. 83–87.
- [2] Alkaline leaching of titanium from ilmenite of Irshansk deposit / S. Pysarenko, V. Chernenko, O. Chygyrynets, O. Chygyrynets, O. Kaminskiy, M. Myronyak // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. — 2021. — Vol., № 6. — P. 51–56.



# ПЕРЕДБАЧЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ ДО УДАРУ НІТРОАЛІФАТИЧНИХ ТА НІТРОАРОМАТИЧНИХ ЕНЕРГОЄМНИХ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ АПРОКСИМАЦІЇ ГЕНЕТИЧНОЇ ФУНКЦІЇ

*Бондарчук С. В.*

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

*bondchem@cdu.edu.ua*

Будь-яка енергоємна речовина характеризується, з одного боку, параметрами детонації (швидкість, тиск), а з іншого – чутливістю до зовнішніх впливів (удар, тертя, іскра) [1]. Нітроаліфатичні ( $\text{AlkNO}_2$ ) та нітроароматичні ( $\text{ArNO}_2$ ) енергоємні сполуки є найбільш розповсюдженими конвенціональними вибуховими речовинами, до переліку яких входять такі широкоживані сполуки як TNT, NG, RDX, HMX, FOX-7, CL-20, тощо [1]. Водночас, якщо для параметрів детонації розроблені досить точні методи їх передбачення [1, 2], то щодо чутливості до удару ( $h_{50}$ , см) ситуація набагато складніша через стохастичний характер цього явища [3].

У представленій роботі для передбачення значень  $h_{50}$   $\text{AlkNO}_2$  та  $\text{ArNO}_2$ , застосовувався потужний метод регресійного аналізу, що базується на апроксимації генетичної функції (GFA) [4]. У рамках цього методу було одержано дві регресійні моделі, які включали 11 (для  $\text{AlkNO}_2$ ) та 9 (для  $\text{ArNO}_2$ ) дескрипторів. На рисунку 1 зображені графіки залежності передбачених та експериментальних значень  $h_{50}$ , а також діаграми розподілу абсолютних похибок ( $\Delta$ , см).

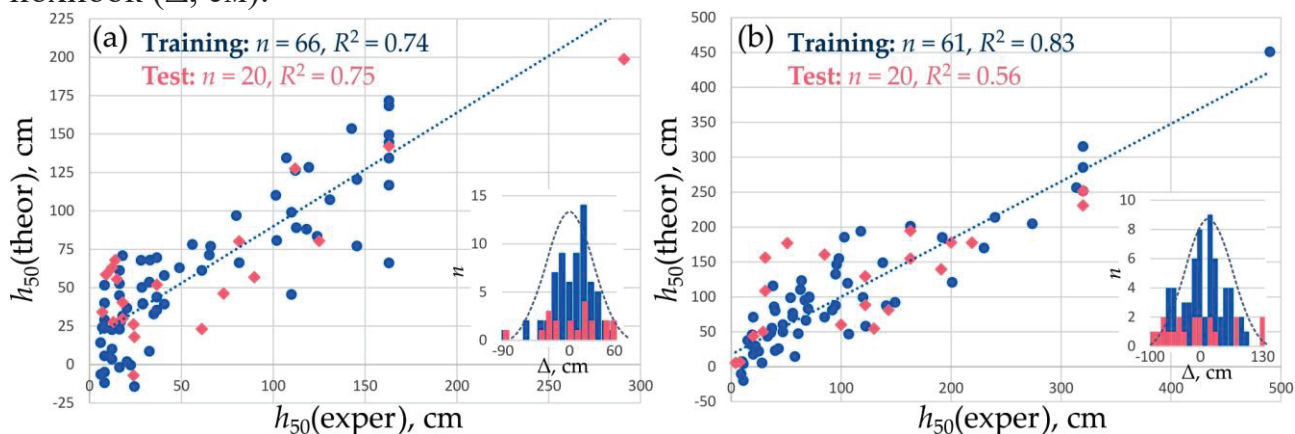


Рис. 1. Графік залежності між експериментальною та передбаченою чутливістю до удару для  $\text{AlkNO}_2$  (a) та  $\text{ArNO}_2$  (b) сполук

Числові дані статистичного аналізу розподілу  $\Delta$ , що включає середнє (*Mean*), медіанне (*Median*) та середньоквадратичне (*RMSE*) значення для тренувального та тестового наборів наведені у таблиці 1. Серед базисних функцій одержаних моделей є як топологічні дескриптори, так і дескриптори на основі загальної теорії реакційної здатності.



Як можна бачити з рис. 1 одержані моделі демонструють хорошу прогностичну силу ( $R^2 = 0.74\text{--}0.83$ ). Співвідношення між розміром тестового та тренувального наборів у обох випадках становить близько 30/70, що лежить в межах загальноприйнятих співвідношень (20/80–30/70) [5]. Середні та медіанні значення у всіх випадках досить близькі до нуля, що свідчить про тенденцію до формування нормального розподілу  $\Delta$  (рис. 1). Значення  $RMSE$  становлять 38–63 см і є типовими для подібних похибок передбачення  $h_{50}$  [6].

Табл. 1. Статистичний аналіз розподілу абсолютних похибок (см)

| Сполуки            | Тренувальний набір |             |               | Тестовий набір |             |               |
|--------------------|--------------------|-------------|---------------|----------------|-------------|---------------|
|                    | <i>RMSE</i>        | <i>Mean</i> | <i>Median</i> | <i>RMSE</i>    | <i>Mean</i> | <i>Median</i> |
| AlkNO <sub>2</sub> | 28                 | 0           | 7             | 38             | 1           | 7             |
| ArNO <sub>2</sub>  | 41                 | 0           | -1            | 63             | 0           | 5             |

Регресійний аналіз базувався на мінімізації функції невідповідності Фрідмана (Friedman LOF) замість загальноприйнятого алгоритму максимізації  $R^2$ , що дає можливість значно ефективніше уникати перенавчання одержаної емпіричної моделі [7]. Отже, очікується, що отримані моделі можуть бути успішно застосовані для передбачення чутливості до удару новосинтезованих нітроаліфатичних та нітроароматичних енергоємних сполук.

- [1] Keshavarz M. H., Klapötke T. M. In: Energetic compounds methods for prediction of their performance, 2nd Ed, De Gruyter, Berlin, 2020, p. 164.
- [2] Sućeska M. Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program. Mater. Sci. Forum 2004, 465-466, 325-330.
- [3] Bondarchuk S. V. Interplay between chemical and mechanical factors. In: Molecular modeling of the sensitivities of energetic materials, 1st ed., D. Mathieu Ed., Elsevier, Amsterdam, 2022, p. 265.
- [4] Rogers D., Hopfinger A. J. Application of genetic function approximation to quantitative structure-activity relationships and quantitative structure-property relationships. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994, 34, 854-866.
- [5] Gholamy A., Kreinovich V., Kosheleva O. Why 70/30 or 80/20 relation between training and testing sets: a pedagogical explanation, 2018. Departmental Technical Reports (CS). 1209.
- [6] Jensen T. L., Moxnes J. F., Unneberg E., Christensen D. Models for predicting impact sensitivity of energetic materials based on the trigger linkage hypothesis and Arrhenius kinetics. J. Mol. Model. 2020, 26, 65.
- [7] Friedman, J. H., Multivariate adaptive regression splines, Technical Report No. 102, Laboratory for Computational Statistics, Department of Statistics, Stanford University: Stanford (November 1988, rev. August 1990).

## ВИКОРИСТАННЯ ЗЕЛЕНИХ РОЗЧИННИКІВ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ІЗ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ВИНОГРАДУ

*Воробйова В. І.<sup>1</sup>, Скиба М. І.<sup>2</sup>, Трус І. М.<sup>1</sup>, Віннічук К. В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<sup>2</sup> ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"

*inna.trus.m@gmail.com*

Пошук біорозкладних та ефективних "зелених" розчинників для екстракції природних органічних сполук з рослинної сировини є одним з основних напрямків розвитку сучасної хімічної технології та інженерії [1–3].

Для екстракції переважно використовують токсичні та агресивні органічні розчинники, що суттєво обмежує функціональність їхніх властивостей та сферу застосування. З цих причин так звані низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР) є привабливими, оскільки вони загально визнані як абсолютно безпечні, повністю сумісні з принципами зеленої хімії. Такі НЕР, як пролін-карбонова кислота та бентаї-карбонова кислота, широко використовуються для екстракції природних органічних сполук з рослинної сировини. Тому дослідження ефективності екстракції НЕР з рослинних відходів, які є поширеними в Україні, є відкритою проблемою та потребує подальших досліджень.

Суттєве зниження в'язкості НЕР при вмісті води 5, 10 та 25% означає, що молекули води беруть участь у водневих зв'язках при формуванні НЕР. Висока в'язкість НЕР часто пояснюється наявністю інтенсивних водневих зв'язків між компонентами. Після додавання до НЕР 10 % води їх в'язкість зменшилася з 16000,00 до 3500,00 мПа·с. Такий важливий вплив води може бути як позитивним, так і негативним, що сильно залежить від кінцевого застосування НЕР. Внесення 25 % суттєво впливає на в'язкість, яка експоненціально зменшується при збільшенні температури [4].

Визначені значення електропровідності корелюють зі значеннями в'язкості, оскільки найбільш в'язкі НЕР демонстрували низьку електропровідність та проявляють суттєве зниження електрохімічної стабільності при переході від 10 до 25 % води.

Вміст води також впливає на інші фізичні властивості, такі як густина. Таким чином визначення основних фізико-хімічних властивостей свідчить, що для екстракції доцільним є використання НЕР із вмістом води до 10 %. Щільність НЕР зменшувалася лінійно зі збільшенням вмісту води.

Отримані екстракти жмиху винограду були аналізовані методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії (табл. 1). Порівнюючи всі хроматограми, використаний метод дозволив розділити фенольні сполуки за часом утримання. Екстракція глибоким евтектичним розчинником, порівняно із традиційним розчинником, демонструє вищі піки. В результаті чого можна зробити висновок про підвищення виходу екстракції з використанням НЕР.

Табл. 1. Компонентний склад екстракту жому винограду

| Сполука                    | Пік | Час утримання (RT) | Вміст розчинника, % |                   |
|----------------------------|-----|--------------------|---------------------|-------------------|
|                            |     |                    | НЕР                 | Вода/етанол (70%) |
| Антоціани                  |     |                    |                     |                   |
| дельфінідин 3-О-глюкозид   | 9   | 15.2               | 4.7                 | 2.4               |
| ціанідин-3-О-глюкозид      | 10  | 16.4               | 2.1                 | 1.5               |
| мальвідін 3-О-глюкозид     | 11  | 16.6               | 6.4                 | 5.7               |
| петунідин 3-О-глюкозид     | 12  | 17.1               | 6.0                 | 4.7               |
| Фенольні кислоти           |     |                    |                     |                   |
| Галова кислота             | 1   | 1.8                | 10.4                | 11.2              |
| протокатехінова кислота    | 2   | 4.7                | 4.1                 | 4.9               |
| п-гідроксибензойна кислота | 3   | 5.0                | 2.8                 | 3.0               |
| кутарова кислота           | 4   | 5.2                | 1.8                 | 2.1               |
| кавова кислота             | 5   | 6.4                | 6.5                 | 12.8              |
| епікатехін                 | 6   | 7.3                | 8.1                 | 5.2               |
| сирингова кислота          | 7   | 7.7                | 4.0                 | 5.8               |
| р-кумарова кислота         | 8   | 8.0                | 2.7                 | 3.0               |
| Антоксантини і стилбени    |     |                    |                     |                   |
| (+)-катехін                | 13  | 20.3               | 8.1                 | 5.6               |
| Кверцетин-3-О-глюкозид     | 14  | 20.5               | 1.5                 | 1.4               |
| Кверцетин-3-О-рутинозид    | 15  | 23.8               | 4.0                 | 3.2               |
| Кемпферол-3-О-глюкозид     | 16  | 24.5               | 3.0                 | 2.7               |
| кверцетин                  | 17  | 25.0               | 3.7                 | 2.5               |

[1] Воробйова В. Дослідження компонентного складу та антиоксидантних властивостей екстракту продукту переробки томата / В. Воробйова, М. Скіба, І. Трус, С. Кирий, С. Сіренко // Технічні науки та технології. – 2021. – № 1(23). – С. 145-151.

[2] Воробйова В.І. Екстракція жмиху томату «зеленим» розчинником та оцінка антиоксидантних властивостей / В.І. Воробйова, М.І. Скіба, І.М. Трус, Г.С. Васильєв // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2021. – № 2. – С. 59–65.

[3] Воробйова В. Визначення електрохімічних властивостей природних іонних рідин нового покоління / В. Воробйова, Г. Васильєв, І. Трус, О. Лінючева // Технічні науки та технології. – 2022. – № 2(28). – С. 88-95.

[4] Воробйова В., Васильєв Г., Трус І., Скіба М., Бобко О. Екстракція поліфенольних сполук із продуктів переробки винограду незкотемпературним евтектичним розчинником бетаїн-молочна кислота. Технічні науки та технології. 2022. № 4 (30). – С. 140-147.

## ВПЛИВ pH ЦІАНІСТОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕНОЇ ЛАТУНІ

*Гаврилов А. В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*xa11800237@student.karazin.ua*

Латунні гальванічні покриття є одними з найважливіших та універсальних видів електроосаджених сплавів. Вони дозволяють отримувати як декоративні самостійні, так і підшарові покриття на основі міді.

Головна універсальна особливість латунних покриттів полягає в тому, що їх склад та характеристики поверхні можуть бути варійовані в широких межах, що дозволяє одержувати в одній гальванічній ванні великий спектр різних за шорсткістю, твердістю, пористістю, відтінком кольору, видом кристалічних ґраток кристалів та товщиною покриття. Цього можна досягти змінюючи параметри електролізу, співвідношення компонентів і pH.

У більшості літературних джерел вказані різноманітні дані щодо складів ціаністих електролітів латунювання. Однак головним чином автори торкаються питання впливу щільності струму, температури, концентрації вільного ціаніду і металів в електроліті, практично не торкаючись питання про вплив pH.

Відомо, що гальванічні електроліти ціаністого латунювання є дуже динамічними системами, навіть без впливу електричного струму, в них постійно проходять хімічні реакції. Саме через складні процеси комплексоутворення, при роботі гальванічних ван не вдається підтримувати вихідний заданий склад. Відбувається часткова руйнація комплексів при їх розведенні під час додавання іонів металів у розчин (коригування електроліту), а співвідношення лігандів і комплексоутворювачів значною мірою змінюється при роботі, унеможливаючи отримання стабільних властивостей гальванопокриття.

Концентрація вільного ціаніду несе кардинальний вплив на всі характеристики гальванічного осаду, робочі щільності струму і температуру отримання прийнятних покриттів. Отже, необхідним постає метод контрольованого варіювання властивостей динамічної системи, для чого було обрано таку зручну змінну як pH розчину.

Було приготовано різні за складом зразки електроліту латунювання, розроблено методи аналізу електролітів та осадів з них отримуваних. Досліджено властивості даних електролітів у комірці Хулла при змінненні pH розчину за заданих інтервалах щільності струму. На платівках з нейзильберу було осаджено латунні сплави різного складу і проаналізовано фізичні та хімічні властивості отриманих осадів. Дані зразки спочатку оцінювались візуально і фізичними методами, потім розчинялись в азотній кислоті, далі проводився кількісний хімічний аналіз покриття. За результатами побудовано відповідні залежності складу та властивостей отриманих сплавів від pH розчинів.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МАТРИЦІ НА ГАЛОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ рН-ЧУТЛИВОГО БАРВНИКА НІТРАЗИНОВОГО ЖОВТОГО

*Городниченко К. С., Христенко І. В.*

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

*xa12680575@student.karazin.ua*

Значну увагу дослідників привертають галохромні барвники, які при іммобілізації в матрицю, викликають спектральні варіації залежно від кислотності середовища, що знайшло використання в галузі біомедичних досліджень та моніторингу навколишнього середовища.

До рН-чутливих барвників, що використовується при аналізі продуктів харчування, мастильних матеріалів, виробництві індикаторного паперу та в мікробіології і біохімії відноситься азобарвник нітразіновий жовтий (2-(2,4-динітрофенілазо)нафтол-3,6-дисульфонова кислота динатрієва сіль,  $C_{16}H_8N_4Na_2O_{11}S_2$ , НЖ).

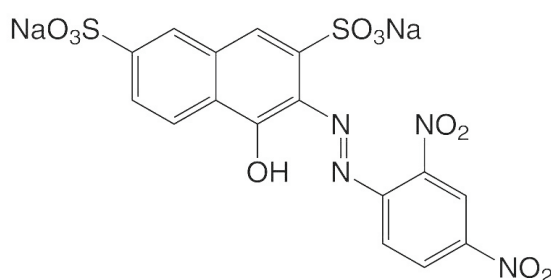


Рис.1 Структурна формула нітразінового жовтого

Відомо багато методів іммобілізації НЖ в різні матриці для отримання чутливих та надійних рН-сенсорів.

