



Національна академія наук України

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



**XIV ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ, СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ
З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ**

Збірка праць

За підтримки

Enamine Ltd



Благодійної організації «Благодійний фонд «Мирне небо Харкова»



Харків
10-12 жовтня 2023 року

УДК 54(063)
Ч 75

Ч 75 XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – К. : ФОП Гуляєва В.М., 2023. – 65 с.
ISBN 978-617-7901-90-6

©ДНУ НТК ІМК НАНУ, 2023

Програмний комітет:

- чл.-кор НАНУ, д.х.н., проф. Валентин ЧЕБАНОВ

Голова програмного комітету

- д.х.н., проф. Олександр ЦИГАНКОВ

Голова секції органічної, медичної та фармацевтичної хімії

- к.х.н., с.д. Костянтин БЄЛКОВ

Голова секції фізичної, неорганічної, аналітичної хімії та матеріалознавства

- д.х.н., проф. Віктор ЧЕРГИНЕЦЬ

- д.х.н., проф. Сергій ДЕСЕНКО

- д.х.н., с.н.с. Олександр КИРИЧЕНКО

- к.х.н., с.д. Катерина БРИЛЬОВА

Організаційний комітет:

- к.х.н. Іліас ЩЕРБАКОВ

Голова Оргкомітету

- Маргарита ЧЕРНЯКОВА

Заступник голови Оргкомітету

- к.х.н. Вікторія ВАРЧЕНКО

Секретар Оргкомітету

- к.х.н. Зінаїда БУНІНА

- к.фарм.н. Ігор ЗІНЧЕНКО

- Дар'я МЯСНІКОВА

- Юлія ШЛЯПКІНА

- Володимир СІРОУС

- Ростислав СВОЯКОВ

- Маргарита ПУЖАЙЧЕРЕДА

- Олександр СІДЕНКО

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

Ядерно-фізичні методи в задачах характеризації та збереження культурної спадщини

Бугай О.М.¹, Білик В.М.¹, Осадчий Є.М.¹

¹ Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми
e-mail: alex.buhay@gmail.com

Дослідження та практичні роботи у сфері збереження культурної спадщини мають наступні напрямки: 1) характеристика (з подальшою атрибуцією, ідентифікацією та визначенням походження об'єктів); 2) абсолютне датування; 3) збереження пам'яток культурної спадщини; 4) реставрація. Останнім часом ядерно-фізичні методи знаходять широке використання в області культурної спадщини. Неруйнівний характер та надійність цих методів є важливими перевагами для їх застосування до об'єктів, що мають високу цінність. Застосування експрес-методів ядерної фізики з використанням прискорювачів, портативних рентгенівських спектрометрів для характеристика артефактів, прискорювальних мас-спектрометрів для датування і лінійних електронних прискорювачів для збереження і реставрації дозволяють підвищити ефективність заходів спрямованих на дослідження і збереження артефактів культурної спадщини.

Створений в Інституті прикладної фізики НАН України Аналітичний комплекс на базі прискорювачів іонів використовується для досліджень з характеристика, збереження та датування об'єктів культурної спадщини. Виконувались роботи з дослідження кольорових металів Черняхівської культури [1], варварських імітацій монет пізньоримського періоду [2], кераміки тощо.

В якості прикладу досліджень з характеристика наведемо дослідження зі з'ясування особливостей технологій виготовлення імітацій монет пізньоримського періоду в «варварських» майстернях Кормільче та Абрикосівка, де були проаналізовані монети, виготовлені з мідних сплавів, та порівняні з монетами, карбованими на центральному дворі в Римі та в провінціях Римської імперії (рис.1). Виявилось, що майстерня Абрикосівка працювала з латунню і бронзами з малим вмістом свинцю. Майстерня Кормільче працювала лише з бронзами з малим вмістом свинцю.

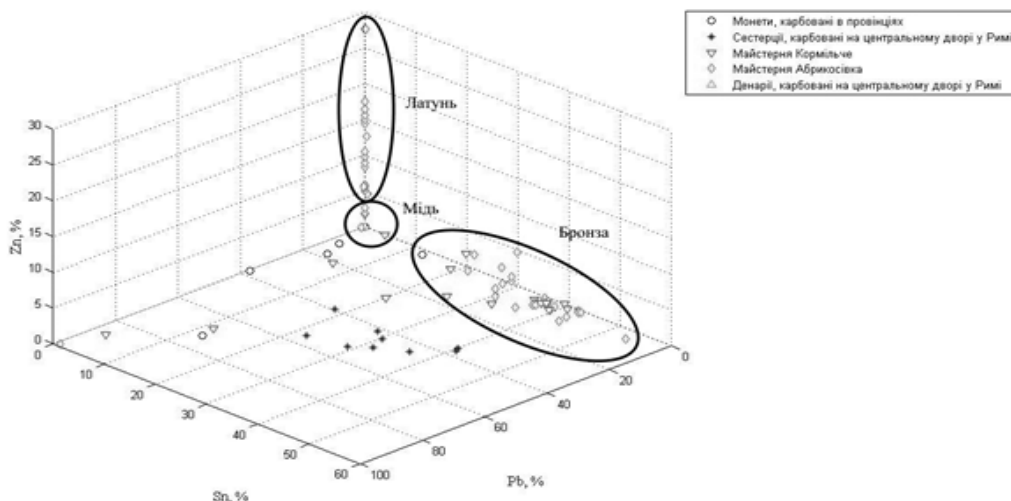


Рис. 1. Вміст олова, цинку, свинцю в сплавах міді

[1] Liubichev, M., Buhay, O., Schultze E. Non-destructive analyses of copper alloys and silver items from Voitenki. The recycling of metal in Cherniakhov culture, *Archaeologia Baltica* 2021, 28, pp.8-24.

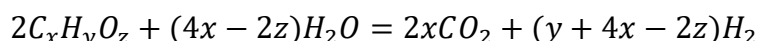
[2] Buhay, O., Myzgin, K., Nadvirnyak, O., Pohorilets O. Elemental composition of cast copies of denarii and related production waste from Ukraine determined using PIXE and XRF methods (готується до друку)

Отримання водню: перспективи та обмеження

П.Є.Стрижак

Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України,
проспект Науки 31, 03028 Київ
e-mail: pstrizhak@hotmail.com

Сьогодні через виснаження нафтових ресурсів водень розглядається як важливий носій енергії у майбутньому в якості моторного палива та для використання у різноманітних паливних технологіях. Сучасна промисловість отримує водень за рахунок риформінгу природного газу (сірий водень), крекінгу нафти та нафтопродуктів, газифікації вугілля (бурий водень). Суттєвими недоліками таких процесів є використання викопних джерел енергії та великі викиди вуглекислого газу в атмосферу. Єдиною альтернативою вуглецевмісній сировині є водень, використання якого не призводить до збільшення концентрації вуглекислого газу в атмосфері. Саме тому актуальним завданням сучасної науки є створення таких технологій отримання водню, які не призводять до збільшення викидів парникових газів. Такий водень можна отримати за допомогою парового риформінгу відновлювальної сировини (зелений водень), зокрема рослинного походження. Розроблено методи отримання водню електролізом води (зелений водень) з використанням електроенергії, виробленої з ядерної, сонячної, вітрової, гідроелектричної або геотермальної енергії; фотоелектрокаталітичного розкладу води (зелений водень); термохімічних перетворень з використанням теплової енергії АЕС (жовтий водень) або геотермальних станцій (зелений водень); піролізу природного газу (бірюзовий водень); парової конверсії метану з утилізацією вуглекислого газу (блакитний водень). Найбільш перспективним є отримання зеленого водню, що дає можливість його виробництва з будь якої відновлювальної сировини або енергії. Головним завданням в такому напрямку є зниження собівартості зеленого водню. Аналіз можливих ресурсів, які є наявними в Україні, показує, що відходів сільського господарства, побутових відходів та теплової енергії АЕС, яка сьогодні не використовується, більш ніж достатньо для багатотонажного виробництва водню. Прикладом є одержання водню за рахунок парового риформінгу біосировини, який описується наступним рівнянням:



Такий процес дозволяє отримувати молекулярний водень як з водню, наявного в біосировині, так і з водню води. Реалізація такого процесу потребує створення новітніх катализаторів та відповідних технологічних рішень, які, станом на сьогодні, реалізовано для парового риформінгу етанолу [1-3]. Наприкінці, обговорюються перспективи таких технологій для забезпечення енергонезалежності України та подальші шляхи розвитку технологій отримання водню.

[1] L.Yu. Dolgikh, Yu.I. Pyatnitsky, P.E. Strizhak Hydrogen production from bioethanol on mixed oxide catalysts // In: M. Brienzo (Ed.), Bioethanol and Beyond: Advances in Production Process and Future Directions (Renewable Energy: Research, Development and Policies). - Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, Inc., 2018. - pp. 381-428

[2] Ю.І. Пятницький, Л.Ю. Долгіх, П.Є. Стрижак Селективність за воднем у паровому риформінгу спиртів // Теорет. та експерим. хімія. - 2021. - Т. 57, № 1. - С. 57-60

[3] L.Y. Dolgikh, A.A. Zhokh, A.I. Trypolskyi, I.L. Stolyarchuk, Y.I. Pyatnitsky, P.E. Strizhak Conceptual design of an autonomous catalytic generator based on bioethanol steam reforming over the ferrite catalyst // Sustainable Chemistry for Climate Action. - 2022. doi:10.1016/j.scca.2022.100010

Development of new potential antihypertensive drugs from hybrid molecules with 1,4-dihydropyridine or pyridine and 1,2,3-triazole moieties

*Anna Geleverya^{1,2}, Sergiy Kovalenko¹, Alexander Kyrychenko¹, Igor Bylov³,
Iryna Zhuravel³*

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine;

² Department of Organic Chemistry, University of Chemistry and Technology, Technicka 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

³ National University of Pharmacy of the Ministry of Health of Ukraine, Kharkiv, Ukraine;
e-mail: Anna.Heleveria@vscht.cz

1,2,3-Triazole-containing analogues of nifedipine offer the possibility of increasing the biostability, bioavailability, efficiency and selectivity of binding to target receptors.

We have designed and synthesized new analogues of nifedipine. We have created a new chemical library consisting of 796 derivatives, including fragments of DHP and the 1,2,3-triazole fragment. The developed library was filtered using a 3D pharmacophore model of the parent nifedipine, which allowed us to reduce the library space to 26 suitable candidates with the required properties. Molecular docking against the rCav1.1 receptors allowed us to identify 7 hits with equal or higher binding affinities for the rCav1.1 receptors compared to approved nifedipine derivatives.

We synthesized triazole aldehydes and β -dicarbonyl derivatives to obtain the targets using the Hantzsch reaction (Fig. 1). The aldehydes were prepared from the corresponding azides by click chemistry with propargyl alcohol and then oxidized with Johnson's reagent. β -Dicarbonyl compounds were obtained from 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one. The Hantzsch reaction was refined to give products in 95-99% yield and over 95% purity.

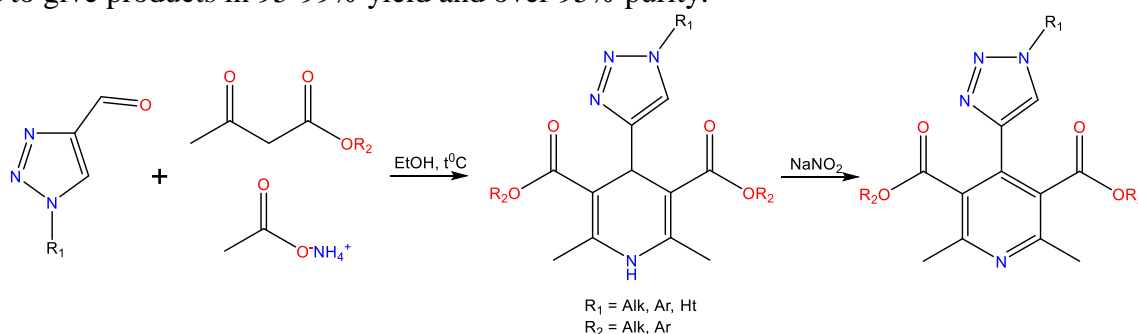


Fig. 1. Synthetic way for obtaining hybrid molecules containing 1,4-dihydropyridine or pyridine and 1,2,3-triazole moieties

The structure and purity of the synthesized compounds were confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and LC-MS experiments.

In summary, the docking studies carried out indicate that the hybrid molecules with 1,4-dihydropyridine and 1,2,3-triazole cores are possible candidates for in-depth pharmacological studies with a high potential to inhibit L-type calcium channels.

This study was funded by the Ministry of Health of Ukraine from the state budget according to the topic «Hybrid pharmacophore approach to innovative pharmacologically active compounds of hypotensive action - molecular design, synthesis and screening of the hybrid molecules containing 1,4-dihydropyridine and 1,2,3-triazole frameworks» (state registration number: 0123U101752).

**ОРГАНІЧНА, МЕДИЧНА ТА
ФАРМАЦЕВТИЧНА ХІМІЯ**

Каліксарен С-1130 селективно та ефективно інгібує Na^+, K^+ -АТРази і модифікує спонтанну скорочувальну активність міометрія

Мельник В.В.

Навчально-науковий інститут високих технологій, просп. Глушкова, 4-г, 03022 Київ
Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, 02000 Київ
e-mail: melnik.varvara@gmail.com

Na^+, K^+ -АТРаза локалізована у плазматичній мембрані (ПМ) клітин збудливих тканин і забезпечує ензиматичне перетворення енергії гідролізу АТФ в енергію трансмембранних градієнтів іонів Na^+ і K^+ , які відіграють важливу роль у процесах регуляції цитоплазматичного об'єму, підтримки рН, генерації потенціалів дії тощо. Na^+, K^+ -АТРаза має велике значення для забезпечення скоротливої активності гладеньких м'язів (ГМ). Тому актуальним є пошук сполук-ефекторів натрієвої помпи ПМ. У цьому аспекті перспективними є каліксарени – макроциклічні сполуки, які, зокрема, здатні селективно змінювати активність ензимів. Попередні дані, одержані у співпраці з академіком НАНУ Кальченком В.І. та його колегами (ІОХ НАНУ), свідчили про те, що калікс[4]арен С-1130 може претендувати на роль селективного інгібітора натрієвої помпи ПМ.

Тому метою даної роботи було визначити закономірності інгібіторного впливу калікс[4]арену С-1130 на натрієву помпу ПМ та спонтанну скоротливу активність ГМ матки — міометрія.

Експерименти були виконані на суспензії ПМ клітин міометрія, обробленій 0,1 % розчином дигітоніну. Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [1]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [2]. Вміст продукту реакції ензиматичного гідролізу АТФ – ортофосфату P_i визначали за методом [3].

Ми показали, що калікс[4]арен С-1130 (100 мкМ) селективно, ефективно (до рівня $2,1 \pm 0,6$ % відносно контролю), дозозалежно і афінно (коефіцієнт інгібування $I_{0,5} = 38 \pm 5$ нМ, коефіцієнт Хілла $n_H = 0,42 \pm 0,03$) пригнічує функціонування натрієвої помпи і водночас практично не впливає на інші АТФ-гідролазні активності ПМ.

Було з'ясовано, що калікс[4]арен С-1130 (100 мкМ) модулював спонтанну скоротливу активність поздовжніх м'язів рогів матки щурів (ізометричний режим), спричиняючи вірогідне збільшення амплітуди (на $21,1 \pm 3,1$ %); при цьому мали місце зміни у механокінетиці процесів як наростання, так і спадання сили скорочення.

Одержані результати дають підстави припустити, що підвищення сили скорочень міометрія під дією калікс[4]арен С-1130 спричиняється інгібуванням натрієвої помпи та, як ми вважаємо, пов'язаним з цим переходом $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ -обмінника ПМ у зворотний режим роботи. Подібний молекулярний механізм забезпечує приріст сили скорочень міометрія за рахунок підсилення надходження Ca^{2+} всередину міоцитів.

Автор доповіді вдячний академіку НАНУ проф. С.О.Костеріну, д.б.н. Векліч Т.О. та д.б.н. Цимбалюк О.В. за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепа Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миометрия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.
2. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N1. – P. 248-282.
3. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cystein and adenosine triphosphate//Anal. Biochem.- 1969. - 28(1-3). P. 436-445.

Антибактеріальна дія на штами стафілококу мідьвмісних композитів на основі малеїнатних комплексів Cu^+

Пустільник С.В., Лагута О.В., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
проспект Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро
e-mail: Spystilnik8@gmail.com

Досліджено дію композитів загального складу $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{Cu}^0$ на два штами стафілококу: *Staphylococcus aureus* (St. aur.) і *Staphylococcus epidermidis* (St. epi.). Встановлено, що основним біоактивним компонентом мідьвмісних композитів є π -комплекс Cu^+ з однозарядним аніоном малеїнової кислоти $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$. Атомарна мідь, яка утворюється у процесі синтезу композиту за рахунок дозованого відновлення цинком комплексу $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$, не утворює окремої металевої фази, а зв'язується в біядерну структуру $[\text{Cu}_2(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Ця речовина має суттєво меншу бактерицидність, порівняно з комплексом $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$. Тому, закономірно, що бактерицидність композитів зменшується пропорційно збільшенню вмісту в них атомарної міді (x). Це підтверджується збільшенням числа колонієутворюючих одиниць (КУО) стафілококу після експозиції протягом години композитами з більшим вмістом Cu^0 (рис.).

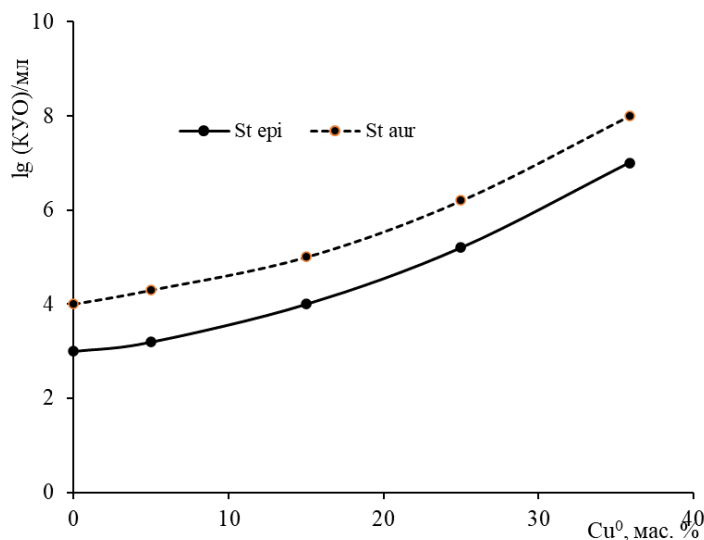


Рис. Залежність вмісту КУО/мл від вмісту в композитах $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{Cu}^0$ атомарної міді після випробувань на штаммах бактерій St. aur. і St. epi. для часу впливу одна година

Вказане дозволяє негативно оцінити перехід від індивідуальних комплексів $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$ до композитів $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{Cu}^0$ з точки зору ефективності дії речовини на мікроорганізми. Однак, гігроскопічність комплексів $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$ та схильність до окиснення киснем повітря обмежує можливість їх використання у якості надійного бактерицидного препарату.

Виявилось, що за присутності у композитах певної кількості біядерних малеїнатних комплексів окисно-відновний потенціал суміші сильно змінюється і кисень на йони Cu^+ перестає діяти. Експериментально було визначено оптимальний склад композиту, при якому повністю гальмується реакція окиснення йонів Cu^+ , але має місце незначне зменшення його бактерицидності. Він відповідає формулі $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{Cu}^0$, тобто - еквівалентній суміші моноядерних $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$ і біядерних $[\text{Cu}_2(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплексів.

Теоретичний опис електрохімічного вилучення важких металів на електроді, модифікованому економічним та екобезпечним кополімером токсинів отруйних грибів

Володимир В. Ткач^{1,2}, Марта В. Кушнір¹, Жозе І. Феррау да Пайва Мартініш², Жарем Р. Гарсія³, Яна Г. Іванушко⁴, Олександра В. Агафонова⁴, Сілвіо С. Де Олівейра⁵, Петро І. Ягодинець¹, Галина М. Поченчук¹, Недждет Каракоюн⁶, Юксель Акинай⁶, Віталій В. Листван⁷, Інна М. Дитинченко⁷

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Факультет інженерії університету Порту, Португалія

³Штатний університет м. Понта-Гросса, Парана, Бразилія

⁴Буковинський державний медичний університет, Україна

⁵Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

⁶Університет «Юзунджу Йил», Ван, Туреччина

⁷Житомирський державний університет ім. І. Франка, Україна

Термін «важкі метали» в широкий вжиток ввів у 1817 році німецький хімік Леопольд Гмелін, і цей термін став настільки популярним, що на його честь навіть назвали стиль рок-музики – «важкий металевий рок», а фанатів цього стилю музики назвали «металістами».

Всього є близько сорока визначення терміну «важкі метали», що відображають різні думки щодо того, які саме метали слід віднести до когорти «важких», однак в сучасній науці важкими прийнято називати метали починаючи із Ванадію (23V). Хоча деякі з цих елементів відносяться до мікро- та ультрамікроелементів (Ферум, Цинк, Кобальт, Манган), більшість із них є надзвичайно (еко)токсичними – характерні приклади – Хром, Кадмій, Меркурій, Плюмбум. Катіони важких металів, особливо перехідних елементів вважаються сильними забрудниками і їх вилучення з природних та стічних вод – надзвичайно важливе завдання.

Що ж до елементів, важчих за Бісмут, вони взагалі не утворюють стійких нуклідів і є радіоактивними. Вони є особливо токсичними, оскільки є джерелом α , β , γ -випромінювання.

У даній роботі розглядається можливість електрохімічного вилучення йонів двох споріднених металів зі змінною валентністю (наприклад Fe^{2+} і Co^{2+}) на економічному та екобезпечному кополімері, мономерами якого є токсини отруйних грибів *P. Involutus*, *S. Orellani* і *A. Xanthodermus*. Більшість із них є фенольними сполуками (або спорідненими до них) і утворюють комплекси із важкими металами:

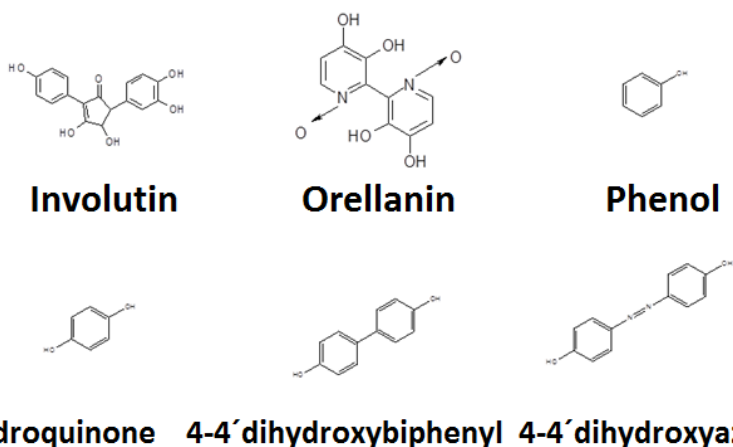


Рис. 1. Фенольні токсини, що потенційно використовуються як мономер

В такому разі поведінка системи описується системою рівнянь (1):

$$\begin{cases} \frac{df}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{A}{\delta} (f_0 - f) - r_1 \right) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_0 - c) - r_2 \right) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P} (r_1 + r_2 - r_o - r_{o1} - r_{o2}) \end{cases} \quad (1)$$

Аналіз поведінки системи підтверджує ефективність системи для вилучення йонів важких металів із природних та стічних вод. Ця система є важливою також і тому що одним із продуктів процесу може бути композитний матеріал Ферум (III) та Кобальт (III) оксигідроксидів із провідним полімером – важливий для перетворення енергії та сенсорики.

Чутливі до мікрооточення сенсори на основі гемісквараїнових барвників

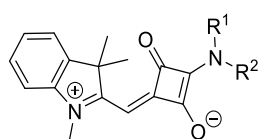
Свояков Р.П., Кулик О.Г., Говор І.В., Татарець А.Л.

ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України», 61072, м. Харків, пр. Науки, 60

e-mail: rostyslavsvojakov@gmail.com

Флуоресцентні барвники, спектральні характеристики яких чутливі до зміни фізико-хімічних параметрів мікрооточення таких як полярність, кислотність та в'язкість, знаходять широке застосування як сенсори у клінічній діагностиці, фармацевтичних та біомедичних аналізах. Однак, незважаючи на різноманіття цих сполук, пошук нових та модифікація існуючих класів флуоресцентних сенсорів з метою покращення їх чутливості, а також розширення сфери практичного застосування, є досить актуальними завданнями.

У даній роботі ми синтезували серію нових гемісквараїнових барвників (Рис. 1) та вперше дослідили їхні спектральні властивості у залежності від змін рН, полярності та в'язкості середовища, а також наявності специфічних взаємодій, зокрема водневих зв'язків, та присутності протеїнів.



MeH: R¹ = Me, R² = H
MeMe: R¹ = Me, R² = Me
PhH: R¹ = Ph, R² = H
PhMe: R¹ = Ph, R² = Me
PhPh: R¹ = Ph, R² = Ph

Рис. 1. Хімічна будова гемісквараїнових барвників.

Гемісквараїнові барвники належать до класу поліметинових барвників та містять у своїй структурі гетероциклічний (індоленін) та ациклічний (вторинна або третинна аміногрупа) фрагменти, які сполучені між собою через залишок сквартної кислоти. Залежно від типу аміногрупи досліджені барвники проявляють різну чутливість до молекулярного середовища. Так, **MeH**, **MeMe**

та **PhMe** є чутливими до полярності: **MeH** демонструє 3.6-кратне зростання інтенсивності флуоресценції при збільшенні діелектричної проникності (κ) від 2.4 до 2.6, тоді як інтенсивність флуоресценції **MeMe** у діапазоні κ від 2 до 30 зростає у 5 разів. У випадку **PhMe** спостерігається 3-кратне зниження інтенсивності флуоресценції у межах $\kappa = 2-10$. Варто також зазначити, що **MeH** має помітну чутливість до утворення водневих зв'язків.

Серед досліджених барвників лише **MeH** ($pK_a \sim 11.7$) і **PhH** ($pK_a \sim 9.3$), що містять вторинні аміногрупи, демонструють чутливість до змін кислотності середовища та можуть бути використані як рН-чутливі сенсори в діапазоні рН 10.3–12.7 і 8.3–10.5, відповідно. Лужний діапазон чутливості дозволяє використовувати ці барвники для вивчення багатьох захворювань, а також для моніторингу змін рН у стічних водах, морській воді, тощо.

Зі збільшенням в'язкості середовища спостерігається зростання квантових виходів флуоресценції (Φ_F) барвників у порядку: **PhH** (9%) < **PhMe** (16%) < **MeH** (21%) < **MeMe** (31%) < **PhPh** (61.5%). Так, завдяки суттєвому зростанню Φ_F в широкому діапазоні в'язкості (до 1000 сП) барвник **PhPh** найкращим чином підходить для визначення в'язкості середовища.

