



Національна академія наук України

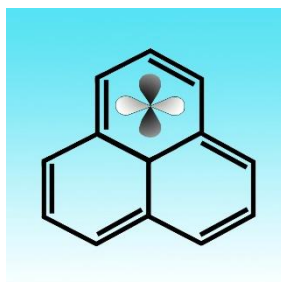


Міністерство освіти та науки України

Державна наукова установа
«Науково-технологічний
комплекс «Інститут
монокристалів»

Харківський національний
університет
імені В.Н. Каразіна

За підтримки Enamine Ltd



**ХІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ
З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ**

Збірка праць

Харків
2-4 травня 2018 року

ББК 24 УКР-РОС
Г24

Г24

ХІІІ Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2018. – 96 стор.

ISBN 978-617-7204-71-7

© ДНУ НТК ІМК НАНУ, 2018

Програмний комітет:

- Чебанов Валентин Анатолійович, член-кореспондент НАН України, голова
- Десенко Сергій Михайлович, д.х.н., проф., голова секції органічної хімії та хімії природних сполук
- Чергінець Віктор Леонідович, д.х.н., проф., голова секції фізичної та неорганічної хімії
- Беліков Костянтин Миколайович, к.х.н., голова секції аналітичної хімії та матеріалознавства
- Дорошенко Андрій Олегович, д.х.н., проф.
- Мчедлов-Петросян Микола Отарович, член-кореспондент НАН України,
- Ліпсон Вікторія Вікторівна, д.х.н., проф.
- Калугін Олег Миколайович, к.х.н., проф.

Організаційний комітет:

- Щербаков І.Б., к.х.н.. голова
- Мурликіна М.В., к.х.н. – секретар
- Буніна З.Ю.
- Михайленко В.В.
- Звягін Є.М.
- Сіденко О.О.
- Семененко О.М.
- Санін Е.В.
- Говор І.В.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА МЕДИЧНА ХІМІЯ

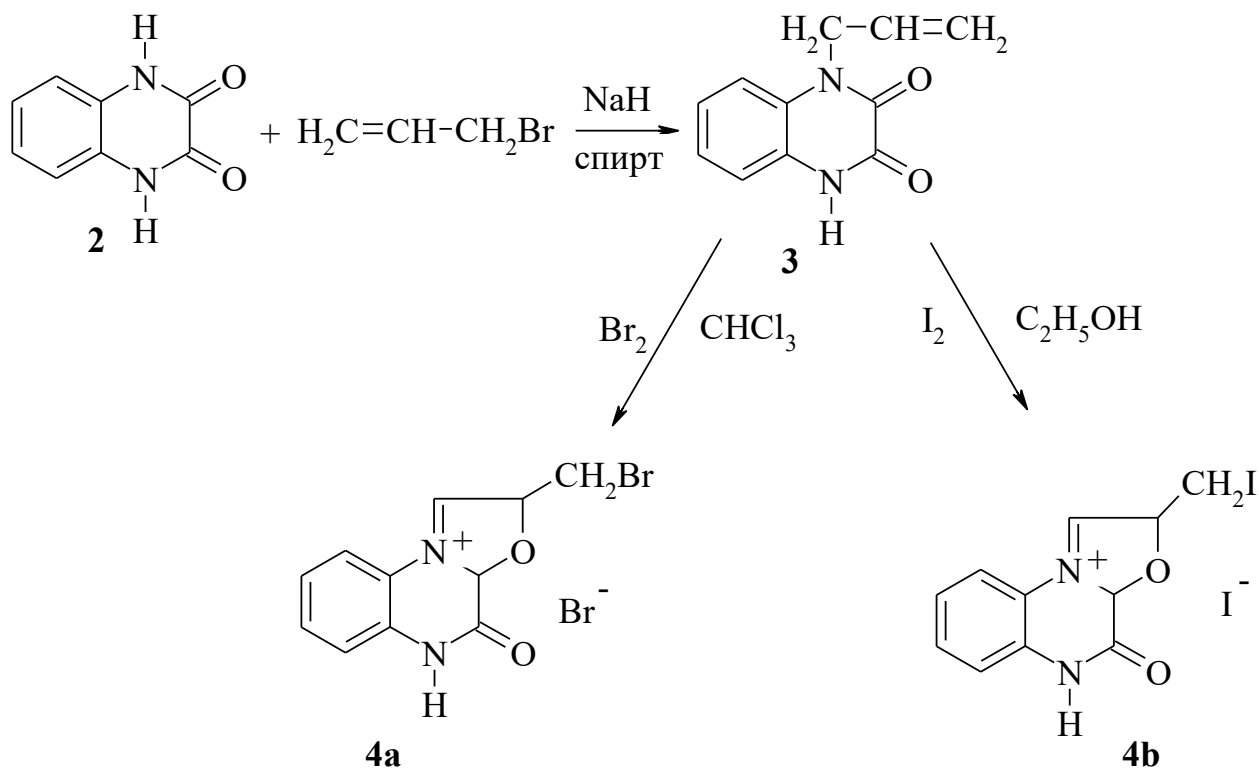
ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ N-АЛКЕНІЛЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗПІРАЗИНОНУ ПІД ДІЄЮ ГАЛОГЕНІВ

ЛЕСИК І., ЯКИМ'ЮК І., КРАЛЬКО І. ТА СЛИВКА Н.

Східноєвропейський національний університет, пр. Воли, 13, Луцьк, Україна

ivano4ka16@gmail.com

Реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації є зручним методом одержання конденсованих систем хіноксаліну. До похідних хіноксаліну відноситься невелика група синтетичних протимікробних лікарських засобів, які проявляють на мікроорганізми бактерицидну дію, та є ефективні щодо позитивних коків, а також мікобактерій туберкульозу. Механізм їхньої дії обумовлений здатністю препаратів викликати глибокі структурні зміни в цитоплазмі мікроорганізмів і порушувати синтез бактеріальної ДНК, що тягне за собою їх загибель. Ця обставина стала метою дослідження властивостей похідних хіноксаліну.



Одержаний, в результаті взаємодії щавлевої кислоти та о-фенілендіаміну 1,2,3,4-тетрагідроксалін-2,3-діон **2** вводили в реакцію алкілювання з алілом хлористим. При взаємодії 4-аліл-1,2,3-тригідрохіноксалін-2,3-діону **3** з бромом в хлороформі та йодом в етанолі утворюються солеподібні речовини, що містять галогенід іони: бромід-3-бромметил-2,3-дигідро-9(1H)-оксазоло[3,4-*b*]хіноксалін-10-ону **4a**, та йодид-3-йодметил-2,3-дигідро-9(1H)-оксазоло[3,4-*b*]хіноксалін-10-ону **4b**.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОЛІ-(2-(ДИМЕТИЛАМІНО)ЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

БЛАЖИНСЬКА М.М., КИРИЧЕНКО О.В.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, майдан Свободи 4,
Харків

blazhynska@gmail.com

Стимул-чутливі полімери, які здатні змінювати свою структуру та фізичні властивості у відповідь на зовнішні подразники (рН, температура, світло та іонна сила), є дуже перспективними матеріалами у багатьох галузях науки і техніки, зокрема у системах контрольованої доставки фармацевтичних препаратів [1]. У рН-чутливих полімерів електростатичні взаємодії між зарядженими групами викликають складні внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії, які змінюють статичні та динамічні властивості поліелектроліту, такі як конформація макромолекули, розмір, форма та розчинність [2].

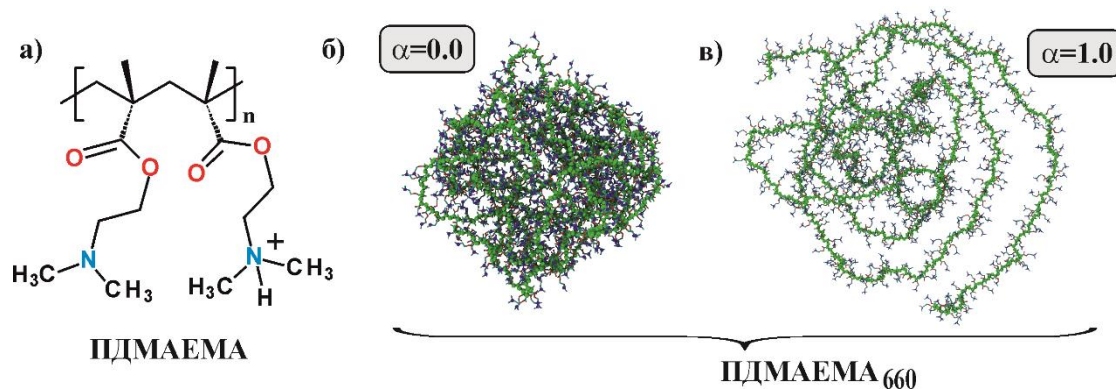


Рис. 1 (а) Молекулярна структура полі-(2-(N,N-диметиламіно)етилметакрилату) (ПДМАЕМА), (б-в) Просторова структура макромолекули ПДМАЕМА₆₆₀ зі ступенем протонування $\alpha=0.0$ та 1.0 за результатами МД-моделювання.

В роботі розроблено молекулярно-динамічну модель рН-чутливого іоногенного полімеру ПДМАЕМА та досліджено його структурно-динамічні характеристики при різних ступенях протонування (α) (рис. 1а). Варіювання α досягалося шляхом приєднання протона до атома нітрогену диметиламіногрупи, що змінює її заряд з 0 на +1. За результатами МД моделювання показано, що при $\alpha=0$ нейтральна макромолекула ПДМАЕМА₆₆₀ утворює компакту глобулу, а при $\alpha=1$ заряджений полімер розпушується та переходить до конформації клубка (рис. 1б-в). Результати МД моделювання рН-адаптивної поведінки ПДМАЕМА є перспективними для розробки нового покоління "розумних" полімерних нанокapsул для контрольованої доставки та вивільнення активних речовин та дизайну "інтелектуальних" полімерних покриттів для наночастинок металів.

Література:

[1]P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato. Multi-stimuli responsive polymers - the all-in-one talents. *Polym. Chem.* **5**, 25-36 (2014).

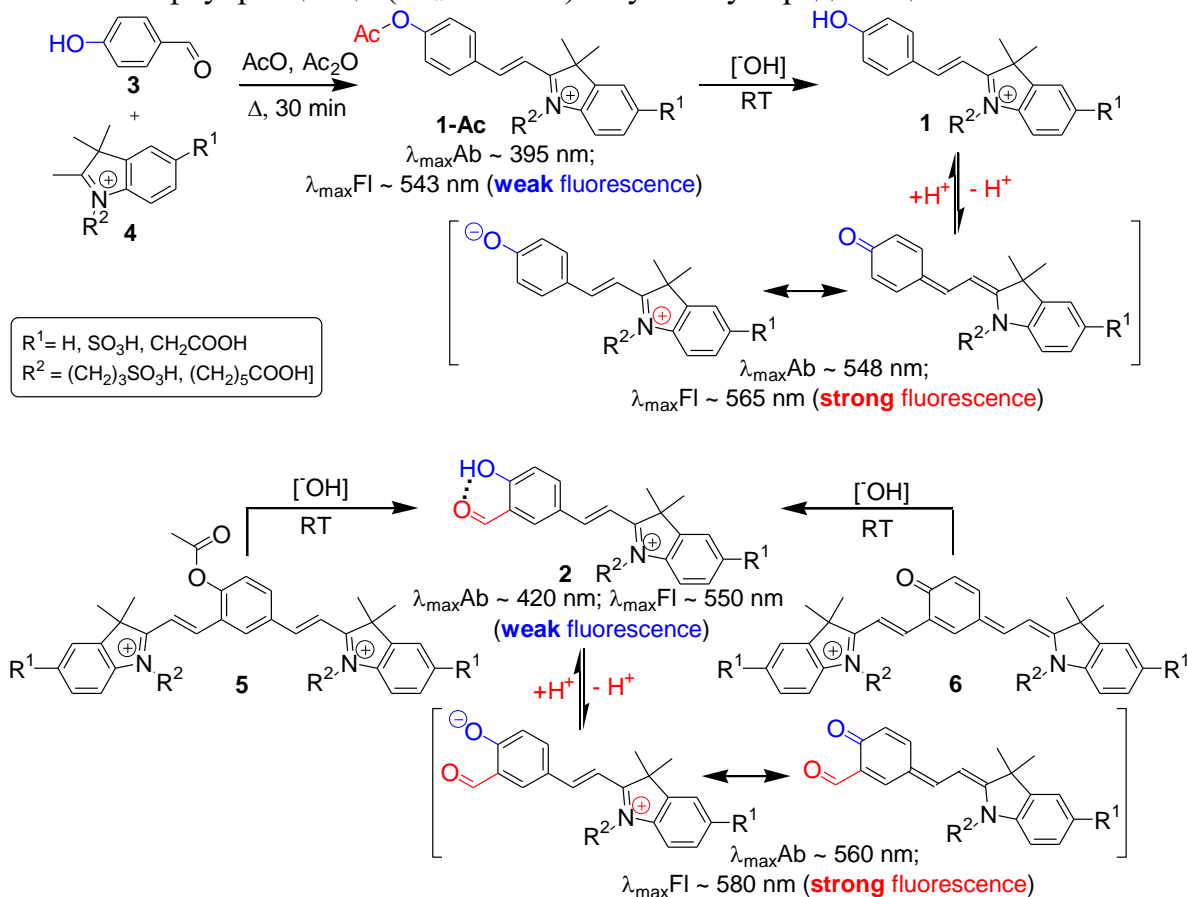
[2]D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 278-301 (2010).

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ 2-(4-ГІДРОКСИСТИРИЛ)-ІНДОЛЕНІНОВИХ БАРВНИКІВ

БОНДАР К., БОКАНЬ М.

Хімічний факультет, Аріельський університет, Аріель, Ізраїль
kateryna.bondar@msmail.ariel.ac.il

Нами синтезовано 2-(4-гідроксистирил)-індоленінові барвники **1**, **1-Ас** і **2** та досліджено їх спектральні, флуоресцентні, сольватохромні та протолітичні властивості. Барвники **1** і **1-Ас** синтезовано відповідно до представленої схеми: конденсацією 4-гідроксibenзальдегіду **3** з індоленіном **4**, а барвник **2** одержано гідролізом ціанінів **5** і **6**. Дані ЯМР, виміряні для барвника **2** у ДМСО- d_6 , свідчать про наявність внутрішньомолекулярного Н-зв'язку між формільним атомом кисню та атомом водню гідроксильної групи. Спектральні властивості барвників **1**, **1-Ас** і **2** досліджено у водних розчинах з різним рН, а також у ДМСО. Гідроліз *O*-ацетильної групи в **1-Ас** приводить до утворення **1**, що має в лужних середовищах інтенсивну флуоресценцію з максимумом 565 нм. Барвник **2**, як і **1**, також помітно збільшує інтенсивність флуоресценції (λ_{\max} 580 нм) в лужному середовищі.



Одержані дані свідчать про те, що синтезовані барвники можуть використовуватися як індикатори рН та флуоресцентні маркери для аналітичних, біоаналітичних та сенсорних застосувань.

ДОКІНГОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ДІЇ ПОТЕНЦІЙНОГО АНТИКОНВУЛЬСАНТУ N-(5-ЕТИЛ-[1,3,4]ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)- НІТРОБЕНЗАМІДУ

ПЕРЕХОДА Л.О., СИЧ І.В., СИЧ І.А., ГРІНЕВИЧ Л.О., ЄРЬОМІНА З.Г., РАХІМОВА М.В.

Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна

grinevich.lina@gmail.com

Згідно з результатами фармакологічного скринінгу синтезована на кафедрі медичної хімії НФаУ сполука N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензамід у дозі 50 мг/кг проявляє антиконвульсивний ефект. Метою даного дослідження є оцінювання *in silico* афінитету N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензаміду до протисудомної біомішені та висунення гіпотези щодо можливого механізму його дії. За наявності подібних структурних фрагментів найбільш вірогідним ми передбачали ГАМК ергічний механізм дії. З метою оцінювання *in silico* афінитету до ГАМК_A рецептора використовували пакет програм Autodock 4.2.6. Підготовка лігандів для рецепторно-орієнтованого гнучкого докінгу проводилася за допомогою програм Vega ZZ та MGL Tools 1.5.6. Для докінгових досліджень була використана кристалографічна структурна модель ГАМК_A рецептора з Protein DataBank (PDB код 1GNU). Докінг сполук порівняння фенобарбіталу та карбамазепіну, що діють за ГАМК ергічним механізмом, та досліджуваної сполуки проводився в активний сайт, що був вибраний згідно публікації Yvonne Thielmann (2008) (Рис.1).

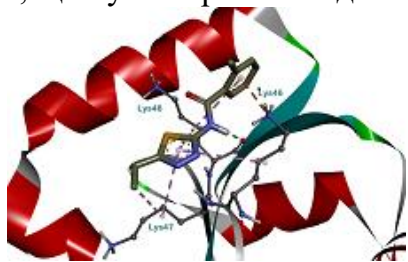


Рис.1 N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензамід в активному сайті протеїну ГАМК_A рецептора (PDB ID: 1GNU).

Проведені розрахунки показали, що взаємодія досліджуваної молекули з активним сайтом-мішені 1GNU аналогічна вже відомим лігандам, що чинять відповідний фармакологічний ефект. У результаті докінгу одержані значення оцінювальних скорингових функцій фенобарбіталу (-4.75), карбамазепіну (-5.37) та N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітро-бензаміду (-5.72). Співмірні величини скорингових функцій референс препаратів і досліджуваної сполуки свідчать про термодинамічну ймовірність та енергетичну сприятливість утворення комплексів між молекулою досліджуваної речовини та зазначеним рецептором та можуть бути аргументом на користь ГАМК ергічного механізму дії синтезованої сполуки.

ПРОТОНУВАННЯ 5-АМІНО-3-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

ФІЗЕР М.¹, СЛИВКА М.¹, БАУМЕР В.², МАРІЙЧУК Р.³ ТА ЛЕНДЕЛ В.¹

1. Ужгородський національний університет, пр. Науки, 15, Ужгород, Україна

2. Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів", Національної академії наук України, пр. Науки, 60, Харків, Україна

3. Prešovská univerzita v Prešove, вул. 17 Novembra, 1, Prešov, Slovakia

max.fizer@uzhnu.edu.ua

Проведено теоретичний розрахунок енергії протонування ряду заміщених похідних 5-аміно-3-меркапто-1,2,4-триазолу. В якості калібрувальної вибірки ми використали 18 нітрогенвмісних гетероциклічних сполук з відомими значеннями рKa. Оптимізацію геометричних параметрів молекул та розрахунок відповідних термохімічних поправок проводили методом PBE/6-311G(d,p). Для оптимізованих структур обчислювали повну енергію на рівні PBE0-D3/6-311++G(2d,2p) з урахуванням впливу розчинника за допомогою континуальної моделі SMD. Отримано хорошу кореляцію ($R^2 = 0.95$) між теоретичними та експериментальними даними.

Цікаво відмітити, що 5-аміно-1,2,4-тіазол-3-тіони у тій формі є органічними основами середньої сили, з відповідними рKa у діапазоні 4,0-6,2. Також всі розглянуті S-метил похідні є більш основними, ніж аналогічні структури з карбоксиметильною групою, що можна пояснити електроакцепторним впливом замісника при екзоциклічному атомі сірки. Вплив груп, біля екзоциклічного нітрогену, узгоджується з електродонорними властивостями, зокрема основність збільшується в ряді Ph <H <Me. І DFT розрахунки і експериментальні рентгеноструктурні дані на прикладі гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазолу [1] свідчать про більшу здатність до протонування нітрогену триазольного циклу в положенні 1 (Рис.1).

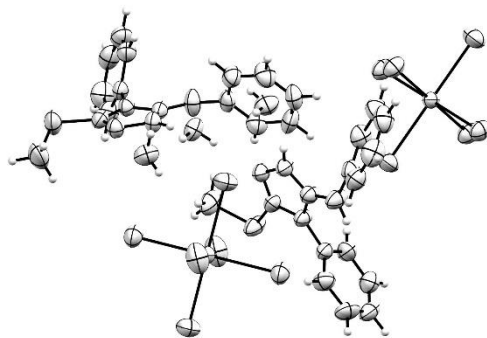


Рис. 1 – структура гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазолу.

Література:

[1] M. Fizer, M. Slivka, R. Mariychuk, V. Baumer, V. Lendel, *J. Mol. Struct.* **1144**, 216-224 (2017).

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НАПОВНЕНИХ ГІДРОКСІАПАТИТОМ

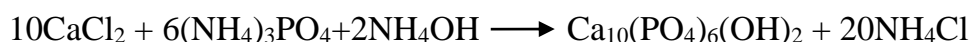
КАЛІН Д.О., ЧОБИТ М.Р., ТОКАРЕВ В.С.

*Національний університет „Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії.*

79016, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4. e-mail: pochta.kalin.d@gmail.com

В даний час галузь ортопедії і стоматології зацікавлена в пошуку нових біосумісних матеріалів та матеріалів здатних до взаємодії з кістковими тканинами, які б в той самий час мали високі механічні властивості. Дисперсний гідроксиапатит (ГА) має дуже високу біосумісність, проте характеризується не високою механічною міцністю. Використання полімерних композиційних матеріалів на основі ГА може стати відповідним вирішенням цієї проблеми. Однак це ускладнюється через значну різницю поверхневої енергії, а отже і погану сумісність компонентів. Одним з методів підвищення сумісності компонентів композиту є модифікація поверхні частинок наповнювача.

Для вирішення поставленої мети нами в даній роботі для модифікації поверхні гідроксиапатиту були використані модифікатори: олеїнова кислота (ОК) та пероксидвмісний кополімер ВЕП-МА. Синтез гідроксиапатиту проходив згідно реакції:



Синтез пероксидованого ГА проходив за наступною методикою. Наважка пероксидного модифікатора, була попередньо розчинена у розчині триамоній фосфату. До розчину CaCl_2 при температурі 313 К та інтенсивному перемішуванні, по краплях додавали розчин $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ та ВЕП-МА, після чого реакційну суміш термостатували при перемішуванні протягом 7 годин. По закінченні реакційну суміш відфільтровували та тричі промивали дистильованою водою. Одержаний осад сушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Модифікація мінерального наповнювача олеїновою кислотою була проведена в розчині органічного розчинника (етилацетату), протягом 2-х годин. Після закінчення модифікації наповнювач був відфільтрований та висушений при кімнатній температурі до постійної маси. Для охарактеризування одержаних композитів були проведені дослідження термомеханічних властивостей, ударної в'язкості та міцності на розрив.

В результаті проведених досліджень продемонстровано, що модифікація гідроксиапатиту олеїновою кислотою та пероксидного модифікатора підвищує механічні властивості отриманих композитів. Композити на основі поліакриламідю наповнені ГА (модифікований олеїновою кислотою) має 30% ударної в'язкості та збільшення температури теплостійкості на 20°C. Модифіковані зразки ГА (ОК та ВЕП-МА) наповнені поліетиленом показали не значні зміни термо-механічних властивостей. В той же час вони продемонстрували суттєвий приріст (>50%) міцності на розрив.

МОЛЕКУЛЯРНА ТОПОЛОГІЯ І СТАБІЛЬНІСТЬ ОКСА[N]ЦИРКУЛЕНІВ

КАРАУШ Н.¹, БАРИШНІКОВ Г.^{1,2}, МІНАЄВ Б.¹1. Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульвар Шевченка, 81, Черкаси, Україна2. Королівський технологічний інститут, SE-106 91 Стокгольм, Швеція
karaush22@ukr.net

Методом теорії функціоналу густини (DFT) проведено дослідження молекулярної топології і зміни енергії напруженості макроциклу для серії окса[n]циркуленів, $n = 4-30$ (Рис. 1). При цьому розраховані значення повної енергії фрагменту $-\text{[C}_6\text{H}_2\text{O]}-$ (152,5390 а.о., метод B3LYP/6-31G(d)) для мінімально напруженої молекули плоского тетраокса[8]циркулену (точкова група симетрії D_{4h}) використано в якості еталонного приросту енергії для досліджуваних окса[n]циркуленів ($n = 4-30$). Таким чином, рухаючись від тетраокса[8]циркулену до «вищих» оксациркуленів енергія напруженості макроциклу швидко зростає до ≈ 10 ккал/моль для оха[14]циркулену (Рис. 2). При подальшому розширенні макроциклу окса[n]циркуленів (від $n = 16$ до $n = 20$) додаткового зростання напруженості не спостерігається. Проте таке збільшення макроциклу приводить до поступового вигину молекулярного скелету таким чином, що відстань між двома вітками поступово зменшується (Рис. 1, середній ряд). Для циркуленів $n = 22-26$ спостерігається незначне зростання напруженості, оскільки відстань між двома вітками макромолекулярного скелету значно зменшується (до 2,89 Å для ундекаокса[22]циркулену), тому окса[n]циркулені з $n = 22-26$ набувають більш енергетично вигідної, спіральної, молекулярної топології. При цьому енергія напруженості макроциклу окса[n]циркуленів ($n = 22-26$) із спіральною топологією нижча на $\approx 9-13$ ккал/моль у порівнянні з їх сідлоподібними аналогами. Зменшення енергії напруженості для циркуленів з $n = 28, 30$ обумовлено переходом від спіральної до крилоподібної молекулярної структури (Рис. 1, нижній ряд). Для «нижчих» окса[n]циркуленів ($n = 6, 4$) збільшення напруженості є більш вираженим і складає ≈ 15 та ≈ 60 ккал/моль для оха[6]циркулену та оха[4]циркулену, відповідно (Рис. 2).

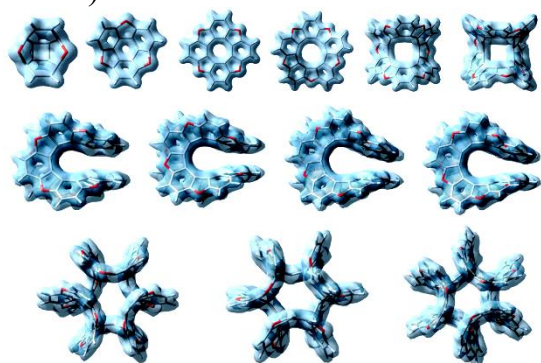


Рис. 1 – Молекулярна топологія серії досліджуваних окса[n]циркуленів ($n = 4-30$).

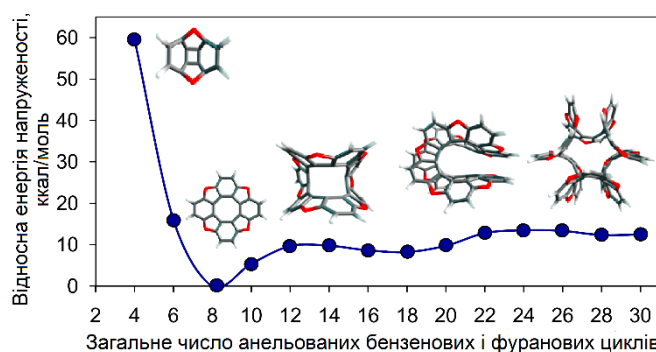


Рис. 2 – Розраховані енергії напруженості макроциклу циркуленів відносно тетраокса[8]циркулену методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

1,3-ДИПОЛЯРНЕ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ АРИЛІДЕНПРОВИНОГРАДНИХ КИСЛОТ ДО 2-ОКСІНДОЛАЗОМЕТИНІЛІДІВ

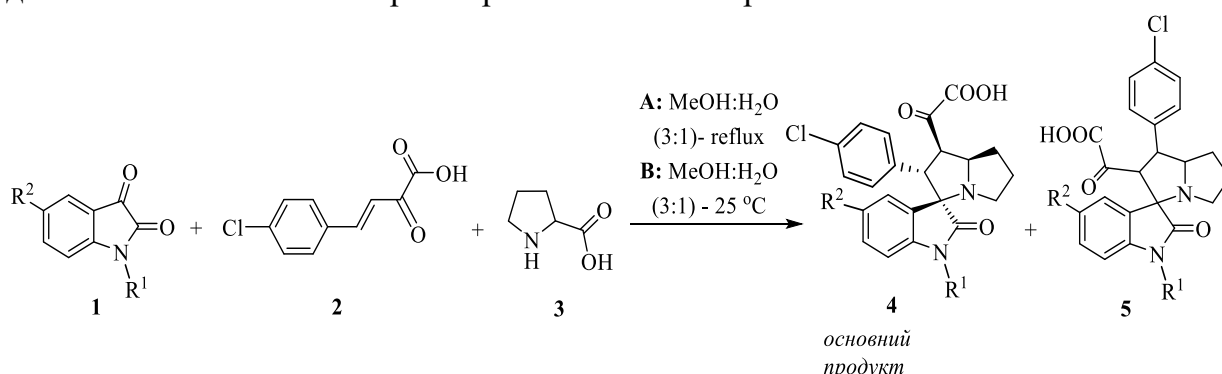
КУЛИК К.В.¹, ПАВЛОВСЬКА Т.Л.^{1,2}, ЛІПСОН В.В.^{1,2}

1. Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків,
пл. Свободи, 4

2. ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України», м. Харків,
пр. Науки, 60
karinka235@ukr.net

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

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



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

Література:

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

СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 5-ГАЛОГЕНОМЕТИЛ-2-ІЛІДЕН-1,3-ТІАЗОЛІДИНІВ

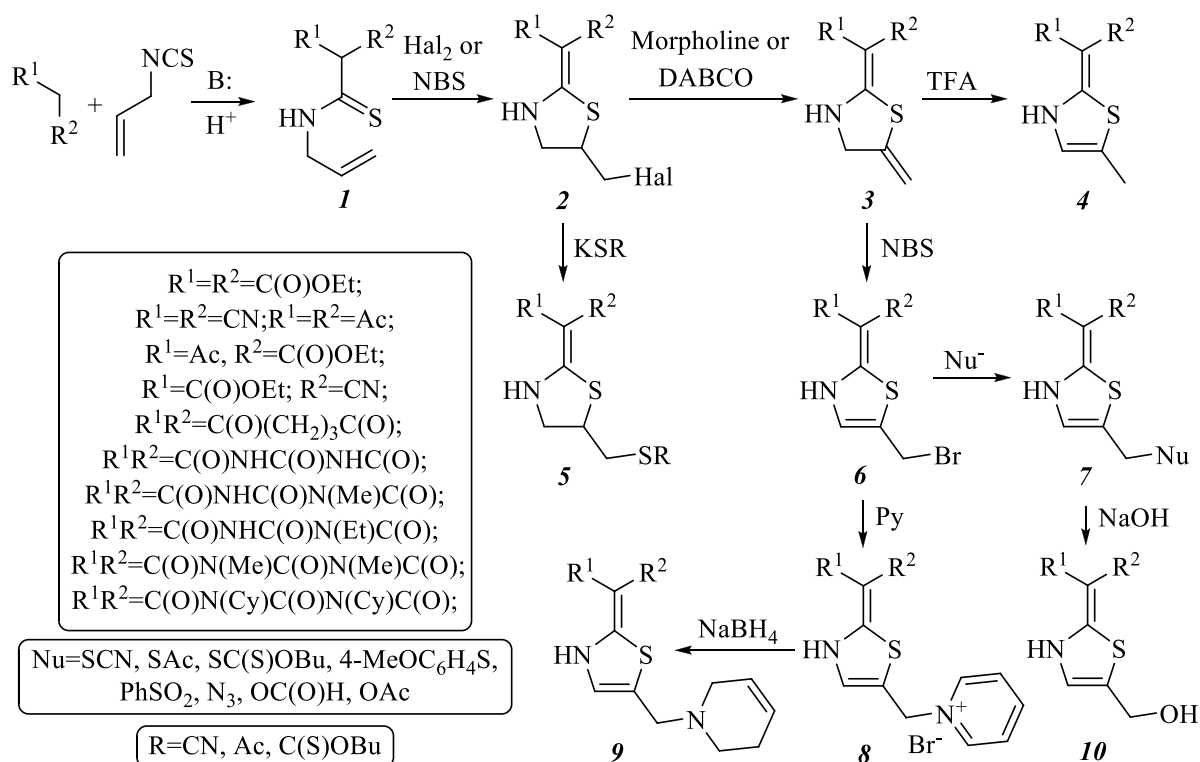
ЛІТВІНЧУК М.¹, БЕНТЯ А.², СЛИВКА Н.¹, ВОВК М.²

1. Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Воли, 13, Луцьк, Україна

2. Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, Україна
mariia.litvinchuk@gmail.com

Похідні 2-іліден-1,3-тіазолідинів та їх структурних аналогів – 2-іліден-2,3-дигідро-1,3-тіазолів проявляють широкий спектр біологічної активності, а також є зручними будівельними блоками для органічного синтезу. Нами розроблений новий варіант одержання 2-іліден-1,3-тіазолідинів, який ґрунтується на використанні доступних тіоамідів **1**.