Метою даної роботи було проаналізувати вплив матриці та умов функціоналізації на інтервал переходу забарвлення барвника НЖ.

Отримано рН-сенсор з швидким відгуком у вигляді біосумісного полімеру на основі полікапролактону і хітозану, модифікованого НЖ. Отриманий сенсор демонстрував швидкий гіалохромний перехід в діапазоні рН 4-6. [1]

Розроблено декілька методів модифікації тканини барвником НЖ з метою створення «розумного» текстилю. Методом фотопрещеплення барвник НЖ, модифікований метакрилатним фрагментом, був іммобілізований на целюлозну тканину. [2] За допомогою золь-гель методу, на основі 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПТС) в присутності кислоти (при різних концентраціях) та барвника НЖ отримано гібридну галохромну структуру, яку впроваджували в текстильну матрицю. В літературі наведено декілька прикладів ковалентної іммобілізації гіалохромної молекули за



допомогою реакції розкриття ГПТС в присутності каталізатору відповідно з аніонним, катіонним чи нуклеофільним механізмом. Отриманий текстиль демонстрував значну стійкість до вимивання модифікатору. [3]

Серія оптичних рН-сенсорів, була отримана шляхом іммобілізації барвників на аніонообмінних мембранах і приєднання мембран до кінця роздвоєного волоконно-оптичного пучка. Для сенсору з впровадженням НЖ, спостерігали зміну константи дисоціації барвника і зсуви в спектрах поглинання. Виявлено, що на характеристики отриманого датчику впливає концентрація іммобілізованого барвника, температура та іонна сила розчину. [4]

Галохромізм нітразинового жовтого присутній у всіх досліджених системах базується на таутомерії азогідразонів, але природа матриці та зв'язків барвника з матрицею впливають на таутомерну рівновагу.

[1] L. Van der Schueren, T. De Meyer, I. Steyaert, O. Ceylan, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, K. De Clerck Polycaprolactone and polycaprolactone/chitosan nanofibres functionalised with the pH-sensitive dye Nitrazine Yellow. *Carbohydrate Polymers* 2013, 91 (1), 284-293; <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.003>

[2] L. Van der Schueren, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, K. De Clerck The influence of a polyamide matrix on the halochromic behaviour of the pH-sensitive azo dye Nitrazine Yellow *Dyes and Pigments* 2012, 94(3), 443-45; <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.02.013>

[3] Trovato V., Sfameni S., Rando G., Rosace G., Libertino S., Ferri A., Plutino M.R. A Review of Stimuli-Responsive Smart Materials for Wearable Technology in Healthcare: Retrospective, Perspective, and Prospective Molecules 2022, 27(17), 5709; <https://doi.org/10.3390/molecules27175709>

[4] Zhiqi Z., Zhujun Z. pH optic sensors based on absorption spectra of immobilized dyes *Acta Chimica Sinica* 1987, 45(3), 239-243.



## ДОСЛІДЖЕННЯ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНИХ СПОЛУК МОНТМОРИЛОНІТУ У МАТЕРІАЛАХ ЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

*Бічев М. С., Маркуш Н. В., Карімов Е. М. Гуріна Г. І.*

Харківський національний університет міського господарства  
імені О. М. Бекетова

*gigurina@ukr.net*

Проблема імпортозаміщення у сфері виробництва лакофарбових матеріалів особливо актуальна у напрямку розширення асортименту перспективних вітчизняних протикорозійних матеріалів та інгібіторів корозії для заміни токсичних матеріалів, що містять важкі метали. Функціональні домішки, що не вміщують важких металів, одержані на основі монтморилоніту, активованого ортофосфорною кислотою.

Інтеркаляційним методом одержані сполуки активованого монтморилоніта та четвертинних амонійних солей: [9-(2-карбоксифеніл)-6-(диетиламіно)-3н-ксантен-3-іліден)] діетиламмонія хлориду та диметилди-н-октадециламоній хлориду.

Досліджено тип хімічного зв'язку молекул інтеркалянта та неорганічної матриці монтморилоніта методами інфрачервоної спектроскопії ("Specord IR-75"), рентгенофазового аналізу (Дрон-3, випромінювання Cu-K $\alpha$ ), термогравіметричного аналізу (дериватограф Q 1500 D Paulik-Paulik Erdey) та встановлено, що утворення інтеркаляційних з'єднань відбувається за рахунок донорно-акцепторної взаємодії.

Інтеркаляційні сполуки додані до складу водно дисперсійних інтумесцентних та протикорозійних матеріалів як функціональні домішки для покращення седиментаційної стабільності при зберіганні та покращення захисних властивостей та ефективності інтумесценції покриттів.

Встановлено, що властивості одержаних лакофарбових матеріалів повністю відповідають вимогам нормативно-технічної документації на матеріали по показникам: час тверднення покриттів, адгезія, стійкість покриттів до удару, еластичність покриттів та характеризуються підвищеною твердістю до 0.27 ум. од. за маятником Кеніга, покращеними захисними властивостями, а саме меншими значеннями густини струму корозії, визначеної поляризаційним методом: 0.33 мА порівняно з 1.1 мА для зразків порівняння - ґрунтівки ГФ-021.

Захисна дія покриттів з використанням інтеркаляційних сполук монтморилоніта пов'язана з утворенням комплексного інгібітора корозії  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{COOH})(\text{OH})_2]^{2-}$ , який пасивує поверхню металу внаслідок утворення нерозчинних у воді шарів захисних фосфатовмісних плівок.

Седиментаційна стійкість матеріалів підвищується внаслідок зростання в'язкості матеріалів при додаванні органомодифікованого шаруватого алюмосиліката:  $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot [(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}]_{0.33}$ .

Дослідження вогнезахисної ефективності інтумесцентної композиції свідчить про збереження 30% ваги зразка з монтморилонітом при 530°C порівняно з повною деструкцією етиленвінілацетатної водної дисперсії Dairen EVA DA-101.

# КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОГО ТРЕПЕЛУ В АЦЕТАЛІЗАЦІЇ ТА АЦИЛУВАННІ ГЛІЦЕРИНУ

*Давтян А. С., Камалов Г. Л.*

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса

*araksya2103@gmail.com*

Внаслідок бурхливого зростання обсягів виробництва біодизелю [1] та доступністю його багатотоннажного відходу – гліцерину (Гл), значна увага привертається розробці наукових основ комплексу каталітичних методів синтезу похідних Гл у т.зв. «малотоннажні продукти», що уявляють перспективність у якості присадок для моторних палив, фармації, косметичі, харчової промисловості тощо. Слід зазначити, що в теперішній час вже розроблені технології [2], що дозволяють отримувати з відходів виробництва біодизелю Гл з чистотою понад 98%. Основою для створення подібних каталізаторів можуть стати вітчизняні природні алюмосилікати, родовищами і відходами яких багата Україна.

В даній роботі зіставлені каталітичні властивості природного трепелу, модифікованого аренсульфоновою (AS-ТПП) та нітратною (Н-ТПП) кислотами в реакції Гл з ацетоном (Ац) та оцтовою кислотою (ОцК).

В першому випадку, у присутності AS-ТПП, конверсія Гл ( $Z_{Гл}$ ) досягає  $\sim 100\%$  за 30-60 хв. Початкові швидкості убитку Гл ( $W^0_{Гл}$ ) та накопичення золькеталю (ЗК,  $W^0_{ЗК}$ ) – основного продукту реакції (99%), практично співставні і із збільшенням кількості каталізатору ( $M_{кат.}$ ) лінійно зростають. У випадку Н-ТПП з кожним збільшенням  $M_{кат.}$ , як швидкості так і конверсія зростають, але за своєю каталітичною активністю поступається AS-ТПП. В свою чергу, AS-ТПП, незалежно від  $M_{кат.}$ , за величинами  $W^0_{Гл}$  в 2-6 рази активніший кліноптилоліту (AS-КПТ). При 0,065 мас.%  $W^0_{Гл}$  у присутності AS-ТПП набагато менше ніж у зразка бентоніту (AS-БНТ), а при 0,13-1 мас.% швидкості обох зразків практично співставні.

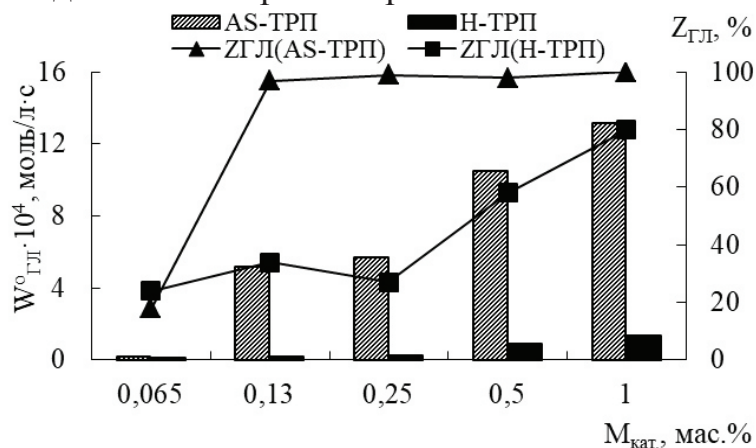


Рис. Залежність початкової швидкості убитку та конверсії гліцерину від кількості каталізатору

Для AS-ТПП протягом 3 циклів роботи  $Z_{Гл}$  не змінюється ( $\sim 100\%$ ), а  $W^0_{Гл}$  зменшується і вже на 4 циклі каталізатор зовсім неактивний. Зразок Н-ТПП взагалі повністю втрачає свою активність вже на 2 циклі. Натомість зразки AS-БНТ і AS-КПТ не втрачають своєї активності протягом 7 циклів. Аналогічно Н-ТПП, у

випадку AS-ТРП, порядок реакції  $n_{\text{Гл}} = 2$ . Величини  $K_M$  для AS-ТРП і Н-ТРП практично схожі, але величина  $V_{\text{max}}$  в 7 рази вище для AS-ТРП. За каталітичною активністю усі досліджені каталізатори можна розмістити у ряд: AS-БНТ>КУ-2>Н-БНТ>AS-ТРП>AS-КПТ>Н-ТРП>Н-КПТ.

В реакції Гл з ОцК селективність (S) по продуктам залежить від складу каталізатору та умов реакції. Так, при 110°C, у присутності AS-ТРП, аналогічно з AS-КПТ, домінуючим продуктом реакції є моноацетин (МА) з  $S>50\%$  при 0,25-0,5 мас.% (табл.). З подальшим збільшенням  $M_{\text{кат.}}$  домінуючий продукт – диацетин (ДА,  $S\geq 50\%$ ). Натомість у присутності Н-ТРП, незалежно від  $M_{\text{кат.}}$ , основний продукт – МА ( $S>60\%$ ). Селективність триацетину (ТА) з збільшенням  $M_{\text{кат.}}$  зростає для AS-ТРП, а для Н-ТРП практично не змінюється.

Табл. Селективність продуктів реакції Гл з ОцК

| AS-ТРП                      |                     |                     |                     | Н-ТРП                       |                     |                     |                     |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $M_{\text{кат.}},$<br>мас.% | $S_{\text{МА}}, \%$ | $S_{\text{ДА}}, \%$ | $S_{\text{ТА}}, \%$ | $M_{\text{кат.}},$<br>мас.% | $S_{\text{МА}}, \%$ | $S_{\text{ДА}}, \%$ | $S_{\text{ТА}}, \%$ |
| 0,25                        | 54                  | 40                  | 6                   | 0,25                        | 63                  | 33                  | 4                   |
| 0,5                         | 58                  | 37                  | 5                   | 0,5                         | 67                  | 29                  | 3                   |
| 1,0                         | 28                  | 52                  | 20                  | 1,0                         | 68                  | 29                  | 3                   |
| 2,5                         | 27                  | 52                  | 21                  | 2,5                         | 68                  | 29                  | 3                   |
| 5,0                         | 22                  | 48                  | 30                  | 5,0                         | 60                  | 35                  | 5                   |

$W_{\text{Гл}}$  для обох каталізаторів із збільшенням  $M_{\text{кат.}}$  зростають, але у випадку AS-ТРП ці величини значно вище.  $Z_{\text{Гл}}$  практично не змінюються і досягає ~100% для AS-ТРП і ~90% для Н-ТРП. У присутності AS-ТРП, на відміну від Н-ТРП,  $W_{\text{Гл}}$  зростає в 2 рази з кожним збільшенням температури реакції, але  $Z_{\text{Гл}}$  практично не змінюється (~100%). Для Н-ТРП швидкість майже не змінюється з ростом температури, але  $Z_{\text{Гл}}$  зростає 27% (75°C), 67% (95°C) та 80% (110°C). Зразок AS-ТРП, в реакції Гл з ОцК, також активніший за AS-КПТ, але поступається AS-БНТ. Із збільшенням співвідношення Гл:ОцК (75°C)  $Z_{\text{Гл}}$  практично не змінюється – AS-ТРП (~100%), Н-ТРП (~30%). Для AS-ТРП швидкість зменшується із зростанням Гл:ОцК, тоді як для Н-ТРП – майже не змінюється. Величини швидкості в 2-4 рази вище в порівнянні з Н-ТРП. Основним продуктом є МА,  $S>60\%$  для AS-ТРП та  $S>90\%$  для Н-ТРП.

[1] Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., Far M.K., Javani A. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. Bioresour. Technol. 2011. Vol. 102. P. 461–468.

[2] J. Van Gerpen. Biodiesel processing and production. Fuel Process. Technol. 2005. Vol. 86, № 10. P. 1097-1107.

Щира вдячність співробітникам лабораторії каталітичного синтезу ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України к.х.н., ст.н.с. Д.Г. Чіхічіну і м.н.с. О.О. Левченко за неоціненну допомогу та корисні обговорювання при виконанні даної роботи.

## ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{TiO}_2$ , ОТРИМАНОГО ТЕРМОЛІТИЧНИМ РОЗКЛАДОМ АКВАКОМПЛЕКСУ $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$

*Данилюк Н. В.<sup>1</sup>, Миронюк І. Ф.<sup>2</sup>*

1 Навчально-науковий центр хімічного матеріалознавства і нанотехнологій,  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

2 Кафедра хімії, Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника

*nazarii.danyliuk@pnu.edu.ua*

$\text{TiO}_2$  є найбільш вивчений фотокаталізатор, який використовується в багатьох сферах через його низьку вартість, доступність та окислювальну здатність до розкладу органічних забруднюючих речовин. Основними недоліками  $\text{TiO}_2$  є широка заборонена зона і висока швидкість електронно-діркової рекомбінації, що призводить до низького квантового виходу та низької ефективності фотокаталітичних реакцій [1,2]. Тому на сьогодні, важливим питанням є розробка нових методів синтезу активного  $\text{TiO}_2$  для руйнування органічних речовин зі стічних вод.

В цій роботі досліджено фотодеградацію Конго червоного (КЧ) у водному розчині за допомогою рутильного  $\text{TiO}_2$ , синтезованого в результаті термолітичного розкладу розчину титанового аквакомплексного прекурсор  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$ . Детально вивчено вплив концентрації  $\text{TiO}_2$  та концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  на фотодеградацію КЧ. Ефективність синтезованого рутильного фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$  оцінювали при УФ-опроміненні за допомогою світлодіодів з довжиною хвилі 365 нм. Виявлено, що рутильний  $\text{TiO}_2$  може легко розкласти 5 мг/л барвника КЧ під час УФ-опромінення протягом 10 хв. Реакція фотодеградації КЧ добре описується кінетикою реакції першого порядку. Ефективність фотодеградації КЧ зростає зі збільшенням наважки фотокаталізатора проте, подальше збільшення до 1.5 г/л, призводить до блокування проникнення УФ-випромінювання в об'єм реакційної суміші і ефективність деградації КЧ, зменшується. Концентрація  $\text{TiO}_2$  - 1.5 г/л і концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 5 мМ виявилися найефективнішими, що призводять до повного розкладу КЧ за 10 хв, при константі швидкості реакції  $2.1959 \text{ хв}^{-1}$ . За ідентичних умов фотокаталітична активність синтезованого рутильного  $\text{TiO}_2$  в 3.5 рази перевищує активність діоксиду титану марки P25 німецького концерну Evonik. Підвищення фотокаталітичної ефективності  $\text{TiO}_2$  під час додавання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пояснюється утворенням великої кількості гідроксильних радикалів, які зумовлюють швидке руйнування молекул КЧ.