У присутності протеїнів, а саме бичачого сироваткового альбуміну (БСА), інтенсивність флуоресценції барвників зростає зі збільшенням концентрації БСА і при певній концентрації досягає "насичення". В залежності від структури барвника "насичення" спостерігається при наступних концентраціях БСА: **PhH** (~90 мкМ) < **PhMe** (~150 мкМ) \approx **PhPh** (~150 мкМ) < **MeMe** (~250 мкМ) \approx **MeH** (~250 мкМ). Яскравість флуоресценції у присутності БСА зростає в ряду: **MeMe** (24 рази) < **MeH** (32 рази) < **PhH** (52 рази) < **PhPh** (101 раз) < **PhMe** (129 рази). Оскільки комплекс **PhMe** з БСА демонструє найбільш суттєве зростання яскравості флуоресценції, цей барвник можна рекомендувати як сенсор для детекції БСА.

Роботу виконано за підтримки гранту НАН України науково-дослідним лабораторіям/групам молодих учених НАН України (реєстраційний № 0122U002200).

Молекулярний докінг пропоксазепаму з рецепторною системою холецистокініну (ССКАR) – потенційною мішенню анальгетичних лікарських засобів

Валіводзь І. П.¹, Акішева А. С.²

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, вул. Люстдорфська
дорога, 86

65080, м. Одеса

² Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65026 м.
Одеса

e-mail: alinas123567@gmail.com

Похідне бензодіазепіну - пропоксазепам є новаторським анальгетичним засобом, що гальмує гострий та хронічний біль і має полімодальний механізм дії [1-3]. Основною мішенню сполуки для знеболення є $\alpha 2$ та $\alpha 3$ субодиниці рецептора ГАМК. Не виключена можливість, що такими мішеннями є деякі інші рецептори, у тому числі і ССКАR, оскільки вона задіяна в механізмах виникнення болю та взаємодіє з бензодіазепінами [4]. Метод молекулярного моделювання, метою якого є пошук найбільш достовірної орієнтації та конформації ліганду у центрі зв'язування білка-мішені, становить основну суть так званого молекулярного докінгу. Тому мета наших досліджень - вивчення взаємодій пропоксазепаму з ССКАR методом молекулярного докінгу та аналіз складових цих взаємодій.

Молекулярний докінг було проведено з допомогою програми iGEMDOCK v2.1, структури альбуміну (з діазепамом (2BXF) та ібупрофеном (2BXG)) отримані з бази даних біологічних макромолекул [<http://www.rcsb.org/>]. Структури лігандів оптимізовано за величиною внутрішньої енергії у програмі Avogadro (v 1.2.0) та представлених у форматі *.pdb. Загалом на підставі отриманих даних молекулярного докінгу з трьома ключовими макромолекулами, що приймають участь у периферичних механізмах розвитку больових відчуттів можна зробити висновок, що пропоксазепам недостатньо взаємодіє з ключовими ферментами синтезу простагландинів - ЦОГ I (утворюються переважно слабкі Ван-дер-Ваальсові зв'язки, а виявлені місця взаємодії є неспецифічними). Середня енергія зв'язків у порівнянні з референтними сполуками (ацетилсаліцилат, кеторолак, диклофенак, целекоксиб) є найменшою для пропоксазепаму. Взаємодія з ЦОГ II може бути малоефективною, оскільки місця зв'язування локалізовані близько від активного центру та залучають амінокислотні залишки однакового домену. Ймовірним є антагонізм при взаємодії з брадикініновим рецептором 1 типу, що підтверджується однаковими місцями зв'язування з ендogenousним лігандом - брадикініном, та високим значенням середньої енергії зв'язку.

[1] Головенко, М. Я. Пропоксазепам — новаторський анальгетичний засіб, що гальмує гострий та хронічний біль і має полімодальний механізм дії. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.* 2021.4 С.76–90.

[2] Golovenko M., Reder A., Andronati S., Larionov V. (2019) Evidence for the involvement of the GABA-ergic pathway in the anticonvulsant and antinociception activity of Propoxazepam in mice and rats. *J. Pre-Clin. Clin. Res.* - 13(3). - P. 99–105.

[3] Волощук Н.І., Редер А.С., Головенко М.Я., Таран І.В., Пашинська О.С. (2017) Фармакологічний аналіз нейрохімічних антиноцицептивних механізмів дії пропоксазепаму. *Фармакологія та лікарська токсикологія.* - № 1. - С. 3–11.

[4] Erin E. Cawston at al. Molecular Basis for Binding and Subtype Selectivity of 1,4-Benzodiazepine Antagonist Ligands of the Cholecystokinin Receptor. *The journal of biological chemistry.* 2012. 287(22), P. 18618–18635.

Дивний спосіб синтезу амідів піроліденпіровиноградної кислоти на основі бісамідів Угі

Верещак В.О.¹, Міхедькіна О.Й.¹, Ларіна Г.І.¹, Циганков О.В.^{1,2}, Чебанов В.А.²

¹ Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків

² Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, 61072 Харків

e-mail: vladver02@gmail.com

Багатокомпонентна реакція Угі є потужним інструментом для створення бібліотек органічних речовин, серед яких можуть бути нові біологічно активні сполуки та нові компоненти функціональних матеріалів. Особливу роль відіграють так звані реакції пост-Угі, які можуть включати різноманітні пост-циклізації або наступні модифікації функціональних груп і амідних зв'язків у продуктах Угі.

На основі піролід-β-хлорвінілальдегіду **I**, хлороцтової кислоти, *para*-заміщених анілінів і відповідних ізоціанідів нами було синтезовано бісаміди Угі **II**, які в умовах кислотного гідролізу дають два типи продуктів, один з яких є похідним піроліденпіровиноградної кислоти **III**.

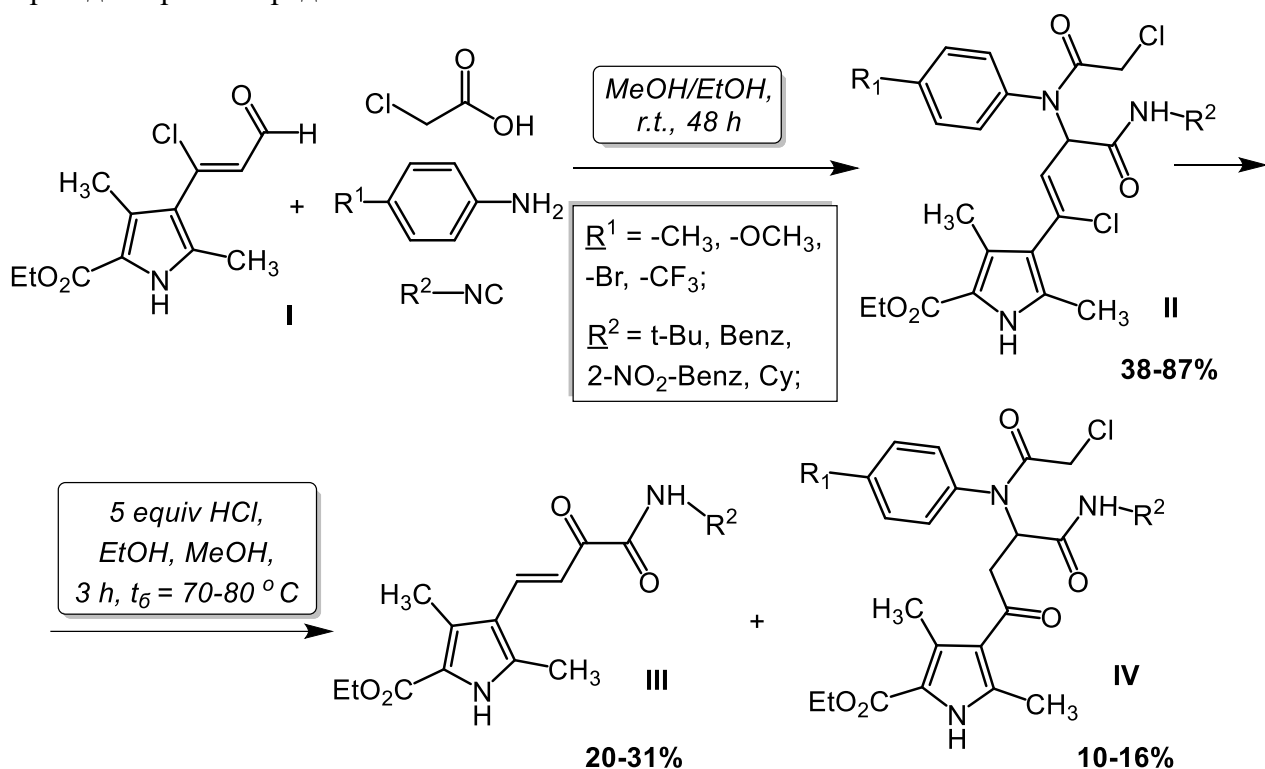


Схема 1. Синтез бісамідів Угі **II** та їх перетворення в умовах кислотного гідролізу

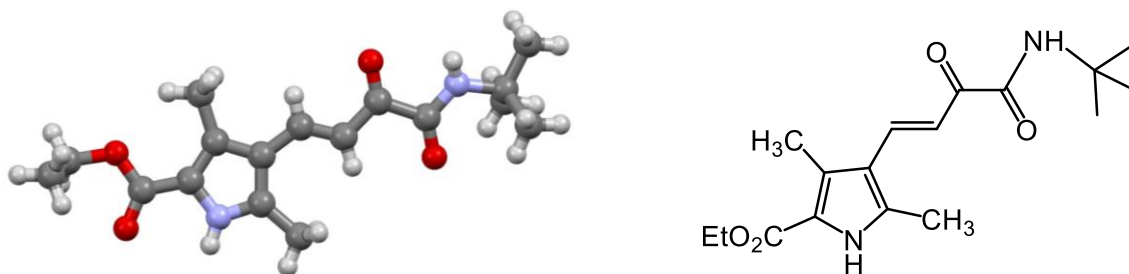


Рисунок 1. РСА аміду похідного піроліденпіровиноградної кислоти **III**

Пошук активних молекул проти коронавірусної хвороби. Скринінг на основі фармакофорного аналізу, докінг, їх взаємозв'язок

Анохін Д. О., Калугін О. М., Коваленко С. М., Кіріченко О. В., Захаров А. Б., Іванов В. В.
Харківський Національний Університет ім. В. Н. Каразіна
e-mail: dmitriy25102002@gmail.com

Проблема пошуку ефективних ліків від COVID-19 залишається актуальною по сьогоднішній день. Експериментальний пошук активних молекул серед мільйонів органічних сполук є неможливим. Проте це можна зробити комп'ютерними методами, такими як фармакофорний скринінг та докінг. Молекулу-ліганд можна представити як набір фармакофорів – активних центрів, що зв'язуються з протеїном. Процедура скринінга полягає у порівнянні таких наборів з фармакофорами референсної молекули з доведеною активністю. Фармакофорний скринінг дозволяє досить швидко аналізувати вибірки, що містять мільйони молекул. Молекулярний докінг – це комп'ютерне моделювання взаємодії ліганду з відповідним білком. У порівнянні зі скринінгом, докінг великих вибірок може бути надто ресурсозатратним. Проте саме докінг є адекватним методом оцінки спорідненості до білка.

У даній роботі, в якості тагета, ми обрали головну протеазу коронавірусу SARS-CoV-2 M^{pro}. Інгібування цієї протеази унеможливує реплікацію ДНК вірусу. У якості референсних лігандів ми вибрали інгібітори N3 та PF-7321332 (PDB-коди структур комплексів 6lu7 та 7vh8, відповідно). Для нашої роботи ми використовували вибірку з 424 похідних 2-(5-арилсульфоніл-4-оксо-3,4-дигідро-2-піримідинсульфо)ацетаміду. Був проведений фармакофорний скринінг та докінг цієї вибірки за допомогою програмного пакету LigandScout [1]. При зіставленні результатів, одержаних цими методами, кореляції між оцінкою фармакофорного скринінгу (Pharmacophore Fit-Score, PFS) та енергії спорідненості (Affinity) не було виявлено (Рис. 1).

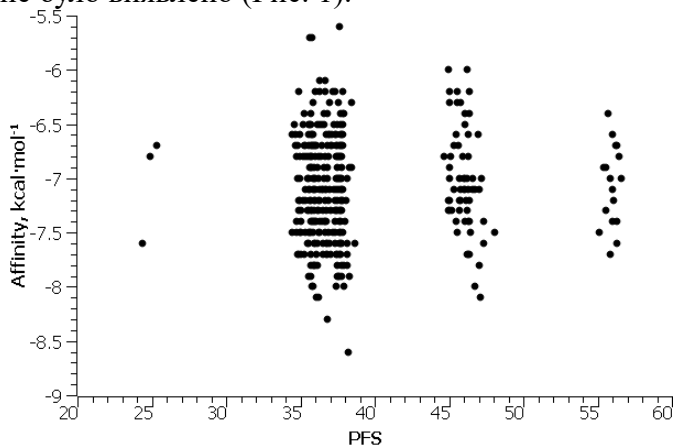


Рис. 1. Графік залежності енергії спорідненості від Pharmacophore Fit-Score

Як альтернативу ресурсозатратному докінгу ми пропонуємо використовувати логістичну регресійну модель, що класифікує молекули на активні та неактивні. У даному випадку молекула вважається активною, якщо її значення енергії спорідненості дорівнює або перевищує енергію зв'язування референсного ліганду. Для комплексів головної протеази 6lu7 та 7vh8 точність моделі склала 79 % та 94 %, відповідно. Ці результати ми вважаємо задовільними для застосування даного підходу для пошуку ефективних препаратів проти COVID-19.

[1] G. Wolber, A. A. Dornhofer, T. Langer. *J Comp.-Aided Mol. Design.* 2006, 20, pp 773–788.

Синтез 2-(4-оксо-5,6,7,8-тетрагідробензо[4,5]тієно[2,3-*d*]піримідин-3(4*H*)-іл)-*N*-арилацетамідів

Васильченко В.С., Власов С.В.

Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна

vickywonder00@gmail.com

Конденсовані гетероциклічні системи на основі піримідинових циклів привернули значну увагу дослідників завдяки широкому спектру фармакологічно корисних властивостей [1]. Зокрема, тієнопіримідини були виявлені як протипухлинні засоби [2]. Незважаючи на перспективність застосування естерних похідних [3], синтез 2-(4-оксо-5,6,7,8-тетрагідробензо[4,5]тієно[2,3-*d*]піримідин-3(4*H*)-іл)-*N*-арилацетамідів у літературі раніше не був представлений та їх фармакологічна активність не досліджувалась.

У даному дослідженні на першому етапі було використано етил-2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тієфен-3-карбоксилат **1** у двокомпонентній взаємодії з формамідом при нагріванні. Дана реакція спрямована на одержання 5,6,7,8-тетрагідро[1]бензотієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **2**. Наявність в структурі сполуки **2** NH фрагменту сприяло спробам її подальшої модифікації шляхом алкілування. Наступним кроком є отримання 2-(4-оксо-5,6,7,8-тетрагідробензо[4,5]тієно[2,3-*d*]піримідин-3(4*H*)-іл)-*N*-арилацетамідів **4** *N*-алкілуванням хлороацетамідами **3**.

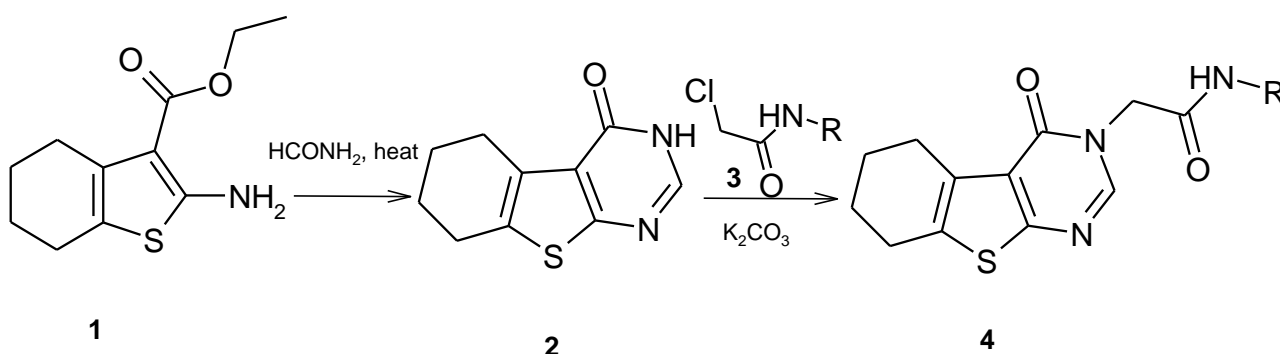


Схема.1. Синтез 2-(4-оксо-5,6,7,8-тетрагідробензо[4,5]тієно[2,3-*d*]піримідин-3(4*H*)-іл)-*N*-арилацетамідів

В ході відпрацювання синтетичної процедури алкілування **2** хлороацетамідами у середовищі диметилформаміду з використанням калію карбонату, нами були підібрані умови для отримання лише одного із можливих продуктів алкілування, що було підтверджено методом хромато-мас-спектроскопії.

Також для переконливого встановлення будови отриманих сполук **4** ми використовували метод спектроскопії ЯМР.

Література

- [1] Dinakaran, V.S.; Bomma, B.; Srinivasan, K.K. Fused pyrimidines: The heterocycle of diverse biological and pharmacological significance. *Der Pharma Chem.* 2012, 4, 255–265.
- [2] Rheault, T.R.; Caferro, T.R.; Dickerson, S.H.; Donaldson, K.H.; Gaul, M.D.; Goetz, A.S.; Mullin, R.J.; McDonald, O.B.; Petrov, K.G.; Rusnak, D.W.; et al. Thienopyrimidine-based dual EGFR/ErbB-2 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, 19, 817–820.
- [3] Aruna Kumari M., Triloknadh S., Harikrishna N., Vijjulatha M., and Venkata Rao C. Synthesis, Antibacterial Activity, and Docking Studies of 1,2,3-triazole-tagged Thieno[2,3-*d*]pyrimidinone Derivatives. *J. Heterocycl. Chem.*, 2017, 54(6), 3672-3681.

Квантово-хімічне моделювання процесів електронного переносу в процесі окиснення частково гідрованих нітрогенвмісних гетероциклів

Шишкіна М.О., Десенко С.М.

НТК «Інститут монокристалів», пр. Науки, 60, 61072 Харків

e-mail: masha.o.shishkina@gmail.com

Частково гідровані нітрогенвмісні гетероцикли широко використовуються в сьогоденній фармацевтичній галузі завдяки широкому спектру їх біологічної активності [1]. Крім того, ці об'єкти відіграють дуже важливу роль в клітинній біоенергетиці як аналоги коферментів NADH, які опосередковують перенос Гідрогену в біологічних системах. Будучи частково гідрованими, ці гетероцикли дуже чутливі до процесів окиснення, які завжди призводять до формування ароматичних аналогів, а в деяких випадках супроводжується утворенням продуктів електрофільного заміщення, які також можуть проявляти біологічну активність.

Таким чином, метою роботи було вивчення процесів окиснення нітрогенвмісних 1,4-дигідрогетероциклів (рис. 1).

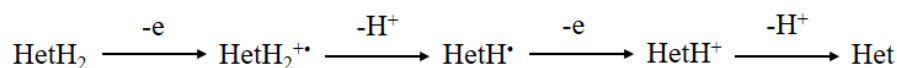


Рис. 1. Схема процесу окиснення 1,4-дигідрогетероциклів [4].

В попередніх роботах нами було проведено методологічне дослідження з метою обрання ефективного методу та моделі квантово-хімічних розрахунків. Проаналізовано електронну будову модельних молекул 1,4-дигідропіридина, 1,4-дигідропіримідина та пірроло-1,4-дигідропіримідина на кожному етапі процесу окиснення. В роботі, що представляється, вивчалось, чи залежить різниця енергій відриву першого та другого електрону від наявності вузлового атому Нітрогену, від кількості та положення атомів Нітрогену в п'ятичленному циклі (Рис. 2).

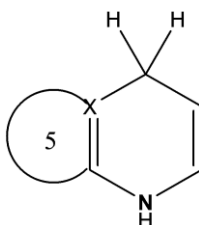


Рис. 2. Загальна схема досліджуваних молекул дигідрогетероциклів

На основі отриманих даних було зроблено висновок, що різниця енергій відриву першого та другого електронів залежить як від положення та кількості атомів Нітрогену, так і від наявності вузлового атому Нітрогену.

[1] Desenko, S. M., Gorobets, M. Yu., Lipson, V. V., Sakhno, Y. I., Chebanov, V. A., Dihydroazolopyrimidines: Past, Present and Perspectives in Synthesis, Green Chemistry and Drug Discovery. The Chemical Record 2023.

[4] Chebanov, V. A., Desenko, S. M., Gurley, T. W., Azaheterocycles Based on α,β -Unsaturated Carbonyls, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2008.

Покращення електрооптичних властивостей флавонолів. Теоретичний аналіз

Ващенко О.В.^{1,2}, Рошаль О. Д.², Міжа А.¹

¹ Institut de Chimie de Nice, Universite Cote d'Azur, 28 av. Valrose, 06108, Nice, France

² Харківський Національний Університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61022, Харків
e-mail: oleksii.vashchenko@etu.univ-cotedazur.fr

Одною з ключових компонент оптоелектронних системах комунікації є модулятор оптичного сигналу, які виготовляють з неорганічних електрооптичних (ЕО) матеріалів. Попри їх значну перевагу у хімічній і термо-стабільності, вони поступаються органічним ЕО матеріалам при зростанні частоти модуляції [1]. Однак застосуванню органічних матеріалів перешкоджає їх низька термічна стабільність, та поступова втрата ЕО властивостей, внаслідок розупорядковування. Тож пошук нових органічних ЕО матеріалів, бажано, з відновлюваних джерел, є актуальною задачею, що є метою цієї роботи на прикладі флавоноїдів.

Флавоноли є сполуками рослинного походження, які переважно застосовуються у фармакології. Між тим, наявність в їх структурах π -спряженого фрагменту з рознесеними донорними і акцепторними групами дозволяє очікувати проявлення ними ЕО властивостей [2]. Жорстка ароматична структура флавонолів і наявність в ній гідроксильних груп, які зробили їх перспективною сировиною для термостійких [3] і вогнетривких пластиків [4], мають забезпечити стійкість і їх ЕО властивостей [2]. Однак, порівняно невисокі значення гіперполяризованості природних флавонолів відносно синтетичних ЕО-хромофорів, вимагає їх суттєвої хімічної модифікації.

Посилення електронодонорної та/або електроноакцепторної здатності замісників має позитивно вплинути на збільшення гіперполяризованості. Ми розглянули два шляхи модифікації флавоноїдів: введення ціано-вмісних груп замість карбонілу (шлях А), та введення аміно- або діалкіламіно груп замість гідроксо-груп (шлях Б):

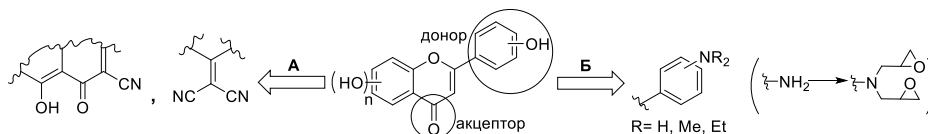


Рис.1 Способи підвищення НЛО властивостей флавоноїдів

Скрінінг найбільш перспективних кандидатів було проведено на основі порівняння величин першої гіперполяризованості β_{tot} , отриманої квантово-хімічною симуляцією методом DFT з використанням гібридного потенціалу B3LYP у базисі 6-311++ G(d,p). Було встановлено, що в той час як модифікація донорних груп призводить до зростання значення β_{tot} в межах 30%, модифікація акцептору призводить до зростання значення β_{tot} в 2-4 рази. Отже є доцільним розпочати експериментальні дослідження з диціанометилен-похідних комерційно доступних флавонолів кверцетину (1) і фізетину (2):



Рис.2 Перспективні диціанометиленпохідні флавонолів кверцетину(1) і фізетину(2)

[1] Liu J., Ouyang C., Huo F., He W., Cao A. Progress in the enhancement of electro-optic coefficients and orientation stability for organic second-order nonlinear optical materials, *Dyes&Pigm.*, 2020, 181, pp 108509–108535.

[2] Mishurov D., Voronkin A., Roshal A., Brovko O., Relaxation behavior and nonlinear properties of thermally stable polymers based on glycidyl derivatives of quercetin, *Opt. Mat.*, 2016, 57, pp 179 – 184.

[3] Dinu R., Pidvorotnia A., Lafont U., Damiano O., Mija A. High performance recyclable and sustainable by design natural polyphenol-based epoxy polyester thermosets. *Green Chem.* 2023, 25 (6), pp 2327–2337.

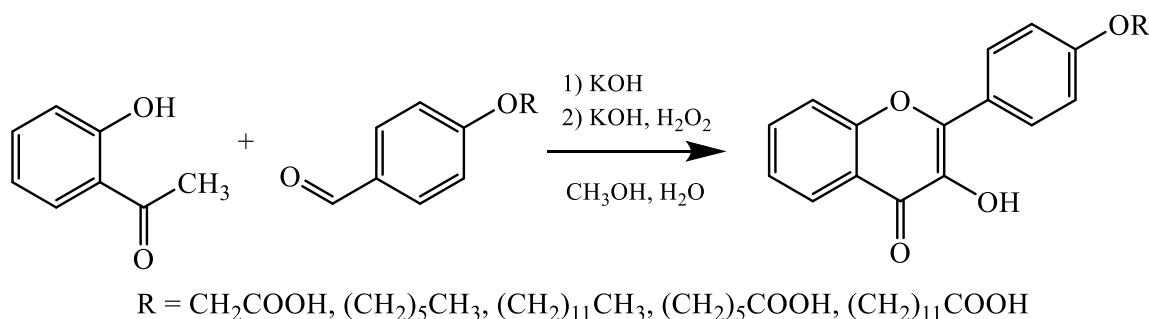
[4] Jinyue D., Na T., Yunyan P., Xiaoqing L., Z. Jin, Biology-base flame-retardant epoxy resin precursor based on natural isoflavone compound and preparation method and application thereof, CN108559061A.

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей нових гідрофобно-модифікованих похідних флавонолу

Сніжко А.Д., Чепелева Л.В., Гладков Є.С., Рошаль О.Д., Кириченко О.В.

Науково-дослідний інститут хімії, Хімічний факультет, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
e-mail: arseniysnizko5@gmail.com

Флуоресцентні зонди на основі флавонолу є перспективними для використання у медико-біологічних дослідженнях. Функціоналізація флавонолів за рахунок введення якірних груп підвищує їх селективність та спорідненість при нековалентному зв'язуванні з досліджуваними біологічними об'єктами. З цією метою в роботі проведено синтез флуоресцентних барвників на основі 3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону, які містять у 4'-положенні бензольного кільця гідрофобні алкільні радикали різної довжини (Схема 1).



Синтез цільових похідних 3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону проводився лінійним або одностадійним методами, виходячи з відповідних заміщених ароматичних альдегідів та 2-гідроксиацетофенонів (Схема 1). При використанні лінійного методу синтезу, проміжні похідні 1-(2-гідроксифеніл)-3-(4-алкоксифеніл)проп-2-єн-1-он-карбонових кислот було виділено та ідентифіковано окремо. Реакція гетероциклізації (реакція Алгара-Флінна-Оямади) здійснювалась нагріванням проміжного 1-(2-гідрокси-феніл)-3-(4-алкоксифеніл)проп-2-єн-1-ону у метанолі з водним розчином гідроксиду калію та пероксиду водню [1].