Встановлено, що N-алілзаміщені тіоаміди **1** циклізуються під дією I₂, Br₂ або NBS до відповідних 5-галогенометилпохідних **2**, обробка яких морфоліном або DABCO дає 2-іліден-5-метиленпохідні **3**. Останні у TFA зазнають прототропну ізомеризацію з утворенням 2,3-дигідротіазолів **4**. 5-Галогенометилпохідні **2** вступають в реакцію заміщення із S-нуклеофілами і перетворюються у сполуки **5**. Бромовання 2-іліден-5-метиленпохідних **3** NBS приводить до відповідних 5-бромометил-2,3-дигідротіазолів **6**, атом бромов в яких легко вступає у реакції заміщення з утворенням низки похідних **7**. Броміди **6** є ефективними алкілюючими агентами і легко взаємодіють із піридином з утворенням піридинієвих солей **8**, які при дії NaBH₄ відновлюються до тіазолів **9**. Ацилокси похідні **7** піддаються лужному гідролізу з утворенням перспективних для подальшого дослідження спиртів **10**.



МОДИФІКАЦІЯ ЛУПАНОВОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПЛАТФОРМИ В УМОВАХ РЕАКЦІЇ ГРІНЬЯРА

МИРОНОВА В.¹, СЕМЕНЕНКО О.², ЛІПСОН В.^{1,2}

1. ХНУ імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, Україна

2. ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, проспект Науки, 60, Харків, Україна

nikenamironova@gmail.com

Природні сполуки з розвинутим вуглецевим скелетом, такі як тритерпеноїди лупанового, олеонанового та урсанового рядів – важливе джерело хіральності у конструюванні нових оптично активних речовин для медичної хімії та матеріалознавства. Раніше були досліджені перетворення бетулонового альдегіду – однієї з найменш вивчених сполук лупанового ряду – в умовах реакцій Вітіга, відновлювального амінування, кротонової конденсації [1]. Мета даної роботи – розширити синтетичний потенціал 3-оксолуп-20(29)-ен-28-аля за рахунок перетворення альдегідної групи в умовах реакції Гріньяра. В результаті відпрацьований синтез не описаних раніше вторинних спиртів лупанової серії, що відкриває нові можливості для подальшої модифікації зазначених сполук.

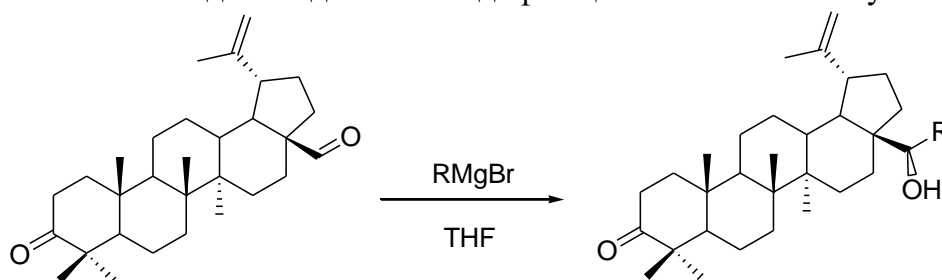


Рис. 1 – синтез 28-арил-бетулін-3-ону.

Література:

[1] Семененко, А.Н., Бабак, Н. Л., Ерємина, А.М., Гелла, И.М., Шишкіна, С.В., Мусатов В. И., Липсон, В.В. Химические превращения бетулонового альдегида. *Журнал органической химии*, 266-277, **52(2)** (2016).

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ ПРОПІЛОКСИ-ОКТИЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНОЦТОВИХ КИСЛОТ

Осіпова А.^{1,2}, Єсипенко О.¹, Кравченко С.¹ та Кальченко В.¹

1. Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, Україна
2. НТУУ "Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського", пр. Перемоги, 37, Київ, Україна
esipenko@ioch.kiev.ua

В попередніх роботах нами було синтезовано оптично чисті форми внутрішньохіральної дипропілокси-калікс[4]ареноцтової кислоти [1] і визначено, що вони енантіоселективно зв'язують L- або D-форму амінокислот [2] та аміноспиртів. Разом з тим, молекулярне моделювання показало, що довжина пропільної групи біля карбоксильного фрагмента недостатня для ефективного екранування центрів зв'язування. Для досягнення стереоспецифічності приєднання енантіомерів необхідно, щоб захисна алкільна група мала ланцюжок з п'яти або більше атомів.

В даній роботі ми замінили одну із пропільних груп на довшу октильну. Крім того, для детального вивчення впливу на стереоселективність зв'язування довжини та порядку розміщення замісників на макроциклічній платформі були одержані всі шість стереоізомерів пропілокси-октилокси-калікс[4]ареноцтової кислоти (1a-f) (Рис.1) шляхом послідовного регіоселективного алкілювання *n*-трет-бутилтетрагідрокси-калікс[4]арену.

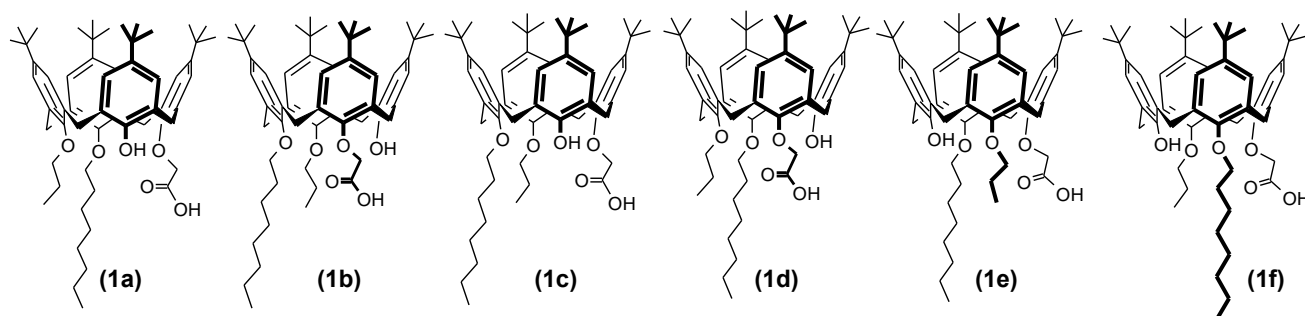


Рис. 1

Встановлена просторова будова та стереохімічна конфігурація всіх отриманих сполук.

Література:

- [1] A. O. Karpus, O. A. Yesypenko, L. P. Andronov, V.I. Boyko, S.G. Garasevich, Z. V. Voitenko, A. N. Chernega, V. I. Kalchenko *Tetrahedron: Asymmetry* **23**, 1243-1250 (2012).
- [2] E. A. Andreyko, I. I. Stoikov, I. S. Antipin, A. O. Karpus, A. M. Sikorsky, O. A. Yesypenko, A. B. Rozhenko, V. I. Boyko, V. I. Kalchenko *Macroheterocycles* **6**, 227–233 (2013).

ЗАСТОСУВАННЯ ГЕТЕРОРЕАКЦІЇ ДІЛЬСА-АЛЬДЕРА ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ ОКСИГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФЛАВОНОЇДІВ

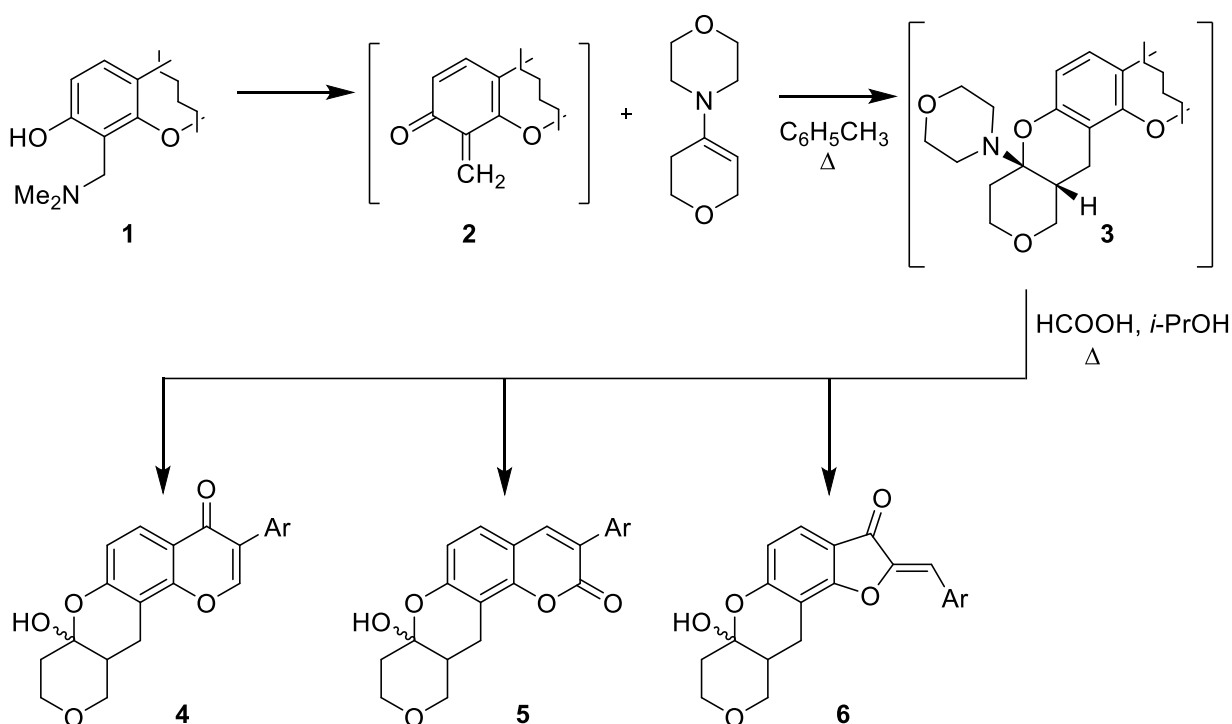
ПОПОВА А.¹, Бондаренко С.², ФРАСИНЮК М.¹

1. Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ, Україна

2. Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 64/13, Київ, Україна

popova_a_v@ukr.net

Досліджено взаємодію основ Манніха 7-гідроксиізофлавонів, 7-гідроксикумаринів та 6-гідроксиауронів типу **1**, які є прекурсорами *орто*-хінон метидів **2**, з 4-(3,6-дигідро-2*H*-піран-4-іл)морфоліном в толуені. Протікання гетерореакції Дільса-Альдера зі зворотніми електронними вимогами супроводжується утворенням аддуктів циклоприєднання напівамінальної будови **3**. При короткотривалому кип'ятінні з надлишком мурашиної кислоти в пропанолі-2 сполуки **3** були перетворені в поліциклічні напівкеталі, які є похідними нових гетероциклічних систем дипірано[2,3-*f*:4',3'-*b*]хромен-4-ону **4**, дипірано[2,3-*f*:4',3'-*b*]хромен-2-ону **5** та фуро[2,3-*f*]пірано[4,3-*b*]хромен-3(2*H*)-ону **6**.



ПРИРОДНІ СПОЛУКИ З ПОТРІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ. ПОШУК ФАРМАКОФОРУ З ПОТРІЙНИМ ЗВ'ЯЗКОМ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ СПОЛУК ЗА ДОПОМОГОЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКІНГУ.

Пузіч К.С.¹, Зайцева І.С.¹, Комихов С.О.^{2,3}

1. Харківський національний університет міського господарства імені

О. М. Бекетова, вул. Маршала Бажанова 17, Харків, 61002, Україна

2. ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, пр. Науки, 60, Харків,
Україна

3. Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків,
Krystyna.Puzich@kname.edu.ua

Потрійний зв'язок у молекулярній будові серед природних сполук є досить рідкісним явищем, при цьому типовою є наявність кон'югованої системи двох потрійних зв'язків. Більшість подібних сполук є високотоксичними і мають широкий спектр біологічної дії. Аналіз їх будови дозволяє виявити фармакофори з потрійним зв'язком, цікаві з точки зору синтетичного отримання нових біологічних сполук.

Однією з найбільш відомих природних сполук з потрійним зв'язком є цикутоксин – сполука, яка є активною речовиною рослини цикути отруйної (*Cicuta virosa* L.) і відома своєю біологічною дією як некомпетитивний антагоніст γ -аміномасляної кислоти (GABA) [1].

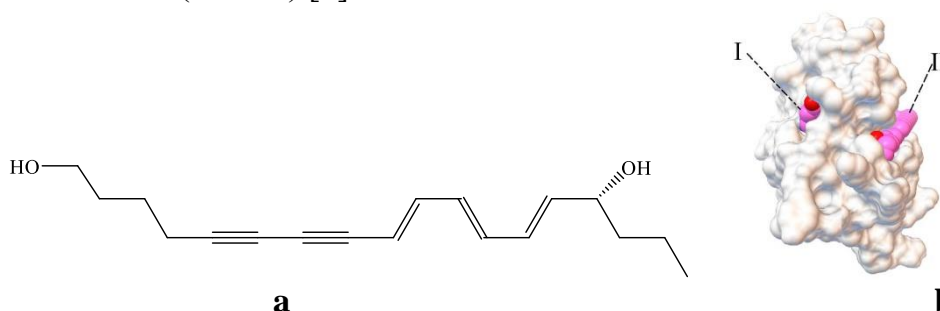


Рис. 1 – **a**- будова молекули цикутоксину, **b**-макромолекула 1GNU з асоційованими лігандами GABA (I) і цикутоксином (II).

Здійснено пошук активних центрів для молекули цикутоксину з рецептором GABA_A (1GNU [2]) за допомогою процедури молекулярного докінгу; знайдено, що сполука має центр асоціації інший, порівняно з GABA, що відповідає механізму некомпетитивної антагоністичної дії.

На основі аналізу конформації цикутоксину у комплексі з рецептором запропоновано структуру фармакофору і проведено процедуру докінгу для модельної сполуки.

Література:

- [1] K. Uwai, K. Ohashi, Y. Takaya, T. Ohta, T. Tadano, K. Kisara, K. Shibusawa, R. Sakakibara, Y. Oshima, *J. Med. Chem.* 4508-4515 (2000). H. Frauenfelder, S. G. Sligar, P. G. Wolynes, *Science* **254**, 1598-1603 (1991).
- [2] GABA(A) receptor associated protein GABARAP. Protein Data Bank, PDB. <https://www.rcsb.org/structure/1gnu>, DOI: 10.2210/pdb1GNU/pdb

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИЛДИНГ-БЛОКОВ НА ОСНОВЕ АЗОЛОПИРИМИДИНОВ

ШВЕЦ Е.Г., Колосов М.А.

Кафедра органической химии

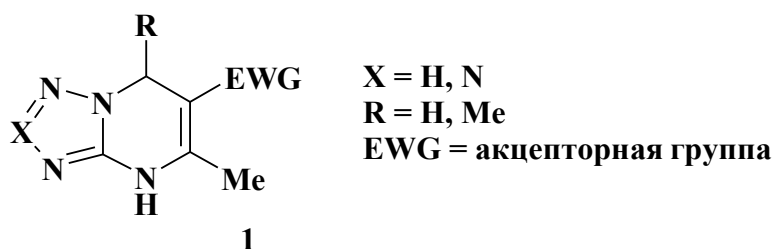
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

пл. Свободы, 4, Харьков, Украина

olena.h.shvets@karazin.ua

Получение низкомолекулярных гетероциклических билдинг-блоков, содержащих азолопиримидиновое кольцо, является перспективным направлением как с точки зрения синтеза новых функциональных веществ, так и с позиции исследования их строения, реакционной способности и биологической активности.

Многочисленные литературные источники показывают, что соединения такого типа в большинстве случаев можно получить при взаимодействии аминоазола и непредельных кетонов или трехкомпонентной конденсацией аминоазолов, альдегидов и β -дикарбонильных соединений. Особенность полученных ранее веществ – содержание хотя бы одного арильного фрагмента в молекуле. Таким образом, целью нашей работы стало получение соединений типа **1**, не содержащих арильных заместителей:



В настоящей работе нами разработан и обобщен ряд возможных путей получения низкомолекулярных билдинг-блоков, не содержащих арильных заместителей, а также проведен встречный синтез 7-арил-5-(сульфамидо)метил-4,7-дигидроазоло-[1,5-*a*]пиримидинов., на основании полученных ранее синтетических данных [3, 4].

Литература:

- [1] М. А. Kolosov [et al.] [Tetrahedron Letters](#), 2017, [Vol. 58, Issue 12](#), P. 1207–1210.
- [2] М. А. Колосов, Е. Г. Швец, В. Д. Орлов // Вісник Харківського національного університету. – 2017. – Вип. 28 (51). – С. 44–47.
- [3] М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2015. – Т. 51. – С. 691–694.
- [4] Е. Г. Швец, М. А. Колосов, А. В. Подворотня, В. Д. Орлов // Вісник Харківського національного університету. – 2016. – Вип. 27 (50). – С. 56–59.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНОИЗОКСАЗОЛОВ В КАСКАДНЫХ РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

СКЛЯРОВ Д.И.¹, МОРОЗОВА А.Д.², ШИШКИНА С.В.^{1,2}, ЧЕБАНОВ В.А.^{1,2}

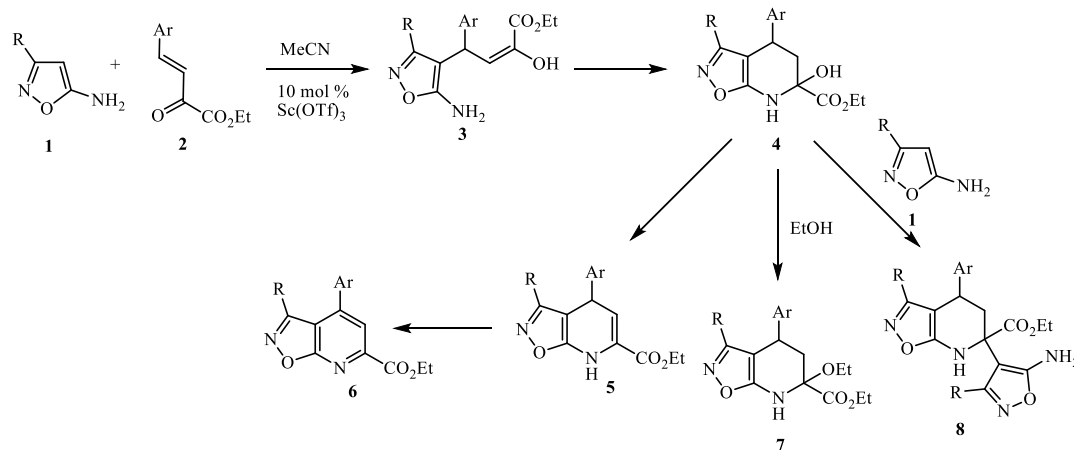
1. ХНУ имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, Украина

2. ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки 60, Харьков, Украина

skliarov.den@gmail.com

5-Аминоизоксазолы, не имеющие заместителя в четвертом положении изоксазольного кольца, известны своими 1,3-бинуклеофильными свойствами^[1,2], что в условиях реакций гетероциклизации часто приводит к образованию изоксазолондигидропиридинов. Целью данного исследования было изучение реакций 5-амино-3-фенил(*трет*-бутил)изоксазолов, гетероциклизации которых изучены в незначительной степени.

Нами подтверждено, что реакции гетероциклизации при участии данных 5-аминоизоксазолов с этил 2-оксо-4-арилбут-3-еноатами, протекают с образованием изоксазолондигидропиридиновых систем по механизму, противоположному реакции Скраупа. Были выделены и охарактеризованы: нециклический продукт **3**, тетрагидропроизводное **4**, которое, в зависимости от условий реакции, может либо терять воду, образуя изоксазолондигидропиридины **5**, либо же подвергаться нуклеофильному замещению, где в качестве нуклеофилов могут выступать растворитель (**7**), либо же избыток непрореагировавшего аминоизоксазола (**8**).



Литература:

[1] Morozova, A. D., Muravyova, E. A., Shishkina, S. V., Vashchenko, E. V., Sen'ko, Y. V., Chebanov, V. A. J. Heterocycl. Chem. 2017, 54 (2), 932-943.

[2] Morozova A. D., Muravyova E. A., Desenko S. M., Musatov V. I., Yedamenko D. V., Chebanov V. A. Chem. Heterocycl. Compd. 2016, 52(11), 934-942.

ВПЛИВ ПІРЕНОВІ МІТКИ НА СТРУКТУРНО-ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

СЛАВГОРОДСЬКА М.В., КИРИЧЕНКО О.В.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
майдан Свободи 4, Харків, Україна
maryslavgorodskaja7@gmail.com

Функціональні, зокрема, рН-чутливі полімери, які здатні різко змінювати свою конформацію під впливом оточення, в розчинах, на поверхнях та на межі розділу фаз, є зручним інструментом для створення та цільової функціоналізації різноманітних органічних та неорганічних матеріалів з широким спектром властивостей для їх застосування у високотехнологічних галузях науки [1] та промисловості [2].

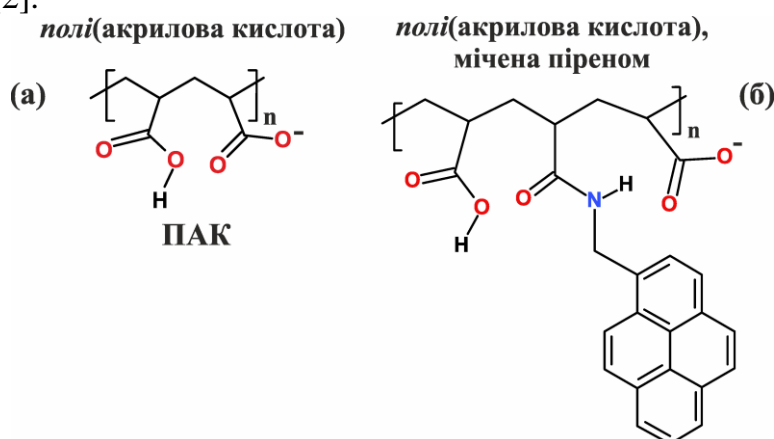


Рис. 1 – Структура незаміщеної поліакрилової кислоти (а) та поліакрилової кислоти міченої піреном (б).

З використанням методу молекулярно-динамічного (МД) моделювання, нами було досліджено структурно-динамічні властивості поліакрилової кислоти (ПАК), що містить ковалентно зв'язані піренові мітки (рис. 1), як функцію ступені полімеризації ($n=40$ та 220) та ступеня дисоціації карбоксильних груп ($\alpha=0.0-1.0$). Встановлено, що наявність декількох гідрофобних піренових міток, які здатні утворювати димери та тримери за рахунок стекінг взаємодії між π -системами піренів, суттєво впливає на конформаційну поведінку макромолекули ПАК, що необхідно враховувати при виборі флуоресцентної мітки.

Литература:

- [1] W. M. Payne, D. Svehkarev, A. Kyrychenko, A. M. Mohs, *Carbohydrate Polymers* **182**, 132-141 (2018).
 [2] J. Dong, R. Zhang, H. Wu, X. Zhan, H. Yang, S. Zhu, G. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1255-1259 (2014).

ПРОТОН-ІНЦІЙОВАНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДИТІОКАРБАМАТІВ 9,10-АНТРАЦЕНДІОНУ

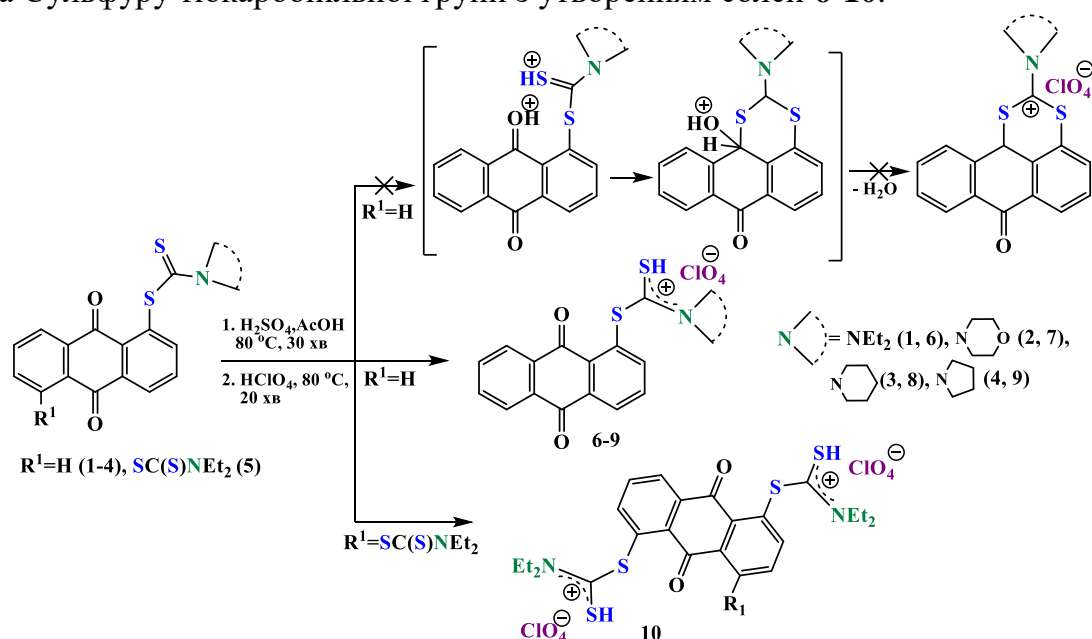
СТАСЕВИЧ М., ЗВАРИЧ В., КОПАК Н., ЛУНІН В., ХОМ'ЯК С., НОВІКОВ В.

Національний університет «Львівська політехніка»

maryna.v.stasevych@gmail.com

Структурна модифікація дитіокарбаматного фрагмента відкриває широкі можливості до одержання низки гетероциклічних похідних. Відомо, що взаємодія органічних дитіокарбаматів з сумішшю H_2SO_4 - AcOH у реакціях кислотнокаталізованої циклодегідратації приводить до утворення мезойонних солей дитіоліуму [1]. З другої сторони, один або обидва атоми Оксигену карбонільних груп 9,10-антрацендіону і деяких його похідних здатні до моно- та дипротонування у H_2SO_4 або в суміші H_2SO_4 - AcOH , причому суттєвий вплив на цей процес має замісник в 9,10-антрацендіоновому кільці.

Було проведено протонування дитіокарбаматних похідних **1-5** [2] в суміші H_2SO_4 - AcOH (1:3) та подальша обробка суміші 70%-ою перхлоратною кислотою за методикою [1]. Проте, одержані дані спектрів ^1H , ^{13}C ЯМР, ІЧ, УФ та елементного аналізу дозволяють стверджувати, що реакція зупиняється на стадії протонування атома Сульфуру тіокарбонільної групи з утворенням солей **6-10**.



Одержані результати добре узгоджуються з даними про більшу схильність до протонування в сильних кислотах атома Сульфуру тіокарбонільної групи у порівнянні з атомом Нітрогену в дитіокарбаматному фрагменті [3].

Література:

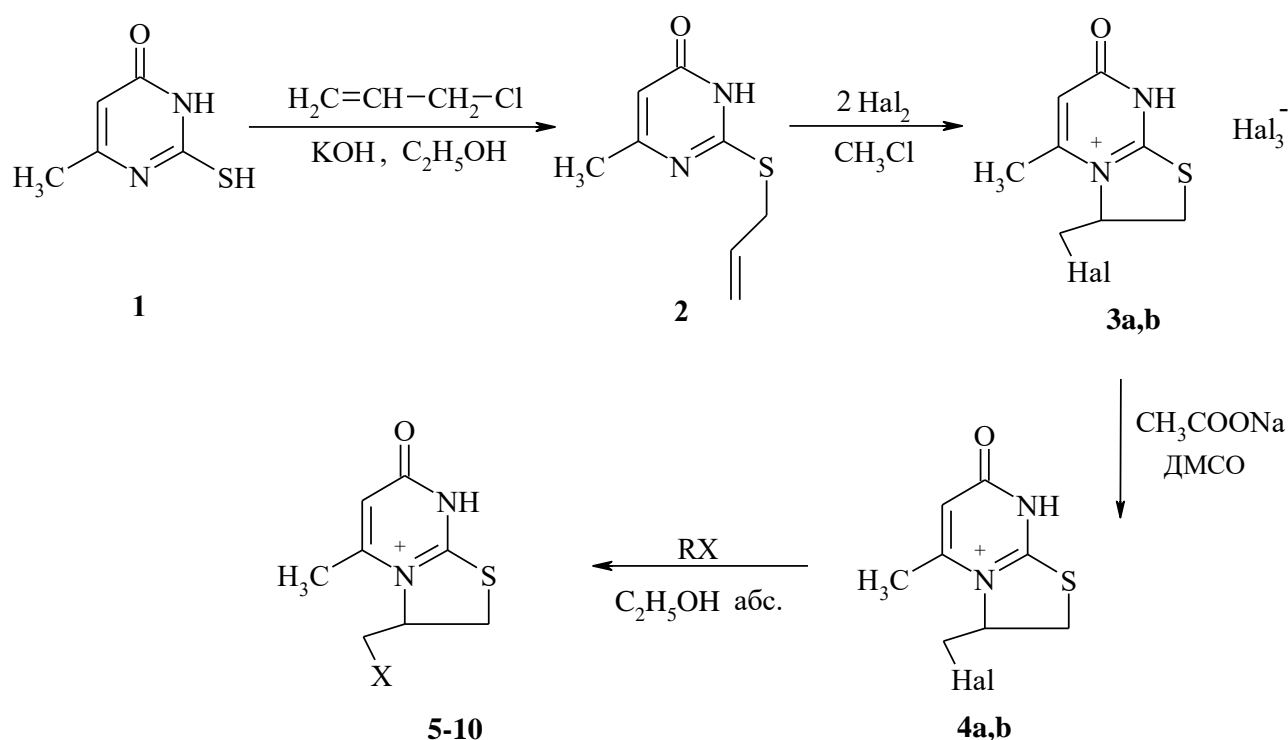
- [1] L.G. Bahrin, A.C. Luca, L.M. Birsa, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **65**, 199-201 (2014).
- [2] V. Zvarych, M. Stasevych, V. Lunin, N. G. Deniz, C. Sayil, M. Ozyurek, K. Guclu, M. Vovk, V. Novikov, *Monatsh. Chem.*, **147**, 2093-2101 (2016).
- [3] J. Axhausen, G. Ruhl, A. Kornath, *Z. Naturforsch.*, **67b**, 1235-1240 (2012).

СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИН-6(1H)-ОНІВ

ЯКИМ'ЮК І., КРАЛЬКО І., СЛИВКА Н.

Східноєвропейський національний університет, пр. Волі, 13, Луцьк, Україна
ilya_yakutyuk@ukr.net

Розробка нових методів отримання похідних піримідину, які володіють властивостями біологічно активних сполук методом електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації на даний час є актуальною, тому, що цей метод не тільки відносно простий в реалізації, а й дає змогу отримати широкий спектр різноманітних сполук, які можуть як безпосередньо використовуватися, так і служити вихідними речовинами для синтезу інших гетероциклів.