Отриманий зразок  $\text{TiO}_2$  важко видалається із середовища, оскільки він добре диспергований у водному розчині. Це є перевагою, оскільки дозволяє провести повторне використання порошку, що залишився після першого циклу фотодеградації. Виявлено, що синтезований зразок  $\text{TiO}_2$  можна повторно використовувати протягом семи циклів фотодеградації КЧ. Зокрема, отриманий

TiO<sub>2</sub> демонструє вищу фотокаталітичну активність, ніж P25, навіть після сьомого циклу фотодеградації КЧ. Синтезований рутильний фотокаталізатор може бути використаний для очищення стічних вод від органічних токсикантів.

- [1] T. Tatarchuk, N. Danyliuk, A. Shyichuk, W. Macyk, M. Naushad, Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO<sub>2</sub> synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117407>.
- [2] G. Sujatha, S. Shanthakumar, F. Chiampo, UV light - irradiated photocatalytic degradation of coffee processing wastewater using TiO<sub>2</sub> as a catalyst, *Environ. - MDPI.* 7 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/environments7060047>.



# ПОРІВНЯННЯ АНТИРАДИКАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГОСИПОЛУ І 7,7'-ДИТОЗИЛОКСИГОСИПОЛУ

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

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

*amdykun@gmail.com*

Госипол (2,2'-біс(8-форміл-1,6,7-тригідрокси-5-ізопропіл-3-метил-нафтален)) – поліфенол рослинного походження, що міститься в різних частинах бавовни і виконує функцію природного інсектициду та захищає рослину від несприятливих умов навколишнього середовища [1]. Використання госиполу у фармації, внаслідок його певної токсичності, досить обмежене, незважаючи на притаманну йому біологічну активність, зокрема противірусну, протипухлинну, гепатопротекторну та інші. Тому існує потреба в функціоналізації госиполу з метою отримання менш токсичних похідних, які б зберігали «корисні» біологічні властивості вихідної сполуки. На сьогоднішній день найвідомішими похідними госиполу є його імінопохідні [1, 2]. Ще одним перспективним напрямом модифікації госиполу є одержання його естерів і естерів, так деякі сполуки цього класу більш ефективні як протипухлинні агенти і антитрипаносомні засоби ніж госипол [2].

В даній роботі проведено дослідження антирадикальної дії 7,7'-дитозилоксигосиполу (рис. 1) в реакції з 2,2'-дифеніл-1-пікрилгідразилом (ДФПГ) в етанолі. Для синтезу і виділення 7,7'-дитозилоксигосиполу нами вперше запропоновано методику з використанням тозилхлориду в присутності 4-метоксипіридин N-оксиду в дихлорметані [3]. Проведено порівняльний аналіз антирадикальних властивостей госиполу і 7,7'-дитозилоксигосиполу.

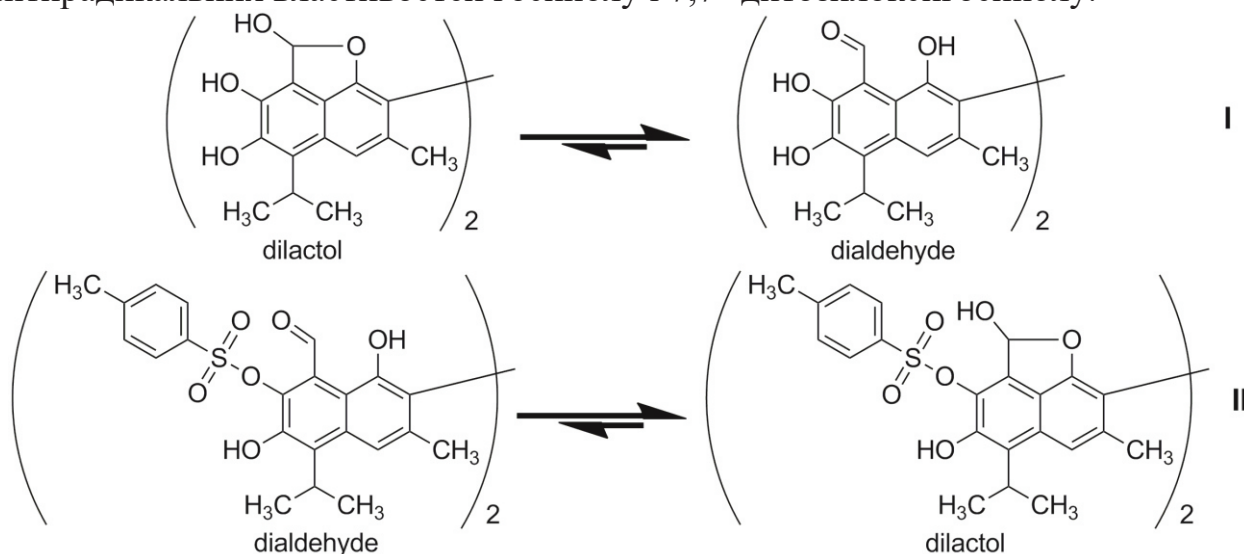


Рис. 1. Будова і можливі таутомерні форми госиполу (I) і 7,7'-дитозилоксигосиполу (II).

Раніше нами показано, що імінопохідні госиполу є більш ефективними антирадикальними агентами по відношенню до ДФПГ ніж аскорбінова кислота, тролокс і деякі інші антиоксиданти природного походження [4]. Критеріями для порівняння антирадикальної дії досліджуваних сполук були стехіометричні коефіцієнти ( $n$ ) і величини  $EC_{50}$ .

Згідно з літературними даними госипол існує в етанолі як суміш двох таутомерних форм: діальдегідної (6 фенольних гідроксильних груп) і дилактольної (4 фенольні гідроксильні групи), причому таутомерна рівновага зміщена у бік діальдегідної форми, що пояснює значення стехіометричного коефіцієнту близьке до 6 (рис. 1, табл. 1).

Таблиця 1. Характеристики антирадикальної дії госиполу і 7,7'-дитозилоксигосиполу.

| Параметр                     | Госипол         | 7,7'-дитозилоксигосипол |
|------------------------------|-----------------|-------------------------|
| $EC_{50}(\times 10^5)^a$ , М | $0,66 \pm 0,05$ | $2,92 \pm 0,07$         |
| $n^b$                        | $5,4 \pm 0,4$   | $1,9 \pm 0,2$           |

<sup>a</sup>концентрація антиоксиданта, що необхідна для зменшення концентрації радикала  $((1,0 \pm 0,04) \times 10^{-4}$  М) на 50%;

<sup>b</sup>стехіометричний коефіцієнт.

Стехіометричний коефіцієнт реакції ДФПГ з 7,7'-дитозилоксигосиполом є близьким до 2. Це може свідчити про те, що в етанолі ця сполука існує переважно у дилактольній таутомерній формі, а лактольні гідроксильні групи не здатні реагувати з ДФПГ.

Значення  $EC_{50}$  госиполу (діальдегідна форма) є близьким до кверцетину, що містить в своїй структурі 5 фенольних гідроксильних груп і є досить ефективним природним антиоксидантом [5]. 7,7'-дитозилоксигосипол (дилактольна форма) внаслідок меншої кількості фенольних гідроксильних груп виявляє дещо меншу антирадикальну дію по відношенню до ДФПГ ніж госипол. Однак відсутність альдегідних груп і краща ніж у госиполу розчинність роблять цю сполуку перспективною для подальших досліджень біологічної активності.

[1] J.A. Kenar, J. Am. Oil Chem. Soc., 2006, 83, 269-302.

[2] Y. Lu, J. Li, C.-E. Dong, J. Huang, H.-B. Zhou and W. Wang, Future Med. Chem., 2017, 9, 1243-1275.

[3] O.M. Dykun, V.M. Anishchenko, A.M. Redko and V.I. Rybachenko, J. Mol. Struct., 2021, 1246, 131155.

[4] N.S. Ilkevych, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, K.Y. Chotiy and R.A. Makarova, Spectrochim. Acta A, 2012, 86, 328-335.

[5] D. Villano, M.S. Fernandez-Pachon, M.L. Moya, A.M. Troncoso and M.C. Garcia-Parrilla, Talanta, 2007, 71, 230-235.

## ВИВЧЕННЯ ЗВ'ЯЗКУ «СТРУКТУРА- АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ» ПОХІДНИХ 4-АРИЛ-2- АРИЛІМІНО-2,3-ДИГІДРО-1,3-ТІАЗОЛУ З МОРФОЛІНОВИМ ФРАГМЕНТОМ В МОЛЕКУЛАХ

*Драпак Ірина, Скоропад Оксана, Драпак Яна*

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

*iradrapak@ukr.net*

Для цілеспрямованого створення потенційних лікарських засобів важливими є доекспериментальні дослідження на основі потужного теоретичного фундаменту із застосуванням новітніх технологій *in silico*, до яких належить QSAR (Quantitative Structure – Activity Relationship - кількісне співвідношення структура-активність). QSAR-аналіз полягає в ідентифікації й кількісному вираженні структурних параметрів або фізико-хімічних властивостей (дескрипторів) молекули з метою виявлення впливу кожного з них на біологічну активність речовини. QSAR-моделі, які при цьому одержують, забезпечують інформацію щодо особливостей структури лікоподібних молекул та окреслюють основні напрямки для подальшого раціонального дизайну потенційних лікарських засобів серед речовин досліджуваного класу. В останні роки велика увага приділяється оксидативному стресу - окиснювальному пошкодженню біологічних молекул, що генерується, в основному, вільними радикалами, і є провідним в патогенезі багатьох захворювань. Похідні тіазолу є перспективними для пошуку біологічно активних сполук, так як ядро тіазолу є потужним біофорним фрагментом для раціонального дизайну лікоподібних молекул.

Метою дослідження було визначення параметрів молекулярної будови та вивчення колеряції «структура-антиоксидантна активність» в ряду похідних 4-арил-2-ариліміно-2,3-дигідро-1,3-тіазолів з морфоліновим фрагментом в молекулах.

Оптимізація структури молекул досліджуваних сполук проводилася методом молекулярної механіки MM+ з використанням програмного пакету HyperChem до досягнення RMS градієнта менше 0,1 ккал/(моль·Å)<sup>6</sup>, остаточно мінімізація енергій досліджуваних структур здійснювалось напівемпіричним квантово-хімічним методом AM1 до досягнення RMS градієнта менше 0,01 ккал/(моль·Å). Використання методу AM1 зумовлено тим, що він дозволяє найбільш точно розрахувати електронно-просторову будову гетероциклічних сполук, які містять у молекулі атоми Сульфуру, Оксигену та Нітрогену. Для досліджуваних сполук здійснено розрахунок значень електронних, електростатичних, геометричних, стеричних, топологічних, енергетичних та ін. дескрипторів. Для прогнозування молекулярних дескрипторів було використано програмні пакети HyperChem та Dragon.

Антиоксидантну активність сполук вивчали *in vitro* шляхом моделювання штучного оксидативного стресу із застосуванням у якості субстрату окиснення

емульсії жовткових ліпопротеїдів. Як препарат порівняння використовували кверцетин.

На основі розрахованих дескрипторів та величин АОА досліджуваних сполук вивчалася залежність «структура – активність». Для цього здійснювалась побудова QSAR-моделей за методикою GA-MLRA, яка дозволяє генерувати одно- або багатопараметричну модель з максимальним значенням коефіцієнта кореляції ( $r$ ) та мінімальною величиною стандартного відхилення ( $s$ ). Отримані QSAR-моделі аналізувалися за величиною коефіцієнта Фішера ( $F$ ) і “leave-one-out” методики з підтвердженням передбачувальної здатності моделі, яка перевірялась за величиною коефіцієнта кросс-валідації ( $Q^2$ ), розрахованому на основі суми квадратів похибки прогнозування (SPRESS)<sup>3</sup>. Були отримані QSAR-моделі « $\% = a + b \cdot X_1 + c \cdot X_2 + d \cdot X_3$ », де параметр активності % - це АОА\_K, а  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  – молекулярні дескриптори. Здійснено оцінку кількісного зв'язку структура-активність для вибору оптимального набору молекулярних дескрипторів, що критично впливають на реалізацію антиоксидантної активності. На основі QSAR аналізу встановлено, що найбільш суттєвий вплив на антиоксидантну активність має ліпофільність та поляризованість молекули, а також енергетичні, електронні та стеричні параметри. Антиоксидантна активність зростає із зменшенням об'єму і площі поверхні молекули та із зменшенням значень енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі, енергії ізольованих атомів і електронної енергії. До підвищення антиоксидантної активності призводить підвищення заряду на атомі Сульфуру тіазольного циклу і на атомі Оксигену морфолінового ядра. Одержані QSAR-моделі можуть бути використані для прогнозування антиоксидантної активності наведеного ряду сполук як теоретична платформа для подальшої хімічної модифікації та спрямованого синтезу *de novo* потенційних антиоксидантів.

# ПОРІВНЯННЯ $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ТА $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , СИНТЕЗОВАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ І УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДАМИ, У ФОТОКАТАЛІТИЧНОМУ РОЗКЛАДІ МЕТРОНІДАЗОЛУ

*Заболотний Є. В.<sup>1</sup>, Зажигалов В. О.<sup>1</sup>, Котинська Л. Й.<sup>1</sup>,  
Циба М. М.<sup>1</sup>, Кордан В. М.<sup>2</sup>, Курмач М. М.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

<sup>3</sup> Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ

*evgeniy2019q@ukr.net*

Одними з перспективних методів розкладу медичних препаратів, які забруднюють водні стоки, є фотокаталітична деструкція цих речовин на гетерогенних каталізаторах, серед яких одними з найбільш популярних є  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$ . Однак ці каталізатори мають ряд недоліків, тому є актуальним інтенсивний пошук складних систем на їх основі з покращеними характеристиками та методів їх синтезу.

В даному дослідженні було використано механохімічний (МХО, у повітряному середовищі, 60 хв) та ультразвуковий (УЗО, у водному середовищі, 30 хв) методи синтезу зразків  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  з молярним співвідношенням 1:1. Фотокаталітична деструкція водного розчину метронідазолу (MNZ) була досліджена при опроміненні розчину в УФ-області. Максимальний час фотокаталізу – 5 годин.

Показано, що при модифікуванні вихідних складних оксидних композитів  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  методом МХО спостерігається більша фотокаталітична активність ( $K_d$ ) та ступінь фотодеградації ( $G$ ) для метронідазолу у водному розчині, ніж для композитів, синтезованих методом УЗО (табл.1; рис. 1 – 6).