З використанням флуоресцентної спектроскопії, молекулярного докінгу та молекулярно-динамічного моделювання досліджено взаємодію синтезованих флавонолів з ферментом β-глюкозидазою. Показано, що введення гідрофобних алкільних радикалів забезпечує більш ефективне зв'язування з молекулою білка, що є перспективним для розробки нових інгібіторів β-глюкозидази. Продемонстровано використання функціоналізованих флавонолів для дослідження фосфоліпідних мембран.

Отримані модельні та цільові сполуки – похідні 3-гідрокси-4Н-хромен-4-он-2-алкоксикарбонових кислот мають синтетичний потенціал для подальшої їх модифікації шляхом введення в молекулу барвника функціональних та якірних груп (-OH, -SH, -NH₂).

[1] O. O. Demidov, E. S. Gladkov, A. V. Kyrychenko, A. D. Roshal, Synthetic and natural flavonols as promising fluorescence probes for β-glucosidase activity screening, *Functional Materials*, 2022, 29(2), P. 252-262

Квантово-хімічні дослідження електронних властивостей функціоналізованих ненасичених діамантоїдів

Бахіїв Е. М.

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

e-mail: ebahiev@gmail.com

Діамантоїди – це каркасні вуглеводневі матеріали, які імітують Н-терміновані алмазоподібні частинки. Ненасичені димери діамантоїдів характеризуються наявністю sp^2 -дефекту, завдяки якому електронні властивості сильно змінюються [1]. В цій роботі ми досліджували електронні властивості діамантоїдних димерів та сесквігомоадіамантоїдів (Рис. 1). Перетворення цих молекул в катіон- і аніон радикали супроводжується змінами довжин зв'язків, валентних і торсійних кутів. Олефіновий подвійний зв'язок скручується внаслідок відштовхування між алілійними атомами водню. В той час як основна доля спінової густини локалізована на sp^2 -атомах карбону, в катіон- та аніон-радикалах заряд сильно делокалізований по каркасу.

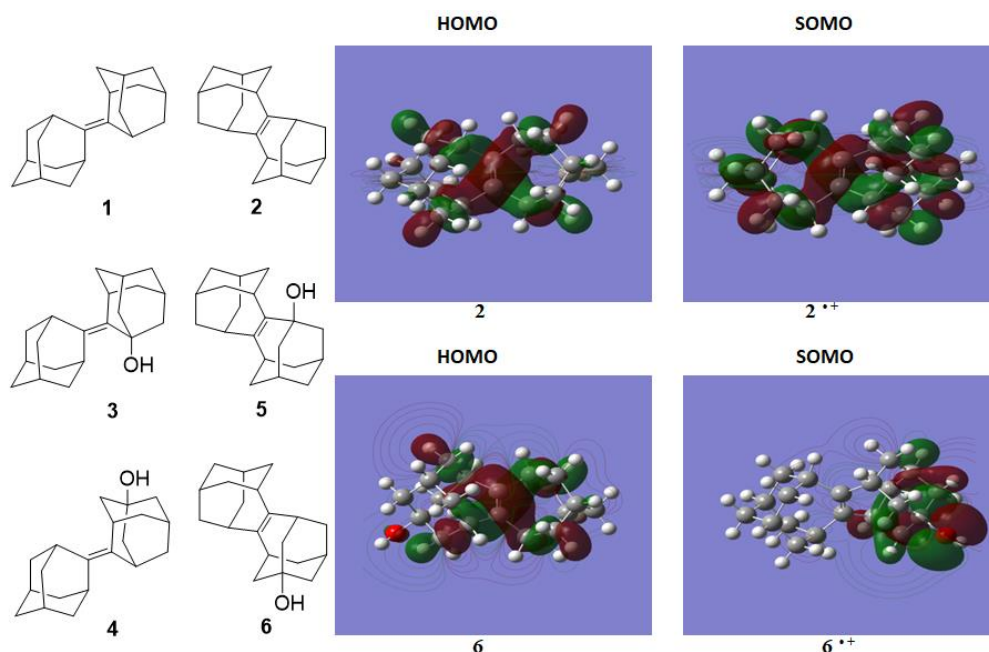


Рис 1. Зліва: Адамантиліден(адамантан) (1), сесквігомоадамантен (2) та їх гідроксипохідні. Зправа: Структури вищих зайнятих молекулярних орбіталей (HOMO) нейтральних структур та одиночних зайнятих молекулярних орбіталей (SOMO) катіон-радикалів для сесквігомоадамантену (2) та його гідроксипохідної 6 (B3LYP/6-31G*)

Адіабатичні потенціали іонізації діамантоїдних димерів та сесквігомоадіамантоїдів, розраховані методом M06-2X/cc-pVDZ, добре корелюють з експериментальним напівхвильовим окисним потенціалом ($E(V)$ vs. Fc/Fc^+). Структурні зміни при іонізації і відновлення подібні для сесквігомодіамантоїдів, і вони дуже відрізняються від парамагнітних станів діамантоїдних димерів. Отже, сесквігомодіамантоїдні похідні можуть використовуватися в якості матеріалів для наноелектроніки.

Список літератури

[1] Zhuk, T. S.; Koso T.; Pashenko A. E.; Hoc N. T.; Rodionov V. N.; Serafin M.; Schreiner P. R.; Fokin A. A.. Toward an Understanding of Diamond sp^2 -Defects with Unsaturated Diamondoid Oligomer Models. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, (2015), pp 6577 – 6586.

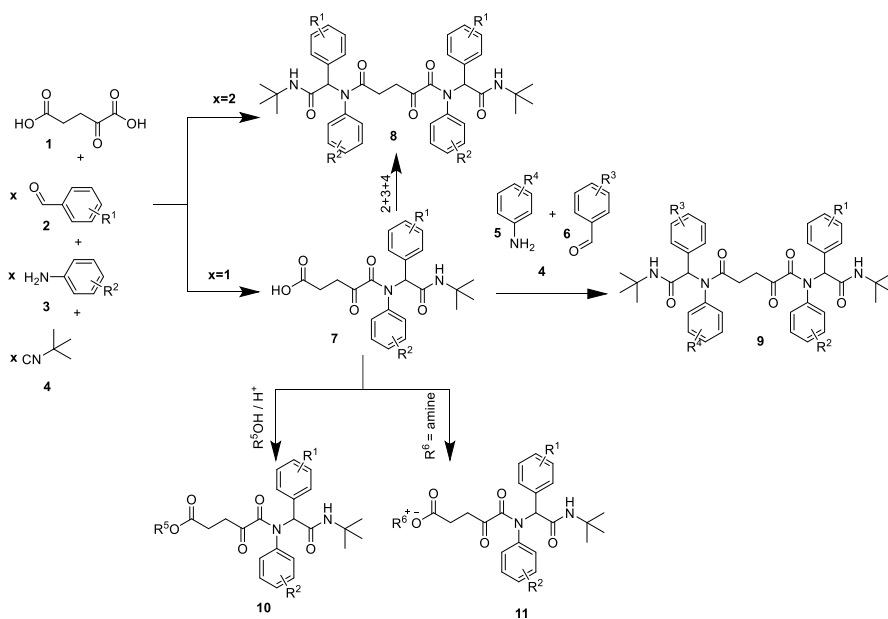
Синтез продуктів Угі та їх похідних на основі α -кетоглутарової кислотиГончаров В.О.¹, Сахно Я.І.², Чебанов В.А.^{2,3}¹ НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, вул. Кирпичова 2² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, пр. Науки 60³ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи 4
e-mail: goncharov.vl.al@gmail.com

Реакція Угі – це багатокомпонентна реакція за участю карбонової кислоти, ізоціаніду, аміну та альдегіду або кетону, в результаті якої утворюються пептидоподібні молекули, що являють собою пептидоміметики [1-2]. Дана взаємодія є важливим інструментом для створення бібліотек органічних сполук, що потенційно можуть проявляти високу біологічну активність.

В цій роботі нами отримано продукти реакції Угі на основі α -кетоглутарової кислоти **1**, ароматичних альдегідів **2** і амінів **3** та трет-бутил ізоціаніду **4**. Оскільки α -кетоглутарова кислота є двохосновною, вона може вступати в реакцію Угі як за однією карбоксильною групою з утворенням продуктів **7**, так і за двома карбоксильними групами з утворенням сполук **8**, що залежить від стехіометричних кількостей вихідних речовин.

Наявність вільної карбоксильної групи у сполуках **7** дозволяє здійснювати їхні подальші перетворення. При повторному введенні їх у реакцію Угі із використанням таких самих альдегіду та аміну утворюється продукт **8**, а введення аміну **5** та альдегіду **6** з іншими замісниками в бензеновому кільці приводить до формування сполуки **9**, які є протяжними пептидоміметиками.

Також нами була вивчена реакція естерифікації продуктів Угі. Естери **10** синтезовані при взаємодії кислот **7** зі спиртами.



Для вивчення мембранотропної дії нами отримані розчинні у воді солі **11** через взаємодію пептидоміметиків **7** з первинними або вторинними амінами (моноетаноламін, морфолін, піперидин).

[1] Hooshmand, S. E.; Zhang, W. Ugi Four-Component Reactions Using Alternative Reactants. *Molecules* 2023, 28(4), 1642.

[2] Rocha, R. O.; Rodrigues, M. O.; Neto, B. A. D. Review on the Ugi Multicomponent Reaction Mechanism and the Use of Fluorescent Derivatives as Functional Chromophores. *ACS Omega* 2020, 5, 2, 972–979.

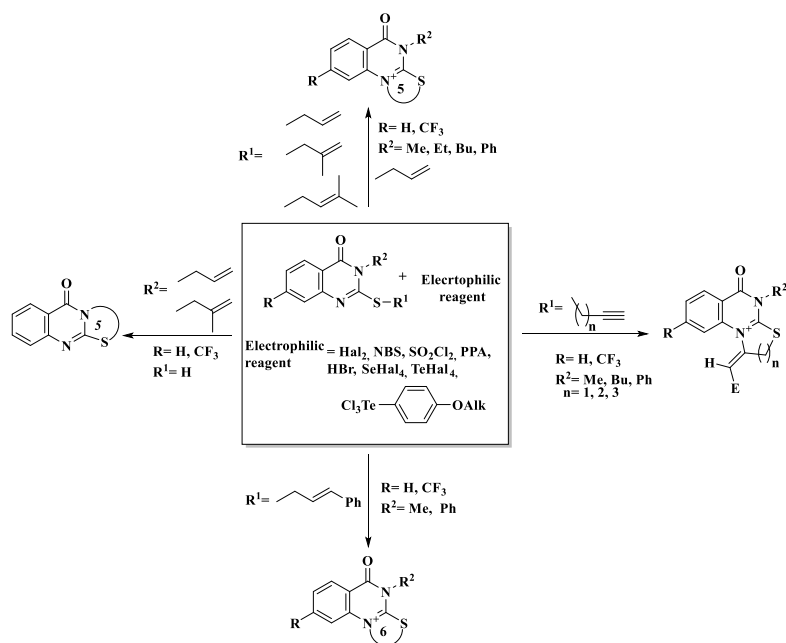
Гетероциклізація S(N)-алкеніл(алкініл)заміщених 2-тіоксохіназолін-4-онів

Кут Д.Ж.¹, Кут М.М.¹, Онисько М.Ю.¹¹ ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Фединця, 53/1, 88000, Ужгород
e-mail: diana.kut@uzhnu.edu.ua

Анелювання гетероциклічних ядер до хіназолінового циклу методом електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації розкриває перспективи та можливості утворення нових функціональних конденсованих похідних хіназоліну. Варіювання положенням алкенільного фрагменту, ненасиченістю кратного зв'язку, довжини ненасиченого фрагменту та наявністю замісника біля нітрогену у 3 положенні похідних 2-тіоксохіназолін-4-ону дає можливість управляти напрямком електрофільної гетероциклізації під дією кислот та галогено(халькогено)вмісних електрофільних реагентів.

Встановлено, що електрофільна циклізація N-алкенільних похідних 2-тіоксохіназолін-4-ону відбувається за участю нуклеофільного центру атома сульфуру з утворенням лінійних трициклічних систем. При взаємодії електрофільних реагентів з 2-S-алільними(металільними, диметилалільними) тіоетерами N(3)-заміщеного хіназолін-4-ону відбувається анелювання тіазолінового циклу з утворенням ангулярних поліядерних систем солеподібної будови. Введення до термінального атома карбону алкенільного замісника фенільної групи змінює регіоселективність гетероанелювання, в результаті чого утворюються ангулярні солі тіазинохіназолінію. Використання в реакції галогенування бутінільних та пентінільних тіоетерів хіназоліну дозволяє регіоселективно одержувати три- та моногалогенідні солі тіазино(тіазепіно)хіназоліну E-конфігурації. У випадку пропаргільних тіоетерів регіо-та стереоселективно відбуваються реакції халькогеноіндукованої циклізації з утворенням E-ізомерів тіазолінохіназоліну, натомість галогенування не є стереоселективним процесом.

Будову та склад отриманих телуровмісних гетероциклів доведено спектрами ЯМР, ІЧ, елементним аналізом та хроматомаспектрами.



Отже, варіювання положенням алкенільного фрагменту, природи замісника біля N(3) атома хіназолінового циклу, природи та довжини кратного зв'язку дає можливість управляти напрямком електрофільної гетероциклізації під дією різних за природою електрофільних реагентів.

Взаємодія сульфонамідів з нітрилами як універсальний шлях синтезу 3-кетосульфонамідів та 3-гідроксисульфонамідів

Ващенко А.П., Колосов М.О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Пл. Свободи, 4, 61022 Харків
e-mail: xa13121136@student.karazin.ua

Сульфонамідовмісні сполуки широко використовуються як фармакологічні препарати (найпоширенішим представником є білий стрептоцид), тому синтез нових сульфонамідовмісних похідних є цікавим. З іншого боку, для синтезу фізіологічно активних сполук використовуються низькомолекулярні речовини, які містять реакційноздібні функціональні групи (бідінг-блоки). Таким чином, є цікавим синтез, виходячи з доступних сульфонамідів типу **1**, похідних енамінів **2**, кетонів **3** і спиртів типу **4**. Відомо, що кетони типу **3** можуть бути отримані, виходячи з *N,N*-заміщених сульфонамідів типу **1** та естерів шляхом конденсації Кляйзена [2a], а спирти типу **4** – літійуванням *N,N*-заміщених сульфонамідів типу **1** з наступною взаємодією з альдегідами [2b]. Крім того сполуки типу **4** і **3** були синтезовані й іншими шляхами [2].

Ми об'єднали синтез кетонів **3** і спиртів **4** в один синтетичний ланцюг, причому виходили із взаємодії *N,N*-диметиламінометансульфоаміду **1** та різних нітрилів. Зазначимо, що нітрили у ряді випадків є більш доступними та стабільними, ніж альдегіди.

Взаємодія нітрилів з літій-*N,N*-дміметіамінометансульфоамідом приводить до утворення енамінів, які шляхом кислого гідролізу перетворюються на відповідні кетони, що відновлюються боргідридом натрію до 3-гідроксисульфонаміда.

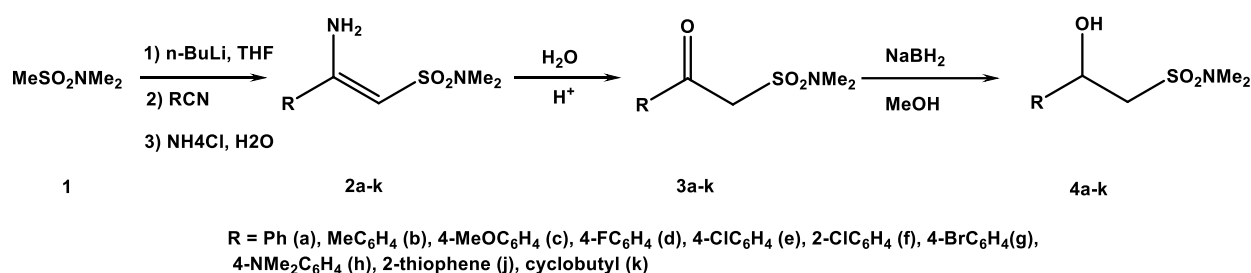


Рис. 1. Загальна схема синтезу

Виходи енамінів **2** складають 60-80%, кетонів **3** – 70-90%, спиртів **4** – 90-95%.

Також потрібно відзначити, що синтез енамінів відкриває шлях до синтезу відповідних сульфонамідовмісних амінів.

[1] Kolosov M.A., Al-Ogaili M.J.K., Kulyk O.G. et al. Synthesis of 4,7-dihydro[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine-6-sulfonamide derivatives, *Chem. Heterocycl. Comp.* 2015, Vol. 51, PP. 691–694. doi:10.1007/s10593-015-1759-5.

[2] Kaiser E.M., Knutson P.L.A. Preparation and reactions of α -lithiobutanesultams. *J. Org. Chem.*, 1975, Vol. 40, No. 9, PP. 1342–1346. doi:10.1021/jo00897a036.

Молекулярний дизайн та скринінг нових інгібіторів подвійної дії папаїно-подібної та головної протеази коронавірусу SARS-CoV-2

Логачова К.О., Євсєєва Л.В., Колесник Я.В., Захаров А.Б., Кириченко О.В., Іванов В.В., Коваленко С.М., Калугін О.М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи 4, 61022
Харків, Україна

e-mail: ekaterinalogatcheva@gmail.com

Коронавірусна хвороба 2019 (COVID-19) — це мультисистемна інфекція, спричинена коронавірусом важкого гострого респіраторного синдрому (SARS-CoV-2), для терапії якого, запропоновано декілька підходів невідкладного лікування на основі традиційної фармакологічної хімії, перепрофілювання ліків, *in silico* скринінгу та молекулярного моделювання. Незважаючи на значну кількість експериментальних та теоретичних досліджень у цій галузі, питання пошуку та молекулярного дизайну низькомолекулярних інгібіторів мультиплікативної дії на ключові протеази вірусу SARS-CoV-2 залишається актуальним.

На першому етапі, для виявлення потенційних інгібіторів папаїно-подібної (PL^{pro}) та головної протеази (M^{pro}) вірусу SARS-CoV-2 було застосовано підхід на основі перепрофілювання існуючих противірусних препаратів. Молекулярний докінг 80 існуючих препаратів виявив високу спорідненість до M^{pro} та PL^{pro} для семи препаратів, серед яких на сьогодні тільки ремдесивір та нірматрелвір дозволені Управлінням з контролю за продуктами і ліками США (FDA), як препарати для лікування COVID-19.

Пероральні біодоступні препарати нірматрелвір та енсїтрелвір (рис. 1) були використані на другому етапі дослідження для створення нових віртуальних бібліотек їхніх аналогів за допомогою програмного комплексу DataWarrior на базі еволюційного алгоритму, що імітує природну еволюцію ліко-подібних речовин.

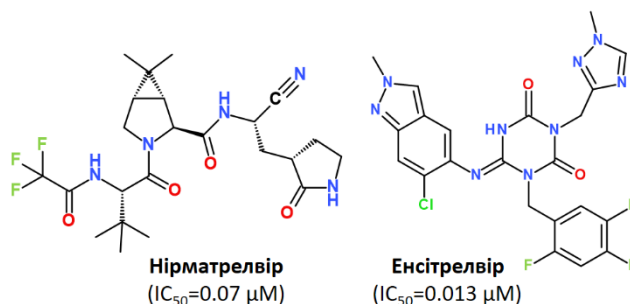


Рис. 1. Молекулярна формула нірматрелвіру та енсїтрелвіру, які мають високу інгібіторну активність IC₅₀ проти головної протеази вірусу SARS-CoV-2.

Віртуальний скринінг еволюційних бібліотек на основі нірматрелвіру виявив ряд активних молекул лідерів пептидної будови. Тому на третьому етапі, нами було виконано молекулярний дизайн нових інгібіторів M^{pro} та PL^{pro} подвійної дії на основі молекул пептидоміметиків або сполук, основні елементи яких (фармакофори) імітують природний пептид (амінокислотну послідовність) та зберігають здатність взаємодіяти/розпізнаватися відповідною протеазою SARS-CoV-2. Аналіз механізму каталітичної дії протеаз M^{pro} та PL^{pro}, а також вивчення будови існуючих інгібіторів XR8-69 та VIR251, показав, що новими перспективними інгібіторами подвійної дії є препарати створенні на основі тетрапептиду Leu-Gln-Gly-Gly або його структурних аналогів.

Дослідження виконувалося за фінансової підтримки гранту 2021.01/0062 «Молекулярний дизайн, синтез та скринінг нових противірусних фармацевтичних інгредієнтів для терапії інфекційного захворювання COVID-19» Національного фонду досліджень України.

Синтетичний інструмент для алкільних конструцій в α -положенні метиленкетонів

Андрій І. Фролов,^{a,b} Євген М. Остапчук,^{a,b} Дмитро М. Волочнюк,^{a,b,c} Сергій В. Рябухін^{a,b,c}

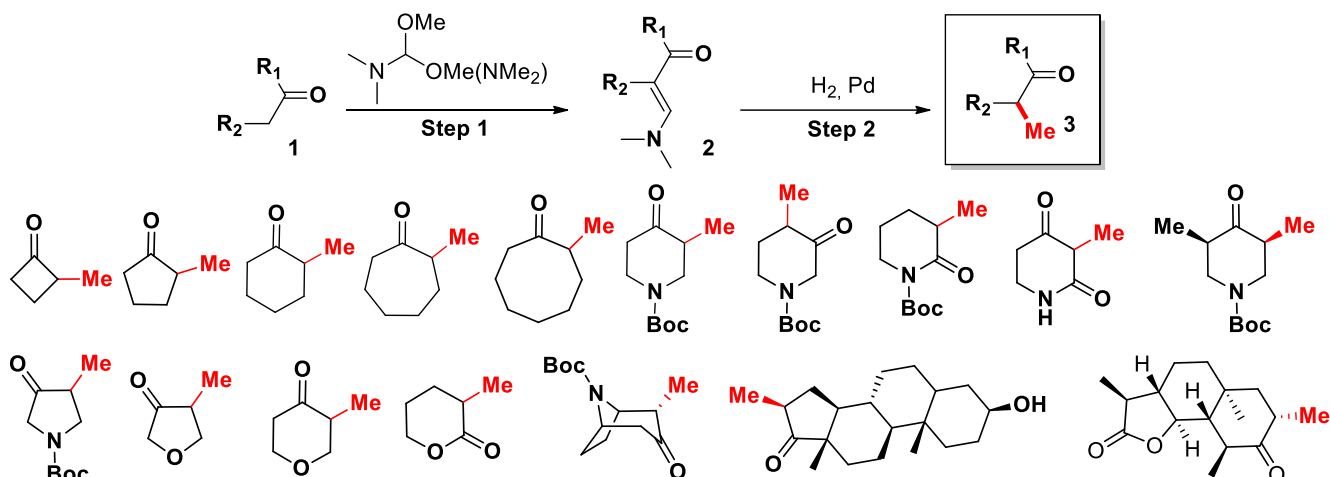
^a Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78, Київ, 02094, Україна;

^b Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60., Київ, Україна; email: froll.ximik@gmail.com

^c Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, вулиця Академіка Кухаря, 5., Київ, Україна.

Введення низькомолекулярних аліфатичних замісників в біологічно активні молекули може викликати кардинальні зміни у їх біологічних властивостях. Вплив навіть метильного замісника в деяких випадках є настільки вражаючим, що це явище отримало в літературі спеціальну назву – магічний метил («Magic Methyl»).

Існує дві доступні стратегії вирішення проблеми введення алкільного замісника в біомолекулу. Введення на останній стадії (пізня стадія функціоналізації) або на стадії синтезу будівельного блоку. У нашому щойно опублікованому дослідженні ми розробили методологію селективного α -метилування кетонів, яка виявилася досить простою та зручною для використання в обох стратегіях. Він був масштабований до сотень грамів з одного прогону та адаптований до міліграмового масштабу для введення метилу в природні сполуки.¹ (Малюнок 1)



Малюнок 1: Стратегія α -метилування та типові приклади.

На основі цієї методології ми також пропонуємо «хімічний конструктор» для створення будь-якого первинного та вторинного алкільного замісника в α -положенні кетонів. Також ведеться пошук можливості створення третинного алкілу.

1. Frolov, A. I. et al J. Org. Chem. 2021, 86, 7333-7346.

Трицикло[3.3.0.0^{3,7}]октанова кислота та її похідні – мультиграмовий синтез та механістичні дослідження

Смирнов Олег^{a,b}, Мельников К.П.^{a,b}, Волочнюк Д.М.^{a,b,c}, Рябухін С.В.^{a,b,c}

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60., Київ, Україна, e-mail: smrv.ok@gmail.com

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна,

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

Бензенове кільце є одним із найпопулярніших структурних елементів у лікарських препаратах та біоактивних сполуках. Проте сучасна концепція "escape from flatland" змінила парадигму медичних хіміків на пошук малих sp^3 -збагачених структур. Одним з найбільш корисних підходів у цьому випадку є заміна бензенового кільця на насичені біоізостери.

Незважаючи на те, що структурний елемент трицикло[3.3.0.0^{3,7}]октану було синтезовано і досліджено ще в ХХ столітті, цей структурний елемент не представлений в жодній біологічно активній сполуці через серйозну складність його синтезу. Проте, 1,2-дизаміщене кільце «стеллана» є представником найрідкіснішої групи - ізостерів орто-дизаміщеного бензенового кільця. (Рисунок 1)

У цьому дослідженні^[1] нами було розроблено синтез трицикло[3.3.0.0^{3,7}]октанової кислоти в масштабах більше 50 грамів з одного синтетичного підходу з використанням доступних реагентів. Успішний синтез став можливим завдяки глибокому вивченню впливу конформації початкових диметиллоктагідропентален-2,5-дикарбоксилатів на протікання реакції.

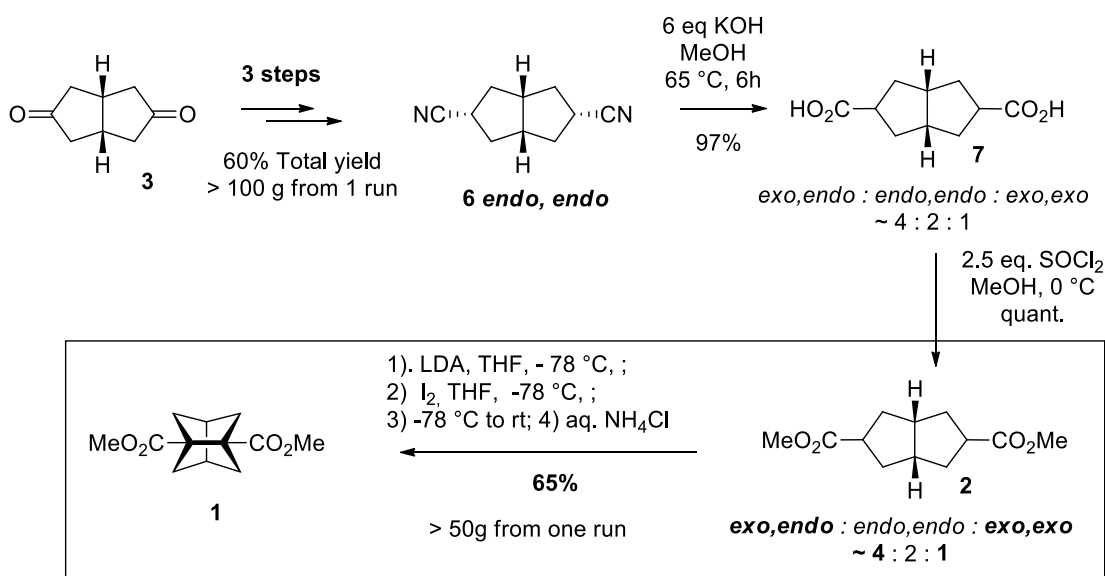


Рис. 2 Схема синтезу ключової сполуки в мультиграмових масштабах

[1] Oleh Smyrnov et all, 10.26434/chemrxiv-2023-64vxm-v2

Мультиграмовий синтез тіонових естерів з використанням хлорметилтіоформату.