Hal = Br₂(a); I₂(b).

X = -N₃(5); -NH₂(6); -NHR(7); -NR₂(8); -SCN(9); -(C₆H₅)P⁺(10).

Реакцією алкілювання алілом хлористим в присутності луку одержано алілзаміщену сполуку **2**, яку під дією галогенів у відповідних розчинниках циклізовано з утворенням функціоналізованих похідних піримідин-6(1H)-онів - відповідних галогенідів **3a,b**. Сполуки **3a,b** дією натрій ацетату в ДМСО було переведено в основи **4a,b**, що містять галогенометильні групи в своєму складі. Їх було введено в реакцію нуклеофільного заміщення і використано для отримання інших функціональних похідних азидів **5**, амінів **6-8**, тиоціанатів **9** та фосфонієвих солей **10**.

Структура та будова усіх одержаних сполук доведені методами ІЧ, ЯМР ¹H та ¹³C спектроскопій.

ANTITUMOR, ANTIMETASTATIC PROPERTIES AND COMPLEXING ABILITY OF NOVEL HYDROXAMIC ACID CONTAINING SULFONAMIDE MOIETY

BOROVYK P.¹, ZBOROVSKII YU.², ORYSYK V.², GARMANCHUK L.³, NEHELIA A.³,
ORYSYK S.¹, VOVK M.², PEKHYNO V.¹

1. Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Paladin Ave., 32/34, Kyiv

2. Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Murmanska St., 5, Kyiv, Ukraine

3. ESC "Institute of Biology and Medicine", 64 Volodymyrska St., 01601, Kyiv, Ukraine
borovyk0112@gmail.com

Our aim was to produce and study antitumor and antimetastasis activity of hydroxamic acid (H_2L^1) bearing sulfonamide moiety as well as its complexing ability to Ru^{3+} ions due to the following reasons: 1) sulfonated amino acid hydroxamates are the inhibitors of matrix metalloproteinases having effective anti-tumor activity; 2) $Ru(III)$ complexes act as prodrugs, transforming *in vivo* into the corresponding active form, allowing it to be further coordinated with the DNA molecule.

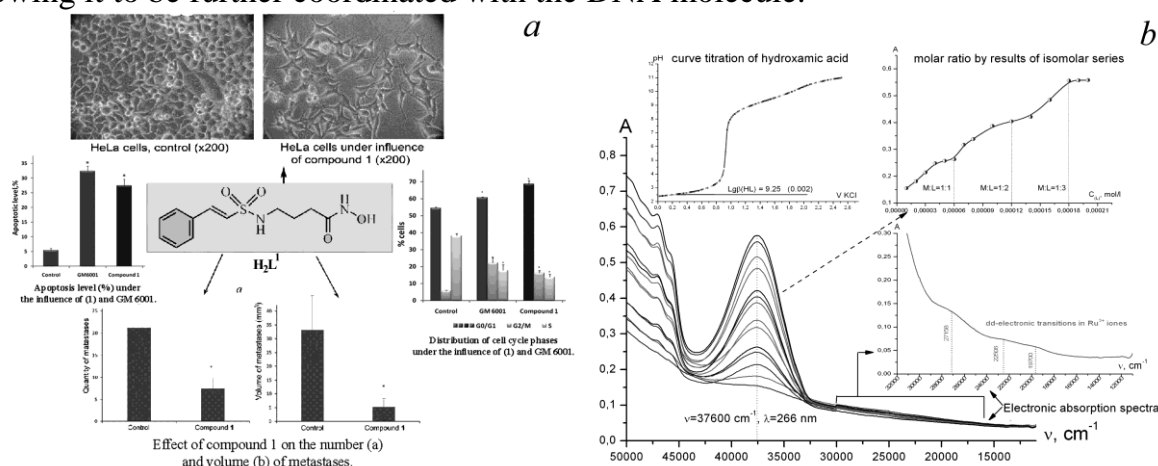


Fig. 1 – Antitumor and antimetastatic (a) properties and complexing ability (b) of H_2L^1 . As a result of screening *in vitro* it has been shown that H_2L^1 revealed high antiproliferative effect against HeLa cell line. The IC_{50} of H_2L^1 were comparable with known heat shock protein inhibitor 2-phenylethanesulfonamide and better than the corresponding figures for the antiproliferative agent Galardin (GM 6001), fig. 1a. The acid H_2L^1 influences on metastasis and regulation of a cellular cycle. Obtained results suggest that the tested compound is promising to be a new cytostatic agent but further investigations of the mechanisms of action are required. Furthermore, in experiments *in vivo*, it was found that H_2L^1 showed high antimetastatic activity [1]. In addition, the acid-base properties of the H_2L^1 were investigated, as a result of which the constant of deprotonation is calculated for the nitrogen atom of the hydroxamic group ($\lg\beta = 9.25 (\pm 0.02)$), fig. 1b. It was shown that deprotonation occurs in the pH range 9-10. The study of isomoly series showed the formation of complexes in the ratio M:L 1:1, 1:2 and 1:3 in aqueous solution.

Literature:

[1] Yu.L. Zborovskii, V.V. Orsyk et al, *Anti-cancer Agents in Med. Chem.* 2018, N 3, DOI: [10.2174/1871520618666180313151503](https://doi.org/10.2174/1871520618666180313151503)

ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ АРИЛТЕЛУРТРИХЛОРИДАМИ АЛКЕНІЛТІОПІРИМІДИНОНІВ

КУТ М.М., ОНИСЬКО М.Ю., ЛЕНДЕЛ В.Г.

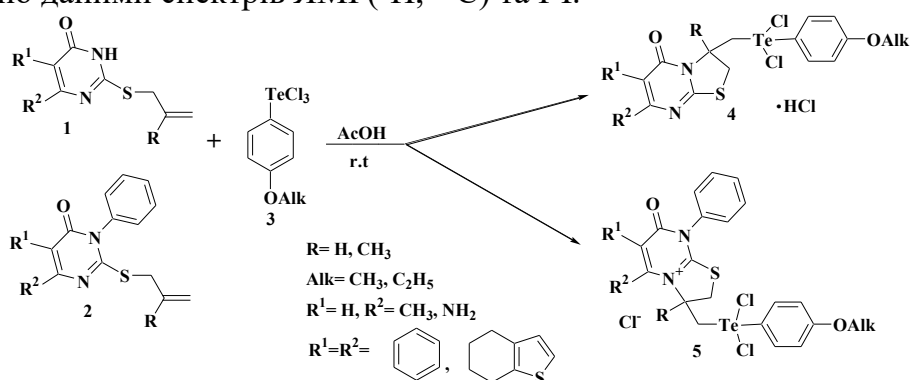
*ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Фединця, 53/1, Ужгород, 88000
kutmykola@ukr.net*

Для одержання телуровмісних поліконденсованих гетероциклічних систем широко застосовується електрофільна гетероциклізація ненасичених тіоетерів піримідинонів під дією тетрагалогенідів телуру, в той час літературних даних по використанню арилтелуртригалогенідів в таких реакціях обмежена кількість. Метою даного дослідження є встановлення закономірностей реакцій електрофільної гетероциклізації арилтелуртрихлоридами алкенільних тіоетерів піримідинонів в залежності від їх структурних особливостей.

Об'єктами для дослідження процесу телуроциклізації арилтелуртрихлоридами вибрано *S*-алкенільні *N*(1,3)-незаміщені та *N*(3)-фенілзаміщені піримідинони, які містять декілька нуклеофільних центрів, що може вплинути на регіохімію процесу електрофільної циклізації *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридами.

При телуроциклізації *S*-алкенільних *N*(1,3)-незаміщених піримідинонів **1** можливе ателювання тіазолінового циклу з утворенням конденсованої системи лінійної або ангулярної будови. Встановлено, що циклізація *n*-алкоксифенілтелуртрихлоридами відбувається за участю атома нітрогену в третьому положення з утворенням конденсованої системи лінійної будови. Підтвердженням утворення лінійних телуровмісних тіазолінопіримідинонів **4** є дані ІЧ- та ЯМР (^1H , ^{13}C) спектрів, які корелюють з літературними даними при галогенуванні аналогічних об'єктів.

Для зміни напрямку реакції електрофільної циклізації арилтелуртрихлоридами використано *S*-алкенільні *N*(3)-фенілзаміщені піримідинони **2**. Доведено, що взаємодія між арилтелуровими електрофілами та піримідинонами проходить з утворенням галогенідів тіазолінопіримідинію **5** ангулярної будови, що підтверджено даними спектрів ЯМР (^1H , ^{13}C) та ІЧ.



Отже, регіохімія процесу електрофільної циклізації алкенільних тіоетерів піримідинонів арилтелуртрихлоридами залежить від наявності замісника в третьому положенні піримідинонів **1**, **2**.

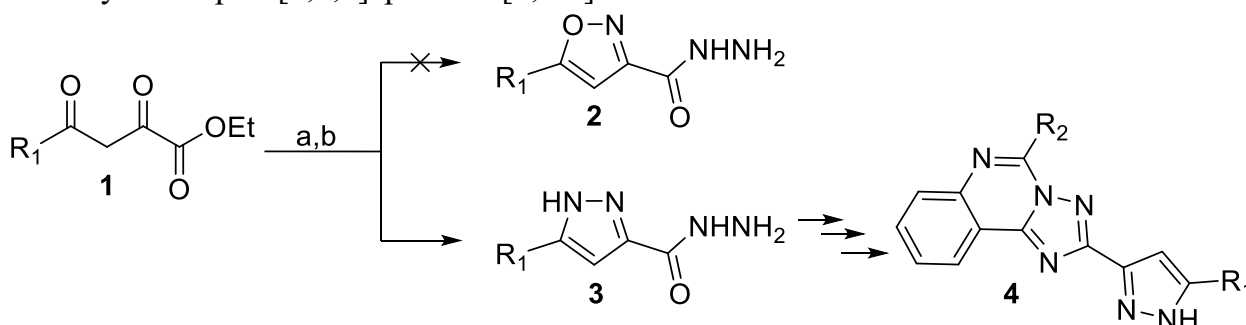
ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ГЕТЕРИЛ КАРБГІДРАЗИДІВ ЯК ВИХІДНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ СИНТЕЗУ 2-ГЕТЕРИЛ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5- С]ХІНАЗОЛІНІВ

ЗАЙКА Є., ВОСКОВОЙНИК О.Ю

Запорізький державний медичний університет

Гідрази́ди гетерил карбонових кислот являють собою зручні сполуки для синтезу різноманітних гетероциклів, в тому числі біологічно активних. Так наприклад зазначені гідрази́ди можуть бути використані для синтезу 1,2,4-тріазолів, 1,2,4-тіадіазолів, 1,2,4-оксадіазолів а також конденсованих гетероциклічних систем. Серед інших вкрай перспективними є гідрази́ди гетерил карбонових кислот, що містять ізоксазольний фрагмент. Зазначені сполуки можуть бути використані для синтезу [1,2,4]тріазоло[1,5-с]хіназолінів з ізооксазольним фрагментом, які є перспективними біологічно активними сполуками.

Згідно літературних даних цільові 5-заміщені ізооксазол-3-карбгідрази́ди **2** отримуються нагріванням гідроксиламіну гідрохлориду та етил-4-R-2,4-диоксобутаноату **1** в метанолі чи етанолі протягом 5-7 годин, з наступним гідрази́нолізом продуктів, що утворилися. Однак, за даними комплексу фізико хімічних методів досліджень (¹H ЯМР-спектроскопія та хромато-мас-спектрометрія) реалізація зазначеного синтетичного протоколу привела до формування не ізооксазольних, а піразольних похідних **3**, які також можуть бути використані для синтезу 2-гетерил [1,2,4]тріазоло[1,5-с]хіназолінів **4**.



a, b: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, етил-4-R-2,4-диоксобутаноат, метанол (a) чи етанол (b)^{1,2}
кип'ятіння 6 годин, далі гідразин гідрат 2 екв., метанол кип'ятіння 5 год.

В подальшому нами планується оптимізація методів синтезу 5-заміщених ізооксазол-3-карбгідрази́дів, їх структурна модифікація та дослідження біологічної активності синтезованих сполук.

Література

1. *European Journal of Medicinal Chemistry* 51 (2012) 42-51
2. *J. Heterocyclic Chem.*, 19, 557 (1982)

РОЛЬ ТОЧНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ПЛОТНОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛА В РАСЧЕТАХ ДЕТОНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО УРАВНЕНИЯМ КАМЛЕТА-ЯКОБСА

БОНДАРЧУК С.В.

*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
бул. Шевченко, 81, Черкассы, Украина*
bondchem@cdu.edu.ua

На примере гексогена (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана, RDX) показано влияние относительной погрешности (δ , %) определения энтальпии образования (ΔH_f^0) и плотности кристалла (ρ) на результаты предсказания значений скорости (D) и давления (P) детонации по уравнениям Камлета-Якобса (рис. 1) [1]. Найдено, что ключевым фактором точности является корректность используемого значения ρ , погрешность которого не должна превышать $\pm 1.4\%$ и $\pm 0.5\%$ для получения значений D и P с $\delta = \pm 1.0\%$. В то же время, влияние погрешности ΔH_f^0 незначительно, что при аналогичной точности составляет $-220 \div 42\%$ и $-53 \div 26\%$ для D и P соответственно (рис. 1).

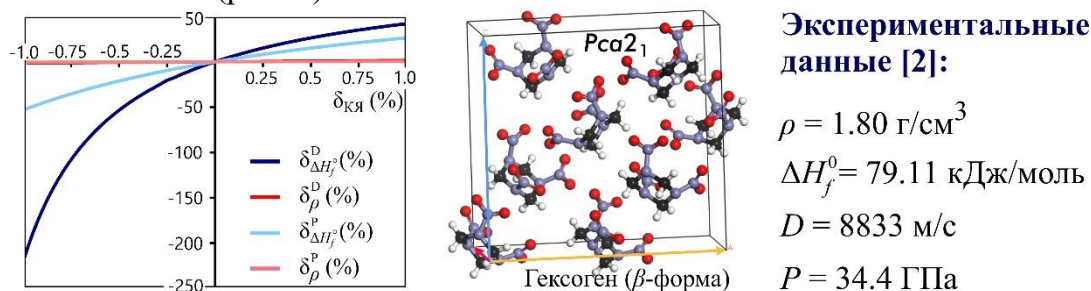


Рис. 1 – Влияние погрешности определения ΔH_f^0 и ρ на рассчитанные значения D и P .

Предложенный недавно программный пакет EMDV дает погрешность значения D для гексогена на уровне -2% (8670 м/с), а для других веществ она достигает 6% [3]. Учитывая ключевую роль плотности кристалла, нами рассмотрены варианты предсказания данной величины, включая симуляцию моля конденсированных молекул методом Monte Carlo и расчеты кристаллической упаковки в пространственной группе $P1$. Последний подход дает наилучшие значения плотности гексогена (1.88 г/см^3 против 1.91 г/см^3 в методе Monte Carlo). Аналогичная картина получена и для 6 других взрывчатых веществ. При этом погрешности измерения величины D значительно уменьшены по сравнению с результатами, полученными в работе [3].

Литература:

- [1] M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, J. Chem. Phys. **48**, 23-35 (1968).
- [2] J. L. Gottfried, T. M. Klapötke, T. G. Witkowski, Prop. Explos. Pyrotech. **42**, 353-359 (2017).
- [3] M. H. Keshavarz, T. M. Klapötke, M. Sućeska, Prop. Explos. Pyrotech. **42**, 854-856 (2017).

СИНТЕЗ 1-АМИНОДИГИДРОПИРИМИДИНОВ

БАТОВ В.В.¹, ЗВЯГИН Е.Н.², ЧЕБАНОВ В.А.^{1,2}

1. Харьковський національний університет імені В. Н. Каразіна

2. ГНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

vadimbatov@gmail.com

Для рішення проблеми селективного извлечения из воды ионов тяжелых металлов, перспективными являются комплексоны на основе органических соединений, которые образуют с ними прочные комплексы [1].

Сегодня все большую популярность набирает концепция «зеленой химии», в рамках которой определяют основные критерии при постановке синтезов: минимальная токсичность используемых веществ, минимальное количество отходов и побочных продуктов реакции [2].

Цель нашего исследования - синтез гетероциклических соединений и исследование их координационной активности с использованием подходов «зеленой химии». Текущей задачей является получение прекурсоров с несколькими реакционными центрами для их дальнейшей модификации и исследование их реакционной активности.

Нам удалось разработать методику получения производного пириимидина А, которое содержит аминогруппы разной реакционной способности, и потому его спектр функционализации широк. В рамках работы исследованы некоторые физические и химические свойства полученного соединения.

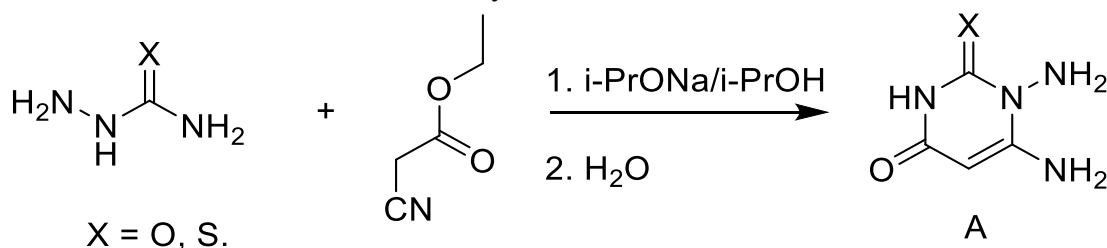


Рис. 1 – Схема реакции.

Литература:

- [1] Paulina A. Kobielska. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 358, 2018, 358, 92-107
- [2] Paul T. Anastas. Chem. Soc. Rev., 2010,39, 301-312

СИНТЕЗ ПАРА-ЗАМІЩЕНИХ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ МЕТОДОМ ПОСЛІДОВНОГО ДЕБЕНЗИЛЮВАННЯ

Трибрат О.^{1,2}, Єсипенко О.¹, Шишкіна С.³, Войтенко З.², Кальченко В.¹

1. Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, Україна

2. Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64, Київ, Україна

3. НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, Харків, Україна

esipenko@ioch.kiev.ua

Внутрішньохіральні каліксарени можуть використовуватися як ліганди для металокомплексних каталізаторів та органокаталізатори асиметричного синтезу, енантіоселективні сенсори та сорбенти, хіральні зсуваючі реагенти для ЯМР досліджень, тощо. Але синтез таких сполук складний та багатостадійний. Особливо, у випадку функціоналізації верхнього вінця, коли для заміщення кожного гідрогену в *para*-положенні необхідно провести по 3-4 стадії. В попередній роботі [1] на прикладі одержання *para*-бромпохідних калікс[4]арену був продемонстрований новий оригінальний підхід до побудови хірального фрагменту на верхньому вінці макроциклу шляхом послідовного регіоселективного дебензилювання внутрішньохірального пропілокси-добензоїлокси-калікс[4]арену **1**.

В даній роботі нами розширено ряд функціональних груп (X, Y, Z = -Br, -NO₂, -CH=O, -CH₂Cl, -CH₂NH₂, -N=NAr). Була досліджена можливість введення їх в *para*-положення незаміщеного фенольного кільця на кожній стадії процесу (Рис.1), а також вивчено деякі хімічні властивості продуктів.

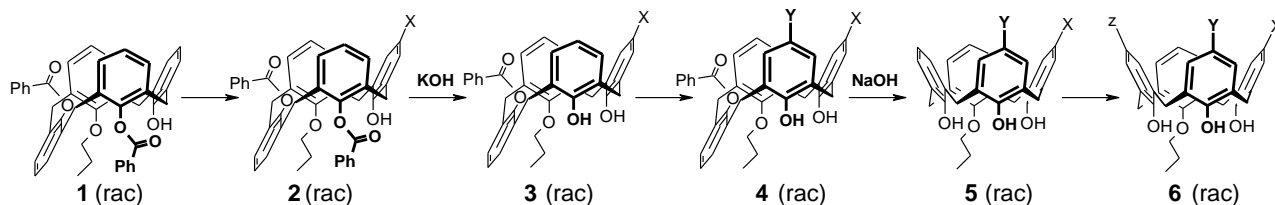


Рис. 1

Слід зазначити, що на всіх стадіях процесу внутрішньохіральні продукти утворюються у вигляді енантімерних пар із співвідношенням 1:1. В роботі приведено приклади розділення таких рацематів на оптично чисті продукти.

Структура всіх одержаних сполук доведена спектральними методами та РСА.

Література:

[1] О. А. Yesypenko, М. А. Klyachina, М. V. Dekhtyarenko, V. V. Pirozhenko, S. V. Shishkina, V. I. Boyko, Z. V. Voitenko, V. I. Kalchenko *Supramolecular Chemistry* **29**, 49-58 (2017).

АРИЛЮВАННЯ БЕНЗОХІНОНУ В СИНТЕЗІ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ ХРОМЕНОНОВИХ СИСТЕМ

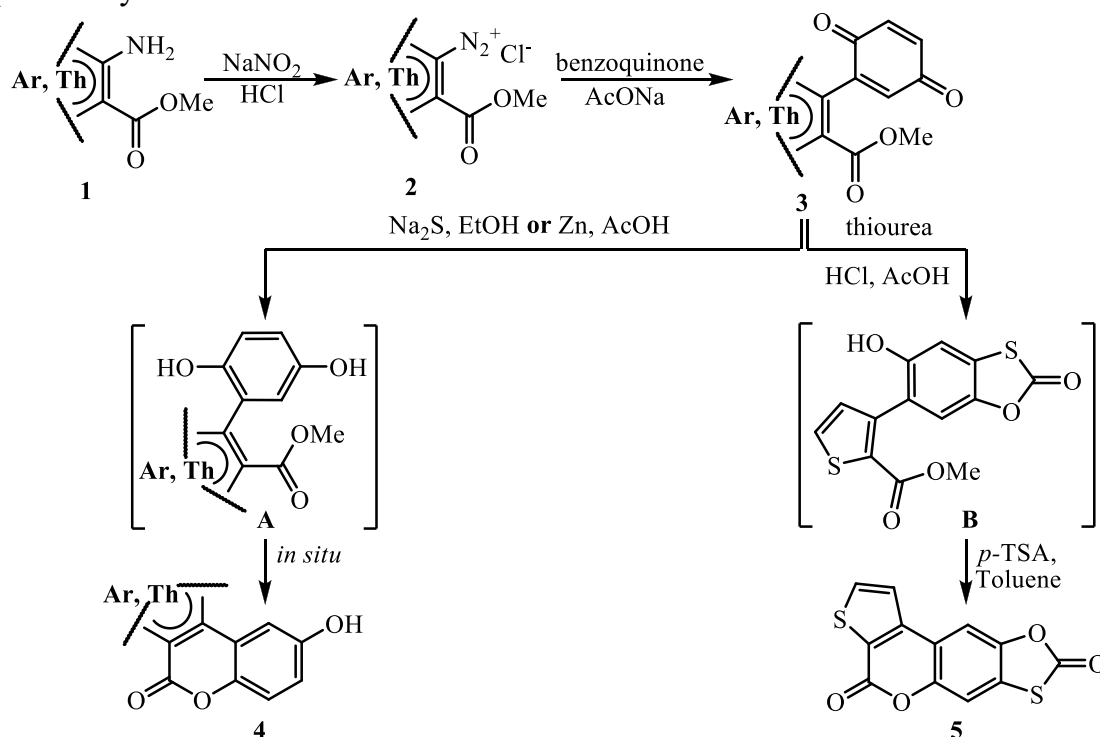
ТУПИЧАК М., МАРТЯК Р., ШИЙКА О., ПОХОДИЛО Н., ОБУШАК М.

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна*

tupychakmykola@gmail.com

Висока зацікавленість дослідників у функціоналізованих похідних 6*H*-бензо[*c*]хроменону зумовлена наявністю хроменонового фрагменту у ряді природних біологічно активних сполук та синтетичних протиракових агентів і антибіотиках. Проте синтетичні підходи до отримання такого типу сполук залишаються обмеженими.

Зручними в конструюванні поліциклічних систем є реакції арилювання бензохінону діазонієвими солями, оскільки не потребують наявності металічних каталізаторів, проходять з високими виходами, а утворені продукти легко піддаються подальшим трансформаціям. Так, нами розроблено універсальну та ефективну схему синтезу важкодоступних заміщених арил-/тієно-анельованих 6-гідрокси-2*H*-хромен-2-онів **4** з *o*-аміно-карбоксилатів **1** [1]. Крім того, продукти арилювання типу **3** мають додатковий синтетичний потенціал завдяки реакційності хінонового ядра. Зокрема, ми показали можливість утворення поліциклічної системи [1,3]оксатіоло[5,4-*g*]тієно[2,3-*c*]хроменону **5**.



Описаний вище підхід є перспективним з точки зору можливості використання в реакції арилювання широкого кола сполук хінонового ряду.

Література:

[1] O.Ya. Shyyka, R.L. Martyak, M.A. Tupychak, N.T. Pokhodylo, M.D. Obushak, *Synth. Comm.* **47**, 2399–2405 (2017).

СИНТЕЗ ПОЛІАЗОЛЬНИХ СПОЛУК МЕТОДАМИ КЛІК-ХІМІЇ ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РЕАКЦІЙ

ЖЕЛАВСЬКИЙ О.С.¹, ЗВЯГІН Є.М.², СИСОЄВ Д.О.³, ЧЕБАНОВ В.А.^{1,2}

¹ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України

³ University of Konstanz, Germany

zhelavsky97@gmail.com

Вилучення катіонів важких металів із водних розчинів є однією із екологічних проблем сучасності. Окрім цього, в технологічній та промисловій сфері все ще залишається питання щодо ефективного виділення та концентрування рідкоземельних та розсіяних металів [1]. В галузі розробки високоефективних сорбентів для вирішення цих задач все частіше починають з'являтися сполуки, що є похідними триазолів та тетразолів, які можуть мати високі сорбційні властивості, проявляти дуже низьку токсичність ($LD_{50} > 3000$ мг/кг), а полімери, модифіковані цими групами часто набувають «smart»-властивостей [2].

Для синтезу поліазольних сполук в рамках цієї роботи були застосовані багатокомпонентні та клік-реакції. Виходячи із похідних ароматичних азидів були синтезовані похідні поліазольної (1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазоліл-тетразолу) сполуки **1**, включаючи високомолекулярну сполуку, що є модифікацією смоли Меріфільда (рис. 1).

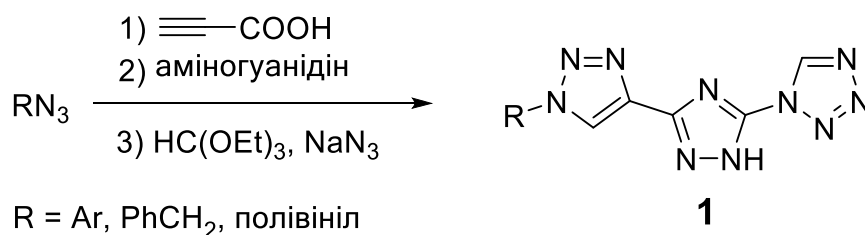


Рис. 1. Синтез поліазольної сполуки **1**

Наступним етапом дослідження був синтез похідних 5-аміно-4Н-1,2,4-триазол-3-тіолу **2** та 2,5-діамінотетразолу **3** для подальшого введення в реакцію тетразолування та використання даних сполук для модифікації смоли Меріфільда.

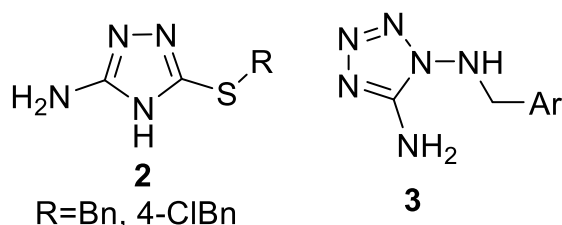


Рис. 2. Структурні формули сполук **2** та **3**

Література:

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

ОДЕРЖАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ТА ПЕРОКСИДОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

БАБІЙ П.П., ЧОБИТ М.Р., ТОКАРЕВ В.С.

*Національний університет „Львівська політехніка”, ІХХТ,
кафедра органічної хімії, 79013, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4.*

e-mail: chobit@polynet.lviv.ua

На сьогодні в світі проводяться інтенсивні дослідження по одержанню та вивченню властивостей полімерних гідрогелевих композитів у зв'язку перспективності їх застосування в багатьох галузях, зокрема у фармацевтиці, електронних приладах та техніці, біомедицині, біоінженерії. Фізико-хімічні та механічні властивості гідрогелів, а, отже, і сфери їх можливого використання визначаються природою полімеру, ступенем структурування, співвідношенням полімер : вода. Тому одержання та дослідження впливу різних факторів на характеристики полімерних гідрогелів є важливим і актуальним завданням сучасної полімерної хімії.

Робота присвячена дослідженню властивостей зшитих полімерних гідрогелів на основі функціональних гідрофільних кополімерів на основі акриламід (АКам) з використанням пероксидованих полісахаридів (целюлоза, крохмаль). Поверхнева модифікація полісахаридних наповнювачів пероксидним коолігомером ВЕП-МА дає можливість підвищити їх сумісність з полімерною матрицею та покращити експлуатаційні та технологічні властивості гідрогелевих композитів.

Ініціювання прищепленої тполімеризації відбувалось за рахунок розкладу іммобілізованих пероксидних груп модифікатора з поверхні молекул полісахаридів. Для цього, процес проводили у водному розчині мономеру в присутності пероксидованого полісахариду. Реакційну суміш інтенсивно перемішувалась за допомогою магнітної мішалки, після досягнення гомогенізації реакційної суміші її нагрівали при температурі 80 °С протягом 2 год. Для охарактеризування одержаних зразків було досліджено їх кінетики набрякання. З огляду результатів дослідження кінетики набрякання композитів спостерігається спочатку плавне зростання маси та габаритів зразків (≈ 100 год.) та зберігання їх форми протягом тривалого перебування (≈ 250 год.) у воді. Також помітно, що у ряді композитів, із зростанням вмісту крохмалю або целюлози у зразку, зменшується його максимальний ступінь набрякання та швидкість набрякання відповідно. Ступінь набрякання цих матеріалів може перевищувати 2000 %мас.

На основі проведених досліджень було отримано ряд композитних гідрогелевих матеріалів на основі природних полімерів та поліакриламід. Модифіковані полісахариди, продемонстрували чудові властивості зшиваючого агента полімерних матеріалів. Були обраховані константи швидкості процесу набрякання. Одержані гідрогелеві композити, володіють значними показниками ступеня набрякання та здатні до тривалого зберігання у водному середовищі із зберіганням пружних властивостей.

ГЕТЕРОТЕЛЕХЕЛАТНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ФТОРОВАНИМ ТА ЕПОКСИДНИМ ФРАГМЕНТАМИ

Волянюк К.¹, Паюк О.², Мітіна Н.², Заіченко О.², Решетняк О.¹

1. Львівський національний університет імені Івана Франка, Кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Університетська, 1, Львів, Україна

2. Національний університет «Львівська політехніка», Інститут хімії та хімічних технологій, вул. Бандери С., 12, Львів, Україна

k.volianiuk@gmail.com

Фторовмісні полімери мають ряд таких унікальних властивостей як низька поверхнева енергія, висока гідрофобність і діелектрична проникність, термостабільність, стійкість до окислення, чим обумовлено їх застосування в якості антитермічних, водовідштовхуючих, мастильних та електроізоляційних матеріалів. Для поліпшення розчинності фторовмісних полімерів у воді до їх структури вводять гідрофільні фрагменти. Такі амфіфільні полімери можуть бути використані як носії для цільової доставки біологічно-активних речовин (БАР).