Табл. 1. Фотокаталітичні параметри

|                                               | $K_d, ^{-1}\text{с}$ | $G, \%$ |
|-----------------------------------------------|----------------------|---------|
| $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ вихідний | 0,13                 | 34      |
| $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ МХО 60хв | 0,24                 | 70      |
| $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ УЗО 30хв | 0,11                 | 42      |
| $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ вихідний   | 0,15                 | 55      |
| $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ МХО 60хв   | 0,27                 | 72      |
| $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ УЗО 30 хв  | 0,12                 | 48      |

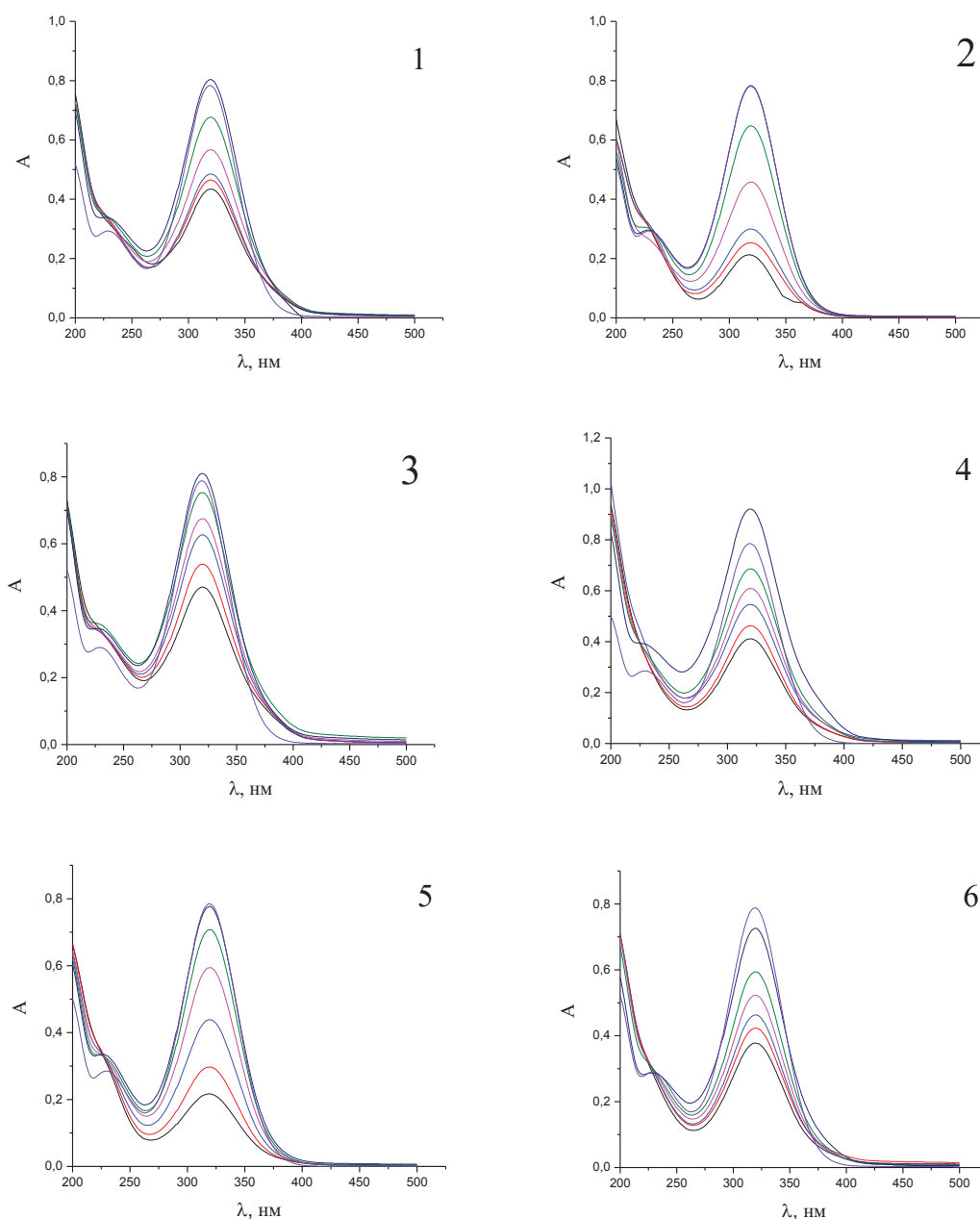


Рис. 1 – 6. Спектри поглинання водного розчину метронідазолу при дії ультрафіолетової лампи з використанням як фотокаталізаторів: 1 –  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  вихідний; 2 –  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  МХО 60хв; 3 –  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  УЗО 30хв; 4 –  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  вихідний; 5 –  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  МХО 60хв; 6 –  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  УЗО 30 хв

Примітка. Чорний – фотокаталіз 5 год, червоний – фотокаталіз 4 год, блакитний – 3 год, рожевий – 2 год, зелений – 1 год, синій – сорбція 1 год, фіолетовий – без сорбції



# ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРНОСТІ БІНАРНИХ СИСТЕМ ГЛІЦЕРИНУ З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ ТА ЕТАНОЛАМІНОМ МЕТОДОМ СОЛЬВАТОХРОМНИХ ПРОБ

*Іванюхіна А. С., Волканова А. О.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*xa12680609@student.karazin.ua*

Серед органічних розчинників особливу роль займають спирти – розчинники, що утворюють просторову сітку водневих зв'язків. Окрім одноатомних спиртів увага приділяється етиленгліколю – двоатомному спирту, та гліцерину – трьохатомному спирту. Так само як і одноатомні спирти, наприклад, метанол, етанол та ізопропанол, етиленгліколь та гліцерин знаходять широке застосування в якості антифризів та кріопротекторів.

Для дослідження полярності розчинників активно застосовуються сольватохромні проби, найбільш популярною та широковідомою сполукою серед яких є бетаїновий барвник Рейхардта (рис. 1)[1]. Наявність фенолятного атому кисню в основному стані барвника призводить до ефективної сольватації саме основного стану полярними розчинниками, на що вказує гіпсохромний, короткохвильовий зсув.

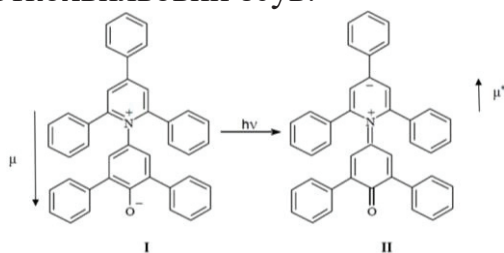


Рис. 1 Основний та збуджений стан барвника Рейхардта

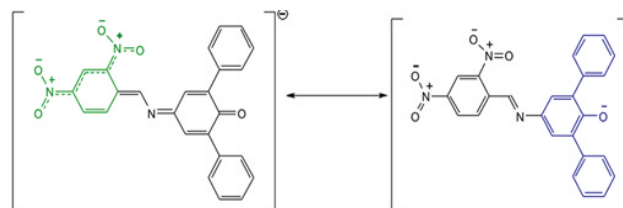


Рис. 2 Основний та збуджений стан барвника Нанді

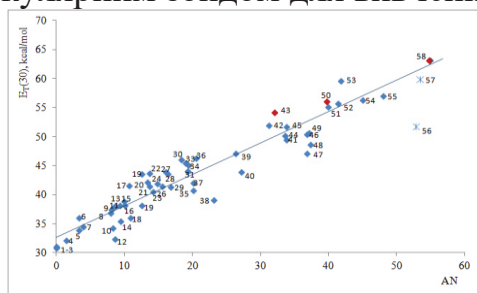
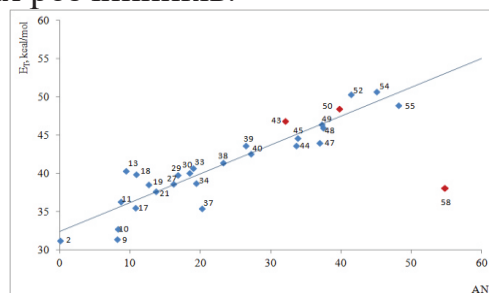
Наявність фенолятного атому кисню також призводить до ефективної взаємодії молекули барвника з молекулами розчинників з високим акцепторним числом ( $AN$ ), до числа котрих входять спирти.

Зіставлення емпіричного параметру полярності  $E_T(30)$  – характеристики полярності, що пов'язана із енергією електронного переходу барвника в середовищі даного розчинника та акцепторного числа вказує на лінійну залежність  $E_T(30)$  від  $AN$ , що підтверджується відповідним графіком зображеним на рис. 3.

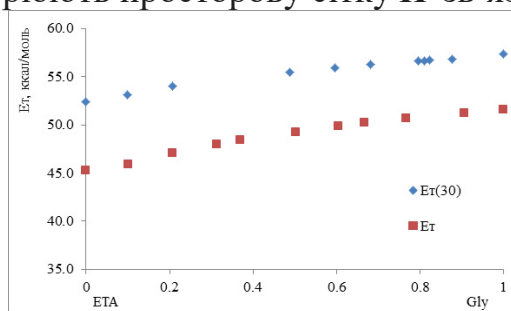
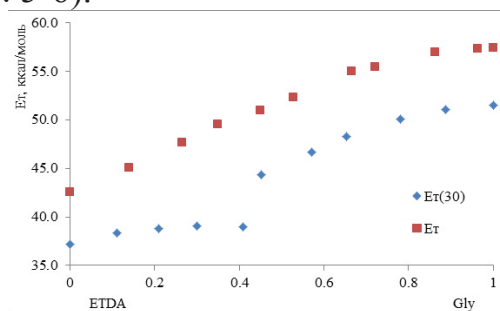
В останнє десятиріччя для дослідження полярності бінарних сумішей також ефективно застосовується барвник Нанді (рис. 2)[2], в структурі якого окрім фенолятного атому кисню присутній нітрофрагмент, що може ефективно сольватуватися у збудженому стані.

Всі висновки, що були зроблені для барвника Рейхардта, загалом справедливі і для барвника Нанді, але наявність нітрофрагменту вказує на

можливість ефективної сольватації збудженого стану полярними розчинниками із невеликими лінійними розмірами. Це припущення підтверджується залежністю  $E_T$  від  $AN$  (рис. 4) – значення  $E_T$  для води значно відхиляється від лінійної залежності. Саме цей факт робить індикатор Нанді перспективним молекулярним зондом для вивчення бінарних розчинників.

Рис. 3 Залежність  $E_T(30)$  від  $AN$ Рис. 4 Залежність  $E_T$  від  $AN$ 

В попередніх роботах [3] були досліджені бінарні системи на основі етиленгліколю. Темою для даного дослідження стали бінарні системи на основі гліцерину (*Gly*) із етилендіаміном (*ETDA*) та етаноламіном (*ETA*) – біфункціональними розчинниками, що так само в індивідуальному виді утворюють просторову сітку *H*-зв'язків (рис. 5-6).

Рис. 5 Залежність  $E_T$  та  $E_T(30)$  від мольної частки *Gly* для системи *Gly-ETA*Рис. 6 Залежність  $E_T$  та  $E_T(30)$  від мольної частки *Gly* для системи *Gly-ETDA*

Для системи *Gly-ETA* спостерігається майже лінійна залежність  $E_T$  та  $E_T(30)$  від мольної частки *Gly*, що вказує на відсутність вибіркової сольватації в даній системі. Інша ситуація спостерігається для системи *Gly-ETDA*. При великому вмісті *ETDA* спостерігається вибірка сольватація, на що вказує майже постійне значення параметру  $E_T$  до  $\sim 40$  мол. % *Gly*, тобто при такому вмісті *Gly* майже не приймає участь у сольватації молекули сольватохромного зонду. На ділянці  $\sim 40$ -80 мол. % *Gly*, спостерігається аддитивна залежність, що вказує на утворення міжмолекулярного асоціату. І вже при великому вмісті *Gly* ( $> 80$  мол. % *Gly*) спостерігається майже постійне значення параметру  $E_T$ , що вказує на вибірку сольватацію сольватохромного зонду молекулами *Gly*.

[1] Machado V.G., Stock R.I., Reichardt C. Chem. Rev. 2014, 114, 10429–10475.

[2] Nandi L., Facin F., Marini V.[et.al.] J. Org. Chem. 2012, 77, 10668-10679.

[3] Волканова А.О., Кійко С.М. Сучасні проблем хімії Тези доповідей XXII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Травень 19-21, 2021; КНУ імені Т.Г. Шевченка: Київ, 2021; с. 213.

## ВПЛИВ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ НА ТРАНСЛЯЦІЙНИЙ РУХ МОЛЕКУЛ У МУРАШИНІЙ КИСЛОТІ ПРИ 298.15K

*Іноземцев Д. М.<sup>1</sup>, В'юнник І. М.<sup>1</sup>, Булавін В. І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

<sup>2</sup> Національний технічний університет "Харківський Політехнічний Інститут"

Раніше [1] при дослідженні впливу однозарядних іонів різної природи на трансляцій- ну рухомість найближчих молекул в N-метиламідах (N-МФА, N-МАО, N-MPrA), які характеризуються високими діелектричною проникністю (ДП), в'язкістю та сильною донорною здатністю, було встановлено, що за стандартної температури не виконується закон Стокса-Ейнштейна. Як міру впливу на розчинник використовували відхилення від закону Стокса-Ейнштейна:  $(d^- - r_i) > 0$ ,  $(d^- - r_i) < 0$ , де  $d^-$  – довжина трансляційного зміщення іона,  $r_i$  – його структурний радіус. Різний знак відхилення різниці від нуля дозволив розділити іони на розрушувачі структури (хаотропи)  $(d^- - r_i) < 0$  і її укріплювачі (космотропи)  $(d^- - r_i) > 0$ . Було замінено і концепцію "Стоксівський" радіус на довжину трансляційного зміщення іона  $d^-$ . До речі, у відомій формулі  $\tau = d^{-2} / 6D_0$  Кесслер інтерпретує  $d^-/\tau$  як середню швидкість, а  $d^-$  називає середньою довжиною зміщення або стрибка іона в дифузійному режимі за час  $\tau$ .

Встановлене від'ємне значення  $(d^- - r_i) < 0$  для аніонів з низькою густиною заряду ( $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) в N-метиламідах [1] пояснене конкуренцією між іоном і молекулами розчинника за утворення Н-зв'язків.

Цікаво було використати цей підхід для визначення критеріїв віднесення іонів до хаотропів та космотропів при дослідженні впливу однозарядних іонів на мурашину кислоту. З цією метою за літературними даними [2] з граничної молярної електри- чної провідності (ГМЕП)  $\lambda_0$  для 16 однозарядних іонів ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Am}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ) було розраховано коефіцієнт дифузії ( $D_i^0$ ) в мурашиній кислоті при 298.15K.

Мурашина кислота цікава, як розчинник багатьох органічних і неорганічних речовин, який характеризується високою діелектричною проникністю (ДП = 57.0 при 293 K), має слабкі донорні властивості, зумовлені атомом оксигену групи C–O, через який можуть координуватися акцептори електронних пар (ЕП) (катіони лужних металів). Аніони як донори ЕП напевно можуть координуватися кислотним протоном мурашиної кислоти, яка характеризується дещо меншою спорідненістю до протона, чим оцтова.

Звертає на себе увагу рухливість іона  $\text{HCO}_2^-$  ( $\lambda_0 = 50.0 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Серед досліджених іонів за рухливістю форміат іон поступається лише протону ( $\lambda_i^0 = 79.8 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Те саме можна сказати і про коефіцієнт дифузії цих іонів.

Розрахунок  $D_i^0$  іонів у мурашиній кислоті проводили за рівнянням Нернста-Ейнштейна [3]. За одержаними величинами  $D_i^0$  та за величиною

в'язкості мурашиної кислоти ( $\eta_0$ ) [2] з використанням рівняння Стокса-Ейнштейна [3] було розраховано довжину трансляційного зміщення іона в розчиннику  $d^-$  при 298.15K.

На підставі проведеного аналізу результатів розрахунків величин  $D_i^0$ ,  $d^-$  та  $(d^- - r_i)$  були встановлені слідуючі закономірності:

1. Величини  $D_i^0$  і  $d^-$  залежать від структурного радіуса іона та від знаку його заряду. Зі збільшенням радіуса в рядах однотипних іонів:

а)  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{NH}_4^+$  зростає  $D_i^0$  та зменшується  $d^-$ ,

б)  $\text{NH}_4^+ - \text{Me}_4\text{N}^+ - \text{Et}_4\text{N}^+ - \text{Pr}_4\text{N}^+ - \text{Bu}_4\text{N}^+$  зменшується  $D_i^0$  та збільшується  $d^-$ ,

в)  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  збільшується  $D_i^0$ , зменшується  $d^-$ .

Збільшення  $D_i^0$  і зменшення  $d^-$  в рядах а) і в) з ростом  $r_i$  свідчить про електростатичну природу сольватації. У іонів ТАА неелектростатична природа сольватації.

2. Закон Стокса-Ейнштейна не виконується ні для гідродинамічної умови прилипання ( $6\pi$ ), ні для умови ковзання ( $4\pi$ ).

3. Усі досліджені іони в мурашиній кислоті (крім  $\text{H}^+$  і  $\text{HCOO}^-$ ) є космотропами.

[1] Шишкіна Ю.Д., В'юник І.М., Булавін В.І. Кінетична сольватація однозарядних іонів в гранично розбавлених N-метиламідних розчинах. Тези доповіді Хімічні Каразінські читання-2021, – Харків 2021, с. 25-26.

[2] Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев, Наукова думка, 1985.–240 с.

[3] Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions. Ukrainian Journal of Physics, 2017, 62 (9), 769-769.

## РОЗЧИННІСТЬ РОЗЧИНЕННЯ 2-МЕТИЛ-1-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)-5-ФЕНІЛ-ПІРОЛ-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

*Костюк Р. Р.<sup>1</sup>, Дібрівний В. М.<sup>1</sup>, Горак Ю. І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет “Львівська політехніка”

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

*rostyslav.r.kostiuk@lpnu.ua*

2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонова кислота та її похідні - важливі сполуки для багатьох галузей хімії та фармації. Процеси синтезу, очищення та застосування кислоти та її похідних проводять в різних розчинниках, що впливає на їх властивості, зокрема біологічну активність. Так, дослідження показали, що розчинення таких сполук у метанолі знижує їх антибактеріальну дію порівняно з розчиненням у етилацетаті та ацетонітрилі [1]. Розчини 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти та її похідних в етилацетаті та ацетонітрилі стають важливим фактором їх застосування в синтезі фармацевтичних речовин та каталізаторів. Наприклад, в одному дослідженні встановлено, що подібні розчини використані в якості каталізатора [2]. Сама 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонова кислота може бути використана як прекурсор для синтезу інших біологічно активних сполук, таких як 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-фенілпірол-3-альдегід та його похідні. Крім того, ця кислота може бути використана в якості каталізатора для різних хімічних реакцій, включаючи синтез відомих препаратів, наприклад, антибіотика цефаклору [3].