Пашко М.О.^{a,b}, Волочнюк Д.М.^{a,b,c}, Рябухін С.В.^{a,b,c}, Ягупольський Ю.Л.^a

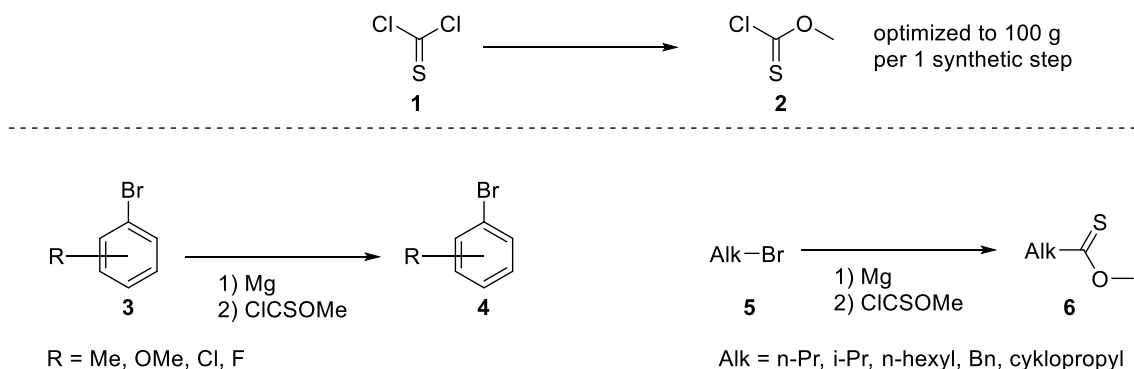
^a Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5., Київ, Україна,
e-mail: pashko.misha98@gmail.com

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна

^c Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60,
Київ, Україна

Тіонові естери, що відрізняються заміщенням кисню на сірку в складних естерах, мають велике значення в органічній хімії. Їх унікальна реакційна здатність і універсальність роблять їх незамінними в процесах синтезу. Тіонові естери зазвичай використовуються в різних синтетичних процесах, включаючи отримання тіопептидів, тіогетероциклів та інших сірковмісних сполук. Вони також служать важливими проміжними продуктами в синтезі фармацевтичних препаратів, агрохімікатів та різних матеріалів. Крім того, тіонові естери досліджуються на предмет потенційної біологічної активності, що робить їх важливим класом сполук як у хімічних, так і у фармацевтичних дослідженнях.

Нажаль у літературі не має великого різноманіття у синтезі тіонових естерів. Зазвичай для їх синтезу застосовують реакцію естеру з реактивом Лоуссона або його аналогами. Проте стоїть відмітити що умови проведення даного перетворення доволі жорсткі та не завжди можуть бути використані. Нами було розроблено ортогональний підхід до синтезу тіонових естерів з використанням хлорметилтіоформату(2). В основі даного підходу лежить реакція хлорметилтіоформату з магній-органічними сполуками, які були отримані з відповідних бромідів. Проте хлорметилтіоформат не є комерційно легкодоступним, тож нами було розроблено та оптимізовано підхід до його синтезу у кількостях більше ніж 100 г з одного синтетичного підходу. Також було вивчено граничні умови використання даного підходу до синтезу тіонових естерів. Було проаналізовано стійкість різних функціональних груп до умов проведення реакції. У результаті було розроблено новий підхід до синтезу тіонових естерів та вивчено його межі застосування.



Одностадійний напівпромисловий синтез 2-алкілзаміщених бензотіазолів

Пуськов В.О.,^{a,b} Бабій С. Б.,^a Адаменко І.А.,^a Мельничук С. О.,^{a,b} Друженко Т.,^c Ляпунов О. Ю.,^c Попов С. В.,^a Волочнюк Д. М.,^{b,c,d} Рябухін С.В.,^{b,c,d}

^a Spectrum Info LLC, вул. Філатова 10А., Київ, Україна

^b Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60., Київ, Україна, e-mail: volodymyr.puskov@gmail.com

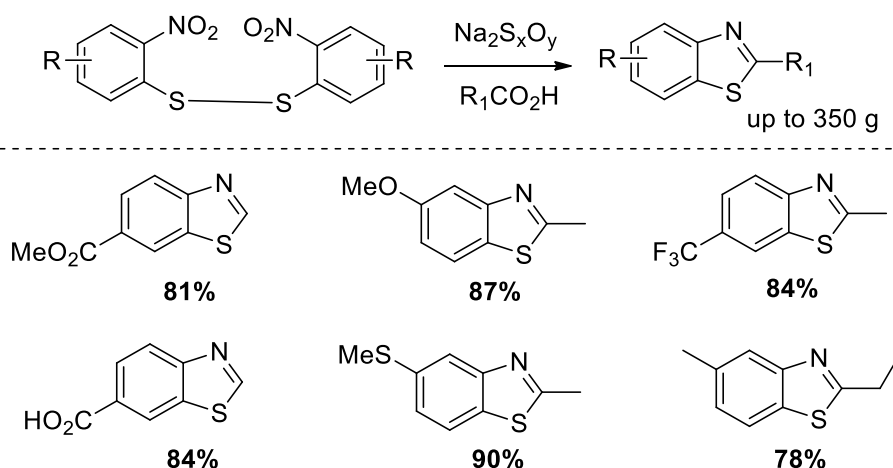
^c Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна,

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

2-Алкілзаміщені бензотіазоли є важливим елементом різноманітних ціанінових барвників. Тому будівельні блоки, що містять бензотіазоловий фрагмент, затребувані в мультиграммових і навіть кілограмових кількостях. У такому масштабі критичними стають не лише хімічні, а й економічні та екологічні проблеми. Синтетична процедура в такому випадку повинна бути економічно ефективною, безпечною, базуватися на простих послідовностях реакцій і легко масштабуватися.

Ми представляємо масштабований і синтетично зручний підхід до отримання 2-алкілзаміщених бензотіазолів з безпечних і доступних реагентів (орто-амінотіофенолів або їх дисульфідів). Крім того, запропонована методика не чутлива до суміші тіофенолу та дисульфідних компонентів чи інших домішок, тому можна використовувати технічні вихідні матеріали.

Заміщені 1,2-біс(2-нітрофеніл)дисульфани вводили в реакцію з аліфатичними карбоновими кислотами в присутності відновників на основі сірки (Na_2SO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ показали найкращий результат для конденсації з оцтовою кислотою, тоді як $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ добре працював для мурашиної та пропіонової кислоти, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ також було перевірено). Співвідношення реагентів було оптимізовано для забезпечення найкращого виходу з використанням мінімальних кількостей реагентів. Показано толерантність до ароматичних субстратів, що містять карбоксильні, складнофірні, ефірні та тіоефірні групи. Розроблена процедура була масштабована для отримання до 350 г продуктів за один цикл.



Синтез діагонально захищених 1-метилциклобутан-1,3-діамінів

*Галавський С.О.^{a,b}, Черних А.В.^{b,c}, Маханькова В.Г.^{a,b}, Друженко Т.В.^{a,b},
Волочнюк Д.М.^{a,b,c}, Рябухін С.В.^{a,b,c}*

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60.,
Київ, Україна, *e-mail: galavskiy99@gmail.com*

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна,

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

Конформаційно обмежені фрагменти, особливо малі кільця, є поширеними мотивами лікарських засобів. Введення метильного замісника в біологічно активні молекули має тенденцію різко змінювати їх властивості. Покращення властивостей біологічно активних сполук шляхом модифікації метильною групою називають “Magic methyl” ефектом. Ми синтезували конформаційно обмежені циклобутан-1,3-діаміни зі вставленою метильною групою і таким чином об’єднали вищезгадані концепції. Діагональний захист аміногруп уможливило подальші хемоселективні модифікації. Речовини були отримані у вигляді окремих діастереомерів. Відносна конфігурація продуктів була підтверджена експериментами NOE.

Ланцюг хімічних перетворень потребує доступних вихідних матеріалів і складається з легковідтворюваних стадій. Процедуру було відмасштабовано до отримання 30 г бажаних амінів за один цикл.

Щоб підтвердити концепцію, ми отримали метильовані аналоги лікарського засобу Аброцитиніб та порівняли їхні фізико-хімічні та біохімічні властивості.

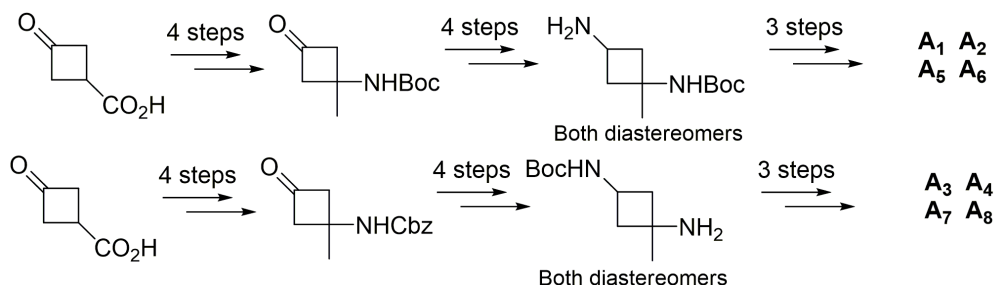


Рис 1. Загальна стратегія синтезу моно захищених 1-метилциклобутан-1,3-діамінів

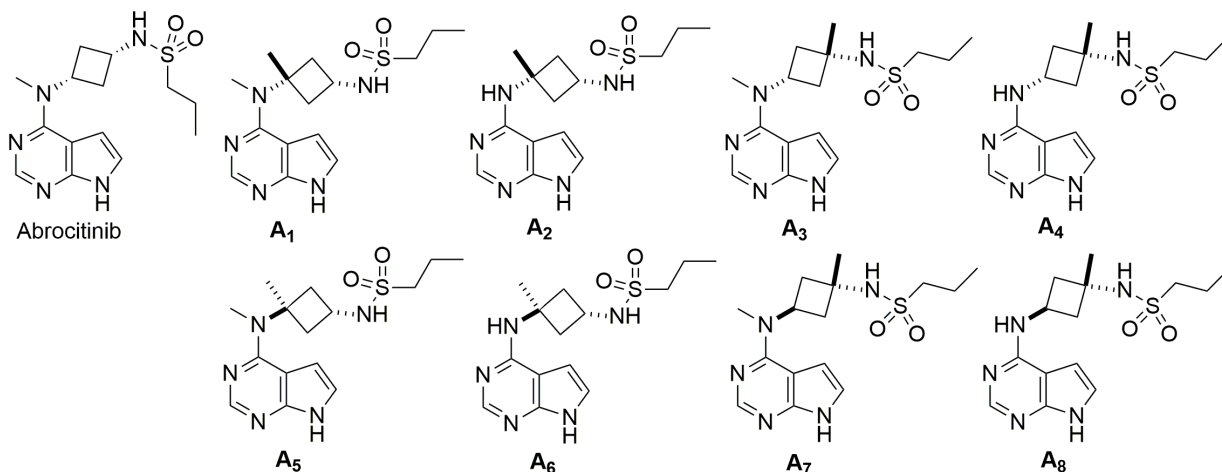


Рис 2. Діагонально захищені 1-метилциклобутан-1,3-діаміни в синтезі аналогів Аброцитинібу

Використання реакції Петасиса в синтезі спіроциклічних амінів - будівельних блоків для потреб медичної хімії.

Герасимчук М.В.^{a,b}, Мельников К.П.^{a,b}, Волочнюк Д.М.^{a,b,c}, Рябухін С.В.^{a,b,c}

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 60., Київ, Україна,

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна,

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

e-mail: grsmchk.max@gmail.com

Спіроциклічні аміни, набирають все більше популярності в різних сферах зокрема в розробці лікарських засобів. Такі будівельні блоки окрім того що є аналогами природніх сполук (Histrionicotoxin 283A 1), мають також “тривимірну” структуру і можливість використовувати широку методологію реакцій з аміно групою.

Перспективним методом для синтезу таких сполук є використання трьохкомпонентної реакції Петасиса за участю кетону (2), первинного аміну (3) та пінаколового естеру аллілборонової кислоти (4). Даний підхід дозволив в одну стадію перетворити кетон (2) у продукт (5) який був перетворений у спіроциклічний піперидин (6). Шляхом використання інших первинних амінів в даній реакції було одержано також сполуку (7), що була перетворена у спіроциклічний азапан (8). Також було отримано сполуку (9), яка була перетворена у аміноестер (10).

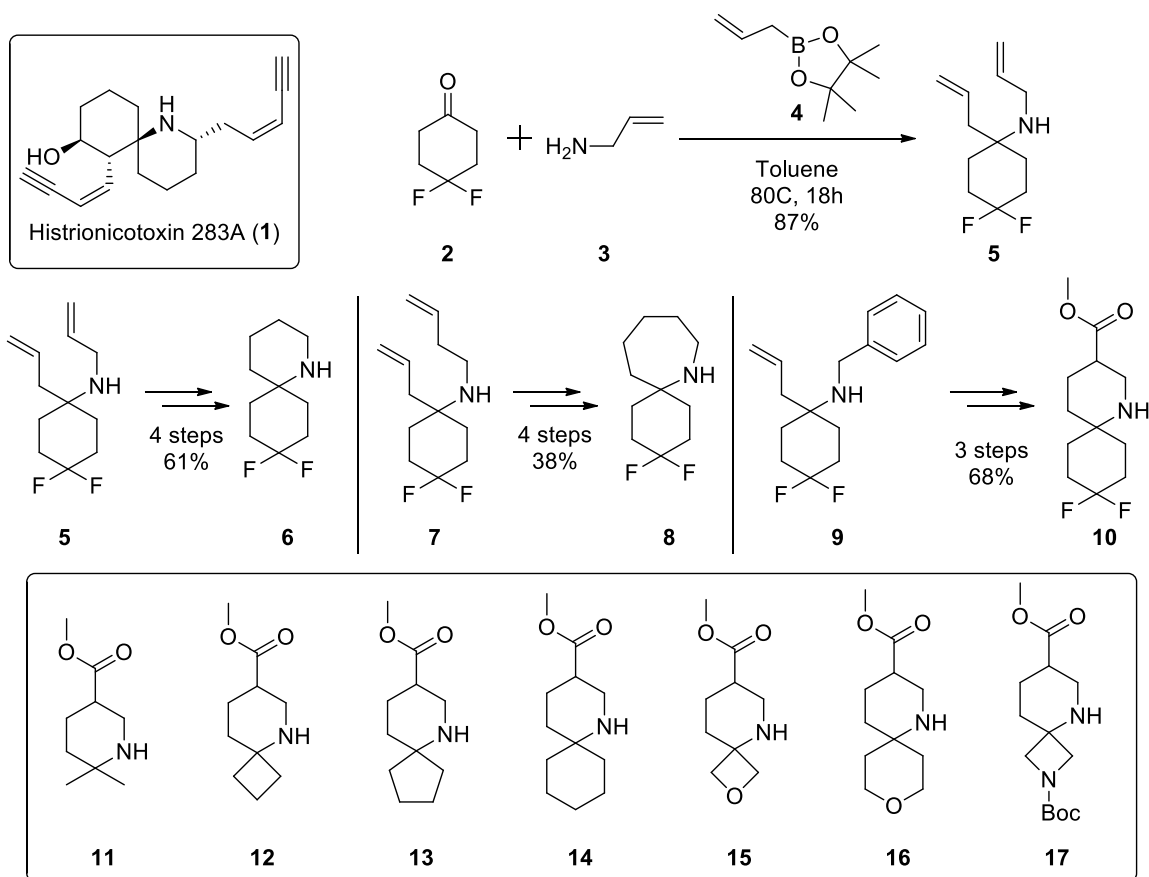


Рис. 1 Використання реакції Петасиса

Зважаючи на високу популярність амінокислот та їх похідних, нами було використано досліджену методологію для отримання ряд відповідних аміноестерів (11-17) в мультиграмових кількостях. А також продемонстровано можливість подальшого перетворення даних сполук.

Високоєфективні, придатні для вторинної переробки та екологічно чисті термореактивні епоксидні поліефірні реактопласти на основі натуральних поліфенолів

Підворотня А.В.¹, Roxana DINU², Alice MIJA³ Чебанов В.А.⁴

^{1,2,3} Université Côte d'Azur, Institut de Chimie de Nice, Av. Valrose, 06000 Nice, France.

⁴ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022, Харків

e-mail: apidvorotnia@unice.fr

Маючи високі термомеханічні властивості і хімічну стійкість, епоксидні смоли широко застосовуються в промисловості. Проте, поряд із потребою в епоксидних смолах, існує проблема токсичності та неекологічності вихідних матеріалів при їх виробництві [1]. Для заміни відомого ендокринного руйнівника бісфенолу-А в синтезі епоксидних мономерів ми використали тригліцидилові ефіри флороглюцинолу та нарингеніну. Їх суміш з ангідридами в присутності амінного ініціатора дала термореактивні смоли з хорошими експлуатаційними характеристиками.

Отримані реактопласти продемонстрували вражаючі властивості, включаючи високі температури склування (від 134 до 199°C), високу щільність поперечних зв'язків, вміст гелю понад 99% і виняткову стійкість до високих температур (кінцевий кисневий індекс приблизно від 28 до 33%). Крім того, поліароматичні реактопласти демонструють чудові механічні властивості з модулем Юнга приблизно від 1,26 до 1,68 ГПа та модулем пружності при 25°C (від 2,7 до 3,5 ГПа) [2].

Крім того, було встановлено, що суміш епоксидного флороглюцинолу та нарингеніну з ангідридами проявляє кращі властивості, ніж кожен із мономерів окремо з тим самим набором ангідридів. Що відрізняє ці термореактивні матеріали з точки зору стійкості, так це їх здатність хімічно перероблятися за допомогою реакцій обміну зв'язками. Таким чином були розроблені довговічні термореактивні матеріали, які є екологічно чистою альтернативою звичайним епоксидним смолам.

[1] Feifei Ng, G. Couture, C. Philippe, B. Boutevin та S. Caillol, *Molecules* 2017, 22, 149.

[2] R. Dinu, A. Pidvorotnia, U. Lafont, O. Damiano and A. Mija, *Green Chem.*, 2023, 25, 2327–2337

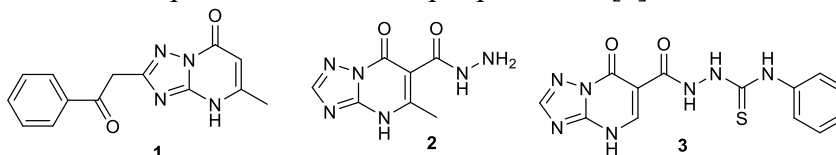
Функціоналізація похідних 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]піримідину

К.І. Марченко, Н.М. Колос

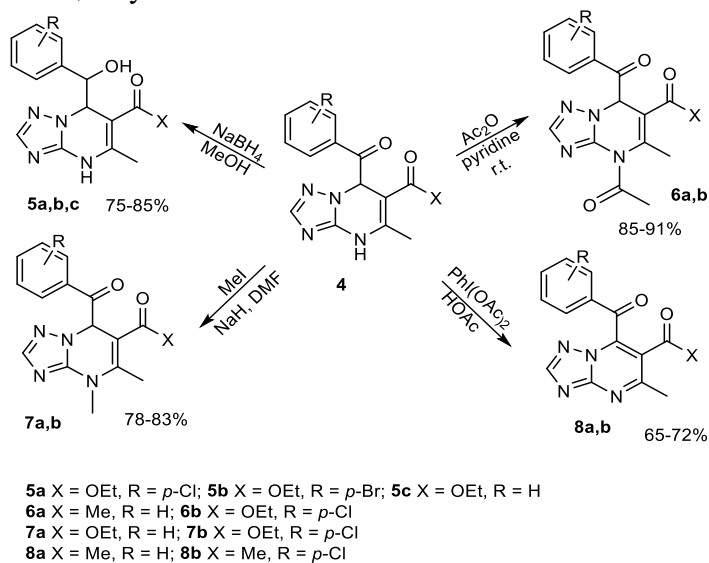
Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна

katrin_marchenko@yahoo.com

Триазолопіримідиновий біцикл привертає увагу дослідників з синтетичної і медичної точок зору. Так, есраміцин **1**, виділений з морських видів *Streptomyces*, виявився першим антибіотиком триазолопіримідинового ряду з високою антибактеріальною активністю. Гідразид і тіосемикарбазид 7-оксо-4,7-дигідротриазоло[1,5-*a*]піримідин-6-карбонової кислоти (сполуки **2** та **3**, відповідно) продемонстрували бактерицидну дію щодо багатьох грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів [1].



Синтез великої бібліотеки таких сполук з потенційною фармакологічною активністю доцільно проводити з використанням багатокомпонентних реакцій. Зокрема, однореакторною конденсацією 3-амінотриазолу, арилглюксалів і ацетилацетону (або ацетооцтового естеру) нами було синтезовано 5-метил-6-ацетил-(6-етилкарбоксилат)-7-ароїл-4,7-дигідро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]піримідини **4** і проведена їх функціоналізація за атомом нітрогену, а також реакції відновлення ароїльного фрагмента та ароматизації дигідропіримідинового циклу.



Відновленням ароїльного фрагменту ряду 6-етилкарбоксилатів (X=OEt) борогідридом натрію в метанолі синтезовано відповідні спирти **5a, b, c**. Ацилювання сполук **4** оцтовим ангідридом в піридині проходить з високими виходами як для сполук з ацетилацетоновим фрагментом, так і для похідних з залишком ацетооцтового естеру. Виявилося, що алкілювання метилйодидом похідних триазоло[1,5-*a*]піримідину в присутності KOH в CH₃CN не веде до утворення цільових продуктів, на відміну від реакції за участю NaH в ДМФА в інертному середовищі. Вихід продуктів **7a, b** становить 78-83%. Ароматизація сполук **4** спостерігається при нагріванні в оцтовій кислоті в присутності фенілйододіацетату. Спроби ароматизації бромом або CrO₃ в оцтовій кислоті виявилися неефективними, так як вели до утворення суміші продуктів, які складно ідентифікувати.

Структури отриманих сполук були підтверджені за допомогою ЯМР ¹H і ¹³C, а також COSY, HMBC, NOESY спектроскопії та мас-спектрометрії.

[1] Mokariya, J. A.; Rajani, D. P.; Patel, M. P. *Arch. Pharm.* **2023**; 356, 2200545.

Синтез сполук-гібридів бетулонової кислоти з 3-спіропіролідин-2-оксіндольними фрагментами у структурі

Горбачова Н.М.¹, Лінсон В.В.^{1,2}

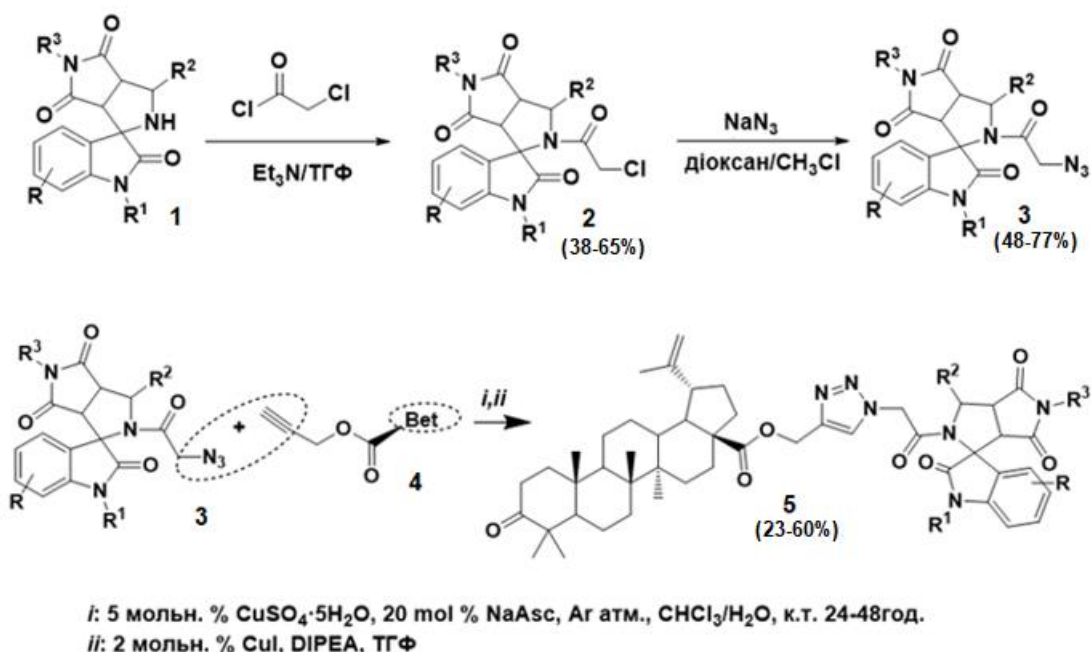
¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022, Харків

² НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, 61072, Харків

e-mail:nadezhda.lyubchenko2016@gmail.com

Бетулонова кислота – пентациклічний тритерпеноїд лупанового ряду – завдяки доступності та відновлюваності природної сировини, енантіомерній чистоті і наявності у структурі декількох функціональних груп, що легко піддаються хімічній модифікації є привабливим об'єктом для створення сполук-гібридів з різноманітними біологічними властивостями [1].

В даній роботі синтезовано нові похідні бетулонової кислоти зі спірооксіндольними фрагментами у структурі для подальшого скринінгу на наявність антибактеріальних та фунгіцидних властивостей. Зручним методом сполучення лупанової молекулярної платформи зі спіропіролідин-3,2'-оксіндольними фрагментами через 1,2,3-триазольний лінкер є використання методології «клік-хімії». Азид-алкінове циклоприєднання, яке каталізують іони Cu^{1+} , показує свою ефективність для широкого спектру субстратів та дозволяє оптимізувати умови, використовуючи різноманітні розчинники та каталітичні системи. Азиди **3** одержано у результаті низки перетворень 3-спіропіролідин-2-оксіндолів **1**, які у свою чергу було синтезовано реакцією 1,3-диполярного циклоприєднання малеїнімідів до відповідних азометинілідів. Бетулонову кислоту одержано окисненням бетуліну і перетворено на пропаргіловий естер **4**. Будову цільових кон'югатів **5** підтверджено даними спектрів ЯМР ^1H .