Водорозчинні поверхнево-активні полімери були отримані методом радикальної полімеризації N-вінілпіролідону (NVP) з використанням окисно-відновної ініціюючої системи сіль Ce^{4+} - фторований спирт ($\text{H}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$, де $n = 6, 8, 10, 12$). Кінетичні параметри процесу полімеризації залежать від довжини та концентрації фторованого спирту. Збільшення довжини фторованого спирту веде до зниження швидкості полімеризації, що пов'язується зі зменшенням активності спртів у окисно-відновній системі.

Присутність в системі епоксидвмісного передавача ланцюга на основі кумолу (KGE) дозволяє здійснювати контроль молекулярних мас, звужувати молекулярно-масовий розподіл а також вводити кінцеву реакційноздатну епоксидну групу до структури отриманих макромолекул. Збільшення концентрації обривача веде до незначного інгібуючого ефекту, що може бути пов'язано зі збільшенням імовірності передачі ланцюга на епоксидвмісний телоген. Наявність кінцевої епоксидної групи у складі амфіфільних полімерів дозволяє в подальшому зв'язувати аміно- та гідроксилвмісні БАР (олігонуклеатиди, білки, лікарські препарати та ін.) за рахунок ковалентних взаємодій.

Будова отриманих полімерів підтверджена спектроскопічними методами досліджень (ІЧ- та ЯМР спектроскопія). Оскільки фторований блок є гідрофобним за своєю природою, отриманий полімер буде володіти поверхневою активністю, що підтверджується формою ізотерм поверхневого натягу.

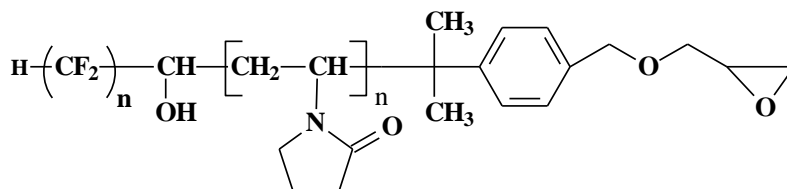


Рис. 1 – структура полі(NVP) з кінцевими епоксидною та фторованою групами.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ 1,2-БЕНЗОКСАТІЇН-4(3H)-ОН 2,2-ДІОКСИДУ З МЕТИЛЕНАКТИВНИМИ НІТРИЛАМИ ТА АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

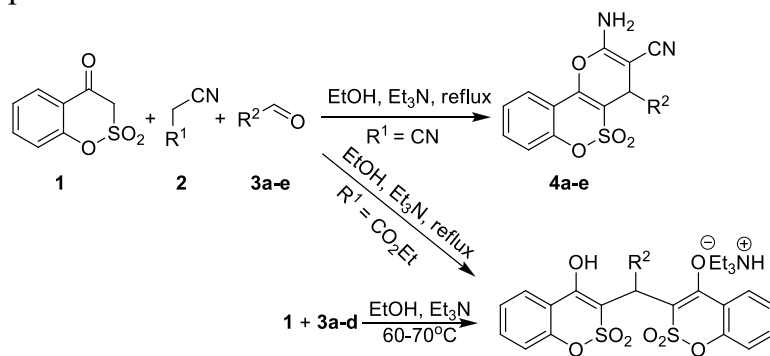
ГРИГОРІВ Г.В., ЛЕГА Д.О., ЧЕРНИХ В.П., ШЕМЧУК Л.А.

Національний фармацевтичний університет, Харків

galkagrigoriv@gmail.com

1,2-Бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксид належить до групи сульфонів та є структурним аналогом 1,3-дикарбонільних сполук. Незважаючи на перспективність застосування даної сполуки у багатокомпонентних реакціях для синтезу нових конденсованих гетероциклічних систем, у літературі подібні перетворення раніше не були описані. Тому в даному дослідженні нами було використано 1,2-бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксид як енолнуклеофіл у трикомпонентній взаємодії з метиленактивними нітрилами та ароматичними альдегідами. Дана реакція спрямована на одержання похідних 2-аміно-4H-пірану та перебігає як доміно-процес типу Кневенагеля/Міхаеля/*гетеро*-Торпа-Циглера.

Показано, що взаємодія еквімолярних кількостей 1,2-бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксиду **1**, малонодинітрилу **2** ($R^1=CN$) та ароматичних альдегідів **3a-e** перебігала в присутності каталітичної кількості триетиламіну в середовищі етанолу при нагріванні впродовж 1 години з утворенням 2-аміно-4H-пірано[3,2-c][1,2]бензоксатіїн-3-карбонітрил 5,5-діоксидів **4a-e**. У випадку використання замість малонодинітрилу етилціаноацетату **2** ($R^1=CO_2Et$) похідні 2-аміно-4H-пірану одержати не вдалося, натомість було виділено несподівані продукти – триетиламоній 3-[1-(4-гідрокси-2,2-діоксидо-1,2-бензоксатіїн-3-іл)арил]-1,2-бензоксатіїн-4-олат 2,2-діоксиди **5a-d**. Останні було також одержано шляхом двокомпонентної взаємодії 1,2-бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксиду **1** та ароматичних альдегідів **3a-d** у співвідношенні 2:1. Структуру синтезованих сполук було підтверджено за допомогою методу 1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії, ІЧ-спектроскопії мас-спектрометрії.



		5a-d					
		a	b	c	d	e	
		R^2	C_6H_5	2-MeO- C_6H_4	4-MeO- C_6H_4	4-Cl- C_6H_4	4-NO $_2$ - C_6H_4
Вихід, %	4	65	60	60	50	55	
	5	70	48	75	68	-	

ДОКІНГОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ДІЇ ПОТЕНЦІЙНОГО АНТИКОНВУЛЬСАНТУ N-(5-ЕТИЛ-[1,3,4]ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)- НІТРОБЕНЗАМІДУ

ПЕРЕХОДА Л.О., Сич І.В., Сич І.А., ГРІНЕВИЧ Л.О., ЄРЬОМІНА З.Г.,
РАХІМОВА М.В.

Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна
grinevich.lina@gmail.com

Згідно з результатами фармакологічного скринінгу синтезована на кафедрі медичної хімії НФаУ сполука N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензамід у дозі 50 мг/кг проявляє антиконвульсивний ефект. Метою даного дослідження є оцінювання *in silico* афінитету N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензаміду до протисудомної біомішені та висунення гіпотези щодо можливого механізму його дії. За наявності подібних структурних фрагментів найбільш вірогідним ми передбачали ГАМК ергічний механізм дії. З метою оцінювання *in silico* афінитету до ГАМК_A рецептора використовували пакет програм Autodock 4.2.6. Підготовка лігандів для рецепторно-орієнтованого гнучкого докінгу проводилася за допомогою програм Vega ZZ та MGL Tools 1.5.6. Для докінгових досліджень була використана кристалографічна структурна модель ГАМК_A рецептора з Protein DataBank (PDB код 1GNU). Докінг сполук порівняння фенобарбіталу та карбамазепіну, що діють за ГАМК ергічним механізмом, та досліджуваної сполуки проводився в активний сайт, що був вибраний згідно публікації Yvonne Thielmann (2008) (Рис.1).

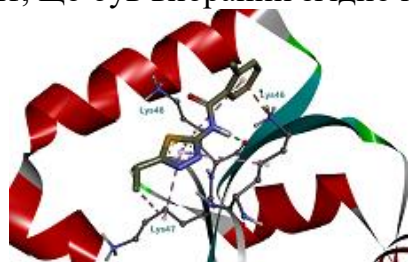


Рис.1 N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітробензамід в активному сайті протеїну ГАМК_A рецептора (PDB ID: 1GNU).

Проведені розрахунки показали, що взаємодія досліджуваної молекули з активним сайтом-мішені 1GNU аналогічна вже відомим лігандам, що чинять відповідний фармакологічний ефект. У результаті докінгу одержані значення оцінювальних скорингових функцій фенобарбіталу (-4.75), карбамазепіну (-5.37) та N-(5-етил-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-нітро-бензаміду (-5.72). Співмірні величини скорингових функцій референс препаратів і досліджуваної сполуки свідчать про термодинамічну ймовірність та енергетичну сприятливість утворення комплексів між молекулою досліджуваної речовини та зазначеним рецептором та можуть бути аргументом на користь ГАМК ергічного механізму дії синтезованої сполуки.

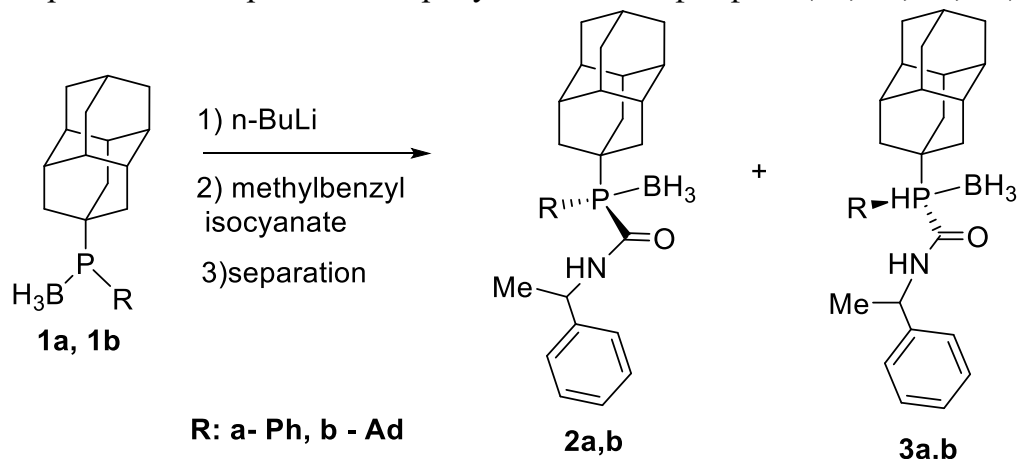
СИНТЕЗ ТА РОЗДІЛЕННЯ P-ХІРАЛЬНИХ ДІАСТЕРЕОМЕРНИХ ДІАМАНТОЇДНИХ ФОСФІНІВ

БУТОВА К.Д., СТРАЙГОРОДСЬКА Л.О., ГУЗЕЙ А.Ю., МАРИНЕНКО А.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна

ebutova@yahoo.com

Оптично активні фосфіни широко використовують в якості лігандів у метал-каталітичних перетвореннях. Каталітичні та енантіоселективні властивості посилюються, якщо каталізатори мають стереоускладнені замісники та P-хіральність [1]. Раніше ми запропонували зручні методи синтезу рацемічних діамантоїдних фосфінів (**1a**, **1b**) та синтезували на їх основі діастереомерні пари фосфінів з використанням (S)-метилбензилоціанату як електрофіла. В даній роботі нами були успішно розділені ці діастереомери за допомогою колонкової хроматографії та отримані чотири нових P-хіральних стереоускладнених фосфіни (**2a**, **2b**, **3a**, **3b**).



Діастереомерні фосфіни (**2a**, **2b**) та (**3a**, **3b**) були виділені індивідуально, їх будова доведена фізико-хімічними методами ЯМР, HRMS; визначено кут оптичного обертання.

Література:

[1] James Stephen Harvey, Veronique Gouverneur *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7477-7485.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЛОГЕНУВАННЯ 3-(1-БУТЕНІЛ)ТІОЕТЕРІВ СИМЕТРИЧНИХ ТРИАЗОЛІВ

КОРОЛЬ Н., ФІЗЕР М., СЛИВКА М., ЛЕНЛЄЛ В.

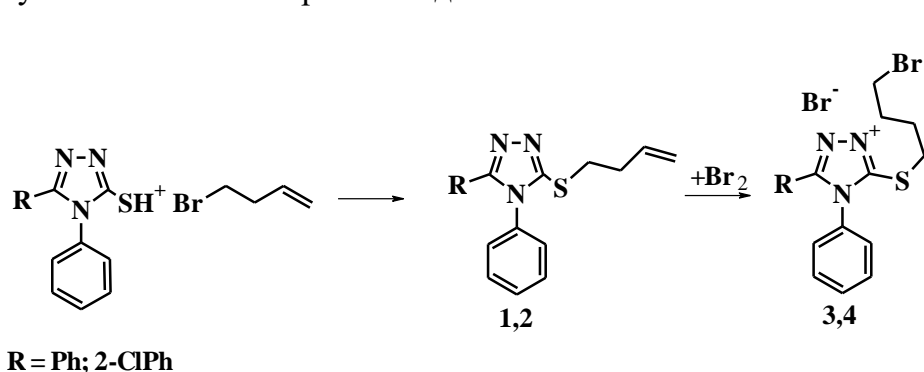
1. ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46,
Ужгород, Україна

nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

Метод електрофільної гетероциклізації [1-3], який застосовується нами у дослідженнях став незамінним для синтезу біологічно активних конденсованих гетероциклів, зокрема і 1,2,4-триазолів, та їх аналогів.

Метою дослідження є вивчення електрофільної гетероциклізації бутенільних тіопохідних 1,2,4-триазолу шляхом їхньої взаємодії із бромом, а також вивчення регіохімії процесу з використанням методів комп'ютерного моделювання, встановлення ймовірності для аелювання п'яти-, шести- або семичленного циклів.

Так, в даному дослідженні було експериментально встановлено, що бромовання бутенільного тіоетеру 1 селективно призводить до аелювання насиченого циклу з утворенням єдиного продукту (Схема 1). Аелювання шестичленного циклу в конденсованих солях було підтверджено спектрально, що не суперечить результатам комп'ютерного моделювання.



При різних теоретичних методах, шестичленний цикл виявився більш термодинамічно стабільним на 2.72–3.29 ккал/моль. Враховуючи ці величини, згідно з розподілом Больцмана, ізомер із аелюваним семичленним циклом може утворюватися в кількості 0.4-1.0%.

Література:

- [1] M.M. Fizer, M.V. Slivka, E. Rusanov, A. Turov, V.G. Lendel, *Heterocycl.Chem.* **52**, 949-952 (2015).
- [2] S. Khripak, M. Slivka, R. Vilkov, R. Usenko, V. Lendel, *Chem. Heterocycl. Comp.* **43**, 781-785 (2007).
- [3] M. Slivka, S. Khripak, V. Britsun, V. Staninets, *Russ. J. Org. Chem.* **36**, 1033-1038 (2000).

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ЖИРОВИМИ ВІДХОДАМИ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

МЕЛЬНИЧУК М.І., ЧОБИТ М.Р., ВАСИЛЬЄВ В.П., ПАНЧЕНКО Ю.В.

Національний університет „Львівська політехніка”, ІХХТ, кафедра органічної хімії,

79013, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4. e-mail: chobit@polynet.lviv.ua

Харчова промисловість України виробляє широкий асортимент харчових жирів та олій різного призначення. При цьому утворюється велика кількість жировмісних відходів, які не можуть бути використані у харчових цілях. Одночасно є вимога у нових полімерних композиційних матеріалів. Відомим підходом для створення нових матеріалів є використання модифікованих мінеральних наповнювачів. Відкривається перспективний шлях для вивчення можливості переробки відходів олієжирової промисловості для модифікації поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів, які можливо використовувати для подальшого використання для створення полімерних композиційних матеріалів.

Для модифікації використовувались відходи Нововолинського олійно-жирового комбінату. Для модифікації були застосовані такі дисперсні мінеральні наповнювачі: аеросил, діоксид титану, каолін, крейда, оксид алюмінію. Полімерною матрицею слугували полістирол та полівінілхлорид. Модифікацію наповнювачів проводили у водному середовищі, при температурі 50°C.

При дослідженні кінетики модифікації було встановлено, що кінетична крива має типову форму з виходом на плато протягом 2-3 год. Ступінь модифікації можна регулювати змінюючи співвідношення жир – наповнювач та тривалість процесу. Швидкість модифікації наповнювачів збільшується у представленому ряді: аеросил, каолін, діоксид титану, оксид алюмінію, крейда. Проведені дослідження міцності на розрив та відносне видовження полімерних композитів на основі ПВХ з модифікованими та не модифікованими наповнювачами. Виходячи з результатів аналізів, використання модифікованих наповнювачів призводить до значного покращення міцності композитів. Значення міцності на розрив при застосуванні різних наповнювачів зростає на 34 - 214 %. По результатах досліджень ударної в'язкості композитів на основі полістиролу, найбільші показники ударної в'язкості показали зразки композитів наповнених модифікованою крейдою та модифікованим оксидом алюмінію. Приріст ударної в'язкості найбільший у крейди (109%), а найменший – у аеросилу (6,2%).

В результаті проведених досліджень було вперше досліджено можливість модифікації мінеральних наповнювачів жировмісними відходами для одержання полімерних композитів. Для ряду полімерних композицій термомеханічні криві зсуваються в бік вищих температур, тобто вироби з таких матеріалів можна використовувати при більш високих температурах без втрати їх механічних властивостей. Підтверджено, що використання таких модифікованих наповнювачів покращує фізико-механічні властивості композитів, на їх основі збільшуючи їх ударну в'язкість, відносне видовження та міцність на розрив.

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ ПОХІДНИХ 2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТІАЗОЛ-5(6*H*)-ОНІВ

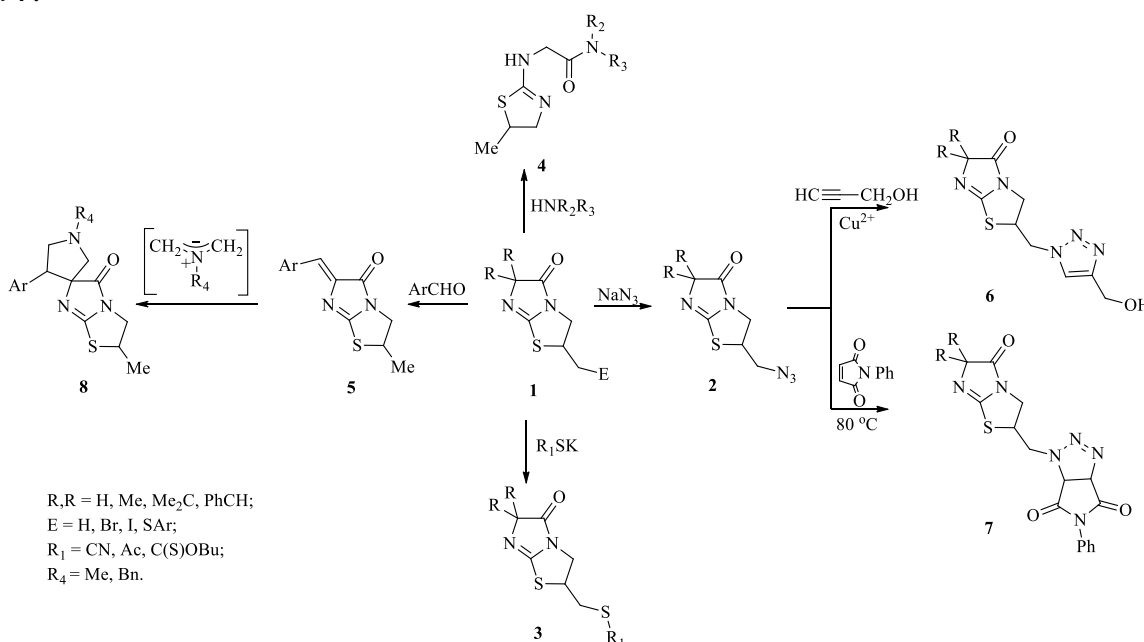
САЛІЄВА Л.¹, ВАСЬКЕВИЧ Р.², ВАСЬКЕВИЧ А.², СЛИВКА Н.¹, ВОВК М.²

1. Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі, 13, Луцьк, Україна

2. Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, Україна
lesya_nykytyuk@ukr.net

Низькомолекулярні імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолі видаються особливо цікавими системами для конструювання потенційно біоактивних сполук. Серед них знайдені речовини із протипухлинною та антимікробною активністю, а також позитивною інотропною дією. Нами запропонований новий підхід отримання похідних 2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолонів **1**, який базується на електрофільній внутрішньомолекулярній циклізації 3-аліл-5-*R,R*-2-тіоксоімідазолонів під дією поліфосфорної кислоти, галогенів та арилсульфенілхлоридів [1, 2].

Спрямованою структурною модифікацією 2-галогенометильних груп сполук **1** отримано серії азото- **2** та сірковмісних похідних **3**. При дії NH-нуклеofilів відбувається розкриття імідазольного циклу, яке приводить до заміщених тіазолідинів **4**. Конденсацією за Кневенагелем синтезовано низку 6-ариліденпохідних **5**, які легко вступають у реакції 1,3-диполярного циклоприєднання і дають спіропохідні **8**. Синтезовані азидопохідні **2** опробовані у реакції [3+2]-циклоприєднання з алкенами та алкінами, яка приводить до 1,2,3-триазолопохідних **6** та **7**.



[1] Л. М. Салієва, Н. Ю. Сливка, Р. І. Васькевич, М. В. Вовк, *Укр. хім. журн.* **82**, 64-70 (2016).

[2] Л. М. Салієва, Н. Ю. Сливка, А. І. Васькевич, М. В. Вовк, *ЖОФХ.* **14**, 58-62 (2016).

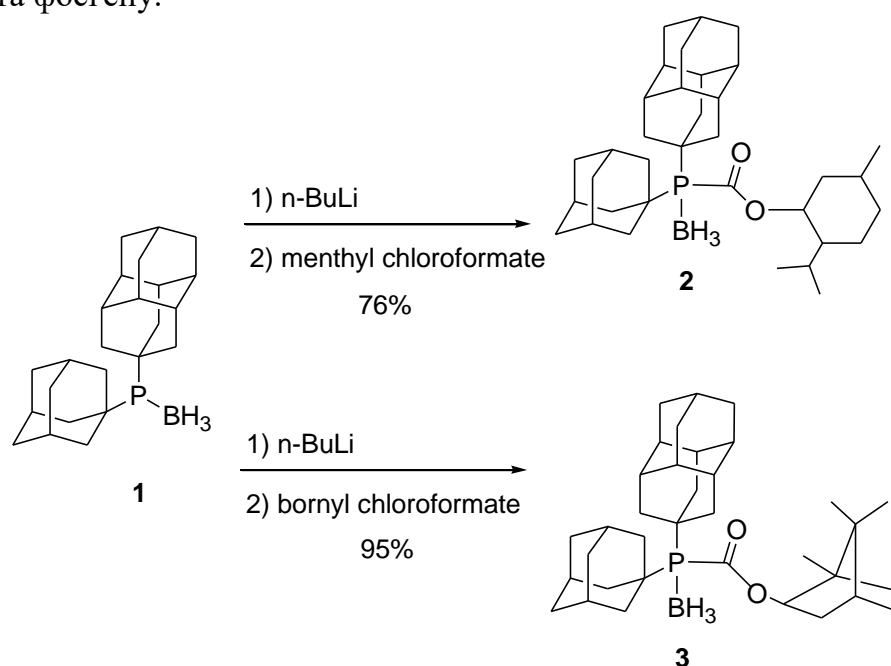
СИНТЕЗ НОВИХ СТЕРЕОУСКЛАДНЕНИХ ДІАСТЕРЕОМЕРНИХ (-)-МЕНТИЛ- ТА (-)-БОРНИЛ-ФОСФІНІВ

БУТОВА К.Д., СТРАЙГОРОДСЬКА Л.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна

ebutova@yahoo.com

Сучасні методи синтезу дуже часто використовують фосфіни як ліганди каталізаторів різного типу [1, 2]. Тому синтез нових діастереомерних фосфінів залишається актуальною проблемою. Рацемічний діамантиладамантилфосфін (**1**) був синтезований з діамантану по раніше розробленим нами методиках. Для отримання діастереомерних пар в якості електрофілів ми використали (1R)-(-)-ментилхлороформат та (1S)-ендо-2-борнілхлороформат. Останній був синтезований з (-)-борнеолу та фосгену.



Діастереомерні фосфіни (**2**) та (**3**) були виділені з високими препаративними виходами, їх будова доведена фізико-хімічними методами ЯМР.

Література:

- [1] Axel Köllhofer, Herbert Plenio, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 1295-1300.
- [2] Christoph A. Fleckenstein and Herbert Plenio, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 694-711.

ФІЗИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} З N-ДОНОРНИМ ЛІГАНДОМ ТА ДИЦІАНАМІДОМ

Букриньов О., Вітушкіна С.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4,
Харків, Україна

bukrinev@gmail.com

Бідентатні гетероциклічні азотовмісні ліганди такі як 1,10-фенантролін, дипіридин та їх похідні, є важливими хелатними агентами в координаційній хімії. Комплекси перехідних металів, що містять ці поліпіридилні ліганди мають важливі біологічні властивості, знаходять універсальне використання в синтезі металодендрімерів, в супрамолекулярних збірках та в електрохімії. Завдяки унікальним властивостям цих хелатних лігандів, ці комплекси також корисні для фотофізичних і хімічних зондів ДНК в різних біохімічних і біомедичних застосуваннях [1].

В свою чергу диціанамід-іон (dca , $\text{N}(\text{CN})_2^-$) цікавий як зі структурної точки зору самого аніона та його здатністю утворювати широкий спектр сполук перехідних металів різних архітектур і топологій, так і багатством магнітних властивостей його координаційної хімії. Однією з найцікавіших особливостей dca є його здатність утворювати широкий спектр координаційних сполук з різною кількістю центральних атомів, починаючи від простих одноядерних до поліядерних видів зі складними структурами [2].

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню особливостей будови нових комплексів Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} на основі диціанаміду (dca) з N-донорним пласким лігандом 2,9-диметил-4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (bcp). В ході досліджень з системи $\text{M}^{\text{II}}\text{-dca-bcp}$ було одержано координаційні сполуки $[\text{Cu}(\text{bcp})_2\text{Cl}]\text{dca}\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ni}_2(\text{dca})_2(\mu\text{-dca})(\text{bcp})_4]\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Co}(\mu\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{bcp})]$ (**3**). Сполуки досліджували за допомогою елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та РСА.

Вивчення кристалічної структури комплексів показало що, dca проявляє основні способи координації, виступаючи як кінцевий (комплекс **2**) або містковий (комплекси **2**, **3**) ліганд. Зокрема в комплексі **1** dca знаходиться в якості противойону в зовнішній сфері. Центральні атоми реалізують характерні координаційні числа 5 (комплекс **1**) та 6 (комплекси **2**, **3**). Структури комплексів стабілізуються системою водневих зв'язків та π - π взаємодією.

Література:

- [1] N. Akbarzadeh-T, A. Rezvani, H. Saravani, T. Kondori, V. Amani, H.R. Khavasi, *Research on Chemical Intermediates* **41**, 1247-1256 (2015).
[2] F.A. Mautner, J.H. Albering, M. Mikuriya, S.S. Massoud, *Inorg. Chem. Comm.* **13**, 796-799 (2010).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК ДЛЯ МУЛЬТИПЛЕКСНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНИМ ЛАЗЕРОМ

КОБЗЕВ Д.

ГНУ "НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины", г. Харьков

kobzevua@yahoo.com

Для современных диагностических методов анализа – флуоресцентной микроскопии и проточной цитофлуориметрии - используются иммунологические методы. Они представляют собой наборы конъюгатов антител с различными флуоресцентными метками, которые способны адресно распознавать отдельные молекулы в крови человека.

Наиболее распространенным источником возбуждения флуоресцентных меток в проточной цитофлуориметрии является синий лазер с длиной волны 488 нм. Для синего лазера разработана соответствующая панель флуоресцентных меток, которые имеют различный Стоксов сдвиг и флуоресценция которых покрывает большую часть спектрального диапазона видимой и ближней ИК области. Такими флуоресцентными метками являются: FITC, флуоресцентные белки R-фикоэритрин (PE) и перидинин-хлорофилл-протеин (PerCP), и их FRET пары в виде тандемных красителей, связанных ковалентно с органическими цианиновыми красителями (R-PE-Cy5, R-PE-Cy7, PerCP-Cy5.5).

Мы разработали тандемные красители флуоресцентных белков с собственными флуоресцентными метками для возбуждения синим лазером. Тандемы PE-670, PerCP-700 и PE-775 возбуждаются на 488 нм и имеют максимумы флуоресценции соответственно на 670 нм, 702 нм и 774 нм.

Продемонстрировано, что разработанные нами тандемные красители имеют более высокую яркость и вносят меньший вклад в компенсационные матрицы проточных цитофлуориметров по сравнению с коммерческими образцами. Исследование фотостабильности полученных тандемных красителей показало, что образцы PE-670 и PerCP-700 значительно превосходят по фотостабильности коммерческие образцы.

Таким образом, разработанные флуоресцентные метки можно использовать в анализе биообъектов, а дальнейшая разработка методов конъюгации флуоресцентных меток с антителами позволит создавать собственные диагностические наборы.

Синтез микро-мезопористых алюмосиликатов на основе цеолита β с использованием высококонцентрированных сред

БАРАКОВ Р.Ю.¹, ЩЕРБАНЬ Н.Д.¹, ЯРЕМОВ П.С.¹, АНДРЕЕВ А.В.²

1. *Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, пр. Науки, 31, Киев*

2. *УНИ «Институт геологии» КНУ им. Т. Шевченко, ул. Васильковская, 90, Киев barakov.r.yu@gmail.com*

В последние годы внимание исследователей в области химии цеолитоподобных катализаторов в значительной степени привлекают вопросы и задачи, связанные с созданием микро-мезопористых алюмосиликатов (ММАС), в которых в той или иной степени сочетаются свойства цеолитов и мезопористых молекулярных сит. Благодаря наличию в ММАС развитой мезопористости, сильных кислотных центров на внешней поверхности (поверхности мезопор) они проявляют высокую каталитическую активность в реакциях, которые в традиционных цеолитах проходят со значительными стерическими или диффузионными ограничениями. Одним из наиболее перспективных подходов для получения этих материалов является термо- или термopаровая обработка высококонцентрированных гелей-прекурсоров цеолита. В этих условиях синтеза происходит быстрое образование большого количества зародышей цеолита с последующим их ростом, кристаллизацией и формированием ММАС, состоящего из агломератов наночастиц цеолита, и характеризующегося наличием межчастичных мезопор.

Термообработка геля-прекурсора цеолита β (H_2O/Si в геле – 2,5) при 140 °С в течение 7 сут приводит к формированию агломерированных наночастиц β размером 20 – 40 нм. Полученный образец содержит микропоры ($V_{\text{микро}} = 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{микро}} = 6,5 \text{ нм}$), характерные для цеолита β , межчастичные мезопоры ($V_{\text{мезо}} = 0,69 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{мезо}} = 29 \text{ и } 43 \text{ нм}$, $S_{\text{мезо}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$), сильные кислотные центры Бренстеда (концентрация 124 мкмоль/г, пиридин полностью десорбируется при 400 °С, Si/Al в образце – 29). Увеличение отношения H_2O/Si в геле до 5,5 приводит к повышению степени однородности размеров мезопор в ММАС ($D_{\text{мезо}} = 15,4 \text{ нм}$, $V_{\text{мезо}} = 0,81 \text{ см}^3/\text{г}$, рис. 1, а, б), увеличению удельной поверхности мезопор (230 $\text{м}^2/\text{г}$, рис. 1, в). Предполагается, что при этом отношении H_2O/Si и соответствующей щелочности достигается оптимальное соотношение между скоростями растворения и кристаллизации геля, что способствует образованию однородных по размеру наночастиц (15 нм, расчет по Шерреру), образующих структуру с развитой поверхностью мезопор.