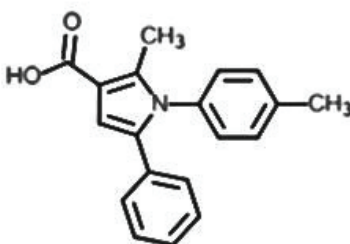


Рис. 1. Структурна формула 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти

Тому встановлення температурної залежності розчинності та її термодинамічних властивостей 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти у етилацетаті та ацетонітрилі дозволить оптимізувати проведення різноманітних реакцій за їх участю, зокрема застосування кислоти в якості антибіотика.

Метою даної роботи стало дослідження температурної залежності розчинення 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти у етилацетаті та ацетонітрилі. Визначення проводили гравіметричним методом у



тригорлій колбі з розчинником і досліджуваною речовиною при безперервному перемішуванні і термостатуванні з точністю  $\pm 0,1$  К. Досліди проводили при підвищенні та пониженні температури для підтвердження встановлення рівноваги. Одержані результати апроксимували у вигляді лінійного рівняння (1)

$$\ln x_2 = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

З параметрів  $A = \Delta_{sol}S/R$  та  $B = \Delta_{sol}H/R$ , розраховували диференційні зміни ентальпії  $\Delta_{sol}H$  та ентропії  $\Delta_{sol}S$  розчинення досліджуваної кислоти у органічних розчинниках (табл. 1), де  $x_1$ -  $x_2$  – розчинності кислоти в діапазоні температур  $T_1$ - $T_2$ ,

Табл.1. Термодинамічні властивості розчинності досліджених кислот

| Розчинники  | $T_1$ - $T_2$ ,<br>К | $x_1$ - $x_2$ ,<br>% | $\Delta_{sol}H$ ,<br>КДж/моль | $\Delta_{sol}S$ ,<br>КДж/моль |
|-------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ацетонітрил | 293,5-316,0          | 0,00052-0,00111      | 25,80 $\pm$ 0,83              | 25,0 $\pm$ 2,7                |
| Етилацетат  | 291,0-317,5          | 0,00378-0,00809      | 22,06 $\pm$ 0,50              | 29,4 $\pm$ 1,7                |

Термодинамічні властивості розчинності 2-метил-1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-3-карбонової кислоти у етилацетаті та ацетонітрилі дозволяють оптимізувати процеси використання цієї сполуки як прекурсора для синтезу біологічно активних сполук та каталізатора для хімічних реакцій і можуть бути корисними для розробки нових методів синтезу і застосування цих сполук.

- [1] Xu Renjie. Solubility modeling and thermodynamic dissolution functions of phthalimide in ten organic solvents / Renjie Xu, Jian Wang, Shuo Han, Cunbin Du, Long Meng, Hongkun Zhao // J. Chem. Thermodynamics. – 2016. – Vol. 94. – P. 160–168.
- [2] Sobechko Iryna Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furane-2-carboxylic acids in organic solvents / Iryna Sobechko, Yuri Horak, Volodymyr Dibrivnyi, Mykola Obushak, Lubomyr Goshko. // EastWest Chemistry conference : abstract book (Lviv, Ukraine, October 10–12, 2018). – 2018. – P. 127.
- [3] Dibrivnyi Volodymyr. Thermodynamic properties of some heterocyclic biologically active compounds / Volodymyr Dibrivnyi, Iryna Sobechko, Yuriy Horak, Andriy Marshalek, Yana Chetverzhuk, Roman Kos // Thermophysical properties for technical thermodynamics (THERMAM 2017) 17-18 July 2017 University of Rostock, Germany : book of abstracts 6th Rostocker international conference. – 2017. – P. 26.



## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ ЦЕОЛІТІВ В ПРОЦЕСАХ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ

*Курмач М. М.<sup>1</sup>, Кирилюк Д. В.<sup>1,2</sup>, Яремов П. С.<sup>1</sup>, Швець О. В.<sup>1</sup>, Щербань Н. Д.<sup>1</sup>*

1 Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

2 ТОВ «НВП «Снамін», Київ

*mazinator3710@ukr.net*

Циклічні карбонати є вихідними мономерами для одержання біорозкладних полімерів, розчинників тощо [1] та можуть бути одержані шляхом циклоприєднання діоксиду вуглецю до епоксидів, а каталізаторами даного процесу є основи Льюїса, зокрема, тетрабутиламоній йодид чи інші органічні солі [2]. Незважаючи на достатньо високі виходи цільових продуктів при використанні таких речовин як каталізаторів, їх токсичність та складність виділення суттєво обмежують можливість їх використання в промисловості. Заміна таких каталізаторів на гетерогенні є одним з методів подолання вказаних проблем.

В роботі досліджено ряд алюмо-, титано- та алюмотитаносилікатних ієрархічних цеолітів структурного типу BEA, одержані з використанням полічетвертинних амонійних солей (Gemini-ПАР) як структуро-спрямовуючих агентів (ССА) [3]. На основі алюмосилікатних цеолітів одержано нанокompозити з оксидами магнію та церію. Виявлено високу селективність синтезованих матеріалів до відповідного карбонату в процесі взаємодії оксиду стирену та діоксиду вуглецю для титаносилікатних цеолітів. Показано, що при збільшенні тривалості каталітичного експерименту з 22 до 70 годин конверсія епоксиду досягає 80% при селективності до цільового продукту більше 80%. Показано, що введення в іонообмінні позиції цеолітів AlTiBEA катіонів цезію призводить до суттєвого підвищення виходів по відношенню до цільового карбонату, хоча активність таких каталізаторів є меншою в порівнянні з Cs-AlBEA. Виявлено високу активність композитів магній-церієвих оксидів на ієрархічних алюмосилікатних цеолітах BEA, однак селективність по відношенню до цільових продуктів є меншою. Синтезовані матеріали також є перспективними каталізаторами для процесу одержання циклічних карбонатів з відповідних олефінів за реакцією з перекисом водню та діоксидом вуглецю.

[1] Webster, D. C. // Progress in organic coatings – 2003. – 47, №1. – P. 77-86.

[2] Clements, J. H. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – 42, №4. – P. 663-674.

[3] Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto J, Terasaki O., Ryoo R. // Nature. – 2009. – 461, № 7261. – P. 246-249.

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ ЦЕОЛІТІВ В ПРОЦЕСАХ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ ДО ЛАКТОНІВ

*Курмач М. М.<sup>1</sup>, Самотой А. О.<sup>1</sup>, Сотнік С. О.<sup>1,2,3</sup>, Яремов П. С.<sup>1</sup>,  
Швець О. В.<sup>1</sup>, Щербань Н. Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «Єнамін», Київ

<sup>3</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

*mazinator3710@ukr.net*

Окислення циклогексанону до  $\epsilon$ -капролактону є важливим промисловим процесом, що дозволяє одержати капролактамі (прекурсор для одержання найлону-666), а типовими каталізаторами для даного процесу є різні пероксикислоти чи тверді кислоти Льюїса [1]. Sn-BEA є достатньо ефективним каталізатором вказаного процесу, однак значення конверсії циклогексанону чи інших циклічних (об'ємних) кетонів при використанні вказаного каталізатора є недостатньо високими, що може бути обумовленим недостатньою кількістю активних центрів, доступних для об'ємних субстратів [1]. Одним з методів збільшення кількості активних центрів, доступних для об'ємних субстратів, є створення матеріалів зі значною кількістю активних центрів на поверхні (ієрархічних чи мікро-мезопористих цеолітів).

Ієрархічні Al-, Sn-, Zr-вмісні цеоліти структурних типів BEA та MTW були одержані з використанням Gemini-ПАР як структурно-спрямовуючих агентів [2]. Матеріали характеризуються високими значеннями питомої поверхні та об'єму мезопор, а також високою часткою кислотних центрів на поверхні цеолітного каталізатора.

Каталітичну активність синтезованих матеріалів досліджували в процесі окислення циклогексанону пероксидом водню (рис.1). AlZr- та AlSn-BEA (рис.2) цеоліти проявляють достатньо високу каталітичну активність в процесі окислення циклогексанону у відповідний лактон, при цьому наявність сильних кислотних центрів Бренстеда сприяє подальшому проходженню процесу окислення та одержання продукту розкриття лактонового циклу – 6-гідроксикарбонової кислоти. Ступінь проходження побічної реакції зростає зі збільшенням температури каталітичного експерименту, а «гасіння» кислотних центрів Бренстеда дозволяє суттєво підвищити селективність по відношенню до лактону. Синтезовані Sn-BEA мають сумірну до AlZr- та AlSn-BEA каталітичну активність, хоча при цьому за рахунок відсутності сильних кислотних центрів Бренстеда вихід цільового лактону є вищим. Зокрема, для зразка Sn-BEA(0,018) з вмістом олова 1,8 моль.% досягнута максимальна конверсія циклогексанону (73%) з селективністю по відношенню до  $\epsilon$ -капролактону >99,9%.

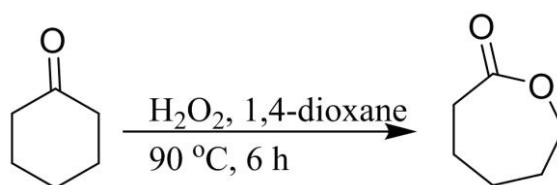


Рис 1. Схема окислення циклогексанону в ε-капролактон

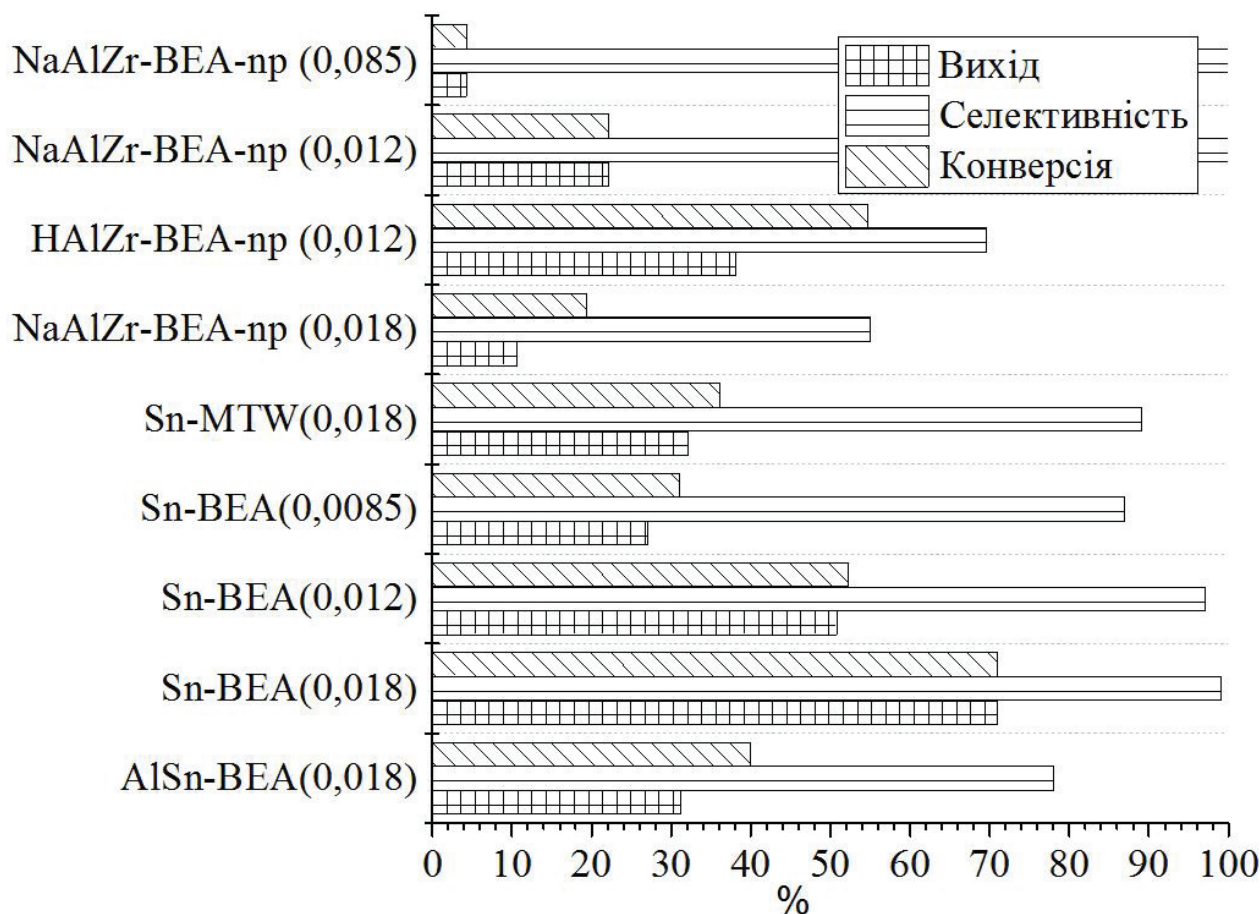


Рис 2. Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в процесі окислення циклогексанону перекисом водню.

Робота виконана за фінансової підтримки НАНУ, проект № 20/02-2023(4) «Нові елементовмісні цеоліти та їх аналоги для екологічно чистих каталітичних процесів виробництва циклічних епоксидів і лактонів» (0122U002381)

[1] Corma A., Nemeth L. T., Renz M., Valencia S.//Nature. – 2001. - Vol. 412, № 6845. - P. 423-425.

[2] Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R.// Nature. – 2009. – Vol. 461, № 7261. – P. 246-9.

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦІАНІВ З ПЕЛЮСТОК ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ

*Літвінова В. Е.*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

*lytvynova@stud.onu.edu.ua*

В останні роки споживачі в багатьох країнах світу віддають перевагу продуктам харчування, що містять природні сполуки з корисними для здоров'я людини властивостями. Прикладом таких сполук є антоціани – водорозчинні рослинні барвники, що відповідають за червоний, синій та фіолетовий кольори листя, пелюсток та плодів рослин. Такі сполуки належать до сильних антиоксидантів та виявляють протизапальну, протипухлинну, вазопротекторну, фунгіцидну, нейропротекторну та антимікробну властивості. Для отримання антоціанів в промислових масштабах зазвичай використовують ягоди чорниці, ожини, бузини та винограду. Альтернативою, в якості сировини для вилучення антоціанів, можуть слугувати пелюстки червоної троянди, що є невибагливою та поширеною рослиною на території України. Наразі дослідження щодо особливостей екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди обмежені.

Мета роботи: дослідити вплив температури на кінетику екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди і проаналізувати отримані кінетичні криві за допомогою моделі Пелега.

Об'єктом дослідження обрано висушені в сушильній шафі при температурі 30 °С пелюстки червоної троянди, які подрібнювали до 5 мм. В якості екстрагенту використовували 0,1 М водний розчин хлоридної кислоти. Кінетичні дослідження екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди проводили при співвідношенні маси (г) рослинної сировини до об'єму (мл) екстрагенту 1:20, в діапазоні температур 20 – 40 °С в термостаті та струшуванні вмісту колби при 150 кол/хв. Вміст антоціанів в екстрактах визначали методом рН-диференціальної спектрофотометрії.

Проведені дослідження показали, що в діапазоні температур 20 – 40 °С спостерігається збільшення екстракційного вилучення антоціанів, але подальше підвищення температури недоцільно, оскільки призводить до руйнування молекул антоціанів.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих здійснювали за допомогою моделі формальної кінетики Пелега. Розрахунки показали, що константи швидкості екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди отримані при застосуванні моделі Пелега збільшуються при підвищенні температури. Значення енергії активації розраховане за рівнянням Арреніуса становило 8,34 кДж/моль, що свідчить про дифузійний характер процесу екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди.

## КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

*Лопачак М. М., Бойчишин Л. М., Гавриляк Н.*

Львівський національний факультет імені Івана Франка

*Mariia.lopachak@lnu.edu.ua*

Аморфні металеві сплави (АМС) мають ряд цікавих властивостей порівняно з традиційними кристалічними металами, що привертає увагу багатьох науковців. Особливістю АМС є те, що вони не мають дефектів кристалічної структури, які зазвичай присутні у звичайних металах. Тому для них характерна висока корозійна стійкість, через що їх можна використовувати для виготовлення деталей, які піддаються агресивному впливу навколишнього середовища [1, 2].

АМС на основі кобальту з високою корозійною стійкістю та м'якими магнітними властивостями є актуальним об'єктом досліджень. Для розширення використання таких сплавів необхідно оцінити вплив агресивного середовища на їх корозійну стійкість, зокрема на прикладі аморфного металевого сплаву складу  $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ .

Для дослідження корозійної стійкості стрічки АМС використали метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі в межах потенціалів  $-1,4 \dots -0,4$  В. Швидкість розгортки потенціалу становила 50 мВ/с. На основі одержаних даних побудували відповідні поляризаційні криві, які стали основою для вивчення особливостей електрохімічних процесів на поверхнях досліджуваних матеріалів у 0,5 М NaCl та 1 М розчині КОН.