[1] Sousa, J. L. C., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Silva, A. M. S. Recent Developments in the Functionalization of Betulinic Acid and Its Natural Analogues: A Route to New Bioactive Compounds. *Molecules*. 2019, 24 (2), 355.

Роботу виконано у межах теми відомчого замовлення НАН України № 0122U001857

Застосування реакції крос-сполучення Судзукі-Міяури для синтезу флуоресцентних барвників кумаринового ряду

Тростянюк П.В., Коваленко С.М., Черножук Т.В., Калугін О.М.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна,

майдан Свободи, 4, 61002 Харків, Україна

e-mail: trostianko.p.v@gmail.com

Кумарини та 1,3,4-оксодіазоли відносяться до числа ефективних люмінофорів, що широко застосовуються як оптичні відбілювачі, лазерні барвники, флуоресцентні маркери тощо. Продовжуючи дослідження 3-гетарилкумаринів ми синтезували та вивчили спектральні властивості систематичного ряду 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумаринів **1-4** (рис. 1) як потенційних барвників-сенсibilізаторів для сонячних комірок. Синтез проводився за методом термічної рециклізації 2-(бензоілгідразоно)-кумарин-3-карбоксамідів [1]. З метою дослідження можливостей модифікації кумаринової ланки нами було обрано метод подовження π -спряженої системи за допомогою реакції С-С крос-сполучення Судзукі-Міяури. На рис. 1 наведено результати дослідження електронних спектрів поглинання (ЕСП) синтезованого ряду 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумаринів **1-4**.

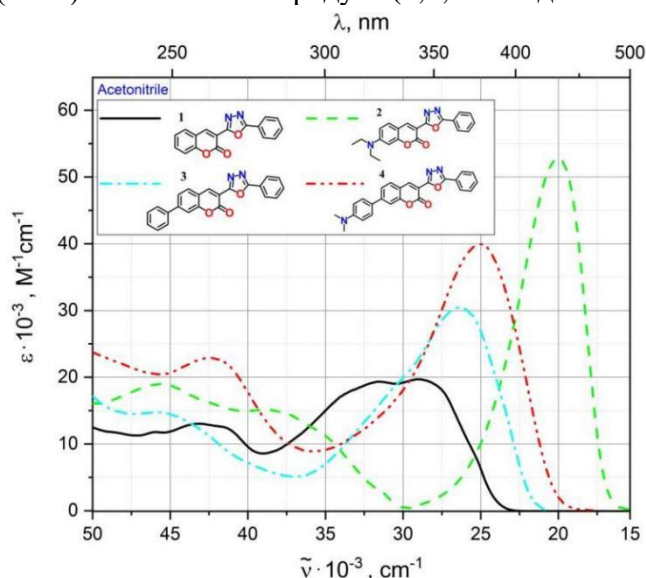


Рис. 1. ЕСП ряду 3-(1,3,4-оксодіазоліл-2)-кумаринів **1-4** в ацетонітрилі.

Відомо, що введення донорного замісника в положення 7 кумаринового циклу дає найбільший батохромний зсув смуги поглинання [2]. Введення донорного замісника через окреме ароматичне кільце призводить до незначного гіпсохромного зсуву довгохвильової смуги, але такі структури та напівпродукти їх синтезу мають значно більшу хімічну стійкість на всіх стадіях синтетичного процесу через менш вірогідне окиснення.

Таким чином, синтезовані нами системи 7-арилкумаринів мають схожі оптичні властивості, але були отримані зі значно більшими виходом та чистотою, а також збільшують можливості для подальшої модифікації кумаринових барвників.

[1] Kovalenko, S. N., Sytnik, K. M., Nikitchenko, V. M., Rusanova, S. V., Chernykh, V. P., Porokhnyak, A. O. Recyclization of 2-imino-2H-1-benzopyrans by the action of nucleophilic reagents 4. Use of 2-(N-aroylehydrazone)coumarin-3-carboxamides for the synthesis of 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)coumarins. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1999, 35 (2), 167–170.

[2] Ivanov, V., Trostianko, P., Kovalenko, S., Volodchenko, A., Chernozhuk, T., Stepaniuk, D., & Kalugin, O. Quantum-chemical calculations of electronic spectra absorption: ab initio or semiempirical methods?. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series.* 2021, (36), 33-43.

Синтез і властивості монозаміщених дифлуороциклопропенів

Пашко М.О.^{1,2}, Носик П.С.^{1,2}, Волочнюк Д.М.^{1,2,3}, Рябухін С.В.^{1,2,3}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60, 01033 Київ, Україна,

² Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78, 02094 Київ, Україна,

³ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5, 02094 Київ, Україна

e-mail: Kolya.Pashko.a@gmail.com

Дифлуороциклопропеновий фрагмент надзвичайно рідко зустрічається в органічних сполуках. Це обумовлено складністю його введення у молекулу та досить високою реакційною здатністю. Через це дифлуороциклопропени дуже мало описані в літературі, а загальних методів їх отримання в кількостях 10+г немає. Особливо малодослідженими є термінальні дифлуороциклопропени. У нашому поточному дослідженні ми вводили термінальні алкіни у реакцію дифлуороциклопропанування з використанням реактиву Рупперта-Пракаша (система $\text{CF}_3\text{SiMe}_3 - \text{NaI}$) за протоколом «повільного додавання».

У цьому звіті будуть продемонстровані можливості використання нашої методології дифлуороциклопропанування для утворення дифлуороциклопропенового кільця. Показано особливості методики при використанні термінальних алкінів у цій реакції. Визначено стабільність отриманих сполук. Буде обговорено можливості використання цих сполук в якості білдинг-блоків.

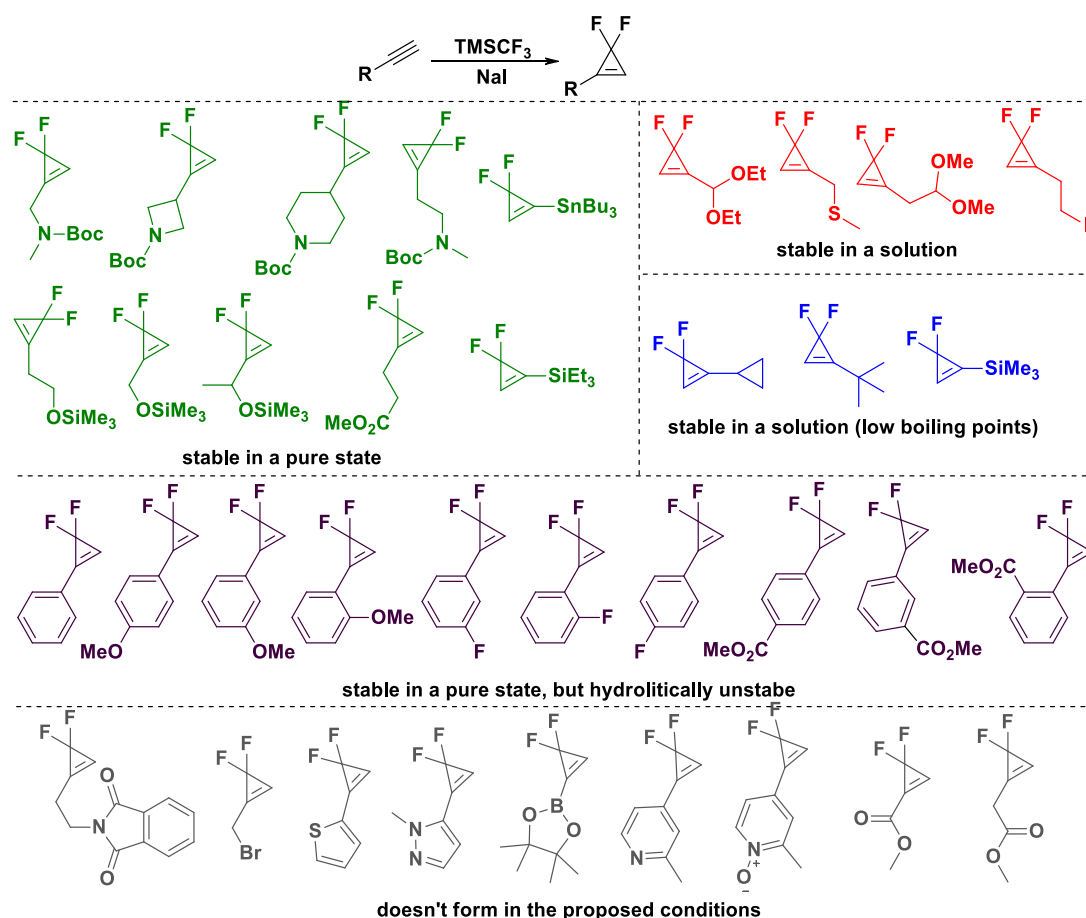


Рис. 2. Досліджені дифлуороциклопропени та данні про їх стабільність

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей азотвмісних гетероциклічних похідних диметилфосфін оксидів

Федик А.В.^{1,3}, *Слободянюк Є.Ю.*^{1,2,3}, *Григоренко О.О.*^{1,2}, *Волочнюк Д.М.*^{1,2,3}

¹ Epamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля, 78, 02094, Київ, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033, Київ, Україна

³ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, 5, 02098, Київ, Україна

e-mail: andrefedyk27@gmail.com

Фосфор входить у величезну кількість важливих органічних молекул, але медична хімія доволі довго ігнорувала похідні фосфін оксидів. Кардинально ситуацію змінив вихід препарату бригаиніб, який містив залишок диметилфосфін оксиду. Було досліджено, що фрагмент фосфін оксиду покращує проникність молекули в клітину, знижує токсичність, підвищує розчинність у воді та приймає участь у зв'язуванні з біологічною мішенню за рахунок утворення водневого зв'язку. Виявлені властивості призвели до зростання інтересу до похідних фосфін оксидів з боку медичної хімії.

Розуміючи важливість sp^3 -збагачених будівельних блоків для синтезу лікарських засобів та перспективність похідних фосфін оксидів в цій галузі, ми розробили ряд ефективних підходів до синтезу насичених азотвмісних гетероциклічних диметилфосфін оксидів. $P(O)Me_2$ -групу вводили в молекулу за допомогою широкого кола перетворень з використанням $HP(O)Me_2$, а саме: конденсація фосфо-Манніха (типу Кабачника-Філдса) з циклічними імінами та монозаміщеними діамінами (рис. 1); каталізовані паладієм реакції з вінілгалогенідами чи трифлатами (утворених з кетонів); нуклеофільне заміщення; приєднання по Міхаелю чи розкриття оксиранового циклу.

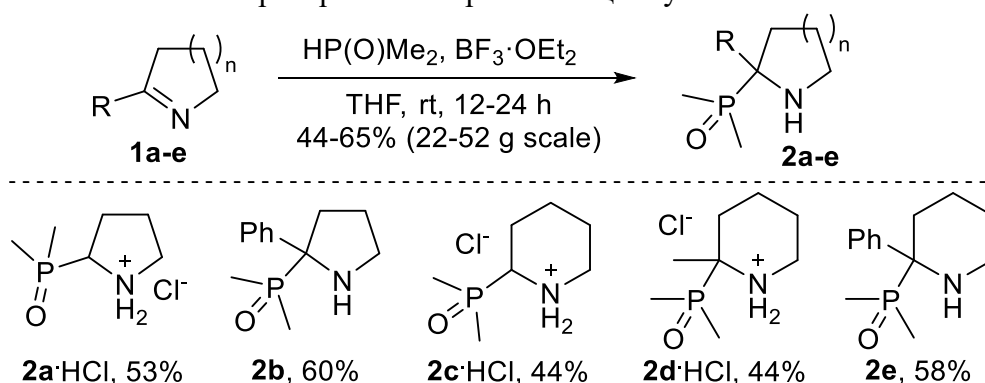


Рис. 1. Реакція фосфо-Маніха з циклічними імінами

В рамках даної роботи ми також дослідили вплив $P(O)Me_2$ -групи на основність, $\log P$ та водорозчинність отриманих амінів, а також порівняли його з впливом на фізико-хімічні властивості ізостерних груп, таких як: $-SO_2iPr$ та $-SO_2NMe_2$. Для дослідження $\log P$ методом Шейк-флєск, а також для визначення водорозчинності, було отримано бензоїл похідні відповідних амінів. [1]

[1] A. Fedyk, E. Y. Slobodyanyuk, O. Stotska, B. V. Vashchenko, D. M. Volochnyuk, D. A. Sibgatulin, A. A. Tolmachev, O. O. Grygorenko, *Eur. J. Org. Chem.* 2021, *ejoc*.202100581.

Вивчення комплексоутворення кукурбіт[*n*]урилів (*n*=6,7,8) з 5-піридиніл-1,2,4-триазол-3-ілітіооцтовою кислотою

*Мяснікова Д.Ю.¹, Кириченко О.В.¹, Пінчукова Н.О.¹, Ващенко О.В.¹, Збруєв О.І.¹,
Чебанов В.А.¹*

¹ДНУ НТК “Інститут монокристалів”
НАН України, пр. Науки, 60, 61072 Харків
e-mail: dasha.myasnikova.2012@gmail.com

Кукурбітурили (CB) набули популярності як супрамолекулярні рецептори завдяки своїй здатності зв'язувати різноманітні молекули та іони в супрамолекулярні комплекси та вивільняти їх за певних умов. Завдяки цьому вони активно використовуються в різних сферах, наприклад, в медичній хімії для зв'язування біологічно активних речовин з метою їх доставки до клітин-мішеней або контрольованого вивільнення в організмі [1].

Похідні триазолу мають широкий спектр біологічної активності, що в комбінації з низькою токсичністю робить їх привабливими для розробки цілого ряду нових препаратів з широким спектром використання. В даній роботі об'єктом досліджень є 3-піридиніл-1,2,4-триазолілітіооцтова кислота (РТТА), яка має антиоксидантні властивості, запобігає утворенню вільних радикалів в організмі, що разом з мембраностабілізуючим ефектом надає їй антигіпоксичні, церебропротекторні і кардіопротекторні властивості [2].

У роботі ми використали комбінацію молекулярного докінгу, РМ6, DFT розрахунків та моделювання AA-OPLS MD для оцінки структурних і термодинамічних аспектів комплексоутворення між CB[*n*] і РТТА. Результати показали, що кислота утворює комплекси включення з CB[*n*], головним чином через гідрофобну взаємодію, при цьому характерно, що для всіх CB[*n*] найбільш стабільні структури утворюються при входженні молекули гостя тіооцтовим фрагментом, як показано на рис. 1.

Оцінка енергій зв'язування методами MD/DFT показала, що стабільність комплексів кислоти зменшується у ряду CB[6]>CB[7]>CB[8]. Утворення комплексів РТТА з CB[6] та CB[7] було підтверджено експериментально, використовуючи методи термогравіметричного аналізу та диференційної скануючої калориметрії.

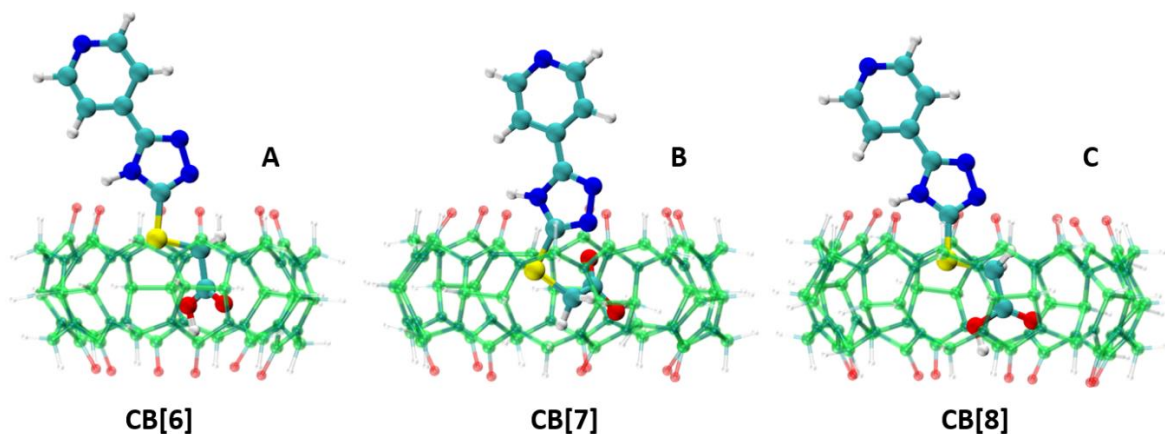


Рис. 1. Оптимізовані структури найбільш стабільних комплексів РТТА з CB[6] (А), CB[7] (В) і CB[8] (С), методом DFT (ω B97XD/6-31G(d,p)) // PCM (вода)

- [1] Das, D.; Assaf, K. I.; Nau, W. M. Applications of Cucurbiturils in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. *Front. Chem.* 2019, 7, pp 1–23.
- [2] Shcherbyna, R. O.; Panasenko, O. I.; Knysh, Y. G.; Fotina, H. A.; Vashchuk, E. V.; Fotina, T. I. The Study of Antimicrobial Activity of 2-((4-R-3-(Morpholinomethylene)-4H-1,2,4-Triazole-5-Yl)Thio)Acetic Acid Salts. *Zaporozhye Med. J.* 2016, 0 (4), pp 3–6.

Напівпромисловий синтез піразолінів і циклопропанів шляхом [3+2] циклоприєднання в умовах проточного реактору

Шувакін С.І.^{1,2}, Пендюх В.В.^{1,2}, Івонін С.П.¹, Волочнюк Д.М.^{1,2,3}, Рябухін С.В.^{1,2,3}

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

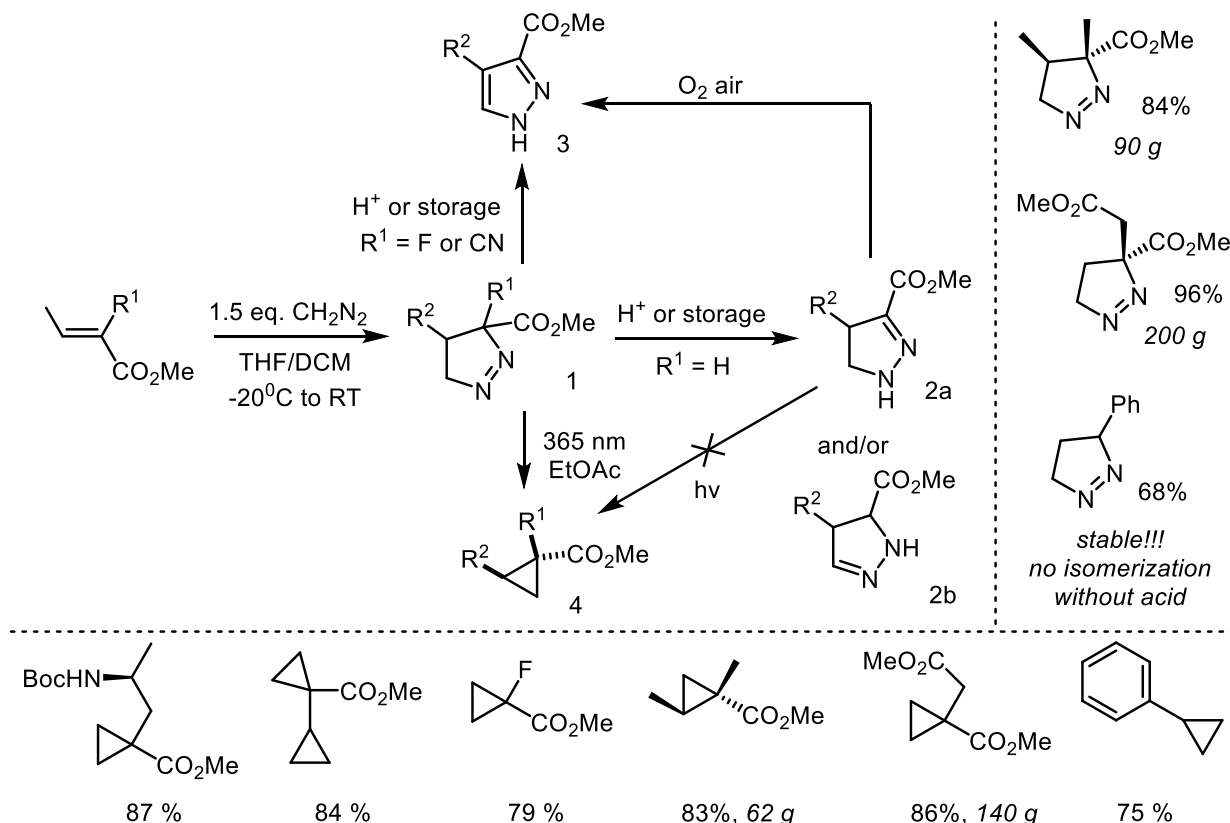
² Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60, Київ, Україна

e-mail: sergshuvakin96@gmail.com

Реакції CH_2N_2 з похідними акрилової кислоти були описані [1] в 1930-х роках, однак препаративне використання діазометану [2] було обмежено через його токсичність і вибухонебезпечність. Ми розробили безперервну потокову процедуру, яка дозволяє безпечно та відтворювано генерувати діазометан, щоб одержувати до 200 г продукту циклоприєднання. Початкові продукти, а саме 1-піразоліни **1**, важко виділити через ізомеризацію в більш стабільні 2-піразоліни (**2a** або **2b**) та подальше окиснення до піразолів **3**. Тому 1-піразоліни зазвичай виділяли в сумішах з іншими ізомерами або пропонували як очікувані структури.

Друга частина нашого дослідження присвячена фотохімічному синтезу циклопропанів **4**. З метою безпеки та керованості реакції синтез проводили в потоці. Ми показали, що 1-піразоліни **1** елімінують азот під дією 365 нм опромінення, тоді як інші ізомери не зазнають перетворення. Реакційна послідовність є толерантною до малих кілець, естерів, нітрilів, Вос-захищених амінів і фторорганічних сполук; стереохімічна конфігурація збережена. Цільові циклопропани отримували в кількості до 140 г.



1. Von Auwers K.; Koenig F. Liebigs. Ann., **1932**, 496, 27.

2. Janin Y. L. J. Het. Chem., **2013**, 50, 1410.

Безпечний напівпромисловий фотоіндукований псевдотелескопічний протокол перегрупування Вольфа з використанням каскаду проточних реакторів.

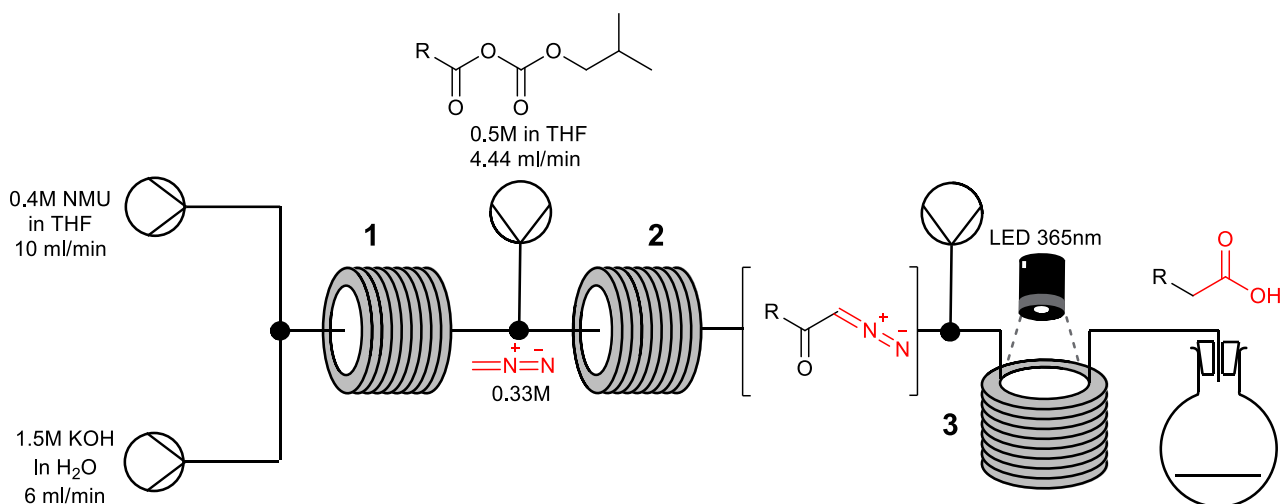
Пендюх В.В.^{a,b}, Яковлева Г.^{a,b}, Пащенко О.Є.^{a,b,c}, Волочнюк Д.М.^{a,b,c}, Рябухін С.В.^{a,b,c},
Роженко О.Б.^a

^a Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5., Київ, Україна,
e-mail: p2v.chem@gmail.com

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчилля 78., Київ, Україна

^c Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 60,
Київ, Україна

Діазометан є універсальним синтетичним засобом, який забезпечує як утворення зв'язків С-С за допомогою реакцій метиленування або циклопропанування. Однак робота з діазометаном вимагає надзвичайних заходів безпеки через його високу токсичність, канцерогенність і схильність до вибухового розкладання при нагріванні, терті або опроміненні. Усе це робить діазометан нежиттєздатним варіантом для синтезу навіть в лабораторних масштабах. Перегрупування Вольфа є привабливим методом для модифікації вуглецевого ланцюга, наприклад, скорочення циклу або введення метиленового фрагменту, сусіднього з карбонілом.



Тут ми представляємо інноваційний псевдотелескопічний синтез N-захисених β-амінокислот із відповідних захищених α-амінокислот за допомогою перегрупування Вольфа з використанням каскаду проточних реакторів. Ми змогли масштабувати як етапи приготування/додавання діазометану [1], так і наступну фотохімічну перегрупування Вольфа до вражаючих 0,45 моль/год. Наш метод використовує потужність потокової хімії, яка покращує профіль безпеки перетворення шляхом пом'якшення ризиків, пов'язаних із утворенням і поводженням з діазометаном, і дозволяє отримувати діазокетони у більших масштабах.

1. V. Pendiukh, H. Yakovleva, I. Stadniy, A. Pashenko, E. Rusanov, N. Grabovaya, S. Kolotilov, A. Rozhenko, S. Ryabukhin, D. Volochnyuk 10.26434/chemrxiv-2023-926vf

Галогеновмісні гептаметинціанінові барвники для медико-біологічних застосувань

Кобзев Д.В., Татарець А.Л.

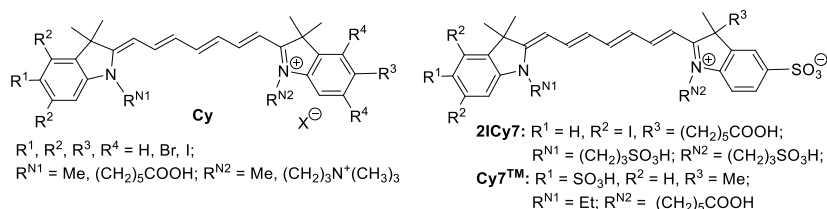
ДНУ "НТК "Інститут монокристалів" НАН України

e-mail: kobzevua@yahoo.com

Ціанінові барвники широко використовуються для широкого кола медико-біологічних застосувань завдяки гнучкості налаштування їхніх спектральних, фотофізичних та фотохімічних властивостей. Зокрема, гептаметинціанінові барвники поглинають та флуоресціюють у довгохвильовій області (700-850 нм), де біологічні макромолекули, вода та інші компоненти біооб'єктів слабо поглинають світло, що дає змогу використовувати ці барвники не тільки *in vitro*, а й *in vivo*.