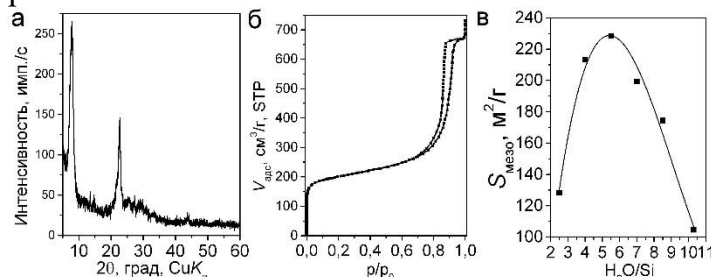


Рис. 1 – Дифрактограмма образца ММАС на основе цеолита β (а), изотерма ад(де)сорбции N_2 этим образцом (б), зависимость $S_{\text{мезо}}$ образца от H_2O/Si в геле.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ Ni/Ce, ОДЕРЖАНИХ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ З ВОДОРОЗЧИННОЮ СІЛЮ Ce(III)

БЕЗИК А.О., САВЧУК О.О., СКНАР Ю.Є., СКНАР І.В.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, Україна, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ДВНЗ “УДХТУ”
bezikanastasia95@gmail.com*

Композити Ni/Ce розглядаються як каталізатори по відношенню до реакції виділення водню. В даній роботі описано електроосадження композитів Ni/Ce із електроліту, що містив водорозчинну сіль Ce(III). Складність осадження композитів даного типу пов'язана з досить низькими значеннями розчинності солей церію(III). Тому процес проводили із метилсульфонатного електроліту, який характеризується гарною розчинністю солей металів.

Джерелом церію(III) слугував розчин церій метилсульфонату, який синтезували використовуючи метансульфонову кислоту та церій карбонат. Для отримання покриттів перемінного складу використовували електроліт, що містив, моль/л: Ni(CH₃SO₃)₂ – 1; NaCl – 0,3; H₃BO₃ – 0,7; Ce(CH₃SO₃)₃ – 0,01; 0,02; 0,05. Осадження композитів Ni/Ce проводили при температурі 333 К, густинах струму 2–7 А/дм², рН 1 та 2. Електрокаталітичні властивості досліджуваних композитів оцінювали за допомогою поляризаційних кривих, які отримували в розчині 1 моль/л NaOH.

Було осаджено композити, в яких вміст церію досягав 0,7 % (мас.). Встановлено, що виділення водню на поверхні композиту Ni/Ce відбувається з меншим перенапруженням порівняно з нікелем з такою ж габаритною площею. При збільшенні вмісту дисперсної фази в композиті це перенапруження зменшується. Найбільший ефект проявляють каталізатори, що були отримані при рН 2 та густині струму 2 А/дм². Це пов'язано із більшим вмістом оксидних сполук церію.

Підвищення каталітичної активності в реакції виділення водню на поверхні композиту може бути пов'язано зі зміною структури покриттів на більш дрібнокристалічну шляхом інкорпорації оксидних сполук церію в нікелеву матрицю. Крім того, це пов'язано з легшою адсорбцією атомарного водню на поверхні церію внаслідок наявності незаповнених d-орбіталей.

ВИБІР КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ ДОБАВКИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА РТ/РТО ТА РВО₂ АНОДАХ

БІЛОУС Т., ТУЛЬСЬКИЙ Г., ДУБРОВ О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, Харків, Україна
beloustany@ukr.net

Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання [1 – 3]. Основною проблемою електролізу водних розчинів оцтової кислоти є значний питомий опір електроліту та відповідно, високі питомі витрати електроенергії при синтезі ПООК. Мета досліджень: дослідити вплив концентрації електропровідної добавки на кінетику анодних процесів в водних розчинах оцтової кислоти на Pt/PtO та PbO₂ анодах.

Дослідження впливу концентрації оцтової кислоти на електропровідність показали, що найбільшу питому електропровідність мають розчини в діапазоні концентрацій 2...5 моль/дм³ ($\kappa = 1,4...1,6 \cdot 10^{-3}$ См/см) [2, 3]. Для зниження питомого опору електроліту необхідно введення до його складу електропровідної добавки. В якості електропровідної добавки обрано H₂SO₄, так як при потенціалах електрохімічного синтезу ПООК вона не буде приймати участь в анодному процесі на відміну від HCl. Вибір концентрації сульфатної кислоти базувався на наступному: падіння напруги в аноліті не повинно перевищувати 50 мВ.

На основі отриманих результатів встановлено: введення до складу електроліту сульфатної кислоти призводить до збільшення електропровідності електроліту та зменшенню перенапруги утворення ПООК; збільшення концентрації сульфатної кислоти в електроліті при використанні PbO₂ анода несуттєво впливає на швидкість росту густини струму, хоча при використанні Pt/PtO аноду збільшення концентрації сульфатної кислоти призводить до збільшення значень густин струму, при одному й тому ж потенціалі; електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні густин струму 500...1500 А/м², при ньому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту; склад електроліту для подальших досліджень, моль/дм³: CH₃COOH – 3, H₂SO₄ – 0,5; використання PbO₂ аноду ($BC_{\text{ПООК}} = 0,36\%$) показало більшу ефективність в порівнянні з Pt/PtO ($BC_{\text{ПООК}} = 0,12\%$).

Література:

- [1] Т. А. Bilous, G. G. Tulskey, *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*, Kyiv: KNUTD, 244 – 248 (2016).
- [2] Т. А. Bilous, A. G. Tulskaaya, O. L. Matrunchyk, *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*, Kyiv: KNUTD, 230 – 234 (2017).
- [3] Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов, *Вісник НТУ «ХПІ»* **48**, 24 – 28 (2017).

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБОЇВ ПАСИВНОЇ ПЛІВКИ ТИТАНУ

ЧЕРНИШ Д., БУКЕТ О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, Київ, Україна
trionden@ukr.net

Дослідження пасивних плівок має у т.ч. викликати їх пробої, місця яких у випадку титану практично миттєво затягуються продуктами корозії. На фоні старої пасивної плівки такі продукти є абсолютно неконтрастними на СЕМ, оскільки з точки зору потоку електронів є практично ідентичними за складом.

Відомо, що іони важких металів є контрастними на СЕМ-знімках, порівняно з киснем і титаном, а метатитанова кислота схильна утворювати з ними малорозчинні солі. Тому спробували маркувати свіжі пробої пасивної плівки титану продуктами такої взаємодії. Для цього після такого режиму обробки титанової фольги, який міг викликати пробої, титанові електроди промивали водними розчинами солей важких металів (концентрація на рівні не вище $1 \cdot 10^{-5}$ М), потім дистильованою водою протягом двох діб і сушили на повітрі.

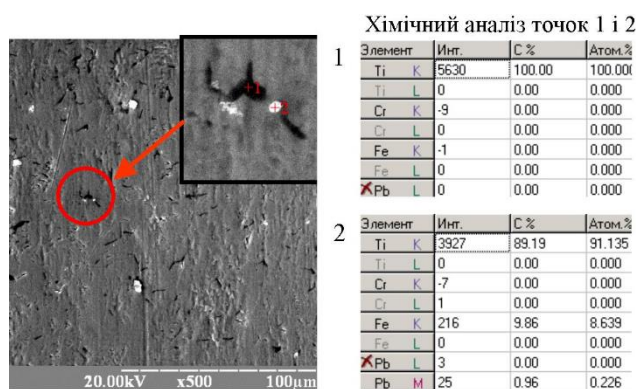


Рис. 1 – СЕМ-знімок маркування метатитанової кислоти у свіжих пробоях пасивної плівки титану іонами заліза(III) та іонами свинцю(II) з відповідних водорозчинних солей.

Як видно з рис.1, свіжі пробої, які утворилися при імпульсній анодній поляризації титанової фольги, вдалося контрастно маркувати саме іонами заліза(II), які утворилися внаслідок відновлення заліза(III) титаном. Після їх реакції з метатитановою кислотою малорозчинний метатитанат заліза виглядає як контрастна біла пляма на сірому тлі TiO_2 (точка 2) і вже практично не взаємодіє з іонами свинцю(II). Таким чином, можна досліджувати кількість, розміри та форму корозійних ушкоджень поверхні титану у залежності від режиму електрохімічної обробки поверхні при корозійних дослідженнях, а також маркувати час появи пробоя відповідно до часу взаємодії з певними введеними у розчин іонами важких металів.

НАНОПОРИСТА СРІБНА ПІНА ЯК ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОР ВІДНОВЛЮВАЛЬНОГО ДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОГЕНОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

ЛІТВИНЕНКО А.¹, МІШУРА А.¹

1. Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
anton.s.lytvynenko@gmail.com

Реакції електрохімічного відновлення органічних сполук є зручним способом детектування та знешкодження галогенвмісних стійких органічних забрудників у навколишньому середовищі [1]. Ці процеси перебігають з істотними перенапругами, які можуть бути знижені за допомогою електрокаталізаторів, що дозволяє знизити кількість побічних продуктів, підвищити енергоефективність процесу, а, в окремих випадках, взагалі уможливити його перебіг. Срібло є відомим електрокаталізатором відновлення реакцій відновлювального дегалогенування, його наноструктурування може розглядатися як перспективний підхід для підвищення електрокаталітичної активності. Метою цієї роботи було порівняння активності нанопористої піни срібла [2] з активністю гладкого срібла у реакціях відновлення галогенорганічних сполук.

Нанопориста піна срібла (AgNF) була одержана у вигляді покриття на скловуглецевому електроді шляхом катодного осадження з водного розчину $\text{AgBF}_4 + \text{HBF}_4$ при високій густині струму. AgNF має пористу структуру з двома рівнями ієрархії (рис. 1) – мікророзмірним та нанорозмірним. AgNF проявляє електрокаталітичну активність, вищу за активність гладкого срібла, в реакціях відновлення широкого ряду арил- та алкілбромідів, що проявляється як анодний зсув потенціалу піка процесу на циклічній вольтамперограмі (максимальний зсув спостерігався для бромбензолу та становив +345 мВ). Показано утворення фторбензолу при електролізі 1-бromo-4-фторобензолу з використанням AgNF як катодного матеріалу.

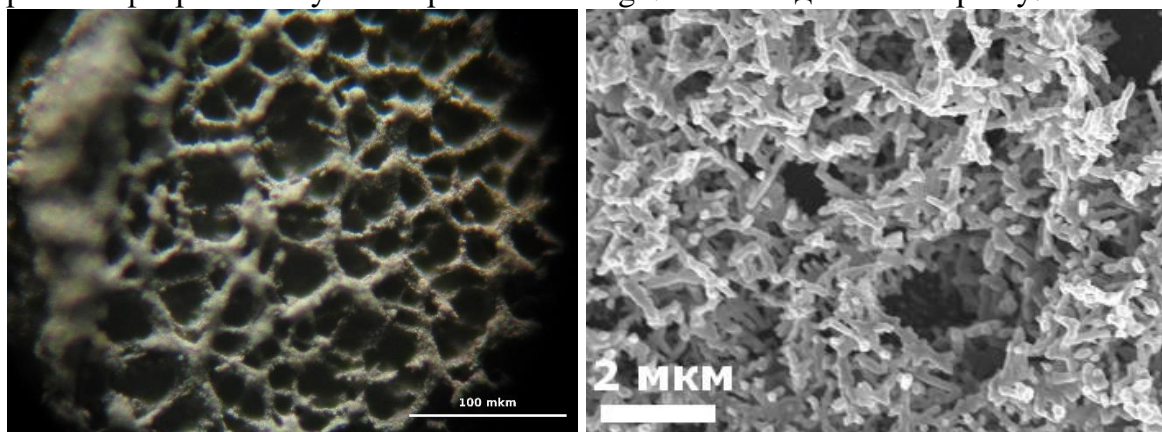


Рис. 1 – Оптична та СЕМ-мікрофотографії AgNF.

Література:

- [1] В. С. Таппан, S. A. Steiner, E. P. Luther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4544–4565 (2010).
[2] Е. Т. Мартин, С. М. МакГуір, М. С. Мубарак, D. G. Peters, *Chem. Rev.* **116**, 15198–15234 (2016).

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ S485, SQ634 И SQ685 И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОНИТОРИНГА КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПРОТЕИНАХ

ГОВОР И.

ГНУ "ИТК "Институт монокристаллов" НАН Украины", пр. Науки, 60,
Харьков, Украина
govor@isc.kharkov.com

В работе исследовали влияние мочевины (до 7 М), протеинов и конформационных изменений в протеинах, вызванных мочевиной, на фотофизические свойства разработанных нами красителей **S485**, **Sq634** и **Sq685**, а также на Фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в донорно-акцепторных (D–A) парах этих красителей **S485(D)–Sq634(A)** и **Sq634(D)–Sq685(A)**.

Было показано, что красители **S485**, **Sq634** и **Sq685** чувствительны к полярности растворителя и присутствию мочевины в растворе. При переходе от водного раствора буфера к хлороформу квантовые выходы и молярные коэффициенты экстинкции красителей увеличиваются. В хлороформе максимумы поглощения и флуоресценции красителей **Sq634** и **Sq685** смещаются в длинноволновую область, а для **S485** происходит bathochromный сдвиг спектра поглощения и коротковолновый сдвиг спектра флуоресценции. В растворе 7М мочевины также происходит длинноволновое смещение спектров поглощения и флуоресценции **Sq685** и **Sq634** по сравнению с водным буферным раствором. Для соединения **S485** происходит только bathochromный сдвиг максимума поглощения, а положение максимума флуоресценции не изменяется. Влияние протеинов на фотофизические свойства красителей исследовали с альбуминами человека и быка, а также пероксидазой хрена. Образование комплексов с протеинами вызывает длинноволновые сдвиги максимумов поглощения и флуоресценции, а также приводит к значительному увеличению квантовых выходов. Конформацию протеинов изменяли добавлением мочевины в концентрации до 7М, что приводило к разворачиванию молекулы протеина. С увеличением концентрации мочевины интенсивность флуоресценции красителей в комплексах с протеинами уменьшается. Для пар красителей **S485(D)–Sq634(A)** и **Sq634(D)–Sq685(A)** в двойных комплексах с протеинами FRET оценивали двумя методами. В одном из методов оценивали эффективность переноса энергии (E_{FRET}) по изменению интенсивности флуоресценции донора без акцептора и в присутствии акцептора, т.е. без учета спектральных изменений акцептора. Во втором методе учитывали изменения акцептора и считали FRET ratio по соотношению интенсивностей пиков флуоресценции донора и акцептора в двойном комплексе с протеином. Оказалось, что эффективность каждого метода зависит от пары красителей. Так для пары **S485(D)–Sq634(A)** более эффективен метод E_{FRET} , а для пары **S485(D)–Sq634(A)** эффективнее метод FRET ratio. Таким образом, мы показали, что все три исследованных параметра флуоресценции — интенсивность флуоресценции индивидуальных красителей, E_{FRET} и FRET ratio чувствительны к конформационным изменениям в протеинах и могут применяться для их мониторинга. Однако чувствительность каждого из этих параметров зависит от конкретного протеина и использованного красителя, что необходимо учитывать при разработке практических методов анализа.

СИНТЕЗ ПОДВІЙНИХ СОЛЕЙ КОБАЛЬТУ З ПАРАВОЛЬФРАМАТ Б – АНІОНОМ

ІВАНЦОВА Е.С.¹, КРАВЧУК Ю.В.¹, РОЗАНЦЕВ Г.М.¹, РАДІО С.В.¹

1. Навчально-науковий інститут хімії ДонНУ імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, Вінниця, Україна

ella.ivantsova@gmail.com

Останнім часом актуальною темою є дослідження умов утворення різноманітних ізополі- та гетерополіаніонів та синтез ізополі- та гетерополі солей на їх основі у розчинах. Такі сполуки, в першу чергу, синтезують з поліаніонів, які утворюються в результаті самозборки у водних розчинах при додаванні до розчину ортовольфрамату відповідної кількості кислоти. Остання задає кислотність $Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$, яка відповідає домінуванню потрібної форми ізополіаніону. Даний спосіб добування є простим і недовготривалим, продукти відрізняються чистотою та однорідністю.

Для дослідження невивченої зони кислотності $Z = 0,80 - 1,10$ за кімнатної температури водний розчин натрію вольфрамату підкисляли азотною кислотою до кислотності $Z = 1,00$ та додавали розчин кобальту (II) нітрату при інтенсивному перемішуванні: $C(Na_2WO_4) = C(HNO_3) = 0,1$ М; $C(Co(NO_3)_2) = 1,6667 \cdot 10^{-2}$ М. В результаті через тиждень із синього розчину було отримано рожеву сіль, пластинчастого габітусу. Хімічним аналізом було показано, що їй може відповідати молекулярна формула $Na_4Co_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 31H_2O$.

Якщо в тих же умовах ($Z = 1,00$; $T = 25^\circ C$), для синтезу використовувати суміш кобальту нітрату та концентрованого (35%) пероксиду водню: $C(Co(NO_3)_2) = C(H_2O_2)$, в якій не відбувалося окислення кобальту, через місяць виділяються коричневі кристали, яким за даними хімічного аналізу може відповідати паравольфрамат $NaCo_3[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 29H_2O$. Слід зазначити, що додавання пероксиду водню до розчину нітрату кобальту при вказаних умовах не призводить до окислення останнього до ступеню окислення +3 і розчин залишається рожевим. В той же час в присутності паравольфрамат аніонів окислення кобальту +2 в кобальт +3 відбувається, про що свідчать зміна кольору розчину до коричневого. Для прискорення процесу окислення розчин нагрівали за $t = 60^\circ C$ протягом 20 хвилин.

Для підтвердження даних елементного аналізу, який показав, що ці солі можна віднести до подвійних паравольфраматів Б натрію кобальту (II) і (III), проводили ІЧ-спектроскопічні дослідження. Було з'ясовано, що аніони в складі цих солей згідно набору характеристичних за частотою та інтенсивністю коливань відносяться до паравольфраматів Б.

ПІДВИЩЕННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ТИТАНУ КОЛИВАЛЬНОЮ ПОЛЯРИЗАЦІЄЮ

ЛЕОНОВА О., БУКЕТ О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, Київ, Україна
olleonova28@gmail.com

Корозійна стійкість титану на сьогодні не є достатньою для всіх галузей промисловості. Іноді її необхідно підвищувати у вимірювальній апаратурі, для збереження оптичних властивостей полірованої поверхні та в інших випадках. Тому актуальною лишається задача підвищення корозійної стійкості пасивних плівок титану. Зміну корозійної стійкості електродів з титанової (BT1-00) полірованої фольги $50 \times 5 \times 0.1$ мм оцінювали за поляризаційним опором приладом P5126 [1]. Початковий поляризаційний опір електродів становив 149 кОм, а після електрохімічної обробки поверхні з допомогою потенціостатату ПИ-50-1.1 наведений на рис.1.

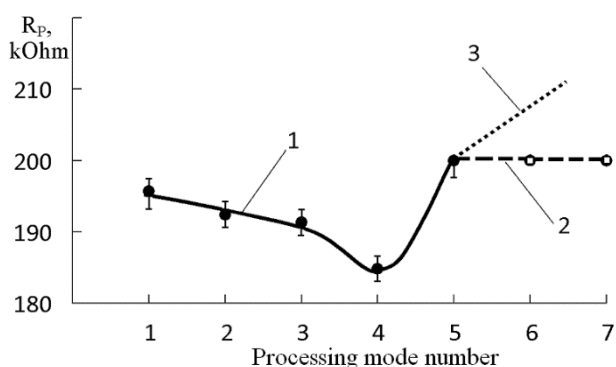


Рис. 1 – Залежність поляризаційного опору електродів з полірованої титанової фольги у 6 м LiCl від режиму електрохімічної обробки: 1 – дійсна крива; 2 – верхня межа вимірювання застосованого приладу; 3 – очікуване зростання поляризаційного опору.

Поляризаційний опір різко збільшує навіть 60 с катодної поляризації при -2 В і -1.4 В (режими № 1 і № 2, рис.1). Імпульсні коливання з катодної до анодної поляризації (№ 3 – № 6) дають спочатку падіння, а далі зростання поляризаційного опору з мінімумом при імпульсах -0.05 В і $+0.1$ В тривалістю $1 \cdot 10^{-5}$ с протягом 20 с. Збільшення амплітуди анодних імпульсів до $+0.6$ В (№ 5) викликає ріст поляризаційного опору без змін оптичних властивостей поверхні. Постійна анодна поляризація $+4$ В за 60 с дає інтерференційне пожовтіння поверхні (№ 7). Після режиму № 5 електроди витримують анодну поляризацію № 7 без пожовтіння, що вказує на підвищену корозійну стійкість внаслідок коливальної поляризації.

Література:

[1] G. Vasyliiev, A. Brovchenko, Y. Herasymenko, *Chem. Chem. Technol* 7, 477-482 (2013).

АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ

МАТРУНЧИК О., Тульський Г., Подушка Т.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Курникова 2, Харків, Україна
olenka12578@gmail.com

Метансульфонова кислота (МСК) – сильна органічна кислота яка застосовується в якості каталізатора реакцій нітрування, етерифікації, алкілування, полімеризації олефінів, а також використовується для приготування електролітів, в хімічній, електронній та радіотехнічній галузях промисловості і при отриманні фармацевтичних препаратів.

МСК одержують хімічним і електрохімічним методами. МСК традиційно отримують хімічним способом – шляхом окислення диметилдисульфиду сульфатною кислотою. Оскільки цей метод потребує додаткових вихідних речовин кінцевий продукт забруднюється ними. Альтернативною є електрохімічна технологія. Синтез метансульфонової кислоти відбувається під час перебігу анодної реакції – окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО). Застосування електрохімічного методу окислення ДМСО дозволяє керувати процесом. Електродні процеси, при електрохімічному синтезі МСК досліджувалися методом вольтамперометрії.

Досліджувалась [1] кінетика електродних процесів на платиновому аноді в водних розчинах ДМСО в діапазоні концентрацій 0,5...4,0 моль/дм³ із додаванням 0,2 моль/дм³ сульфатної кислоти. Сульфатна кислота додавалась для підвищення електропровідності електроліту, та як каталізатор утворення кисневовмісних груп радикального характеру. На вольтамперних залежностях відбувався підйом струму при потенціалах, що є більш позитивними за потенціал кисневої реакції. На залежностях спостерігалася напівхвиля при потенціалах, що відповідає потенціалам утворення диметилсульфону (ДМС), з подальшим підйомом струму в область потенціалів електрохімічного синтезу пероксидів. Окислення ДМСО в ДМС відбувається на поверхні платинового анода, в умовах, коли суміщеним процесом є виділення кисню, а потенціал утворення перекисних сполук ще не досягнуто. Анодне утворення кисню відбувається через проміжну стадію утворення кисень-радикальної частки. Ця кисень-радикальна частка і приймає участь в окисненні ДМСО в ДМС. На поверхні платинового аноду в області потенціалів вище 1,8 В утворюються перекисні сполуки. Ці перекисні сполуки і сприяють утворенню МСК. Таким чином процес окислення ДМСО проходить поступово: на першій ступені (CH₃)₂SO окислюється до (CH₃)₂SO₂, а на другій (CH₃)₂SO₂ окислюється до CH₃SO₃H.

Література:

[1] О. Л. Матрунчик, Г. Г. Тульський, С. А. Лещенко, А. Г. Тульская, Е. С. Рутковская, *Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 321-325 (2017).*

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА CeO_2 - MoO_3 СИСТЕМЫ, КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

ЗАЖИГАЛОВ В.¹, САЧУК Е.¹, ДИЮК Е.¹, КУЗНЕЦОВА Л.¹, КУРМАЧ М.² и
ЩЕРБАНЬ Н.²

1. Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала
Наумова, 13, Киев, Украина

2. Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского, пр. Науки, 31, Киев,
Украина
Slena951@ukr.net

Общеизвестно, что оксиды церия и молибдена и композиты на их основе широко используются в качестве катализаторов, сорбентов, газовых сенсоров, термических стабилизаторов, фотохимических элементов. При синтезе CeO_2 - MoO_3 традиционными методами часто прибегают к использованию растворов солей этих металлов, сурфактантов, хелатирующих агентов и высоких температур при последующей термообработке. Более эффективным и простым может быть метод механохимической обработки (МХО).

Механохимическую активацию композиций $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 15:85, 25:75, 50:50$ и $75:25$ проводили на воздухе в течении 2, 4 и 8 часов. Свойства полученных материалов исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ДТА, БЭТ, СЭМ, ТЭМ.

Данные РФА показывают, что МХО (независимо от времени обработки и состава композиции) ведет к уменьшению интенсивности рефлексов исходных оксидов. При этом максимальным становится рефлекс фазы CeO_2 от плоскости (111). Увеличение времени обработки (4 и 8 часов) характеризуется полной аморфизацией оксида молибдена.

Согласно с результатами пористой структуры, МХО ведет к увеличению удельной площади поверхности от 1,6 до 13 м²/г и образованию макро- мезопористой структуры.

В соответствии с данными ТЭМ установлено, что в процессе механохимической активации происходит не только уменьшение размеров кристаллитов, что согласуется с данными РФА, но и образование нанодисперсной структуры «ядро-оболочка» с последующим формированием агломератов, вследствие увеличения времени обработки.

Установлено, что МХО композиции $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 50:50$ ведет к увеличению активности данных катализаторов и селективности по ацетальдегиду (Таблица 1).

Таблица 1

Каталитические свойства CeO_2 - MoO_3 системы

Время МХО Ce/Mo смеси	$T_{X100\%}, ^\circ\text{C}$	Селективность, %			
		CH_3CHO	C_2H_4	CO	CO_2
исходный	300	90	6	3	1
2 ч.	230	95	5	-	-
4 ч.	215	97	3	-	-
8 ч.	190	98	2	-	-

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ Ni-TiO₂, ОДЕРЖАНИХ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ З ВОДОРОЗЧИННОЮ СІЛЛЮ Ti(IV)

САВЧУК О.О., СКНАР І.В., СКНАР Ю.Є., БЕЗИК А.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

49005, Україна, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ДВНЗ «УДХТУ»

savchuk120816@gmail.com

Досить поширеним методом при очистці стічних вод, які містять синтетичні та органічні барвники текстильної, косметичної, харчової та інших виробництв є обробка ультрафіолетовим випромінюванням, яка потребує присутності каталізатора. Завдяки винятковим каталітичним властивостям титан діоксиду в якості каталізатора можуть використовуватися композиційні покриття Ni-TiO₂. Зазвичай для осадження покриттів Ni-TiO₂ використовують суспензійні електроліти. Проте, нанопорошок титан діоксиду є доволі коштовним. Крім того, дисперсні частинки TiO₂ мають низьку агрегативну стійкість в об'ємі електроліту. Саме тому, перспективним є використання електролітів з розчинними солями титану(IV). В результаті перебігу реакції виділення водню під час електролізу відбувається підвищення рН приелектродного шару. Внаслідок цього утворюється дисперсна фаза гідратованого TiO₂. Складність формування композиту Ni-TiO₂ із істинного розчину полягає у надто низьких значеннях рН гідратоутворення титану(IV). Вирішенням цієї проблеми може стати використання метилсульфонатного електроліту, так як для даного типу електроліту характерна нижча буферна ємність, ніж для традиційних електролітів.

Електроосадження композиційних покриттів Ni-TiO₂ проводили із метилсульфонатного електроліту, що містив у якості прекурсору титан(IV) хлорид. Значення рН підтримували таким, що не переважає -0,5.

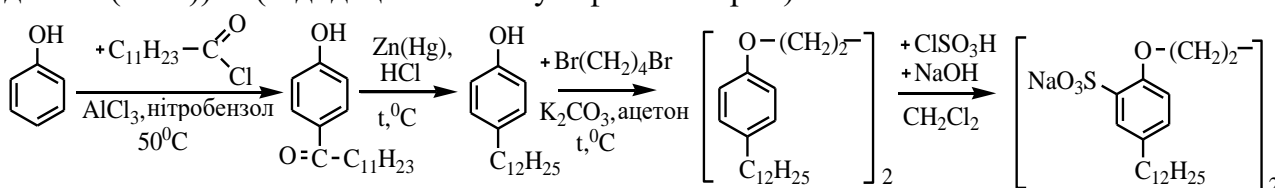
Встановлено, що вміст титан діоксиду в композиційному покритті зростає при зменшенні концентрації іонів нікелю та при збільшенні концентрації іонів титану(IV) в електроліті. Дослідження фотокаталітичної активності одержаних покриттів проводили в модельному розчині метилового оранжевого. Кінетичні данні розкладання барвника на поверхні композиту Ni-TiO₂ під дією ультрафіолетового опромінення розчину метилового оранжевого показали, що фотокаталітична активність композитів зростає при збільшенні в них дисперсної фази.

ДИМЕРНА АНІОННА ПАР: СИНТЕЗ, МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ, ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ І КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ

ШОПІНСЬКИЙ В., ШЕХОВЦОВ С., ВОДОЛАЗЬКА Н.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, Україна
vodolazkaya@karazin.ua

Димерні ПАР (Gemini surfactants) – це новий клас ПАР, які мають два вуглеводневих ланцюжка та дві полярні головні групи, які зв'язані між собою спейсерною групою. У порівнянні зі звичайними ПАР димерні аналоги мають низку специфічних властивостей, зокрема, низькі значення ККМ і температури Крафта, високу поверхневу активність і соліобілізуючу здатність і т.п. [1].

Нами синтезовано та досліджено нову димерну аніонну ПАР, 6,6'-(бутан-1,4-діілбіс(окси))біс(3-додецилбензолсульфонат натрію):



Хімічну будову ПАР було встановлено методом ^1H ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400 (400 МГц)).

Кондуктометричним методом визначено значення ККМ_1 і ККМ_2 димерної аніонної ПАР, які склали 2.5×10^{-5} та 1×10^{-4} М відповідно при температурі 25°C .

Методом динамічного розсіювання світла (Zetasizer Nano ZS, Malvern, ZEN 3600) визначено розміри агрегатів димерної аніонної ПАР у водних розчинах при різних концентраціях (біля ККМ_1 , $50 \times \text{ККМ}_1$, $100 \times \text{ККМ}_1$). Діаметр частинок на всьому діапазоні концентрацій в середньому дорівнює 8 нм.

Досліджено кислотно-основні та спектральні характеристики індикатора нейтрального червоного (тип заряду $+/0$) у міцелярних розчинах димерної аніонної ПАР у діапазоні концентрацій $5 \times 10^{-5} \div 1.5 \times 10^{-4}$ М, $I = 0.03$ М (NaCl). Спостерігається повне зв'язування спряжених форм індикатора міцелями ПАР: зсув спектрів поглинання відносно розчинів у воді складає 10 та 5 нм для форм HR^+ і R^0 відповідно і залишається постійним, починаючи з концентрації ПАР 1×10^{-4} М. Значення ефекту середовища ($\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$) в умовах повного зв'язування нейтрального червоного міцелями димерної аніонної ПАР складає 2.4 проти значення 2.7 у міцелях мономерної аніонної ПАР *n*-додецилсульфату натрію (ДСН) (0.02 М, $I = 0.05$ М (NaCl)).

Досліджено кінетику знебарвлення метилового фіолетового при взаємодії з гідроксид-іоном у водних розчинах з концентрацією димерної аніонної ПАР до та після ККМ. Константи швидкості другого порядку в доміцелярному розчині і міцелярному розчині складають 7.0×10^{-2} та 1.2×10^{-3} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ відповідно проти значень 8.7×10^{-3} та 5.4×10^{-4} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ у розчинах мономерної аніонної ПАР (ДСН) і 2.1×10^{-1} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ у воді.

Література:

[1] Z. Hordyjewicz-Baran, J. Woch, E. Kuliszewska, et al. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **484**, 336-344 (2015).

Сорбція UO_2^{2+} на поверхні моно- та біфункціональних мезопористих кремнеземів, що містять фосфорнокислі групи

СЛЕСАРЕНКО В., ДУДАРКО О., ЗУБ Ю.

Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка НАН України,

вул. Ген. Наумова, 17, Київ, Україна

v.v.sliesarenko@gmail.com

Забруднення води іонами урану(IV) відбувається в місцях видобутку та переробки уранвмісних руд. Для попередження екологічної загрози застосовують ряд заходів, один з яких – твердофазна екстракція. Ефективність сорбентів визначається в залежності від умов застосування. Наприклад, адсорбція уранілу з розчинів при рН вище 6 може відбуватись навіть на силанольних групах кремнезему. Однак, технологія переробки руд вимагає вилучення урану(IV) із кислих розчинів. Відомо, що високу селективність по відношенню до іонів урану(IV) при різних рН проявляє фосфонова група $[-P(O)(OH)_2]$, утворюючи стійкі комплекси. Застосування функціоналізованих мезопористих кремнеземів для сорбції актиноїдів, вже показало позитивні результати [1]. Мета цієї роботи полягала у визначенні чинників, що впливають на сорбцію іонів урану(IV) в кислих розчинах. Для цього, на основі одностадійного темплатного методу[2], було синтезовано серію монофункціональних зразків із різними концентраціями фосфонових груп, та серію біфункціональних, в яких частину фосфонових груп замінили на карбоксильні $[-COOH]$ або амонійні групи, також схильні до взаємодії із ураніл іоном.

Було встановлено, що в нейтральному середовищі сорбенти з фосфоновими групами більш ефективно вилучають іони уранілу, ніж з амонійними та карбоксильними. При сорбції урану в підкислених умовах (при рН 2 вихідних розчинів) на поверхні кремнезему з фосфоновими групами утворюються комплекси із співвідношенням 1:2. Кількість сорбованого урану на синтезованих зразках складає 0.3-1 ммоль/г. Збільшення кислотності середовища веде до зниження ємності отриманих сорбентів, однак, в залежності від щільності функціонального шару, а саме фосфонових груп, це зниження тим менше, чим вища щільність груп. Зразок, що містить близько 2 ммоль/г фосфонових груп, практично не змінює сорбційну ємність, яка становить 1.1 ммоль/г ураніл іонів як при рН 2, так і в 3.0 М азотній кислоті. Присутність додаткової карбоксильної групи не збільшує адсорбцію ураніл іонів із розчинів 0.3 та 3.0 М кислоти. Слід зазначити, що не дивлячись на ефективність застосування аніонообмінних смол із амонійними групами для вилучення урану із сильнокислих розчинів, наявність додаткової амонійної групи в складі фосфорвмісних сорбентів не відображається на сорбції урану в кислому середовищі, і відповідає значенням монофункціональних аналогів.

Література:

[1] V. Milyutin, V. Gelis, N. Nekrasova et al., *Radiochemistry* 56, 262–266 (2014).

[2] V. Sliesarenko, O. Dudarko, Yu. Zub et al. *J. Porous Mater* 20 1315-1321

(2013).

ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ZTA - ПОРОШКУ СКЛАДУ (МАС.%) 70% Al_2O_3 – 30% $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$, ОДЕРЖАНОГО КОМПЛЕКСНИМ МЕТОДОМ

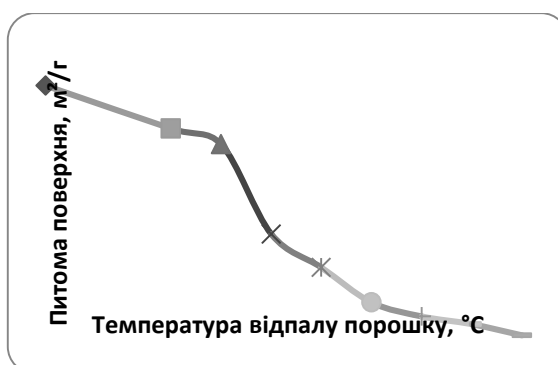
СМИРНОВА-ЗАМКОВА М.¹, РЕДЬКО В.¹, РУБАН О.¹, ДУДНІК О.¹

1. Інститут Проблем Матеріалознавства, вул. Кржижанівського, 3, Київ, Україна

smirnovazamkova@ukr.net

ZTA кераміка (кераміка на основі Al_2O_3 , яка зміцнена частинками ZrO_2) демонструє покращену міцність і в'язкість, в порівнянні зі звичайними оксидами алюмінію і цирконію, та є біоінертною. Для синтезу вихідних порошків ZTA-композитів, є доцільним використання комбінованого методу гідротермального синтезу у лужному середовищі порошку твердого розчину на основі ZrO_2 , з наступним механічним змішуванням із нанокристалічним порошком α - Al_2O_3 .

Мета даної роботи – вивчення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічного порошку складу (мас.%) 70% Al_2O_3 –30% $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$, одержаного комплексним методом, в процесі термічної обробки. Склад твердого розчину на основі діоксиду цирконію (% мол.): 90 ZrO_2 – 8 Y_2O_3 – 2 CeO_2 . Синтезований комбінованим методом нанокристалічний порошок ZTA відпалено при 400°C, 550°C, 700°C, 850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C і 1450°C з 2-х годинною витримкою. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку досліджено методами диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу, скануючою електронною мікроскопією і методом BET. За даними РФА у суміші після механічного змішування зафіксовано α - Al_2O_3 та метастабільний низькотемпературний F- ZrO_2 . В інтервалі 850-1000°C фазовий перехід F- ZrO_2 → T- ZrO_2 завершується. Характер зміни поведінки залежності питомої поверхні порошків від температури термічної обробки пов'язаний з фазовими перетвореннями твердого розчину на основі ZrO_2 та підтверджує висновок про інтенсифікацію процесу спікання порошку після 1000 °C (Рис. 1). Встановлено, що після 1450 °C пройшло спікання одержаного порошку, яке супроводжується утворенням міцних перешийків між окремими агломератами, підвищенням щільності агломератів та зменшенням їх розміру з 10 мкм до 5-7 мкм.



Рисунк 1 – Залежність питомої поверхні ZTA порошку від температури відпалу

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ТА ВИВІЛЬНЕННЯ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК РЕНІЮ(III) ДО ТА З НАНОЧАСТОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ

СЛІПКАНЬ А., КИТОВА Д., ШТЕМЕНКО О.

Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагаріна, 8, Дніпро,
Україна

n.kolesova1993@gmail.com

Доставка лікарських препаратів до клітини-мішені до сих пір є актуальним питанням серед науковців світу. Особлива увага приділяється неорганічним шаровим наночасткам, представником яких є цирконій гідрофосфат (ZrP). Крім того, ZrP робить можливим рН-націлену доставку до клітини мішені, утримуючи активну речовину від потрапляння в потік крові. Така здатність цих неорганічних наночасток особливо приваблива в терапії раку, адже ZrP, потрапляючи в середовище клітини пухлини, дисоціює, вивільнюючи активну речовину.

Нами були отримані наночастки на основі неорганічного шаруватого цирконій гідрофосфата (ZrP), навантажені кластерними сполуками диренію(III) [1]. Комплексні сполуки диренію(III) мають унікальний почверний зв'язок Re-Re. $\delta \rightarrow \delta^*$ електронний перехід цього зв'язку в залежності від лігандного оточення та структурного типу має характеристичну смугу поглинання в електронному спектрі [2]. Враховуючи такі особливості інтеркальованих сполук були розроблені методи визначення відсотка включення та профіль вивільнення сполук за допомогою електронної спектроскопії та проведення якісної реакції на почверний зв'язок, для чого дослідну речовину переводили у $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, а також за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії.

Найкращий відсоток включення до наночасток ZrP було встановлено для представників цис-карбоксилатів та тетракарбоксилатів диренію(III). Так, для $\text{cis-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ та $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2$ відсоток включення складав до 39% та 8,6% відповідно. Для протипухлинних систем реній-платина такий відсоток навіть збільшувався до 42% для $\text{cis-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}/\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ та 21,4% для $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2/\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Для цисплатину в цих системах такий відсоток складав 89% та 31% відповідно.

Дослідження особливостей вивільнення кластерних сполук диренію(III) з ZrP наночасток *in vitro* проводили при рН = 7.4 та 4.5 імітуючи середовище плазми крові людини та пухлини. Наночастинки поміщали в середовище з бажаним рН при 37°C і перемішували протягом 15 годин; аліквоти були взяті в різні періоди часу. Для ZrP наночасток, навантажених кластерними сполуками диренію(III) показано швидке вивільнення 50% діючої речовини протягом перших 4-6 годин, після чого вивільнення відбувається поступово. Цей профіль пояснюється розташуванням молекул діючої речовини на поверхні композитів.

Було з'ясовано, що вивільнення сполук диренію(III) сильно прискорюється в кислих умовах, що робить їх активнішими у пухлині та цінними для протипухлинної терапії.

Література:

[1] А. В. Слипкань, Д. Е. Китова, А. В. Штеменко, *Вопросы химии и химической технологии* **109**, 20-25 (2016).

[2] А. В. Штеменко, А. С. Котельникова, Б. А. Бовыкин, И. Ф. Голованева, *Журн. Неорг. Химии* **2**, 399-405 (1986).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ *n*- ДЕЦИЛФЛУОРЕСЦЕИНА

МАРФУНИН Н., ХАРЧЕНКО А.

ХНУ им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 5, Харьков, Украина

marfunin.n.a@gmail.com

n-Децилфлуоресцеин (ДФ, рис. 1.) – способный к флуоресценции органический индикаторный краситель. ДФ не растворим в воде (исходные растворы красителя готовились растворением в 96% этаноле). ДФ является ПАВ, для него характерна адсорбция на границе раздела фаз жидкость-газ.

Цель данной работы – подтверждение возможности стабилизации нанопузырьков (НП) воздуха в разбавленных водно-этанольных растворах ДФ. Объект исследования – водно-этанольные растворы (10% об. этанола) ДФ. Предмет исследования – взаимовлияние НП и индикаторного красителя-ПАВа.

Было доказано, что в исследуемой системе существуют пузырьки воздуха (во время как в 10%-м этанольном растворе они не наблюдаются). Средний диаметр частиц, измеренный методом динамического светорассеяния $d = 275 \pm 6$ нм ($c(\text{ДФ}) = 5 \times 10^{-6}$ М, $I = 1.0$ М, $\text{pH} = 11$, $\text{PdI} = 0.221$). Форма частиц близка к сферической.

Получена зависимость электрокинетического потенциала поверхности частиц от pH ($\zeta_{\text{pH}=11} = -38 \pm 6$ мВ; $\zeta_{\text{pH}=4} = -1 \pm 0.1$ мВ; $\zeta_{\text{pH}=2.5} = +20 \pm 1$ мВ).

Расчеты на основе значений поверхностной плотности заряда показывают, что площадь, занимаемая одной молекулой красителя на поверхности частиц, $s_m = 16$ нм², соответствует стабилизированному НП. Концентрация красителя оказывается недостаточной для формирования ассоциатов ПАВ таких размеров (моно- или бислоев).

Электрокинетический потенциал частиц определяется состоянием адсорбированного на поверхности красителя.

Стоит заметить, что исследуемая система нестабильна во времени (показания меняются в зависимости от времени между приготовлением растворов и измерением свойств частиц). Так же, в связи с сильной адсорбцией индикатора на поверхности пузырьков, появляется возможность простыми спектрофотометрическими методами определять константы кислотности индикатора в адсорбционном слое (на границе раздела фаз).

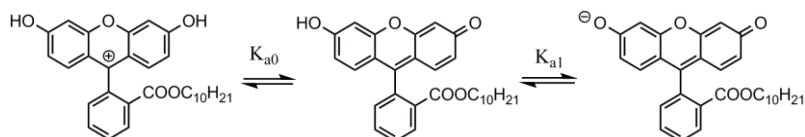


Рис. 1 – Кислотно-основные равновесия *n*-децилфлуорисцеина.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ СФЕРИЧНО ГРАНУЛЬОВАНОГО СИЛІКАТУ ЦИРКОНІЮ ТА ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ

КРАВЧЕНКО М.В., СТРЕЛКО В.В., КИЛІВНИК Ю.М.

*Відділ сорбції та тонкокого неорганічного синтезу
Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України
email: nikolaikravchenko32@gmail.com*

Композитні матеріали на основі зміщаних оксидів кремнію і цирконію знаходять застосування в різних галузях промисловості. Нами розроблений спосіб одержання сферично гранульованого силікату цирконію золь-гель методом [1]. Процес синтезу гранульованого гідрогелю силікату цирконію проводиться на лабораторній установці в безперервному режимі з застосування проточного реактора. З вихідного сопла реактора виходить струмінь гомогенної реакційної суміші, яка перетворюється в гідрогель за визначений час. Крапельну грануляцію струменя проводять у стовпі ундекану (не змішується з водою). Хімічний процес починається в проточному реакторі, триває в струмені, краплях і в гранулах гідрогеля. Відомо, що в залежності від концентрації та функціональності реагентів і їх співвідношення в ході реакції полімеризації можливе утворення тривимірних сіток з різною структурою. Завдяки цьому можливе регулювання розмірів пор, величини поверхні, концентрації і локалізації функціональних груп одержаного силікату цирконію.

Неорганічні сорбційні матеріали часто застосовуються в умовах підвищеного радіаційного фону і температур, тому актуальною є здатність матеріалу зберігати високу сорбційну активність при порівняно високих температурах. Для визначення вказаної здатності синтезованого гранульованого матеріалу проведена його гідротермальна обробка (ГТО) при різних температурах. Результати досліджень впливу ГТО на поруватість зразків силікату цирконію представлені графічно (рис. 1). При 180 – 320⁰С величина питомої поверхні матеріалу збільшується, але із збільшення часу процесу спостерігається зменшення питомої поверхні за рахунок збільшення пор. При вивченні впливу температури на зразки силікату цирконію було показано, що термічна обробка від 150 до 700⁰С (рис. 2) не суттєво впливає на структуру матеріалу, а саме: питома поверхня водневої форми (на відміну від натрієвої) силікату цирконію практично не змінюється. Окрім цього характер розподілу пор за радіусами також свідчить про те, що матеріал є термічно стабільним.

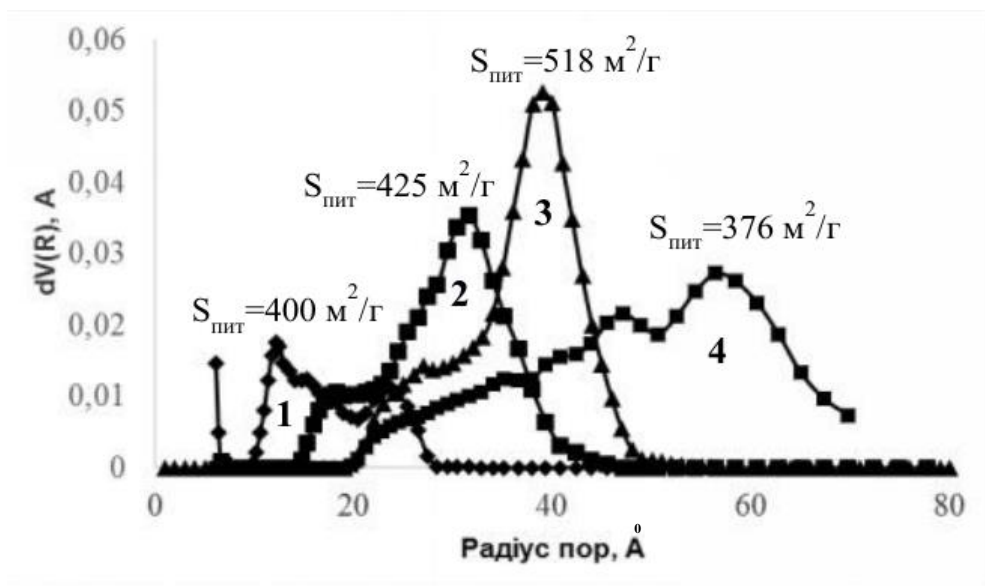


Рисунок 1. Криві розподілу пор за розмірами ефективних радіусів на зразку $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ просушений при $110^\circ C$ (1), а також підданий ГТО при $180^\circ C$ (2), $270^\circ C$ (3), $320^\circ C$ (4)

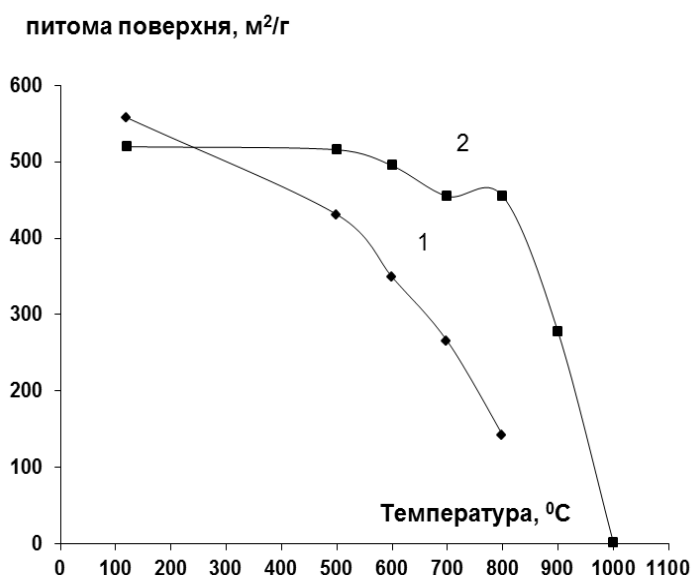


Рисунок 2. Вплив температури термообробки на величину питомої поверхні зразків $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$: Na-форма (1); H-форма (2)

Література:

1. Патент України на корисну модель UA 105999 U, B01J 20/02, B01J 20/06, B01J 20/30, B01J 39/14, C01B 33/32. Золь-гель спосіб одержання сферично гранульованого високо поруватого цирконій силікату / В.І. Яковлев, В.В. Стрелко, М.В. Кравченко ; власник Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України. – № u201510517; заявл. 28.10.2015; опубл. 11.04.2016. – Бюл. № 7/2016.

ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ПОКРИВІВ СПЛАВОМ FE-CO-MO З ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ FE(III)

САЧАНОВА Ю., САХНЕНКО М., ВЕДЬ М., ЄРМОЛЕНКО І.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний
інститут", вул. Кирпичова, 2, Харків, Україна
kirilesha72@gmail.com

Сталий розвиток сучасної промисловості передбачає використання матеріалів з підвищеними фізико-механічними та фізико-хімічними властивостями, що висуває на перший план питання удосконалення та розробки нових технологій синтезу багатофункціональних систем. Особливу увагу привертають гальванічні покриття сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими компонентами (зокрема молібденом) можливістю поєднання в таких покриттях цілої низки унікальних властивостей, а в деяких випадках – нададитивного підвищення експлуатаційних характеристик [1].

Роботу присвячено дослідженню впливу параметрів стаціонарного електролізу на розсіювальну здатність електроліту, склад, морфологію покриттів і вихід за струмом процесу осадження сплаву Fe-Co-Mo.

Покриття сплавом Fe-Co-Mo осаджували на мідній підкладці з комплексного електроліту на основі заліза(III) [2] в робочому діапазоні густин струму 2–6 А/дм² із застосуванням стабілізованого джерела постійного струму Б5-47.

За результатами досліджень встановлено, що залежність розсіювальної здатності від густини струму має екстремальний характер з максимумом при $i_k = 2,0\text{--}2,5$ А/дм². Підвищення i_k від 2 А/дм² до 6 А/дм² за сталої концентрації компонентів електроліту сприяє збагаченню сплаву молібденом за рахунок зменшення вмісту заліза. Показано, що морфологія покриттів Fe-Co-Mo, одержаних в гальваностатичному режимі, змінюється від дрібнокристалічної до глобулярної з підвищенням густини струму та залежить від співвідношення легуючих металів у сплаві. Встановлено, що саме при співвідношенні вмісту кобальту з молібденом у сплаві $\omega(\text{Co})/\omega(\text{Mo}) < 2$ поверхня одержаних покриттів має глобулярну структуру [3]. Вихід за струмом становить 55–60 % в інтервалі густин струму 2,0–4,0 А/дм². Подальше підвищення i_k викликає погіршення якості покриттів та призводить до зниження ефективності катодного процесу до 40 % внаслідок інтенсифікації паралельної реакції виділення водню.

За результатами досліджень визначено, що найбільш раціональним для одержання рівномірних покриттів з вмістом заліза 49–51 ат.%, кобальту 34–36 ат.% і молібдену 13–17 ат.% є режим з густиною струму 2,0–3,0 А/дм².

Література:

[1] I. Y. Yermolenko, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, Y. I. Sachanova, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**(1), 352 (2017).

[2] І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Ю. І. Сачанова, Г. В. Каракуркчі, С. І. Зюбанова, Патент України 108610. Київ: ДСІВ. (2016).

[3] I. Yu. Yermolenko, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, S. I. Zubanova, O. N. Tychyna, *Chem., Phys. and Technol. of Surf.*, **8**(1), 91-97 (2017).

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ 6-МЕТИЛ-2-ХЛОРПИРИДИНА ПИПЕРИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТЫ

ИВАНЧЕНКО А.Г.^{1,2}, ГОРОБЕЦ Н.Ю.², ЕДАМЕНКО Д.В.², ВЛАСЕНКО А.С.²,
ЖИКОЛ О.А.², НЕЧАЕВ М.А.³

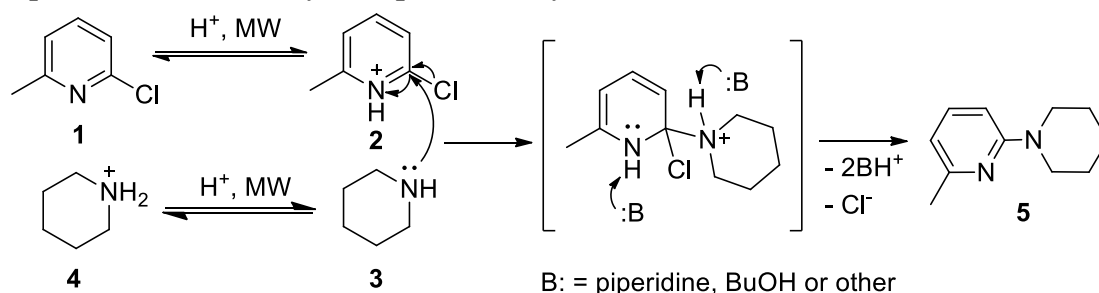
1. Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

2. ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

3. ТОВ «НВП «ЕНАМИН»

mr.ivanchenko.a.g@gmail.com

В работе показано, что реакция нуклеофильного замещения идет с высоким выходом в условиях кислой среды при микроволновой активации. Реакция ускоряется за счет более быстрого падения константы протонирования для нуклеофила **3** в сравнении с субстратом **1** при повышении температуры. Так как протонированный нуклеофил **4** является неактивным в реакции, а протонированный субстрат **2**, обладает повышенной реакционной способностью, наибольшие скорости конверсии достигаются при высокой температуре, оптимальном соотношении концентрации кислоты и нуклеофила, выступающего также в качестве основания.



Реакция 6-метил-2-хлорпиридина **1** с пиперидином **3** была выбрана для исследования механизма, который является одним из представителей класса реакций нуклеофильного замещения в гетероароматических соединениях.

Были посчитаны частные порядки реакции по компонентам, исследована зависимость константы скорости реакции от количества кислоты в системе и, также, проведен сравнительный эксперимент с третичным амином, в качестве неактивного основания в реакции нуклеофильного замещения

В работе был проведен квантово-химический расчет с использованием методов теории функционала плотности (DFT), таких как: WB97DX, BMK в базисе aug-cc-pvdz с учетом свойств растворителя в модели PCM.

Посчитаны оптимальные геометрии для переходных состояний, энергии активации по предполагаемым механизмам реакции. Полученные данные сравнены с экспериментом.

Литература:

[1] Nechayev, Maxim A., et al., *Tetrahedron* **71.8**, 1311-1321 (2015).

АДСОРБЦІЙНІ, КИСЛОТНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ ТІ-, SN-, ZR-ВМІСНИХ ЦЕОЛІТІВ

КУРМАЧ М., КИРІЄНКО П., ПОПОВИЧ Н., ЯРЕМОВ П., ШВЕЦЬ О.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, пр. Науки,
31, Київ, Україна
mazinator3710@ukr.net*

Перспективними каталізаторами ряду кислотно-основних та окисно-відновних процесів, зокрема, реакцій епоксидування олефінів [1], окислення кетонів за Байером-Віллігером [2], відновлення карбонільних сполук (альдегідів, кетонів) за Меєрвейном-Понндорфом-Верлеєм [3], процесів одержання бутадієну з етанолу за Лебедевим та перетворення етиллактату у лактид є ієрархічні Ті-, Sn- та Zr-вмісні цеоліти. Важливим етапом для створення ефективних каталізаторів на основі подібних матеріалів є визначення фізико-хімічних закономірностей їх формування та вивчення впливу умов синтезу на характеристики одержаних цеолітів.

Титан-, олово- та цирконійвмісні ієрархічні цеоліти структурних типів BEA та MTW синтезовано в присутності полічетвертинних амонійних Gemini-ПАР як структуро-спрямовуючих агентів (ССА, темплатів). Варіювання довжини та заряду гідрофільної частини ССА дозволяє одержати ієрархічні цеоліти з морфологією наногубок (BEA, MTW); наночарів товщиною 2 нм (BEA, MFI), або наноголок (MTW). Показано, що зростання кількості четвертинних атомів азоту в молекулі ССА на етапі синтезу цеоліту сприяє росту долі іонів Ti^{4+} , Sn^{4+} та Zr^{4+} , вбудованих в кристалічну ґратку кінцевого цеоліту. Зростання долі Ti^{4+} , Sn^{4+} та Zr^{4+} іонів, вбудованих в кристалічну ґратку цеоліту спостерігалось і при додаванні джерел F^- на етапі синтезу цеоліту.

Каталітичну активність одержаних цеолітних матеріалів досліджували в процесі одержання 4-метоксибензил-2-метилпропілового ефіру, першою стадією якого є відновлення п-метоксибензальдегіду 2-бутанолом за реакцією Меєрвейна-Понндорфа-Верлея; процесу отримання бутадієну з етанолу за Лебедевим та одержанні лактиду з етиллактату. Встановлено, що конверсія п-метоксибензальдегіду визначається головним чином концентрацією кислотних центрів Льюїса (ЛКЦ), а селективність процесу – співвідношенням концентрацій ЛКЦ та БКЦ (кислотні центри Бренстеда, СБКЦ/СЛКЦ). Показано, що при $S_{БКЦ}/S_{ЛКЦ} \geq 0,12$ основним продуктом перетворення є 4-метоксибензиловий спирт, при $0,12 \leq S_{БКЦ}/S_{ЛКЦ} \leq 1,5$ – 4-метоксибензил-2-метилпропіловий ефір, при $S_{БКЦ}/S_{ЛКЦ} \geq 1,5$ – селективність процесу суттєво зменшується за рахунок утворення побічних продуктів.

Література:

- [1] Na, K., Jo, S., Kim, J., *ACS Catalysis*, **1**, 901-907 (2011)
- [2] Luo, H.Y., Bui, L., Gunther, W.R., *ACS Catalysis*, **2**, 2695-2699 (2012).
- [3] Dijkmans, J., Schutyser, W., Dusselier, M., and Sels, B. *Chem. Comm.*, **52**, 6712-6715 (2016).

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА MIL-101 НА КИСЛОТНОСТЬ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

ЛАГОШНЯК Д.¹, БАРАКОВ Р.¹, ПОЛУНИН Р.¹, ГАВРИЛЕНКО К.^{2,3}, КОЛОТИЛОВ С.¹

1. *Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАН Украины, пр. Науки, 31, Киев, Украина*

2. *ООО «Енамин», ул. А.Матросова, 23, Киев, Украина*

3. *Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского Национального Университета имени Т. Шевченко, ул. Красоткацкая, 61, Киев, Украина*
daniel.lagoshniak@gmail.com

Пористые координационные полимеры (ПКП) благодаря высокой площади поверхности и высокому значению объема пор рассматриваются как перспективные сорбенты для выделения веществ разных классов, разделения смесей. Многие представители веществ этого класса обладают высокой каталитической активностью, что обусловлено наличием кислотных или основных центров разной природы. Разработка подходов к оценке кислотности ПКП представляет актуальную задачу современной физической и неорганической химии, решение которой важно для оценки и объяснения сорбционных и каталитических свойств таких систем.

Цель настоящей работы заключалась в определении применимости метода сорбции пиридина для характеристики кислотности ПКП, а также выяснении влияния строения мостикового лиганда – замещенного п-фталата – на кислотность поверхности ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R}-\text{bdc})_3$ ($\text{R}-\text{bdc}^{2-}$ = фталат или замещенный фталат, $\text{R} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2$) структурного типа MIL-101.

В настоящей работе исследована адсорбция пиридина на серии ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{R}-\text{bdc})_3$, десольватированных путем нагревания до 250 °С в вакууме. Используемый метод позволяет определять тип кислотных центров (Бренстеда или Льюиса) по положению полос адсорбированного пиридина в ИК-спектрах, содержание соответствующих кислотных центров по интегральной интенсивности указанных выше полос, и силу кислотных центров по зависимости количества адсорбированного на них пиридина от температуры.

Показано, что во всех образцах кислотные центры Льюиса отсутствуют, что можно объяснить отсутствием координационно-ненасыщенных ионов Cr^{3+} в образцах. Таким образом, в изученных условиях десольватации вода из координационных сфер ионов металла не удаляется; этот вывод имеет важное значение для интерпретации сорбционных и каталитических свойств таких систем. ПКП $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2-\text{bdc})_3$ содержит около 146 мкмоль/г кислотных центров Бренстеда, которые удерживают пиридин при температуре $200 < T < 250$ °С. В отличие от этого соединения, ПКП на основе фталевой и 2-аминофталевой кислот практически не содержат кислотных центров Бренстеда, определяемых методом адсорбции пиридина.

КЛАСТЕРНА СПОЛУКА БІС-АЦЕТОНИТРИЛ-ЦИС- ТЕТРАХЛОРОДИ-М-ТРЕОНИНАТОДИРЕНІЙ(III) ХЛОРИД

Овчаренко А., Голіченко О., Штеменко О.

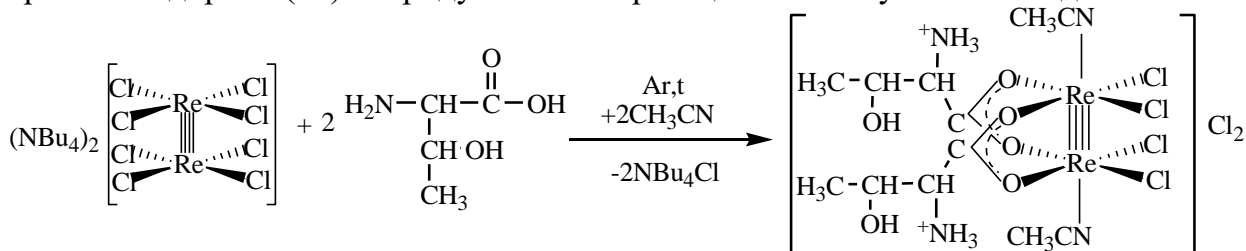
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр.

Гагаріна, 8, Дніпро, Україна

alina.ovcharenko@gmail.com

Останнім часом все більше уваги приділяється використанню комплексних сполук диренію(III) як малотоксичних біологічно активних сполук. Разом з тим, було показано, що приєднання до кластеру Re_2^{6+} лігандів, які проявляють власну фізіологічну активність, часто призводить до появи нових та посилення існуючих біологічних властивостей одержаних комплексних сполук. Протеїногенні амінокислоти входять до складу білків та пептидів, тому дослідження їх взаємодії з похідними Re_2^{6+} є надзвичайно актуальним.

Розроблено методику синтезу біс-ацетонітрил-цис-тетрахлориди- μ -треонінатодиреній(III) хлориду. Рівняння реакції має наступний вигляд:



(1)

Склад та будову одержаної комплексної сполуки диренію(III) з треоніном встановлено за допомогою елементного аналізу, вимірювання молярної електропровідності, ЕСП- та ІЧ-спектроскопії. У видимій області ЕСП отриманої комплексної сполуки присутній єдиний максимум поглинання при 15870 cm^{-1} , який відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу почверного зв'язку кластерного центру Re_2^{6+} для цис-тетрахлориди- μ -карбоксилата диренію(III). Аналіз ІЧ-спектрів для одержаного амінокарбоксилата диренію(III) показав відсутність дуже інтенсивної смуги в області $1750-1700 \text{ cm}^{-1}$, характерної для некоординованої СО-групи і присутність інтенсивної, слабо розщепленої смуги в області 1462 cm^{-1} , яку відносять до $\nu_s(CO)$ координованої карбоксилатної групи. Така смуга свідчить про місточкову координацію цієї групи треоніну до біядерного фрагменту Re_2^{6+} . На зовнішньосферне положення двох іонів хлору вказує отримане значення електропровідності та осадження їх у вигляді $AgCl$ згідно наведеної нижче реакції:



СИНТЕЗ БЕЗКАДМІЄВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

ГОТИНЧАН А., ДЯЧУК О.*, ОКРЕПКА Г.*

Інститут біології, хімії та біоресурсів,

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,

вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці

**Вищий державний навчальний заклад України,*

"Буковинський державний медичний університет", Театральна пл., 2, м. Чернівці

E-mail: g.okrepka@chnu.edu.ua

В наш час активно ведеться пошук безкадмієвих квантових точок, використання яких на відміну від кадмієвих, не зумовить екологічну проблему утилізації квантових точок і можливе додаткове забруднення навколишнього середовища. Для їх практичного застосування у світло-випромінювальних та світло-поглинальних приладах необхідно, щоб наночастинки проявляли фотолюмінесцентні властивості в широкому спектральному діапазоні. Такими властивостями володіють нещодавно описані в літературі квантові точки AgInS_2 .

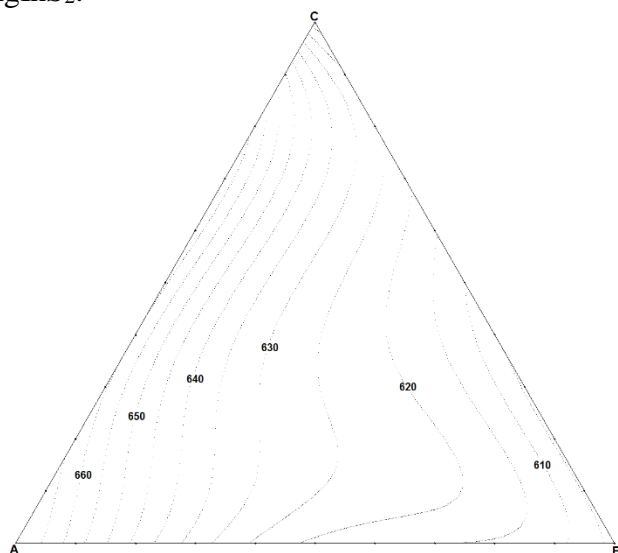


Рисунок. Концентраційна залежність положення піку фотолюмінесценції квантових точок AgInS_2 від складу вихідних розчинів із співвідношенням $\text{AgNO}_3 : \text{InCl}_3 : \text{Na}_2\text{S}$ у вершинах трикутника ABC (в об. %):
A – 25 : 50 : 25, **B** – 10 : 50 : 40, **C** – 10 : 80 : 10.

+ 25 Na_2S ; **B**: 10 AgNO_3 + 50 InCl_3 + 40 Na_2S ; **C**: 10 AgNO_3 + 80 InCl_3 + 10 Na_2S .

Така концентраційна залежність дає змогу теоретично підбирати склад вихідного розчину $\text{AgNO}_3 : \text{InCl}_3 : \text{Na}_2\text{S}$ для синтезу квантових точок AgInS_2 з наперед заданим положенням піку фотолюмінесценції в межах 605–675 нм.

У роботі синтезовано квантові точки AgInS_2 у водному розчині за методикою описаною у [1]. Досліджено їх оптичні властивості спектроскопією поглинання та фотолюмінесцентною спектроскопією. Застосування методу математичного планування експерименту на симплекс-гратковому плані Шеффе для оптимізації умов синтезу квантових точок AgInS_2 дозволило побудувати концентраційні залежності «положення піку фотолюмінесценції – склад розчину» (рис.). Експериментально встановлено, що координатами вершин концентраційного трикутника ABC системи « AgNO_3 - InCl_3 - Na_2S » можна обрати наступні склади розчинів, що характеризуються стійкістю та відмінними фотолюмінесцентними властивостями: **A**: 25 AgNO_3 + 50 InCl_3

[1] Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V, Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D. R. T., Eychmüller A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 9032–9042.

МЕХАНІЗМИ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ НАНОСТРУКТУВАННЯ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

Хрущик Х.¹, Даниляк М.-О.¹, Бойчишин Л.¹, Лема А.², Пандяк Н.³

1. Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, Україна

2. Львівський медичний інститут, вул. В. Поліщука 76, Львів, Україна

3. Національний лісотехнічний університет України, вул. Генерала Чупринки 103, Львів, Україна

hrystynahrushchychchemist@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі Al експлуатують у промисловості як конструкційні матеріали. Проте оптимальні фізико-хімічні властивості спостерігаються у нанокристалізованих АМС. Тому мета роботи полягає у встановленні кінетичних параметрів формування нанокристалічної фази α -Al внаслідок відпалу та встановлення механізмів росту для відповідних АМС. Об'єктом дослідження були АМС: Al₈₇Dy₅Ni₈, Al₈₇Y₅Ni₈, Al₈₇Y₄Dy₁Ni₈, які досліджено методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при швидкостях нагріву 10, 15, 20 К/хв. На основі моделі Аугіса-Беннета [1] розраховано E_a росту нанокристалів, частотний фактор (k₀) та константу швидкості росту нанокристалів (K) (табл.1). Щоб вказати механізми росту кристалічної фази α -Al в АМС, використана модель Матусіта [1], яка дає інформацію про розмірність росту під час кристалізації АМС (табл. 2).

Таблиця 1. Кінетичні параметри досліджених АМС

Сплав	E _a , кДж/моль	k ₀ , с ⁻¹	K 10 ⁻² , с ⁻¹
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	199	1.44·10 ¹⁹	3.16
Al ₈₇ Dy ₅ Ni ₈	202	2.67·10 ²¹	3.08
Al ₈₇ Y ₄ Dy ₁ Ni ₈	263	8.96·10 ²⁶	3.08

Аналізуючи результати дослідження, встановлено, що при заміні 4ат.% атомів Dy на Y призводить до збільшення E_a на 60-70 кДж/моль і збільшення кількості центрів кристалізації.

Таблиця 2. Показники швидкості нагріву (β) та напрямку росту АМС

Сплав	β	m
Al ₈₇ Dy ₅ Ni ₈	10	0.82
	15	0.70
	20	0.81
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	10	2.36
	15	2.43
	20	2.46
Al ₈₇ Y ₄ Dy ₁ Ni ₈	10	3.05
	15	3.10
	20	3.11

Аналізуючи результати досліджень, можна зробити висновок, що найменша E_a (199кДж/моль) і механізм 1-го вимірного росту кристалічної фази у АМС є у сплаві, який легований Dy. 2-вимірний механізм росту і більша E_a (202 кДж/моль) спостерігається у сплаві легованим Y. При заміні 4 ат.% атомів Dy на Y призводить не тільки до збільшення E_a (263 кДж/моль), але й до 3-х вимірного механізму росту кристалічних фаз АМС.

Література:

[1] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, *J. Mater. Sci. Technol.* **27(6)**, 497-502 (2011).

ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ І УТВОРЕННЯ МОНО- БІ- І ТРИЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ СО(II) З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

ШТОКВИШ О.О., КОВАЛЬ Л.І., ПЕХНЬО В.І.

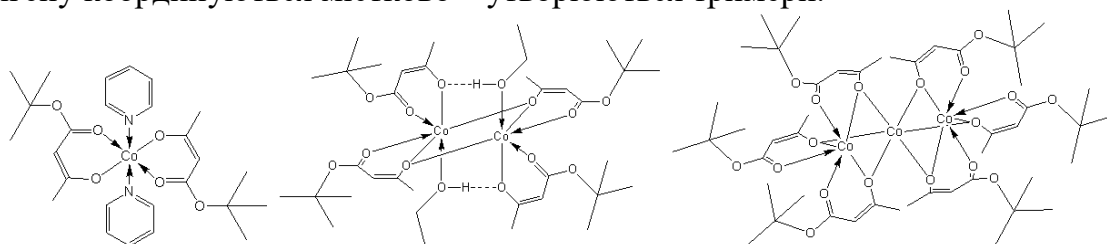
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, пр. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, Україна

olej@meta.ua

Координаційні сполуки з β -дикетонами та естерами ацетооцтової кислоти, знайшли застосування для каталізу різноманітних органічних реакцій, у процесах МОСVD та для керування процесами окиснення органічних субстратів. При цьому, похідні ацетооцтової кислоти можуть бути модифіковані без зміни хелатуючого центру, шляхом переестерифікації в одну стадію; є екологічно-прийнятними, адже можуть бути синтезовані зі сполук природного походження і менш токсичні у порівнянні з ацетилацетоном. В той же час, комплекси з даним класом лігандів, досліджувались значно менше, ніж з β -дикетонами, чим і обумовлено інтерес до них.

Нами розроблено методику синтезу комплексів Кобальту(II) з β -кетоестерами у формі монокристалів. Виділено і структурно охарактеризовано комплекси складу $[\text{CoL}_2\text{Py}_2]$ та $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{EtOH})_2]$, де L^- – енолат-аніон *трет*-бутилацетоацетату. Проаналізовано зміни довжин зв'язків $\text{Co}-\text{O}$ у хелатних металоциклах моноядерного, та утворені містковими лігандами у бі- та триядерному комплексах, останній описано в [1]. У зазначеному ряду, має місце видовження зв'язку Co з енольним атомом Оксигену, при зменшенні електронної густини на останньому і вкорочення зв'язку Co з атомом Оксигену естерної групи, при зменшенні екранування заряду йону металу.

Очевидно, ядерність досліджених КС, визначається ступенем екранування йону комплексоутворювача додатковими лігандами реакційного середовища. При екрануванні сильнодонорним піридином – утворюватимуться моноядерні комплекси. При слабкому екрануванні етанолом чи водою, кординований енольний атом Оксигену, зможе конкурувати з монодентатним лігандом за ще один металоцентр – утворюються біядерні комплекси. Якщо екранування відсутнє – всі енольні атоми Оксигену координуються містково – утворюються тримери.



Зв'язки	Довжини у сполуках, Å		
	CoL_2Py_2	$\text{Co}_2\text{L}_4(\text{EtOH})_2$	Co_3L_6
$\text{Co}-\text{O}_{\text{енольний}}$	2.039	2.080	2.084
$\text{Co}-\text{O}_{\text{естерної групи}}$	2.083	2.078	2.048

Література:

[1] Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. *Chem. Sci.* **5**, 813-818 (2014).

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

БУРЯК Е.^{1,2}, БУНИНА З.^{1,2}, БЕЛИКОВ К.^{1,2}

1. НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков,
Украина

2. ХНУ им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
evheniaburiak@gmail.com

Область применения редкоземельных элементов (РЗЭ) достаточно широка и включает в себя производство стекол специального назначения, лаков, красок, катализаторов и др. Для обеспечения специфических свойств таких материалов необходим контроль их количественного состава. Однако анализ материалов, в которых присутствуют два и более РЗЭ, составляет трудную задачу, так как эти металлы имеют схожие химические и физические свойства, и при эмиссионном спектральном анализе возможны наложения их спектральных линий.

В данной работе предлагается решение этой проблемы с помощью ион-импринтированных полимеров, которые способны селективно связывать выбранные ионы металлов (ион-шаблоны) благодаря эффектам молекулярной памяти. Сайты связывания в таких полимерах формируются следующим образом: при полимеризации в присутствии сшивающего компонента комплексы мономеров с ион-шаблонами фиксируются в определенных позициях жесткой полимерной структуры, а последующее удаление ион-шаблонов приводит к возникновению в полимере отпечатков – полостей, комплементарных целевым ионам по размеру и форме. Такие участки способны к повторному высокоспецифичному взаимодействию с импринтированным ионом или его аналогами. [1]

В данной работе была проведена серия сополимеризаций метакриловой кислоты (МАК) с дивинилбензолом (ДВБ) с разной степенью сшивки. В качестве лиганда был выбран Ализариновый красный S, ион-шаблона – гадолиний. Импринтированные и холостые (без добавления гадолиния) полимеры получали методом радикальной сополимеризации в массе. $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (источник ионов гадолиния), лиганд, МАК (функциональный мономер) и ДВБ (сшивающий мономер) растворяли в 4 мл ДМСО при перемешивании. Далее к растворам добавляли инициатор, реакционные сосуды продували аргоном, запечатывали и помещали на водяную баню с температурой 65 °С на 24 ч. После окончания полимеризации сосуды разбивали, а монолиты измельчали в агатовой ступке. Для удаления гадолиния из полученных порошков их промывали большими количествами разбавленной HCl и бидистиллированной воды методом декантации.

Проведено исследование сорбции ионов гадолиния в зависимости от кислотности раствора. Уже при $pH > 4$ зависимость степени извлечения ионов Gd (III) от pH выходит на плато, поэтому для дальнейших исследований было выбрано значение pH 6. Для всей серии сорбентов были получены изотермы сорбции. При конкурентной сорбции лантаноидов на синтезированных частицах был обнаружен тетрадный эффект, подтверждающий химическую природу сорбции РЗЭ на исследуемых сорбентах. Свойства полученных материалов сравнимы со свойствами синтезированных ранее сополимеров метакриловой кислоты и этиленгликольдиметакрилата, импринтированных гадолинием. [2, 3] Таким образом, исследуемые полимеры являются перспективными сорбционными материалами для разделения и концентрирования РЗЭ на этапе подготовки проб к анализу.

Литература:

- [1] К. Haupt, К. Mosbach *Chem. Rev.* **100**, 2495-2504 (2000).
- [2] Z. Bunina, K. Bryleva, O. Yurchenko, K. Belikov *Adsorption Science and Technology* **35**, 545-559 (2017),
- [3] З.Ю. Бунина, Е.Ю. Брылева, О.И. Юрченко, К.Н. Беликов *Хімія, фізика та технологія поверхні* **9**, 80-91 (2018).

ФЛУОРЕСЦЕНЦЕНТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАКЛАТАСВИРА ДИГИДРОХЛОРИДА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

ФЕДОСЕНКО А.А.^{1,2}, МАЛЬЦЕВ Г.В.², СКРИПИНЕЦ Ю.В.¹, ЕГОРОВА А.В.¹

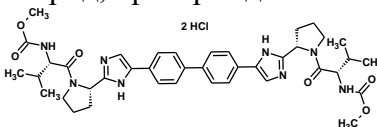
1. Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

Лютдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

2. ОДО «ИНТЕРХИМ», Лютдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

yegorova@interchem.com.ua

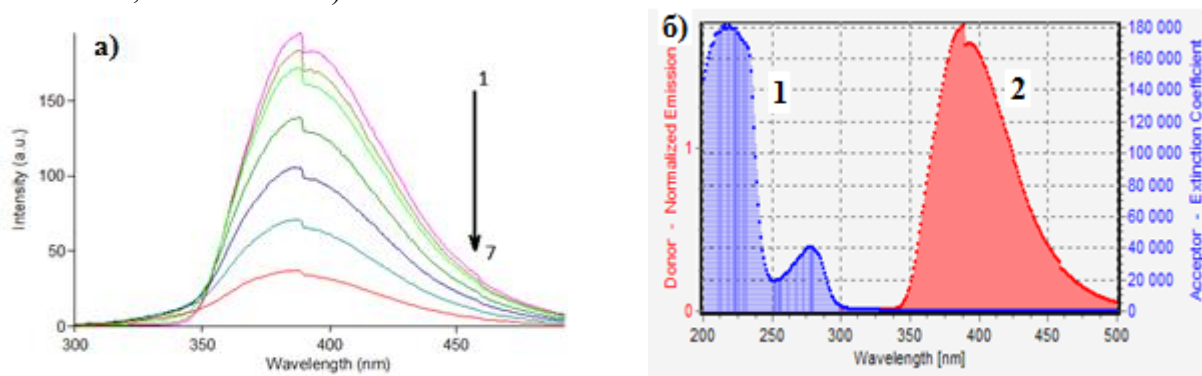
Флуоресцентная спектроскопия является одним из эффективных методов изучения связывания лекарственных веществ с белками, что является важным для целей биохимии и медицины [1]. Даклатасвира дигидрохлорид (ДАК) – ((1S)1-((2S)2-[5-(4'-[2-((2S)1-((2S)2-метоксикарбонил-амино-3-метил-бутирил)пирролидин-2-ил]-3Н-имидазол-4-ил)]дифенил-4-ил)-1H-имидазол-2-ил]пирролидин-1-карбонил}-2-метил-пропил) карбаминовой кислоты метиловый эфир дигидрохлорид, препарат для лечения гепатита С:



Исследовано взаимодействие между ДАК и сывороточным альбумином человека (САЧ) методом флуоресценции в модельных физиологических условиях. Результаты эксперимента показывают, что собственная флуоресценция ДАК проявляется в той же самой области спектра, что и собственная флуоресценция белка, при этом происходит полное наложение его спектра эмиссии на собственную флуоресценцию белка.

Установлено, что в результате статического взаимодействия в системе САЧ-ДАК происходит тушение собственной флуоресценции ДАК белком. Показана возможность определения констант связывания САЧ с молекулами лекарственных веществ по тушению их собственной флуоресценции (рис. 1 (а)). Установлены константа ($\lg K=4,91$) и число мест связывания ($n=1,00$) в системе САЧ-ДАК. Согласно теории резонансного переноса энергии (FRET) (рис. 1 (б)), установлено среднее расстояние между донорными и акцепторными молекулами – 1.42 нм, интеграл перекрытия $-1.04 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $R_0 - 1.69 \text{ нм}$.

Рис. 1. Спектры флуоресценции ДАК в присутствии различных количеств САЧ (а) (1-7, $C_{\text{САЧ}} \times 10^{-6}$ моль/л: 0, 1, 5, 10, 20, 30, 50; $C_{\text{ДАК}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) и перекрытие спектра поглощения САЧ (1) и спектра флуоресценции ДАК (2) (б) ($C_{\text{САЧ}}/C_{\text{ДАК}} = 1: 1, 1 \times 10^{-5}$ моль/л, $T = 298 \text{ К}$, $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$)



Литература:

[1] Gentili P.L., Ortica F., Favaro G. Static and Dynamic Interaction of a Naturally Occurring Photochromic Molecule with Bovine Serum Albumin Studied by UV-Visible Absorption and Fluorescence Spectroscopy. J. Phys. Chem. B – 2008. – Vol. 112. – P. 16793-16801.

ПЕО-ОБРОБКА ПОРШНЕВОГО СИЛУМІНУ АК12М2МГН У ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

КАРАКУРКЧІ Г.В., ГОРОХІВСЬКИЙ А.С., МЕНЬШОВ С.М., МАТИКІН О.В.

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

anyutikukr@gmail.com

Поршневі силуміни використовують для виготовлення деталей поршневої групи двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ). Для підвищення експлуатаційних властивостей силумінів здійснюють їх поверхневу модифікацію шляхом нанесення на поверхню деталей керамікоподібних покриттів методом плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО). За рахунок реалізації електрохімічних та термохімічних реакцій відбувається формування високорозвиненої матриці Al_2O_3 , в яку інкорпорується катіони та переplави компонентів електроліту. Перевагами даного способу поверхневої модифікації є простота технологічного обладнання, нетоксичність робочих розчинів, відсутність етапу попередньої підготовки деталі, можливість ефективної обробки складно-профільованих та великогабаритних виробів. В той же час ПЕО-обробка таких матеріалів має певні особливості у порівнянні із оксидуванням інших сплавів алюмінію, що пояснюється значною кількістю легуючих домішок, зокрема силіцію у складі сплаву [1].

На зразках силуміну АК12М2МгН та кришці поршня КамАЗ 740 оксидуванням у манган- та кобальтовмісних лужних електролітах за густини струму $3...25 \text{ A/дм}^2$ одержані щільні рівномірні керамікоподібні покриття $Al | Al_2O_3, MnO_x$ та $Al | Al_2O_3, CoO_y$. Установлено, що морфологія поверхні змішаних оксидних систем змінюється з інкорпорацією металів-допантів до матриці оксиду алюмінію. Включення кобальту відбувається у вигляді сфероїдних острівкових структур синьо-фіолетового кольору. В процесі ПЕО-обробки такі мозаїчні структури рівномірно вкривають всю поверхню зразка. Вміст Co в поверхневих шарах сягає 24 ат. %. ПЕО силуміну у манганвмісному лужному електроліті забезпечує формування рівномірного коричнево-чорного оксидного шару із вмістом Mn до 35 ат.%. Поверхня покриття є мікроглобулярною, зі значною кількістю конгломератів, утворених дрібними сфероїдами. Двостадійне ПЕО з формуванням змішаного шару $Al | Al_2O_3, MnO_x, CoO_y$ дозволяє одержати дрібнодисперсний поруватий покриття. Сумарний вміст допантів у складі поверхневих шарів сягає 25-30 ат. %. Значний вміст допантів і високий ступінь розвинення поверхні є передумовою високої каталітичної активності одержаних систем. Указані покриття можуть знайти застосування в технологіях внутрішньоциліндрового каталізу з метою зниження токсичності газових викидів двигунів внутрішнього згоряння [2].

Література:

- [1] G.S. Yar-Mukhamedova, M.V. Ved', A.V. Karakurkchi, N.D. Sakhnenko, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Engin.*, **213** (2017).
- [2] I.V. Parsadanov, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, I.V. Rykova, V.A. Khyzhniak, A.V. Karakurkchi, A.S. Gorokhivskiy, *Вопросы химии и химической технологии*, **6**, 75-81 (2017).

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИМОЛОВОГО СИНЕГО

АНДРИЯШКИНА Ю.В., РЕШЕТНЯК Е.А., КРИКЛЯ Н.Н., РИСУХИНА А.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

пл. Свободы, 4, Харьков, Украина

nkamneva@gmail.com

Для сульфоталеинового индикатора тимолового синего (ТС) впервые определены значения двух констант кислотности K_{a1} и K_{a2} в водных и водно-этанольных (с массовой долей спирта 50%) растворах солей тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) и тетрабутиламмоний хлорида (ТБАХ) с добавками и без добавок фонового электролита NaBr или NaCl. Исследования проводили спектрофотометрически на приборе Hitachi U-2001. Значения pH в растворах уточняли потенциометрически, вводя поправку на 0.2 ед. при переходе от водных буферных растворов к водно-этанольным. Расчет pK_a проводили по формуле (1).

$$pK_a = pH_w + \log \frac{[HB^z]_t}{[B^{z-1}]_t} \quad (1)$$

Молекулярная форма индикатора (H_2R^{\pm}) имеет красный цвет, гидроанион (HR^-) — желтый, анион (R^{2-}) — синий. При переходе от водных к водно-этанольным растворам значения λ_{max} полос поглощения всех форм красителя сместились bathochромно на 4-11 нм, что характерно при замене растворителя на менее полярный. ΔpK_{a1} для всех изученных условий не превысило погрешности измерений, интервалы неопределенности для всех средних значений pK_{a1} перекрывались.

Показано, что характер изменения величины pK_{a2} отражает закономерности, описанные ранее [1]. Стабилизация ионной силы забуференных водных растворов индикатора добавками NaBr ($I=0.05$ моль/л) не оказывает значимого влияния на величину константы. Введение в водные растворы индикатора одновременно буфера, фонового электролита NaCl и соли ТБАХ привело к уменьшению показателя константы от 9.06 до 8.98. Небольшие добавки к водно-этанольным растворам индикатора соли ТБАБ (0.002 моль/л) снизили значение pK_{a2} от 9.45 до 8.30. Введение фоновых электролитов NaBr или NaCl в водно-этанольные растворы ($I=0.05$ моль/л), содержащие ТБАБ или ТБАХ, вызвало смещение равновесия в сторону гидроаниона, что привело к увеличению значения pK_{a2} от 8.30 до 10.59.

Установлено, что для модификации свойств растворов ТС или сорбентов с иммобилизованным индикатором можно использовать любую соль — ТБАБ или ТБАХ, т.к. основной вклад в смещение кислотно-основного равновесия индикатора в выбранных условиях будет вносить катион соли TBA^+ .

Литература:

- [1] Н.О. Мчедлов-Петросян, Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах, Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 326с. (2004)

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ В РЕСТАВРАЦІЇ

КИРИЧЕНКО Ю.О., ДАНЧЕНКО Ю.М.

Харківський національний університет будівництва та архітектури

вул. Сумська, 40, Харків, Україна

kyrychenko.yulia@outlook.com

На сьогоднішній день гостро постає проблема збереження культурної спадщини нашої країни. Внаслідок неякісної реставрації, яка позбавляє історичні фасади автентичного вигляду (фарбування, штукатурка тощо) було втрачено багато пам'яток архітектури [1]. Саме тому працівникам реставраційної галузі слід звернути увагу на новітні впровадження у галузі консервації, а саме на перспективи впровадження сучасних хімічних методів обробки фасадних поверхонь (натуральний камінь, цегла) і скульптури, впроваджених у ближньому зарубіжжі [2]. Огляд і систематизація асортименту натуральних та синтетичних полімерних матеріалів дозволить фахівцям підбирати їх за складом і властивостями до потреб конкретного реставраційного завдання, що буде вагомим кроком щодо якості розробки реставраційних проектів пам'яток архітектури [3].

Серед провідних критеріїв підбору полімерних матеріалів для консервації фасадних поверхонь слід відзначити високу адгезійну здатність, відповідність умовам конкретної реставраційної задачі (наприклад, полімеризація на відкритому повітрі), екологічність, доступність [3], а також можливість зняття шару полімерного матеріалу з поверхні, що реставрується, без пошкодження її зовнішнього шару [4].

Одним з класів полімерних матеріалів, що задовольняють цим вимогам є епоксидні полімерні сполуки, прикладам застосування яких у реставраційній практиці і присвячена дана робота. У роботі було розглянуто досвід впровадження у галузь, коротка класифікація, техніки роботи з матеріалом і перспективи подальшого застосування даного виду полімерних матеріалів у реставрації архітектурних пам'яток України [5].

Література:

[1] Кириченко Ю., Прилуцький В., Колористичні рішення історичних будівель у сучасному місті, проблеми розвитку наукової реставрації, (тези доповідей конференції ХНУБА), 2018.

[2] Eric Doehne, Clifford. A. Price, Stone Conservation: An Overview of Current Research, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2010.

[3] Y.A. Kyrychenko, Y.M. Danchenko, Classification of epoxy resins and their practical use for restoration, Academic and Scientific Challenges of Diverse Fields of Knowledge in the 21th Century, 2 березня, Харків, 2018, 199-202.

[4] ДБН В.3.2-1-2004, Реставраційні, консерваційні та ремонтні роботи на пам'ятниках культурної спадщини. *Держбуд України*, Київ, 2005.

[5] Metropolitan Museum Journal, The Metropolitan Museum of Art, New York, vol. 49, 2014.

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

МАЛЯРЕНКО М.В., ЮРЧЕНКО О.І., ТІТОВА Н.П.

Харківський національний університет ім.В.Н.Каразіна

nikita.maliarenko1868@gmail.com

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

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

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

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

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

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

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

INVESTIGATION OF THE DESTRUCTION OF FURANO-EPOXY COMPOSITES WITHIN THE FRAMEWORK OF FRACTAL GEOMETRY

RASSOKHA A., CHERKASHINA A., SUKHOSTAVSKAYA M.
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
rassan2000@ukr.net

The destruction of furano-epoxy composites is due to the identification of fundamental parameters between micro- and macroparameters of fracture based on the combination of synergetics, fractal theory and fracture mechanics. A feature of the destruction of composites is its discrete character with respect to time and space of destruction and strength, which are of statistical nature. Destruction depends on the structure, size and configuration of a composite, the nature of the external environment as well as the type of load. The statistical nature of destruction is due to two factors: the influence of fluctuations, randomnesses in the location and size of crack-like defects. The first reason is microscopic, the second is macroscopic. In evaluating the relationships between the characteristics of a fracture at micro and macro levels, which are determined by statistical nature of the destruction of composites and the influence of fluctuations on the process of destruction of furano-epoxy material, it is advisable to apply data on fractals and synergetics. The object of the study was a furano-epoxy composite based on FAED-50 (20), quartz sand, aminophenol hardener Agidola AF-2. The main deformation-strength properties of composites have been investigated. The parameters which have been analyzed are fractal dimension, the value of the percolation threshold parameter, statistical characteristics of the destruction process of composites. The number of microcracks with an average radius in the composite under load and critical tensile stress (MPa), has been calculated from Griffith's theory $\sigma_c \approx 5 \cdot E/6$, where E, the modulus of elasticity, (MPa), has been determined from the ratio at: $N_f = \rightarrow N: N_f = 4 \cdot \sigma^2 / \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_c^2$. At optimum technological parameters of molding products the size of defects in composites is equal to 10 - 15 microns.

The critical concentration of cracks (the number of pores, cracks, etc. per volume unit) that determines the strength of the system as a whole is estimated taking into account the relative rms deviation of the parameter: experimentally for two and three-dimensional space $C = 0,54$; $d -$; the dimensionality of space; $l -$ index of the correlation radius (for two - dimensional space $l = 1,33$, three - dimensional $l = 0,8 - 0,9$): $N_m = [C/W]^{ld}$). The relationship between N_m and the lattice period A- is determined by the dependence: $N_m = [L/A]^d$, where L - the size of the system, m (under experimental conditions $L = 10^{-2}$ m).

The analysis of the data suggests that despite the fact that the number of microcracks and microdefects in composites before destruction is large (tens of thousands), their strength is determined by several tens of large accumulations of microcracks (focal destruction zones), i.e. there is a strong localization of accumulations with the formation of clusters. Large focal zones (clusters) are formed when the concentration criterion for microcracks is met, i.e. to form a small number of large clusters, it is necessary to have a lot of microcracks. Discrete phenomena in the mechanics of the destruction of composites from the standpoint of synergetics are due to the presence of fracture self-organization under various types of load, and they are manifested at the macrolevel by powerful collective processes of transformation of the significant part of the fractal structure.

Актуальні проблеми створення алмазо-абразивних матеріалів на керамічних зв'язках та шляхи їх вирішення

ФЕДОРЕНКО Д., БОГДАНОВА К., РЕГЕДА Н.

Національний технічний університет «ХПІ», вул. Кирпичова, 2, Харків,
Україна

natali.regeda@mail.ru

Шліфування інструментом з надтвердих матеріалів (НТМ) є найбільш високопродуктивним способом обробки твердих сплавів, металів, кераміки, ситалів та гібридних композиційних матеріалів. Питанню створення високоресурсного алмазно-абразивного інструменту (ААІ) приділяється велика увага. У порівнянні з алмазними кругами на металічних та полімерних зв'язках керамоматричний інструмент відрізняється підвищеною міцністю, високою продуктивністю, стійкістю до агресивних середовищ та здатністю до відновлення ріжучої здатності за рахунок самозагострення зерен безпосередньо під час шліфування [1].

Виготовлення ААІ на керамічних зв'язках є складним фізико-хімічним процесом, що пов'язано, перш за все, з руйнуванням зерен внаслідок виникнення в них руйнівних напруг під дією температурно-силових навантажень на етапі спікання алмазоносного шару [2]. В роботах [2, 3] наголошується на необхідності синтезу легкоплавких керамічних зв'язок. Розробка зв'язки із заданими фізико-механічними і теплофізичними властивостями, яка здатна забезпечити спікання композиту при температурі до 650 °С, дозволить виключити високотемпературне руйнування алмазних зерен на стадії виготовлення ААІ.

На підставі 3D моделювання процесу формування алмазоносного шару визначені раціональний фазовий склад та властивості основних структурних складових керамоматричного алмазовмісного композиту, що забезпечують цілісність зерен в умовах вільного спікання в інтервалі температур 500-600 °С. На основі композицій системи PbO–V₂O₃, модифікованих оксидами Al₂O₃ і CuO, розроблено склад склакомпонента керамічної зв'язки з температурою плавлення 470 °С та температурним коефіцієнтом лінійного розширення $\alpha = 8,60 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Керамічна зв'язка, що містить легкоплавкий склакомпонент, вторинний абразив (SiC) та пластифікатор (каолініто-гідрослюдисту глину), забезпечує спікання алмазоносного шару за температури 550 °С. Розплав, що утворюється при температурі формування алмазоносного шару, характеризується в'язкістю $\eta = 37111,94$ Па·с та поверхневим натягом $\sigma = 0,1415$ Н/м, що забезпечує рівномірне бездефектне спікання композиту.

Література:

[1] Ioan D. Marinescu, Mike P. Hitchiner, Eckart Uhlmann, W. Brian Rowe, Ichiro Inasaki. *Handbook of Machining with Grinding Wheels*. Chapter 6.6 Vitriified Bonds for Diamond Wheels, *CRC Press*, 147-149 (2016).

[2] Л.В. Судник, П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко. *Алмазосодержащие абразивные наноконпозиты*, Минск: Беларус. Наука, 319 (2012).

[3] B. Staniewicz-Brudnik, E. Bączek and G. Skrabalak, "The New Generation of Diamond Wheels with Vitriified (Ceramic) Bonds" in *Sintering Techniques of Materials*, edited by Dr. Arunachalam Lakshmanan, InTech, 53-76 (2015).

Молекулярно імпринтовані полімери модифіковані іонними рідинами для «pipette-tip» твердофазної екстракції

ЗОСИМЧУК О.Р., ЛЕВЧИК В.М., КОБИЛИНСЬКА Н.Г.

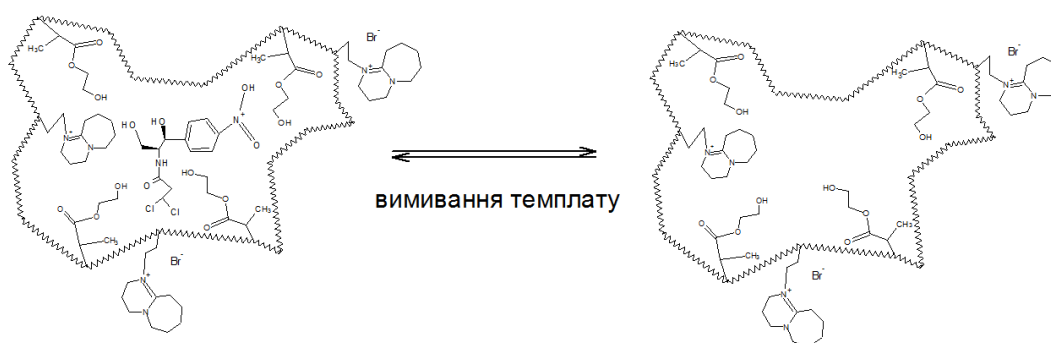
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська 64/13, Київ, 01033

alex4658@ukr.net

На сьогоднішній день молекулярно імпринтовані полімери (МІП) набули широкого використання, як в аналітичній хімії так і в хімії матеріалів []. Найчастіше їх використовують як сорбенти для твердофазної екстракції та стаціонарні адсорбційні фази в твердофазній мікроекстракції.

В роботі запропоновано МІП для селективної «pipette-tip» твердофазної екстракції та попередньої концентрування слідових кількостей барвників (наприкладі метиленового синього) та антибактеріальних препаратів з водних розчинів. З цією метою новий тип іонних рідин (1-аліл-1,8-діазобіциклоундец-7-ен бромідом) було одержано та використано як селективний агент. Вибір модифікуючих полімерів базувався на наявних літературних даних щодо спорідненості до різних розчинників та цільових аналітів. МІП одержували в тетрагідрофурані з використанням хлорамфеніколу як темплату, гідроксіетил- та метилметакрилату як функціональних мономерів, а бісакрилонітрилу як крослінкера, ініціатор полімеризації – азобісізобутіронітрил:



Контроль за проходження реакції на поверхні МІП та вимивання темплату з полімерної матриці проводили, відповідною, методами ІЧ-спектроскопії та ВЕРХ. Відповідно до даних ізотерм ад/десорбції азоту одержаних МІП з питомою площею поверхні до 280 м²/г. Кількісний вміст аналітів у розчинів після екстракції проводили за допомогою ВЕРХ з УФ детектуванням, а в твердій фазі – спектроскопією дифузійного відбиття.

Вивчено закономірності фазоутворення для індивідуальних МІП та модифікованих іонними рідинами, їх гідрофільні властивості. Показано, що адсорбційна ємність немодифікованих МІП в динамічному режимі залежить від природи барвника, рН середовища, типу функціонального мономеру і знаходиться в межах (0,5-3,9) ммоль/г. Модифікування МІП іонними рідинами призводить до зменшення сорбції метиленового синього у всьому інтервалі рН та збільшення сорбційної ємності адсорбенту щодо антибактеріальних препаратів тетрациклінового ряду.

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ АМІНОКИСЛОТ З 2,4-ДИНІТРОФТОРБЕНЗОЛОМ ТА ОРТОФТАЛЕВИМ АЛЬДЕГІДОМ У ФАЗУ НЕІОННОЇ ПАР

МАКУХА О., Рудь І., СТРУК О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул.

Володимирська, 60, Київ, Україна

MaKukha_O@ukr.net

Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння широко застосовується в аналітичній практиці для розробки гібридних аналітичних методик визначення мікрокомпонентів, для концентрування іонів металів, органічних сполук, фармацевтичних препаратів тощо. Утворювані міцелярні фази відносяться до високоорганізованих упорядкованих супрамолекулярних систем, що складаються з великих гідратованих міцел або їх агрегатів та води. Така дифільна структура фаз неіонних ПАР забезпечує їх гомогенність на макро- та гетерогенність на мікрорівнях, що обумовлює перспективи вилучення гідрофобних та гідрофільних субстратів. З нашої точки зору, концентрування сполук гідрофільної природи відноситься до проблемних аналітичних завдань. Тому метою роботи було вивчення основних закономірностей міжфазового розподілу гідрофільних L-амінокислот у міцелярно-екстракційних системах для подальшого спектроскопічного та хроматографічного визначення.

Ступені вилучення ряду L-форм індивідуальних амінокислот у міцелярну фазу НПАР Triton X-100 знаходяться у широких межах (25-60%). Максимальна ефективність вилучення спостерігалась при значеннях рН, що відповідають ізоелектричній точці для кожної з амінокислот. Параметри міжфазового розподілу у досліджуваних системах дозволяють виокремити дві умовні групи гідрофільності/гідрофобності амінокислот. Першу групу складають амінокислоти з індексом гідрофобності ($\log P$) в межах від -4,5 до -3, для яких ступені вилучення у міцелярну фазу складають 20-30%. Другу умовну групу складають амінокислоти з $\log P$ в діапазоні від -2,5 до 1,5, які вилучаються у міцелярну фазу на 40-60%.

Для підвищення ступенів вилучення амінокислот дослідили можливість використання 2,4-динітрофторбензолу та ортофталевого альдегіду, що застосовуються для дериватизації амінокислот при їх хроматографічному визначенні з УФ та флуоресцентною детекцією. Такий підхід забезпечує одночасну модифікацію аналітичної форми для концентрування та наступного визначення.

При використанні 2,4-динітрофторбензолу спостерігалось підвищення ступенів вилучення найбільш гідрофільних амінокислот з $\log P$ в межах від -4,5 до -3. Загалом, ступені вилучення гліцину, треоніну, глютаміну, серину, аспарагінової та глютамінової кислот зростають до 70-80%. Одночасно ступені вилучення дериватів більш гідрофобних амінокислот другої умовно виділеної групи підвищуються на 10-15%. Вплив ортофталевого альдегіду на параметри міжфазового розподілу амінокислот виявився менш значимим. Отримані дані створюють передумови для розробки методик спектроскопічного та хроматографічного визначення ряду L-амінокислот з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням їх дериватів.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАЗОЛАМИДА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

КУРИЛО Е., ФЕДОРЧУК О.¹, ЗАЙЦЕВ В.²

1. Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко 01601,
Киев, ул. Владимирская, 64/13

2. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Department of Chemistry,
Brazil
olga8182@gmail.com

Мочегонные средства (диуретики) — медицинские препараты, способствующие выведению из организма избытка электролитов и воды, нормализуя состояние внутренней среды. Кроме своего прямого назначения диуретики широко используется в качестве спортивных допингов для уменьшения массы тела в соревновательных видах спорта, а также для сокрытия факта употребления других допингов. Одним из самых распространенных диуретиков выступает ацетазоламид.

В настоящее время для определения диуретиков используются: ВЕРХ, оптические биосенсоры, вольтамперометрические методы, ферментативный анализ. В большинстве случаев необходима пробоподготовка, которая включает стадию экстракционного концентрирования органическими растворителями. Это приводит к трудоемкости, высокой себестоимости анализа и ограниченной избирательности.

Альтернативой жидкостной экстракции выступает твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) из водных растворов. При этом десорбцию определяемого компонента можно проводить при нагревании, в частности, в инжекторе газового хроматографа. Однако, летучесть ацетазоламида недостаточна для ГХ определения, что приводит к необходимости его дериватизации.

В работе проведено концентрирование ацетазоламида двумя методами: твердофазная экстракция (ТФЭ) и ТФМЭ. ТФЭ проводили на С18 картридже в динамическом режиме, концентрацию ацетазоламида в растворах контролировали спектрофотометрическим методом ($\lambda=265$ нм). Установлена сорбционная емкость и оптимальное рН сорбции (рН=7).

Твердофазную микроэкстракцию проводили с помощью шприца, на иглу которого нанесен полидиметилсилоксан. Установлена емкость сорбента, а также оптимальное время сорбции. Дериватизацию сорбированного препарата проводили непосредственно на игле, опуская ее в метилирующий агент (CH_3I в присутствии ацетона и K_2CO_3). Количественное определение ацетазоламида проводили газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором с использованием внутреннего стандарта фуросемида.

Разработанная методика газохроматографического определения ацетазоламида с предварительной ТФМЭ позволяет определять ацетазоламид в пробе на уровне $4 \cdot 10^{-3}$ мг. Методика характеризуется удовлетворительной правильностью и точностью, что делает ее перспективной альтернативой ВЭЖХ определению диуретиков в биопробах с предварительной жидкостной экстракцией.

**Изучение поведения производных 5-нитроимидазола
в условиях общего ТСХ-скрининга лекарственных веществ
в химико-токсикологическом анализе**

ШОВКОВАЯ О.В., ШКАРЛАТ Г.Л., КЛИМЕНКО Л.Ю., ШОВКОВАЯ З.В.

*Национальный фармацевтический университет, ул. Пушкинская, 53, Харьков,
Украина*

lina_klimenko@nuph.edu.ua

Метод ТСХ широко используется для скрининга токсикологически значимых веществ в ходе выполнения судебно-токсикологических исследований. При этом основное внимание уделяется хроматографическому поведению аналитов в стандартных системах и их визуализации с использованием ряда стандартных реагентов [1].

Целью данной работы является комплексное изучение поведения лекарственных препаратов группы 5-нитроимидазола, широко применяемых в Украине (метронидазола, секнидазола, орнидазола, тинидазола и ниморазола), в условиях ТСХ-скрининга лекарственных веществ в химико-токсикологическом анализе.

Изучение целевых веществ проводили в таких условиях:

а) рекомендуемый [1] вариант ТСХ-скрининга: для веществ основного характера – системы растворителей: 1) метанол – 25% NH₃ (100:1,5); 2) циклогексан – толуол – диэтиламин (75:15:10); 3) хлороформ – метанол (9:1); 4) ацетон; 5) метанол; 6) метанол – *n*-бутанол (6:4); проявители – подкисленный раствор нингидрина, реактив ФПН, реактив Драгендорфа, подкисленный раствор калия йодплатината, реактив Марки, реактив Манделина, подкисленный раствор KMnO₄; для веществ кислого и нейтрального характера – системы растворителей: 1) хлороформ – ацетон (8:2); 2) этилацетат – метанол – 25% NH₃ (85:10:5); 3) этилацетат; 4) хлороформ – метанол (9:1); проявители – реактив Ван Урка, 5% FeCl₃, подкисленный раствор калия йодплатината, подкисленный раствор KMnO₄.

б) вариант ТСХ-скрининга, используемый в отечественных судебно-токсикологических лабораториях: для веществ основного характера – системы растворителей: 1) хлороформ – диоксан – ацетон – 25% NH₃ (47,5:45:5:2,5); 2) толуол – ацетон – этанол – 25% NH₃ (45:45:7,5:2,5); 3) этилацетат – метанол – 25% NH₃ (85:10:5); проявители – подкисленный раствор нингидрина, реактив Драгендорфа, 50% H₂SO₄ в C₂H₅OH, подкисленный раствор KMnO₄; для веществ кислого и нейтрального характера – системы растворителей: 1) хлороформ – ацетон (8:2); проявители – 5% раствор FeCl₃, реактив Драгендорфа, HgSO₄/дифенилкарбазон, подкисленный раствор KMnO₄.

Определены значения R_f и окраска пятен исследуемых веществ в условиях ТСХ-скрининга, что позволит в ходе проведения судебно-токсикологических экспертиз избежать ложно отрицательных и ложно положительных выводов.

Литература:

[1] A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop, “Clarke’s analysis of drugs and poisons in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material”, 4th ed., London: Pharmaceutical Press, 2609 (2011).

[2] G. L. Shkarlat, L. Yu. Klimenko, Z. V. Shovkova, N. B. Havrysh, V. O. Lebedynets, *J. Pharm. Sci. & Res.* **10** (3), 474–480 (2018).

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЭФАВИРЕНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

СЛАБЯК О.И.¹, ИВАНЧУК И.М.¹, КЛИМЕНКО Л.Ю.²

¹Ивано-Франковский национальный медицинский университет, ул. Галицкая, 2,
Ивано-Франковск, Украина

²Национальный фармацевтический университет, ул. Пушкинская, 53, Харьков,
Украина

lina_klimenko@nuph.edu.ua

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

Целью нашей работы является установление оптимальных условий применения экстракции в химико-токсикологическом анализе биологических объектов на эфавиренц для экстракционной очистки и выделения препарата.

Нами предложена следующая схема исследований: 1) направление 1 – общепринятая жидко-жидкостная экстракция не смешивающимися с водой органическими растворителями; 2) направление 2 – экстракция амфифильными растворителями с последующим отделением органического слоя в условиях насыщения водной фазы аммония сульфатом. Во всех случаях рН среды создавали с помощью растворов хлористоводородной кислоты, раствора аммиака или раствора гидроксида натрия. Степень экстракции определяли для однократной обработки водного раствора органическим растворителем в течение 15 мин. Количество экстрагированного вещества определяли с помощью двух методик с использованием этанола и раствора гидроксида натрия, измеряя поглощение при длинах волн 247 и 267 нм соответственно. Для каждой исследуемой процедуры экстракции параллельно проводили обработку *blank*-растворов (водных растворов без добавления препарата).

Обработка водных растворов ацетонитрилом, изопропанолом, этанолом с последующим «высаливанием» аммония сульфатом во всех случаях позволяет извлекать достаточно высокие количества эфавиренца во всех средах (не менее 80%). Наиболее высокая степень извлечения наблюдается в сильно кислой среде (95 – 98%), а затем постепенно уменьшается до 80 – 85%. В случае применения жидко-жидкостной экстракции хлороформом или смесью хлороформ–изопропанол (8:2) наблюдается снижение степени экстракции эфавиренца при увеличении значения рН среды; наивысшее значение степени извлечения находится в сильно кислой среде. Добавление изопропанола к хлороформу приводит к значительному увеличению степени извлечения (в среднем на 25 – 30%) при рН = 2 (до 65% соответственно).

Литература:

[1] N. M. Grilo, M. João Correia, J. P. Miranda, M. Cipriano, J. Serpa, M. Matilde Marques, E. C. Monteiro, A. M. M. Antunes, L. N. Diogo, S. A. Pereira, *Eur. J. Pharm. Sci.* **105**, 47–54 (2017).

Вольтамперометрическое поведение метандиенона и триамцинолона ацетонида на угольно-пастовых электродах

ЗАГРЕВСКИЙ П.¹, БЕЛИКОВ К.^{1,2}

¹ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ», пр. Науки, 60, Харьков

²Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4,

Харьков

pavel.voltammetry@meta.ua

Метандиенон (МД) и триамцинолона ацетонид (ТА) – синтетические кетостероиды, используемые в фармации. МД относится к анаболическим стероидам с выраженным андрогенным действием, применяемым при лечении заболеваний, связанных с нарушением белкового обмена, и в то же время к наиболее часто определяемым стероидным допинговым средствам (<https://www.wada-ama.org/en/resources/laboratories/anti-doping-testing-figures>). ТА – противовоспалительное и антиаллергическое средство для лечения ревматоидного артрита и заболеваний кожи.

В последнее время для определения электроактивных стероидов растет интерес к применению вольтамперометрических методов благодаря их чувствительности, экспрессности и простоте. Угольно-пастовые электроды обладают широким рабочим диапазоном потенциалов и низким фоновым током, они практичны, просты в изготовлении, имеют легко обновляемую поверхность, что выделяет их среди других применяемых в вольтамперометрии электродов. Однако в настоящее время литературные данные о применении угольно-пастовых электродов для вольтамперометрического определения исследуемых стероидов отсутствуют.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что МД и ТА необратимо восстанавливаются при потенциалах $-0.95 \dots -1.35$ В и $-1.00 \dots -1.37$ В соответственно в зависимости от рН раствора и скорости развертки потенциала. Максимальный сигнал наблюдается при рН 3 для МД и рН 4 для ТА (использовался универсальный буферный раствор). Процесс восстановления обоих соединений сопровождается переносом одного электрона. Оптимальные параметры для измерений аналитического сигнала в режиме дифференциальной импульсной вольтамперометрии такие: амплитуда импульса – 0.1 В и длительность импульса – 0.01 с (в обоих случаях); скорость развертки – 0.2 В/с (для МД) и 0.075 В/с (для ТА). Наложение потенциала в 1.5 В на 30 с перед каждым измерением позволило устранить искажение формы пиков, которое наблюдалось из-за возможной пассивации поверхности угольно-пастового электрода продуктами восстановления исследуемых веществ.

Предел обнаружения стероидов составил 3 мкмоль/л, градуировочный график был линейным в диапазоне концентраций от 7 до 67 мкмоль/л и от 4 до 44 мкмоль/л для МД и ТА соответственно. Показана возможность применения дифференциальной импульсной вольтамперометрии для определения МД в таблетках препарата «Данабол» и ТА в ампулах препарата «Кеналог».

Алюмодеполяризаційний синтез водню в розчинах гідроксиду натрію

РУДЕНКО Н., ЗАБ'ЯКА Н., БАЙРАЧНИЙ В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, Харків, Україна
rudenko231@ukr.net

Отримання водню електролізом в лужних розчинах використовують в багатьох галузях техніки. Останнім часом інтенсивно розвиваються методи електросинтезу водню шляхом електрохімічного розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах з використанням відновлювальних джерел струму, таких як гідро та сонячна енергетика.

В роботі досліджені кінетичні залежності розчинення широко доступних алюмінієвих сплавів та їх промислових відходів в розчинах NaOH з активаторами на основі хлоридів.

Визначені кінетичні залежності розчинення алюмінію в розчинах NaOH з домішками NaCl в залежності від концентрації NaOH (1 – 5 моль/дм³), NaCl (0,05 – 0,1 моль/дм³), шорсткості поверхні сплавів АМЦ, АМГ, температури та густини струму розчинення [1]. Аналіз цих даних забезпечив визначення оптимальних умов технологічного процесу отримання водню в результаті корозійного саморозчинення алюмінію в NaOH за механізмом водневої деполяризації та його електрохімічного розчинення, яке збільшує об'єми виділення водню на аноді. На основі приведених досліджень визначені питомі швидкості розчинення водню в залежності від концентрації NaOH та NaCl, які мають величини $(1 \div 1,5) \cdot 10^{-2}$ г з 1 см² поверхні за 1 годину та питомі об'єми водню, які виділяються на аноді за рахунок хімічного та електрохімічного розчинення алюмінію. Вони досягають питомих об'ємів $(1,5 \div 1,9)$ дм³ з 1 см² поверхні за 1 годину [2]. Реалізація алюмодеполяризаційного циклу електросинтезу водню в значній мірі спрощує матеріало та енергоємність такого способу синтезу H₂. Вона використовує доступні матеріали та відновлювальні джерела струму. Технологія екологічно безпечна, застосовує прості електролізери без мембран. Не потребує складних пристроїв для накопичення та транспорту водню. Електросинтез водню таким способом має перспективу використання водню як джерела тепла в побуті та інших потреб продуктивністю до 10 м³ водню за годину [3].

Література:

[1] Б. І. Байрачний, С. Г. Желавський, А. О. Майзеліс, О. В. Вороніна, «Корозійна поведінка електродних матеріалів для отримання водню», під редакцією Р. Р. Кокота, видавця: Фізико-хімічна механіка матеріалів, 124 (2017).

[2] Л. Ф. Козин, С. В. Волков, «Сучасна енергетика і екологія: проблеми і перспективи», Київ, Науково-виробниче підприємство «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 772 (2006).

[3] М. Д. Кошель, «Теоретичні основи електрохімічної енергетики», Дніпропетровськ: УДХТУ, 430 (2002).

Про вільні радикали, антиоксиданти та французький парадокс

КОРНЕТ М

Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66, Запоріжжя, Україна
kornetmarina77@gmail.com

Традиційно вільні радикали заведено вважати небезпечними та токсичними речовинами через їх прямий руйнівний ефект відносно чутливих та біологічно важливих мішеней (окисний стрес) і процес старіння організму не в останню чергу пов'язують з накопичувальним ефектом від шкоди, завданої вільними радикалами. Відносно недавні дослідження дозволили поглянути на ці сполуки під новим кутом, демонструючи певні корисні ефекти супероксид радикалу та реактивних форм кисню (РФК) [1]. Наприклад, РФК розглядають як один зі шляхів клітинної регуляції внаслідок redox-реакцій, а їх негативні ефекти розглядають головним чином через розлагодження сигналізації, а не через безпосереднє пошкодження чутливих об'єктів. За однією з таких точок зору, такі РФК як перекис водню і супероксид є не просто ініціаторами старіння, але й можуть бути агентами, що подовжують термін життя, діючи, наприклад, як сигнали виживання (pro-survival signals) [2, 3].



Отже, що являють собою вільні радикали, які структури допомагають тримати баланс між негативним впливом і позитивними ефектами цих утворень та який life hacking мають французи для рівноваги, націленої на довге життя?

Література:

- [1] S. I. Liochev, *Free Radic. Biol. Med.*, **6**, 1-4 (2013).
- [2] Е.Б. Меньшикова, В.З. Ланкин, Н.К. Зенков и др. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты. М.: Фирма «Слово», 556, (2006).
- [3] В.А. Костюк, А.И. Потапович. Биорадикалы и антиоксиданты. Мн.: БГУ, 179, (2004).

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Borovyk P.	24	Вовк М.	14, 39
Cherkashina A.	78	Водолазька Н.	55
Garmanchuk L.	24	Войтенко З.	29
Nehelia A.	24	Воляннюк К.	33
Orysyk S.	24	Воскобойнік О.Ю.	26
Orysyk V.	24	Гавриленко К.	65
Рехнюо V.	24	Говор И.	49
Rassokha A.	78	Голіченко О.	66
Sukhostavskaya M.	78	Горобец Н.Ю.	63
Vovk M.	24	Горохівський А.С.	74
Zborovskii Yu.	24	Готинчан А.	67
Андреев А.В.	44	Григорів Г.В.	34
Андрияшкина Ю.В.	75	Грiневич Л.О.	9, 35
Бабій П.П.	32	Гузей А.Ю.	36
Байрачний В.	86	Даниляк М.-О.	68
Бараков Р.Ю.	44, 65	Данченко Ю.М.	76
Баришніков Г.	12	Динок Е.	53
Батов В.В.	28	Дубров О.	46
Баумер В.	10	Дударко О.	56
Безик А.О.	45, 54	Дуднік О.	57
Беликов К.Н.	72, 85	Дячук О.	67
Бентя А.	14	Егорова А.В.	73
Білоус Т.	46	Едаменко Д.В.	63
Блажинська М.М.	7	Єрмоленко І.	62
Богданова К.	79	Єрьоміна З.Г.	9, 35
Бойчишин Л.	68	Єсипенко О.	16, 29
Бокань М.	8	Желавський О.С.	31
Бондар К.	8	Жикол О.А.	63
Бондаренко С.	17	Забіяка Н.	86
Бондарчук С.В.	27	Загrevский П.	85
Букет О.	47, 51	Зажигалов В.	53
Букриньов О.	42	Заїка Є.	26
Бунина З.	72	Заїченко О.	33
Буряк Е.	72	Зайцев В.	82
Бутова К.Д.	36, 40	Зайцева І.С.	18
Васильєв В.П.	38	Зварич В.	22
Васькевич А.	39	Звягін Є.М.	28, 31
Васькевич Р.	39	Зосимчук О.Р.	80
Ведь М.	62	Зуб Ю.	56
Вітушкіна С.	42	Иванченко А.Г.	63
Власенко А.С.	63	Иванчук И.М.	84

Іванцова Е.С.	50	Макуха О.	81
Калін Д.О.	11	Мальцев Г.В.	73
Кальченко В.	16, 29	Малярєнко М.В.	77
Каракуркчі Г.В.	74	Мариненко А.С.	36
Карауш Н.	12	Марійчук Р.	10
Килівник Ю.М.	60	Мартяк Р.	30
Кириченко О.В.	7, 21	Марфунин Н.	59
Кириченко Ю.О.	76	Матикін О.В.	74
Кириєнко П.	64	Матрунчик О.	52
Китова Д.	58	Мельничук М.І.	38
Клименко Л.Ю.	83, 84	Меньшов С.М.	74
Кобзев Д.	43	Миронова В.	15
Кобилінська Н.Г.	80	Мінаєв Б.	12
Коваль Л.І.	69	Мітіна Н.	33
Колосов М.А.	19	Мішура А.	48
Колотилов С.	65	Морозова А.Д.	20
Коміхов С.О.	18	Нечаєв М.А.	63
Копак Н.	22	Новіков В.	22
Корнет М.	87	Обушак М.	30
Король Н.	37	Овчаренко А.	66
Кравченко М.В.	60	Окрепка Г.	67
Кравченко С.	16	Онисько М.Ю.	25
Кравчук Ю.В.	50	Осіпова А.	16
Кралько І.	6, 23	Павловська Т.Л.	13
Крикля Н.Н.	75	Пандяк Н.	68
Кузнецова Л.	53	Панченко Ю.В.	38
Кулик К.В.	13	Паюк О.	33
Курило Е.	82	Перехода Л.О.	9, 35
Курмач М.	64	Пехньо В.І.	69
Кут М.М.	25	Подушка Т.	52
Лагошняк Д.	65	Полунин Р.	65
Левчик В.М.	80	Попова А.	17
Лега Д.О.	34	Попович Н.	64
Лема А.	68	Походило Н.	30
Лендєл В.Г.	10, 25	Пузіч К.С.	18
Ленлєл В.Г.	37	Радіо С.В.	50
Леонова О.	51	Рахімова М.В.	9, 35
Лесик І.	6	Регеда Н.	79
Литвиненко А.	48	Редько В.	57
Ліпсон В.В.	13, 15	Решетняк Е.А.	33, 75
Літвінчук М.	14	Рисухина А.И.	75
Лунін В.	22	Розанцев Г.М.	50

Рубан О.	57	Тупичак М.	30
Руденко Н.	86	Федоренко Д.	79
Рудь І.	81	Федорчук О.	82
Савчук О.О.	45, 54	Федосенко А.А.	73
Салієва Л.	39	Фізер М.	10, 37
Сахненко М.	62	Фрасинюк М.	17
Сачанова Ю.	62	Харченко А.	59
Сачук Е.	53	Хом'як С.	22
Семененко О.	15	Хрущик Х.	68
Сисоєв Д.О.	31	Чебанов В.А.	20, 28, 31
Сич І.А.	9, 35	Черних В.П.	34
Сич І.В.	9, 35	Черниш Д.	47
Склярів Д.І.	20	Чобіт М.Р.	11, 32, 38
Скнар І.В.	45, 54	Швец Е.Г.	19
Скнар Ю.Є.	45, 54	Швець О.	64
Скрипинець Ю.В.	73	Шемчук Л.А.	34
Слаб'як О.І.	84	Шеховцов С.	55
Славгородська М.В.	21	Шийка О.	30
Слесаренко В.	56	Шишкіна С.В.	20
Сливка М.	10, 37	Шишкіна С.В.	29
Сливка Н.	6, 14, 23, 39	Шкарлат Г.Л.	83
Сліпкань А.	58	Шовковая З.В.	83
Смирнова-Замкова М.	57	Шовковая О.В.	83
Стасевич М.	22	Шопінський В.	55
Страйгородська Л.О.	36, 40	Штеменко О.	58, 66
Стрелко В.В.	60	Штоквиш О.О.	69
Струк О.	81	Щербань Н.	53
Тітова Н.П.	77	Щербань Н.Д.	44
Токарев В.С.	11, 32	Юрченко О.І.	77
Трибрат О.	29	Яким'юк І.	6, 23
Тульський Г.	46, 52	Яремов П.С.	44, 64

ЗАПРОШУЄМО НА РОБОТУ

хіміків-органіків з досвідом роботи в лабораторіях,
та випускників ВНЗ профільних спеціальностей

Науково-виробниче підприємство «Енамін» (м. Київ) – це найбільша українська організація, що займається синтезом сполук для потреб медицини та агрохімії. За 20 років існування компанія «Енамін» стала світовим лідером у своїй галузі, активно співпрацюючи з такими відомими фармацевтичними компаніями як Abbot, Bayer, GlaxoSmithKline, Merck, Pfizer та інші. В компанії сформований злагоджений колектив синтетиків, до складу якого входять більше 40 докторів і кандидатів наук та понад 200 кваліфікованих спеціалістів – професіоналів в галузі органічної та медичної хімії.

ДОЛУЧАЙСЯ ДО НАШОЇ КОМАНДИ!



НАШІ ПЕРЕВАГИ:

- **Гідна заробітна платня**
- **Надання житла**
Власний комфортабельний гуртожиток в м. Бровари (за 30 хвилин їзди від місця роботи).
- **Кар'єрне зростання**
Навіть почавши простим лаборантом, маєте можливість вже за кілька років очолити лабораторію або відділ.
- **Навчання та наукова кар'єра**
Можете поєднувати роботу в компанії з навчанням в університеті, завдяки гнучкому графіку. Братимете участь у міжнародних конференціях та семінарах.

НАШІ РЕСУРСИ:

- **Лабораторії**, оснащені найсучаснішим в Україні обладнанням
- **Найбільша в СНД колекція реактивів** (понад 140 тисяч сполук)
- **Власні ЯМР-спектрометри** (400 і 500 МГц)
- **5 рідинних хроматографів Agilent** з мас-детекторами
- **Доступ до літературних баз даних** безпосередньо з робочих місць, що дозволяє оперативно отримувати посилання та статті з багатьох наукових періодичних видань
- **Власна складувна майстерня**
- Все необхідне **обладнання для проведення первинних біологічних та медико-хімічних досліджень**

КОНТАКТИ:

(044) 502-20-81
marina.mudrik@mail.enamine.net
ua.enamine.net



Наукове видання

ХІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ
ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ
З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ

Збірка праць

Підписано до друку 24.04.2018
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк різнографічний.
Ум.-друк. арк. – 6.1. Обл.-вид. арк. – 6.0.
Зам № 0326

Видано та надруковано ТОВ «ТО Ексклюзив»
Свідоцтво про держреєстрацію ДК №347 від 28.02.2011 р.
М. Харків, 61153, а/с 7492
e-mail: exkluz@ukr.net