За вольтамперометричними даними розраховано потенціал ( $E_{\text{кор.}}$ ), густину струму ( $i_{\text{кор.}}$ ) корозії. Встановлено, що внаслідок десятиразової циклічної поляризації у 0,5 М NaCl значення потенціалу корозії зсувається в катодний бік з  $-0,37$  В до  $-0,69$  В, тоді як у 1 М КОН з  $-0,51$  В до  $-0,84$  В, що вказує на зниження корозійної стійкості АМС  $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  в лужному розчині. Окрім того, значення струмів корозії для цього сплаву у нейтральному середовищі становить  $3,0 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, а у лужному –  $2,4 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Тобто у лужному середовищі на межі поділу фаз процеси відбуваються значно інтенсивніше.

Внаслідок поляризації електроду в межах  $-1,4 \dots -0,4$  В у нейтральному та лужному середовищах відбувається деяке перетворення поверхні АМС-електроду, на що вказує розрахований коефіцієнт  $a$  рівняння Тафеля, що відповідає величині перенапруги при густині струму 1 А·см<sup>-2</sup> (табл. 1). Розраховано коефіцієнт  $b$ , який пропорційний швидкості електрохімічного окиснення/відновлення. Коефіцієнт  $b_{\text{відн}}$  у двох випадках практично не змінює свого значення, що свідчить про стабільну швидкість процесів відновлення. Іншу ситуацію спостерігаємо з коефіцієнтом процесу окиснення  $b_{\text{ок}}$ , значення якого у нейтральному середовищі зменшується, що свідчить про утруднення

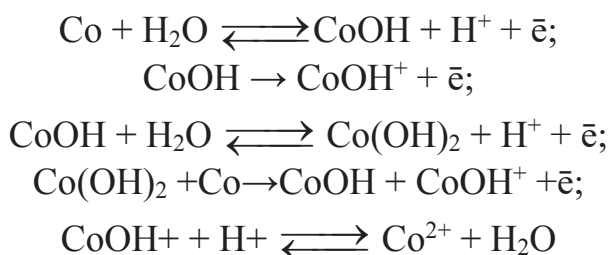


процесів окиснення за рахунок створення захисних шарів на поверхні сплаву, а у лужному навпаки збільшується.

Табл. 1. Електрохімічні характеристики АМС  $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  у водних розчинах

| № циклу | $a_{\text{відн}}, \text{В}$ | $b_{\text{відн}}, \text{В}$ | $a_{\text{ок}}, \text{В}$ | $b_{\text{ок}}, \text{В}$ | $a_{\text{відн}}, \text{В}$ | $b_{\text{відн}}, \text{В}$ | $a_{\text{ок}}, \text{В}$ | $b_{\text{ок}}, \text{В}$ |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Розчин  | 0,5 М NaCl                  |                             |                           |                           | 1 М КОН                     |                             |                           |                           |
| 1       | -0,49                       | -0,06                       | -0,19                     | 0,07                      | -0,51                       | -0,01                       | -0,50                     | 0,01                      |
| 2       | -0,67                       | -0,05                       | -0,43                     | 0,05                      | -0,66                       | -0,04                       | -0,65                     | 0,01                      |
| 3       | -0,72                       | -0,04                       | -0,57                     | 0,02                      | -0,74                       | -0,01                       | -0,74                     | 0,01                      |
| 4       | -0,76                       | -0,04                       | -0,57                     | 0,04                      | -0,78                       | -0,01                       | -0,79                     | 0,01                      |
| 5       | -0,81                       | -0,06                       | -0,58                     | 0,04                      | -0,81                       | -0,04                       | -0,80                     | 0,03                      |
| 6       | -0,79                       | -0,05                       | -0,58                     | 0,04                      | -0,81                       | -0,01                       | -0,81                     | 0,01                      |
| 7       | -0,84                       | -0,08                       | -0,57                     | 0,05                      | -0,82                       | -0,01                       | -0,82                     | 0,01                      |
| 8       | -0,83                       | -0,06                       | -0,60                     | 0,05                      | -0,82                       | -0,01                       | -0,83                     | 0,01                      |
| 9       | -0,79                       | -0,04                       | -0,61                     | 0,03                      | -0,83                       | -0,01                       | -0,83                     | 0,02                      |
| 10      | -0,80                       | -0,05                       | -0,64                     | 0,02                      | -0,83                       | -0,02                       | -0,84                     | 0,02                      |

Отже, за значеннями коефіцієнтів рівняння Тафеля можна стверджувати, що корозія АМС відбувається за різними механізмами. Внаслідок контакту АМС із лужним розчином поверхня змінюється лише при першій чотирьох циклах поляризації електроду. Тоді як в розчині натрій хлориду відбувається постійна зміна стану поверхні АМС, причому значення коефіцієнту  $b_{\text{ок}}$  0,07-0,05 В вказує на окиснення АМС за механізмом:



- [1] Li F. C. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications / F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A.D. Wang, J.G. Wang, Y. Yang // Materials Today Advances. – 2019. – Vol. 4. – P. 100027.
- [2] Sagasti A. Corrosion resistant metallic glasses for biosensing applications/ A. Sagasti, A. C. Lopes, A. Lasheras, et al.// AIP Advances. – 2018. – Vol.8. – P. 047702.



## ПОРІВНЯННЯ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ КОМПЛЕКСІВ НИЗЬКОСНОВНОГО ОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ З ОРТО- ТА ПІРОСИЛКАТНОЮ КИСЛОТОЮ

*Мандрика А. Г.<sup>1</sup>, Пасенко О. О.<sup>1</sup>, Верещак В. Г.<sup>1</sup>, Осокін Є. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Український державний хіміко-технологічний університет

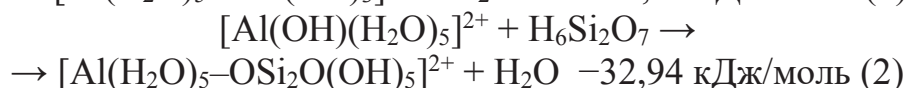
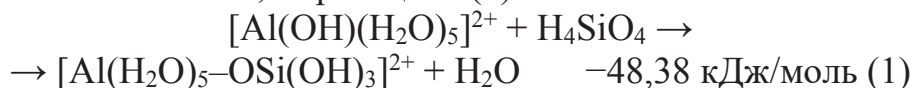
<sup>2</sup> Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

*amandrika@ukr.net*

В роботі проводилось дослідження інфрачервоних спектрів (ІЧ) комплексів низькоосновного оксихлориду алюмінію (НОХА) (марки *Алюмофлок*) з різними формами розчинної форми силікатної кислоти, зокрема ортосилікатної (ОСК,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) та її димеру – піросилікатної кислоти ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ). А також проводилось порівняння експериментальних ІЧ спектрів з теоретично розрахованим за допомогою методів квантової хімії.

Оптимізація та розрахунки ІЧ виконувались за допомогою програми Gaussian 09 з використанням методу DFT/B3LYP у водному розчині (PCM). Усі атоми в комплексах описувались за допомогою базисного набору 6-311++G(d,p). Водний розчинник враховувався за допомогою моделі поляризаційного континууму (PCM).

Розрахунки енергетичних ефектів утворення комплексів НОХА-ОСК показали, що процес комплексоутворення НОХА з ОСК (1) протікає ліпше ніж з піросилікатною кислотою, за реакцією (2):



На експериментальному спектрі були ідентифіковані наступні смуги поглинання (рис. 2): де 1 – деформаційні коливання ОН-груп молекул води ( $1490 \text{ см}^{-1}$ ); 2 – валентне симетричне коливання вузлового Si–O–Si або Al–O–Si ( $750 \text{ см}^{-1}$ ); 3 – валентні коливання ОН-груп в області від  $2875$  до  $2995 \text{ см}^{-1}$ , 4 – валентне асиметричне коливання Si–O у вузлі Si–O–Si ( $1090 \text{ см}^{-1}$ ), 5 – симетричне валентне коливання тетраєдрів  $\text{SiO}_4$  ( $803 \text{ см}^{-1}$ ), 6 – валентне коливання Si–O у вузлі Si–O–H ( $970 \text{ см}^{-1}$ ), 7 – Деформаційне коливання тетраєдрів  $\text{SiO}_4$  ( $455 \text{ см}^{-1}$ ). Як видно на рис.2 спектр «SiOH» в області від  $25$  до  $1725 \text{ см}^{-1}$  повторює смуги поглинання спектру «SiOH+AlClOH». В області  $2900 \text{ см}^{-1}$  спостерігаються валентні коливання ОН-груп як ортосилікатної кислоти так і НОХА. Теоретичний (розрахунковий) спектр має схожий вигляд, і подібне розташування характерних смуг поглинання як і на експериментальному, але хвильові числа на теоретичному спектрі мають помітно більші значення ніж на експериментальному. На теоретичному спектрі комплексу  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{--OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$  були ідентифіковані смуги поглинання які відповідають номерам експериментального спектру 1, 3, 4. А також є смуга поглинання, якої не було

ідентифіковано на експериментальному спектрі під номером 8. Яка відповідає валентному коливанню водневого зв'язку між молекулою води у внутрішній координаційній сфері Алюмінію та ОН-групою ОСК. Було встановлено, що смуга поглинання на теоретичному спектрі під номером 4 ( $1074\text{ cm}^{-1}$ ) відповідає валентному коливанню атома Оксигену у вузлі Al–O–Si, що і було показано експериментально.

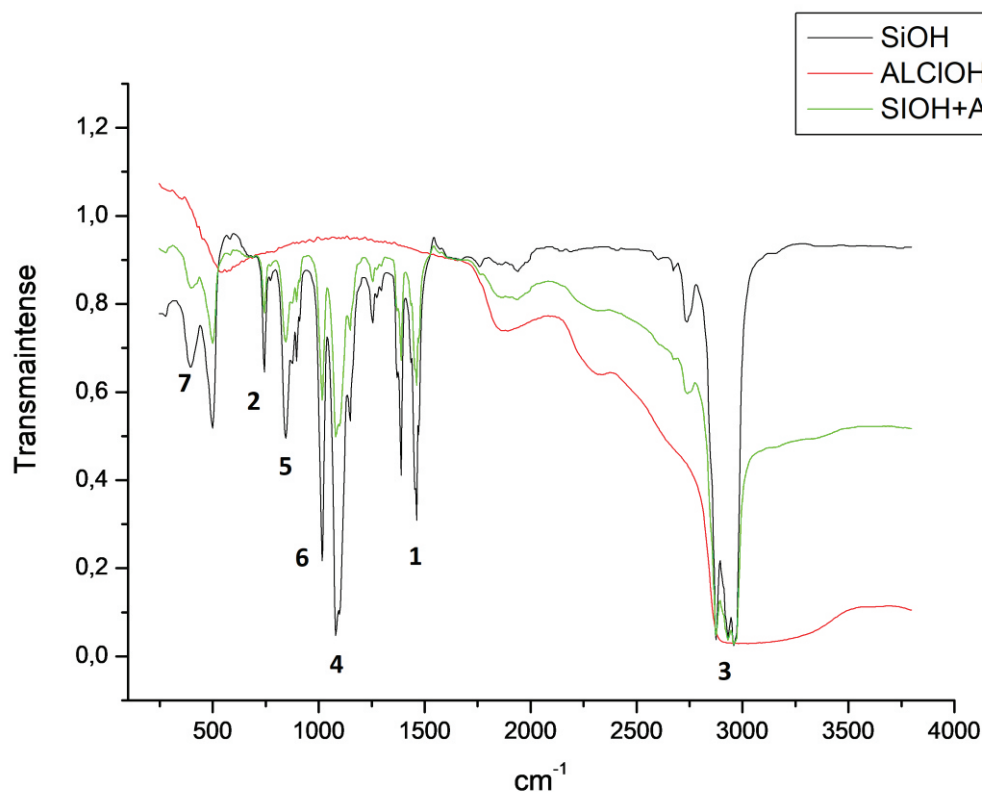


Рис. 1. Експериментальний ІЧ спектр НОХА з ОСК

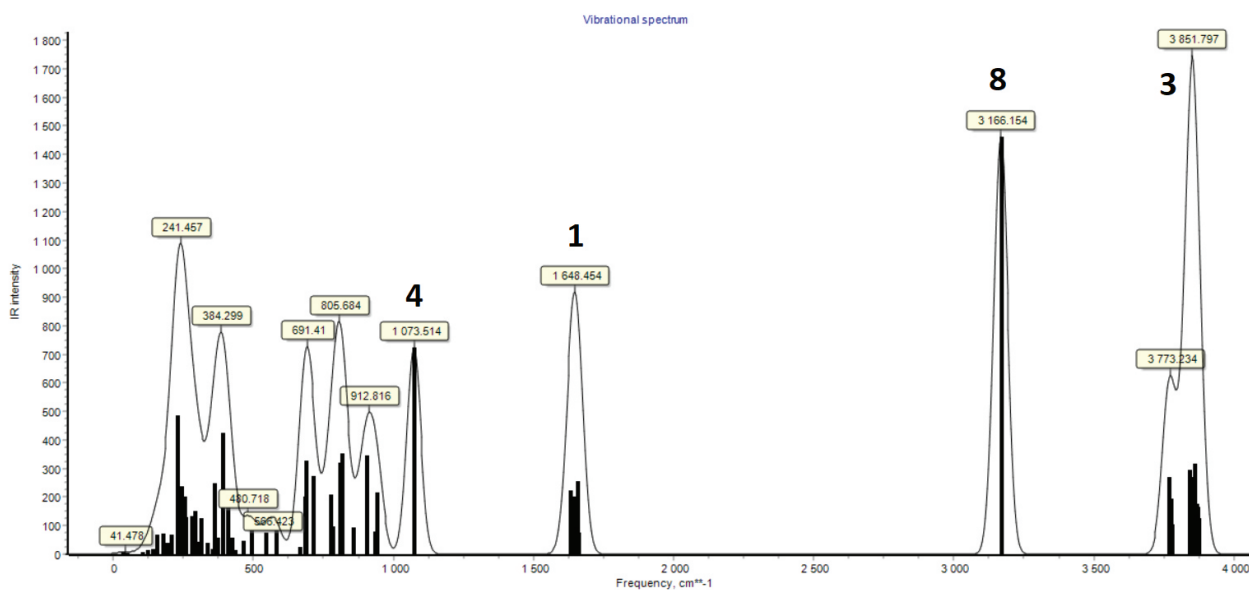


Рис. 2. Теоретичний ІЧ спектр  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{--OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$

# НЕКОВАЛЕНТНІ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ СУМІШАХ VmimTFSI З ТЕТРАГІДРОФУРАНОМ В РАМКАХ ЯВНОЇ СОЛЬВАТАЦІЙНОЇ МОДЕЛІ

*Піскунов І. І.<sup>1</sup>, Коверга В.<sup>2,3</sup>, Калугін О. М.<sup>1</sup>*

1 Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

2 Іллінойський університет у Чикаго, Чикаго, США

3 Аргонська національна лабораторія, Лемонт, США

*i.i.piskunov@gmail.com*

Відкриття класу іонних рідин (ІР) та дослідження їх фізико-хімічних властивостей показало їх високу ефективність у галузі перетворення та накопичення енергії. Наразі ефективне застосування цього класу сполук ускладнене із-за їх високої в'язкості. Відомо, що змішування ІР з молекулярними розчинниками знижує в'язкість отриманих сумішей, тим самим покращуючи їх макроскопічні характеристики у якості електроліту. У зв'язку з цим встановлення взаємозв'язку між впливом складу бінарних сумішей ІР/молекулярний розчинник з точки зору локальної (мікроскопічної) структури та їх фізико-хімічними властивостями є ключовим завданням для подальшого розвитку галузі.

За результатами дослідження спектральних характеристик (розсіяння нейтронів, ІЧ-спектроскопія,  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопія) сумішей 1-бутил-3-метилімідазолію бістрифторсульфонілімиду (VmimTFSI) з циклоетерами [1] було показано, що варіація складу розчинника у суміші призводить до конкуренції між катіон-аніонною асоціацією  $[\text{Vmim}^+\cdots\text{TFSI}^-]$  та сольватацією катіону  $[\text{Vmim}^+\cdots\text{циклоетер}]$ . З іншого боку, природа утворення таких нековалентних зв'язків, а також їх залежності від природи розчинника та складу суміші потребує додаткового систематичного дослідження.

Методи молекулярного моделювання, зокрема їх комбінація, можуть надати детальну характеристику електронної структури таких взаємодій на атомістичному рівні, часто недосяжному для експериментальних методів.