Метою нашої роботи було одержання нових галогенованих флуоресцентних гептаметинціанінових барвників для вивчення впливу важких атомів на ці барвники для розробки матеріалів для медичної діагностики, фотодинамічної терапії (PDT), фотоімунотерапії (PIT) та тераностики.

Ми розробили методи синтезу та одержали ряд симетричних та несиметричних гептаметинціанінових барвників з атомами йоду і бром у термінальних гетероциклічних фрагментах загальної формули **Cy**:



Введення атому галогену у гетероциклічний фрагмент незначним чином впливає на смуги поглинання і флуоресценції барвників у порівнянні з незаміщеним гептаметинціаніновим барвником, але може значно збільшувати квантовий вихід флуоресценції, що важливо для діагностичних використань. Крім того, введення важких атомів збільшує квантовий вихід синглетного кисню, що підвищує перспективність використання барвників для PDT. При чому це зростання квантових виходів залежить не тільки від кількості галогенових замісників, а і від їхнього положення.

На серії гептаметинових ціанінових барвників, що містять від 0 до 6 атомів йоду та одну аліфатичну карбоксильну групу, визначено фототоксичність та можливість фотоерадикації патогенних бактерій. Барвники з двома та трьома атомами йоду виявилися найбільш ефективними проти *S. aureus*. Моно-йодований барвник проявляє найвиразніший фототоксичний ефект до *E. coli* та *P. aeruginosa*. Такий неочікуваний вплив галогенових замісників можна пояснити дією двох факторів, які мають протилежний ефект: (i) збільшенням спін-орбітальної взаємодії та швидкістю генерування реактивних частинок при збільшенні кількості галогенів у молекулі барвника та (ii) зростанням агрегації барвників, що спричиняє зменшення поглинання барвника, що, ймовірно, супроводжується зниженням темпів генерації реакційних частинок.

На прикладі водорозчинного дійодованого гептаметинціаніну **2ICy7** показано придатність ціанінових барвників для розробки препаратів для тераностики. Нами було синтезовано кон'югат барвника з антитілом трастузумаб (Ab) та досліджено на ксенографтній мишачій моделі для лікування ракових пухлин. Встановлено, що кон'югат **2ICy7–Ab** зменшує ріст пухлин у чотири рази ефективніше, ніж **Cy7TM–Ab**, при цьому імунотерапевтичний ефект від антитіла приводить лише до 1.4-кратного стримування росту пухлини.

Таким чином, виконана робота допомагає цілеспрямованій розробці вдосконалених ціанінових барвників з бажаними властивостями для флуоресцентної візуалізації, медичної діагностики, а також фотодинамічної терапії та тераностики.

**ФІЗИЧНА, НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА
ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

Вплив звукових коливань на термогравіметричні характеристики каталізатора СНМ-У

Баран М.М.¹, Ткаченко Т.В.¹, Поважний В.А.¹, Каменських Д.С.^{1,2}, Євдокименко В.О.¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, вул. Академіка Кухаря, 1, 02094, Київ

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, Київ

e-mail: baranmaria48@gmail.com

Проведено термогравіметричний аналіз (TGA) разом зі скануючою калориметрією (DSC) на приладі PT1600 TG-DTA/DSC (LINSEIS Messgeräte GmbH, Німеччина). Досліджувані зразки нагрівали від кімнатної температури до 1000 °С зі швидкістю 5 °С/хв. Вивчено зразки каталізатора СНМ-У (ТУ-У-6-04687873.047-2000): 1 – вихідний, 2 – відновлений протягом 27 годин, 3 – після класичного процесу гідрування оксидів вуглецю протягом 57 годин, 4 – після процесу гідрування оксидів вуглецю під дією звукових (30 Гц) коливань протягом 63 годин (рис. 1).

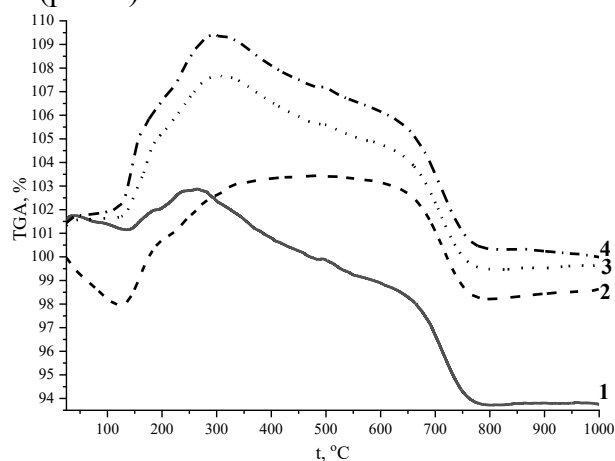


Рис. 1. Криві TGA каталізатора СНМ-У до та після процесу гідрогенізації

Дані DTG були розраховані, як перша похідна кривої TGA (рис. 1). При 95-208 °С вага каталізатора різко зростає на 7,6 % через окислення міді. До 550 °С встановлено два різких збільшення маси зразка каталізатора, які відповідають пікам DTG при 163 °С і 243 °С відповідно. Це може свідчити про прогресуюче окислення міді до Cu_2O і CuO [1]. При температурі вище 800 °С криві TGA і DTG характеризуються стабільністю. Як повідомляється в літературі, характерні піки DTG накопиченого вуглецю на каталізаторах зазвичай з'являються при 350-500 °С [1]. Ендотермічний пік вище 700 °С згідно з літературою [2] зумовлений перетворенням ґратки та спіканням металу. Додатковим підтвердженням отриманих залежностей є отримані данні скануючої калориметрії. Вони показали, що в області температур 160-180 °С спостерігається різкий приріст маси наважки каталізатора. Це обумовлено тим, що каталізатор після процесу гідрогенізації перебуває у відновленому стані. В першу чергу, це стосується такого компонента, як Cu . Після гідрогенізації мідь переважно представлена у вигляді металічних агломератів та оксидів із найменшим ступенем окиснення. Саме в області температур 160-180 °С відновлена мідь проявляє хімічну активність до окиснення атмосфері, де є наявність кисню.

[1] Kim H, Yang J.F., Han C.H. et al. Characterization of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for methanol synthesis. *Materials Science Forum*. 2011, 695, pp 105–108.

[2] Tian H.-F., Yu L., Ding, J. et al. Synthesis of hollow $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite microspheres for catalysing carbon dioxide hydrogenation. *Micro Nano Lett*. 2019, 14, pp 932–936.

Синтез та люмінесцентні властивості комплексів лантанідів з 1,2,4-триазолвмісними лігандами Salen-типу

Галущенко В.С.^{1,2}, Хоменко Д.М.^{3,4}, Дорошук Р.О.^{3,4}, Смола С.С.¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна

²Факультет хімії та фармації Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна

³Хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Володимирська, 60, 01601 Київ, Україна

⁴ТОВ «НВП «Єнамін», Червоноткацька, 78, 02094 Київ, Україна
e-mail: galushenko.valeriya@stud.onu.edu.ua

Полідентатні N,O-донорні ліганди типу Salen відіграють значну роль у сучасній координаційній хімії завдяки їхній здатності хелатувати різні іони металів. Координація лігандів типу Salen зазвичай відбувається шляхом зв'язування з атомами азоту та кисню іміно-групи. Модифікація структури ліганду ароматичними фрагментами може створювати розширену систему кон'югації, підвищуючи здатність до поглинання та випромінювання світла. Очікується, що в координації з люмінесцентними іонами лантанодів ми отримаємо випромінюючі сполуки з потенціалом застосування в різних областях, включаючи органічні світловипромінювальні діоди, освітлення, дисплеї, захисні чорнила, штрих-кодування, молекулярні термометри та імунологічні аналізи.

У роботі досліджували *bis*-гідроксифенілтриазолвмісні ліганди з різними замісниками. Встановлено що їх спектральні характеристики викликані електронними переходами триазольного фрагмента і дуже чутливі до периферійної модифікації сполук. Досліджено комплексоутворення в розчинах спектрофотометричним методом та встановлено існування координаційних сполук Європію різного складу 1:3 та 1:2. Реакцією взаємодії ацетату Європію з L^1 було виділено у твердому стані комплекси різного складу, які проаналізовано методами мас- та ІЧ-спектроскопії. При збудженні УФ-світлом встановлено наявність інтенсивної 4f-люмінесценції для досліджуваних сполук та розраховано люмінесцентні характеристики (квантовий вихід, час життя, квантова ефективність). Також на основі комплексу $Eu(III)$ з одним із лігандів було отримано гібридний матеріал за допомогою золь-гель метода та проаналізовано його спектрально-люмінесцентні характеристики. При утворенні гібридного матеріалу квантова ефективність 4f-люмінесценції Європію при концентрації 0,05% вихідного комплексу становить 6,5%, що робить їх перспективними для подальших досліджень щодо практичного використання в якості випромінювачів світла.

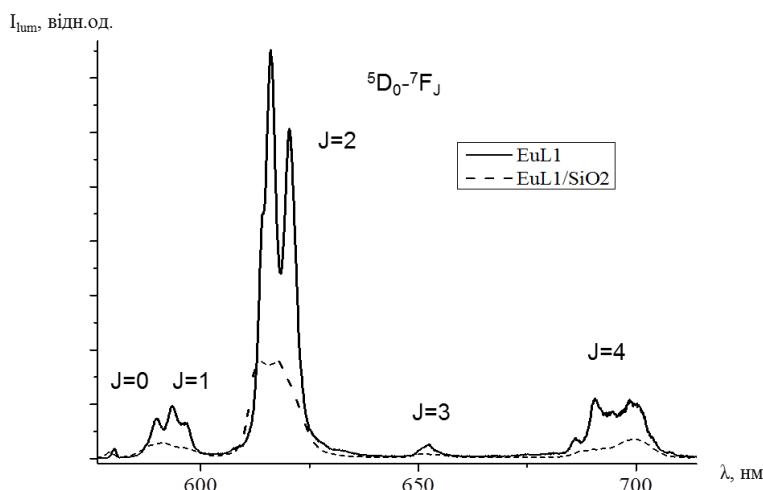


Рис. 1. Спектри 4f-люмінесценції комплексу EuL^1 у твердому стані та гібридного матеріалу EuL^1/SiO_2 при 298 К

Особливості формування цельзіанової фази при випалі термостійкої кераміки в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Калишенко Ю.Р., Зайчук О.В., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С.

Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро
e-mail: kalishenkoyuliya@gmail.com

Однією з найважливіших характеристик, що забезпечує тривалу експлуатацію кераміки за умов високих термомеханічних навантажень, є термічна стійкість. Особливий практичний інтерес викликають термостійкі керамічні матеріали, що здатні витримувати напруження при високотемпературних різких перепадах та одночасно володіють комплексом заданих фізико-технічних характеристик, зокрема механічною міцністю, діелектричними показниками та хімічною стійкістю. Тому, термостійка кераміка продовжує знаходити широке застосування в машинобудуванні, електроніці, енергетиці, авіаційній та авіакосмічній промисловості, тощо. Перспективними є безлужні керамічні матеріали, зокрема на основі системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BAS).

При синтезі термостійкої кераміки в BAS системі актуальним є пошук шляхів інтенсифікації процесу переходу гексагонального цельзіану в моноклінний цельзіан без підвищення температури спікання. Моноклінна форма цельзіану характеризується вищими термічними, електроізоляційними та механічними показниками властивостей.

Метою досліджень було вивчення особливостей формування цельзіанової фази в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при використанні в ролі модифікуючих компонентів скла в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BABS) евтектичного складу та скла в системі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LABS) сподуменового складу. Для отримання цельзіанової кераміки використовували каолін збагачений і вуглекислий барій. У ролі підшихтовуваних компонентів для досягнення стехіометричного складу цельзіанової кераміки на основі BABS скла вводили технічний глинозем і силіцій(IV) оксид у вигляді маршаліту.

Для варіння розроблених нами LABS скла і BABS скла використовували сировинні компоненти технічної чистоти: вуглекислий літій, барій вуглекислий, технічний глинозем, силіцій(IV) оксид у вигляді маршаліту, борну кислоту. Варку LABS скла і BABS скла проводили в корундових тиглях за температур 1350°C і 1300°C відповідно протягом 1 год. З вихідних компонентів готували керамічні шлікери методом спільного мокрого помелу до проходження через сито №0063. З приготовлених шлікерів з вологістю 25–27 % відливали зразки в гіпсові форми у вигляді циліндрів) та квадратних штабиків. Висушені до залишкової вологості 0,5% зразки, випалювали в силітовій печі в середовищі повітря відповідно до заданого температурно-часового режиму. Максимальна температура спікання становила 800–1250°C з ізотермічною витримкою протягом 1 год.

Встановлено, що кінцевою кристалічною фазою, яка утворюється в кераміці, синтезованої на основі вуглекислого барію і каоліну, є моноклінний цельзіан. Формування моноклінного цельзіану відбувається ступінчасто. Першим утворюється гексагональний цельзіан. Повний перехід гексагональний цельзіан → моноклінний цельзіан відбувається лише у процесі високотемпературного випалу при 1250°C. При цьому ступінь спікання кераміки залишається низькою (водопоглинання становить 11,0%). Введення частини компонентів цельзіанової кераміки за допомогою BABS скла сприяє повному переходу гексагонального цельзіану в моноклінний цельзіан при зниженій температурі 1100°C. Максимальний ефект у формуванні моноклінного цельзіану досягається при введенні в якості модифікуючої добавки до складу цельзіанової кераміки LABS скла. Як наслідок, температура, за якої формується дана модифікація, максимально знижується і становить 800°C. Ця температура на 450°C нижче, ніж для холостої проби цельзіанової кераміки. В цьому випадку при температурі 1250°C досягається повне спікання цельзіанової кераміки.

Молекулярно-динамічне моделювання глутатіон-функціоналізованих наночастинок золота

Прудь М.В.¹, Кириченко О.В.¹, Приймак О.², Еппле М.², Калугін О.М.¹

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи 4, 61022 Харків, Україна

² Університет Дуйсбург-Ессен, Universitaetsstrasse 5-7, D-45117, Ессен, Німеччина
e-mail: mykyta.prud@gmail.com

Наночастинки золота (НЧЗ) широко застосовуються у нанохімії, біології та медицині. Покриття поверхні НЧЗ тіолвмісними глутатіоновими лігандами (GSH, рис. 1А) відкриває нові можливості для їх подальшої функціоналізації флуоресцентними барвниками або іншими функціональними фрагментами. Залежно від рН середовища GSH може перебувати в кислотно-основній рівновазі між різними протонованими та депротонованими формами.

Для вивчення структурно-динамічних характеристик GSH-моношару, адсорбованого на поверхні НЧЗ, на основі параметрів повноатомного силового поля OPLS нами було розроблено молекулярно-динамічну (МД) модель для двох форм GSH (рис. 1А). МД модель відтворює сферичну наночастинку золота із середнім діаметром 2 нм та містить 249 атомів золота. Досліджено взаємозв'язок між структурою двох кислотно-основних форм GSH-ліганду і щільністю його упаковки для двох різних співвідношень золото/ліганд - 224:25 і 199:50, як показано на рис. 1В-С для НЧЗ₂₂₄:Au-GSH₂₅ і НЧЗ₁₉₉:Au-GSH₅₀, відповідно.

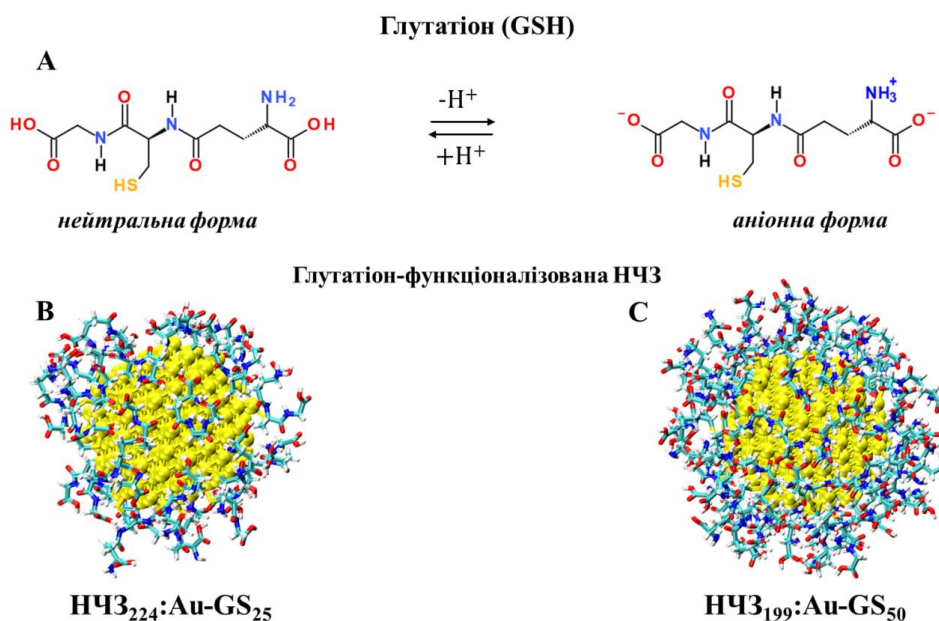


Рис. 1. (А) Кисотно-основна рівновага у молекулі глутатіону (GSH). (В-С) МД конфігурації НЧЗ з глутатіоновим покриттям (нейтральна форма) із співвідношенням золота та ліганду 224:25 та 199:50, відповідно.

Встановлено, що нейтральні GSH-ліганди зв'язуються з поверхнею золота множинними контактами і утворюють тонкий лігандний моношар (рис. 1В). Навпаки, в аніонній формі GSH-ліганду електростатичне відштовхування між зарядженими групами переорієнтовує молекулу у напрямку водного середовища, що призводить до збільшення товщини моношару. Показано, що для заданого діаметра наночастинок повне насичення поверхні GSH-лігандами може бути досягнуте при ковалентному зв'язуванні до 60 молекул ліганду. Окрім цього, результати МД моделювання свідчать, що конформація зв'язаних із золотом лігандів GSH а, отже, й щільність упаковки і товщина всього моношару GSH можуть контролюватися за рахунок рН середовища.

Нековалентні взаємодії у бінарних сумішах BmimTFSI з тетрагідрофураном в рамках явної сольватаційної моделі

Піскунов І.І.¹, Коверга В.^{2,3}, Калугін О.М.¹, Abdenacer Idrissi⁵, Toshiyuki Takamuku⁶, M. Natália D. S. Cordeiro⁴

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

² Іллінойський університет у Чикаго, Чикаго, США

³ Аргонська національна лабораторія, Лемонт, США

⁴ Університет Порту, Порту, Португалія

⁵ Університет Лілль, Вільнев-д'Аск, Франція

⁶ Університет Сага, Сага, Японія

e-mail: i.i.piskunov@gmail.com

Суміші на основі іонних рідин (ІР) з додаванням молекулярних розчинників – матеріал, який отримав широке застосування у таких галузях як каталіз, хімії матеріалів та електрохімічній практиці. Залежність фізико-хімічних властивостей таких сумішей від складу має нелінійний характер і для опису таких властивостей необхідне дослідження мікроскопічної структури систем.

Методи молекулярного моделювання, зокрема їх комбінація, можуть надати детальну характеристику електронної структури таких взаємодій на атомістичному рівні, часто недосяжному для експериментальних методів.

В межах цього повідомлення ми представляємо результати дослідження природи нековалентних взаємодій у бінарній суміші BmimTFSI з 1,3-діоксоланом (1,3-DIO) (рис. 1) шляхом поєднання молекулярно-динамічного (МД) моделювання із квантово-хімічними розрахунками, такими як: SAPT, NCI, QTAİM, NBO.

За результатами молекулярного моделювання [1], використовуючи дискриптори водневого зв'язку було відібрано низку конфігурацій BmimTFSI з 1,3-діоксоланом (1,3-DIO), з їх подальшим аналізом в рамках явної сольватаційної моделі [2].

За результатами квантово-хімічних розрахунків встановлено, що природа таких взаємодій має переважно характер слабких водневих зв'язків із значним електростатичним внеском у випадку катіон-аніонних асоціатів Bmim⁺⋯TFSI⁻. При цьому в залежності від складу суміші спостерігається конкуренція між TFSI⁻ та 1,3-DIO за електронно-акцепторні місця катіону Bmim⁺.

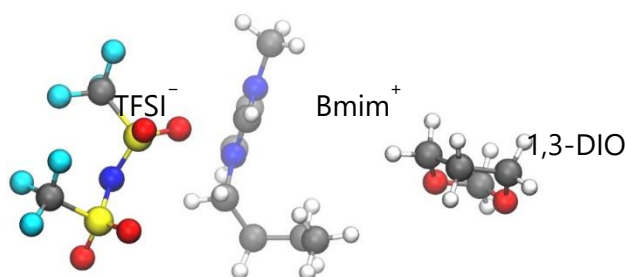


Рис. 1. Приклад конфігурації системи Bmim⁺⋯TFSI⁻ та розчинника 1,3-DIO відібраної за результатами МД моделювання для подальшого аналізу нековалентних взаємодій методами SAPT, NCI, QTAİM та NBO.

[1] Kawano, M. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2020, 22, pp 5332-5346.

[2] Voroshylova, I. et al., In: Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties, Elsevier, 2020, Chapter 4, pp 105-146.

**Встановлення температурної залежності розчинності
3-(1-(4-метоксифеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової кислоти
в органічних розчинниках**

Шевченко Д.С.¹, Горак Ю.І.², Собечко І.Б.¹, Пишна Д.Б.¹

¹ Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, 79007 Львів
e-mail: dmytro.s.shevchenko@lpnu.ua

Пірол та його похідні належать до сполук широкого спектру використання, зокрема, сполуки даного класу використовуються у виробництві барвників, каталізаторів, інгібіторів корозії тощо [1]. Пірольним похідним також притаманна і біологічна активність, яка обумовлює їх використання як компонентів лікарських засобів. Так, сучасний розвиток комп'ютерних технологій та доступ до веб-орієнтованих сервісів дозволяє проводити попереднє оцінювання біологічної активності [2] за структурними формулами речовин.

Для 3-(1-(4-метоксифеніл)-5-феніл-пірол-2-іл)-пропанової кислоти з використанням веб-орієнтованих сервісів, була проведена оцінка біологічної активності, яка нашоує на думку можливості її майбутнього застосування у виробництві лікарських засобів. Зазвичай процеси синтезу та очищення біологічно активних речовин відбуваються в середовищі розчинника. Тому важливим є встановлення температурної залежності розчинення досліджуваної речовини в ряді органічних розчинників та розрахунок теплоти розчинення, яка необхідна для оптимального проведення процесів синтезу, очистки та переробки досліджуваної речовини.

Розчинення досліджуваної речовини у метилацетаті, етилацетаті, н-пропанолі, ізо-пропанолі, н-бутанолі, ізобутанолі проводили у тригорлій колбі, обладнаній тefлоновою мішалкою, термометром та отвором для відбору проб, при сталій температурі у термостаті з точністю $\pm 0,1$ К. Температурну залежність розчинності визначали гравіметричним методом. Досліди проводили в режимі підвищення та пониження температури задля підтвердження встановлення рівноваги у розчині. Отримані експериментальні значення розчинності були апроксимовані лінійною залежністю $\ln x_2 = A + B/T$ (де $A = \Delta_{sol}S/R$, $B = \Delta_{sol}H/R$).

Табл. 1. Термодинамічні параметри розчинності досліджуваної сполуки в органічних розчинниках

Розчинник	Температурний інтервал	Рівняння	$\Delta_{sol}H$, кДж/моль	$\Delta_{sol}S$, Дж/моль·К
Метилацетат	299,0-313,0	$\ln x_2 = (9,21 \pm 0,49) - (4334 \pm 150) \cdot 1/T$	$36,0 \pm 1,2$	$76,6 \pm 4,1$
Етилацетат	296,3-311,0	$\ln x_2 = (7,62 \pm 0,28) - (3877 \pm 87) \cdot 1/T$	$32,23 \pm 0,72$	$63,3 \pm 2,3$
Н-пропанол	295,0-318,5	$\ln x_2 = (5,02 \pm 0,44) - (3472 \pm 136) \cdot 1/T$	$28,9 \pm 1,1$	$41,7 \pm 3,6$
Ізопропанол	296,0-323,0	$\ln x_2 = (11,78 \pm 0,62) - (5530 \pm 196) \cdot 1/T$	$46,0 \pm 1,6$	$98,1 \pm 5,1$
Н-бутанол	295,5-333,0	$\ln x_2 = (8,53 \pm 0,51) - (4536 \pm 159) \cdot 1/T$	$37,7 \pm 1,3$	$70,9 \pm 4,1$
Ізобутанол	294,4-342,0	$\ln x_2 = (7,56 \pm 0,31) - (4249 \pm 99) \cdot 1/T$	$35,32 \pm 0,82$	$62,8 \pm 2,6$

[1] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, A. F. L. O. M. Energetics and Molecular Structure of 2,5-Dimethyl-1-Phenylpyrrole and 2,5-Dimethyl-1-(4-Nitrophenyl)Pyrrole. The Journal of Physical Chemistry B 2010, 114 (49), 16214–16222.

[2] Forouzesh, A.; Samadi Foroushani, S.; Forouzesh, F.; Zand, E. Reliable Target Prediction of Bioactive Molecules Based on Chemical Similarity without Employing Statistical Methods. Frontiers in Pharmacology 2019, 10.

Протолітичні рівноваги та сольові ефекти у міцелярних розчинах димерної катіонної ПАР

Шопінський В.В.^{1,2}, Водолазька Н.О.¹

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, 61022 Харків

² Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, 01033 Київ
e-mail: chemslava@gmail.com

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 сольобілізуючу здатність і т.п. [1].

Метою дослідження було встановити основні закономірності перебігу протолітичних рівноваг у міцелярних розчинах димерної катіонної ПАР при варіюванні концентрації останньої, при додаванні неорганічних солей, а також у змішаних міцелях димерної катіонної ПАР і мономерної катіонної ПАР при сумарній концентрації ПАР $1 \cdot 10^{-3}$ М та при зміні мольної долі ЦТАБ. У дослідженні як зонд було обрано індикаторний барвник (бромфеноловий синій, БФС, $\text{HR}^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$). У якості ПАР було використано димерну біс-четвертинну катіонну амонієву ПАР (16-4-16), $(\text{Br}^-, \text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ - (\text{CH}_2)_4 - ^+\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}, \text{Br}^-)$, ККМ = $1 \cdot 10^{-4}$ М [2] та мономерну катіонну ПАР (цетилтриметиламоній бромід, ЦТАБ, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, ККМ = $8 \cdot 10^{-4}$ М.

У міцелярних розчинах димерної катіонної ПАР у діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ М, $I = 0.05$ М (NaCl) досліджено спектральні та кислотно-основні характеристики БФС. Спостерігалось повне зв'язування спряжених форм індикатора міцелями димерної ПАР при варіюванні концентрацій, виходячи із зсувів спектрів поглинання та змін значень $\text{p}K_a^a$ [2] індикатора відносно таких у водному розчині. Значення ефекту середовища ($\Delta \text{p}K_a^a = \text{p}K_a^a - \text{p}K_a^w$) [2] в умовах повного зв'язування БФС міцелями димерної ПАР 16-4-16 складає -1.8 проти значення 1.3 у міцелях ЦТАБ.

Зі збільшенням іонної сили від 0.03 М до 0.18 М у міцелярному розчині димерної ПАР при додаванні неорганічних солей NaCl або KCl, або KBr значення $\text{p}K_a^a$ БФС закономірно зростали внаслідок екранування поверхневого заряду протиіонами (Cl^- або Br^-) на 0.5 од. $\text{p}K_a$ [3]. При співставленні рівняння залежності значень $\text{p}K_a^a$ БФС від рівноважної концентрації протиіонів ($\text{p}K_a^a = B + b_i \lg[X^-]_w$) [3] у міцелярних розчинах ЦТАБ та димерної ПАР 16-4-16 виявлено, що коефіцієнти B та b_i практично співпадають для цих систем. Це свідчить про однаковий характер сольових ефектів у міцелярних розчинах різних видів катіонних ПАР.

У змішаних міцелях ЦТАБ і димерної катіонної ПАР (сумарна концентрація ПАР складала $1 \cdot 10^{-3}$ М) варіювання мольної частки ЦТАБ до 0.75 не впливала на значення $\text{p}K_a^a$ БФС і воно залишалось таким самим, як і у міцелях димерної катіонної ПАР без добавок ($\text{p}K_a^a = 2.32$) по відношенню до значень $\text{p}K_a^a$ індикатора у міцелях ЦТАБ ($\text{p}K_a^a = 2.73$).

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

[2] Пушкаревська О. В.; Шеховцов С. В.; Водолазька Н. О. Кислотно-основні рівноваги сульфоталейнових індикаторів у міцелярних розчинах катіонної димерної ПАР. Вісник ХНУ. 2013, 22 (45), сс. 99–105.

[3] Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage. N. Y.: Nova Publishers, 2013. – 321 p. (Chapter 1. – pp. 1–71.)

Вольтамперометричне визначення деяких азобарвників у лікарських та ветеринарних засобах

Дмухайло А.В., Трухим М.В., Король Р.О., Аланія С.К., Дубенська Л.О.

Кафедра аналітичної хімії

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

e-mail: maksym.trukhym@lnu.edu.ua

Під час виробництва лікарських засобів використовують велику кількість різних допоміжних речовин, серед яких велике значення мають барвники, зокрема синтетичного походження (СХБ). Дослідженню впливу СХБ на організми живих істот та розробленню нових методик визначення у різних продуктах харчування присвячено значну кількість наукових публікацій, натомість запропоновано лише поодинокі методики визначення СХБ у лікарських та ветеринарних засобах.

Серед дозволених в Україні лікарських засобів, СХБ містяться у понад 230 найменуваннях ліків, барвники наявні не тільки індивідуально, а й у сумішах, які налічують від двох до п'яти СХБ в одному лікарському засобі. Найчастіше барвники додають до ліків для внутрішнього застосування (капсули, таблетки, сиропи, драже).

Ми дослідили вольтамперометричну поведінку тартразину (Е 102), жовтого «заходу сонця» (Е 110) та діамантового чорного (Е 151). Всі ці барвники мають у своїй структурі електрохімічно активну азогрупу, що дає можливість визначати їх за катодним струмом. У роботі використовували цифрові вольтамперометричні установки та відповідне програмне забезпечення, розроблене лабораторією MTechLab. Як робочий електрод у вольтамперометричних вимірюваннях використовували тверді амальгамні електроди на основі амальгами срібла у трьох модифікаціях: полірований (*n*-АЕ), модифікований ртутною плівкою (*пл*-АЕ) та модифікований ртутним меніском (*м*-АЕ).

Досліджувані барвники відновлюються в межах рН 2.0-11.0, яке забезпечували універсальною буферною сумішшю. Найвищі струми відновлення Е 102 та Е 110 на *м*-АЕ фіксували у кислому середовищі рН 3.4 та 4.0 відповідно, для Е 151 у лужному середовищі рН 11.0. Для з'ясування природи струмів відновлення барвників досліджували залежності струму відновлення від швидкості розгортки потенціалу. На залежностях $\log I - \log v$ на *м*-АЕ для трьох барвників простежується по одній лінійній ділянці в усьому діапазоні накладання швидкості напруги поляризації з тангенсом кутів нахилу приблизно одиниця. Це вказує на адсорбційну природу струму відновлення барвників, яка сприяє концентруванню аналітів на поверхні електрода. Зважаючи на це та для отримання достатньо низької межі визначення, дослідили вплив часу накопичення. Зі збільшенням тривалості накопичення струм збільшувався до моменту заповнення усієї поверхні електрода аналітом – 120, 150 та 300 с для Е 102, Е 110 та Е 151 відповідно.

На підставі досліджень підібрали оптимальні умови відновлення барвників, за яких вдалося отримати найвище значення струмів відновлення та найчіткіші та добре відтворювані піки. За оптимальних умов отримано градувальні графіки для кожного з барвників методами вольтамперометрії з лінійною швидкою розгорткою потенціалу та диференційно-імпульсною.

Розроблену методику вольтамперометричного визначення Е 102 було апробовано шляхом аналізу ветеринарного засобу «Галокур», отримано збіжні із сертифікатом якості результати. Також правильність отриманих результатів перевірили спектрофотометричним методом.

Ментол : саліцилальдоксим – новий глибокоевтектичний розчинник для екстракції іонів металів

Чернякова М.Ю.¹, Буніна З.Ю.¹, Беліков К.М.^{1,2}

¹ ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України», просп. Науки, 60, 61000, Харків

² ХНУ ім. В.Н. Каразіна, майдан Свободи 4, 61022, Харків

e-mail: chernyakova@isc.kh.ua

Аналіз елементних домішок є необхідним для контролю якості фармацевтичних об'єктів, продуктів харчування, матеріалів різного призначення, екологічного контролю об'єктів навколишнього середовища. Однак, визначення елементних домішок спектральними методами ускладнюється наявністю матричних ефектів в таких зразках, що потребують попереднього вилучення і, за потреби, концентрування аналітів за допомогою екстракційних методів. Перспективними «зеленими» розчинниками для екстракції є глибокоевтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES). Вони представляють собою суміші компонентів, що самоасоційовані за рахунок водневих зв'язків і мають пониженою точку евтектики. Різноманітність компонентів та їх співвідношення робить можливим створення дизайнерських розчинників з потрібними властивостями.

Було отримано новий DES - бінарну суміш *L*-ментолу та саліцилальдоксиму. Ця система була охарактеризована за фазовою діаграмою (метод диференціальної скануючої калориметрії). Їй притаманне склування у межах мольних співвідношень від 1:1 до 1:2 з температурою близько -52 °С. Також, за ДСК-термограмами було виявлено додатковий перехід у сумішах з мольними співвідношеннями 1:1, 1:1.4 та 1:2, що може бути пов'язаний із процесом структурної перебудови системи. Отримані ІЧ-спектри та ¹H ЯМР-спектри DES ментол : саліцилальдоксим та чистих вихідних сполук свідчать про утворення водневих зв'язків між компонентами, хоча не пояснюють їх топологію. Для мольних співвідношень 1:1 та 2:1 були отримані залежності густини та в'язкості від температури у межах від 15 до 40 °С.

При застосуванні DES як екстрагента для вилучення іонів металів з водних розчинів потрібно впевнитись в його стабільності (малій розчинності). Тому було досліджено взаємодію з водним середовищем за допомогою змішування DES з водою у пропорціях 1:1 та 1:100 та оцінкою вмісту води в органічній фазі (титриметричним методом К. Фішера) та вмісту компонентів DES у водній фазі (методом газової хроматографії з мас-детектуванням). Вміст води в DES після приготування не перевищував 0.6 %, а після змішування з водою зростав до 7 %. Також, відбувалось часткове розчинення компонентів DES у воді, що у більшій мірі проявлялось для саліцилальдоксиму.

Саліцилальдоксим є відомим хелатуючим реагентом для розділення та визначення іонів деяких перехідних металів, а при певних умовах може бути селективним до Cu(II). Екстракційні властивості системи ментол : саліцилальдоксим були досліджені по відношенню до Cu(II) за допомогою двох підходів: мікроекстракція з модельних розчинів безпосередньо в DES та мікроекстракція з використанням інших лігандів. Вивчено вплив рН середовища та складу екстракційної системи на ефективність екстракції, яка була оцінена за величиною ступеня вилучення елементу. Визначення концентрації елементу до та після мікроекстракції проводили методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Досліджуваний DES виявився перспективним для використання в екстракції, а наявність ліганду як компоненту DES є перевагою.

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

Investigation of the effect of 9,9-dihexylfluorene on the photorelease of nitrosyl ligand in ruthenium polypyridyl complex and the possibility of energy transfer in this system

Mudrak V.O.^{1,2}, Roshal O.D.¹, Lacroix P.G.², Malfant I.², Tassé M.²

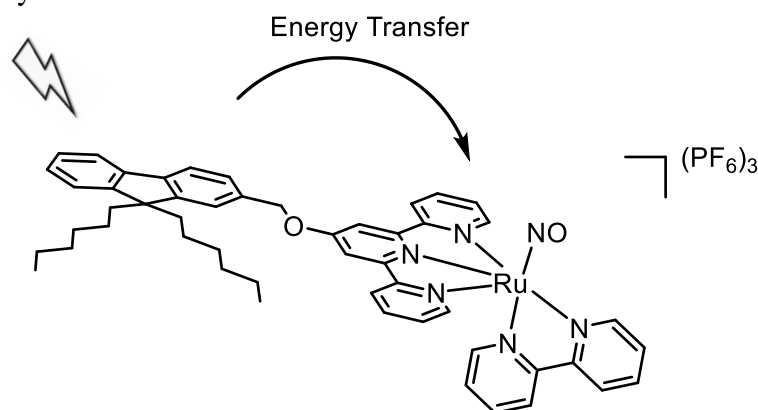
¹ V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Square, Kharkiv

² Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077, Toulouse, France

e-mail: vladyslav.mudrak@lcc-toulouse.fr

Ruthenium polypyridyl complexes are promising compounds for use as photosensitizers, catalysts for water oxidation, biological sensors, molecular switches, anticarcinogenic compounds, etc. [1]. One of the potential applications of this type of compounds is the delivery of a biologically active mediator, a nitric oxide (II) molecule [2]. Such a delivery mechanism is possible due to the ability of ruthenium polypyridyl complexes to exchange the ligand with the medium after absorbing a quantum of light [3].

The aim of the study was to investigate the effect of a fluorescent fragment, the "antenna", on the release of nitrosyl ligand (NO[•]) from attached ruthenium polypyridyl complexes under LED irradiation, namely, to identify the possibility of energy transfer between the "antenna" and the complexes in these systems.



A fluorene with two hexyl substituents at position 9 was chosen as the fluorescent "antenna". The "antenna", a complex without the "antenna", and a complex chemically linked to the "antenna" were synthesized, and a detailed spectroscopic study of these systems was performed. It was found that the covalent binding of 9,9-dihexylfluorene to the complex molecule significantly decreases the fluorescence intensity of the "antenna". The analysis of the processes contributing to the radiation-free deactivation of 9,9-dihexylfluorene showed that the main reason for the quenching of the fluorescence of the "antenna" is the interfragment energy transfer.

[1] Pal, M.; Nandi, U.; Mukherjee, D. Detailed Account on Activation Mechanisms of Ruthenium Coordination Complexes and Their Role as Antineoplastic Agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2018**, pp 419–445.

[2] Koshland, D. E. The Molecule of the Year. *Science* (1979) **1992**, 258 (5090), 1861.

[3] Enriquez-Cabrera, A.; Sasaki, I.; Bukhanko, V.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Lacroix, P. G.; Barba-Barba, R. M.; Ramos-Ortiz, G.; Farfán, N.; Voitenko, Z.; Malfant, I. Replacing Two Chlorido Ligands by a Bipyridine Ligand in Ruthenium Nitrosyl Complexes with NO-Release Capabilities: A Comparative Study. *Eur J Inorg Chem* **2017**, 2017 (11), 1446–1456.

Кристалічна структура нового тернарного фосфіду ScPdP

Каричорт О.Р.^{1,2}, Проць Ю.М.², Кондратенко Д.О.¹, Жак О.В.¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна

² Інститут хімічної фізики твердого тіла імені Макса Планка, вул. Nöthnitzer, 40,
01187 Дрезден, Німеччина

e-mail: karychortoksana936@gmail.com

У потрібних системах типу *RE-M-X*, що містять рідкісноземельний (*RE*), 3d-, 4d- або 5d-перехідний метал (*M*), зокрема, метали тріади феруму і платиноїди, та металоїд (*X*), наприклад, фосфор або арсен, синтезовано низку тернарних інтерметалідів [1], що мають цікаві фізичні властивості і часто є потенційними джерелами для пошуку та розробки нових функціональних матеріалів. Першим кроком, зазвичай, є дослідження кристалічної структури синтезованих тернарних інтерметалідів. Варто зазначити, що найбільше тернарних сполук виявлено у системах *RE-Ni-P*, зокрема в системах *Sc-Ni-P*, *Nd-Ni-P*, *Eu-Ni-P* від 12 до 15 тернарних фосфідів. Найпоширенішими типами кристалічних структур інтерметалідів у цих та споріднених системах з участю металів тріади феруму є ThCr_2Si_2 , TiNiSi , ZrNiAl , $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$, а також $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$.

З другого боку, серед найменш досліджених є системи з участю скандію, зокрема, від одного до чотирьох тернарних фосфідів виявлено у системах *Sc-{Mn, Fe, Co, Ni}-P*. Натомість системи скандію з платиноїдами та фосфором сьогодні практично недосліджені: по дві тернарних сполуки виявлено у системах *Sc-Rh-P* та *Sc-Ir-P*, а у споріднених системах з участю рутенію та платини відомо лише по одній тернарній сполуці [1]. Метою нашого дослідження був синтез нових тернарних фосфідів скандію і паладію та вивчення їхньої кристалічної структури.

Для синтезу зразків порошки вихідних компонентів (металів скандію і паладію та червоного фосфору) зважували у обчисленому співвідношенні, ретельно перемішували та пресували у брикети, які запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі, поступово нагріваючи до 1000 °С, протягом 3-5 діб. Для ліпшої гомогенізації охолоджені зразки перетирали та знову спікали за температури 800 °С, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури разом з пічкою. Тривалість гомогенізувального відпалу за вказаної температури становила не менше 500 год. Монокристали нового тернарного фосфіду вилучили з розбитого зразка та за допомогою бджолиного воску прикріпили до скляного капіляра. Експериментальний масив інтенсивностей відбить від монокристалу отримали за допомогою дифрактометра Rigaku AFC7, обладнаного детектором Saturn 724+ CCD (MoK α випромінювання, довжина хвилі $\lambda = 0,71073$ Å). Обчислення координат атомів та параметрів їхнього теплового зміщення виконали за допомогою програмного комплексу SHELXL [2]

У результаті проведених досліджень вперше синтезовано новий фосфід ScPdP та повністю вивчено його кристалічну структуру: структурний тип TiNiSi , просторова група *R $\bar{3}m$* , параметри елементарної комірки $a = 3,8175(5)$ Å, $b = 6,5540(8)$ Å, $c = 7,5208(10)$ Å. $R_F = 0.0226$; $wR_F = 0.0574$. Обговорено особливості структури типу TiNiSi .

Подяка. Автори висловлюють вдячність Інституту хімічної фізики твердого тіла імені Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина) та фондові Simons Foundation (Award Number: 1037973) за фінансову та матеріальну підтримку експериментальних досліджень.

[1] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2022/23, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

[2] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.*, 2015, C71, 3-8.

Трансляційна дифузія в сумішах $\text{VmimPF}_6/\text{AN}$: молекулярно-динамічне моделювання

Filatov Ya. I.¹, Idrissi A.², Kolesnik Ya. V.¹, Kalugin O. N.¹

¹Department of Inorganic Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University,
Svoboda sq., 4, 610226 Kharkiv, UKRAINE

²University of Lille, Faculty of Sciences and Technologies, LASIRE,
Bât.C5, 59655, Villeneuve d'Ascq, Cendex, France

e-mail: Iaroslav647@gmail.com

Іонні рідини (ІР) мають низку унікальних властивостей для широкого промислового застосування. У випадку електрохімічного застосування ІР різноманітність надійних систем може бути розширена шляхом комбінування ІР з апротонними диполярними розчинниками, такими як ацетонітрил (АН). Однак мало відомо про те, як взаємодія іон-іон, іон-розчинник і розчинник-розчинник впливає на трансляційну динаміку в таких системах.

Серед різних прямих експериментальних методів квазіпружне розсіювання нейтронів (КРН) надає можливість отримати найбільш надійну інформацію щодо динаміки іонів та молекул в іон-молекулярних системах. Комбінація методу КРН з методом молекулярно-динамічного моделювання забезпечує глибоке розуміння динаміки досліджуваних систем на мікроскопічному рівні.

З метою з'ясування особливостей трансляційної дифузії катіону 1-бутил-3-метилімідазолію (Vmim^+), аніону PF_6^- та молекул розчинника (АН) проведено МД моделювання сумішей VmimPF_6 з АН та виконано аналіз проміжної функція розсіювання та динамічного структурного фактору в рамках моделі Булавіна-Іванова.

Огляд основних результатів дозволяє сформулювати наступні висновки.

Із зростанням мольної долі ІР трансляційні коефіцієнти катіону, аніону та молекул розчинника суттєво зменшуються (рис. 1) що пов'язано із значним зростанням електростатичної взаємодії між всіма частинками досліджуваної іон-молекулярної системи.

Збільшення вмісту ІР в сумішах VmimPF_6 з АН супроводжується а) зростанням колективного внеску в трансляційний рух катіонів та аніонів та б) зменшенням колективного внеску в трансляційний коефіцієнт дифузії молекул ацетонітрилу.

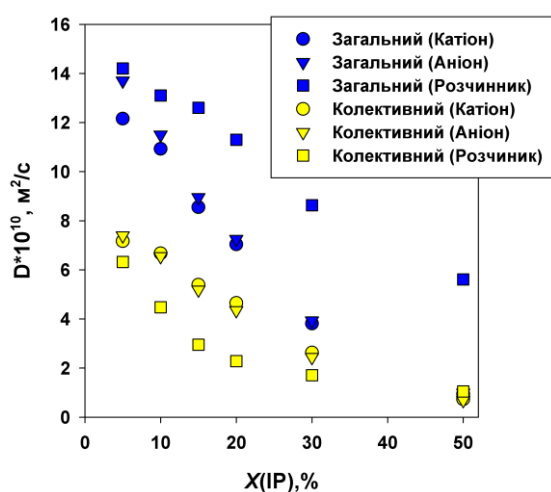


Рис. 1. Залежність загального та колективного коефіцієнта дифузії від мольної долі ІР в системі $\text{VmimPF}_6/\text{AN}$.

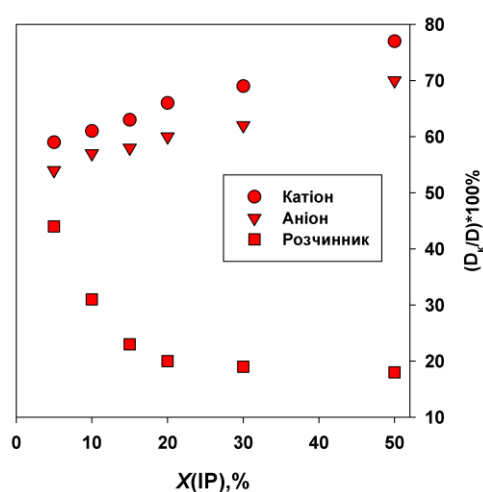


Рис. 2. Залежність внеску колективної складової в загальний коефіцієнт трансляційної дифузії від мольної долі ІР в системі $\text{VmimPF}_6/\text{AN}$

Humic solution size organizations and self-organize fractal aggregate structures

Popirny M.A.¹, Kriklya(Kamneva) N.N.²

¹National Scientific Center «Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky», 4 Chaikovska St., 61024, Kharkiv, Ukraine

²Kharkiv V. N. Karazin National University, 4 Svobody Sq., 61022, Kharkiv, Ukraine

e-mail: popirny@gmail.com

Solutions of humic material are complex, dynamic, non-equilibrium dissipative bio-molecular polydispersity systems with multilevel space-time hierarch self-organization of “structure within structure” of various supramolecular assembly [1, 2]. Size organizations of humic solutions caused by intermolecular aggregation are sensitive to changes in environment media and affected by conditions such as concentration, pH, and ionic strength [2, 3].

By dynamic light scattering PSD study by intense, volume, and number, established that all humic solutions in alkali standard (pH=11) media are very polydispersity systems and present three main sized fractions – nano-, sub-, and macro-fractions that also confirmed by modern works [2, 3]. Fig. 1 shows the results of PSD of humic solutions from the soil with fertilizers by volume as the most informative parameter of PSD that caused alkali media, which leads to mobility, and realizing of nano-particles occupying more volume [3].

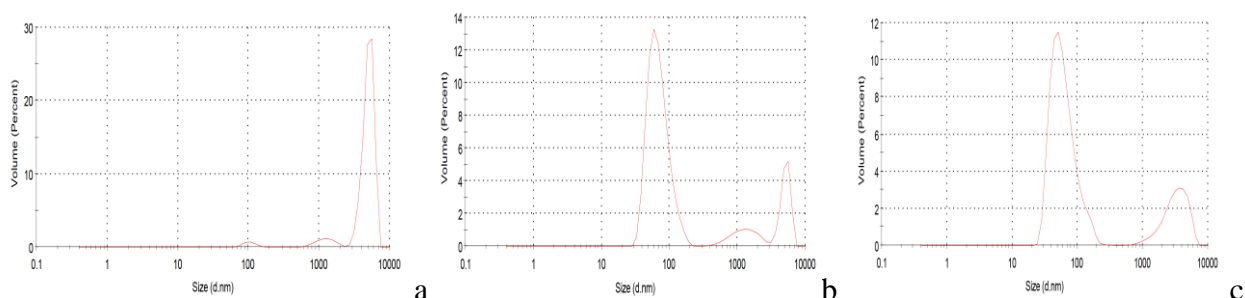


Fig. 1. PSD by volume of humic solutions (a- from the soil without fertilizer; b- from the soil with mineral fertilizer; c- from the soil with organo-mineral fertilizer)

Using dehydration self-organization by slow evaporation of water from study humic solutions obtained space-time fractal aggregates macro-structures that represented in fig 2.

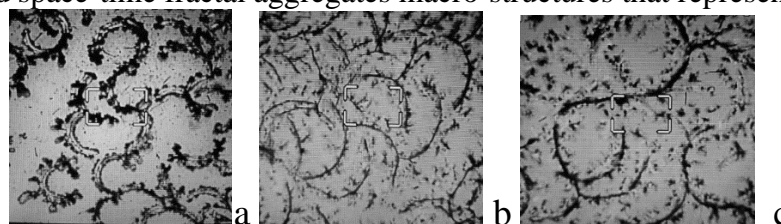


Fig. 2. Fractal aggregates after evaporation of humic solutions on Petri dish (a- from soil without fertilizer; b- from soil with mineral fertilizer; c- from soil with organo-mineral fertilizer).

Observed ring, semi-ring S-shaped, and branching space-time structures of fractal aggregates caused by diffuse-limited aggregation. We revealed that change in particle size organization and optical property with molecular hydrophobic-hydrophilic composition associated with soil fertilizer factors affects the development of self-organize space-time aggregate structures of humic solutions as a dissipative non-equilibrium polydispersity molecular dynamic system.

[1] Angelico R. and at all. Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation—Is There Time for a New Paradigm? *Appl. Sci.* 2023, 13, 2236.

[2] Dolenko, S.A., Trifonova, M.Y., Tarasevich, Y.I., 2017. Aqueous solutions of humic acids as self-organizing dissipative systems. *Journal of Water Chemistry and Technology* 39, 360–367.

[3] Klucakova, M., 2018. Size and charge evaluation of standard humic and fulvic acids as crucial factors to determine their environmental behavior and impact. *Frontiers in Chemistry* 6, 235.

Протоновані α -амінокислоти як будівельні блоки хіральних гібридних перовскітів

Сіренко В.Ю.¹, Кучерів О.І.¹, Шова С.², Фрицький І.О.¹, Гуральський І.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ

² Інститут макромолекулярної хімії, алея Григора Гика-Вода, 41-А, 700487 Румунія
e-mail: valerii_sirenko@knu.ua

На сьогоднішній день оптоелектроніка та фотовольтаїка є одними із найбільш пріоритетних напрямків наукових досліджень, спрямованих на забезпечення сталого технологічного розвитку. Гібридні органічно-неорганічні перовскіти визнані надзвичайно перспективними матеріалами, які можуть зробити вагомий внесок в розвиток даних галузей. Останнім часом дослідження хіральних перовскітів, підкласу гібридних перовскітів, набувають все більшої поширеності. Це пояснюється тим, що серед всього класу гібридних перовскітів такі цікаві з практичної точки зору явища як круговий дихроїзм, нелінійно-оптичний відгук, а також сегнето-, піро- та п'єзоелектричні властивості є характерними лише для хіральних перовскітів. Тому актуальним завданням на сьогодні є синтез нових хіральних перовскітів на основі простих і водночас легкодоступних речовин. Серед таких речовин виділяються α -амінокислоти, які завдяки своїй поширеності та легкодоступності, є найбільш перспективними амінвмісними промолекулами для катіонів, з яких можуть бути побудовані хіральні гібридні перовскіти.

В даній роботі для синтезу нових хіральних плюмбумгалогенідних перовскітів були використані α -амінокислоти гістидин, аланін та пролін [1 – 3]. З метою детального вивчення будови та властивостей отриманих сполук нами були використані такі методи досліджень як рентгеноструктурний аналіз, диференційна скануюча калориметрія, електронна та фотолюмінесцентна спектроскопія. Було встановлено, що всі гібридні перовскіти кристалізуються в нецентросиметричних хіральних просторових групах. Відповідно до калориметричних вимірювань, гібридні перовскіти на основі аланіну характеризуються фазовими переходами, що супроводжуються оборотним плавленням цих сполук за рекордно низьких температур з утворенням рідкої фази. Крім того, дані сполуки є напівпровідниками з шириною забороненої зони, що становить 2,48 еВ для йодидних та 3,12 еВ для бромідних перовскітів. Гібридні перовскіти на основі проліну також є напівпровідниками, значення ширини забороненої зони яких є дещо вищим і становить 4,13 - 4,19 еВ. Відповідно до фотолюмінесцентних спектрів, дані гібридні перовскіти характеризуються широкосмуговим випромінюванням в діапазоні довжин хвиль від 500 до 860 нм. Водночас, спектри фотолюмінесценції гібридних перовскітів на основі гістидину характеризуються одиничним піком емісії, максимум якого зсувається в короткохвильову область при поступовому заміщенні йоду на бром. Результати отримані в ході наших досліджень демонструють перспективність використання α -амінокислот для створення нових хіральних гібридних перовскітів, які мають потенціал для подальших застосувань в оптоелектроніці.