В межах цього повідомлення ми представляємо результати дослідження природи нековалентних взаємодій у бінарній суміші VmimTFSI з тетрагідрофураном (THF) шляхом поєднання молекулярно-динамічного (МД) моделювання та квантово-хімічних розрахунків з використанням методів SAPT, NCI, QTAIM, NBO. З використанням дискрипторів водневого зв'язку [2] було відібрано низку конфігурацій  $\text{Vmim}^+\cdots\text{TFSI}^-$  та  $\text{Vmim}^+\cdots\text{THF}$  (Рис. 1), з їх подальшим аналізом в рамках явної сольватаційної моделі [3].

За результатами квантово-хімічних розрахунків встановлено, що природа таких взаємодій має переважно характер слабких водневих зв'язків із значним електростатичним внеском у випадку катіон-аніонних асоціатів  $\text{Vmim}^+\cdots\text{TFSI}^-$ . При цьому в залежності від складу суміші спостерігається конкуренція між  $\text{TFSI}^-$  та THF за електронно -акцепторні місця катіону  $\text{Vmim}^+$ .

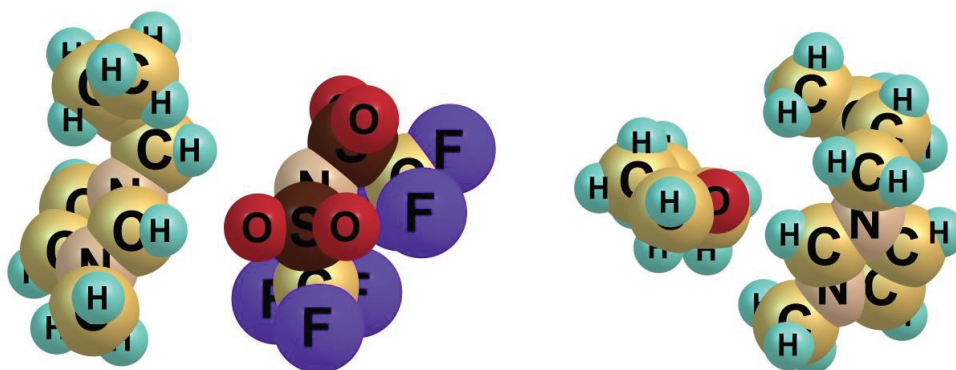


Рис. 1. Приклад конфігурацій  $\text{Bmim}^+\cdots\text{TFSI}^-$  (зліва) та  $\text{Bmim}^+\cdots\text{THF}$  (справа) відібраних за результатами МД моделювання сумішей  $\text{BmimTFSI}$  з  $\text{THF}$  для подальшого аналізу нековалентних взаємодій методами SAPT, NCI, QTAIM та NBO.

- [1] Kawano et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, 5332. <https://doi.org/10.1039/C9CP05258E>
- [2] Koverga et al. J. Phys. Chem. B., 2019, 123, 6065. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03838>
- [3] Voroshylova et al., In: Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties, Elsevier, 2020, Chapter 4, 105-146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820280-7.00013-9>

# СОЛЬВАТОХРОМІЯ БАРВНИКІВ: НІЛЬСЬКИЙ ЧЕРВОНИЙ ТА НІЛЬСЬКИЙ БЛАКИТНИЙ. ТЕОРІЯ І ЕКСПЕРИМЕНТ

*Сведюк О. С., Христенко І. В., Іванов В. В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*xa12680689@student.karazin.ua*

Нільський Червоний (Nile Red, NR) та Нільський Блакитний (Nile Blue, NB) відомі барвники із вираженими сольватахромними властивостями. Незважаючи на очевидну структурну схожість вказаних систем (рис. 1), NB, як катіонний барвник, є більш водорозчинним і чутливим до pH середовища, тоді як NR є ліпофільним барвником.

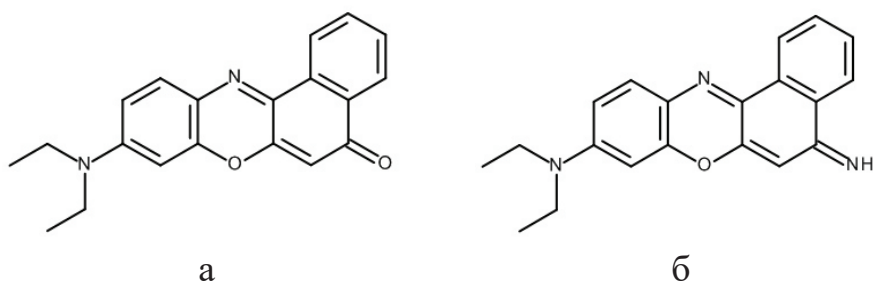


Рис.1 Хімічна будова барвників NR (а) та NB (б)

В цілому як NR так і NB знайшли широке застосування в якості сенсорів, фотосенсибілізаторів, біологічних міток, флуоресцентних зондів. NR використовується в якості зонду полярності, а NB – в якості зонду кислотності.

Суттєва різниця взаємодії барвників із зовнішнім середовищем веде до певних відмінностей сольватахромії NR та NB. Це, в свою чергу, потребує дослідження адекватності розрахункових квантово-хімічних методів опису спектральних властивостей. В представленій роботі проведено дослідження спектральних властивостей NR в різних середовищах та на поверхні гібридних органо-мінеральних матеріалів.

Набір відомих з літератури, та отриманих в роботі, експериментальних даних щодо спектральних зсувів вказаних барвників в розчинниках різної природи, дозволив провести детальне дослідження можливостей сучасних теоретичних методів розрахунку. Досліджено було, зокрема, ряд функціоналів DFT – B3LYP, CAM-B3LYP, PBE, M06-2x, M06-l, BMK, wB97XD. Використовувались дві схеми урахування ефектів середовища – метод лінійного відгуку (Linear Response, LR) та метод заданого стану (State Specific, SS). Встановлено, що вказані функціонали, для NR, на відміну від інших сольватахромних барвників та NB, дають досить близькі описи експериментально спостережуваної сольватахромії. Так, для 30 розчинників вибірки, для залежності «експеримент–розрахунок» енергії збудження NR, коефіцієнт детермінації становить  $R^2 = 0.84 - 0.83$  в усіх вказаних функціоналах за винятком M06-l. При цьому абсолютні відхилення розрахованих від

експериментальних енергій збуджень чи довжин хвиль поглинання можуть суттєво відрізнятися. Так, стандартні відхилення (SD) в функціоналі B3LYP  $SD = 23$  нм, тоді як в CAM-B3LYP значно гірше  $SD = 80$  нм. За параметром  $R^2$  метод LR виявився кращім, тоді як за параметром SD помітно кращім є метод SS. І цей висновок зберігається для усіх досліджених функціоналів.



## ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ У ВОДНО-ЕТИЛЕНГЛІКОЛЕВОМУ РОЗЧИНІ ТЕХНІЧНИМ ГЛІЦЕРИНОМ

*Корній С. А., Сободош Н. Й.*

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

*natkasobodosh@gmail.com*

У системах рідинного охолодження двигунів внутрішнього згоряння, радіоелектронної апаратури, промислових теплообмінників та інших установок застосовують низькозамерзаючі охолоджувальні рідини – антифризи, які є сумішшю двохатомного спирту етиленгліколю з водою. Етиленгліколеві антифризи мають підвищену корозійну агресивність стосовно металів рідинних систем охолодження, тому до їх складу необхідно додавати інгібітори корозії [1].

Шестивалентний хром використовують в охолоджувальних рідинах завдяки його високій розчинності та здатності до пасивації поверхні металу, однак він надто токсичний і потребує заміни. У зв'язку з цим, в Україні та за рубежом активно ведуться пошуки екологічно безпечних інгібіторів корозії.

Одним з перспективних інгібіторів корозії для охолоджувальних рідин можуть бути продукти переробки рослинної сировини. Під час виробництва біодизелю утворюється побічний продукт – технічний гліцерин (ТГ), який, окрім гліцеридів, містить вільні жирні кислоти та їх ефіри [2]. Він не шкідливий для довкілля, оскільки є біодеградабельним. Тому метою роботи було вивчити ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколовому розчині екологічно безпечним ТГ.

В дослідженні використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т. Корозивним середовищем слугував водний розчин етиленгліколю (50 %), в який додавали ТГ за концентрації 2,5 г/л. Електрохімічну поведінку зразків алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколовому розчині та з додаванням інгібітора досліджували методом потенціодинамічної поляризації, використовуючи потенціостат/гальваностат VersaStat 3, насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Швидкість сканування потенціалу становила 2 мВ/с. Робоча площа зразка алюмінієвого сплаву – 1 см<sup>2</sup>. Струм корозії визначали з поляризаційних кривих графоаналітичним методом.

Дослідження проводили у стаціонарних умовах без перемішування середовища за кімнатної температури та за нагріву до 333° К. Температуру в ході експерименту підтримували за допомогою термостату на рівні  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ .

Отримані результати показали, що за кімнатної температури поляризаційні криві у водно-етиленгліколовому та інгібованому ТГ розчинах мало різняться між собою, в обох розчинах спостерігали змішаний контроль реакції. Однак, додавання інгібітора за концентрації 2,5 г/л змістило потенціал корозії приблизно на 140 мВ у від'ємний бік порівняно з контрольним розчином (рис. 1, табл. 1).

З підвищенням температури середовища поляризаційні криві зміщуються в діапазон вищих струмів. При цьому максимальне збільшення струму корозії спостерігали у неінгібованому водно-етиленгліколевому розчині (крива 1'). Тут контроль корозійного процесу відбувається переважно за катодним механізмом та за полегшеного протікання анодної реакції. Тоді, як наявність у водно-етиленгліколевому розчині інгібітора зменшує швидкість протікання як анодної, так і катодної реакцій та зменшує струм корозії в 5 разів, порівняно з контрольним розчином. Такі дані свідчать про можливість утворення на металі за присутності ТГ захисної адсорбційної плівки (крива 2').

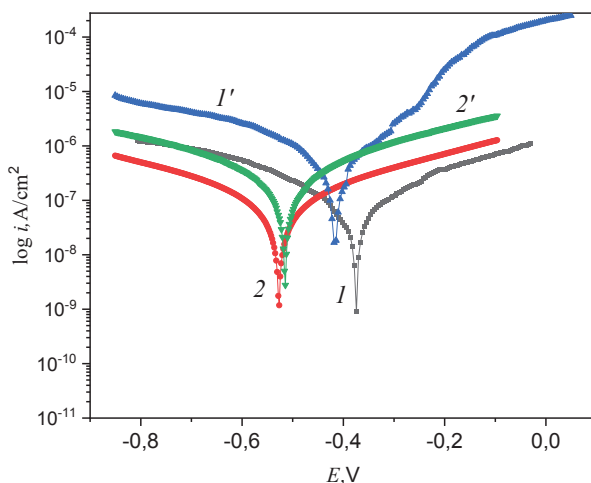


Рис. 1. – Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т у водному розчині етиленгліколю (1) та з додаванням 2,5 г/л ТГ (2) за температур: 1, 2 - 293 К; 1', 2' - 333 К

Табл.1. Електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після експозицій в досліджуваних розчинах

| Середовище                  | Температура, °К            |                                 |                            |                                 |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
|                             | 293                        |                                 | 333                        |                                 |
|                             | $E_{\text{cor}}, \text{В}$ | $i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$ | $E_{\text{cor}}, \text{В}$ | $I_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$ |
| водний розчин етиленгліколю | -0,37                      | $1,02 \cdot 10^{-7}$            | -0,42                      | $1,51 \cdot 10^{-6}$            |
| +2,5 г ТГ                   | -0,51                      | $5,51 \cdot 10^{-8}$            | -0,53                      | $3,32 \cdot 10^{-7}$            |

Отже, виходячи з даних поляризаційних досліджень, технічний гліцерин, що є екологічно безпечним побічним продуктом виробництва біодизелю, ефективно інгібує корозію алюмінієвого сплаву в водно-етиленгліколевому розчині. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул, складових технічного гліцерину, на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки.

[1] Dempster N.S. Corrosion of aluminium alloy in glycol-water cooling systems. Corrosion. 1959. – V.15, N8. – P.13-16.

[2] Posada J.A., Naranjo J.M, Lopez J.A., Higueta J.C., Cardona C.A.. Design and analysis of poly-3-hydroxybutyrate production processes from crude glycerol. Process Biochemistry. – 2011. – 46, № 1. – P. 310–317.

# КЛАСИФІКАЦІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $S=1$ ОДНОМОЛЕКУЛЯРНИХ МАГНЕТИКІВ З ОДНОІОННОЮ АНІЗОТРОПІЄЮ

*Федоренко М. А., Токарев В. В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

*f3d0r3nk0000@protonmail.com*

Одномолекулярні магнетики (SMM) є перспективними матеріалами для магнітного охолодження. Зв'язок між будовою та властивостями квазінульвимірних магнетиків з обмінною взаємодією та магнітною анізотропією є складним, через що синтетичні зусилля останнім часом спрямовані на комплекси, що містять в своєму складі окремі іони лантанодів [1]. Це мотивує встановлення деталей зв'язку будови з властивостями при скінченній температурі для квазінульвимірних сильнокорельованих магнетиків.

В цій роботі з використанням аналітичних та чисельних методів досліджено залежність ентропії від будови  $S=1$  SMM в ліміті малої та великої одноіонної анізотропії. Для скінченних SMM різного розміру були отримані коефіцієнти ряду залежності ентропії  $S(\beta)$  від оберненої температури  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

В ліміті сильної анізотропії в другому порядку теорії збурень отримано ефективні гамільтоніани та розраховані  $Tr H_{eff}^m$ . Показано, що енергетична щільність  $E_0(M=1) - E_0(M=0)$  для  $D \gg J$  залежить тільки від спектру матриці обмінних параметрів  $J$  в першому порядку теорії збурень, в другому порядку

теорії збурень інваріантом є спектри матриць  $J$  та  $(d_i = \sum_k J_{ik})$  — діагональна матриця з елементами

Інваріанти  $Tr H_{eff}^m$  спектру ефективного гамільтоніана в другому порядку

теорії збурень в ліміті  $D < 0$ ,  $D \gg J$ , спектри матриць  $J$  і  $(d_i)$  та коефіцієнти високотемпературного розкладу ентропії дозволяють класифікувати малі SMM. Втім, використання  $Tr H_{eff}^m$  є надлишковим, бо SMM з однаковими інваріантами мають однакові значення енергій, а не їх різниць.

Аналітичні результати були перевірені чисельно з використанням методу точної діагоналізації та stochastic series expansion (SSE) методу Монте-Карло пакету ALPS [2].

[1] P. Zhang et al. / Lanthanide single molecule magnets: progress and perspective // Dalton Trans., – 2015, 44, pp. 3923 - 3929.

[2] B. Bauer et al. / The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems // J. Stat. Mech. – 2011. – P05001.

## РОЗЧИННІСТЬ ПОХІДНИХ 3-(1,5-ДИАРИЛ-1Н-ПІРОЛ-2-ІЛ)-ПРОПАНОВИХ КИСЛОТ В ЕСТЕРАХ АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ

*Шевченко Д. С.<sup>1</sup>, Горак Ю. І.<sup>2</sup>, Собечко І. Б.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет “Львівська політехніка”

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка

*dmytro.s.shevchenko@lpnu.ua*

Значна увага у фармацевтичній промисловості зосереджена на органічних сполуках гетероциклічного класу. Такі сполуки проявляють біологічну активність і є поширеними у природі, оскільки беруть участь у біологічних процесах [1]. Одними з таких представників є прості гетероцикли з атомом нітрогену, що привертають увагу у якості фармакофорів завдяки своїм біологічним властивостям. Тому прояв біологічної активності провокує дослідників синтезувати нові речовини з пірольним фрагментом. Здебільшого такий фрагмент зустрічається у сполуках, які проявляють протипухлинну, антибактеріальну, антиоксидантну, протизапальну дії [2].

Так, автори роботи [3] досліджували на прояв протизапальних властивостей альдегіди та оксими похідних піролу, де 1- та 5- положення були заміщені двома бензеновими кільцями з одним різним замісником у кожному кільці. Такі сполуки мають перспективи застосування у якості компонентів відповідних лікарських засобів. Використання речовин у фармацевтичних виробництвах вимагає особливу чистоту, яка досягається відповідними методами очищення. Одним з таких методів є процес перекристалізації з розчину. Для того щоб ефективно провести цей процес необхідно знати термодинаміку розчинення речовини.