[1] Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Naumova, D. D.; Fesyeh, I. V.; Linnik, R. P.; Dascălu, I.-A.; Shova, S.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on α -alanine. *New J. Chem.* 2021, 45 (28), pp 12606–12612.

[2] Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Gumienna-Kontecka, E.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Chiral 2D organic–inorganic hybrid perovskites based on L-histidine. *Dalton Trans.* 2022, 51 (43), pp 16536–16544.

[3] Sirenko, V. Y.; Kucheriv, O. I.; Fritsky, I. O.; Gumienna-Kontecka, E.; Dascălu, I.-A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. Structural diversity in proline-based lead bromide chiral perovskites. *Dalton Trans.* 2023, 52 (30), pp 10545–10556.

Міцелярно-екстракційне вилучення ртуті у формі комплексу з 8-гідроксихіноліном за допомогою резорцину та β -нафтолу як агентів для розшарування фаз

Варченко В.В., Буніна З.Ю., Брильова К.Ю., Беліков К.М.

Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»
Національної академії наук України, м. Харків
e-mail: varchenko@isc.kh.ua

В аналітичній практиці часто виникає проблема недостатньої чутливості існуючих методів аналізу. У такому разі необхідно здійснювати відділення аналіту від матриці та його концентрування. Екстракція являє собою один з методів, який може бути корисним для цього. Проте класична екстракція має низку недоліків, зокрема застосування токсичних розчинників та великих об'ємів реагентів. В останні десятиліття з'явилася тенденція до мініатюризації процесу екстракції та заміни токсичних реагентів більш екологічно безпечними. В результаті з'явилися різні варіанти мікроекстракції, зокрема міцелярна екстракція, екстракція в окрему краплю екстрагенту, екстракція з використанням іонних рідин або глибокоектетичних розчинників, екстракція з використанням надкритичних рідин, екстракція під дією мікрохвильового випромінення тощо [1, 2]. В міцелярній екстракції, що впливає з її назви, як екстрагент застосовуються неіоногенні поверхнево-активні речовини, а сам метод ґрунтується на здатності розчинів неіоногенних ПАР розшаровуватися на водну та міцелярну фазу під дією певних факторів.

Метою нашої роботи було дослідити процес вилучення ртуті у міцелярну фазу Тритону Х-100 з використанням 8-гідроксихіноліну як ліганду та двох різних розшаровувачів: резорцину та β -нафтолу.

Перший етап дослідження полягав у підборі буферних розчинів, які мають достатню буферну ємність та розчинність, щоб ефективно стабілізувати рН аналізованих систем. Аналіз довідкових даних та експериментальна перевірка низки буферних систем показали, що найбільш відповідають встановленим вимогам буферні системи ацетат-оцтова кислота (рН 4-6) та Трис-азотна кислота (рН 7-9).

Наступним етапом роботи було дослідження залежності вилучення ртуті у міцелярну фазу Тритону Х-100 з використанням 8-гідроксихіноліну як ліганду. Встановлено, що при використанні β -нафтолу як розшаровувача фаз максимальне вилучення ртуті спостерігалось при рН 4-6, а потім знижувалося, тоді як при використанні резорцину вилучення ртуті збільшувалося зі збільшенням рН системи, досягаючи максимуму при рН 7-8. Вивчено також залежності вилучення ртуті від концентрації ліганду та кількості ПАР і встановлено оптимальні діапазони значень цих параметрів. Показано, що використання 8-гідроксихіноліну як ліганду, Тритону Х-100 як ПАР та β -нафтолу або резорцину як розшаровувача для міцелярно-екстракційного вилучення ртуті забезпечує кількісні показники вилучення. Порівняно два різні розшаровувача та вказано переваги та недоліки кожного з них.

Роботу виконано за підтримки гранту НАН України науково-дослідним лабораторіям/групам молодих учених НАН України (№ 0122U002200) та в рамках наукової теми «Новітні підходи для вирішення хіміко-аналітичних задач дослідження складу функціональних матеріалів та контролю якості фармацевтичної продукції» (№ 0122U002561).

[1] Raynie, D. E. Modern Extraction Techniques. Anal. Chem. 2006, 78 (12), pp 3997–4004.

[2] Picot-Allain, C.; Mahomoodally, M. F.; Ak, G.; Zengin G. Conventional versus green extraction techniques — a comparative perspective. 2021, 40, pp 144-156.

Окисно-відновні властивості комплексів кобальту з фосфінами та їх каталітична продуктивність в утворенні цинкароматичних сполук

Іваниця М.О.^{a,b}, Парійська О.О.^a, Мішура А.М.^a, Русанов Е.Б.^d, Литвиненко А.С.^a,
Волочнюк Д.М.^{b,c,d}, Рябухін С.В.^{b,c,d}, Колотілов С.В.^{a,b,c}

^a Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31,
Київ, 03028, Україна, e-mail: ivanytsya.mykyta@gmail.com

^b Enamine Ltd, вул. Вінстона Черчила 78, Київ, Україна;

^c Київський національний університет імені Тараса Шевченка вул. Володимирська 60,
Київ, Україна;

^d Інститут органічної хімії НАН України вулиця Академіка Кухаря 5, Київ, Україна

Метою нашої роботи було встановлення окисно-відновних властивостей комплексів кобальту з фосфінами шляхом вимірювання та аналізу циклічних вольтамперограм, а також порівняння каталітичної активності досліджуваних комплексів в реакції утворення цинкорганічних сполук. Для цього одержано 8 комплексів кобальту з фосфінами (Рис. 1); $\text{Co}(\text{N-XantPhos})\text{Cl}_2$ і $\text{Co}(\text{XantPhos})(\text{OPiv})_2$ синтезовано і охарактеризовано вперше.

Встановлено, що Co^{I} неефективно стабілізується в умовах циклічної вольтамперометрії у присутності лігандів PPh_3 , dppf , dppb та DPEphos . Водночас, квазіоборотні $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ електрохімічні процеси присутні на вольтамперограмах комплексів з XantPhos та N-XantPhos . Найбільш стабілізований Co^{I} з характерним оборотним $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ процесом виявлено в комплексі з dppe , що пояснюється суттєвою відмінністю структури цього комплексу (Рис. 1). Аналогічно, квазіоборотний окисно-відновний процес зникає при заміні хлорид-аніону на карбоксилат у випадку $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Piv}_2$, що свідчить про дестабілізацію Co^{I} в цьому середовищі.

При порівнянні окисно-відновних властивостей досліджуваних комплексів з їхньою каталітичною продуктивністю в реакції одержання 4-метоксифенілцинк галогеніду виявилось, що найактивніші $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ і $\text{Co}(\text{N-XantPhos})\text{Cl}_2$ характеризуються кращою стабілізацією Co^{I} , на відміну від комплексів кобальту, для яких характерні незворотні електрохімічні процеси в циклічній вольтамперограмі.

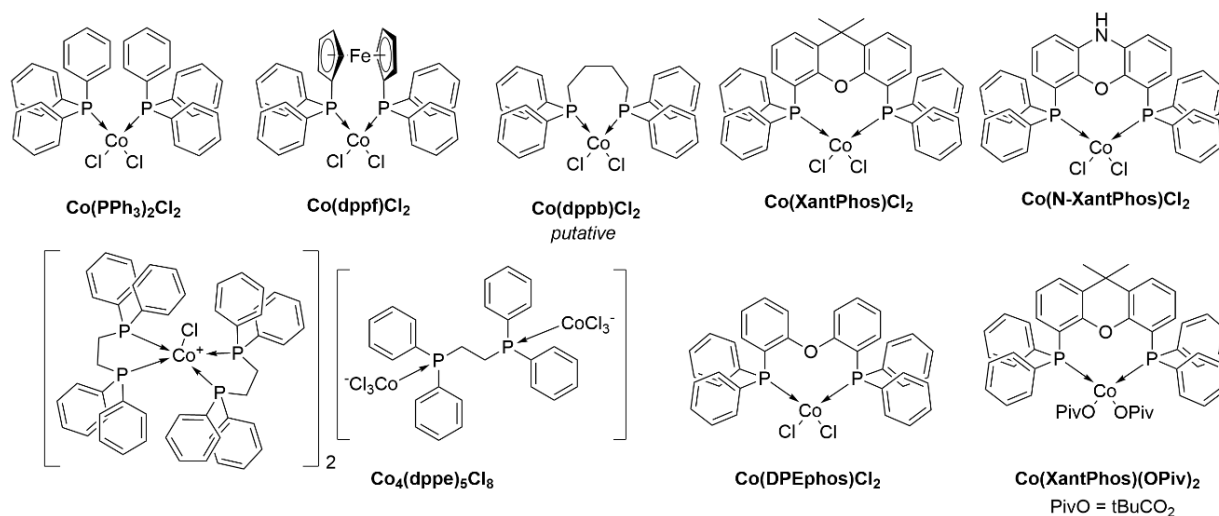


Рис.1. Структурні формули комплексів кобальту, що досліджувалися в даній роботі

QAІМ-аналіз кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині

Мандрика А.Г.¹, Пасенко О.О.¹, Верещак В.Г.¹, Осокін Є.С.²

¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, 49000
Дніпро

²Дніпровський ліцей «Primus Inter Pares School», вул. Січеславська Набережна, 53, 49027
Дніпро

e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

Ортосилікатна кислота є основною формою Силіцію(IV) яка розчинна у водному розчині, проте вона є нестабільною у такому середовищі [1] через полімеризацію. Одним із шляхів її стабілізації у водному розчині є зв'язування ортосилікатної кислоти різноманітними розчинними органічними та неорганічними сполуками. Метою роботи було дослідження енергії міжмолекулярних водневих зв'язків, геометричної будови та порівняння стабільності кластерів ортосилікатної кислоти з різною кількістю зв'язаних метансульфонат-аніонів. Методика квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [2].

Було встановлено, що у кластері $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ утворюється по одному водневому зв'язку з Гідроеном ОН-групи та Оксигеном метансульфонат-аніону, а другий більш слабкий водневий зв'язок утворюється між Оксигеном ОСК та Гідроеном метильної групи метансульфонат аніону. Міжатомні відстані цих зв'язків 1,673 та 2,562 Å з відповідними енергіями зв'язування $-58,42$ та $-5,91$ кДж/моль. В порівнянні з $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ у $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$ середнє значення міжатомних відстаней першого та другого водневого зв'язку збільшується, при цьому відповідно зменшується значення енергії зв'язування водневих зв'язків: для $E_b(SO \cdots H)$ $-54,37$ та $-52,74$ кДж/моль; для $E_b(CH \cdots OSi)$ $-6,87$ та $-4,15$ кДж/моль. І така ж сама тенденція зменшення енергії зв'язування зі збільшенням молекул MS спостерігається і для всіх інших кластерів: для $[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$ $-E_b^{average}(SO \cdots H) = -49,84$ та $E_b^{average}(CH \cdots OSi) = -6,29$ кДж/моль; для $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ $-E_b^{average}(SO \cdots H) = -46,40$ та $E_b^{average}(CH \cdots OSi) = -6,42$ кДж/моль.

Було встановлено, що характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу (S–O \cdots H–O–Si–O \cdots H–C). Цей факт підтверджує наявність критичної точки (3; +1), яка відповідає мінімуму електронної густини у центрі циклу. На прикладі кластеру $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$, видно (рис. 1), що у площині восьмичленного циклу утворюється (в центрі) критична точка (3; +1), а точки між атомами відповідають сідловим критичним точкам (3; –1), і являються ідентифікатором хімічного зв'язку між атомами в кластері.

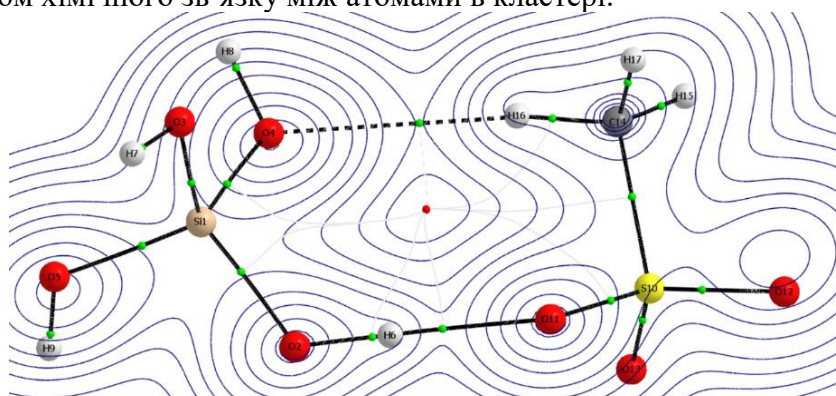


Рис. 1. Молекулярний граф кластеру $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$

[1] B. Mondal, D. Ghosh, A.K. Das, Thermochemistry for silicic acid formation reaction: Prediction of new reaction pathway. *Chemical Physics Letters*. 2009, 478 (4–6), 115–119.

[2] A.G. Mandryka, O.O. Pasenko, V.H. Vereschak, Y.S. Osokin, Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2022, 30 (2), pp 159–165.

Molecular engineering of bowl-shaped perylene-derivatives: from unipolar (*p*-type or *n*-type) to ambipolar charge transport type

Karaush-Karmazin N.M.¹, Debata S.², Baryshnikov G.V.³, Sahu S.²

¹ Bohdan Khmelnytsky National University, 18031 Cherkasy, Ukraine

² Indian Institute of Technology, 826004 Dhanbad, India

³ Linköping University, SE-60174 Norrköping, Sweden

e-mail: karaush22@ukr.net

A series of 24 bowl-shaped dicyclopenta[*ghi,pqr*]perylene (DCPP) derivatives (Fig. 1) were designed by DFT/B3LYP/6-311G(d,p) method using DCPP as the starting geometry by indenosubstitution at the *peri*-positions of DCPP and corresponding functionality with aza-, fluoride, and imide groups to enhance the electron transport behavior in the materials. To further ensure the solubility and stability of these DCPP compounds, triethylsilylethynyl (TES) groups were incorporated in the designed structures. Aromaticity, molecular packing motif, intermolecular charge coupling, and charge transfer rate were considered to determine charge transport ability.

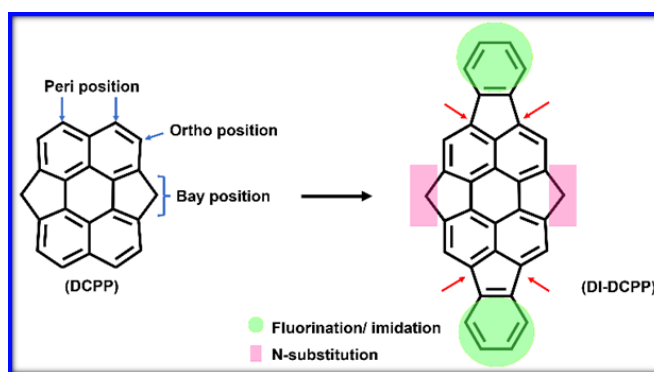


Fig. 1. Molecular engineering of DCPP-compounds

The bowl-to-bowl inversion is an inherent characteristic behavior of all the DCPPs. The smaller DCPP structures can thermally flip through a planar transition state (TS) with the inversion barrier values up to 58 kcal/mol, while the larger π -extended DCPPs goes through S- and W-shaped TS structures (for instance, DCPP-9 with two aromatic corannulene sub-systems linked by -CH₂- bridges shows S-shaped TS) with inversion barriers up to 140 kcal/mol [1]. Aza-substitution in the bay positions leads to a deepening of the bowl and an increase in inversion barriers.

The initial DCPP and π -extended non-N-substituted DCPP derivatives displays a counterclockwise (paratropic) 6π ring current flowing along the inner benzene ring which is induced by a clockwise (diatropic) ring current flowing along the naphthyl rings [1]. Thus, the global aromaticity is disturbed due to the presence of the cyclopentyl sp^3 carbon atoms. The inclusion of nitrogen atoms in the bay-positions radically changes the aromaticity nature and develops a global antiaromatic nature, where the central benzene core becomes aromatic, while surrounding naphthyl and N-containing rings are strongly antiaromatic.

Most of the studied DCPP-compounds are packed into bowl-in-bowl columnar packing with anti-parallel orientation which is suitable for facilitating the intermolecular charge transport in the crystal. All the DCPP compounds demonstrate unipolar to ambipolar behavior upon structural modification. It was found that DCPP-9 shows enhanced hole-transport behavior ($\mu_h = 6.296 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), N-substituted DCPP-TES-6 is more suitable for the electron transport ($\mu_e = 0.142 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) and π -extended N-substituted DCPP-12 and DCPP-TES-12 exhibit an ambipolar nature [1].

[1] Debata, S.; Karaush-Karmazin, N.; Baryshnikov, G.; Sahu, S. Theoretical Investigation of Charge Transport and Optoelectronic Properties of Bowl-Shaped Dicyclopenta[*ghi,pqr*]perylene Derivatives. ACS Appl. Electron. Mater. 2022, 4 (8), pp 4146–4159.

Електрохімічна кінетика окиснення поверхні аморфних металевих сплавів на основі кобальту

Гавриляк Н.¹, Лопачак М.М.¹, Бойчишин Л.М.¹

¹ Львівський національний університет ім. І. Франка,
Хімічний факультет, вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: nadahavrylyak@gmail.com

У сучасному світі, де інновації і високі технології стають все більш важливими, постійно відбуваються пошуки нові матеріали з унікальними властивостями, які можуть задовольнити вимоги різних галузей. У цьому контексті аморфні металеві сплави на основі кобальту заслуговують на особливу увагу. Вони володіють високою міцністю і твердістю, що призводить до підвищеної зносостійкості порівняно з кристалічними матеріалами. Аморфні сплави утворюють захисну окисну плівку, проявляють високу корозійну стійкість та хімічну активність, що робить їх цікавими для застосування як каталізатори у гетерогенному каталізі [1, 2].

Методом вольтамперометрії досліджено електрохімічні перетворення АМС-електродів складу $\text{Co}_{69}\text{Cr}_8\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ у 1М розчині NaOH в діапазоні потенціалів від -1,4 до 0,2 В при різних швидкостях розгортки потенціалу (рис. 1). За вольтамперометричними даними розраховано потенціал ($E_{\text{кор.}}$), густину струму ($i_{\text{кор.}}$) корозії. Потенціал корозії ($E_{\text{кор.}}$) зсувається в катодний бік з -0,61 В до -0,91 В при швидкості 20 мВ/с, що вказує на зниження термодинамічної стійкості поверхні та легше її окиснення. Розраховано коефіцієнти a та b з рівняння Тафеля, де значення a характеризує ступінь перетворення поверхні електроду, а b пропорційне швидкості електрохімічного окиснення/відновлення.

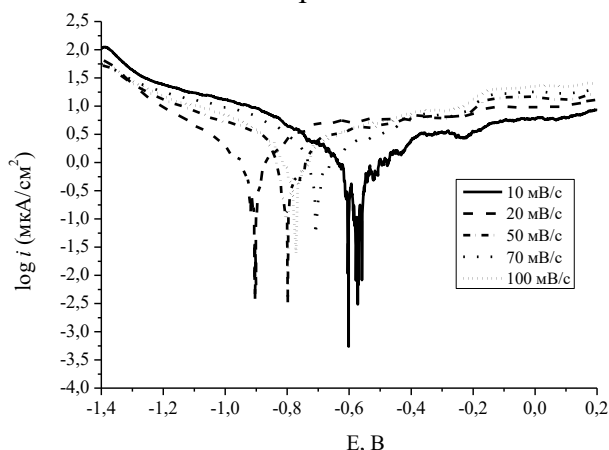


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві АМС $\text{Co}_{69}\text{Cr}_8\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ при різних швидкості розгортки потенціалу v (мВ/с): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100.

При контакті з агресивним середовищем на аморфних металевих сплавах самочинно утворюються пористі поверхневі шари неоднорідної будови через, які дифундують іони з підвищеною реакційною здатністю. Варто зауважити, що відсутність катодних піків струму на зворотних гілках циклічних вольтамперограм, вказує на необоротність процесу окиснення поверхні. За рівнянням Рендлса-Шевчика розраховано коефіцієнт дифузії іонів OH^- до подвійного електричного шару.

[1] Prabhu, Y.; Jain, A.; Vincent, S.; Ryu, W.H.; Park, E.S.; Kumar, R. et al. Compositional design and in vitro investigation on novel Zr–Co–Cu–Ti metallic glass for biomedical applications. *Intermetallics* 2022, 150, 107692.

[2] Vincent, J.D.S.; Rodrigues, M.; Leong, Z.; Morley, N.A. Design and Development of Magnetostrictive Actuators and Sensors for Structural Health Monitoring. *Sensors* 2020, 20 (3), 711.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

- Abdenacer Idrissi, 47
Alexander Kyrychenko, 7
Alice MIJA, 32
Anna Geleverya¹, 7
Baryshnikov G.V., 61
Debata S., 61
Filatov Ya. I., 55
Idrissi A., 55
Igor Bylov, 7
Iryna Zhuravel, 7
Kalugin O. N., 55
Karaush-Karmazin N.M., 61
Kolesnik Ya. V., 55
Kriklya(Kamneva) N.N., 56
Lacroix P.G., 53
M. Natália D. S. Cordeiro, 47
Malfant I., 53
Mudrak V.O., 53
Popirny M.A., 56
Roshal O.D., 53
Roxana DINU, 32
Sahu S., 61
Sergiy Kovalenko, 7
Tassé M., 53
Toshiyuki Takamuku, 47
Адаменко І.А., 29
Акішева А. С., 14
Аланія С.К., 51
Амеліна О.А., 45
Андрій І. Фролов, 26
Анохін Д. О., 16
Бабій С. Б., 29
Баран М.М., 43
Бахієв Е. М., 21
Беліков К.М., 52, 58
Білик В.М., 5
Бойчишин Л.М., 62
Брильова К.Ю., 58
Бугай О.М., 5
Буніна З.Ю., 52, 58
Валіводзь І. П., 14
Варгалюк В.Ф., 10
Варченко В.В., 58
Васильченко В.С., 17
Ващенко А.П., 24
Ващенко О.В., 19, 38
Верещак В.Г., 60
Верещак В.О., 15
Віталій В. Листван, 11
Власов С.В., 17
Водолазька Н.О., 50
Володимир В. Ткач, 11
Волочнюк Д. М., 29
Волочнюк Д.М., 59
Волочнюк Д.М., 27, 28, 30, 31, 36, 37, 39, 40
Гавриляк Н., 62
Галавський С.О., 30
Галина М. Поченчук, 11
Галущенко В.С., 44
Герасимчук М.В., 31
Гладков Є.С., 20
Говор І.В., 13
Гончаров В.О., 22
Горак Ю.І., 49
Горбачова Н.М., 34
Гордєєв Ю.С., 45
Григоренко О.О., 37
Гуральський І.О., 57
Десенко С.М., 18
Дмитро М. Волочнюк, 26
Дмухайло А.В., 51
Дорощук Р.О., 44
Друженко Т., 29
Друженко Т.В., 30
Дубенська Л.О., 51
Еппле М., 46
Євген М. Остапчук, 26
Євдокименко В.О., 43
Євсєєва Л.В., 25
Жак О.В., 54
Жарем Р. Гарсія, 11
Жозе І. Феррау да Пайва Мартінш, 11
Зайчук О.В., 45
Захаров А. Б., 16
Захаров А.Б., 25
Збруєв О.І., 38
Іваниця М.О., 59

- Іванов В. В., 16
Іванов В.В., 25
Івонін С.П., 39
Інна М. Дитинченко, 11
К.І. Марченко, 33
Калішенко Ю.Р., 45
Калугін О. М., 16
Калугін О.М., 25, 35, 46, 47
Каменських Д.С., 43
Каричорт О.Р., 54
Кириченко О.В., 20, 25, 38, 46
Кіріченко О. В., 16
Кобзев Д.В., 41
Коваленко С. М., 16
Коваленко С.М., 25, 35
Коверга В., 47
Колесник Я.В., 25
Колосов М.О., 24
Колотілов С.В., 59
Кондратенко Д.О., 54
Король Р.О., 51
Кулик О.Г., 13
Кут Д.Ж., 23
Кут М.М., 23
Кучерів О.І., 57
Лагута О.В., 10
Ларіна Г.І., 15
Литвиненко А.С., 59
Ліпсон В.В., 34
Логачова К.О., 25
Лопчак М.М., 62
Ляпунов О. Ю., 29
Мандрика А.Г., 60
Марта В. Кушнір, 11
Маханькова В.Г., 30
Мельник В.В., 9
Мельников К.П., 27, 31
Мельничук С. О., 29
Міжа А., 19
Міхедькіна О.Й., 15
Мішура А.М., 59
Мяснікова Д.Ю., 38
Н.М. Колос, 33
Недждет Каракоюн, 11
Носик П.С., 36
Олександра В. Агафонова, 11
Онисько М.Ю., 23
Осадчий Є.М., 5
Осокін Є.С., 60
П.Є.Стрижак, 6
Парійська О.О., 59
Пасенко О.О., 60
Пашко М.О., 28, 36
Пащенко О.Є., 40
Пендюх В.В., 39, 40
Петро І. Ягодинець, 11
Пишна Д.Б., 49
Підворотня А.В., 32
Пінчукова Н.О., 38
Піскунов І.І., 47
Поважний В.А., 43
Полонський В.А., 10
Попов С. В., 29
Приймак О., 46
Проць Ю.М., 54
Прудь М.В., 46
Пустільник С.В., 10
Пуськов В.О., 29
Роженко О.Б., 40
Рошаль О. Д., 19
Рошаль О.Д., 20
Русанов Е.Б., 59
Рябухін С.В., 27, 28, 29, 30, 31, 36, 39,
40, 59
Сахно Я.І., 22
Свояков Р.П., 13
Сергій В. Рябухін, 26
Сілвіо С. Де Олівейра, 11
Сіренко В.Ю., 57
Слободянюк Є.Ю., 37
Смирнов Олег, 27
Смола С.С., 44
Сніжко А.Д., 20
Собечко І.Б., 49

Татарець А.Л., 13, 41

Ткаченко Т.В., 43

Тростянюк П.В., 35

Трухим М.В., 51

Федик А.В., 37

Фрицький І.О., 57

Хоменко Д.М., 44

Циганков О.В., 15

Чебанов В.А., 15, 22, 32, 38

Чепелева Л.В., 20

Черних А.В., 30

Черножук Т.В., 35

Чернякова М.Ю., 52

Шевченко Д.С., 49

Шипкіна М.О., 18

Шова С., 57

Шопінський В.В., 50

Шувакін С.І., 39

Юксель Акинай, 11

Ягупольський Ю.Л., 28

Яковлева Г., 40

Яна Г. Іванушко, 11

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



Науково-технічна література

*XIV ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ, СТУДЕНТІВ ТА АСПІРАНТІВ
З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ
Збірка праць*

Формат 70x100/16. Наклад 100 прим.
Ум.-друк. Арк. 5,5. Друк цифровий. Папір офсетний
Підписано до друку 16.10.2023 р. Замовлення № 50686
Видавництво ФОП Гуляєва В. М.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 6205
Київська обл., м. Обухів, вул. Васильківська, 2 а
067 178 3797, drukaryk.com

Надруковано з макету замовника
Друкарня ФОП Рябоконт О. П.