У даній роботі проводили дослідження температурної залежності розчинності похідних 3-(1,5-диарил-1Н-пірол-2-іл)-пропанових кислот, а саме 3-(1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової (речовина I) і 3-(1-(4-метоксифеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової (речовина II) кислот, у метил- та етилацетаті. Визначення розчинності сполук проводили гравіметричним методом у тригорлій колбі, яка була занурена у термостат і обладнана тefлоновою мішалкою, термометром та отвором для відбору проб. Точність термостатування становила  $\pm 0,1$  К. Досліди проводили в режимі підвищення та пониження температури задля підтвердження встановлення рівноваги у розчині.

$$\ln x_2 = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

Апроксимацію експериментальних значень, отриманих у ході проведених дослідів, здійснювали за лінійним рівнянням (1). За параметрами  $A = \Delta_{sol}S/R$  та  $B = \Delta_{sol}H/R$ , у яких  $\Delta_{sol}S$  та  $\Delta_{sol}H$  є диференційними змінами ентропії та ентальпії розчинення досліджуваних кислот, розраховували їх термодинамічні величини (табл. 1).

Табл.1. Термодинамічні величини розчинності досліджених кислот

| Розчинники  | Речовина | $T_1 - T_2$ ,<br>K | $x_1 - x_2$ ,<br>% | $\Delta_{sol}H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta_{sol}S$ ,<br>Дж/моль·K |
|-------------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Метилацетат | I        | 293,5 – 310,0      | 0,343 – 0,746      | $35,6 \pm 1,1$                | $74,2 \pm 3,5$                 |
|             | II       | 298,5 – 316,0      | 0,523 – 1,049      | $31,2 \pm 1,3$                | $60,7 \pm 4,3$                 |
| Етилацетат  | I        | 294,5 – 318,0      | 0,577 – 1,529      | $32,3 \pm 1,0$                | $66,8 \pm 3,1$                 |
|             | II       | 293,2 – 316,8      | 0,425 – 0,938      | $26,1 \pm 1,0$                | $43,7 \pm 2,8$                 |

Одержані термодинамічні величини слугують першоджерелом інформації про процес розчинення 3-(1-(4-метилфеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової та 3-(1-(4-метоксифеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової кислот у метил- та етилацетаті.

- [1] Daghigh, L. R., Pordel, M., Davoodnia, A., & Jajarmi, M. (2015). Synthesis, antiviral, and cytotoxic investigation of imidazo[4,5-A]Acridones. *Medicinal Chemistry Research*, 24(11), 3912–3919. <https://doi.org/10.1007/s00044-015-1438-1>
- [2] Sowmya, P. V., Poojary, B., Kumar, V., Vishwanatha, U., & Shetty, P. (2017). Fluorinated pyrrole incorporated 2-thiazolyl hydrazone motifs: A new class of antimicrobial and anti tuberculosis agents. *Archives of Pharmacal Research*. <https://doi.org/10.1007/s12272-017-0967-1>
- [3] Battilocchio, C., Poce, G., Alfonso, S., Porretta, G. C., Consalvi, S., Sautebin, L., Pace, S., Rossi, A., Ghelardini, C., Di Cesare Mannelli, L., Schenone, S., Giordani, A., Di Francesco, L., Patrignani, P., & Biava, M. (2013). A class of pyrrole derivatives endowed with analgesic/anti-inflammatory activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21(13), 3695–3701. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2013.04.031>



# **АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК**

|                           |          |                   |          |
|---------------------------|----------|-------------------|----------|
| Ana Ramos                 | 94, 97   | Vorobiova O. I.   | 158      |
| Anokhin D. O.             | 63, 90   | Vovchinskyi I. S. | 150      |
| Baryshnikov G.            | 92       | Yana Drapak       | 94       |
| Beatriz de Pascual-Teresa | 94, 97   | Аксьонова М. В.   | 105      |
| Brovarets V. S.           | 101      | Александру Ротару | 55       |
| Claire Coderch            | 97       | Алрікік М.        | 18       |
| Dudarev D. S.             | 150      | Андрусевич Я. В.  | 137      |
| Epple M.                  | 156      | Аніщенко В. М.    | 179      |
| Fainleib A.               | 103      | Антрапцева Н. М.  | 57       |
| Filatov Ya. I.            | 99, 148  | Атаманенко А. В.  | 161      |
| Gomelya M. D.             | 158      | Багрєєва О. С.    | 106      |
| Gorobchenko O. A.         | 153      | Баран М. М.       | 16       |
| Grande D.                 | 103      | Березнюк О. П.    | 18       |
| Grigoryeva O.             | 103      | Бессарабов В. І.  | 80       |
| Hrytsenko B. Y.           | 150      | Беліков К. М.     | 86       |
| Idrissi A.                | 148      | Біла В. О.        | 163      |
| Irene Ortín               | 97       | Білов В. В.       | 146      |
| Ivanenko I. M.            | 151      | Бірюков І. П.     | 108, 110 |
| Ivanov V. V.              | 63, 90   | Бітюцька В. В.    | 25       |
| Іноземцев Д. М.           | 187      | Бічев М. С.       | 173      |
| Jedlovsky P.              | 148      | Блашко Н. М.      | 58       |
| José María Zapico         | 97       | Блищик М. О.      | 164      |
| Kachaeva M. V.            | 101      | Бойчишин Л. М.    | 195      |
| Kalugin O.                | 156      | Бондарчук С. В.   | 166      |
| Kalugin O. N.             | 148, 150 | Броварець В. С.   | 106, 137 |
| Karaush-Karmazin N.       | 92       | Булавін В. І.     | 187      |
| Kriklya (Kamneva) N. N.   | 153      | Буніна З. Ю.      | 86       |
| Kyrychenko A.             | 156      | Бурдейний В. Г.   | 16       |
| Laura Márquez Cantudo     | 97       | Буркевич Б. В.    | 130      |
| Lesik S. M.               | 151      | Бутенко С. О.     | 119      |
| Michely L.                | 103      | Бутиріна Т. Є.    | 30       |
| Minaev B.                 | 92       | В'юник І. М.      | 187      |
| Minaeva V.                | 92       | Варениченко С. А. | 108, 110 |
| Oksiuta O. V.             | 99       | Василишин Р. Я.   | 111      |
| Olena Klenina             | 94, 97   | Вельчинська О. В. | 87       |
| Panteleimonov A. V.       | 63       | Верещак В. Г.     | 197      |
| Pilyo S. G.               | 101      | Виноградов О. С.  | 20       |
| Popirny M. A.             | 153      | Віннічук К. В.    | 168      |
| Prud M.                   | 156      | Волканова А. О.   | 185      |
| Prymak O.                 | 156      | Волочнюк Д. М.    | 117, 141 |
| Severin O. O.             | 101      | Волощук І. В.     | 137      |
| Shulzhenko D.             | 103      | Воробйова В. І.   | 168      |
| Starostenko O.            | 103      | Гаврилов А. В.    | 170      |
| Trus I. M.                | 158      | Гавриляк Н.       | 195      |
| Volochnyuk D. M.          | 99       | Гавронська М. О.  | 65       |

|                    |               |                   |               |
|--------------------|---------------|-------------------|---------------|
| Галега О. В.       | 113           | Ісиченко А. В.    | 40            |
| Галиш В. В.        | 49            | Іщенко О. О.      | 144           |
| Галка Л. М.        | 66            | Калугін О. М.     | 199           |
| Головченко О. В.   | 106           | Камалов Г. Л.     | 175           |
| Головченко О. І.   | 106           | Каменських Д. С.  | 16            |
| Гомеля М. Д.       | 49            | Камінський О. М.  | 36            |
| Горак Ю. І.        | 126, 189, 207 | Кардаш О. І.      | 121           |
| Горбаточкін Ю. О.  | 114           | Карімов Е. М.     | 173           |
| Гордєєва І. О.     | 161           | Картишев С. В.    | 21            |
| Горин М. М.        | 68            | Кирилюк Д. В.     | 191           |
| Городниченко К. С. | 171           | Кінжибало В. В.   | 119           |
| Гоцуля А. С.       | 135           | Кіпріанов М. О.   | 132           |
| Григоренко О. О.   | 117, 141, 132 | Клименко Л. П.    | 163           |
| Гринько В. І.      | 115           | Кловак В. О.      | 79            |
| Грищук О. В.       | 117           | Ключко С. В.      | 137           |
| Гуральський І. О.  | 44            | Ковальська В.     | 55            |
| Гуральський І. О.  | 38, 46        | Коверга В.        | 199           |
| Гуріна Г. І.       | 173           | Кожухова М. М.    | 24            |
| Давиденко Ю. М.    | 20            | Козло Д. О.       | 25            |
| Давтян А. С.       | 175           | Колодяжна А. О.   | 134           |
| Данилюк Н. В.      | 177           | Колодяжний О. І.  | 134           |
| Демидчук Б. А.     | 111           | Колос Н. М.       | 115, 124      |
| Демчук О. П.       | 117           | Копіч В. М.       | 137           |
| Денисенко І.       | 55            | Кордан В. М.      | 183           |
| Денисюк Р. О.      | 164           | Коресян П. Ю.     | 27            |
| Дикун О. М.        | 179           | Коржан Л. П.      | 74            |
| Дібрівний В. М.    | 189           | Корнієнко О. А.   | 60            |
| Довбій Я.          | 55            | Корній С. А.      | 203           |
| Довжик А. А.       | 20            | Король Н. С.      | 65            |
| Домницький О. В.   | 57            | Костюк Р. Р.      | 189           |
| Драпак І. В.       | 121, 139, 142 | Котинська Л. Й.   | 183           |
| Драпак Ірина       | 181           | Котляр В. М.      | 114           |
| Драпак Яна         | 181           | Красножон Г. В.   | 105           |
| Дуда Д. М. І.      | 119           | Крашеніна В. С.   | 76            |
| Євдокименко В. О.  | 16            | Криворучко А. Р.  | 123           |
| Єрмоєнко М. В.     | 70            | Криськів Л. С.    | 66            |
| Єфімов І. А.       | 119           | Круковський І. О. | 121, 128, 142 |
| Жданюк Н. В.       | 53            | Кудрик О. В.      | 141           |
| Жовновач А. М.     | 72            | Кулинич А. І.     | 78            |
| Заболотній Є. В.   | 183           | Куліченко С. А.   | 74            |
| Зажигалов В. О.    | 183           | Курмач М. М.      | 183, 191, 192 |
| Замула М. В.       | 60            | Кусяк Н. В.       | 24            |
| Іванов В. В.       | 201           | Кут Д. Ж.         | 123           |
| Іванова А. О.      | 78            | Кут М. М.         | 123           |
| Іванюхіна А. С.    | 185           | Кучер Т. В.       | 66            |

|                  |                    |                      |            |
|------------------|--------------------|----------------------|------------|
| Кучерів О. І.    | 38, 44, 46         | Пільо С. Г.          | 137        |
| Куш О. В.        | 161                | Пінчук К. А.         | 36         |
| Лавриненко О. М. | 28                 | Піскач Л. В.         | 18         |
| Лелюшок С. О.    | 74                 | Піскунов І. І.       | 199        |
| Леонова Н. О.    | 70                 | Повідайчик М. В.     | 113        |
| Лесишина Ю. О.   | 161                | Покроєва Я. О.       | 40         |
| Лисенков Е. А.   | 163                | Поліщук О. Р.        | 66         |
| Литвин Р. З.     | 105, 119           | Поляк О. Б.          | 66         |
| Літвінова В. Е.  | 194                | Проскуріна В. О.     | 42         |
| Лобань Л. С.     | 40                 | Проценко В. С.       | 30         |
| Логойда Л. С.    | 66, 84, 68         | Редько А. М.         | 179        |
| Лопчак М. М.     | 195                | Рибаченко В. І.      | 179        |
| Лужна С. А.      | 65                 | Ридчук П. В.         | 78         |
| Мандрика А. Г.   | 197                | Романюк А. Д.        | 42         |
| Марков В. І.     | 108, 110, 146      | Русанов О. В.        | 51         |
| Маркуш Н. В.     | 173                | Саввова О. В.        | 25, 40, 51 |
| Марченко К. І.   | 124                | Салій О. О.          | 80         |
| Марчук О. В.     | 34, 58             | Самелюк А. В.        | 60         |
| Матійчук В. С.   | 126, 128, 139, 142 | Самотой А. О.        | 192        |
| Матійчук Ю. Е.   | 126, 128           | Сведюк О. С.         | 201        |
| Махота Д. О.     | 30                 | Свердліковська О. С. | 130        |
| Мелешко Р. А.    | 87                 | Семеніхн О. А.       | 44         |
| Мирко І. І.      | 121, 128           | Семено В. В.         | 132        |
| Миронюк І. Ф.    | 177                | Сіренко В. Ю.        | 46         |
| Назар А. П.      | 32                 | Скиба М. І.          | 168        |
| Ненастіна Т. О.  | 42                 | Скоропад Оксана      | 181        |
| Новосад В. В.    | 119                | Сломінський Ю. Л.    | 144        |
| Обушак М. Д.     | 105, 119           | Смітюх О. В.         | 34, 58     |
| Огурцов В. В.    | 139                | Собечко І. Б.        | 207        |
| Оксютів О. А.    | 24                 | Сободош Н. Й.        | 203        |
| Оліфан О. І.     | 28, 60             | Сотнік С. О.         | 192        |
| Оліфір О. С.     | 141                | Старко І. Ю.         | 48         |
| Онисько М. Ю.    | 113, 123           | Статівко К. В.       | 82         |
| Осокін Є. С.     | 197                | Стрюцький О. В.      | 163        |
| Остап'юк Ю. В.   | 78                 | Суббота І. С.        | 60         |
| Павленко В. О.   | 20, 44             | Тараненко А. С.      | 49         |
| Павленко О. Ю.   | 28                 | Тараненкова В. В.    | 27         |
| Панасюк Н. В.    | 34                 | Тарасенко Д. О.      | 114        |
| Панченко Т. В.   | 36                 | Татарчук Т. Р.       | 48         |
| Пасенко О. О.    | 197                | Твердохліб М. М.     | 49         |
| Первун Ю. В.     | 80                 | Типлинська К. В.     | 84         |
| Петренко В. С.   | 79                 | Титович В. В.        | 74         |
| Петросова Г. Р.  | 38                 | Тифонюк Ю. В.        | 68         |
| Петруша Ю. Ю.    | 76                 | Ткаченко Т. В.       | 16         |
| Писаренко С. В.  | 164                | Токарев В. В.        | 205        |

|                 |                           |
|-----------------|---------------------------|
| Третякова І.    | 55                        |
| Трус І. М.      | 49, 168                   |
| Тур О. Г.       | 51                        |
| Уколова М. В.   | 78                        |
| Файзієв О. О.   | 134                       |
| Фарат О. К.     | 108, 110                  |
| Федіна Б. В.    | 53                        |
| Федоренко М. А. | 205                       |
| Федорчук А. О.  | 34, 58                    |
| Федосова Н.     | 55                        |
| Федотов С. О.   | 135                       |
| Фесенко О. І.   | 25                        |
| Філіпова П. В.  | 57                        |
| Фрицький І. О.  | 38, 46                    |
| Христенко І. В. | 171, 201                  |
| Циба М. М.      | 183                       |
| Циганкова В. А. | 137                       |
| Чабан І. Г.     | 126, 128, 139, 142        |
| Чабан Т. І.     | 121, 126, 128<br>139, 142 |
| Черваков О. В.  | 130                       |
| Черних А. В.    | 141                       |
| Черній В.       | 55                        |
| Чернякова М. Ю. | 86                        |
| Чиж Б. М.       | 58                        |
| Чуловська З. І. | 142                       |
| Шаранов І. П.   | 144                       |
| Швець О. В.     | 191, 192                  |
| Шевченко Д. С.  | 207                       |
| Шевчук В. В.    | 87                        |
| Шендрик О. М.   | 161                       |
| Шипіло В. В.    | 146                       |
| Шишкіна С. В.   | 111                       |
| Шова С.         | 38, 44, 46                |
| Щербань Н. Д.   | 191, 192                  |
| Юрченко О. І.   | 72, 82                    |
| Юрченко Ю. В.   | 60                        |
| Янова К. В.     | 146                       |
| Яремов П. С.    | 191, 192                  |

# ЗМІСТ

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Програма конференції..... | 4   |
| Неорганічна хімія .....   | 15  |
| Аналітична хімія.....     | 62  |
| Органічна хімія .....     | 89  |
| Фізична хімія.....        | 147 |
| Авторський показчик ..... | 209 |





НАУКОВЕ ВИДАННЯ

XV Всеукраїнська наукова  
конференція студентів та аспірантів  
"Хімічні Каразінські читання - 2023"  
(ХКЧ'23)

(24-26 квітня 2023 року, м. Харків, Україна)

Тези доповідей  
Українською, англійською мовами

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*

---

|                             |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| Підписано до друку 19.04.23 | Формат 60x84/16 |
| Папір офсетний              | Друк різнограф  |
| Друк. арк – 13,4            | Наклад 50 прим. |
| Зам. №91/23                 | Ціна договірна  |

---

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

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна