

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XIX Міжнародної конференції студентів та аспірантів

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XIX International Conference for Students and PhD Students

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Спонсор проведення конференції

Conference Sponsor



Київ, 22–24 травня 2018

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова комітету:

Воловенко Юліан Михайлович – декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., професор

Співголова комітету:

Куцевол Наталія Володимирівна – заступник декана хімічного факультету, д.х.н., пров. н. с.

Павленко Вадим Олександрович - заступник декана хімічного факультету, к.х.н., доцент

Члени комітету:

Запорожець Ольга Антонівна – завідувач кафедри аналітичної хімії, доктор хімічних наук, професор

Савченко Ірина Олександрівна - завідувач кафедри хімії ВМС, д.х.н., професор

Слободяник Микола Семенович – завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Фрицький Ігор Олегович – завідувач кафедри фізичної хімії, д.х.н., професор

Хиля Володимир Петрович - завідувач кафедри органічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Секретар комітету:

Москвіна Вікторія Сергіївна – науковий співробітник кафедри органічної хімії, к.х.н.

Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» - *Сумарокова Галина Сергіївна*, інж. каф. аналіт.х.

«Неорганічна хімія» - *Фесич Ігор Володимирович*, м. н. с. каф. неорг. х, к.х.н.

«Органічна хімія» - *Григоренко Олександр Олегович*, доц. каф. орг. х., к.х.н.; *Малець Єгор Сергійович*, ст. 5-го к. каф. орг. х.

«Фізична хімія» - *Вакалюк Анна Василівна*, асп. каф. фіз. х.

«Хімія високомолекулярних сполук» - *Полонська Яна*, аспірантка кафедри хімії ВМС

Шановні учасники конференції!

Раді вітати Вас на XIX Міжнародній конференції студентів та аспірантів «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ».

Наша конференція, що постала на ідеї зібрати разом талановиту молодь на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка, приурочена до Всесвітнього дня науки.

Метою конференції є залучення молоді – студентів та аспірантів – до наукової діяльності, обмін досвідом та ідеями між молодими вченими, які представляють різні наукові школи та напрями, ознайомлення з результатами останніх досліджень та інноваціями в науці. Саме наукові досягнення студентів та аспірантів – це те «родюче зерно», від якого залежить розвиток наукового потенціалу нашої держави.

Впевнені, що під час роботи конференції Ви отримаєте нові знання та досвід, задоволення від виступів та від обговорення актуальних наукових питань хімії та з ще більшим натхненням будете продовжувати свої дослідження.

Бажаємо всім учасникам успіхів та плідної роботи на конференції, нових ідей та наснаги на наступні наукові досягнення!

СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ХІМІЧНОГО ФАКУЛЬТЕТУ: XIX-та чи LXXIV-та?

Трохименко О. М., Запорожець О. А., Трохименко А. Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська 64/132; trohimenko@univ.kiev.ua

В лабораторії №312 кафедри аналітичної хімії зберігається фотоальбом, укладений понад 60 років тому (вересень–листопад 1957 р.) асистентами кафедри Міхельсон Поліною Борисівною (згодом доцент), старшими лаборантами Костишиною Олександрою Петрівною (згодом доцент) і Долінською Галиною Михайлівною під керівництвом завідувача кафедри академіка АН УРСР Бабка Анатолія Кириловича (фото 1). Завдяки цьому фотоальбому збереглося чимало інформації про хімічний факультет тих та попередніх років, зокрема студентську наукову конференцію.



Фото 1. Фотоальбом, укладений співробітниками кафедри аналітичної хімії.

Згідно цього документа (фото 2), перша післявоєнна наукова студентська конференція на хімічному факультеті відбулася навесні 1945 р., організована, як видно з програми II конференції (20–25 березня 1946 р.), студентським науковим товариством факультету за тогочасною адресою хімічного факультету: вул. Володимирська, 58. Деканом хімічного факультету на той час був фізико-хімік Подорван Іларіон Михайлович, заступником декана хімік-аналітик Савченко Пантелеймон Спиридонович, а ректором університету хімік Русько Олексій Микитович.

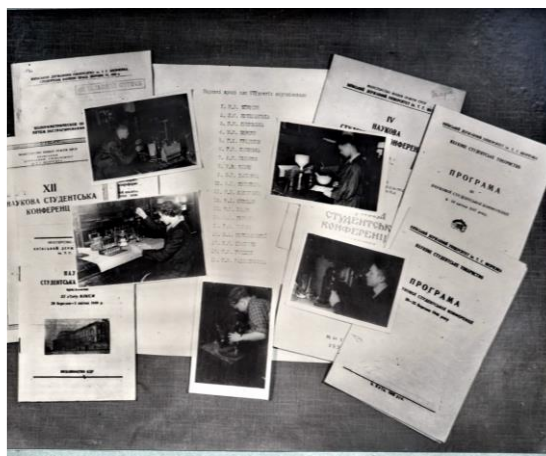


Фото 2. Програми перших студентських наукових конференцій хімічного факультету

З фотоальбому видно, що цей захід відбувався щорічно до 1956 р. Це підтверджується тим, що XII наукова студентська конференція відбувалася у 1956 р.

У таблиці наведено список студентів-доповідачів на студентських наукових конференціях та деякі відомості про них, наукові праці яких згідно фото 2 було опубліковано у фахових виданнях до 1957 р.

Таблиця. Список студентів-аналітиків, наукові праці яких опубліковано до 1957 р.

Прізвище І. п-Б	Примітка
Коротун М. В.	–
Котелянська Л. С.	Дипломниця доцента А.Т. Пилипенка (згодом декана хімічного факультету, професора, академіка АН УРСР)
Луковська Н.М.	Згодом к. х. н., ст. наук. співр. відділу аналітичної хімії ІЗНХ та ІКХХВ АН УРСР
Корсун М. М.	–
Грідчина Г. І.	згодом к. х. н., ст. наук. сп. ІЗНХ АН УРСР
Лісецька Г.С.	Згодом к. х. н., асистент кафедри аналітичної хімії, ст. н. сп. Інституту хлору
Поляков А. С.	–
Улько Н.В.	Згодом к. х. н., доцент кафедри неорганічної хімії
Данілова В. Н.	–
Костишина О.П.	Згодом к. х. н., доцент кафедри Хімії і аналізу рідкісних елементів
Оломуцька М. Б.	–
Штокало М.Й.	Згодом д. х. н., завідувач кафедри аналітичної хімії Національного університету харчових технологій
Вядро М. М.	–
Горбата А. І.	–
Чернов Р. В.	Згодом к. х. н., ст. наук. співр. Інституту загальної і неорганічної хімії АН УРСР
Іващенко Л. М.	–
Гендлер С. М.	–
Радзіковська С. В.	–

За спогадами ветеранів факультету наукова студентська конференція на хімічному факультеті відбувалася щорічно і після 1957 р. Згодом до наукової студентської конференції приєдналися й аспіранти факультету, підвищився її статус спочатку до всеукраїнської, а згодом до конференції з міжнародною участю та міжнародної. Величезна заслуга в цьому доцента кафедри фізичної хімії к.х.н. Малишевої М.Л.

Отже, XIX конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» по суті є LXXIV (сімдесят четвертою) наукова студентська конференція хімічного факультету. Хоч можливо вона ще старша, оскільки роботу університету після 1918 р. було поновлено у сумнозвісному 1933 р. у складі 7 факультетів, у тому числі хімічного факультету. На хімічному факультеті створено кафедри неорганічної, органічної, аналітичної хімії та фізичної й колоїдної хімії. У 1934 р. університет відзначив свій 100-річний ювілей. На той час відновлювалась його структура, розпочала розвиватися активна наукова та педагогічна діяльність. Можливо того ж року в університеті було започатковано проведення і студентських наукових конференцій. Нажаль, встановити цього не вдалось через те, що архів університету за 1918–1943 р.р. було втрачено. Але про це варто пам'ятати!

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ІДЕНТИФІКАЦІЯ РУТИНУ У ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ МЕТОДОМ ТШХ З ФЛЮОРЕСЦЕНТНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ

Агранова А.Я.¹, Кеда Т.Є.¹, Лесик І.П.², Запорожець О.А.¹

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

² Державна служба з лікарських засобів та контролю за наркотиками в Київській області,
01032, м. Київ, вул. С. Петлюри, 16; email: nastiaagranova@gmail.com

Флавоноїди – оксигеновмісні гетероциклічні сполуки, що вже декілька десятиліть привертають увагу дослідників як натуральні біологічні модифікатори завдяки здатності змінювати реакцію організму на алергени, віруси та канцерогени. За антиоксидантною активністю флавоноїди перевершують вітаміни С, Е та каротиноїди. Унікальні біорегуляторні властивості флавоноїдів зумовлюють широке використання їх як основних компонентів ліків рослинного походження. На основі флавоноїдів виготовляють різні форми лікарських засобів, зокрема тверді (таблетки, капсули) і рідкі (ін'єкційні та орального застосування). Розповсюдженість флавоноїдів у препаратах рослинного походження в фармацевтичній практиці ставить завдання розробки точних, селективних та чутливих методів контролю якості, зокрема кількісного визначення діючої речовини, а також перевірки лікарських засобів на фальсифікацію, що є актуальним завданням сьогодення.

В рослинних та фармацевтичних об'єктах флавоноїди переважно знаходяться у вигляді сумішей глікозидів, що відносяться до різних класів поліфенолів, що ускладнює завдання вибору методу аналізу. Для розділення і ідентифікації флавоноїдів використовують вискоєфективну рідинну хроматографію, тонкошарову хроматографію (ТШХ). Кількісне визначення флавоноїдів також проводять із використанням класичних підходів вагового і об'ємного аналізу (потенціометричне титрування в неводних середовищах, комплексометричне титрування), а також полярографії, спектрофотометрії. Розроблені методики переважно трудомісткі, недостатньо чутливі, або характеризуються значними похибками, зокрема при візуальній оцінці у ТШХ методі. Враховуючи здатність флавоноїдів, зокрема рутину до флюоресценції, перспективним вбачається використання методу ТШХ із флюоресцентним детектором для одночасного відокремлення і кількісного його визначення у препаратах рослинного походження.

Розроблено методику ТШХ розділення і кількісного визначення з автоматичним нанесенням проби з використанням денситометра у флюоресцентному режимі детектування. Правильність розробленої методики перевіряли за стандартною методикою з використанням флюоресцентного проявника. Апробацію проводили на лікарському засобі рослинного походження – бальзамі «Вігор». Запропонований метод характеризується експресністю виконання, задовольняє вимогам точності і правильності аналізу, а також дає можливість провести ідентифікацію і одночасно кількісно визначити вміст рутину. Методика може бути запропонована для виявлення невідповідності стандартам і фальсифікатів.

МОДИФІКОВАНІ MnO_2 ПЛАНАРНІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Борець А.С., Ковалик А.А., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; annaborets@ukr.net

Сучасною тенденцією розвитку аналітичної хімії є розробка нових біосенсорів. Вони мають ряд переваг: експресність, точність, а також, простоту апаратного оформлення. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття із іммобілізованим ферментом, що забезпечує вибірковість зв'язування із субстратом. Встановити кількість субстрату можна за струмом окиснення - відновлення продукту ферментативної реакції, зазвичай, це гідроген пероксид. Проблемами вже створених сенсорів, є недостатня чутливість та селективність визначення H_2O_2 . З метою усунення цих недоліків перспективним є застосування біокомпозитних покриттів на основі наноматеріалів, зокрема, наночастинок MnO_2 . Електрокаталітичний характер реакції окиснення гідроген пероксиду дозволяє знизити потенціал окиснення H_2O_2 , що підвищує селективність і чутливість визначення. Одними з найперспективніших на сучасному етапі є амперометричні біосенсори на основі планарних електродів, модифікованих наноматеріалами та біомолекулами.

Метою роботи було розробити чутливий елемент амперометричного сенсору для визначення гідроген пероксиду на основі планарних електродів, модифікованих частинками діоксиду мангану. У роботі використовували вуглецеві друковані планарні електроди (ВДЕ), фірми Orion (Іспанія), діаметр робочого електрода становить 4 мм. Частинки MnO_2 наносили на електрод методом електрохімічного осадження з розчину, що містив $MnSO_4$ та CH_3COOK . Для цього до електрода прикладали позитивний потенціал протягом 10 секунд. Потенціал варіювали в межах 0,65 – 1,0 В. Отримували модифікований електрод ВДЕ- MnO_2 . Для отримання покриття оксиду силіцію з ферментом пероксидазою (HRP) на поверхні електрода використовували метод електрогенерованого каталізатора. На електрод, що містив електрохімічно осаджені часточки MnO_2 , наносили золь SiO_2 з розчином ферменту і накладали негативний потенціал. Отримували електрод ВДЕ- $MnO-SiO_2$ -HRP.

Електрохімічні характеристики ВДЕ- MnO_2 досліджували методом циклічної вольтамперометрії. У буферному розчині $pH=8,0$ спостерігаються чіткі піки окиснення / відновлення $Mn(IV)/Mn(II)$ у розчині електроліту при потенціалах 0,45 В/0,2 В. При додаванні гідроген пероксиду, струм окиснення $Mn(IV)/Mn(III,II)$ зростає, а струм відновлення зменшується. Це свідчить про те, що часточки MnO_2 на поверхні електроду проявляють каталітичні властивості. В діапазоні pH розчину від 7 до 9, на ВДЕ- MnO_2 спостерігається зменшення потенціалу окиснення гідроген пероксиду, що вказує на участь ОН-йонів у процесі каталітичного окиснення гідроген пероксиду.

Модифікація ВДЕ частинками MnO_2 призводить до збільшення константи гетерогенного переносу електронів (k_s) на чотири порядки та активної площі поверхні електроду приблизно у 20 разів. Для ВДЕ- MnO_2 значення k_s дорівнює $0,59\text{ c}^{-1}$, а площа становить $0,47\text{ cm}^2$.

Було одержано градувальний графік для визначення гідроген пероксиду із застосуванням ВДЕ- MnO_2 . Лінійний діапазон для ВДЕ- MnO_2 становить $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ М, межа виявлення – $2 \cdot 10^{-5}$ М. Для немодифікованого електроду – $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ М та $5 \cdot 10^{-5}$ відповідно. Встановлено, що визначенню гідроген пероксиду на немодифікованому ВДЕ заважають аскорбінова кислота, сечовина та тіосечовина. Для ВДЕ- MnO_2 заважаючий вплив наведених відновників зникає.

ВДЕ- MnO_2 був успішно використаний для визначення ферментативної активності HRP (IU). отримане значення становило $6,2 \cdot 10^{-3}$ мкМ/хв. ВДЕ- MnO_2 є перспективним чутливим елементом амперометричних біосенсорів, для аналізу харчових продуктів та об'єктів навколишнього середовища.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ*Будило О.І., Бас Ю.П., Воловенко О.Б., Бійцева А.В., Запорожець О.А.*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; budylo@hotmail.com

Платинові метали широко використовуються у різних галузях промисловості та медицини. Водночас викиди шкідливих газів двигунів автомобілів та стічних вод промислових підприємств спричиняють накопичення цих елементів у ґрунтах придорожніх зон, повітрі, воді, що може негативно впливати на довкілля та здоров'я людини.

У об'єктах платинові метали містяться у мікрокількостях, тому виникає необхідність використання чутливих методів аналізу. Серед них мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою тощо. Однак їхнє застосування обмежене високою вартістю обладнання та обслуговування. Більш доступним є люмінесцентний метод, який не поступається за чутливістю, проте є простішим в плані виконання експерименту.

Тому актуальним завданням є пошук та розробка нових органічних реагентів, які можна було б використовувати для люмінесцентного визначення платинових металів. Найбільшу спорідненість паладій та платина мають до органічних реагентів, що містять донорні атоми нітрогену, оксигену та (або) сульфуру. Тому для дослідження були обрані N, S-вмісні реагенти, похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону (рис. 1).

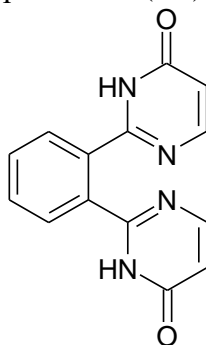


Рис.1. 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-он

Метою даної роботи було дослідити протолітичні, спектрофотометричні, флюоресцентні характеристики реагенту та перевірити його взаємодію з металами платинової групи.

Було виявлено, що даний реагент практично не розчиняється у воді, гексані, погано розчиняється в ацетонітрилі, хлороформі, але добре розчинний в ДМСО.

Похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону характеризуються жорсткою будовою молекули та розгалуженою системою π -спряжених зв'язків, що є необхідними та достатніми умовами наявності флюоресцентних властивостей. Встановлено, що реагент має високий квантовий вихід у розчині ДМСО.

При дослідженні взаємодії реагенту з платиновими металами спостерігається гасіння його флюоресценції при додаванні розчинів Pd(II) та Pt(IV) у вигляді хлоридних комплексів за оптимальних умов кислотності середовища. Залежність інтенсивності флюоресценції від концентрації металів має експоненціальний характер та описується рівнянням Штерна-Фольмера. Такий ефект може бути обумовлений утворенням комплексних сполук, що можна використати для розробки методики флюоресцентного визначення платинових металів.

ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСУ Zr(IV) З АРСЕНАЗО I ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ

Буць К.І., Сумарокова Г.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12; kamilbuz7bk@gmail.com

Джерелами надходження оксалату в організм людини є збагачені ним продукти харчування, зокрема щавель, ревінь, какао-продукти, червоні овочі, зелень. Оксалат утворюється в організмі людини внаслідок процесів метаболізму, або може потрапити до організму разом з окремими ліками, оскільки входить до них як протийон до основної діючої речовини катіонного типу. Шкідлива дія надлишку оксалату в біологічних рідинах організму людини може спричинити утворення каменів у жовчному міхурі та нирках. Водночас, високий вміст оксалату у біорідинах може сигналізувати про пошкодження епітеліальної тканини нирок та виникнення ряду захворювань у дорослих та дітей. Такий діагноз передбачає необхідність постійного контролю даного показника у крові та сечі хворого, що необхідно для своєчасного призначення відповідного лікування. Отже, моніторинг вмісту оксалату в сечі є актуальною задачею сучасної аналітичної хімії.

В основі більшості спектрофотометричних (СФ) методик визначення оксалату у біорідинах лежить руйнування у присутності аналіту забарвлених комплексів низки високозарядних катіонів металів з органічними реагентами різних класів. Основним недоліком цих методик є багатостадійна пробопідготовка, необхідність якої обумовлена складністю матриці зразків та невисоким вмістом у ній аналіту.

Комплекс Zr(IV) з Арсеназо I відносять до комплексів середньої стійкості ($\lg K=16,7$). Він характеризується високим молярним коефіцієнтом світлопоглинання ($\epsilon=9700 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), а аналітична реакція – задовільною контрастністю ($\Delta\lambda=75 \text{ нм}$). Раніше реакцію руйнування індикаторного комплексу «Zr(IV) - Арсеназо I» (ІК) було успішно використано для СФ визначення ортофосфату [1]. Однак, дані щодо застосування даного комплексу як індикаторного для визначення оксалату в літературі нами не знайдені.

Метою даної роботи було розробка умов СФ визначення оксалату з використанням ІК «Zr(IV) - Арсеназо I».

Умови перебігу аналітичної реакції за участі ІК від часу контакту фаз, складу розчину, співвідношення $C_{\text{реагент}}/C_{\text{метал}}$ та порядку внесення компонентів реакційної суміші досліджено методом спектрофотометрії. Встановлено, що при усіх досліджених співвідношеннях компонентів індикаторної системи збільшення концентрації оксалату в розчині супроводжується змінами у спектрі поглинання ІК, що можуть бути покладені в основу розробки методики спектрофотометричного визначення аніону. Показано можливість використання як аналітичного відгуку різниці в спектрах поглинання ІК в ділянці поглинання реагенту та комплексу. Обрано співвідношення компонентів та порядок змішування реагентів, при якому аналітичний сигнал є максимальним. В оптимальних умовах отримано функціональну залежність аналітичного відгуку від вмісту аналіту, охарактеризовано чутливість методики та діапазон визначуваних концентрацій оксалату.

Досліджено вплив низки іонів на СФ визначення оксалату з використанням ІК. Основні метрологічні характеристики методики перевірені при визначенні вмісту оксалату у стандартних розчинах та модельних розчинах.

1. Сумарокова Г., Запорожець О., Зінько Л., Паустовська А. Індикаторна система "Zr(IV)-арсеназо I" для визначення ортофосфату у прісних та солоних водах. // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка, Сер. Хімія. 2016, № 52, С. 46-50.

ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ(II) У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Гординська В.С., Вишнікін А.Б.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72; e-mail: hordynska@cf.dnu.dp.ua

Іонні асоціати (ІА) основних органічних барвників (ОК) широко використовуються для спектрофотометричного визначення ряду речовин враховуючи, що в цьому випадку досягається висока чутливість і вибірковість. Відомо, що гетерополіаніони (ГПА) утворюють з неорганічними та органічними аніонами великого розміру високостійкі іонні асоціати (ІА). Причиною серйозних змін у спектрах барвників є взаємодія катіонів органічних барвників (ОБ) в агрегатах. Саме цей фактор обумовлює можливість створення дуже простих, експресних і високочутливих методик визначення не тільки ГПА, а й інших аніонних комплексних сполук.

Наявність у спектрах ІА області вибіркового поглинання дозволяє дуже просто оптимізувати умови визначення, обійтися без складних і тривалих операцій відділення барвника. Перспективним є використання ІА ОБ (астрафлосину (АФ) та родаміну 6Ж) з аніонними комплексами металів без використання екстракції і в умовах, коли ці системи є агрегативно стійкими без використання ПАР.

Поглинання в області батохромно зміщеної смуги є дуже важливим для хімічного аналізу, тому ми дослідили взаємодію йодидних комплексів Cd(II) з АФ та Родаміном 6Ж та встановили, що поглинання барвника АФ в ній незначне, на відміну від поглинання Родаміну 6Ж. Також молярні коефіцієнти світлопоглинання, розраховані для довжини хвилі, що відповідає максимуму відхилення від адитивності, досягають для $[CdI_4]^{2-}$ з АФ та родаміном 6Ж $8,0 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹ та $5,3 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹, відповідно. Тому для подальшого дослідження в якості основної була обрана система, до складу якої входив катіонний барвник (АФ) і аніонний йодидний комплекс кадмію(II).

Було знайдено, що розчини ІА АФ $[CdI_4]^{2-}$ стійкі при концентраціях кадмію(II) менше ніж 10^{-6} моль/л. Кількісне утворення ІА спостерігається при концентрації йодиду калію 0,06 моль/л. Найбільш повно ІА отримується в присутності кислоти H₃PO₄ з концентрацією 0,2 моль/л, якщо ж збільшити її до 3 моль/л, це призведе до зменшення світлопоглинання ІА, однак дозволить нам уникнути заважаючого впливу інших іонів. Повнота утворення комплексу досягається у значному надлишку барвника, тому для досліджень використовували 1,8 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину АФ. Оптимальна концентрація АФ склала $7,2 \cdot 10^{-6}$ М

ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Гусейнов А.В., Саська В.В., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; arturkun@ukr.net

Велика кількість публікацій в останні роки присвячена розробці хімічних та біохімічних сенсорів для визначення гідроген пероксиду, проте багатьом з них притаманні певні недоліки, зокрема низька селективність, що обумовлена високим потенціалом окиснення гідроген пероксиду, недостатня чутливість та неможливість багаторазового застосування, через швидке вимивання модифікаторів з поверхні електродів.

Метою роботи була розробка чутливого сенсорного елемента на гідроген пероксид на основі модифікованих планарних вугільних електродів.

Першим етапом було електроосадження золотих наночастинок на поверхні друкованого вугільного електрода. Характерні для золота каталітичні властивості по відношенню до пероксидних сполук полегшували процес окиснення гідроген пероксиду, що дозволило суттєво знизити потенціал детектування і, як наслідок, усунути заважаючий вплив потенційних відновників. Одержаний таким чином електрод надалі модифікували багатощаровими вуглецевими нанотрубками. Нанотрубки попередньо активували концентрованою нітратною кислотою, для утворення поверхневих карбоксильних груп. За рахунок великої площі електроактивної поверхні та високої електропровідності очікувалось суттєве зростання величини аналітичного сигналу. Додатково, в якості модифікатора, була обрана пероксидаза хрону — фермент класу оксидо-редуктаз, що селективно каталізує окиснення гідроген пероксиду. Застосування пероксидази в якості модифікатора дозволяє проводити визначення H_2O_2 в складних матрицях, без попереднього розділення та з високою чутливістю. Щоб запобігти вимиванню модифікаторів, нанотрубки та пероксидаза були інкапсульовані у мезопористу плівку силіцій діоксиду. Плівкове покриття одержували безпосередньо на поверхні електрода, застосовуючи низькотемпературну золь-гель технологію з електрогенерованим каталізатором.

На основі одержаних результатів була розроблена методика визначення гідроген пероксиду методом квадратно-хвильової вольтамперометрії. Дана техніка дала можливість детектувати H_2O_2 в концентраціях десятків наномоль в літрі. За потенціалів детектування (0.7 та 0.2 В) більшість потенційних відновників не окиснюються, що дає змогу детектувати гідроген пероксид в їх присутності. Відносне стандартне відхилення в умовах збіжності становить 2.1% ($C_{H_2O_2}=1.0 \times 10^{-4} M$; $n=10$). Сигнал лишається стабільним впродовж 4 місяців зберігання сенсорного елемента.

Дана методика була застосована для аналізу гідроген пероксиду в молочній сироватці. Оптимальна кислотність підбиралась виходячи із рН самого молока та рН, за якого активність пероксидази є максимальною. Аналіз проводився методом стандартних добавок. Одержані дані свідчать про можливість застосування розробленого сенсорного елемента для аналізу гідроген пероксиду в молочній сироватці.

Розроблений сенсор дозволяє швидко та надійно детектувати найменші кількості гідроген пероксиду, може зберігатися тривалий час та є придатним для багаторазового використання. Процес модифікації є відносно простим та не потребує використання медіаторів. Також, розроблений чутливий елемент є перспективним для розробки сенсорів для визначення ряду органічних сполук шляхом його подальшої модифікації специфічним ферментом.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРІОГЕЛІВ СКЛАДУ ПВС/ХІТОЗАН

Є.В.Діхтярук¹, В.В. Паєнтко², О.К. Матковський², С.А. Алексєєв¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, eugenchemlab@gmail.com;

² Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАНУ, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Носії на основі кріогелів знаходять використання в медицині в якості біоконтейнерів для переносу лікарських засобів різного медичного призначення. Особливо важливе їх застосування для пролонгованого та контрольованого вивільнення медичних препаратів. Досягти позитивних практичних результатів в цьому напрямку можна шляхом розробки носіїв з регульованими параметрами пористості матеріалу, їх високою біосумісністю та легкістю деградації в організмі пацієнта.

В даній роботі ми запропонували отримання кріогелів з розчинів полівінілового спирту (ПВС) та хітозану з використанням кріогелеутворення в умовах атмосферного та підвищеного тиску. Вибір був обумовлений хорошою біосумісністю та екологічністю обраних матеріалів. Були синтезовані кріогелі з процентним співвідношенням ПВС/хітозан 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3. В якості зшиваючого агенту у всіх випадках виступав 25% р-н глутарового альдегіду у мольному співвідношенні 1 до 2 по відношенню до аміногруп хітозану. Кріогелеутворення усіх зразків проводилося за температури -18°C за атмосферного тиску та в кріобомбах за тисків близьких до 1000 атм. Були визначені ступені набухання кріогелів високого та низького тиску у воді та ізотонічному розчині. Встановлено, що найвищі ступені набухання мають зразки, в яких переважає вміст хітозану. Ступені набухання мало залежали від того, в якій рідині проводилося визначення цього показника.

В результаті проведеної роботи було показано, що за рахунок варіювання співвідношення компонентів та умов кріогелеутворення (кріогелі низького та високого тиску) існує можливість одержувати кріогелі з розрахунковим ступенем набухання, і, як наслідок, змінювати ємність подібних "контейнерів" та вивчати кінетику процесу вивільнення лікарських препаратів з їх об'єму.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ МТСХ-РАЗДЕЛЕНИЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИФЕДИПИНА И ЕГО ПРИМЕСЕЙ

Дояренко М.Н., Коновалова О.Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61022, Харьков, площадь Свободы, 4; e-mail: marina_x4@i.ua

Нифедипин - гипотензивный препарат, блокатор кальциевых каналов. Большая часть побочных эффектов при приеме препарата возникает при увеличении концентрации его примесей. В настоящее время контроль родственных примесей нифедипина проводят методами газовой и жидкостной хроматографии, что связано с использованием дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. Метод тонкослойной хроматографии значительно дешевле, такой анализ прост в исполнении. Целью работы является оценка возможности ТСХ-разделения действующего вещества нифедипина и его родственных примесей на пластинках «Sorbfil-УФ-254» с подвижными фазами (ПФ) на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В работе исследовались влияние кислотности среды ПФ, концентрации ПАВ, влияние добавок спирта-модификатора, неионогенного ПАВ, температуры на хроматографическое разделение нифедипина и двух его примесей. Кислотность среды варьировали от pH 2 до pH 9 и наибольшее растягивание пятна, содержащего нифедипин, примесь А и примесь В, на 3.4 см от линии старта наблюдалось в кислых растворах с pH 3, пятно было достаточно компактным. Влияние концентрации ПАВ изучали с катионным цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ). Наибольшее смещение пятна смеси веществ от линии старта наблюдалось в мицеллярных растворах ЦПХ. Для исследования влияния добавок неионогенного Твин-80 и органического модификатора *n*-метанола или *n*-пропанола в ПФ с ЦПХ при pH=3 вносили добавки ПАВ в концентрациях до критической концентрации мицеллообразования (ККМ), в ККМ и после ККМ, кроме того вносили добавки спиртов. Разделения смеси веществ удалось добиться при использовании в качестве модификатора ПФ неионогенного ПАВ Твин-80 в концентрации до ККМ и спирта *n*-пропанола. В результате примесь В разделялась на два пятна, одно из которых находилось на уровне пятен нифедипина и примеси А ($R_f = 0.76$), а второе имело значение $R_f = 0.14$. Вероятно, нижнее пятно соответствует незаряженной форме примеси В.

По концентрации незаряженной формы примеси В можно контролировать ее содержание в препарате «Нифедипин». В работе предложено определять содержание аналитов после разделения полуколичественно. С этой целью оценивали ряд метрологических характеристик для предлагаемой МТСХ-методики, используя аппарат, применяемый в визуально-тестовом анализе. Предел полуколичественного определения незаряженной формы примеси В составил 0.67 мг/мл, интервал ненадежности ее определения – (0.09-0.37) мг/мл, а относительная ширина интервала ненадежности составила 3.

МОНІТОРІНГ СПІВІСНУЮЧИХ У РОЗЧИНІ ФОРМ СРІБЛА(I) ТА КУПРУМУ(II) УДОСКОНАЛЕНИМ ІНВЕРСІЙНО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Заболотній Є.В., Смик Н.І., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: nataliiasmyk@knu.ua

Висока каталітична активність, хімічна стійкість та біосумісність наночастинок металів сприяла їх широкому застосуванню у різних сферах життєдіяльності людини. Зокрема, протимікробна дія срібла зумовлює його широке використання як консерванту у харчовій та фармацевтичній промисловості. Стимулюючий вплив срібла на серцево-судинну, імунну та нервову системи людського організму, органи кровотворення, розумову діяльність, зір й шлунково-кишковий тракт зумовлюють його використання в технологіях конструювання високоефективних засобів діагностики та цільової терапії, в тому числі, онкологічних захворювань. Відомо, що олігодинамічний ефект та антибактеріальні властивості срібло проявляє тільки в іонізованому вигляді й при вмісті не вище ГДК. Водночас вплив на організм колоїдного срібла та його наночастинок ще остаточно не встановлено, але висока токсичність цих форм та здатність їх до накопичення вже відомі. Оскільки при виготовленні та зберіганні розчинів різні форми металів (іонне, колоїдне та наночасточки) здатні до взаємних перетворень, актуальною є задача розробки чутливого та простого методу визначення їх співіснуючих форм в розчинах.

Найбільш популярні на сьогодні методи визначення мікрокількостей іонів металів – атомна абсорбція, спектрофотометрія та люмінесценція – зазвичай передбачають попереднє переведення металу в одну аналітично активну форму з наступною реєстрацією її сумарного вмісту. Натомість, вольтамперометричний (ВА) метод дає можливість визначення окремих форм металів без зміни їх співвідношення безпосередньо в одному розчині. Тому, в представленій роботі для розв'язання поставленої задачі було обрано метод інверсійної вольтамперометрії (ІВА), як найбільш чутливий серед вольтамперометричних методів.

В роботі застосовували аналітичний комплекс АВА-2 із скловуглецевим робочим електродом та хлорид-срібним електродом порівняння. Для поліпшення метрологічних характеристик визначення іонних форм металів було запропоновано проводити їх накопичення у формі комплексу з гетероциклічними азосполуками. Для визначення форм Cu(II) як ліганд було обрано піридилазорезорцин (ПАР). За оптимальних умов тримання аналітичного сигналу (накопичення за потенціалу -300 мВ, реєстрація ВА в області потенціалів від -300 до $+350$ мВ), аналітичний сигнал формувався в результаті перебігу окисно-відновних процесів в ліганді. Застосований підхід сприяв збільшенню чутливості та значному підвищенню вибірковості визначення Cu(II) порівняно із визначенням за відсутності ПАР. Визначення іонних форм Ag(I) проводили в присутності як ліганда електроактивного S-вмісного азореагента 1,2-тіазолілазонафтолу. Встановлено, що за оптимальних умов ІВА визначення Ag^+ , наночастинок срібла не виявляють електрохімічної активності. Розроблена методика характеризується задовільною чутливістю та вибірковістю.

Як було показано раніше, закріплення наночастинок металів на поверхні робочого скловуглецевого електроду сприяє прискоренню масопереносу аналіту до поверхні електроду й значно покращує характеристики розроблених з їх застосуванням вольтамперометричних методик. Саме цей підхід і було покладено в основу методики визначення нано- Ag . Чутливість та відтворюваність результатів визначення свідчить про перспективність застосування запропонованого електроду в аналізі.

НАНОРОЗМІРНИЙ ОКСИД ФЕРУМУ (III) ТА ГРАФЕН ОКСИД ЯК МОДИФІКАТОРИ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОПАМІНУ

Заливчий Д.В., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; denyszlv4@gmail.com

Катехоламін допамін (ДА) є одним із важливих нейромедіаторів у клітинах живих організмів. Він бере участь у функціонуванні центральних нервових і гормональних систем. Зниження концентрації допаміну може спричинити хворобу Паркінсона та Альцгеймера. Навпаки, більш високі концентрації спостерігаються в разі довгострокового куріння чи вживання наркотиків. Отже, достовірна оцінка ДА є актуальною проблемою.

Будучи електроактивним, ДА можна визначити амперометрично, однак пряме окиснення сполуки на немодифікованих електродах проходить при потенціалах, близьких до окиснення аскорбінової кислоти, сірковмісних амінокислот, сечовини та тіосечовини, що співіснують у біологічних об'єктах.

З метою підвищення чутливості, вибіркової та відтворюваності аналітичного сигналу перспективним є застосування модифікованих електродів в аналізі. Так, завдяки високій електропровідності та великій площі поверхні широкого використання у якості модифікатора набув графен. Його унікальні властивості можуть бути реалізовані після його інтеграції в більш складні системи. В останні роки велика увага приділена наночасточкам Fe_3O_4 через їх біосумісність, електрокаталітичну активність до фенольних сполук, зокрема катехоламінів. Використанню ж наночастинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в літературі приділено менше уваги.

Метою роботи було покращити чутливість та вибірковість методики вольтамперометричного визначення допаміну шляхом модифікування поверхні планарних індій-станум-оксидних електродів (ІТО) нанорозмірними $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та графен оксидом.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ був отриманий шляхом хімічного співосадження дво- і тривалентних іонів Феруму в розчині аміаку в гідротермальних умовах. Кристалічну структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ підтверджено РФА, а згідно з даних ПЕМ, синтезовані часточки мали сферичну форму та середній розмір 17 нм. Ферум (III) оксид, а також графен оксид (GO) закріплювали на поверхні електроду в плівці SiO_2 , що була отримана методом золь-гель синтезу шляхом кислотного гідролізу тетраетоксисилану.

Порівняно циклічні вольтамперограми ДА на електродах різних типів: ІТО, ІТО-GO, ІТО- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ та ІТО-GO- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Оптимізовано рН-середовища та доведено участь гідроксильних груп у реакції електрохімічного окиснення ДА. Градуювальні графіки отримано методом диференційної імпульсної вольтамперометрії. Метод дозволяє суттєво покращити співвідношення сигнал/шум у порівнянні з циклічною вольтамперометрією. Модифікуванням електродів вдалося розширити лінійний діапазон на знизити межу виявлення при визначенні цільового аналіту. Так, межа виявлення ДА на ІТО, ІТО-GO, ІТО- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ та ІТО-GO- $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ становила 8,5, 6,4, 0,8 та 0,6 мкМ відповідно. Досліджено вплив відновників – аскорбінової кислоти, сечовини, тіосечовини, метабісульфіту натрію, цистеїну – на визначення ДА, а також визначено його вміст у розчині для ін'єкцій «Дофамін-Дарниця».

Зроблено висновки про перспективність застосування плівкових ІТО-електродів, модифікованих частинками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та графен оксидом, як чутливого елементу вольтамперометричного сенсора на допамін.

ФЕРМЕНТАТИВНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДОРЕДУКТАЗ ЯК ПОКАЗНИК ЗБЕРЕЖЕННЯ НАТИВНОЇ ПРИРОДИ БІЛКІВ

А.Г. Зимогляд, В.С. Старова

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anna-zimoglyad@ukr.net

Аналіз білків включає етапи їх попереднього вилучення, концентрування та розділення. Виділення білків у нативному стані є жорсткою вимогою при проведенні імунно-хімічного аналізу, у медичній та харчовій промисловості при отриманні концентратів вірусів, бактерій та білків. Аніонна поверхнево-активна речовина додецилсульфат натрію (ДДСН) є найбільш поширеним детергентом, що використовують для вилучення та концентрування білків. Однак, часто застосування розчину ДДСН призводить до денатурації білків і втрати їх функціональної активності [1,2]. Попередньо було встановлено, що компактна рідка міцелярна фаза ДДСН формується за умов одночасної присутності в розчині гідротропної добавки саліцилової кислоти (H2Sal) та NaCl при температурі близько 25-30°C. Така фаза здатна ефективно вилучати білки різної природи при рН близькому до ізоелектричної точки білку (pI) та за умов домінування його позитивно-заряджених форм $pH \leq pI$ [3]. Використання міцелярно-екстракційної системи ДДСН-NaCl-H2Sal, з нашої точки зору, може забезпечити стабілізацію нативного стану білків після їх концентрування. Мета роботи – дослідити можливість застосування гідротроп-індукованої міцелярно-екстракційної системи ДДСН-NaCl-H2Sal для збереження нативного стану білків.

Оксидоредуктази вбачаються зручними об'єктами дослідження впливу компонентів міцелярно-екстракційної системи ДДСН-NaCl-H2Sal на каталітичні властивості білків, оскільки їх ферментативна активність проявляється лише у нативному стані. Як модельні білкові субстрати в роботі використали виділені із рослинної сировини каталазу, пероксидазу та нітратредуктазу. Каталітичну активність пероксидази та каталази вивчали методом перманганатометричного титрування, а також спектрофотометрично за реакцією окислення бромпірогалолового червоного пероксидом водню. Визначили, що каталітична активність пероксидази та каталази у міцелярній фазі становить 0,17 та 0,30 мкмоль/хв·гсировини, відповідно. Встановлено, що каталітична активність пероксидази, та каталази зростає в два та чотири рази у міцелярній фазі ДДСН порівняно із водним розчином, відповідно. Зміну каталітичної активності нітратредуктази у міцелярній фазі ДДСН контролювали спектрофотометрично по реакції нітрит-іона, утвореного внаслідок ферментативного розкладу нітрату, з реактивом Гріса. Примітно, що активність нітратредуктази у фазі ДДСН становить 0,487 мкмоль/хв·гсировини та є в 3 рази вищою порівняно з її водним розчином.

Підвищення каталітичної активності досліджених в роботі оксидоредуктаз у гідротроп-індукованій фазі додецилсульфату натрію підтверджує збереження нативного стану білків після їх вилучення та свідчить про перспективність використання такої міцелярно-екстракційної системи для концентрування білкових субстратів.

[1] Johnson M., Yakimchuk K.: Materials and methods, 2013, 3, 163.

[2] Matar-Merheb R., Rhimi M., Leydier A. et al.: Plos One, 2011, 6 (3).

[3] Starova V.S., Kulichenko S.A.: J. Anal. Chem., 2010, 65 (12), 1244-1249.

«PIPETTE-TIP» ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ АНТИБАКТЕРІАЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З ВИКОРИСТАННЯМ МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Зосимчук О.Р., Левчик В.М., Кобилінська Н.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 64/13, Київ, 01033, alex4658@ukr.net

Останнім часом все більшого розповсюдження в аналітичній практиці набувають речовин з рецепторами, заснованими на ефектах молекулярного розпізнавання - молекулярно імпринтовані полімери (МІП). Їх синтезують за методом кополімеризації функціонального і зшиваючого мономерів в присутності імпринтіркованої молекули, яка подібна за будовою до майбутнього, що виступає в ролі шаблону. Таким чином, одержаний за такою методологією полімер наділений молекулярною пам'яттю і здатний селективно зв'язувати аналіт. Завдяки високому ступеню зшивання молекулярно імпринтовані полімери є жорсткими і стабільними. Ці властивості дозволяють використовувати їх в екстремальних умовах, наприклад, в присутності кислот і лугів, в органічних розчинниках, при високих температурах і тисках. Крім того, вони можуть зберігатися в сухому стані при кімнатній температурі досить тривалий час.

В даній роботі запропоновано МІП для селективної «pipette-tip» твердофазної екстракції та попереднього концентрування слідових кількостей барвників та антибактеріальних препаратів тетрациклінового ряду з водних розчинів. Для підвищення селективності МІП до аналітів запропоновано синтез нової іонної рідини на основі 1-аліл-1,8-діазобіциклоундец-7-ен броміду. Синтез МІП був проведений за наступних умов: як розчинник використовували деметилсульфоксид з використанням хлорамфеніколу як темплату, гідроксіетил- (МІР-НЕМА) та метилметакрилат (МІР-ММК) як функціональні мономери, а бісакрилонітрил як крослінкера, ініціатор полімеризації – азобісізобутіронітрил.

Вивчено закономірності фазоутворення для індивідуальних МІР та модифікування іонними рідинами. Склад та будову одержаних МІП проводили методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу. Контроль за вимиванням темплату з полімерної матриці проводили високоефективною рідинною хроматографією з УФ детектуванням (ВЕРХ). Кількісний вміст аналітів у розчині після екстракції проводили за допомогою ВЕРХ, а в твердій фазі – електронною спектроскопією дифузійного відбиття. Оптимізовано умови хроматографічного розділення тетрациклінових антибактеріальних препаратів на рівні 10^{-7} - 10^{-5} моль/л.

Вивчено адсорбційні властивості одержаних адсорбентів по відношенню до кислотно-основних барвників на прикладі метиленового синього. Показано, що СОЕ зразків МІР-ММК по відношенню до барвника удвічі більша, ніж для МІР-НЕМА.. Модифікування МІП іонними рідинами призводить до збільшення СОЕ. Встановлено, що тетрациклін кількісно вилучається на МІР в інтервалі рН 6.0-7.5 при цьому СОЕ(МІР-ММК- ІР) по тетрацикліну досягається - 0,9 ммоль/г. Таким чином, запропонована методологія проста у виконанні і може бути використана для вилучення інших аналітів.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТСХ-РАЗДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ С ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Калинин Д.В.¹, Коновалова О.Ю.¹, Кучма М.Ю.¹ Едаменко Д.В.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, г. Харьков, 61077 Украина; deniskakalinin31@gmail.com

² НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, просп. Ленина, 60, г. Харьков, 61001 Украина; dashaedamenko@gmail.com

Желчные кислоты – физиологически активные стероиды, широко используемые в фармации; по их содержанию диагностируют ряд заболеваний. В настоящее время содержания желчных кислот контролируется методами газовой и классической тонкослойной (ТСХ) хроматографии. Недостатками данных методик являются необходимость применения или дорогостоящего оборудования, или токсичных и летучих органических растворителей. Применение растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) дает возможность отказаться от применения подвижных фаз (ПФ) на основе органических растворителей.

В данной работе хроматографирование проводили на нормально-фазовых пластинках «Sorbfil-УФ-254». Аналитами являлись холевая, дезоксихолевая и урсодезоксихолевая кислоты. В работе исследовали влияние состава ПФ (тип и концентрация ПАВ, тип и количество модификатора, рН среды) на характеристики удерживания, параметры хроматографических зон разделяемых веществ.

Исследование показало, что оптимального разделения можно достигнуть, применяя элюенты на основе катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида (ЦПХ). Достаточная подвижность кислот и модификация поверхности силикагеля достигались при использовании боратных буферных растворов с рН от 7.8 до 9.2. С удлинением углеводородной цепи спирта-модификатора ПФ, а также с увеличением его содержания наблюдалось значительное повышение элюирующей силы ПФ. Зоны кислот визуализировали опрыскиванием пластинки раствором серной кислоты в этаноле (массовая доля кислоты 2%) с последующей термической обработкой при 120°C. В результате наблюдали зеленое свечение пятен кислот при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм.

Полное разделение и наиболее компактная форма зон кислот были получены при использовании домицеллярных растворов ЦПХ с добавками 1-пропанола (объемная доля 5 %) при рН 9. Факторы запаздывания, а также параметры пятен кислот, полученные хроматографированием с данным элюентом, приведены в таблице.

Таблица. Параметры зон желчных кислот

Желчная кислота	R _f (средний)	Параметры пятна	
		d ₁ (средний диаметр пятна вдоль движения элюента), мм	d ₂ (средний диаметр пятна перпендикулярно движению элюента), мм
Урсодезоксихолевая	0.80	2.5	2.0
Холевая	0.61	3.5	
Дезоксихолевая	0.47	4.5	

ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ АНТИСЕПТИКІВ, ДЕЗІНФІКУЮЧИХ РЕЧОВИН ТА КОНСЕРВАНТІВ ФЛЮОРЕСЦЕНТНИМ МЕТОДОМ

Кловак В.О., Лелюшок С.О., Куліченко С.А., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vikaklovak@ukr.net

Поверхнево-активні речовини (ПАР) є чисельною і різноманітною групою хімічних сполук із специфічними, а, іноді, і унікальними властивостями. З одного боку ПАР є аналітичними реагентами, а з іншого – здатні ефективно змінювати фізико-хімічні властивості інших речовин у розчинах. Аналітичні реакції ПАР-модифікованих реагентів переважають кращі з багатьох відомих за чутливістю та селективністю. Крім цього, ПАР здатні впливати на колоїдно-хімічний стан аналітичних систем. Завдяки такій універсальній дії вдається суттєво розширити діапазон застосування цілої групи аналітичних методів, зокрема спектрофотометрії, флюориметрії, атомної абсорбції, хроматографії тощо.

Відомо, що організовані середовища на основі поверхнево-активних речовин впливають на флюоресценцію люмінесцентних індикаторів та їх комплексних сполук завдяки зміні у міцелярному розчині їхніх фотофізичних характеристик, агрегатного стану та характеру мікрооточення. Використання міцелярних систем дає можливість збільшити квантові виходи у 2-10 разів, інтенсивність флюоресценції в 3-80 разів, і, відповідно, знизити межі виявлення аналітів на 1-2 порядки.

Завдяки цьому використання міцелярних систем в поєднанні із люмінесцентними індикаторами виявилось вельми перспективним при біохімічних дослідженнях, визначенні органічних токсикантів, іонів металів, а також при створенні біосенсорів.

Як об'єкт дослідження в роботі було обрано відомий ксантеновий барвник аніонного типу - флуоресцеїн. Як ПАР використовували натрію додецилсульфат (ДДСН, аніонна ПАР), Тритон X-100 (ТХ-100, неіонна ПАР) та катіонні ПАР, з різною кількістю атомів вуглецю в вуглеводневому ланцюгу ($n=11-18$).

На першому етапі роботи було досліджено вплив кислотності розчину на інтенсивність флюоресценції індикатора в присутності поверхнево-активних речовин. Встановлено, що максимальна інтенсивність сигналу досягається при $pH > 9$. Другим етапом було дослідження впливу концентрації ПАР на інтенсивність флюоресценції індикатора. Встановлено, що в присутності натрію додецилсульфату спостерігається незначне зменшення інтенсивності флюоресценції досліджуваного барвника. Додавання ТХ-100 також призводить до поступового зменшення інтенсивності сигналу. При дослідженні впливу катіонної ПАР - цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) було встановлено, що при концентрації ЦПХ менше критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) відбувається суттєве зменшення інтенсивності сигналу, а подальше збільшення концентрації ЦПХ ($C \geq KKM$) не впливає на інтенсивність сигналу флюоресценції індикатора. При дослідженні впливу довжини вуглеводневого радикалу КПАР (n) на інтенсивність флюоресценції досліджуваного індикатора встановлено, що довжина вуглеводневого ланцюгу не впливає на світіння. Аналогічний ефект проявляють барвники катіонної природи, а саме азур I, нейтральний червоний та хіноксалін. Відомі хімічні та мікробіологічні методики визначення катіонних поверхнево-активних антисептиків, дезінфікуючих речовин та консервантів характеризуються складністю та трудомісткістю і є не придатними для оперативного контролю їх концентрації в місцях локального використання. Отримані в роботі дані можуть бути покладені в основу розробки методики визначення КПАР різних типів в різноманітних об'єктах методом флюоресцентної спектроскопії.

ПОХІДНЕ ІЗОКУМАРИНУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ОРГАНІЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІУ

Корнідал І.С., Бас Ю.П., Шабликіна О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; ikornidal@gmail.com

Унікальні хімічні та фізичні властивості паладію сприяють його широкому використанню в багатьох галузях промисловості, зокрема паладій все частіше замінює платину у автомобільних каталізаторах. Так, за останнє десятиліття світовий попит на паладій в автомобільних каталізаторах збільшився у 5 разів.

Деякі Pd-вмісті сполуки були зареєстровані як потенційно шкідливі для здоров'я людини, що здатні викликати астму, алергію, ринокон'юнктивіт, контактний дерматит тощо. Тому, розробка аналітичних методів визначення паладію має важливе значення для ефективного моніторингу рівня забруднення цього металу в навколишньому середовищі. Хоча концентрація паладію в різних частинах навколишнього середовища (наприклад воді чи ґрунті) постійно зростає, проте вона все ще знаходиться на рівні нанокількостей. Численні взаємодії між аналітом і компонентами матриці можуть значно впливати як на межу виявлення, так і на точність аналітичного методу. На сьогодні основними для визначення мікрокількостей паладію є високочутливі методи атомно-емісійної спектроскопії та мас-спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Однак через високу вартість обладнання та обслуговування вони є обмежено доступними, досить складними у виконанні та у пробопідготовці, часто необхідними є концентрування аналіту та відокремлення матриці.

Не відстають за чутливістю, однак є більш доступними та простими у виконанні люмінесцентний та спектрофотометричний методи. Більшість класичних органічних реагентів не вирізняються щодо вибірковості по відношенню до металів платинової групи. Тому пошук нових органічних реагентів, які б вибірково реагували з паладієм у присутності інших металів, особливо металів платинової групи є актуальною аналітичною задачею.

Метою даної роботи було дослідити спектрофотометричні, люмінесцентні, протолітичні та комплексоутворюючі властивості нового похідного ізокумарину, що містить у своєму складі атоми O, S та N, які, як відомо, проявляють спорідненість до благородних металів.

Досліджено розчинність та спектральні характеристики реагенту в різних органічних розчинниках: етанолі, диметилсульфоксиді (ДМСО), ацетонітрилі та хлороформі. Найкраща розчинність реагенту спостерігалася у ДМСО, однак спектри поглинання та люмінесценції в різних розчинниках відрізняються не суттєво, тому для наступних досліджень було обрано етиловий спирт, через його доступність та меншу токсичність.

Дослідження впливу води на спектри поглинання та люмінесценції сполуки показало, що збільшення вмісту води у органічному розчиннику сприяє появі гіперхромного ефекту в обох випадках. На спектрах люмінесценції також спостерігається батохромний зсув, що є проявом позитивного сольватохромного ефекту. Люмінесцентні та спектрофотометричні властивості реагенту досліджували у присутності кислоти та іонів платинових металів. Встановлено, що при додаванні до розчину реагенту Pd(II) за сталих умов кислотності середовища відбувається різке гасіння люмінесценції, а на спектрах поглинання спостерігається зменшення величини оптичної густини у максимумі поглинання реагенту та поява ізобестичної точки при 373 нм. На противагу Pd(II) додавання розчину Pt(IV) призводить до незначного гасіння люмінесценції, а на спектрі поглинання значних змін не спостерігається. Отримані результати свідчать про вибірковість реагенту щодо Pd(II). Ці дані можуть бути використані для розробки методики спектрофотометричного та люмінесцентного Pd(II) визначення у реальних зразках.

РОЗРОБКА ІМУНОФЕРМЕНТНОЇ ТЕСТ-СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАБОЛІТУ ФУРАЗОЛІДОНУ В ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

Коваленко Е.В.^{1,2}, Іванова О.М.^{1,2}, Алексєєв С.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alekseev@univ.kiev.ua

² ТОВ «ХЕМА», 03179, Київ, вул. Академіка Єфремова, 23

Фуразолідон – це антибактеріальний препарат широкого спектру дії, який використовують у ветеринарії як терапевтичну або кормову добавку для лікування захворювань великої рогатої худоби, свиней, птиці та бджіл. Також його іноді застосовують для стимуляції росту організмів в свинарстві, птахівництві та розведенні риби. Слідові кількості фуразолідону та його стабільного метаболіту - 3-аміно-2-оксозалідінону (АОЗ), можуть залишатись у продуктах харчування та спричинити ряд захворювань та порушень за рахунок використання таких продуктів у побуті. Особливу небезпеку вони становлять для дітей. Систематично потрапляючи в організм людини не з лікувальною метою, даний препарат викликає не тільки резистентність, але й алергічну реакцію, порушує водно-сольовий баланс, спричиняє кардіоміопатію та серцеву недостатність, викликає ризик захворювань печінки, знижує рівень білка в плазмі, що може призвести до анемії. Встановлено, що дані аналіти є термостабільними під час кулінарної обробки, що створює додаткову загрозу їх залишкового накопичення в продуктах харчування.

З огляду на можливий негативний вплив, вміст даних сполуки у країнах Європейсько Союзу регламентовано у Annex IV of Commission Regulation (EC) 1442/95. Рішенням Європейської Комісії в 2003 (SCF/CS/PM/GEN/M95) році було встановлено мінімально достовірно визначувана концентрація (MPRL) нітрофуранів у продуктах харчування на рівні 1 мкг/кг. Детектування таких мікроконцентрацій речовин в харчових продуктах потребує використання чутливих та селективних методів, наприклад, ВЕРХ, що є високовартісним методом, оскільки потребує застосування високоякісних реактивів та розчинників й залучення висококваліфікованого персоналу. Сучасні наукові розробки направлені на створення альтернативних методів детектування АОЗ в харчових продуктах на рівні ГДК, одним з яких є імуноферментний аналіз (ІФА).

У даній роботі запропоновано розробку нової імуноферментної тест-системи для визначення АОЗ в таких продуктах харчування, як молоко та мед. В представленій тест-системі використано метод непрямого конкурентного ІФА, принцип якого полягає в конкуренції антигену зі зразку та антигену міченого ферментною міткою за утворення комплексу з антитілами, що закріплені на полістироловому планшеті. Антиген, кон'югований з ферментною міткою здатен утворювати забарвлену сполуку при додаванні субстрату, яким зазвичай виступає розчин тетраметилбензидину та перекису водню, на відміну від антигену, що не мічений ферментною міткою. Інтенсивність забарвлення лунок планшету обернено пропорційна концентрації антигену в зразку.

В ході роботи встановлено оптимальні співвідношення концентрацій антигену, що сорбовано на пластик та антитіл проти даного антигену. Досліджено та встановлено чутливість розробленої тест – системи проти АОЗ та перехресну чутливість системи до препаратів групи нітрофуранів.

Проведено дослідження на реальних об'єктах – мед та молоко. Методом «введено-знайдено» підтверджено правильність розробленої методики визначення АОЗ.

ВОДНО-МІЦЕЛЯРНІ РОЗЧИНИ НЕОНОЛІВ ДЛЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ

Костюченко К.О.¹, Лелюшок С.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; email: katti1012@mail.ru

Міцелярна екстракція мікродомішок фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) є новим перспективним методом концентрування. Основними перевагами такого методу екстракції, порівняно з класичною екстракцією, є перш за все, досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні малих об'ємів проб, можливість вилучення гідрофобних і гідрофільних речовин, екобезпечність. В багатьох випадках, ефективність міцелярно-екстракційного концентрування чи розділення мікрокомпонентів визначається гідрофільно-гідрофобним балансом між властивостями міцелярної фази та субстрату. Тому дослідження цих властивостей є фундаментом для подальшого використання НПАР в практиці аналізу.

У роботі було використано неіонні ПАР Неонол АФ₉-10 та Неонол АФ₉-12. Вибір реагентів був обумовлений їх гарною розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, великою сольобілізаційною ємністю та порівняно невисоким значеннями температури помутніння, низькою собівартістю.

Дослідження ліофільних властивостей неіонних поверхнево-активних речовин були зроблено на підставі оцінення ефективних чисел гідратації (ЧГ), які передають кількість молекул води, що припадає на один атом кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР у міцелярній фазі після розшарування. При дослідженні ЧГ від концентрації Неонолу АФ₉-10 було виявлено, що збільшення кількості НПАР у вихідному розчині призводить до збільшення чисел гідратації, тобто до гідрофілізації міцелярної фази. На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що для концентрування гідрофобних субстратів доцільно використовувати низькі концентрації Неонолу АФ 9-10 та навпаки, для вилучення гідрофільних речовин – високі концентрації НПАР. Для Неонолу АФ 9-12 тенденція зміни чисел гідратації від концентрації неіонної ПАР у вихідному розчині дещо інша. При збільшенні кількості НПАР ЧГ зменшується, тобто приймаюча фаза гідрофобізується. Такий характер залежності вказує на доцільність використання систем з малим вмістом неіонної ПАР для вилучення гідрофільних субстратів та високим для концентрування гідрофобних.

На ефективність екстракції значний вплив має коефіцієнт концентрування. Так, для підвищення цього параметру для гідрофобних сполук доцільно використовувати низькі концентрації Неонолу АФ 9-10, а для гідрофільних низькі концентрації Неонолу АФ 9-12.

У роботі було досліджено вплив електролітів на властивості міцелярної фази. В якості препаратів було обрано NaCl, KCl, CaCl₂ та MgSO₄. Для всіх солей тенденція впливу однакова: при збільшенні концентрації електроліту, зменшуються температура помутніння та числа гідратації. У присутності електролітів, ліофільні властивості міцелярних фаз Неонолів стають однаковими.

Карбонові кислоти є класичними реагентами при екстракції металів у вигляді карбоксилатних комплексів. У роботі також було оцінено ступені вилучення субстратів у міцелярну фазу від гідрофобності кислоти, яку можна оцінити кількістю атомів карбону аліфатичного ланцюга (n). В якості реагентів було обрано кислоти з n від 2 до 11. Отримані дані дозволяють розділити досліджені карбонові кислоти на 3 групи гідрофобності: гідрофільні (2<n<4), помірно гідрофобні (4<n<8) та високо гідрофобні (8<n<11). Найвищий ступінь вилучення отримано для кислоти з n=10, що пояснюється ефектом гідрофобної відповідності між субстратом та приймаючою фазою. Також показано, що зі збільшенням довжини аліфатичного ланцюга кислот відбувається гідрофобізація приймаючої фази.

РОЗРОБКА ІМУНОФЕРМЕНТНОЇ ТЕСТ-СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИБІОТИКІВ ТЕТРАЦИКЛІНОВОЇ ГРУПИ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

Лебедєва О.А.^{1,2}, Іванова О.М.^{1,2}, Алексєєв С.О.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Київ 01601, вул. Володимирська, 64/13; alekseev@univ.kiev.ua

² ТОВ «ХЕМА», 03179, Київ, вул. Академіка Єфремова, 23

Тетрациклін має особливе значення серед лікарських засіб та був внесений до переліку найважливіших лікарських препаратів, що створено Міжнародною Організацією Охорони Здоров'я. Бактеріостатичний антибіотик порушує утворення комплексу між транспортною РНК та рибосомою, що в свою чергу, призводить до пригнічення синтезу білка.

Слідові кількості тетрациклінів знаходять в продуктах харчування, адже вони є широко використовувані як ветеринарні терапевтичні та кормові добавки при лікуванні захворювань великої рогатої худоби, свійських тварин та бджіл. Таке постійне і неконтрольоване вживання антибіотиків людиною з тваринною сировиною можуть призвести до порушень та ускладнень функціонування організму.

Особливу небезпеку вони несуть для дітей та людей схильних до алергії.

У зв'язку з необхідністю контролю вмісту антибіотиків у продуктах харчування виникає необхідність у застосуванні швидкого і якісного методу визначення слідових кількостей аналітів у різноманітних харчових матрицях.

Нами була розроблена імуноферментна тест - система для визначення антибіотиків тетрациклінової групи. Даний метод визначення є експресним, відтворюваним, та, порівняно із іншими інструментальними методами аналізу, набагато дешевшим. В представленій тест-системі використано метод непрямого конкурентного ІФА.

Правильність та прецизійність методики визначення із використанням розробленої тест-системи перевірено методом «введено-знайдено» та із використанням позитивних зразків міжнародної програми FAPAS. Представлена розробка є першою комерційною тест-системою по визначенню тетрациклінової групи препаратів розроблена в Україні.

ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЯ ПОХІДНИХ 1-*N*-АЛКІЛ-6-АМІНОПІРИМІДИНІВ

*Литвинчук Д.Ю., Воловенко О.Б., Мілохов Д.С.,
Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lytvynchuk_dianka@ukr.net

Амінопіримідини, як ефективні антибактеріальні хіміотерапевтичні засоби останнього покоління, викликають підвищений інтерес науковців різних галузей. Спектр їхньої дії включає велику групу грампозитивних і грамнегативних бактерій. Відомо, що амінопіримідини здатні діяти як самостійні лікарські засоби, так і потенціонувати дію похідних сульфаніламідів, хінолінів, фторхінолонів, тетрациклінів, що сприяє зменшенню дозування препаратів. Раніше показано, що 1-*N*-алкіл-6-амінопіримідини здатні проявляти біологічну активність [1], а також є ефективними реагентами для сорбційно-люмінесцентного і сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів паладію у технологічних розчинах і відпрацьованих каталізаторах [2, 3].

У данній роботі дослідили хіміко-аналітичні характеристики 1-*N*-алкіл-6-амінопіримідинів із залученням сучасних методів молекулярної спектроскопії, зокрема спектрофотометрії і люмінесценції, та потенціометрії.

На основі отриманих даних розраховано умовні константи основності реагентів та константи дисоціації їх протонованих форм. З використанням стандартних підходів пораховано квантові виходи сполук у органічних розчинниках. Вивчено вплив добавок води, кислот, іонів металів та поверхнево-активних речовин на оптичні та люмінесцентні властивості сполук. Встановлено, що добавки поверхнево-активних речовин до протонованої форми 1-*N*-метил-6-амінопіримідину на рівні критичної концентрації міцелуутворення стабілізують фотофізичні властивості системи. Це вказує на перспективність використання 1-*N*-метил-6-амінопіримідину у міцелярному середовищі як флюоресцентного зонду для контролю вмісту гідрофобних токсикантів аніонного типу у фармацевтичній і косметичній продукції.

1. Khilya O.V., Milokhov D.S., Kononets L.A. [et al.] Synthesis and evaluation of new 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as inhibitors of dihydrofolate reductase // *Monatsh. Chem.* (2018) 149:813–822.
2. Запорожець О.А., Воловенко О.Б., Ковтуник І.М. [та ін.] Нові похідні 2,6-діамінопіримідину та бензмідазолу – перспективні люмінесцентні реагенти для визначення Pt та Pd // *Методы и объекты химического анализа* (2015) 10: 23–28.
3. Volovenko O., Keda T., Skreminska N. [et al.] 2,6-Diamino-1-*N*-methylpyrimidine as new fluorescent probe for palladium(II) determination using hyphenated technique // *Adsorpt. Sci. Technol.* (2017) 35: P. 728–734.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ(II) У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ

Мойсейченко С.В., Вишнікін А.Б.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, Дніпро, просп. Гагаріна, 72, moyseychenko@cf.dnu.dp.ua

Відома велика кількість спектрофотометричних методик визначення меркурію(II) у вигляді іонного асоціату (ІА), тому дуже важливо знайти нові підходи.

Було досліджено взаємодію йодидних комплексів меркурію(II) з астрафлосином (АФ) на основі раніше запропонованих критеріїв вибору барвника. Цей барвник є представником поліметинових барвників. Він має високе значення молярного коефіцієнту світлопоглинання, який складає $1,4 \times 10^5$ моль⁻¹ л см⁻¹ при 542 нм.

Знайдені умови зміни забарвлення для йодидних комплексів меркурію(II) з АФ. Як аналітичну було обрано довжину хвилі 606 нм.

Перевірили вплив кислотності середовища на утворення йодидного комплексу з використанням універсальних буферних розчинів з різним рН (2 – 11). Встановлено, що ІА утворюється у широких межах рН (від 2 до 4); в цьому інтервалі отримали постійні значення молярного коефіцієнту світлопоглинання $7,0 \cdot 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹. Було досліджено й вплив інших буферних розчинів в інтервалі рН 4 – 9 і встановлено, що з біфталатним буферним розчином досягається найбільше значення молярного коефіцієнту ($7,2 \cdot 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹). Далі визначали оптимальний об'єм біфталатного буферного розчину для утворення ІА йодидного комплексу Hg(II) з АФ. Знайдено, що введення біфталатного буферного розчину понад 5 мл призводить до зменшення оптичної густини внаслідок руйнування йодидного комплексу.

Далі знаходили оптимальну концентрацію АФ для утворення ІА між катіонами АФ та комплексними аніонами $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Повнота утворення комплексу досягається у невеликому надлишку барвника, тому для подальших досліджень ми використовували 1,2 мл 1×10^{-4} розчину АФ.

В отриманих оптимальних умовах було побудовано градувальний графік для спектрофотометричного визначення Hg(II) у вигляді ІА йодидного комплексу з астрафлосином (рис. 1).

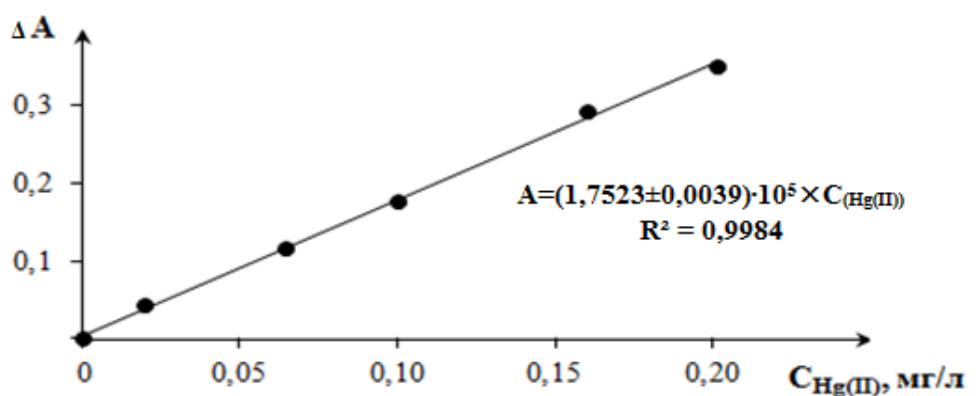


Рис. 1. Залежність оптичної густини системи Hg(II)–Буферний розчин–АФ від концентрації Hg(II) ($C_{\text{АФ}} = 5,0 \times 10^{-6}$ М; $C_{\text{KI}} = 0,04$ М; 0,08 М біфталат калію; рН 4; $\ell = 5$ см; $\lambda = 606$ нм)

Знайдені оптимальні умови утворення іонного асоціату АФ з $[\text{HgI}_4]^{2-}$. ІА утворюється у широких межах рН. Максимальні значення світлопоглинання отримані у межах рН від 2 до 4 при застосуванні біфталатного буферного розчину. Градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрації Hg(II) від 0,02 до 0,2 мг/л.

ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ

Пісняк М.В., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mariapisnyak@gmail.com

Кальцій один з найпоширеніших неорганічних елементів, зокрема і в організмі людини. Він входить до складу кісток і зубів, відіграє важливу роль у багатьох клітинних процесах, зокрема всередині клітини (процес скорочення м'язів, метаболізму глікогену) та поза нею (мініралізації кісток, згортанні крові, передача нервових імпульсів). Дефіцит кальцію (гіпокальціємія) спостерігається при рахіті, захворюваннях кишечника, кісток (особливо остеопорозі) та нирок, гострому панкреатиті. Підвищення рівня Ca^{2+} викликає сечокам'яну хворобу, склероз та гіпертонію. В зв'язку з цим контрольно-аналітичні лабораторії висувають жорсткі вимоги до контролю вмісту кальцію у воді. Головними джерелами надходження Ca^{2+} в поверхневі води є розчинення у воді гірських порід, мінералів, солей тощо. У річкових водах вміст кальцію зазвичай коливається в межах 10–150 мг/л. Для питних вод ГДК кальцію становить 180 мг/л. При моніторингу стану хворого в процесі лікування необхідно визначати вміст Ca^{2+} у біологічних рідинах.

Крім трилометричного методу для визначення Ca^{2+} в питних, мінеральних та промислових водах використовують методи мічених атомів, ААС та іонометрії. Дані методи є не досить чутливими і не можуть бути застосовані поза межами лабораторії. Одним з кращих відомих способів поліпшення чутливості є використання твердофазних реагентів, зокрема на основі високодисперсних кремнеземів (КЗ), які широко використовуються для розробки зручних і експресних тест-методик визначення аналітів різної природи. Модифіковані четвертинними амонієвими солями КЗ вигідно поєднують властивості матриці як ефективного адсорбенту та безбарвного та малорозчинного у воді реагенту, і тому успішно використовуються для розробки тест-шкал, придатних для визначення аніонних форм аналітів. Кальцій утворює аналітичні форми аніонної природи з органічними барвниками різних класів. Однак, стійкість утворених комплексів є невисокою, а оптимальні умови потребують створення лужного середовища. Комплексоутворення в системі Арсеназо III (Арс) – Ca^{2+} відбувається в слабко лужному середовищі. Утворений комплекс (КС) використовується як аналітична форма для визначення кальцію у плазмі крові. Даних у літературі щодо використання Арс для сорбційно-спектроскопічного визначення кальцію нами не знайдені.

Метою роботи є розробка візуальної тест-шкали та сорбційно-твердофазно-спектрофотометричної методики визначення кальцію з арсеназо III.

Тетрадециламоній хлорид (ТДАХ), адсорбований на поверхні КЗ (ТДАХ-КЗ) використовували для сорбційного концентрування утвореного КС. Сорбцію проводили у статичному режимі, як сорбент використовували мезопоруватий силікагель (СГ) та не поруватий Аеросил (А). З метою розробки сорбційно-спектроскопічної методики та кольорової тест-шкали для визначення Ca^{2+} з Арс, досліджено взаємодію в системі «Арс – Ca^{2+} » у розчині, а також у сорбційних системах «Розчин КС – ТДАХ-СГ» та «Розчин Ca^{2+} – Арс-ТДАХ-А» залежно від складу розчину, кислотності середовища, часу контакту фаз. Запропоновано схеми реакції, що протікають в гетерофазних системах. Оптимізовано умови вилучення КС на поверхню ТДАХ-А. Отримана ізотерма сорбції КС. Розроблено кольорові шкали для тест-визначення Ca^{2+} у різних концентраційних діапазонах. Крок шкал обґрунтовано методом кольорометрії. Метрологічні характеристики методик перевірені при визначенні Ca^{2+} у стандартних розчинах, модельних розчинах та природній воді.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНІВ

Полежай О.І., Бас Ю.П., Шабликіна О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; oxanapolezhay@gmail.com

Кумарини та ізокумарини – це речовини природного походження, що останнім часом викликають підвищений інтерес фармакологів, токсикологів та інших представників наукової сфери діяльності, оскільки цей клас сполук має широкий спектр біологічної дії та є структурною одиницею природних сполук. Похідні кумарину та ізокумарину характеризуються низькою токсичною дією на організм людини, тому застосовуються як речовини, що проявляють антимікробну, протипухлинну, протигрибкову, антигістамінну дію, а також вони можуть виступати антикоагулянтами. Крім того ці сполуки знайшли широке застосування в промисловості як лазерні барвники в оптоелектроніці та клінічному аналізі як флюоресцентні мітки у дослідженнях клітинних об'єктів.

Метою даної роботи було дослідити хіміко-аналітичні характеристики похідного 1*H*-ізохромен-1-ону для подальшого його застосування як аналітичного реагенту.

Дослідження розчинності сполуки у різних розчинниках показало, що він добре розчиняється у ацетонітрилі, диметилсульфоксиді, гексані та хлороформі. Реагент характеризується високим квантовим виходом флюоресценції в органічних розчинниках. Однак, при додаванні незначної кількості H_2O у розчини реагенту спостерігається гасіння його флюоресценції. Так, у водно-органічному розчині зі вмістом H_2O 15% інтенсивність флюоресценції реагенту зменшується на 80%.

Дослідження впливу лугу на спектрофотометричні характеристики реагенту показало, що при збільшенні кількості доданої основи відбувається перерозподіл смуг у спектрах поглинання реагенту, що свідчить про зміну його протолітичних форм. Наявність у молекулі реагенту координаційноздатних груп свідчить про перспективність його застосування для визначення металів, що проявляють спорідненість до цих груп. А зміни у спектрах поглинання залежно від концентрації гідроксид-іонів можуть бути використані для визначення показників кислотності чи основності органічних розчинників.

ПОЛІМЕРНІ рН-ЧУТЛИВІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ КОНДЕНСОВАНИХ АМІНОПІРИДИНІВ

*Пугач І.О., Свєшніков А.С., Makeєв А.М., Мілохов Д.С.,
Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; irynapuhach20@gmail.com

Рівень кислотності є однією з основних характеристик об'єктів аналізу при проведенні хімічних та біологічних досліджень, зокрема контролю навколишнього середовища, моніторингу стану водойм, ґрунтів і звалищ відходів, медичних дослідженнях. Проведення аналізу *in situ* зумовлює необхідність використання портативних пристроїв з швидким відгуком, таких як ацидиметричні зонди. Ацидиметричні зонди на основі модифікованих органічними флюорофорами полімерних плівок мають низку беззаперечних переваг над сенсорами у вигляді розчинів: відсутність попереднього пробовідбору та складної пробопідготовки, простота автоматизації, можливість багаторазового використання, експресність аналізу. Розробка нових рН-зондів, що характеризуються задовільною точністю визначення, надійністю роботи, можливістю мінітюаризації є актуальним завданням.

Раніше показано, що похідні конденсованих амінопіридинів характеризуються високими квантовими виходами у розчинах органічних розчинників і змінюють свою люмінесценцію залежно від кислотності середовища [1, 2]. Перспективним є використання таких гідрофобних сполук для дизайну полімерних плівок з метою розробки ацидиметричних зондів. Отримано оптично активні полімерні матеріали на основі поліметилметакрилату. З використанням методів молекулярної спектроскопії вивчено люмінесцентні і протолітичні властивості. Показано можливість їх використання для визначення рН в певних діапазонах кислотності розчинів.

1. Borysova M.O., Kyriakulov V.O., Makeiev A.M., Shemehen R.V., Keda T.Ie., Khilya O.V., Zaporozhets O.A., Volovenko Yu.M. Novel probes for pH sensing of biological objects. // IX-th International Chemistry Conference «Kyiv – Toulouse» – Kyiv. – 4-9th of June, 2017. – P. 241.

2. Борисова М.О., Кир'якулов В.О., Makeєв А.М., Шемеген Р.В., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А. Конденсовані бензотіазоли і бензоімідазоли для ацидиметрії біологічних рідин. // Тези доповідей на 18-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» 17-19 травня 2017, - Київ. - С.10.

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ АМІНОКИСЛОТ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПАР ДЛЯ ВЕРХ-ДМ ТА ВЕРХ-СРД ВИЗНАЧЕННЯ

Рудь І.Р., Макуха О.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ 01601,
вул. Володимирська, 64/13; e-mail: rud-i@ukr.net

Визначення фізіологічних рівнів амінокислот у біологічних рідинах має важливе значення у діагностиці та лікуванні деяких захворювань у людей, зокрема, фенілкетонурії тощо. Використання для таких цілей хроматографічних методів з різними варіантами детектування потребує попереднього виділення або концентрування амінокислот. Як правило, для цього використовують рідин-рідинну екстракцію органічними розчинниками, що часто характеризується низькими коефіцієнтами розподілу та ступенями вилучення амінокислот, потребує використання токсичних органічних розчинників. Тому у роботі дослідили можливість використання міцелярної екстракції фазами неіонних ПАР (НПАР) при температурі помутніння для вилучення амінокислот з розчинів.

Представлені у літературі дані щодо міжфазового розподілу ряду індивідуальних L-форм амінокислот між водою та міцелярною фазою неіонної ПАР Triton-X 100 дозволяють виділити дві умовні групи гідрофобності/гідрофільності [1]. До першої умовної групи відносяться амінокислоти з показником гідрофобності LogP від -4,5 до -3, а саме, аргенін, глутамін, глутамінова кислота, гістидин, гліцин, серин, аспаргінова кислота для яких характерні ступені вилучення у міцелярну фазу НПАР на рівні 30-40%. Загалом такі результати показують необхідність підвищення ступенів вилучення цих амінокислот для розробки методик їх визначення з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. З нашої точки зору, вилучення амінокислот у міцелярну фазу у вигляді дериватів з 2,4-динітрофлуоробенzenом може вирішити цю проблему за рахунок утворення аналітичних форм з відмінними гідрофобними властивостями. Крім того, використання дериватизуючого реагенту на стадії концентрування дозволяє застосовувати простий та доступний діодно-матричний (ДМ) спосіб детектування при подальшому хроматографічному визначенні. З іншої сторони, валін, цистеїн, тирозин, ізолейцин, лейцин, триптофан та фенілаланін з LogP у межах від -2,5 до -1,5 вилучаються у міцелярну фазу на ~60%. Тому у роботі дослідили можливість їх міцелярно-екстракційного концентрування для хроматографічного визначення з світлорозсіювальним детектором (СРД).

Встановлено, що модифікація амінокислот 2,4-динітрофторбензолом призводить до збільшення їх ступенів вилучення у міцелярну фазу за рахунок зміни гідрофобних властивостей утворюваних похідних. Так, ступені вилучення таких дериватів збільшуються до ~70-80%. Знайдений ефект дозволив розробити методики ВЕРХ визначення амінокислот з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням їх дериватів. При цьому, оптимізовані умови хроматографування та діодно-матричного детектування забезпечують одночасне визначення 14-ти амінокислот.

Також у роботі розроблені умови міцелярно-екстракційного концентрування валіну, цистеїну, тирозину, ізолейцину, лейцину, триптофану та фенілаланіну для ВЕРХ-СРД визначення.

[1] Doroschuk V.O., Makukha O.G. The peculiarities of the interphase distribution of amino acids in the cloud point extraction systems // *Colloids and Surfaces A: Phisocochem.Eng. Aspects.* -2017. –Vol. 520. –P. 757-763.

ОРГАНІЗОВАНІ СЕРЕДОВИЩА НЕЙОННОЇ ПАР TRITON X-100 ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ДЕЯКИХ АЛКАЛОЇДІВ

О.В. Сокирко¹, С.О.Лелюшок¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: sokyrko.olena@gmail.com

Алкалоїди – особлива група нітрогенвмісних органічних речовин, що мають високу біологічну активність, завдяки якій мають суттєвий вплив на організм навіть у мікрокількостях. Для аналізу об'єктів з невеликим вмістом алкалоїдів виникає потреба в попередньому концентруванні аналіту. Альтернативою класичному методу концентрування – рідин-рідинній екстракції є вилучення цільових мікрокомпонентів в міцелярну фазу поверхнево-активної речовини (ПАР).

У роботі було досліджено вплив кислотності середовища, концентрацій поверхнево-активної речовини та субстрату на параметри вилучення в міцелярну фазу Triton X-100 алкалоїдів різних груп: кофеїн-бензоату (КБ) та кофеїну, ізонікотинової кислоти (ІНК), хініну та хінідину, скополаміну.

Дослідження параметрів міжфазового розподілу кофеїн-бензоату показали, що максимального ступеня вилучення кофеїн-бензоату в фазу неіонної поверхнево-активної речовини можна досягти при рН 1, концентрації Triton X-100 4-5%, концентрації кофеїн-бензоату $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що зумовлено утворенням за таких умов максимальної кількості трикомпонентного, гідрофобного асоціату кофеїн-НПАР-бензойна кислота. Ізонікотинова кислота при рН 3 знаходиться в формі гідрофобного цвіттер-іону, який завдяки своїм невеликим розмірам може вважатись електронейтральним. Тому оптимальною кислотністю вихідного розчину є рН 3. Оптимальна концентрація Triton X-100 – 2-3,5%, концентрація ІНК – менша за $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отримані дані щодо параметрів міжфазового розподілу хініну та хінідину в системі вода-неіонна ПАР показали, що найбільший ступінь вилучення як хініну, так і хінідину в міцелярну фазу Triton X-100 можна досягти при рН 10, оскільки за даних умов молекули цих стереоізомерів існують в молекулярній незарядженій формі та є максимально гідрофобними. За концентрацій НПАР 2%, хініну, хінідину $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л спостерігається практично повне вилучення субстрату у фазу-колектор ($R > 99\%$). Для хінідину залежність ступеня вилучення від рН сзунута в більш лужну область порівняно з хініном, що є підставою для розділення стереоізомерів при рН 6-8 вихідного розчину методом багатократної міцелярної екстракції Triton X-100. Повне вилучення ($R > 99\%$) скополаміну в сформовану при нагріванні фазу НПАР при рН > 8 , оскільки за таких умов молекула скополаміну знаходиться у молекулярній формі та є достатньо гідрофобною. При використанні 1% розчину НПАР можна досягти повного вилучення скополаміну в фазу НПАРу діапазоні концентрацій субстратів $5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Отримані дані щодо міцелярно-екстракційного розподілу алкалоїдів дозволяють розробити рекомендації по створенню методик визначення алкалоїдів з попереднім концентруванням в міцелярній фазі неіонної поверхнево-активної речовини. Досліджені закономірності розподілу скополаміну в системі вода-фаза НПАР є перспективними для розробки методик концентрування даних алкалоїдів для подальшого їх кількісного визначення у різних об'єктах аналізу, зокрема в рослинній сировині (рослини родини пасльонових – *Daturastramonium*, *Atropa belladonna*, *Hyoscyamusniger*). Метод міцелярної екстракції разом з подальшим визначенням обернофазовою ВЕРХ апробовано для визначення вмісту скополаміну в корені *Daturastramonium*, насінні та листі *Atropa belladonna*, а в поєднанні з спектрофотометрією для визначення хініну в газованих напоях Shweppes.

ПРЯМИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ОКСАЛАТУ ЗА РЕАКЦІЄЮ ЦИРКОНІЮ(IV) З 3,5,7,2',4'-ПЕНТАГІДРОКСИФЛАВОНОМ

Стоцька А.О., Паустовська А.С., Сумарокова Г.С., Запорожець О.А.

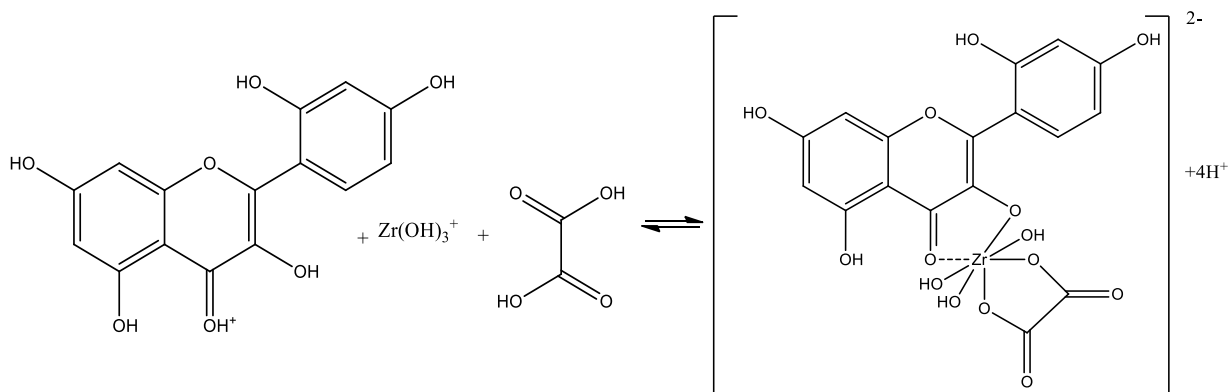
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; annstotskaya@yahoo.com

Однією з причин виникнення гострої ниркової недостатності є утворення каменів у нирках. Вони можуть мати оксалатну або фосфатну природу. Лікування таких симптомів проводять шляхом дотриманням спеціальної дієти, а в більш складних випадках – оперативним втручанням. Але на сучасному рівні медикаментозного лікування можливо використання препаратів на основі оксалат деградуючих бактерій, що здатні блокувати абсорбцію щавлевої кислоти з кишківника та зменшувати її кількість у нирках.

Сучасні підходи до визначення оксалат деградуючої активності бактерій базуються на застосуванні ряду методів: високоефективної рідинної хроматографії, капілярного електрофорезу з непрямым детектуванням в ультрафіолеті та іонної хроматографії. До недоліків вказаних підходів можна віднести складну пробопідготовку, високу трудомісткість аналізу та високу вартість.

Метою даної роботи була апробація розробленої раніше методики флюоресцентного визначення оксалату в водному розчині при концентрації, що відповідає живильному середовищу оксалат деградуючих бактерій. Запропонована методика має ряд переваг перед зазначеними вище методами, а саме: скорочення часу проведення одиничного аналізу, спрощення процедур аналізу та зменшення його вартості.

В основу методики покладено вимірювання інтенсивності флюоресценції різнолігандного комплексу Zr(IV) з Морином і оксалатом, яка зростає пропорційно концентрації оксалату в розчині. [1]. Схема утворення комплексу наведена нижче:



В ході проведених досліджень підтверджено придатність розробленої системи для визначення мікрокількостей оксалату в умовах, що моделюють живильне середовище. Методика характеризується задовільними правильністю та відтворюваністю. Запропонований підхід є перспективним для визначення ефективності препаратів проти ниркової недостатності, а також може бути успішно застосований в галузі медичної діагностики.

1. Сушко В.С., Паустовська А.С., Зінко Л.С., Запорожець О.А. Люмінесцентне визначення оксалату за допомогою індикаторної системи цирконій-морин// Тези доповіді на 14-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2013. – с. 245

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ПОХІДНИХ АМІНОКИСЛОТ З ОРТОФТАЛЕВИМ АЛЬДЕГІДОМ У ФАЗУ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-114

Струк О., Макуха О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601,
Київ, вул. Володимирська, 64/13; strukolha@ukr.net

Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) є сучасним високоефективним та екобезпечним методом концентрування мікрокомпонентів. Перспективність використання даного методу зумовлена досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування ($K=20-200$), при використанні невеликих об'ємів проби та легкістю сполучення з основними фізико-хімічними методами визначення. В основу міцелярно-екстракційного концентрування покладено явище фазового розшарування у водних розчинах неіонних ПАР за температури помутніння. Міцелярна фаза НПАР за своєю природою є дифільною, складається з великих гідратованих міцел та води. Такі властивості утворених міцелярних фаз зумовлюють їх використання для екстракції як гідрофобних так і гідрофільних сполук, хоча, можливість застосування міцелярної екстракції для концентрування гідрофільних сполук малодосліджена. Амінокислоти відносяться до важливих біоаналітичних об'єктів, і характеризуються високою гідрофільністю, тому метою роботи було дослідження міжфазового розподілу дериватів амінокислот з ортофталевим альдегідом у системі вода-фаза неіонної ПАР Triton X-114.

За даними літератури, для L-форм індивідуальних амінокислот, індекс гідрофобності ($\log P$) яких знаходиться в межах від -4,5 до -3 ступені вилучення у міцелярну фазу НПАР складають 20-30%, а для амінокислот з $\log P$ в діапазоні від -2,5 до 1,5 вилучення у міцелярну фазу складає 40-60%. З нашої точки зору, переведення гідрофільних L-амінокислот у більш гідрофобні деривати є перспективним прийомом для підвищення ефективності вилучення амінокислот у міцелярну фазу.

Ортофталевий альдегід є одним з найпоширеніших дериватизуючих агентів для визначення амінокислот у різноманітних об'єктах: біологічних рідинах, харчових продуктах, кормах тощо. Перевагами даного реагенту є можливість проведення дериватизації у водному середовищі, відсутність власної люмінесценції, швидке утворення сполук з високою інтенсивністю люмінесценції. Одночасно зі зміною гідрофобності субстрату з'являється можливість отримання зручної аналітичної форми для подальшого флуоресцентного або хроматографічного визначення.

У роботі були оптимізовані умови утворення флуоресціюючих дериватів у міцелярних розчинах НПАР. Було досліджено вплив основних експериментальних факторів на інтенсивність флуоресценції дериватів амінокислот, а саме: кислотності розчину, концентрації та природи НПАР. Максимальна інтенсивність флуоресценції спостерігалася за $pH \geq 8$, а підвищення кислотності середовища зумовлювало розклад дериватів і за $pH \leq 3$ спектри флуоресценції не спостерігалися. Присутність НПАР у розчині практично не змінювала характер та інтенсивність спектрів флуоресценції. Обрані оптимальні умови були використані для розробки методики флуоресцентного визначення амінокислот з ортофталевим альдегідом на фоні НПАР. При дослідженні міжфазового розподілу дериватів спостерігалася підвищення ступенів вилучення досліджуваних амінокислот на ~10-15%. Так для гліцину, аргініну, серину, гістидину ступені вилучення сягали 40-50%, для лейцину, ізолейцину, триптофану валіну, метіоніну ~65-75%. Отримані дані створюють передумови для розробки методик спектроскопічного або хроматографічного визначення ряду L-амінокислот з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням їх похідних з ортофталевим альдегідом.

ВИЗНАЧЕННЯ АЛЬБУМІНУ ЗА РЕАКЦІЄЮ З ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ, ЩО МІСТЯТЬ МЕТИЛЬНІ ТА БРОМІДНІ ЗАМІСНИКИ

Ткачук О.В., Тананайко О.Ю

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, вул. Володимирська 64, Київ, Україна; e-mail: helen.tkachuk@ukr.net

Альбумін є головним білком сироватки крові, окрім того, він міститься в інших біологічних рідинах. Знижений вміст альбуміну в крові може бути викликаний захворюваннями печінки, нирок, а також слабким поглинанням харчових продуктів або недоїданням. Норма альбуміну в крові залежить від віку людини і складає від 34 до 54 г/л. Актуальною задачею є розробка експресних методів визначення мікрокількостей альбуміну в сироватці крові та продуктах харчування без складної пробопідготовки. Для визначення альбуміну застосовують спектрофотометричні і люмінесцентні методи аналізу. Одним з перспективних є метод, що ґрунтується на вимірюванні люмінесценції комплексної сполуки альбуміну з поліметиновими барвниками (ПБ). На сьогодні відомо ряд методик люмінесцентного визначення альбумінів з використанням комерційних ПБ. Важливим завданням є порівняння хіміко-аналітичних характеристик методик визначення альбуміну за допомогою нових нещодавно синтезованих ПБ та описаних у літературі.

Метою роботи є розробка методики люмінесцентного визначення вмісту альбуміну з використанням ряду нових ПБ. У роботі використовували ПБ катіонного типу, що синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України [1], а також на хімічному факультеті університету міста Тулуза, Франція. ПБ відрізнялися довжиною метинового ланцюга, а також містили наступні замісники: $=C(Me)_2$, $-Br$, $-OMe$. Вимірювання проводили спектрофотометричним та люмінесцентним методами.

На основі аналізу спектрів поглинання катіонних ПБ зокрема тих, які відрізнялися довжиною метинового ланцюга, в діапазоні рН 1,0 – 8,5, досліджено вплив рН на протолітичні рівноваги барвників. Зроблено висновок, що у діапазоні рН 6-8 домінуючі протолітичні форми досліджених барвників не змінюються.

Порівняно спектри поглинання барвників за відсутності та присутності альбуміну і обрано ті ПБ, для яких зміни в спектрах найзначніші. Для таких барвників оптимізовано склад компонентів розчину, а саме: концентрації барвника та білку, рН, за яких відмічено максимальні зміни спектрофотометричних характеристик досліджуваних систем.

Отримані спектри люмінесценції обраних ПБ за присутності та відсутності альбуміну у розчині. Для ПБ, що містить замісник $-Br$, спостерігається суттєве зростання максимуму спектру люмінесценції у присутності еквімолярних кількостей альбуміну. На основі аналізу спектрів люмінесценції та оптимального рН розчину зроблено висновок про можливість утворення іонного асоціату ПБ-альбумін у водному розчині.

Отримана калібрувальна залежність для визначення альбуміну люмінесцентним методом з катіонним ПБ, що містить замісник $-Br$. Діапазон лінійності : 1- 15 μM , межа виявлення: 0,6 μM . Чутливість розробленої методики визначення мікрокількостей альбуміну у 8 раз вища, ніж стандартної методики із використанням Біуретового реактиву. Розроблена методика була апробована при аналізі плазми крові, ковбасних виробів та борошна, та показала задовільні результати.

[1] Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей, Киев: Наукова думка, 1994.

ХІРАЛЬНІ ФАЗИ ДЛЯ ВЕРХ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ ПОЛІСАХАРИДАМИ

Шаматкульська Т.В., Алексеев С.О.

Хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; tanasamatulskaa@gmail.com

Визначення енантіомерів оптично-активних органічних сполук та їх оптичної чистоти є важливою хіміко-аналітичною задачею. Традиційним методом розв'язання цієї задачі є високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) із застосуванням колонок із різноманітними хіральноними стаціонарними фазами. Використання полісахаридних хіральних фаз за статистикою, дозволяє розділити близько 80-85% усіх існуючих у природі хіральних сполук. Ефективність таких фаз пов'язана із наявністю у молекулі полісахариду хірального селектора – глюкозного кільця із стерично-об'ємними замісниками, здатного до гідрофобних взаємодій.

Синтез модифікатора проводився шляхом взаємодії мікрокристалічної целюлози із 3,5-диметилфенілізоціанатом у піридині: утворювалася розчинна у піридині речовина – трискарбаматна похідна целюлози (Рис. 1). Будову цієї сполуки було доведено методами ГЧ та ¹H-ЯМР спектроскопії.

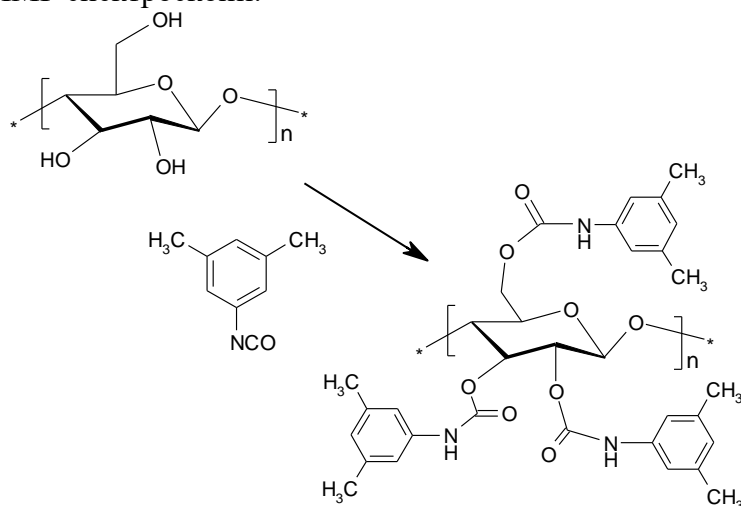


Рис. 1. Схема синтезу хірального модифікатора.

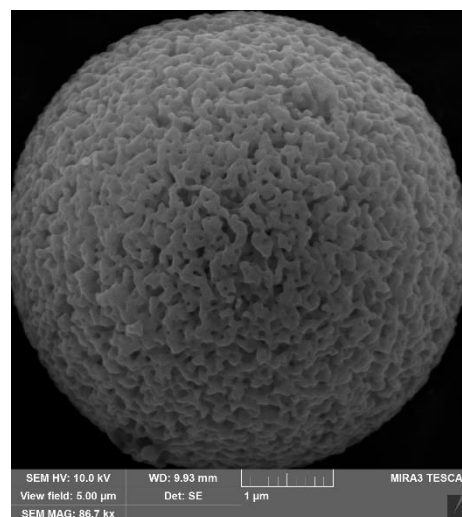


Рис. 2. СЕМ-мікрофотографія частинки силікагелю.

Як кремнеземний носій для нанесення модифікатора використовували силікагель Urtisphere 1000A 5μm із площею поверхні близько 40 м²/г. За результатами досліджень методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 2) цей силікагель складається із сферичних частинок з середнім розміром 5,2 мкм із середнім квадратичним відхиленням 0,7 мкм та порами, що являють собою відкриту тривимірну систему черв'якоподібних каналів близько 100 нм діаметром. Силікагель модифікували 3-амінопропілтриметоксисиланом, після чого проводили нанесення модифікатору із розчину у ТГФ. Використовували два методи: висолювання неполярним розчинником та імпрегнація. Використання методу висолювання призводить до неповного входження модифікатору в пори сорбента і, відповідно, його низької ефективності у розділенні енантіомерів модельної сполуки (транс-стильбеноксида).

ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОГО ПОХІДНОГО ПІРОЛОПІРИДИНУ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ

*Шуліка В.А., Кулешова О.О., Бас Ю.П., Линник Р.П.,
Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; shulikava@knu.ua

Стрімкий розвиток люмінесцентних методів для цілей фармацевтичного та клінічного аналізу підвищує необхідність у створенні нових біологічно активних сполук, які можуть бути використані як флюоресцентні мітки. Перспективними в цьому сенсі є органічні молекули зі спряженими подвійними зв'язками, що містять гетероатоми, зокрема похідні піролопіридину. Піролопіридини описані в літературі як біологічно-активні речовини, що мають спазмолітичну та гіпотензивну дію, також виявляють активність при лікуванні тромбозу та ракових пухлин. А будова цих молекул вказує на можливість випромінювати світло видимого діапазону.

Враховуючи властивості цього класу органічних сполук цікаво було дослідити флюоресценцію нового похідного піролопіридину та вивчити його хіміко-аналітичні властивості як перспективного органічного реагенту. Тому метою даної роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідного піролопіридину для подальшого застосування його в аналітичних цілях.

Методами молекулярної абсорбції та емісії досліджено спектральні характеристики сполуки, яка інтенсивно поглинає в ультрафіолетовому діапазоні та у видимій ділянці спектру. Молекула реагенту містить супряжену π -систему подвійних зв'язків та має досить жорстку будову, тому інтенсивно випромінює світло блакитного діапазону. Досліджено люмінесцентні властивості похідного піролопіридину в апротонних і протондонорних розчинниках різної полярності. Вивчено його спектральні характеристики у присутності кислот та лугів, а також встановлено квантовий вихід у водно-ізопропанольному, ацетонітрильному розчинах реагенту. Досліджено протолітичні властивості похідного та розраховані його ефективні константи основності та депротонування.

Оскільки молекула реагенту містить гетероатоми, було перевірено взаємодію з іонами металів, які мають спорідненість до атомів Нітрогену. Комплексоутворення з іонами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} у водно-органічних розчинах не спостерігалось. При додаванні до водно-органічного розчину реагенту розчину Cd^{2+} на спектрах флюоресценції спостерігається збільшення інтенсивності, тоді як при додаванні до водно-спиртового розчину реагенту розчину $Pd(II)$ спостерігається гасіння люмінесценції, а на спектрах поглинання з'являється пік у видимій ділянці спектру, що ймовірно обумовлено утворенням комплексної сполуки металом і не пов'язано зі зміною протеолітичної форми реагенту.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна стверджувати, що даний реагент може бути перспективним для застосування в аналізі, зокрема люмінесцентного визначення іонів $Pd(II)$ та $Cd(II)$.

ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ 1,1,6-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГІДРОНАФТАЛІНУ

*Шуміліна В.Г.¹, Добридень О.В.¹, Іщенко М.В.¹, Козаченко В.В.³,
Тарасов А.В.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: valenshum@ukr.net

² Державний університет міста Гайзенхайм (Німеччина); 65366 Гайзенхайм,
Блаубахштрассе 19, e-mail: andrii.tarasov@hs-gm.de

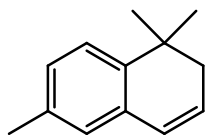
³ Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру України,
04112 Київ, вул. Танкова 8

Аромат вина є одним із найважливіших параметрів якості вина. Винний букет формується леткими компонентами, що утворюються в результаті біохімічного та технологічного процесів, а також в процесі бродіння вина. Серед великого різноманіття летких компонентів вин особливе місце посідають С13–норізопреноїди, оскільки вони мають достатньо низький поріг чутливості (мкг/л) та асоціюються з такими ароматами як аромати чаю, бузку, екзотичних квітів, яблук, евкаліпту та камфори. Одним із С13–норізопреноїдів, що часто зустрічається у винах є 1,1,6-триметил-1,2-дигідронафталін (ТДН). Прекурсорами цієї сполуки виступають продукти деградації молекул каротиноїдів, зокрема β-каротину.

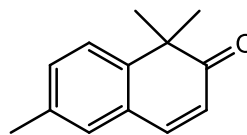
Наявність ТДН у вині сприяє появі типового «гасового» або «дизельного» аромату. При низьких концентраціях ТДН може мати позитивний вплив на букет вина, оскільки додає комплексності. Але при високих концентраціях аромат «гасу» домінує та може викликати негативне сприйняття. Тому актуальним є не тільки визначення вмісту ТДН у винах, але і відповідь на питання, чи є окиснення ТДН значущим процесом його деградації при витримці вин.

Визначення ТДН та продуктів його окиснення проводилось на розчинах модельного вина із додаванням синтезованого ТДН. Модельні розчини мали різний склад (зразки з додаванням Fe(II), SO₂, H₂SO₄) та зберігались за різних умов (у темряві, на світлі, при знижених та підвищених температурах), впродовж різного часу для визначення впливу умов на процеси окиснення. Референтні зразки зберігались у темряві, за температури +4°C. Кількісне визначення ТДН проводили методом ТФЕ-ГХ/МС та SBSE (stir bar sorptive extraction) в поєднанні з ГХ/МС. Для ідентифікації можливих продуктів деградації ТДН були записані мас-спектри у режимі повного сканування мас після попередньої пробопідготовки методом ТФЕ з використанням картриджів Oasis HLB. Таким чином було ідентифіковано кетон (**2**), похідний від ТДН, з молярною масою 186.

Встановлено, що значне утворення кетона відбувається у кислому середовищі, а отже про сприяння наявності кислоти для окиснення ТДН, що може свідчити про переважання йонного механізму окиснення ТДН до кетону.



(1) 1,1,6-триметил-1,2-дигідронафталін



(2) 1,1,6-триметил-1,2-дигідронафталін-2-он

ПОХІДНІ БЕНЗОТІАЗОЛУ ТА БЕНЗОКСАЗОЛУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ВМІСТУ ЦИНКУ У ПЕЧІНЦІ

Щербань В.В., Кулешова О.О., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Scherban@knu.ua

Одним з найважливіших мікроелементів, що визначають нормальне функціонування людського організму, є Zn^{2+} . Значна частка смертності і захворюваності асоційовані з мікроелементами, за останніми оцінками 1/7 населення планети схильна до дефіциту цинку. Так, встановлено, що 17 % населення не отримують зі своїм раціоном достатньої кількості цинку. Дефіцит цинку в організмі може викликати низку клінічних симптомів, включаючи імунну дисфункцію, затримку росту, когнітивні порушення. Окрім того, недостатня кількість цього металу сприяє розвитку ракових захворювань та неврологічних розладів.

Завдяки ролі Цинку як кофактору в діяльності більше 300 ферментів та нейротрансмітера в синаптичних процесах, кількісне визначення вмісту цинку в біологічних системах та продуктах харчування, зокрема тваринного походження, має вагомe значення в дослідженнях метаболізму та протікання хвороб, що пов'язані з гіпоцинкозом.

Метою даної роботи було дослідження із використанням методів молекулярної спектроскопії комплексоутворення цинку з новими гетероциклічними сполуками на основі бензотіазолу та бензоксазолу та можливість визначення вмісту цинку за допомогою представлених реагентів в субпродуктах тваринного походження.

Досліджено спектрофотометричні та протолітичні властивості нових похідних бензотіазолу та бензоксазолу в органічних розчинниках різного типу. Показано, що за умов кислотності біологічних рідин реагенти взаємодіють з цинком, при цьому у спектрах поглинання спостерігається уширена смуга у діапазоні 550 – 650 нм, контрастність реакції становить 60 – 70 нм. Межа виявлення цинку складає 0,4 мкМ. Розраховані умовні константи стійкості комплексів, що знаходяться в межах 10^7 - 10^9 . Була проведена успішна апробація визначення цинку в зразках продуктів харчування, зокрема печінці курячій.

Висока чутливість реагентів, контрастність реакції та задовільна вибірковість вказують на перспективність використання нових гетероциклічних сполук на основі бензотіазолу та бензоксазолу для спектрофотометричного визначення цинку в продуктах харчування тваринного походження.

ЗАСТОСУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ АБСОРБЦІЙНОЇ ТА ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ ПАСТЕРИЗОВАНОГО МОЛОКА

Якімінська А.Г.¹, Квітковська, Н.П.², Іщенко М.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, Володимирська, 64/13; e-mail: ischenko_mv@knu.ua

² Національний університет харчових технологій 01601, Київ, Володимирська, 68

Молоко та молочні продукти відносяться до найбільш цінних продуктів харчування, займаючи в продовольчій корзині споживачів чільне місце. В той же час, молоко відноситься до класу продуктів, що фальсифікують найчастіше. Зростання ринку молока та молочних продуктів, великі обсяги виробництва і глобалізація молочної промисловості призводять до зниження цін. Щоб забезпечити високий рівень доходів деякі виробники вдаються до фальсифікації молока шляхом додавання інгредієнтів низької вартості, які здешевлюють виробництво. Найчастіше фальсифікація молока здійснюється додаванням незатверджених консервантів, розведенням водою з подальшим додаванням речовин з високим вмістом Нітрогену для компенсації рівня вмісту білка, заміна молочного жиру жиром рослинного походження, додаванням в деякі молочні продукти сироватку, тощо. Наразі набуває поширення підміна молока його відновленим аналогом, тобто «молоком», одержаним із сухих сумішей. Здебільшого, для контролю якості молока використовують ультразвукові аналізатори, які дають можливість ідентифікувати тільки самі прості способи фальсифікації, наприклад, розбавлення. Для ідентифікації інших способів підробок часто необхідне складне аналітичне обладнання, таке як ВЕРХ-МС/МС або ЯМР, яке є занадто дорогим для рутинного використання і потребує висококваліфікованого персоналу.

Відносно простими і недорогими способами визначення фальсифікації молока є методи молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії. Метою даної роботи було виявлення молочного продукту, виготовленого із сухих сумішей, методами молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії.

Метод молекулярної флюоресценції дає можливість отримання важливої інформації відносно хімічних і фізичних властивостей, а також щодо комплексних змін у молоці. Основними флюорофорами молока є ароматичні амінокислоти, продукти реакції Майяра, нікотинамідаденіндинуклеотид/флавінаденіндинуклеотид (NADH/FADH) та рибофлавін. Пробопідготовку зразків проводили шляхом осадження білка при рН 4,5-4,6. У роботі досліджено зміни у спектрах поглинання та флюоресценції молока при термічній обробці від 57 до 100 °С в часовому діапазоні 0,5 – 30 хв. Встановлено, що найбільші зміни відбуваються у діапазоні довжин хвиль поглинання 280-290 нм та флюоресценції 330-420 нм, що відповідає флюоресценції білків та триптофану.

Для обробки одержаних спектральних даних було застосовано хемометричні методи, зокрема метод головних компонент та часткові найменші квадрати. Перевірку придатності методів флюоресцентної спектроскопії для виявлення фальсифікатів було проведено шляхом аналізу комерційних зразків пастеризованого молока штучно фальсифікованих додаванням відновленого молока, виготовленого із сухого продукту. Показана перспективність використання методів молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії для виявлення фальсифікатів.

ЕКСПРЕС – МЕТОДИКИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІЮ

Яцук І.М., Андрєєва Д.В., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: irunajaschuk@ukr.net

Магній – один з десяти найбільш поширених елементів земної кори. У ній міститься 2,35% магнію за масою. У мінеральні води та природні води суходолу іони магнію надходять внаслідок розчинення багатих на цей метал гірських порід та мінералів. У річкових водах вміст Mg^{2+} коливається в межах 1–100 мг/л. Вміст магнію у питній та технічній водах є важливим та обов'язковим показником їх якості. До організму людини магній надходить, в основному, з водою та продуктами харчування і відіграє важливу роль в його життєдіяльності. Зокрема, іони магнію є універсальним регулятором біохімічних і фізіологічних процесів в організмі, оскільки вони беруть участь у різноманітних метаболічних процесах. Загальний вміст магнію в організмі дорослої людини складає в середньому близько 21–24 г.

У більшості контрольно-аналітичних лабораторій вміст магнію визначають трилонометрично. Більш чутливими методами визначення Mg^{2+} є потенціометричні, атомно-абсорбційно- та емісійно-спектроскопічні, мас-спектрометричні тощо. Однак, перераховані методи не дозволяють проводити визначення аналітів поза межами лабораторії.

Твердофазні реагенти, зокрема на основі високодисперсних кремнеземів, ефективно використовуються для розробки зручних, експресних та придатних для позалабораторного аналізу візуально-тестових методик визначення аналітів різної природи. При цьому з огляду на використання сорбційного концентрування водночас вдається значно підвищити чутливість визначення. Відомо, що модифіковані четвертинними амонієвими солями кремнеземні сорбенти ефективно вилучають комплекси аніонного типу з можливістю подальшого визначення аналіту у фазі концентрату.

Метою роботи було створення кольорових тест-шкал та візуально тестових методик визначення магнію.

З метою вибору придатних для розробки кольорових тест-шкал аналітичних реагентів досліджено можливість іммобілізації Mg^{2+} з водних розчинів у формі аніонних комплексів з класичними фотометричними органічними реагентами різних класів (ОР) на поверхні модифікованих тетрадециламоній хлоридом (ТДАХ) мезопоруватого (С1) та непоруватого (С2) кремнеземів. Запропоновані С1 та С2 придатні для вилучення КС з водного розчину при рН 9-11. В результаті дослідження взаємодії в індикаторних системах “ОР та Mg^{2+} у розчині – С1/С2” залежно від рН, вмісту ОР та Mg^{2+} , а також вмісту ТДАХ на поверхні сорбентів, обрано оптимальний сорбент, оптимальну ємність за модифікатором та найбільш перспективні для розробки тест-шкал ОР: Магnezон ІРЕА (ОР1) та Алюмініон (ОР2).

Оптимізовано умови закріплення комплексу Mg^{2+} з ОР1 та ОР2 на поверхні С1/С2 адсорбцією з водного розчину. Зміна кольору сорбентів від фіолетового до рожевого (ОР1) та від тілесного до червоного (ОР2) пропорційно вмісту Mg^{2+} в розчині покладена в основу розробки кольорових тест-шкал для його визначення. Оптимізовано умови вилучення Mg^{2+} та запропоновано схеми гетерофазних реакцій. Розроблено умови візуально-тестового визначення Mg^{2+} з ОР2, закріпленим на поверхні С2.

Закріплення ОР2 на поверхні С1 та С2 супроводжується появою у нього люмінесцентних властивостей. Зменшення інтенсивності смуги випромінювання ОР2 в присутності Mg^{2+} може бути покладено в основу люмінесцентної методики його визначення.

ТЕСТ-ШКАЛА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІЮ НА ОСНОВІ МАГНЕЗОНУ-ІРЕА

Ящук І.М., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: irunajaschuk@ukr.net

Спрощення та здешевлення засобів хімічного аналізу актуальне завдання сьогодення, але рішення багатьох аналітичних задач поки потребує складних і дорогих методів та приладів. Тест-системи є незамінними в критичних ситуаціях, коли потрібно швидко встановити стан об'єкту. Хімічні тести широко використовуються при екомоніторингу, контролю виробництва, у клінічній діагностиці та в криміналістиці, і забезпечують можливість простого і недорогого якісного, напівкількісного і кількісного аналізу. На сьогодні розроблено значний арсенал тест-методик для визначення різних елементів, проте для визначення Mg^{2+} їх розроблено небагато, що обумовлено невисокою стійкістю комплексів (КС). До того ж, супутнім елементом Mg^{2+} є Ca^{2+} , який взаємодіє з більшістю органічних реагентів (ОР), що запропоновані для визначення магнію. Магній відіграє важливу роль в життєдіяльності людини, оскільки є універсальним регулятором біохімічних і фізіологічних процесів. Тому контроль вмісту Mg^{2+} у біорідинах, харчових продуктах та лікарських засобах є складним аналітичним завданням.

При використанні для розробки тест-систем кремнеземних сорбентів (КЗ) підвищується чутливість та вибірковість методик, а отриманий на місці напівкількісний аналітичний відгук зручно транспортувати до лабораторії. Імобілізовані на КЗ четвертинні амонієві солі (ЧАС) відомі як ефективні органо-мінеральні аніонообмінники, придатні для вилучення аніонних форм аналітів з можливістю подальшого визначення аналіту спектроскопічними методами безпосередньо у фазі концентрату. Даних щодо застосування таких матриць для вилучення аніонних комплексів Mg^{2+} в літературі нами не знайдено. Метою роботи було створення кольорової тест-шкали та сорбційно-спектроскопічної методики визначення магнію.

Як матриці використовували модифіковані тетрадодециламоній хлоридом (ТДАХ) мезопоруватий КЗ (ТДАХ-СГ) та непоруватий аеросил (ТДАХ-А). З метою вибору аналітичних реагентів, придатних для розробки тест-шкал, досліджено взаємодію з Mg^{2+} низки спекрофотометричних реагентів. Для досягнення мети обрано Магnezон ІРЕА (ОР). Оптимізовано умови утворення індикаторного комплексу (ІК) у розчині. Взаємодію в системах «ІК у розчині - ТДАХ-СГ/А» досліджували залежно від вмісту ТДАХ на поверхні КЗ, рН, вмісту ОР та Mg^{2+} розчину, часу контакту фаз та співвідношення V/m, л/г. Запропоновані сорбенти придатні для кількісного вилучення ІК з водного розчину аж до рН 10. Встановлена оптимальна ємність ТДАХ-СГ/А за ТДАХ. Обрано ТДАХ-А як кращий твердофазний реагент для розробки тест-шкали та сорбційно-спектроскопічної методики.

Оптимізовано умови закріплення ІК на поверхні ТДАХ-СГ/ТДАХ-А адсорбцією з водного розчину та умови його кількісного вилучення. Зміна кольору сорбентів від фіолетового до рожевого пропорційно вмісту Mg^{2+} в розчині покладена в основу розробки кольорової тест-шкали. Досліджено природу взаємодії на межі розділу фаз «ОР/ІК у розчині – ТДАХ-А» та запропоновано схему гетерофазних реакції.

Розроблено умови візуально-тестового визначення Mg^{2+} з готовою аналітичною формою на основі ОР, іммобілізованого на поверхні ТДАХ-А. Часткова втрата чутливості отриманої на цій основі шкали вдало компенсується значним спрощенням процедури та скороченням часу елементовизначення.

Досліджено сторонній вплив при визначенні магнію та запропоновано способи його усунення. Метрологічні характеристики розроблених тест-шкал та умов сорбційно-спектроскопічних методик визначення магнію перевірені при аналізі стандартних розчинів, модельних розчинів та зразків природних вод.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Березнюк О.П., Алексеюк І.Д., Мазурець І.І., Дунець Л.Ю.
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
кафедра неорганічної та фізичної хімії,
43000, Луцьк, пр. Волі, 13; ogyjabereznuk@meta.ua

Пріоритетним напрямком сучасного неорганічного матеріалознавства є пошук нових матеріалів з різноманітним поєднанням практично важливих властивостей та розробка наукових основ їх отримання. Бінарні та тернарні халькогеніди р-елементів відносяться до числа важливих функціональних матеріалів. Вони володіють напівпровідниковими та фотоелектричними властивостями. Електрофізичні властивості напівпровідникових фаз сильно залежать від складу. Тому одним із ефективних шляхів покращення та розширення діапазону властивостей цих речовин полягає у використанні твердих розчинів на їх основі.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, згідно [1] утворюються три тернарні сполуки Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та Ag_2GeS_3 . Сполука Ag_8GeS_6 плавиться конгруентно при 1223 К і є диморфною з температурою фазового перетворення 500 К. Сполука $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ – інконгруентна, утворюється відповідно до перитектичної реакції $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, яка проходить при 1013 К. Тернарна сполука Ag_2GeS_3 утворюється конгруентно при 921 К і має поліморфне перетворення при 579 К. В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [2] конгруентно утворюються дві сполуки Ag_3SbS_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 1,1044$, $c = 0,8729$ нм) [3] та AgSbS_2 (пр. гр. Cc , $a = 1,2862$, $b = 0,4410$, $c = 1,3220$ нм, $\beta = 98,6^\circ$). В системі $\text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ сполуки не утворюються.

Як вихідні компоненти для виготовлення зразків використовували такі прості речовини: срібло, германій, стибій, сірка (чистотою не менше 99,99 мас. %). Синтез зразків проводили прямим однотемпературним методом у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-4} Па) кварцових ампулах. Сульфуровмісні зразки спочатку нагрівали до температури 400 К, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки). Максимальна температура синтезу становила 1100 К, витримували при максимальній температурі 6 годин з наступним охолодженням до температури 500 К зі швидкістю 10 К/год. Відпал проводили протягом 3 місяців за 200 К. Для вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі було синтезовано 30 зразків, які досліджували методом РФА. Рентгено-дифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 із Ni-фільтром у режимі покрокового сканування з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, кроком лічильника $0,05^\circ$ та часом експозиції 5 с у точці). Обробку даних здійснювали за допомогою пакета програм PDWin2.

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К представлено ізотермічним перерізом. Встановлено існування тетравної сполуки $\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6$. У системі існує вісім трифазних областей: $\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{GeS}_6+\text{Ag}_3\text{SbS}_3$; $\text{Ag}_3\text{SbS}_3+\text{Ag}_8\text{GeS}_6+\text{AgSbS}_2$; $\text{AgSbS}_2+\text{Ag}_8\text{GeS}_6+\text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Ag}_8\text{GeS}_6+\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6$; $\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6+\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$; $\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6+\text{Ag}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2$; $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6+\text{GeS}_2$. Трифазні області розділені двофазними рівновагами: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3+\text{Ag}_8\text{GeS}_6$; $\text{AgSbS}_2+\text{Ag}_8\text{GeS}_6$; $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Ag}_8\text{GeS}_6$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$; $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6$; $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6$; $\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$; $\text{Ag}_2\text{GeSb}_2\text{S}_6+\text{GeS}_2$.

[1] Кохан О.П. Взаємодія у системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук : автореф. дис. ...канд. хім. наук 02.00.01 : / Ужгород. держ. ун-т. – Ужгород, 1996. – 21 с.

[2] L.T. Bryndzia, O.J. Kleppa // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1989, **52**. – P. 67-176.

[3] D. Harker // *J. Chem. Phys.*– 1936, **4**.– P. 381-390.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ В КАТІОННІЙ ТА АНІОННІЙ ПІДГРАТКАХ МОЛІБДАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА СТРОНЦІЮ НА БУДОВУ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВІ ВЛАСТИВОСТІ

Бичков К.Л.¹, Тереміленко К.В.¹, Баумер В. М.², Слободяник М.С.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kostyabychkov@ukr.net

² НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 61001, Харків, пр. Науки, 60

Оксидні сполуки з шеєлітоподібною структурою є перспективними матрицями для розробки високоефективних люмінофорів, гетерогенних каталізаторів, оптичних матеріалів, тощо. Серед таких матриць похідні бісмут ортованадату та кальцій молібдату мають великий потенціал як фотокаталізатори та люмінофори [1, 2].

В даному повідомленні представлено дослідження процесів заміщення у катіонній, аніонній підградці та сумісного заміщення у каркасах CaMoO_4 та SrMoO_4 . Для цього детально розглянуті взаємодії у твердофазних системах Ca-Bi-V-Mo-O та Sr-Bi-V-Mo-O , а також у розчин-розплавних системах Ca-Bi-V-Mo-O , K-Bi-V-Mo-O та ряду інших. Для моніторингу структурних змін використано методи рентгенофазового аналізу та розрахунки параметрів комірки за методом Ле Бея, метод рентгеноструктурного аналізу монокристалу та порошку методом Рітвельда. Ширину забороненої зони в отриманих зразках досліджено методом UV/VIS спектроскопії.

У якості модельної системи запропоновано бісмут ортованадат тетрагональної сингонії (пр.гр. $I4_1/a$, $a = 5,08 \text{ \AA}$, $b = 5,08 \text{ \AA}$, $c = 11,49 \text{ \AA}$, $Z = 4$), на основі якого одержані тверді розчини складу $\text{Ca/Sr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ тетрагональної модифікації. Формування безперервних рядів твердих розчинів, що демонструють ідеальний ізоморфізм встановлено при швидкій кристалізації з розчинів-розплавів системи K-Ca/Sr-Bi-Mo-V-O та при твердофазній взаємодії.

Утворені сполуки не тільки розширюють коло сполук, що належать до родини шеєліту, але й є перспективними матрицями для легування іонами рідкісноземельних катіонів і дослідження люмінесцентних властивостей.

[1] Yao Weifeng and Jinhua Ye // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006, **110**(23). – P. 11188-11195.

[2] K.V. Terebilenko // *Dalton Transactions* – 2016, **45**(9). – P. 3895-3904.

ОДЕРЖАННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $(\text{Pb,Cd})\text{I}_2$

Бондар О.О.¹, Фесич І.В.¹, Буківський А.П.², Буківський П.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alionka-15@ukr.net

² Інститут фізики НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 46

Перспективність шаруватих напівпровідників $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ полягає в можливості розробки на їх основі сцинтиляційних матеріалів для реєстрації X- та γ -променів.

Інтенсивна фото-, та радіюлюмінесценція (ФЛ та РЛ) цих кристалів при кімнатній температурі, пов'язана із природним формуванням наночастинок (НЧ) PbI_2 в матриці CdI_2 при утворенні твердого розчину. Наявність таких НЧ створює ряд нових метастабільних енергетичних рівнів, яким властива випромінювальна рекомбінація навіть за кімнатної температури, а також, обумовлює накладання квантово-розмірного ефекту на властиві даним кристалом квазічастинки.

В твердих розчинах $(\text{Pb,Cd})\text{I}_2$ нанокластери (НКЛ) PbI_2 природно утворюються в матриці CdI_2 під час процесу росту. Об'ємний кристал (монокристалічний зразок) PbI_2 являє собою прямий широкозонний напівпровідник з енергетичною щільною близько 2,5 еВ. Гетерогенні наноструктуровані тверді розчини $\text{Pb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{I}_2$ утворюють ділянки кристалів з НКЛ PbI_2 , що мають різну ширину зон.

Метою даної роботи є отримання плівки із великою концентрацією НЧ PbI_2 в та без матриці CdI_2 і порівняння оптичних властивостей об'ємного кристалу аналогічного складу.

Плівки $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ отримували шляхом висушування розчину кадмій та плумбум (II) йодиду (мольне співвідношення $\text{PbI}_2/\text{CdI}_2 = 0.3:0.7$) в абсолютному N,N -диметилформаміді (ДМФА) при температурі 90°C , залишковий розчинник створював тонкий шар на поверхні плівок, що перешкоджає спостереженню невеликих наночастинок PbI_2 , які спостерігалися раніше в монокристалі $\text{Pb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{I}_2$.

Дослідження структури поверхні даних плівок за допомогою атомно-силового мікроскопа показали наявність НЧ плумбум (II) йодиду розміром 10-60 нм.

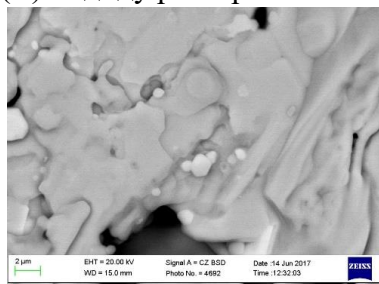


Рис. SEM-зображення плівок $(\text{Pb,Cd})\text{I}_2$, отримані в режимі фазового контрасту, використовуючи скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO 50 XVP. Шестикутники, позначені на малюнку, відповідають мікрочастинкам PbI_2 , вбудованим у матрицю CdI_2 .

Проведені дослідження спектрів ФЛ даних плівок при кімнатній температурі та температурі рідкого гелію показали, що в даних спектрах спостерігаються аналогічні смуги, як і у випадку об'ємних кристалів $\text{Pb}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{I}_2$. В спектрі ФЛ плівок $(\text{Pb,Cd})\text{I}_2$ при кімнатній температурі проявляється інтенсивна широка смуга з максимумом при $\lambda=594$ нм. В спектрі ФЛ при $T=4.2\text{K}$ проявляється вузька лінія свічення вільних екситонів з максимумом при $\lambda=495$ нм, вузька смуга з максимумом при $\lambda=508$ нм, обумовлена рекомбінацією донорно-акцепторних пар, інтенсивна смуга з максимумом при $\lambda=550$ нм, обумовлена рекомбінацією локалізованих екситонів на розтягнутих зв'язках Pb-I на поверхні наночастинок, а також смуга $G1$ з максимумом при $\lambda=594$ нм [1].

[1] А.Р. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, R.V. Gamernyk, // *Journal of Luminescence*. – 2017, **185**. – P. 83-91.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НОВОГО БІЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ КОБАЛЬТУ (II) З ОСНОВОЮ ШИФФА на основі цистеаміну

Бондаренко О.Є.¹, Русанова Ю.А.¹, Нестеров Д.С.², Pombeiro A.J.L.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; elenbond09@ukr.net

² Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa,
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

Основи Шиффа та їхні комплекси останнім часом є одним із найбільш досліджуваних об'єктів завдяки відносно легкому синтезу шляхом конденсації альдегідів та амінів, а також завдяки широкому спектру властивостей цих сполук, в тому числі і каталітичних [1–2].

Нами отримано новий двоядерний комплекс $[\text{Co}_2(\text{L})_2(\text{L}')]\cdot\text{DMF}$ (**1**), де H_2L – продукт конденсації 2-аміноетантіолу гідрохлориду та 5-бромсаліцилового альдегіду, встановлено його структуру (рис. 1), проведено спектроскопічні дослідження.

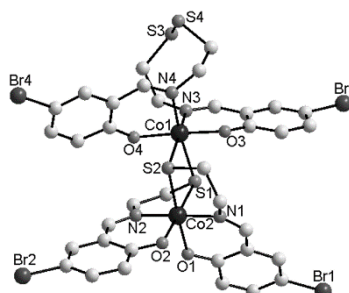


Рис. 1. Молекулярна структура комплексу 1.

Каталітична активність комплексу вивчена в умовах реакції стереоселективного окиснення *цис*-1,2-диметилциклогексану (*цис*-ДМЦГ) *m*-хлорпербензойною кислотою (*m*-CPBA) в присутності різних промоторів, зокрема HNO_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, CH_3COOH , CD_3COOD , HCl (рис.2 (а)). Встановлено, що окиснення *цис*-ДМЦГ найкраще активується азотною кислотою. В її присутності вихід продуктів досягає 36%, а співвідношення *цис*-/*транс*-спиртів становить 60 (рис. 2(б)). В присутності інших промоторів спостерігалось значне зменшення виходу продуктів та зниження стереоселективності.

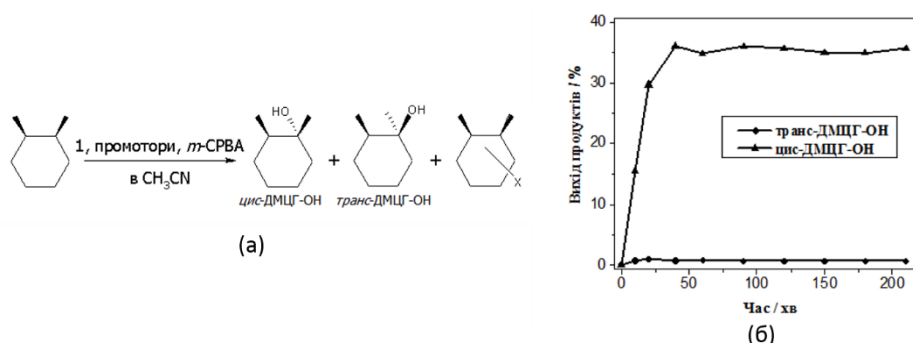


Рис. 2. Схема окиснення *цис*-ДМЦГ, X = -OH або =O (а); кінетичні криві утворення продуктів реакції окиснення *цис*-ДМЦГ в присутності *m*-CPBA як окисника, комплексу 1 як каталізатора і HNO_3 як активатора (б).

[1] D.S. Nesterov, O.V. Nesterova, A.J.L. Pombeiro // *Coord. Chem. Rev.* – 2018, **355**. – P.199-222.

[2] D.S. Nesterov, O.V. Nesterova, V.N. Kokozay, A.J.L. Pombeiro // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 4496-4517.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА ПРИРОДИ ЛІГАНДУ НА ФОРМУВАННЯ П-КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II) ТА Cu(I) З N-АЛІЛЗАМЩЕНИМИ ТІОСЕЧОВИНАМИ

Боровик П.В.¹, Реніч Г.Г.¹, Орисик С.І.¹, Зборовський Ю.Л.², Орисик В.В.², Русанов Е.Б.², Вовк М.В.², Пехньо В.І.¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
03680, Київ, пр-т Палладіна, 32/34; borovyk0112@gmail.com

² Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Використані в роботі N-алілзаміщені тіосечовини (HL) цікаві як полідентатні ліганди, в яких взаємне розміщення N,S-нуклеофільних центрів до алільного фрагмента створює передумови для формування стійких 6-членних хелатних металоциклів із утворенням π -зв'язку з іонами Pd²⁺, Pt²⁺ та Cu¹⁺. Як наслідок, реакція HL з [PdCl₄]²⁻ та [PtCl₄]²⁻ (M:L = 1:1, 1:2) приводить до утворення комплексів **1-3** тільки у співвідношенні M:L = 1:1, що викликано сильним «*транс*-ефектом» алільного фрагмента. В силу цього за рахунок «антисимбіозу в *транс*-впливі» (Пірсона) формування координаційних зв'язків з «м'якими» атомами сірки в *транс*-положенні до алільного фрагмента є не вигідним (рис. 1). Проведено синтез ряду π -комплексів з хлорид- (**1**), бромід- (**2**) і йодид- (**3**) аніонами в координаційному вузлі, оскільки зміна природи аніонів може суттєво вплинути на швидкість акватації і, відповідно, на фізико-хімічні властивості таких комплексів. Отримати йодид-заміщені комплекси паладію не вдалося, оскільки під дією сильної йодистоводневої кислоти відбувається циклізація ліганду з утворенням тіазолінового гетероциклу та формування іонного асоціату (**4**).

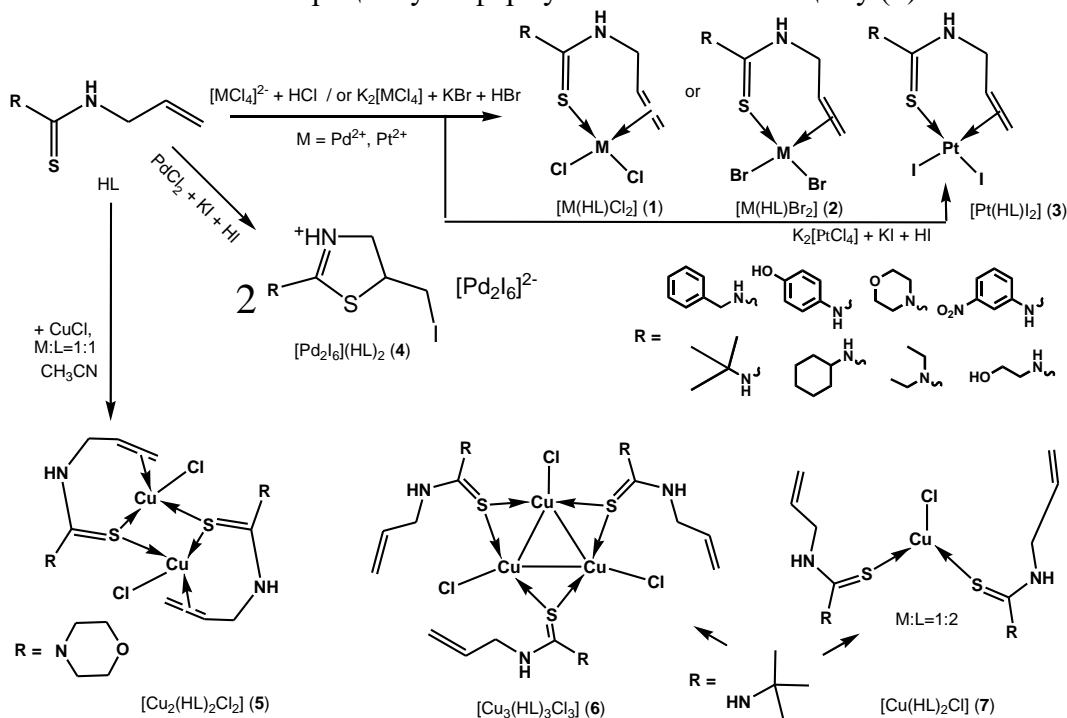


Рис.1. Схема синтезу комплексів.

Іони Cu⁺, які також здатні формувати π -зв'язки з алільним фрагментом, утворюють π -комплекси лише за певних умов синтезу та природи замісника в тіосечовинах. Чим об'ємніший замісник міститься в тіокарбамойльному угрупованні, тим імовірність утворення π -комплексів зменшується. Внаслідок цього, еквімолярне співвідношення вихідних компонентів сприяє полінуклеації іонів Cu⁺ і утворенню бі- та триядерних комплексів (**5**, **6**). Двократний надлишок HL приводить до утворення моноядерного комплексу (**7**).

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ВИКОРСТАННЯ КИСЛОТНОГО МИЙНОГО ЗАСОБУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ МОЛОЧНИХ ПЛІВОК

Горобець Д.О., Кисіль В.Р.

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка
36011, Полтава, пр-т Першотравневий, 24;
darina_horobets@ukr.net, eco_valeriya@ukr.net

Для успішного розвитку молочної галузі України актуальним є розроблення сучасних технологій переробки та виробництва молочної продукції. Головним напрямом у забезпеченні ефективного й економічного розв'язання проблеми миття та дезінфекції технологічного обладнання стало застосування принципу безрозбірної циркуляційної мийки (CleanInPlace – СІР мийки). Тут найбільшою проблемою є миття та дезінфекція внутрішніх поверхонь унаслідок їх важкодоступності.

На кафедрі хімії Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка створений кислотний мийний засіб для миття і дезінфекції внутрішніх поверхонь технологічного обладнання молочної промисловості в безрозбірному режимі. Засіб складається з нітратної кислоти, хлоридної кислоти і води. Його перевагами в порівнянні із відомими світовими та вітчизняними аналогами є безпека при використанні; відсутність неприємних запахів; простота приготування із можливістю використання водопровідної води навіть середньої жорсткості; доступність сировини; низька собівартість; можливість застосування як на малих фермах, так і на великих підприємствах молочної промисловості.

Метою нашої роботи було визначення оптимальних умов використання запропонованого кислотного мийного засобу для ефективного миття та дезінфекції внутрішніх поверхонь технологічного обладнання молочної промисловості в режимі СІР-мийки. Завдання полягало у визначенні оптимальних концентрацій та мінімальних температур, за яких зберігається мийний ефект для плівок різної давності та попередньо витриманих за різних температур.

Забруднення, які залишаються на поверхні обладнання, поділяють на три групи: 1) забруднення, що залишаються від контакту холодного молока з поверхнею – це молочна плівка, основними складовими якої є жир і білок; 2) забруднення, котрі залишаються після підігрівання молока до 80°C – це в основному м'який осад, що складається з фосфатів кальцію та денатурованого білка; 3) забруднення, які залишаються після теплової обробки молока при температурах, вищих за 80°C (вони складаються з комплексу сироваткових білків і неорганічних речовин та характеризуються високою міцністю). У процесі роботи було проведено експериментальні дослідження мийної здатності свіжих (1 доба) та застарілих (1 тиждень) молочних забруднень («молочного каменю»), нанесених на зразки неіржавіючої сталі трьох різних марок. Температура та час витримки відповідали вимогам, режиму експлуатації і мийки технологічного обладнання. Обробка зразків кислотним розчином проводилася в статичних умовах.

У результаті роботи було виявлено, що для повного відмивання свіжої молочної плівки (1 доба) оптимальним є розведення водою розчину кислотного 1:5, а застарілої молочної плівки (1 тиждень) – 1:4. Температура обробки за необхідності може бути зменшена з рекомендованої 85°C до 70°C. Оскільки дослідження були проведені без попереднього застосування лужного розчину, експериментально доведено ефективність створеного кислотного розчину для повного відмивання молочної плівки в статичних умовах. Доцільно провести оптимізацію умов використання кислотного засобу після попередньої обробки лужним засобом. Підтверджено наявність корозії сталі неіржавіючої нехарчової у концентрованому та розведеному розчинах засобу кислотного, що підтверджує обов'язковість використання харчової марки сталі при виготовленні технологічного обладнання молочної промисловості.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ З N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''- ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДОМ

Зозуля В.О., Шатрава Ю.О., Овчинніков В.А., Амірханов В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; valeriaz@bigmir.net

Карбаціламідифосфати (КАФ) - сполуки, що містять структурний фрагмент – $C(O)NHR(O)-$, є O, O' -донорними лігандами, які можуть координуватися як в нейтральній, так і в депротонованій формі, в залежності від природи замісників біля атому фосфору. КАФ-сполуки відносяться до біологічно-активних речовин, зокрема, вони проявляють протипухлинні, інсектицидні властивості, тощо.

В даній роботі представлені результати досліджень нових координаційних сполук кобальту $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ та купруму $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ з лігандом КАФ типу - N,N'-дибензил-N''-трихлорацетилфосфортриамідом, $CCl_3C(O)NHR(O)(NHCH_2Ph)_2$, що входить до складу координаційної сфери обох сполук в депротонованій формі (L^-). Комплекси було досліджено методами ІЧ спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу.

На основі зсувів характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук був запропонований бідентатний спосіб координації лігандів через фосфорильні та карбонільні атоми оксигенів, що було підтверджено методом РСТА. Методом термогравіметричного аналізу було встановлено стійкість комплексу $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ до $150^\circ C$ та $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ до $50^\circ C$, з подальшим руйнуванням сполук.

У структурі центросиметричного димерного комплексу кобальту $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ (рис. 1А) один ліганд координований бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп, другий - тридентатно з містковою функцією атому оксигену фосфорильної групи. Координаційне оточення атомів кобальту можна описати як викривлений октаедр. Тетраядерний каркас у структурі $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ (рис. 1Б) формується за рахунок місткових атомів μ_2 -оксигену фосфорильних груп лігандів L^- та μ_3 -Оксигену метилат-йону. Координаційне оточення купруму – квадратна піраміда (КЧ - 5).

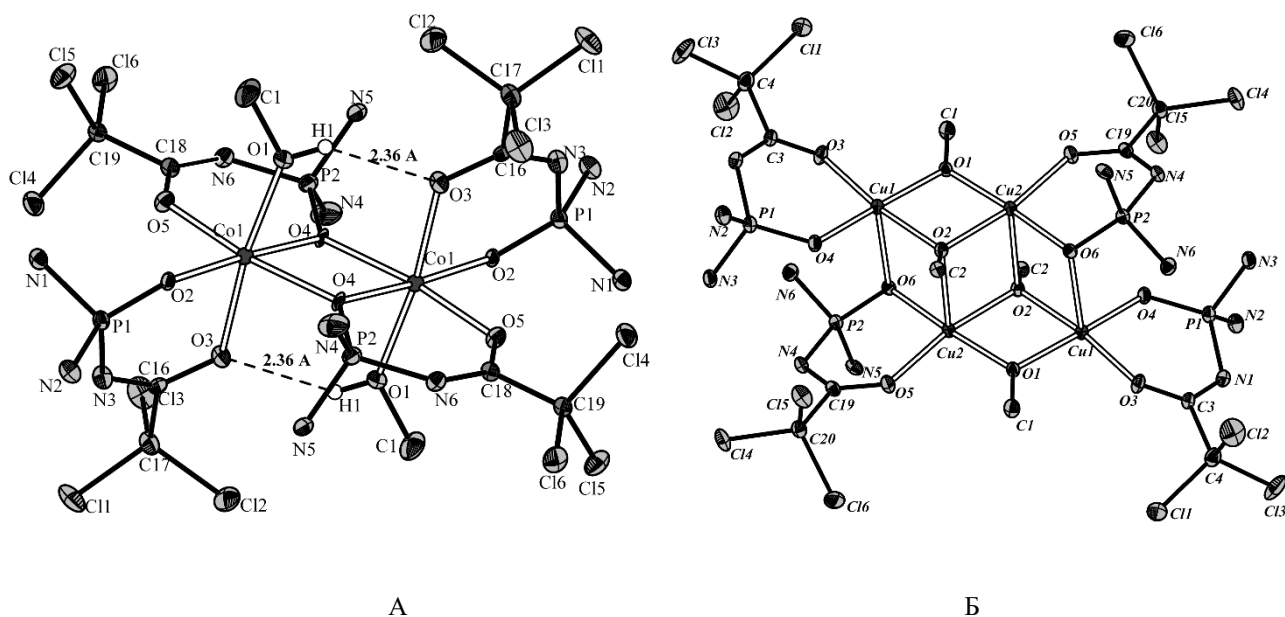


Рис.1. Молекулярна будова димеру $[Co_2L_4(MeOH)_2]$ (А) та тетраядерного комплексу $[Cu_4L_4(OMe)_4]$ (Б) (на рисунку для спрощення не показані протони та бензильні замісники).

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПАЛАДІЮ (II) НА ОСНОВІ ЕСТЕРІВ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Іванова Г.В., Захарченко Б.В., Лампека Р.Д.

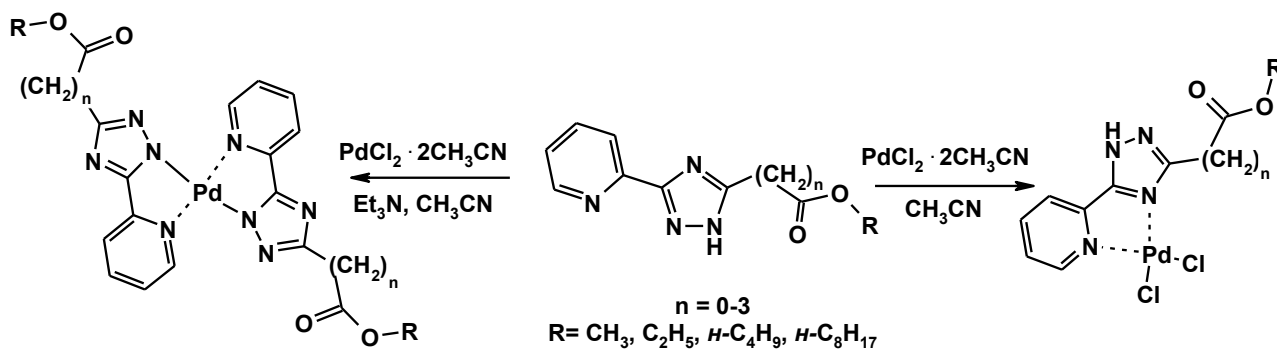
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; aka04iv@gmail.com

Дослідження комплексів паладію (II) є перспективним напрямком сучасної координаційної хімії, оскільки в залежності від координаційного оточення металу вони можуть проявляти біологічну активність, використовуватися як люмінесцентні матеріали та в якості каталізаторів утворення зв'язку С-С.

Добре відомо, що характерним координаційним поліедром для Pd^{2+} є плоский квадрат, що створює передумови для отримання рідких кристалів. В якості лігандів для синтезу цих сполук зазвичай використовують такі, що складаються з хелатуючого вузла площинної будови та довгого алкільного замісника.

Для створення потенційних рідкокристалічних структур нами було обрано естери 3-(2-піридил)-1,2,4-триазоліл карбонових кислот, що умовно можна розділити на два типи. Перший – це похідні триазолілоцтової кислоти, а саме метиловий, етиловий, бутиловий та октиловий естери. Другий – гомологічний ряд етилових естерів, від мурашиної до масляної триазолілкарбонових кислот.

Як і передбачалось, триазолвмісні ліганди з $PdCl_2$ утворюють комплекси складу M:L = 1:1 та M:L = 1:2, координуючись іоном металу через атоми нітрогену піридинного та триазольного циклів.



ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ТЕТРАХЛОРОМЕТАЛЛАТОВ КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ 2-ГИДРОКСИ- БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Казюк В.О., Шматкова Н.В

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65026, Одесса, ул. Дворянская, 2; ferrus@ukr.net

Совокупностью методов элементного анализа, кондуктометрии, и дифференциального термогравиметрического анализа, а также спектроскопии ИК, ПМР, Мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS и магнетохимии установлено строение тетрахлорометаллатов комплексных катионов германия(IV) состава $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I), $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})_2][\text{CoCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (II), $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})(\text{Is}\cdot\text{HCl})][\text{FeCl}_4]$ (III). Комплексы были нами получены «самосборкой» реагирующих компонентов в системах «изоникотиноилгидразон 2-гидрокси-бензальдегида (H_2Is) – GeCl_4 – MCl_n ($\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Fe(III)}$) – метанол». В I-III реализуется тетраэдрическое строение полиэдров $[\text{MCl}_4]^{n-}$ и октаэдрическое – Ge(IV) в составе комплексного катиона $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})_2]^{2+}$ за счет $\text{O}_{(\text{C-O})}-\text{N}_{(\text{CH=N})}-\text{O}_{(\text{Ph})}$ координации гидразонов.

Особенности компенсации зарядов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{FeCl}_4]^-$ в комплексах подтверждены идентификацией отдельных стадий их термолитического разложения: элементным анализом продуктов изотермического выдерживания I-III при t начала эффектов на термограммах и положительными качественными реакциями выделяющегося газа на хлорид-ион.

Так, термораспад I, II после десольватации начинается высокотемпературным ($230-320^\circ\text{C}$ та $300-310^\circ\text{C}$) удалением двух моль хлороводорода с образованием продуктов, в которых реализуется мольное соотношение $\text{Ge} : \text{Zn (Co)} : \text{гидразон} : \text{Cl} = 1 : 1 : 2 : 2$. Следует отметить, что, в отличие от ранее полученных соответствующих комплексов германия, для которых установлен процесс $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{HCl})_2] \rightarrow [\text{Ge}(\text{Is})_2] + 2 \text{HCl}$ при $130-300^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}} = 240-270^\circ\text{C}$), дегидрохлорирование I, II вследствие удаления при этом двух ковалентно связанных хлорид-ионов $[\text{MCl}_4]^{2-}$, происходит при более высокой температуре.

Особенностью термолитического разложения III по сравнению с I, II является наличие на его термограмме эндо-эффекта в интервале $190-240^\circ\text{C}$ удаления 1 моль HCl с образованием продукта с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{Fe} : \text{гидразон} : \text{Cl} = 1 : 1 : 2 : 4$. Температура эффекта соответствует дегидрохлорированию комплекса $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{HCl})_2]$ и свидетельствует об удалении хлороводорода гидрохлоридной формы одного из лигандов в составе III: $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})(\text{Is}\cdot\text{HCl})][\text{FeCl}_4] \rightarrow [\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})(\text{Is})][\text{FeCl}_4] + \text{HCl}$. Это согласуется с типом его ионного распада и предложенной для него формулы. Дальнейшее дегидрохлорирование III происходит на второй стадии термолитического разложения в интервале $340 - 360^\circ\text{C}$ и сопровождается образованием продуктов с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{Fe} : \text{гидразон} : \text{Cl} = 1 : 1 : 2 : 3$, что указывает на удаление 1 моль HCl . Высокая температура обусловлена удалением уже ковалентно связанного хлорид-иона от $[\text{FeCl}_4]^-$.

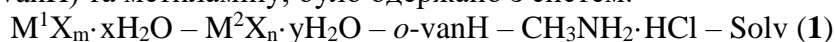
С учётом отличий в мольном соотношения $\text{Ge} : \text{M} : \text{гидразон} : \text{Cl}$ в комплексах I, II и III, типе ионного распада в свежеприготовленных растворах в ДМФА (двухионные электролиты I, II и трёхионный – III), а также особенностей их дегидрохлорирования можно заключить, что в составе III присутствуют по-разному связанные хлоридные ионы: четыре в составе $[\text{FeCl}_4]^-$, подобно $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (I, II) и один в составе гидрохлоридной формы связанного с Ge(IV) изоникотиноилгидразона ($\text{Is}\cdot\text{HCl}$), что характерно для соответствующих комплексов германия (IV). Таким образом, заряд комплексного катиона Ge(IV) в I, II компенсируется анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, а для Fe(III) , вследствие образования однозарядного $[\text{FeCl}_4]^-$ – дополнительно хлоридным ионом, что обуславливает координацию одной молекулы гидразона в III в гидрохлоридной форме $[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{H})(\text{Is}\cdot\text{HCl})]^+$.

МОНО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З 2-МЕТОКСИ-6-((МЕТИЛІМІНО) МЕТИЛ)ФЕНОЛОМ: СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ПОШУК ШЛЯХІВ ЗАСТОСУВАННЯ

Касьянова К.В., Васильєва О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kasyanova.kv@gmail.com

Моно- та гетерометалічні комплекси з лігандом HL, що є продуктом конденсації ортованіліну (*o*-vanH) та метиламіну, було одержано з систем:



де $M^1, M^2 = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd$; $X = OAc^-, Cl^-, SO_4^{2-}$; $n, m = 2; 3$

$Solv = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, ДМФА$

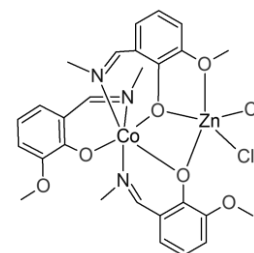
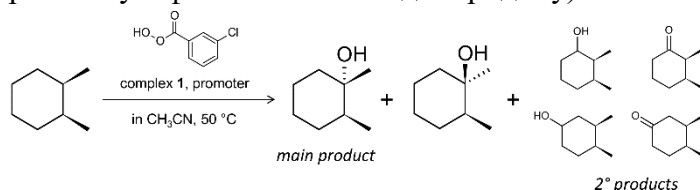


де $M^0 = Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$; $M^1 = Mn^{II}, Co^{II}, Cd^{II}$ та Sn^{II} ;

$Solv = CH_3OH, C_2H_5OH, ДМФА$; HMe_2Ea – диметиламінометанол

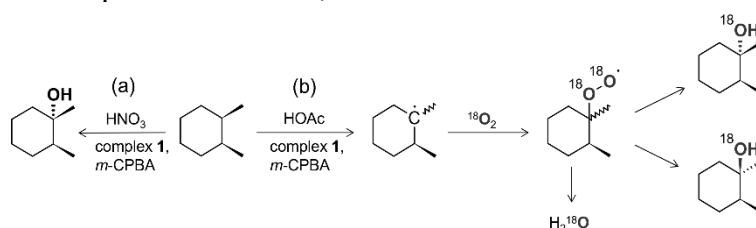
Одержані нові сполуки охарактеризовано за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ЯМР, ЕПР, ESI-MS, UV/Vis спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу (18 комплексів). Встановлено, що монометалічні комплекси є мономерами або димерами, а гетерометалічні мають молекулярну поліядерну будову з 2–4 металічними центрами, пов'язаними містковими атомами ліганду/депротонованого ортованіліну/ацетат-аніону.

Каталітичні властивості $[Co^{III}Zn^{II}L_3Cl_2] \cdot CH_3OH$ досліджувались для реакції стереоселективного окиснення *cis*-1,2-диметилциклогексану (*cis*-1,2-DMCH) як модельного субстрату *m*-хлорпербензойною кислотою (*m*-CPBA) з використанням промотуючих агентів різної кислотності (від трифторметансульфонової кислоти до піридину):



Було встановлено, що азотна кислота є найкращим промотором, який дозволяє майже повністю зберегти стереоконфігурацію субстрата (>99 %) та досягти співвідношення *cis/trans* третинних спиртів (продуктів), що дорівнює 90. Найкращі досягнуті виходи продукту, розраховані за субстратом та окисником, становлять 15 та 61%, відповідно, тоді як селективність третинні/вторинні C–H зв'язки (3° : 2°) складає 38 до 1 з TON 198.

Оцтова кислота як промотор не сприяє збереженню стереоконфігурації субстрата. Каталітичне окиснення *cis*-1,2-DMCH в присутності HNO_3 та $HOAc$, проведене в атмосфері міченого кисню, показало повну відсутність ^{18}O в продуктах реакції в першому випадку та високий рівень накопичення ^{18}O в продуктах реакції в другому. Ці результати дозволяють припустити різні механізми проходження реакції в присутності HNO_3 та $HOAc$: стереоселективний та нестереоселективний, відповідно.



***IN SITU* ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ПОЛІ[4- МЕТАКРОІЛОКСИ-(4'-КАРБОКСИ-2'-НІТРО)-АЗОБЕНЗЕНУ] НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ**

*Кухаренко П.А.¹, Полонська Я.В.¹, Яновська Е.С.¹, Савченко І.О.¹,
Д. Стернік²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; polinakukharenko72727@gmail.com

² Maria Curie-Skłodowska University, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin, Poland

Азосполуки є найбільш розповсюдженими барвниками, виробництво яких складає понад половину від загального виробництва барвників внаслідок простоти та дешевизни синтезу. Вони застосовуються у якості стійких фарб, аналітичних реагентів, люмінофорів тощо. Як мономерні, так і полімерні азосполуки широко відомі своїми цікавими комплексоутвірними властивостями.

Модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів нітрогеновмісними полімерами дозволяє отримати сорбенти для вилучення зі стічних вод йонів токсичних металів за рахунок їх комплексоутворення з атомами нітрогену іммобілізованого полімеру. Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями є полімеризаційна або *in situ* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія.

Дана робота присвячена *in situ* іммобілізації полі[4-метакроілокси-(4'-карбоксі-2'-нітро)азобензену] на поверхні силікагелю та дослідженню його сорбційних властивостей щодо йонів Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Fe(III).

Гетерофазну полімеризацію 4-метакроілокси-(4'-карбоксі-2'-нітро)азобензену здійснювали у тетрагідрофурані у присутності динітрилазобісізомаєсної кислоти у якості ініціатора та силікагелю при 60°C протягом 4 годин на силіконовій бані.

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні силікагелю встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованого та вихідного силікагелю. Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованого матеріалу за даними термогравіметричного аналізу становить 10,1%. Шляхом порівняння даних термогравіметричного аналізу з мас- та ІЧ-спектроскопією детально досліджена термодеструкція іммобілізованого полімеру, яка відбувається у температурному проміжку від 200 до 570°C.

За результатами комп'ютерної обробки даних ізотерм адсорбції/десорбції азоту методом BET та з аналізу СЕМ-фото встановлено, що полімер на поверхні силікагелю розміщений рівномірно у вигляді тонкої плівки, яка незначним чином зменшує пористість поверхні.

Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного силікагелю знайдено, що у результаті модифікації покращуються сорбційні властивості щодо йонів плюмбуму (II), купруму (II) та феруму (III). Зокрема сорбційна ємність синтезованого композиту щодо йонів Cu(II) становить 0,086 ммоль/г, щодо йонів Pb(II) – 0,010 ммоль/г, щодо йонів Fe(III) – близько 0,016 ммоль/г. Зафіксовано кількісне вилучення мікрокількостей цих токсичних йонів.

ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦЕЗІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЧАСТИНОК КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ

Лівіцька Ол.В., Струтинська Н.Ю., Лівіцька Ок.В., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; olhalivitska@gmail.com

Кальцій фосфати різноманітних структурних типів активно використовуються при розробці ефективних біоматеріалів, флуоресцентних зондів, каталізаторів, адсорбентів, люмінофорів тощо. Таке широке коло сфер застосування зумовлене тим, що дані сполуки характеризуються наявністю корисних фізико-хімічних характеристик, а саме: механічна, хімічна та термічна стійкість, біосумісність і біоактивність, можливості ізо- та гетеровалентного заміщення атомів у катіонній і аніонній підгратках. Крім зазначеного, такі матриці є досить структурно «гнучкими» щодо більшості йонів важких металів, що робить фосфатний каркас зручним «хостом» для іммобілізації радіоактивних відходів.

Розробка ефективних способів для утилізації радіонуклідів є актуальним завданням сьогодення у зв'язку з необхідністю вирішення екологічних проблем, пов'язаних з утворенням, накопиченням і поширенням радіоактивного забруднення у навколишньому середовищі. Одним із дозоутворюючих радіонуклідів є цезій-137, який є продуктом ділення урану та плутонію та характеризується високими міграційними властивостями та токсичністю.

Включення цезію у фосфатну кристалічну матрицю може відбуватись безпосередньо під час її синтезу (твердофазні реакції, співосадження з розчинів, розчин-розплавна кристалізація) або внаслідок сорбції на поверхню сформованого фосфату. Останній спосіб є найбільш простим, економічно доступним та ефективним.

Дана робота присвячена дослідженню особливостей вилучення та включення катіонів цезію до фосфатних матриць з використанням попередньо синтезованих наночастинок кальцій фосфатів апатитового та вітлокітового структурних типів в умовах сорбції та подальшого їх нагрівання до 700 °С.

Наночастинки складнозаміщених кальцій фосфатів для сорбції одержано методом співосадження з водного розчину системи $\text{Ca}^{2+}\text{-M}^{\text{I}}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}$ ($\text{M}^{\text{I}}\text{-Na, K}$) при фіксованому мольному співвідношенні $\text{Ca/P} = 1.67$ і різних значеннях $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$ або 1. Синтезовані кальцій фосфати та відповідні зразки після сорбції катіонів цезію з розчинів з різними концентраціями ($c(\text{Cs}^+) = 0.05, 0.1$ і 0.25 моль/л) охарактеризовано методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії та елементного аналізу.

На основі даних порошкової рентгенографії та елементного аналізу було встановлено, що катіони цезію включені в апатитову чи вітлокітову структури, а їх вміст корелює з концентраціями у вихідних розчинах. Виявлено, що при нагріванні до 700 °С натрійвмісного кальцій фосфату, що містить незначну кількість Cs^+ , формується суміш $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і цезійвмісної апатитової фази.

Одержані результати вказують на перспективи використання синтезованих наночастинок складнозаміщених кальцій фосфатів для вилучення катіонів цезію з водних розчинів та їх включення до складу кристалічних матриць апатитового та вітлокітового типу при подальшому нагріванні зразків до 700 °С.

СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ CsLnL₄ З ДИМЕТИЛ(ФЕНІЛСУЛЬФОНІЛ)АМІДОФОСФАТОМ

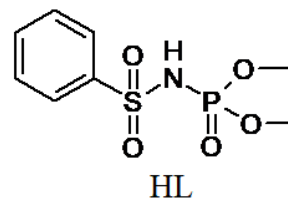
Олишевець І.П.¹, Труш В.О.¹, Слива Т.Ю.¹, Шишкіна С.В.², Амірханов В.М.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; olishevetsirina@gmail.com

² НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 61001, Харків, просп. Науки, 60

Фосфорильовані сульфаміди (САФ ліганди) загальної формули R(SO₂)NH(PO)(R')₂– це великий клас амполідентатних лігандів. Варіювання природи замісників біля атому фосфору та сульфуру в складі САФ ліганду дозволяє впливати на властивості координаційних сполук на їх основі. Синтез та дослідження САФ вмісних комплексів лантаноїдів є перспективним напрямком координаційної хімії, що обумовлено можливістю їх практичного використання як основи матеріалів для сучасних технологій (конвертори світла, світловипромінюючі діоди, лазерні пристрої, візуалізація біологічних об'єктів та ін.). Особливий інтерес до аніонних комплексів лантаноїдів пов'язаний з перспективами їх застосування в якості електропровідних розчинів, що містять люмінесцюючі йони, металовмісних йонних рідин як прекурсорів для створення нових матеріалів. Такі комплекси можуть бути також вихідними речовинами для синтезу гетеробіядерних сполук.

В представлений роботі синтезовано нові координаційні сполуки лантаноїдів з великим зовнішньосферним катіоном цезію складу Cs[LnL₄], де Ln= La, Nd, Eu, Tb, L⁻ = [C₆H₅(SO₂)N(PO)(OCH₃)₂]. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ¹H ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії а також методом рентгеноструктурного аналізу. На основі даних ІЧ та електронної спектроскопії було встановлено бідентатно-циклічну координацію лігандів та КЧ 8 центрального йону лантаноїду в синтезованих комплексах. .



диметил(фенілсульфоніл)амідофосфат

Методом рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що координаційна сполука Cs[NdL₄] кристалізується в орторомбічній сингонії та просторовій групі *Pbca*. Комплекс має 1D-полімерну будову, в якій розміщені на одній осі катіони цезію пов'язують комплексні аніони в зигзагоподібний ланцюг. Полімерна будова комплексу обумовлена містковою функцією ліганду: йон цезію утворює зв'язки з вісьмома атомами кисню чотирьох сульфамідних груп та атомами кисню двох фосфорильних груп.

Атом неодиму знаходиться у центрі восьмивершника в оточенні атомів кисню від чотирьох хелатних фосфорильних лігандів L⁻. Координаційний поліедр іону неодиму можна інтерпретувати як викривлений додекаедр (рис.1).

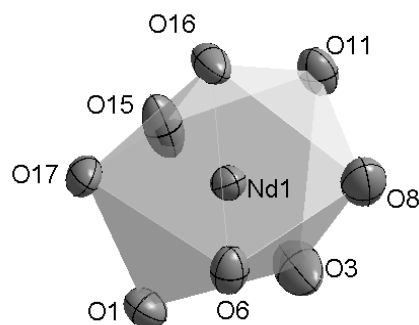


Рис.1. Будова координаційного поліедру йону Nd³⁺.

ВИМІРЮВАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cd(Mn)Te

Моржук Б.А., Онещук І.С., Фочук П.М., Солодін С.В., Канак А.І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
58012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2; mba0397@gmail.com

Серед напівпровідникових матеріалів нині широкого застосування набуває кадмій телурид. Легуючи CdTe манганом можна одержати кристали як n- так і р-типу провідності з широким розкидом значень питомого опору (10^2 - 10^9 Ом см), залежно від концентрації домішки. Електрофізичні властивості матеріалу суттєво залежать від структури саме точкових дефектів в ньому. На сьогоднішній день, структуру точкових дефектів в твердих розчинах Cd(Mn)Te, які набувають широкого використання в якості детекторів гамма-випромінювання, вивчено мало.

Практично єдиним прямим способом дослідження рівноважного стану дефектів в напівпровіднику є високотемпературні вимірювання (ВТВ) електричних характеристик за 673-1173 К.

В результаті проведення високотемпературних вимірювань ефекту Холла кристалів $Cd_{0,98}Mn_{0,02}Te$, було встановлено характер зміни концентрації носіїв заряду та їх рухливості як функції температури та тиску пари кадмію.

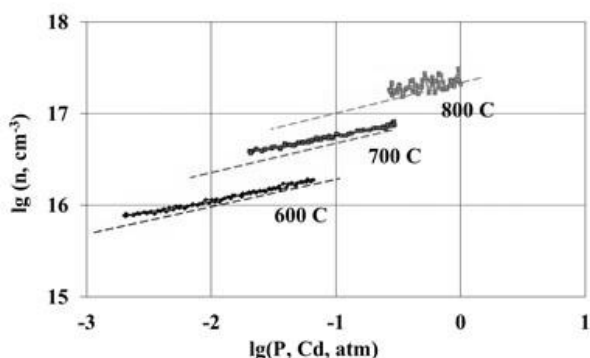


Рис. 1. Тискові залежності концентрації електронів для $Cd_{0,98}Mn_{0,02}Te$ (пунктирні лінії – $[e^-]$ у нелегованому CdTe за відповідних температур).

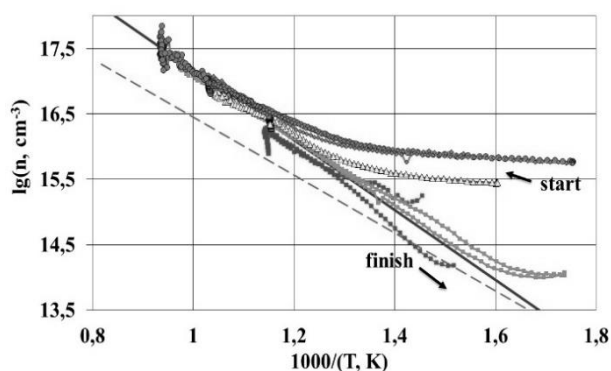


Рис. 2. Температурна залежність концентрації електронів $Cd_{0,98}Mn_{0,02}Te$ за $P(Cd, макс)$ (суцільна лінія - $[e^-]$ у нелегованому CdTe).

З аналізу тискових залежностей концентрації електронів у зразку $Cd_{0,98}Mn_{0,02}Te$ за сталої температури (рис. 1) видно, що для досліджуваного кристалу відповідні лінії залежностей знаходяться дещо вище значень, ніж для нелегованого CdTe. Це свідчить, що введення MnTe в кристал CdTe призводить до підвищення концентрації електронів, отже, супроводжується появою додаткових донорних центрів.

В процесі вимірів концентрації електронів під максимальним тиском пари Cd у зразку $Cd_{0,98}Mn_{0,02}Te$ виявлено (рис. 2), що в перших циклах нагріву-охолодження спостерігаються набагато вищі значення $[e^-]$ у порівнянні з нелегованим CdTe. Отже, можна припустити, що манган виступає в ґратці кадмій телуриду у ролі донора електронів.

ELECTROCHEMICAL AND MAGNETOCHEMICAL STUDY OF MANGANESE(IV) CLATHROCHELATE

Pogrebetsky James L., Fritsky Igor O.

Taras Shevchenko National University of Kyiv

64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine, jameslspogr@ukr.net

Clathrochelates represent a special type of macrobicyclic complexes containing metal ion in a three-dimensional cavity. Using template synthesis method we managed to obtain a unique Mn(IV) clathrochelate $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{H}_{12})] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Fig. 1).

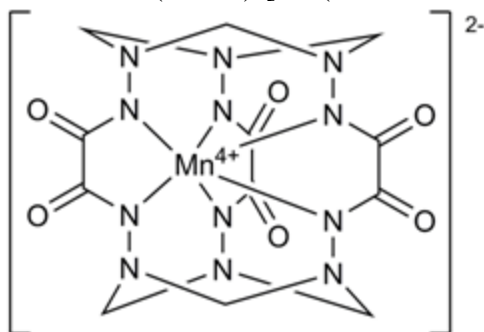


Fig. 1. Molecular structure of hexahydrazide cage manganese(IV) complex.

another redox wave is observed (at $E_{1/2} = 0.840$ V vs. Ag/AgCl with $\Delta E_p = 90$ mV) which is probably corresponds to one-electron oxidation $\text{Mn}^{5+/4}$.

The value of the effective magnetic moment, μ_{eff} , at 300 K of $4.01 \mu_{\text{B}}$ (Fig. 3) is close to the spin-only value for three unpaired electrons ($3.87 \mu_{\text{B}}$). The magnetic moment is constant in the range of 5–300 K, which indicates a high spin ground state of manganese(IV) ($S=1.5$). Below 5 K, μ_{eff} slightly drops till $3.94 \mu_{\text{B}}$ at 1.85 K due to magnetization saturation at 0.5 T.

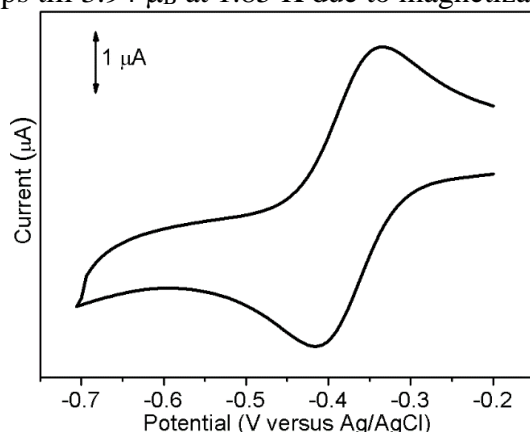


Fig. 2. The cyclic voltammogram of **1** in aqueous solution (1 mM) with addition of NaClO_4 (1 M) as supporting electrolyte in the range of $-0.7 - -0.2$ V at a scan rate of 25 mVs^{-1} .

In order to confirm realization of the quartet ground state in **1**, a study of the field dependent magnetization was performed at 2 and 4 K. The measurements indicate that at 2 K the magnetization curve approaches saturation with M rising steeply to a value of $3.05 N\beta$ at 5 T. The magnetization data are excellently fitted with use of the appropriate Brillouin function resulting in $g_{\text{ave}} = 2.069$ at 2K and 2.071 at 4K and $S = 1.5$.

The cyclic voltammograms of **1** in acetonitrile solution reveal two one-electron quasireversible oxidation processes at $E_{1/2} = 0.050$ V with $\Delta E_p = 80$ mV and at $E_{1/2} = 0.540$ V vs. Fc/Fc^+ with $\Delta E_p = 84$ mV which can be assigned to the $\text{Mn}^{5+/4+}$ and $\text{Mn}^{6+/5+}$ redox couples, respectively. At higher potentials, (1.1 V), the irreversible redox feature is also observed. Scanning towards the negative potentials (down to -1.5 V vs. Fc/Fc^+) did not reveal the reduction events. In aqueous solution, two quasireversible redox processes are registered as well, however, that observed in the negative potential range (at $E_{1/2} = -0.374$ V vs. Ag/AgCl with $\Delta E_p = 86$ mV) can be evidently ascribed to the one-electron reduction to Mn^{3+} (Fig. 2). At higher potentials,

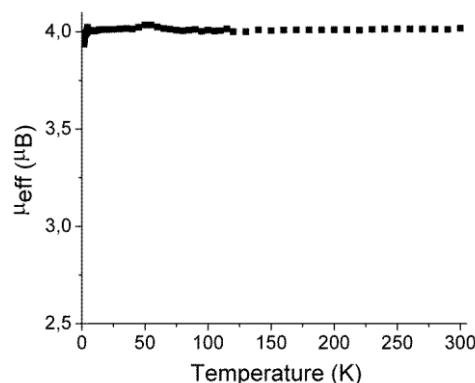


Fig. 3. Temperature dependence of magnetic moment for the crystalline sample of **1**.

МОЛІБДЕН ЯК ЛЕГУВАЛЬНИЙ КОМПОНЕНТ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Овчаренко О.О., Проскуріна В.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
61022, Харків, вул. Кирпичова, 2; organick@ukr.net

Галузі застосування гальванічних покриттів здебільшого визначаються їх фізико-механічними властивостями. Однією з найважливіших експлуатаційних характеристик вважається мікротвердість, яку можна підвищити шляхом легування тугоплавкими компонентами, такими як вольфрам, ванадій та молібден. Використання цих металів, як легувальних компонентів, значно підвищує міцність сплавів, тому при електросинтезі гальванічних покриттів для зміцнення поверхні виробів можливість керування цією характеристикою привертає багато уваги.

Досліджені покриття тернарними сплавами Fe-Co-Mo були отримані електроосадженням в гальваностатичних умовах із комплексного цитратного електроліту варійованого складу [1]. Електроліз проводили в стандартній комірці із планарно розташованими електродами. Енергетичний параметр електролізу складав $j = 2-3 \text{ А/дм}^2$. Значення водневого показника рН підтримували в діапазоні 4,1-4,8. Хімічний склад поверхні покриттів визначали рентгенівським флуоресцентним методом та за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували енергодисперсійним спектрометром INCA Energy.

Мікротвердість сформованих покриттів за Вікерсом досліджували за допомогою приладу ПМТ-3 методом вдавлювання алмазної піраміди з витримкою 10 с відповідно до ГОСТ 9450. Вимірювання проводили у трьох точках на поверхні покриттів з наступним усередненням даних. Навантаження на індентор складало 0,1 кг. Мікротвердість покриттів розраховували за емпіричною формулою

$$H_v = 1854 \cdot \frac{P}{d^2},$$

де P – вага навантаження, кг;

d – діагональ відбитку, мкм.

При осадженні покриттів на постійному струмі були отримані рівномірні блискучі покриття змінного складу за рахунок варіювання густини струму. При підвищенні j у діапазоні 2–3 А/дм² вміст молібдену змінюється від 13 до 38 ат. % за рахунок зменшення кількості заліза в сплаві [2].

Було встановлено, що мікротвердість покриттів Fe-Co-Mo (кгс/мм²) залежно від співвідношення компонентів сплаву складає 260-394 кгс/мм², що перевищує значення для складових сплаву: $H_v(\text{Fe})=200$, $H_v(\text{Co})=130$, $H_v(\text{Mo})=150$. Експериментально встановлено, що зі збільшенням вмісту тугоплавкого компонента значення мікротвердості підвищується, що надає можливість керувати експлуатаційними характеристиками сплаву.

Таким чином, мікротвердість гальванічних покриттів сплавами завдяки додаванню молібдену є вищою порівняно із сплавотвірними компонентами. Доведено, що підвищення експлуатаційної характеристики відбувається за рахунок збільшення вмісту легувального компонента. Аналіз отриманих результатів дозволяє рекомендувати тернарні покриття сплавами заліза з кобальтом і молібденом для зміцнення поверхонь виробів.

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

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

ВПЛИВ СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛИ АМІНУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТЕНСИФІКАТОРА ПОМЕЛУ

Соломко Є.О., Флейшер Г.Ю.

НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, Київ, вул. Борщагівська, 122; watrushkoo@gmail.com

Добавки для цементів залежно від основного ефекту на властивості цементу або технологію його виготовлення розділяють на: 1) компоненти якісного складу; 2) ті, які регулюють властивості. Остання група добавок розділяється на численні підгрупи, як-то регулятори термінів тужавлення та тверднення, пластифікатори, гідрофобізатори тощо. Серед них розрізняють інтенсифікатори помелу цементу. Інтенсифікатори помелу – хімічні сполуки, які вводять до млина під час помелу цементу, щоб збільшити продуктивність млина та знизити питому витрату електроенергії. В якості інтенсифікаторів помелу застосовують багатоатомні спирти, алканоламіни та полікарбоксилати.

Метою дослідження є визначення впливу бокових гідроксильних груп у складі амінів на їх ефективність в якості інтенсифікаторів помелу. Для цього було використано три добавки: триетиламін, діетаноламін та триетаноламін.

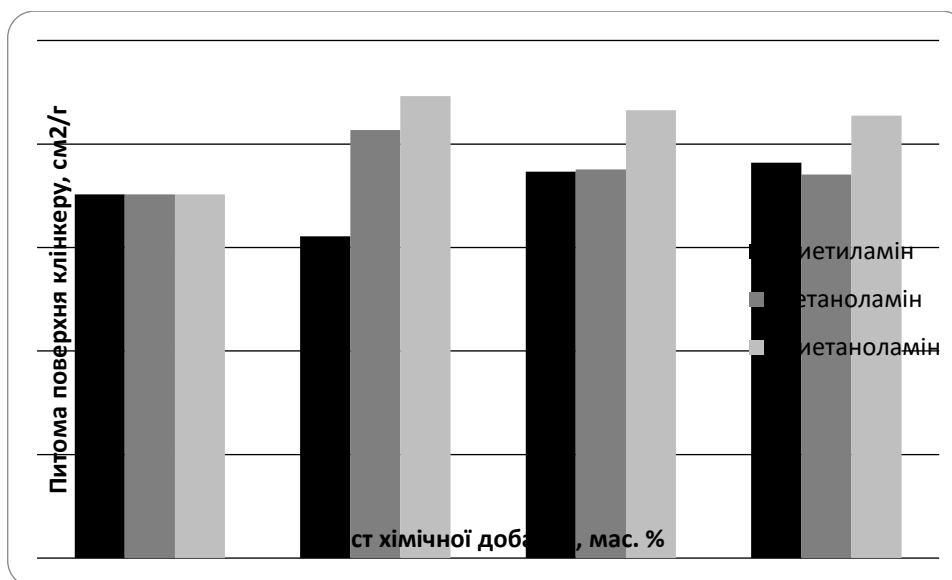


Рис. 1. Питома поверхня клінкеру з хімічними добавками.

Збільшення концентрації триетиламіну призводить до збільшення питомої поверхні. При вмісті добавки більше 0,10 мас. % питома поверхня клінкеру з триетиламіном більша за питому поверхню контрольного клінкеру.

Поява двох бокових гідроксильних груп у складі діетаноламіну призводить до збільшення технологічного ефекту добавки. При всіх концентраціях діетаноламіну питома поверхня більша за поверхню контрольного клінкеру. оптимальна концентрація становить 0,05 мас. %.

Три гідроксильні групи у складі триетаноламіну ще в більшій мірі покращує технологічний ефект добавки. При всіх концентраціях добавки питома поверхня клінкеру більша за поверхню контрольного зразка. Оптимальна концентрація становить 0,05 мас. %.

Таким чином, бокові гідроксильні групи у складі інтенсифікаторів помелу збільшують ступінь їх технологічного ефекту. Чим більша кількість таких груп, тим більший технологічний ефект. Результати наведеного дослідження можна застосовувати при синтезі хімічних добавок для цементів.

***IN SITU* ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ КОПОЛІМЕРУ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ, СТИРЕНУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ**

*Суворова К.Ю.¹, Кондратенко О.У.², Яновська Е.С¹, Вретік Л.О¹,
Д. Стернік³*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13; katerinasuvorova97@gmail.com

² Житомирський державний університет імені Івана Франка
10008, Житомир, вул. Пушкінська, 42

³ Maria Curie-Skłodowska University, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin, Poland

Піридин та його похідні є загальновідомими лігандами, що утворюють міцні комплекси з йонами більшості перехідних металів. Процеси комплексоутворення характерні і для піридинвмісних полімерів. Тому модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів піридинвмісними полімерами дозволить отримати нові композитні матеріали, які можна використовувати у якості ефективних комплексотвірних сорбентів щодо катіонів металів за рахунок їх комплексоутворення з атомами нітрогену піридину іммобілізованого полімеру.

Одним з перспективних шляхів створення таких органо-мінеральних композитних матеріалів з цікавими та цінними сорбційними властивостями є *in situ* іммобілізація полімеру на поверхні поруватого неорганічного носія, суть якої полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія.

Такий спосіб закріплення полімеру на неорганічній поверхні має ряд переваг у порівнянні з іммобілізацією попередньо синтезованого полімеру та з хімічним закріпленням заздалегідь синтезованих полімерів, а у випадку іммобілізації кополімерів дозволяє створити на поверхні неорганічного носія полімерний прошарок з найбільш оптимальним співвідношенням складових кополімеру.

Раніше нами здійснено *in situ* іммобілізацію на поверхні силікагелю кополімеру 4-вінілпіридину та стирену. Синтезований композитний матеріал виявив високу сорбційну здатність щодо мікрокількостей Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) та Fe(III).

Дана робота присвячена *in situ* іммобілізації на поверхні силікагелю кополімеру 4-вінілпіридину, стирену та малеїнового ангідриду та дослідженню його сорбційних властивостей щодо йонів Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II) та Fe(III).

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні силікагелю встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованого та вихідного силікагелю. Кількість іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого матеріалу за даними термогравіметричного аналізу становить 31,84%. За даними комп'ютерної обробки ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту зафіксовано зменшення питомої поверхні силікагелю з 463 до 74 м²/г внаслідок іммобілізації великої кількості полімеру. Морфологію поверхні силікагелю до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії.

Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного силікагелю знайдено, що у результаті модифікації покращуються сорбційні властивості щодо йонів плюмбуму (II), купруму (II) та феруму (III). Зокрема сорбційна ємність синтезованого композиту щодо йонів Cu(II) становить 0,025 ммоль/г, щодо йонів Pb(II) – 0,0066 ммоль/г, щодо йонів Fe(III) – близько 0,015 ммоль/г.

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ СКАНДІЮ НА БУДОВУ $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$

Томазенко Л.В., Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Тимошенко М.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; larisatomasenko@gmail.com

Сполуки із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), зокрема одношарові скандати та індати складу $\text{A}^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$), викликають значний інтерес, зумовлений наявністю у них цінних фізико-хімічних властивостей, серед яких: оптичні, іонообмінні, надпровідні, можливість застосування як твердих електролітів, тощо. Проте, досі питання встановлення взаємозв'язків склад – будова для сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ із ШПС є актуальним.

Мета даної роботи – визначення характеру впливу ізовалентного заміщення атомів скандію на будову одношарової ШПС фаз складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$.

Для досягнення поставленої мети нами була встановлена область існування фаз з ШПС в системі $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,85$). Індексуювання дифрактограм $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії, а систематика погасань відбиттів відповідає центросиметричній пр. гр. Pbca . Визначення ШПС, синтезованих термообробкою шихти спільно закристилізованих нітратів, зразків складу $\text{SrNdSc}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$ та $\text{SrNdSc}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{O}_4$ проведено методом Рітвельда (дифрактометр Shimadzu XRD-6000; $\text{CuK}\alpha$ випромінювання, крок сканування $0,02^\circ$, $\tau = 5$ сек., $2\theta = 20-85^\circ$). Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей проведено за відомими даними для SrPrInO_4 (пр. гр. Pbca).

Основою ШПС сполук складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ є одношарові двовимірні (нескінченні в напрямках осей Y і Z) перовськітоподібні блоки зв'язаних вершинами октаєдрів BO_6 ($\text{B} = \text{In}, \text{Sc}$). Октаєдри сполучені між собою тільки вершинами і кожний з них має п'ять спільних вершин з сусідніми октаєдрами одного і того ж блоку. Безпосередній зв'язок між октаєдрами сусідніх блоків відсутній. Перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблочним шаром з полієдрів $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$ і утримуються за допомогою зв'язків – $\text{O} - (\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O} -$. Координаційне число внутрішньоблочних атомів (Sr, Nd) дорівнює 12, їх координаційний полієдр - кубооктаєдр.

Аналіз одержаних нами структурних даних показав, що у ряду фаз загального складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ із збільшенням ступеню заміщення атомів скандію на індій спостерігаються наступні зміни в будові їх ШПС:

- суттєво зростає ступень деформації міжблочних полієдрів $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$ (від $123 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0$) до $256 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0,7$));

- збільшується довжина міжблочного зв'язку $(\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O}_2$ (від $0,226(1)$ нм ($x = 0$) до $0,238(1)$ нм ($x = 0,3 - 0,7$));

- зменшується величина кута зв'язків $(\text{Sc}, \text{In}) - \text{O}_1 - (\text{Sc}, \text{In})$ (від $167(1)^\circ$ ($x = 0$) до $147(1)^\circ$ ($x = 0,7$)), що свідчить про збільшення кута нахилу сусідніх октаєдрів $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ один до одного;

- зростає середня відстань $(\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O}$ в полієдрах $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$ (від $0,273$ нм ($x = 0$) до $0,282$ нм ($x = 0,7$));

- збільшується середня довжина зв'язку $(\text{Sc}, \text{In}) - \text{O}$ в октаєдрах $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ (від $0,208$ нм ($x = 0$) до $0,215$ нм ($x = 0,7$)).

Збільшення ступеня деформації міжблочних полієдрів $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$ і кута нахилу сусідніх октаєдрів $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ один до одного призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС, а збільшення міжблочної відстані $(\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O}_2$ зменшує міцність зв'язування блоків між собою. Такі структурні зміни в будові ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ сприяють її дестабілізації і дають підстави для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість області твердих розчинів $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,85$) з ШПС та пояснюють відсутність SrNdInO_4 з ШПС.

ТОКСИЧНІ СПОЛУКИ РТУТІ. НЕОБХІДНІСТЬ ЗНАХОДЖЕННЯ НОВИХ МЕТОДІВ ЇХ ВИЯВЛЕННЯ

Целік М.С.

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»
85300, Покровськ, пл. Шибанкова, 2; margarita.tzelik@gmail.com

Найбільш небезпечними компонентами викидів металургійних підприємств є високотоксичні сполуки ртуті. Для зменшення шкідливого впливу на навколишнє середовище є необхідним ретельний контроль вмісту токсинів, що містяться у вихідній сировині і продукції підприємств, що пояснює актуальність даної магістерської роботи.

Підприємства важкої промисловості, насамперед металургійні, викиди яких мають жахливу дію на навколишнє середовище в цілому, більшою мірою знаходяться в Донецькій області. Із значної кількості небезпечних компонентів, що є викидами з металургійних підприємств, найбільш високотоксичні – сполуки ртуті. В об'єктах навколишнього середовища ртуть може знаходитися в вигляді суміші різних форм в рівноважному стані: ртуть елементарна, ртуть (II) в іонній формі, її комплексні сполуки з органічними і неорганічними лігандами, а також ртутьорганічні сполуки. Атомарна ртуть та її сполуки є дуже небезпечними речовинами, що є накопичувальними токсикантами для організмів. Атомізація ртуті методом «холодної пари», отриманої за рахунок хімічного відновлення ртуті з розчиненого стану, була розроблена Полужковим М.С. Даний підхід полягає в тому, що атомарну ртуть отримують безпосередньо в розчині. Завдяки високій селективності і чутливості метод атомно-абсорбційної спектроскопії в варіанті «холодної пари» є одним з найбільш вживаних методів визначення мікрокількостей ртуті.

Згідно зі стандартами, вміст ртуті в об'єктах може бути визначено з похибкою фотометричним методом 60%, а атомно-абсорбційним методом з похибкою 10%, міжлабораторних визначень – 20%. Методики з такою похибкою не дозволяють виявити вимір фонового вмісту ртуті до 20% і більше, що не дає змоги вчасно проводити попереджувальні заходи щодо його зниження.

При визначенні ртуті у водних пробах відрізняються різноманітністю складу і зокрема, наявністю окислювачів для контролю правильності аналізу застосовується метод добавок з використанням ДСО складу розчину солі ртуті. Потім аналіз проби з добавкою стандартного розчину з відомою масовою концентрацією ртуті і аналіз холостий проби, оцінюють правильність визначення концентрації ртуті в аналізованій пробі.

Через те, що в процесі збагачення вугілля Hg майже повністю трансформується в газову фазу, то аналітичне виявлення Hg в вугіллі – найперша дія з точки зору охорони навколишнього середовища. Також, варто зазначити, що аналітичне виявлення Hg у промисловому Донецькому регіоні продовжує бути однією з дуже необхідних заходів.

[1] Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия: А48 Учебное пособие / Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. – Севастополь: «Вебер», 2003. – 327 с.

[2] Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения. Под ред. Лазарева Н.В. и Гадалкиной И.Д. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

[3] Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. – 176 с.

[4] Н.С. Полуэктов, Р.А. Виткун, Ю.В. Зелюкова // ЖАХ. – 1964, XIX(8). – С. 937-942.

[5] Л.М. Симонова, И.М. Брускина, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1989, 44(4). – С. 582.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНОЇ КАРБОНІЛЬНОЇ ГРУПИ В АЗОЛІПІРУВАТАХ

Александренко С.Г.¹, Геращенко О.В.^{1,2}, Гордієнко О.В.¹

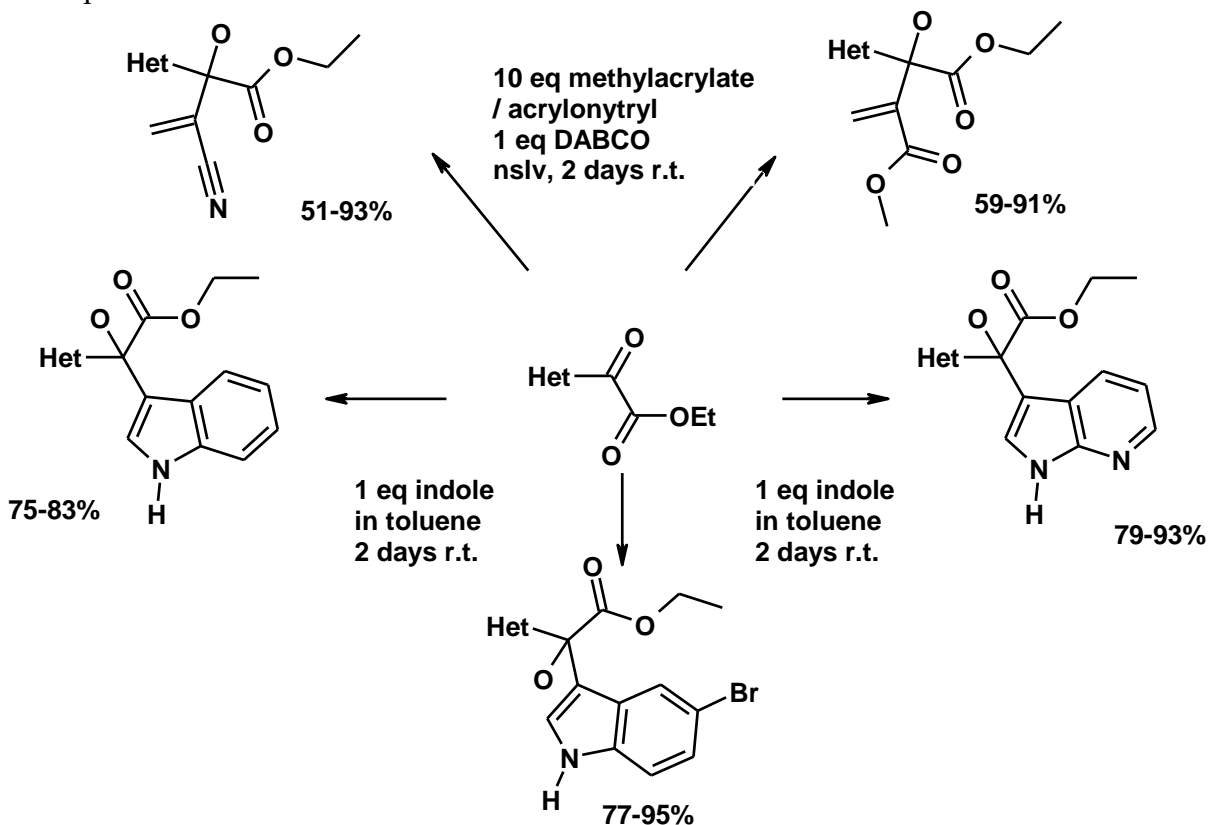
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23; e-mail: phofl@ukr.net

Раніше було досліджено та оптимізовано методи синтезу 2-ацилазолів, у яких кето-група активована акцепторними гетероциклічними фрагментами та естерною групою [1–3].

Ми вирішили дослідити, чи можна реакції, що характерні для альдегідів, проводити за активованою карбонільною групою азоліпіруватів. Для вивчення було вибрано дві реакції: гідроксиалкілювання за Фріделем-Крафтсом і реакцію Бейліса-Хілмана.

Нами успішно синтезовано ряд продуктів за реакцією гідроксиалкілювання за Фріделем-Крафтсом з активними донорними ароматичними сполуками ряду індолу у безкаталізованому варіанті та низку сполук за реакцією Бейліса-Хілмана з метилакрилатом та акрилонітрилом:



де Het=N-метилімідазол, тіазол і 3-метилтіазол.

Таким чином, ми розширили діапазон відомих реакцій неklasичними субстратами. Отримані поліфункціональні сполуки можна ввести в широке коло подальших перетворень, що дозволяє розглядати їх як корисні та перспективні вихідні речовини у синтезі лікарських препаратів.

[1] Khodakovskiy, P.V.; Volochnyuk, D.M.; Panov, D.M.; Pervak, I.I.; Zarudnitskii, E.V.; Shishkin, O.V.; Yurchenko, A.A.; Shivanyuk, A.; Tolmachev, A.A. *Synthesis*, **2008**, *6*, 948–956.

[2] Geraschenko, O.V.; Khodakovskiy, P.V.; Shishkin, O.V.; Mykhailiuk, P.K.; Zaporozhets, O.A.; Tolmachev, A.A. *Synthesis*, **2011**, *10*, 163–1637.

[3] Khodakovskiy, P.V.; Volochnyuk, D.M.; Shivanyuk, A.; Shishkin, O.V.; Tolmachev, A.A. *Synthesis*, **2008**, *20*, 3245–3252.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 3-АМІНОЦИКЛОБУТАН-1-СУЛЬФОНІЛХЛОРИДУ ТА 4-АМІНОЦИКЛОГЕКСАН-1-СУЛЬФОНІЛХЛОРИДУ

Андріашвілі В.А.^{1,2}, Жерш С.А.², Григоренко О.О.^{1,2}

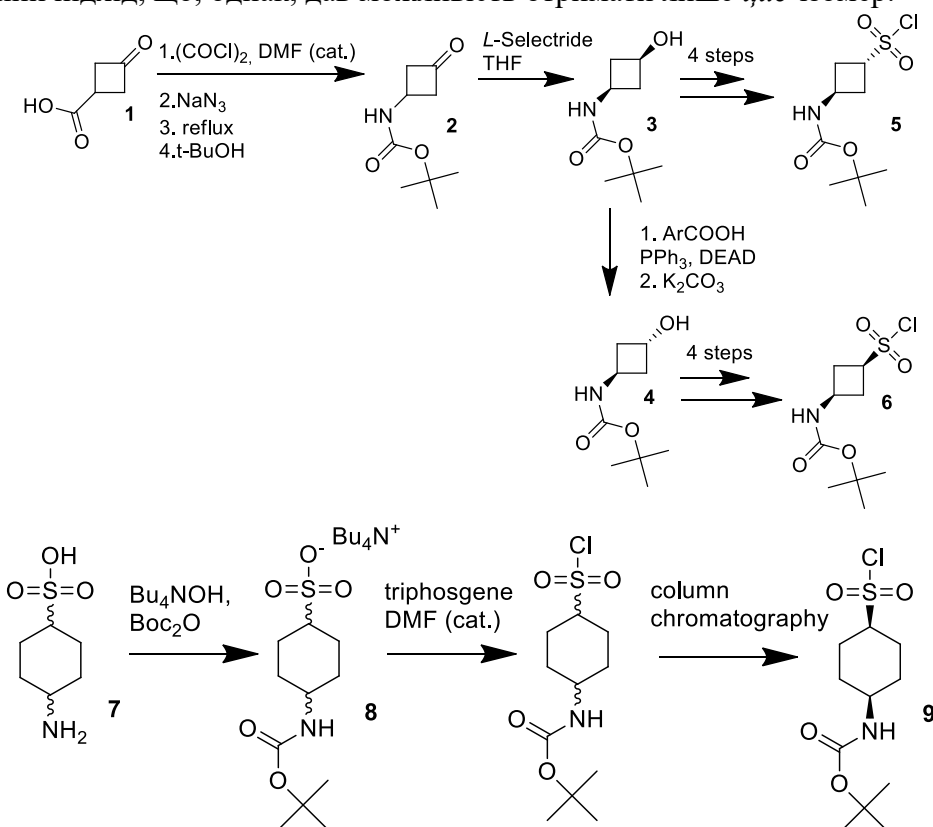
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² ТОВ НВП «Снамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78;
vladislavandri@gmail.com

Ізостерна модифікація молекул є на сьогодні важливим напрямком дизайну нових лікарських засобів. Пептидний зв'язок, який є основним для утворення білка, грає визначальну роль у біологічних взаємодіях завдяки здатності утворювати водневі зв'язки. Його суттєвим недоліком, однак, є легкість розщеплення відповідними протеазами. Сульфонамідний зв'язок є одним з неklasичних ізостерів пептидного зв'язку, який з одного боку, добре імітує перехідний стан при його гідролізі, а з іншого – є метаболічно стабільним.

Більша частина відомих на сьогодні модифікацій пептидів на основі сульфонамідів проводилася на основі найпростішої аміносурьфо кислоти – таурину. Метою даної роботи був синтез конформаційно жорстких діастереомерно чистих аміносурьфо хлоридів **5**, **6** та **9** з фрагментами циклобутану та циклогексану, які можна використати для синтезу аналогів пептидів.

Синтез згаданих вище сполук було успішно здійснено за наведеними нижче схемами. Ключовий етап синтезу **5** та **6** включав мезилування **3** або **4**, S_N2 реакцію з тїоацетатом калію, окиснення хлором та відновлення утвореної N-хлорованої похідної аміносурьфо хлориду гідросурьфітом натрію. Для синтезу сполуки **9** довелося використати альтернативний підхід, що, однак, дав можливість отримати лише *цис*-ізомер.



*Ar – *para*-нітрофеніл

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ БУТЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОЛУ

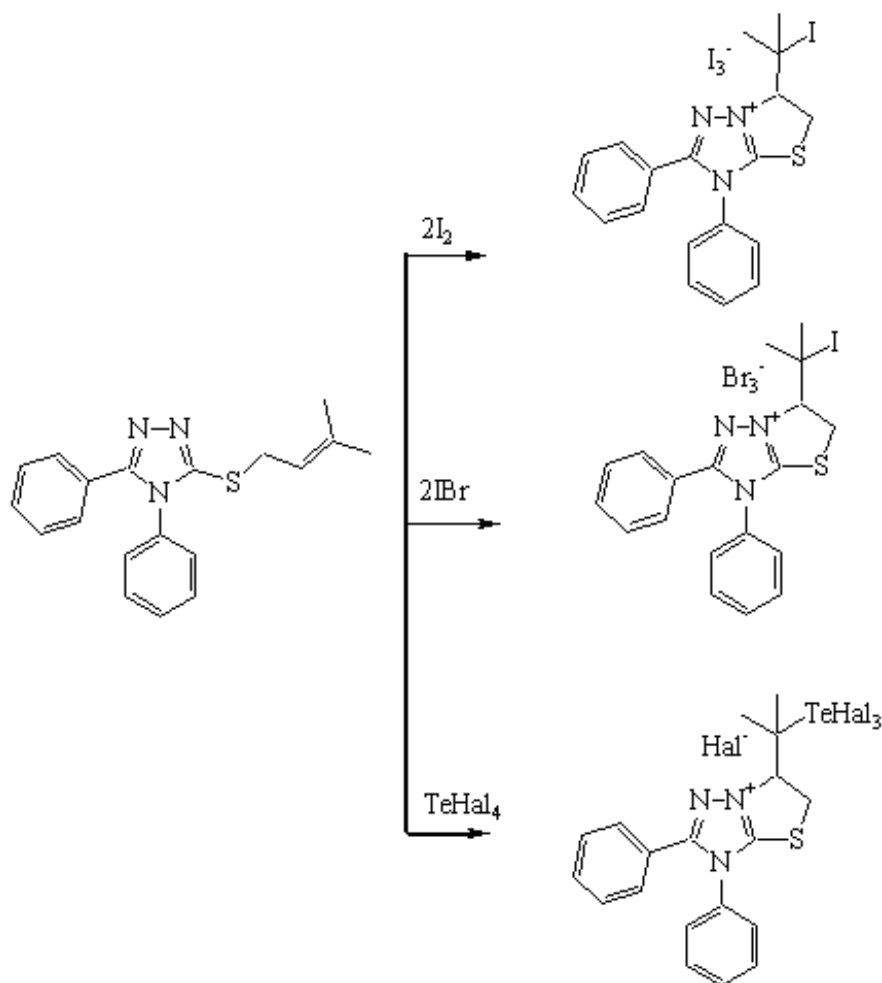
Балог Н.А.¹, Король Н.І.¹, Сливка М.В.¹, Лендел В.Г.¹

Ужгородський національний університет

88000, Ужгород, пл. Народна, 3, andacskal19@gmail.com

Нами досліджено реакції електрофільної гетероциклізації [1, 2] 3-метил-2-бутенільного тіопохідного 1,2,4-триазол-3-тіону дією йоду, броміду йоду та тетрагалогенідів телуру і як результат одержано конденсований тіазолотриазол – продукт анелювання тіазольного циклу (Схема 1).

Схема 1



При аналізі спектрів ПМР для вихідного тіоетеру та продуктів циклізації було відмічено зміну характеру сигналів метиленових ендочиклічних протонів, а саме – розщеплення на два мультиплети при 3.98 м.ч. та 4.10 м.ч., в той час як сигнали метиленових протонів вихідної сполуки мають вигляд дублету при 3.77 м.ч., що свідчить про утворення конденсованої сполуки.

Список використаних джерел

1. М.В.Сливка, С.М.Хрипак, В.Н.Брицун, В.І.Станинець «Синтез похідних 1,2,4-триазоло3,4бітазол-3-ій галогенідів». ЖОРХ-2000-т.36,в.7,1064-1069.
2. С.М.Хрипак, В.І.Станинець, М.В.Сливка, Ю.Л.Зборовський. «Окиснювальна гетероциклізація натрієвих солей 4-феніл-5-Р-1,2,4-триазол-3-тіола». УкрХімЖурн -2001-т.66, №4, 108-111.

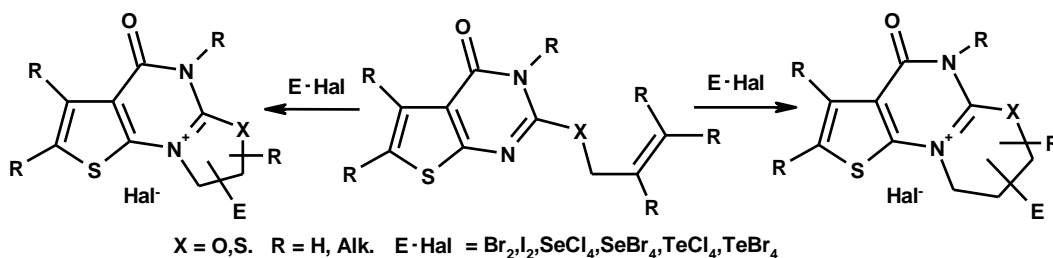
ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ В ХІМІЇ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЕНОПІРИМІДИНІВ

Берексазі Д.Ж., Сливка М.В.

Ужгородський національний університет
88000, Ужгород, вул. Фединця, 53/1
dianabereksazi@gmail.com

Енергозберігаючі технології сьогодні широко впроваджуються в промисловості, особливо в харчовій промисловості, при виробництві ліків та дезинфікуючих засобів. Ось чому, саме ці підходи наразі впроваджуються при розробці синтетичних методів одержання нових матеріалів в хімії, фармації, медицині. В якості модельного об'єкту дослідження нами обрано систему тієно[2,3-d]піримідину, оскільки цей гетероцикл має низьку токсичність й широкий спектр біо-активності, а конденсована система піримідину є реперною структурою такого відомого препарату як «віагра»!

З іншого боку, нещодавні дослідження вказують, що універсальним й простим методом створення різних конденсованих систем є метод електрофільної гетероциклізації. Методики електрофільної циклізації оперують синтезом цільових продуктів з доступних дешевих реагентів з використанням нетоксичних й малотоксичних розчинників, що цілком відповідає вимогам енергозберігаючих технологій.



В якості вихідних матеріалів було використано циннамільний й бутенільні (тіо-)етери тієнопіримідину, які піддавалися дії електрофільних реагентів, в тому числі і таких, що містять фармакоформний фрагмент. Знайдено оптимальні умови максимальної регіоселективності процесу. В якості розчинників використовували малотоксичні речовини чи їх суміші: вода, етанол, оцтова кислота. Реакції проводили шляхом прикапування розчину електрофільного реагенту до ненасиченої похідної тієнопіримідину при постійному перемішуванні та температурі від 0 до 20 °С, залежно від природи розчинника та електрофільного реагенту.

В результаті дослідження умов циклізації було розроблені регіоселективні методики аелювання 5- і 6-членних гетероциклів. Склад та будову виділених сполук підтверджено елементним аналізом та спектральними методами (ІЧ, 1H NMR, ^{13}C NMR).

Цільові продукти, що містили фармакофорні фрагменти, згідно даним попереднього біологічного тестування, виявились біологічно активними сполуками стосовно бактеріцидної й фунгіцидної дії.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ 4-ПРОПІЛАМІНОПІРАЗОЛІВ

Бойко М.Ю.¹, Максимов Н.Б.²

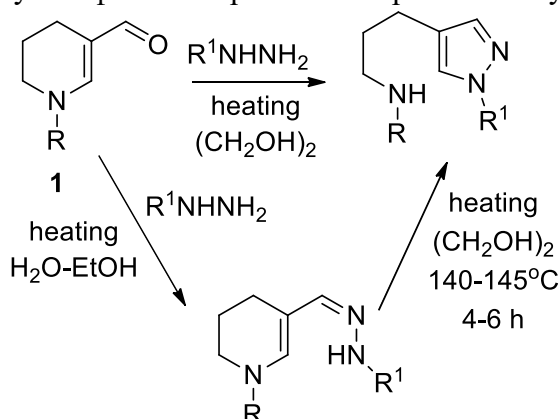
¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37;

² ТОВ «Спектрум Інфо», 01103, м. Київ, вул.Академіка Філатова 10-А оф.3/36,

Відомо, що похідні піразолу та піразолону виявляють різноманітну біологічну активність, а саме анальгетичну, протимікробну, антипіретичну, гіпогліметичну, та інші. Хімія заміщених піразолів на даний час вивчена вже досить ретельно. Відомо багато шляхів синтезу цієї гетероциклічної системи. Один із них заснований на реакції взаємодії гідразинів з β -снaмінокетонами, в результаті якої утворюються відповідні піразоли.

Так, взаємодія 3-карбоксиметил-1,4,5,6-тетрагідропіридинів та 1,4,5,6-тетрагідронікотинамідів з 1,2-N,N-динуклеофілами призводить до утворення відповідних 4-пропіламінопіразол-3-онів. А в результаті реакції 3-форміл-1,4,5,6-тетрагідропіридинів і заміщених гідразинів утворюються важкороздільні суміші цільових піразолів, нециклізованих гідразонів та продукти конкуруючих реакцій (приєднання по подвійному зв'язку та ін).

Наш підхід до розробки препаративного методу отримання нового класу похідних 1-заміщеного-4-пропіламінопіразолу полягає у вивченні взаємодії β -снaмінокетону (**1**) з 1,2-N,N-динуклеофільними реагентами різного типу (монозаміщеними гідразинами).



R	R ¹	Час реакції, год	Вихід реакції, %
COOEt	Ph	5	88
COOEt	2-Cl-C ₆ H ₄	6	76
COOEt	4-Cl-C ₆ H ₄	6	84
COOEt	CH ₃	5	86
COOEt	s-Bu	5	86
COOEt	(CH ₂) ₂ OH	5	80

Окрім того, нами було встановлено, що, на відміну від незахищеного 3-форміл-1,4,5,6-тетрагідропіридину, реакція з 1-карбокситетил-3-форміл-1,4,5,6-тетрагідропіридином розпочинається виключно з атаки атома N₁ нуклеофілу по карбонільній групі вихідного 3-форміл-1,4,5,6-тетрагідропіридину, і веде до утворення 1-заміщених-4-пропіламінопіразолів.

Будову отриманих сполук доведено методами ЯМР (¹H, ¹³C) та мас-спектроскопії.

ВЗАЄМОДІЯ ДІЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ 5-(ГІДРОКСИАЛКІЛАМІНО)-1,3-ОКСАЗОЛ-4-ІЛФОСФОНОВИХ КИСЛОТ З ХЛОРОВОДНЕМ, ЙОДОВОДНЕМ ТА РОДАНИСТОВОДНЕВОЮ КИСЛОТОЮ

Владіміров С.О.¹, Абдурахманова Е.Р.², Головченко О.В.², Броварець В.С.², Воловенко Ю.М.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; sergey1vladimirov@gmail.com

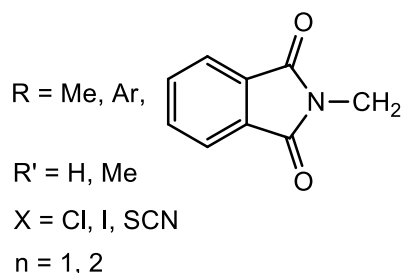
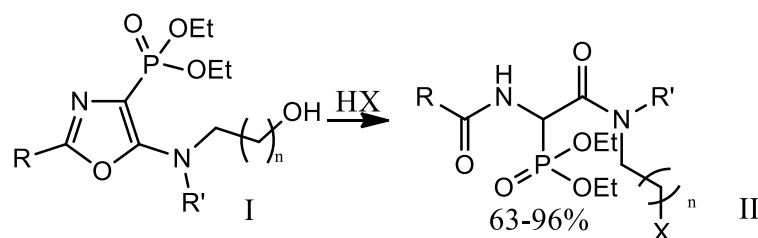
² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вулиця Мурманська, 1, Київ, 02000

Відомо, що похідні 5-аміно-1,3-оксазолу є реакційноздатними сполуками і здатні перетворюватись у різноманітні інші гетероциклічні системи.

Окрім цього, вони не стійкі в кислому середовищі і розщеплюються з утворенням ациклічних продуктів [1]. Особливу увагу привертають похідні 5-аміно-1,3-оксазол-4-ілфосфонових кислот, які в умовах кислотного розщеплення утворюють амід, що містить фрагмент фосфорильованого гліцину і структурно схожі на представників класу пептидоміметиків.

Раніше було показано, що при дії на діетиловий естер 5-N-(2-гідроксиетил)-N-метиламіно-2-феніл-1,3-оксазол-4-ілфосфонових кислот хлороводнем в безводних умовах з високим виходом утворюється фосфорильований пептидоміметик, що містить N-термінальний 2-хлоретильний фрагмент [2].

На основі цього нам вдалося знайти підхід для введення галогенів та тіоціанатної групи в алкіламіний фрагмент молекули фосфорильованого аміду. Для цього було використано діетилові естери оксазол-4-ілфосфонових кислот (I) та хлороводень, а також йодоводень та роданистоводнева кислота, що були отримані безпосередньо в реакційній суміші з відповідних солей у присутності SSA (SiO₂-OSO₃H).



Сполуки II являють собою густі, злегка забарвлені масла.

1. “Синтези та перетворення заміщених 5-аміно-і 5-гідразино-1,3-оксазолів / О.В. Шаблікін, О.П. Козаченко, В.С. Броварець, Б.С. Драч // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. — 2010. — Т. 8, вип. 3(31). — С. 24-41. — Бібліогр.: 162 назв.

2. E.R. Abdurakhmanova, N.O. Dorofeyeva, O.I. Lukashuk, O.V. Holovchenko, V S. Brovarets, The synthesis of new phosphonopeptidomimetics and their effect on the functional cardiac output, *Journal of Organic and Pharmaceutical chemistry*, DOI:10.24959/ophcj.16.882

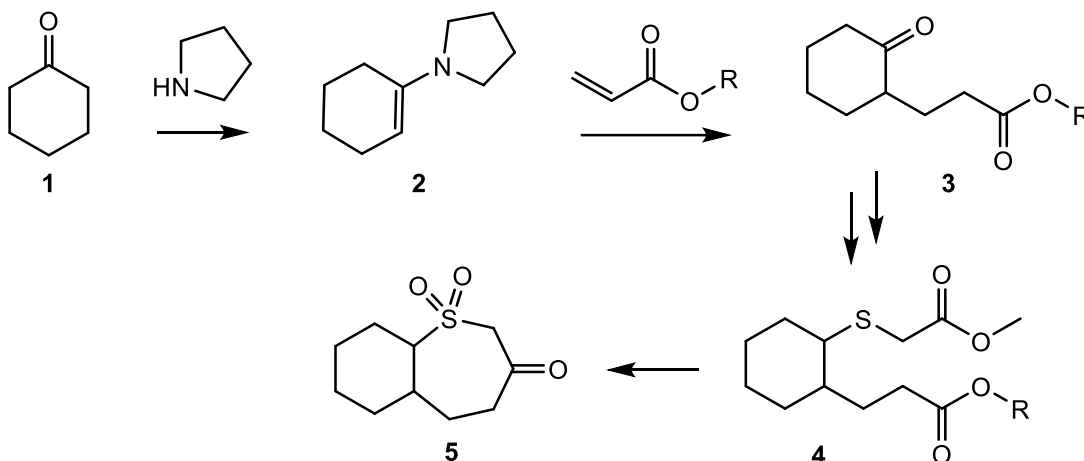
РОЗРОБКА МЕТОДІВ СИНТЕЗУ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЄПАНІВ

Гатич Д.І., Мілохов Д.С., Воловенко Ю.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
danylogatykh@gmail.com

Циклічні β -кетосульфоні – клас хімічних об'єктів з широким спектром біологічної дії. Серед них виявлені речовини з антибактеріальними, протівірусними, протизапальними властивостями. Також, β -кетосульфоні містять активований СН фрагмент та карбонільну групу, що сприяє застосуванню їх в якості зручних реагентів при створенні нових сполук.

В основу наших досліджень покладено пошук методів синтезу мало вивчених й принципово нових субстратів даного класу, а саме похідних конденсованих тієпанів. Загальний підхід в створенні бензотієпін-3(2H)-ону **5** ґрунтується на внутрішньомолекулярній циклізації субстрату **4**, який отримано з відповідного кетоестеру **3**.



Синтез вихідного кетоестеру **3** здійснено на основі циклогексанону **1**. Запропоновано два підходи для утворення тієпохідних **4** придатних для подальшої циклізації цільового тієпану **5**. Даний метод дозволяє ввести необхідний гетероатом й створити просторово організовану систему для конденсації в семичленний цикл.

Перевагою даної схеми синтезу є доступність вихідних речовин та реагентів. Це надасть можливість розробити надійні підходи для синтезу конденсованих тієпанів варіюючи вихідні кетони. Подальша розробка методів синтезу нових циклічних β -кетосульфонів і дослідження їх хімічних властивостей дозволить розширити список доступних біологічно активних сульфонів.

Структура синтезованих сполук доведена фізико-хімічними методами: ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, мас-спектроскопії.

СИНТЕЗ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ НА ОСНОВІ *гем*-ДИФТОРОЦИКЛОПЕНТАНІВ/ГЕКСАНІВ

Герасимчук М.В.¹, Мельников К.П.^{1,2}

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

² ТОВ «НВП «Укроргсинтез»» 02000, Київ, вул. Червоноткацька 67.

Будівельні блоки на основі фторованих циклоалканів є важливими структурними елементами, значення яких стрімко росте в різних галузях, таких як пошук нових лікарських препаратів та агрохімія. Одним з найяскравіших прикладів цього є розробка Maraviroc (**1**), антиретровірусного препарату затвердженого FDA у 2007 р. В цьому прикладі використання 4,4-дифторциклогексан карбонової кислоти (**2**) для модифікації препарату, призвело до відкриття речовини з унікальним противірусним профілем і відсутністю спорідненості до hERG каналів. Не дивно, що сполука **2** та інші 4,4-дифторциклогексильні фрагменти широко використовувались в медичній хімії. В той же час ізомерні і гомологічні *гем*-дифторциклоалкани **3-6** вивчені набагато менше. Похідні цих будівельних блоків розглядаються як потенційні і селективні інгібітори катепсину, пептидного транспорту холестеролових естерів (CEPT), антибактеріальні агенти, антагоністи M₃ мускаринових, V₁ брадікінінових, ORL1 рецепторів.

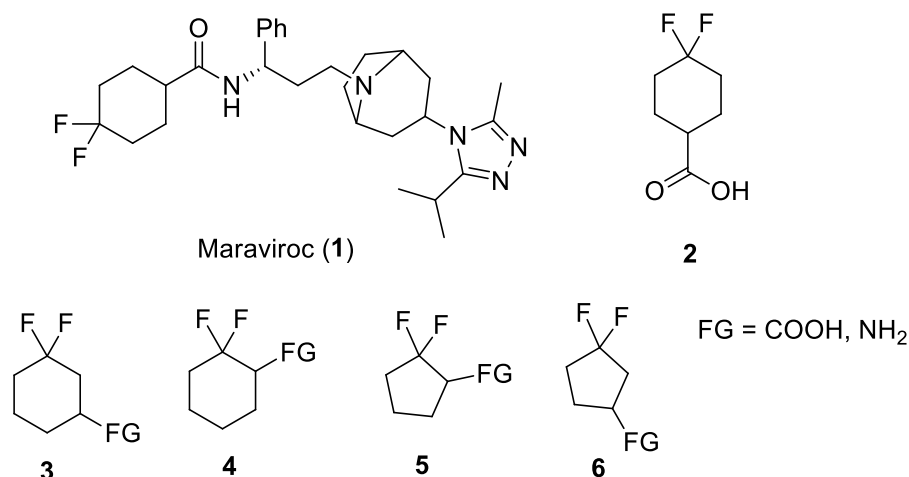


Рис. 1 Будівельні блоки на основі *гем*-дифторциклоалкоалканів.

Більшість методів синтезу сполук **3-6** засновані на деоксофторуванні відповідних кетонів з використанням Deoxo-Fluor[®]. В деяких випадках такі процедури дають суміш продуктів з вмістом менш ніж 25% цільової речовини. Інші відомі методи базуються на деоксофторуванні α -галогенкетонів з SF₄, реакціях α -діазокетонів з F₂, розкритті циклів 1-флуоро-2-ціано-епоксидів та ін.

В даній роботі описаний практичний підхід до синтезу *гем*-дифторциклогексанів/пентанів **3,6** заснований на деоксофторуванні відповідних кетоестерів отриманих за модифікованими літературними методами. Було проведено порівняльне дослідження ефективності використання різних фторуючих агентів (XtalFluor-E[®], DAST). Для сполук **4,5** пряме фторування кетоестерів приводить до суміші продуктів з низьким виходом цільової речовини. Тому для отримання даних фторованих похідних був розроблений альтернативний шлях синтезу.

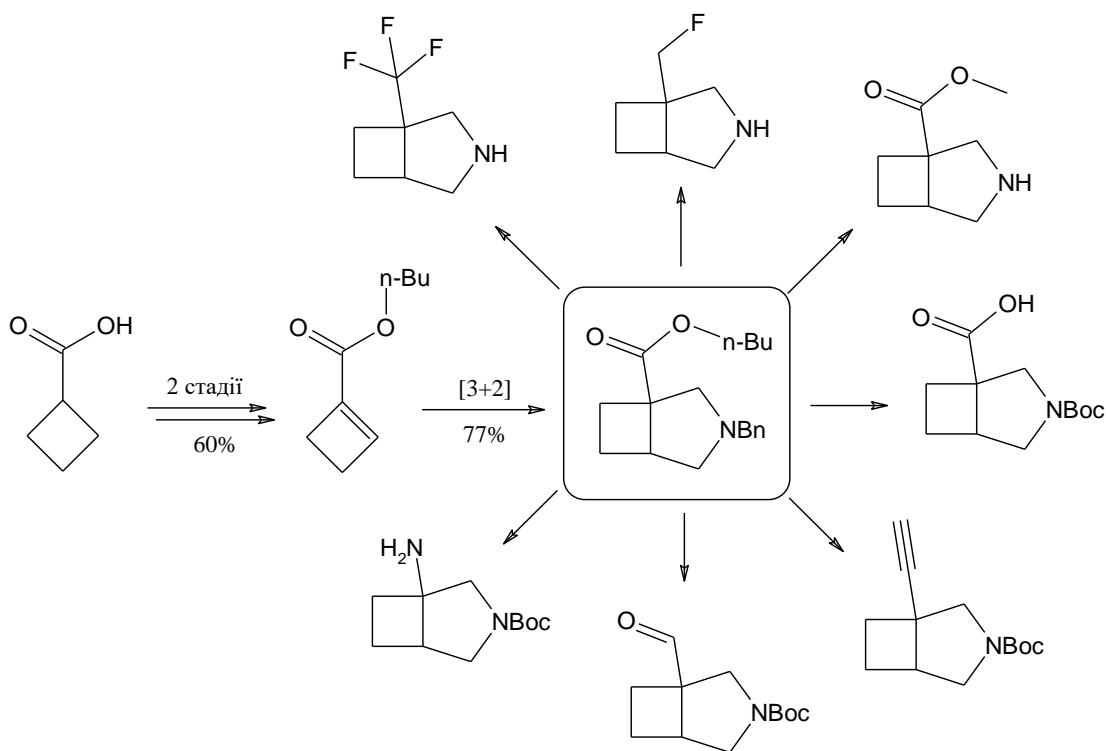
СИНТЕЗ 3,4-ЕТАНО- β -ПРОЛІНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Гомон А.А.^{1,2}, Гришук О.В.^{1,2}, Комаров І.В.^{1,2}

¹ КНУ імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78
tonygomon@gmail.com

Конформаційно обмежені будівельні блоки мають чітко визначену просторову орієнтацію функціональних груп, завдяки чому привертають до себе увагу медичних хіміків в контексті розробки нових лікарських засобів. З іншого боку, похідні пролінів дуже часто використовуються у пошуку нових біологічно активних сполук. Метою даної роботи є синтез 3,4-етано- β -проліну – нового конформаційно обмеженого біциклічного аналогу проліну, а також деяких його похідних – моно- та біфункціональних будівельних блоків на основі скелету 3-азабіцикло[3.2.0]гептану.



СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 6-АМІНО-2-БРОМО-4-ГІДРОКСИНОТИНАЛЬДЕГІДУ

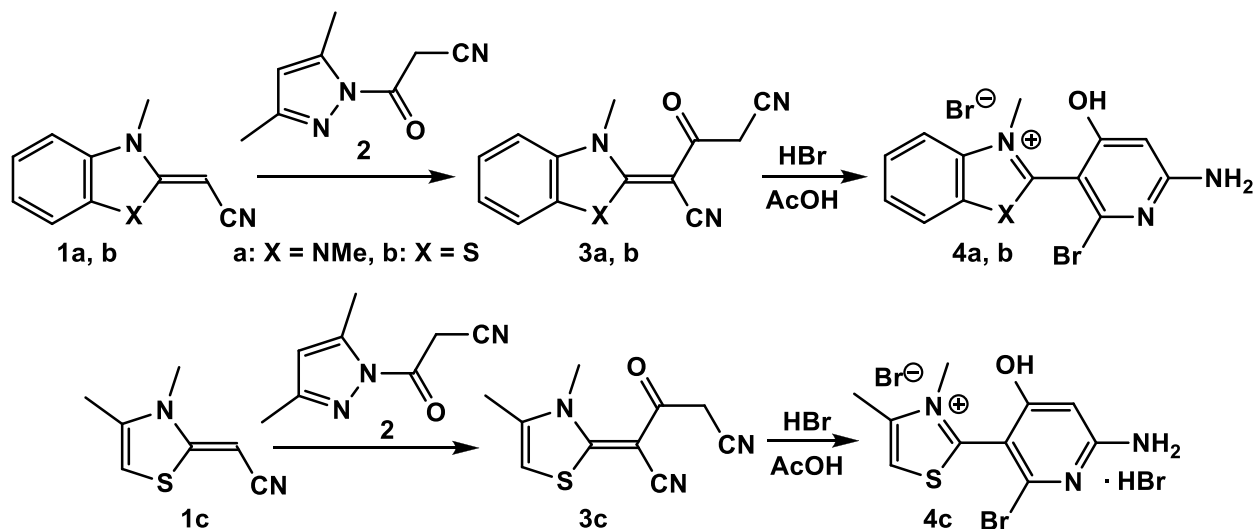
Денисенко О.В.^{1,2}, Твердохлібов А.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64, denisenko_alex@ukr.net;

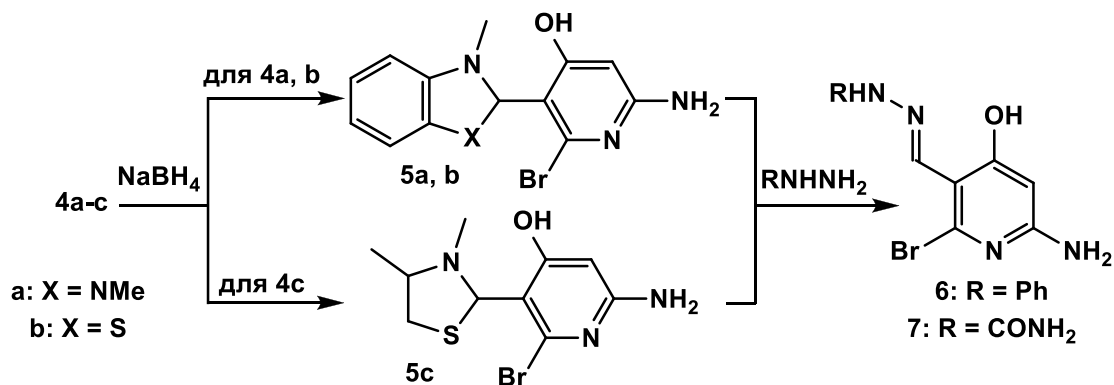
² Enamine Ltd., 01103, г. Киев, ул. Матросова 23, atver@univ.kiev.ua

Функціоналізовані 2-бромопіридин-3-карбальдегіди є перспективними будівельними блоками у сучасному органічному синтезі, адже наявність альдегідної групи у поєднанні з можливістю різноманітних перехресних реакцій за участі атома Бромів відкриває широкі можливості для хімічних модифікацій, у тому числі аелювання різних циклів.

Було встановлено, що ацилювання гетериліденацетонітрилів **1a–c** 1-(ціаноацетил)-3,5-диметилпіразолом **2** відбувається за екзоциклічним атомом Карбону з утворенням відповідних 2-гетериліден-3-оксопентандинітрилів **3a–c**. Обробкою одержаних динітрилів HBr/AcOH були одержані 2-(6-аміно-2-бromo-4-гідроксипіридин-3-іл)заміщені четвертинні солі **4a–c**, структура яких надійно доведена за допомогою рентгеноструктурного дослідження.



Відновлення **4a** та **4b** надлишком натрій борогідриду дозволило отримати цільові замасковані похідні нікотинальдегіду **5a** та **5b** з сумарними виходами 30–55% (виходячи з нітрилів **1**). У випадку сполуки **4c** реакція супроводжується повним відновленням тiazольного кільця з утворенням тiazолідинового аналога **5c**. Альдегідна природа похідних **5a–c** продемонстрована на прикладі їх перетворення на відповідні фенілгідрозон **6** та семікарбазон **7**. Утворення однакових продуктів реакцій **6** та **7** незалежно від вихідної сполуки **5a–c** є додатковим підтвердженням їх структур.



СИНТЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ 3-АЦЕТИЛКУМАРИНІВ

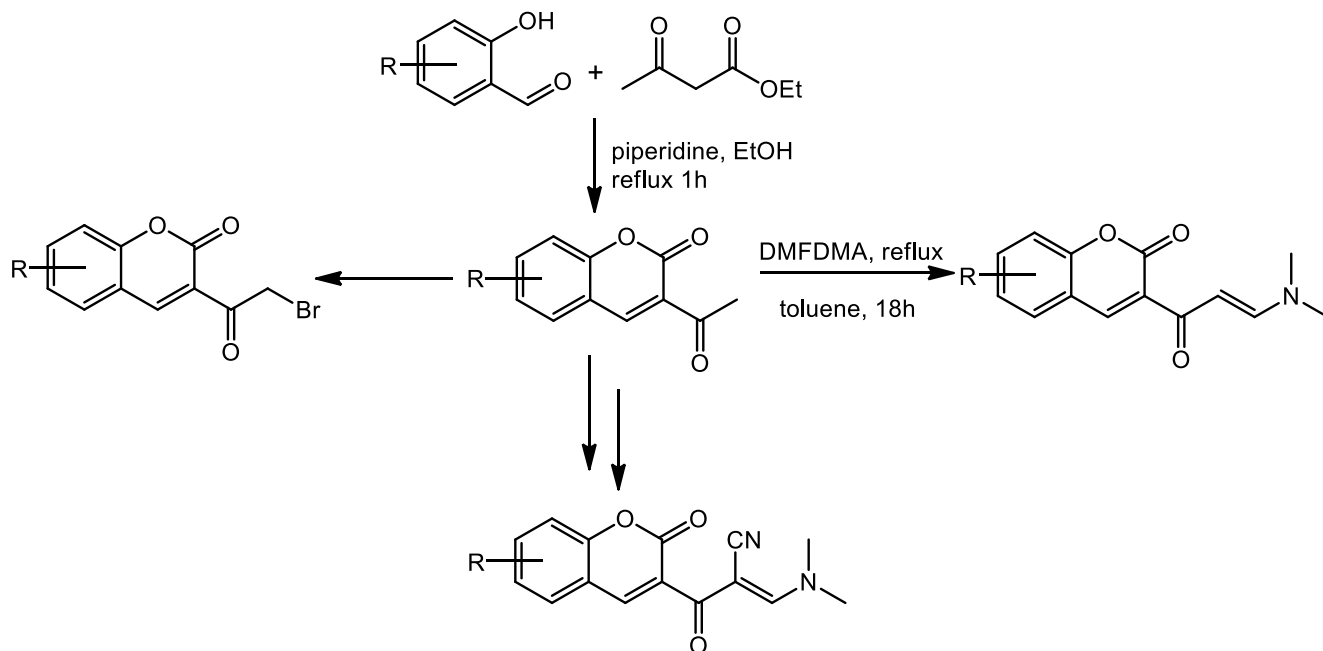
Докійчук С.Д., Москвіна В.С., Іщенко В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;
e-mail: orgnitro@gmail.com

3-Заміщені кумарини (2*H*-хромен-2-они) – перспективний клас гетероциклічних сполук, представники котрого проявляють антиоксидантні, антикоагулянтні, тромболітичні, жарознижуючі та протиракові властивості. В силу своєї низької токсичності для людини ці сполуки широко представлені як серед лікарських препаратів, так і в якості інсектицидів або родентицидів, як барвники та біологічні мітки.

Слід зазначити, що 3-ацетилкумарини є доступними та зручними вихідними реагентами для проведення різноманітної функціоналізації сполук кумаринового ряду шляхом введення фармакофорних гетероциклів та угруповань.

Використовуючи саліцилові альдегіди (R=H, OMe) в реакції Кневенагеля нами синтезовані відповідні 3-ацетилкумарини з високими виходами. З метою проведення різноманітної функціоналізації кумаринової системи та пошуку зручних та ефективних методів отримання біологічно активних речовин, отримані сполуки застосовані нами в якості вихідних для синтезу 3-(2-бromoацетил)-2*H*-хромен-2-онів та 3-(3-(диметиламіно)акрилоїл)-2*H*-хромен-2-онів. Досліджені реакції гетероциклізації отриманих сполук із C-, N-нуклеофілами, N,N- та N,O-бінуклеофілами.



Розроблені синтетичні методології та методики проведення різноманітної функціоналізації із застосуванням 3-ацетилкумаринів в якості вихідних реагентів можуть бути застосовані на практиці для синтезу нових біологічно активних сполук.

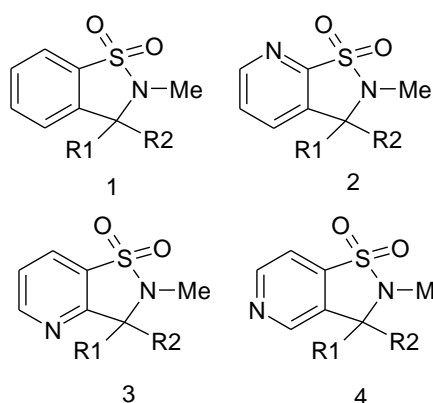
ОТРИМАННЯ ТІАЗОЛО[4,5-*b*]ПРИДИНІВ З ЕЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В ПРИДИНОВОМУ ЦИКЛІ

Дяченко М.С.^{1,2}, Добриденев О.В.¹, Воловенко Ю.М.¹

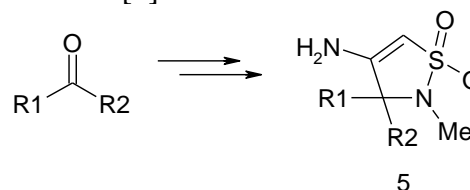
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Олександра Матросова, 23;
maksdya4enko99@gmail.com

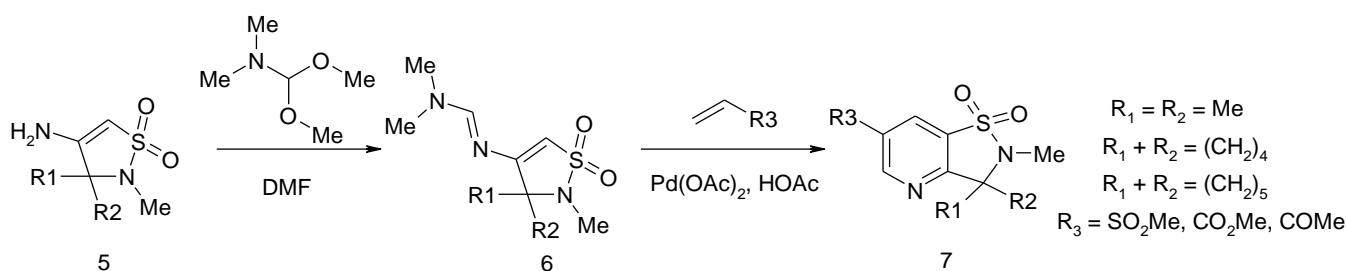
Сполуки, які містять в своєму складі анельовані до 1,1-ізотіазолдіоксиду ароматичні шестичленні кільця (**1-4**) є ефективними антагоністами рецепторів NK₃ людини [1]. Лікарські засоби цієї категорії ефективні проти хвороб психосоматичного спектру, гіпертонії, розладів центральної та периферичної нервової систем.



4-Аміно-2,3-дигідро-1λ⁶-ізотіазол-1,1-діоксиди (β-аміно-γ-сультамі) **5** було синтезовано з відповідних кетонів способом, розробленим на кафедрі органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка [2].



Було розроблено метод отримання піридинанельованих гетероциклів на основі β-аміно-γ-сультамів. Так, при дії диметилацеталю диметилформаміду на 4-аміно-2,3-дигідро-1λ⁶-ізотіазол-1,1-діоксиди **5** утворюються диметиламінометиліденові похідні **6**. Взаємодія зазначених сполук з електроноакцепторними алкенами в присутності діацетату палладію призводить до відповідних 6-заміщених тіазоло[4,5-*b*]піридинів **7**.



Усі отримані речовини охарактеризовано методами ¹H, ¹³C ЯМР, LCMS та GCMS.

Література:

[1] Патент США, МПК С 07 D 211/32. Human NK₃ receptor-selective antagonist compounds, method for obtaining them and pharmaceutical compositions containing them/D. Bichon et al.; заявник та власник Sanofi-Synthelabo(US) — № US6291671B1; заявл. 9.11.1999; опубл. 18.09.2001. — 64 с.

[2] Maria V. Popova, Alexey V. Dobrydenov, Maksim S. Dyachenko, Carine Duhayon, Dymytrii Listunov, Yulian M. Volovenko «Synthesis of a series of tetraminic acid sulfone analogues», *Monatshfte für Chemie*, **2017**, Vol. 148, P. 939-946.

СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ ВТОРИННОЇ СТРУКТУРИ ПЕПТИДОМІМЕТИКІВ НА ОСНОВІ 2-ПІРОЛІДИНМЕТАНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ

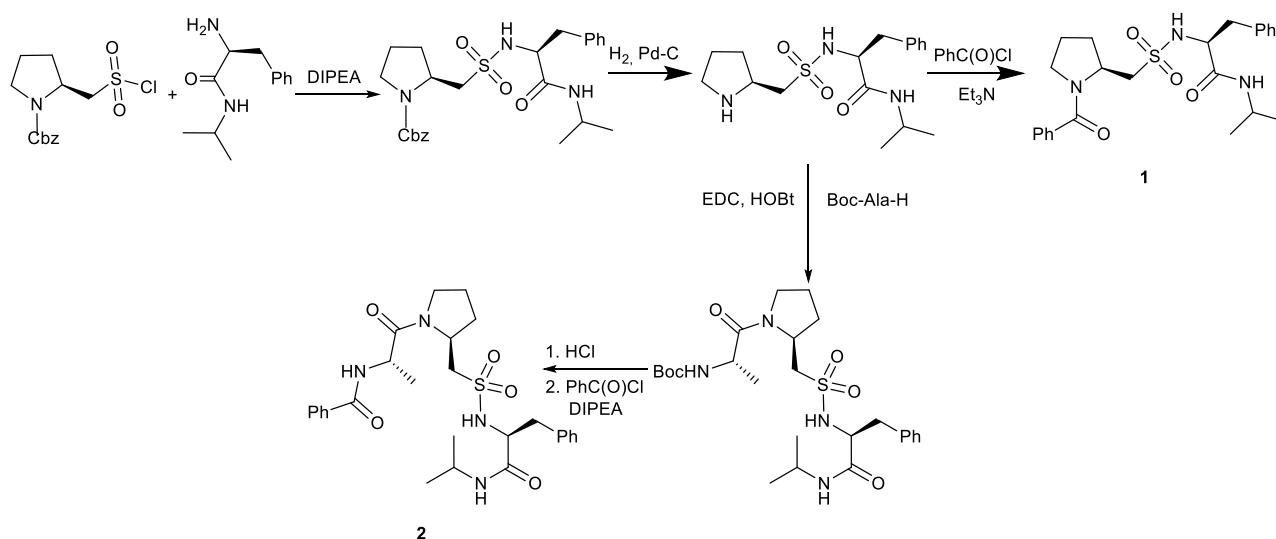
Жерш С.А.^{1,2}, Григоренко О.О.^{1,2}, Толмачов А.О.^{1,2}

¹ТОВ НВП «Снамін»; zhersh@ukr.net

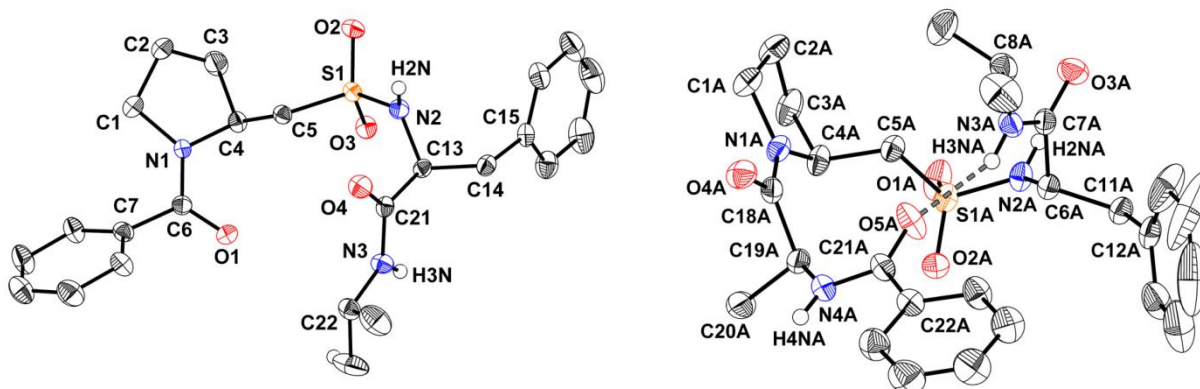
² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 60

Сульфонамідний зв'язок було запропоновано як один з неklasичних біоізостерів амідного зв'язку ще понад два десятиліття тому. Найближчий аналог α -амінокислот, α -аміноссульфонові кислоти та їх похідні, є порівняно нестійкими сполуками, тому основні дослідження пептидів на основі аміноссульфокислот були зосереджені на їх β аналогах. Найпростіший представник β -аміноссульфокислот – таурин – та похідні на його основі достатньо добре досліджені та знаходять широке застосування. В той же час, вивчення вторинних структур пептидоміметиків на основі даного типу сполук майже не проводилося.

Нами було синтезовано модельні пептиди на основі 2-піролідинметансульфонові кислоти за наведеною нижче схемою.



В результаті дослідження будови отриманих сполук методом рентгеноструктурного аналізу було виявлено, що вони утворювали β -вигин в випадку сполуки **1** та α -вигин у випадку сполуки **2**. В той же час, згідно даних ЯМР та ІЧ спектроскопії, згадані вторинні структури лише частково проявлялися в розчині без збереження внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.



СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ ПРИМІДИНТРИОНІВ РЕАКЦІЯМИ МЕТАТЕЗИСУ З ЗАКРИТТЯМ ЦИКЛУ

Кобижча Н. І., Головатюк В. М., Безуглий Ю. В., Кашиковський В. І.

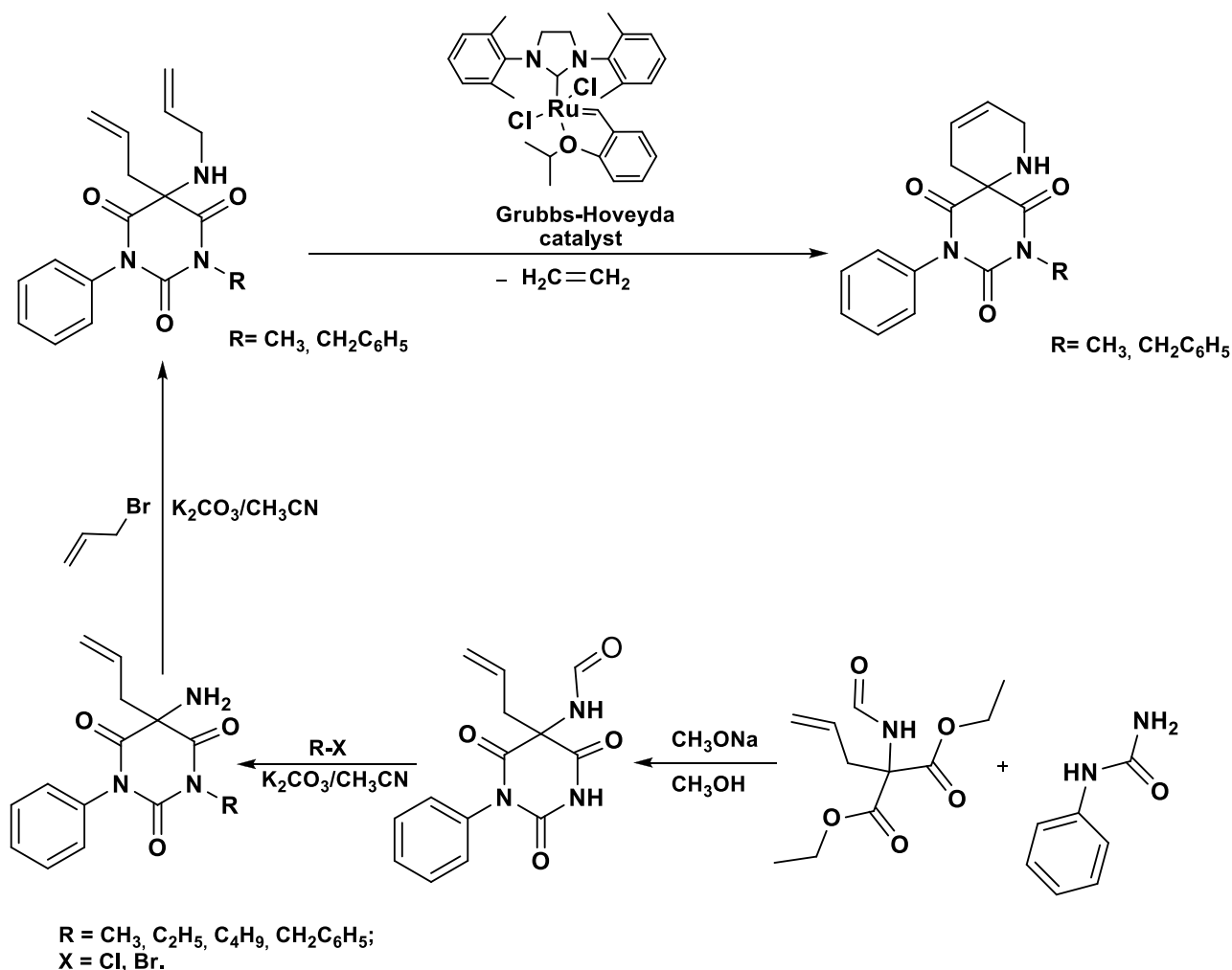
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

вул. Мурманська, 1; м. Київ-94, 02094

Kobyzhcha@nas.gov.ua

5-спіро-2,4,6-піримідинтриони є предметом підвищеної уваги дослідників завдяки широкому спектру біологічної активності. Серед них знайдено анальгетики, протисудомні засоби, антибактеріальні та фунгіцидні агенти, інгібітори матриксних металопротеїназ тощо.

Нами встановлено, що реакція метатецису із закриттям циклу за допомогою рутенійвмісного каталізатора Граббса-Ховеїди дозволяє отримувати нові спірогетероциклічні похідні з відповідних діалкенілвмісних 2,4,6-триоксопіримідинів за схемою:



Будова та хімічна чистота всіх отриманих сполук доведені даними спектроскопії ЯМР 1H , ^{13}C та мас-спектрометрії.

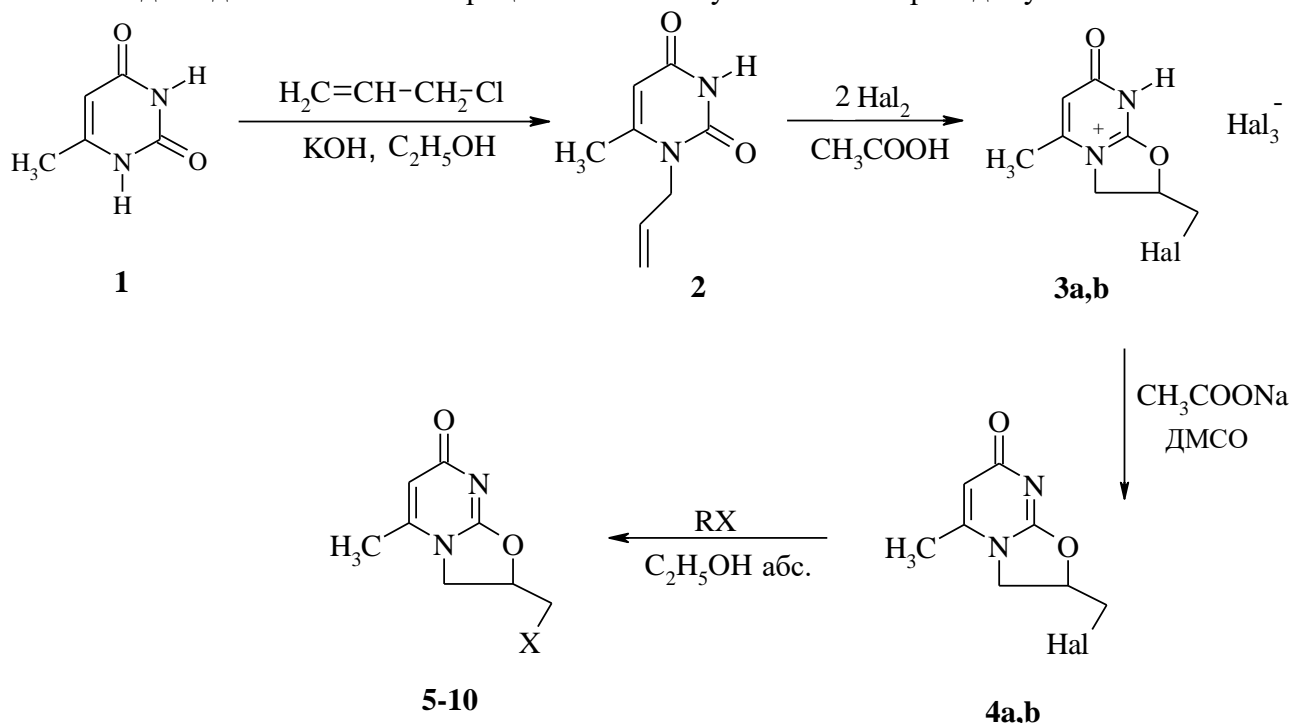
СИНТЕЗ КОНДЕНСОВАНИХ N-ПОХІДНИХ ПІРИМІДИН-2,4-ДІОНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Кралько І.Р., Яким'юк І.М., Сливка Н.Ю.

Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
43025, Луцьк, пр. Волі 13.

irynakralko@gmail.com

Дослідження гетероциклічних систем, що містять піримідиновий цикл є актуальними в теперішній час, через те, що багато з них володіють фізіологічною активністю і відомі, як лікарські препарати. 6-метилурацил – широко відомий високоєфективний протизапальний препарат. Використання новітніх методів дає змогу отримати цілий спектр цікавих за своєю будовою та властивостями сполук, які використовуються і слугують цілими синтетичними блоками для отримання структур більш складної будови. Тому актуальним завданням є синтез та дослідження нових гетероциклічних сполук на основі піримідину.



Hal = Br₂(a); I₂(b).

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

Так, в результаті проведених досліджень реакцією алкілювання алілом хлористим було синтезовано 1-(N-аліл)-6-метилпіримідин-2,4-діон (**2**), який досить легко вступає в реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації під дією галогенів з утворенням функціоналізованих похідних N-алкілпіримідин-2,4-діонів – галогенідів **3a,b**, що містять п'ятичленний цикл у своєму складі. Одержані солі, дією натрій ацетату в ДМСО, було переведено у відповідні їм основи **4a,b**. Реакцією нуклеофільного заміщення з відповідними нуклеофільними реагентами в абсолютному спирті було одержано ряд сполук – продуктів заміщення **5-10**.

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

СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ ПІРАНОНЕОФЛАВОНІВ

Красилов І.В., Шилін С.В., Москвіна В.С., Хиля В.П.

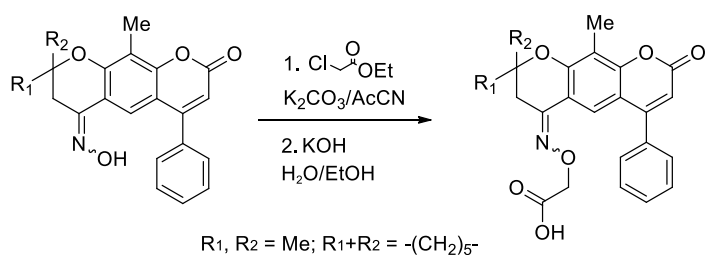
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, Україна, м. Київ, вул. Володимирська, 64, 01601

krazylov7@gmail.com

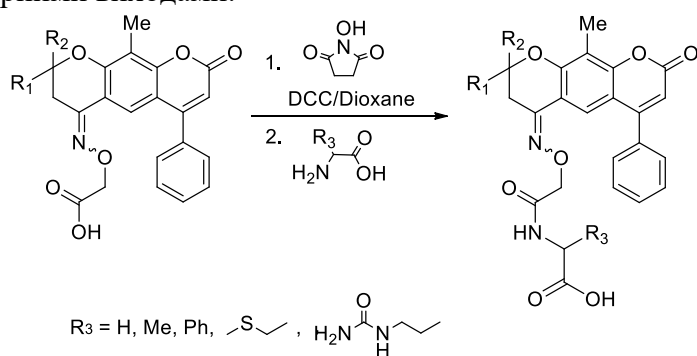
Піранокумарини – важливі біологічно активні сполуки – широко представлені як в рослинному світі серед лікарських рослин, так і серед синтетичних лікарських препаратів.

З іншого боку, амінокислоти в органічному синтезі часто застосовують для синтезу нових низькомолекулярних природних біорегуляторів з метою створення ефективних лікарських препаратів. Мета даного дослідження – розробка синтетичної методології та синтез сполук на основі піранокумаринів з амінокислотними фрагментами.

Раніше, нами вже була досліджена взаємодія піранокумаринів з гідроксиламіном, яка проходила виключно по атому оксигену при С-6 з утворенням оксимів піранонеофлавонів [1]. Алкілювання отриманих оксимів за допомогою етилового естеру хлорооцтової кислоти в умовах реакції Вільямсона та наступний гідроліз привело до отримання відповідних кислот піранонеофлавонів:



Амінокислотну модифікацію проводили, застосовуючи *N*-гідрокисукцинімідні естери, для яких характерна висока реакційна здатність та відсутність рацемізації в даній реакції. Як конденсуючий агент використовували дициклогексилкарбодіімід (DCC). Амінокислотні похідні отримані з гарними виходами.



1. Красилов І.В., Москвіна В.С., Хиля В.П. Оксими спіропіранонеофлавонів: Синтез та Властивості. Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ», Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2017, Травень 17-19, с. 97.

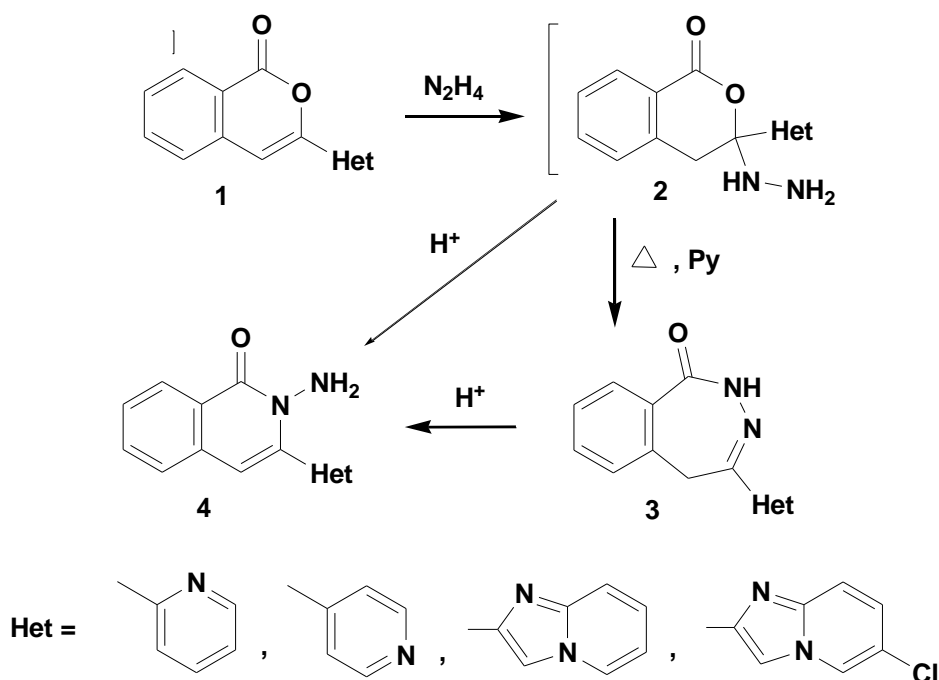
ВЗАЄМОДІЯ 3-ПРИДИЛ- ТА 3-(ІМІДАЗО[1,2-*a*]ПРИДИН-2-ІЛ)ІЗОКУМАРИНІВ З ГІДРАЗИНОМ

Крехова О.Ф., Коноваленко А.С., Шабликіна О.В., Іщенко В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Alexandra_kf@bigmir.net

Лікарські засоби, що містять 1,4-бензодіазепінове ядро, – це одна з найбільш розповсюджених у світі груп транквілізаторів. Альтернативні розробки у галузі пошуку нових препаратів для лікування розладів ЦНС стосуються сполук, що містять систему 2,3-бензодіазепіну. Одним із найбільш зручних і багатообіцяючих підходів до синтезу таких структур є рециклізація ізокумаринового циклу дією гідразину.

Нами була досліджена ця реакція для похідних ізокумарину **1** [1–3] з *N*-вмісними гетероциклічними замісниками (піридиновим та імідазопіридиновим) у положенні 3.



Утворення похідних **3** відбувається з високим виходом та без побічних процесів. Рециклізації ізокумаринового циклу в 2,3-бензодіазепін-1-онової передуює приєднання молекули гідразину по положенню 3 ізохромонової системи (сполука **2**). В кислому середовищі система бензодіазепінону **3** зазнає швидкої рециклізації в *N*-аміноізохінолін-1-он **4**; цікаво, що сполуки типу **4** можуть так само легко утворитися при обробці кислотою проміжних продуктів **2**.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом 33373.

1. В.В. Іщенко, О.В. Шабликін, О.В. Туров, О.В. Шабликіна, В.П. Хиля *Доповіді Нац. Акад. Наук України*, № 4, 133 (2006)
2. Коноваленко, А.; Шабликіна О.; Іщенко В.; Хиля В. Нові 3-гетарилзаміщені ізокумарини. *Вісник КНУ. Хімія* **2017**, 1(53), 6-8.
3. Шаблыккіна, О. В.; Шаблыккін, О. В.; Іщенко, В. В.; Вороная, А. В.; Хиля, В. П. *Хімія гетероцикл. соедин.* **2012**, (11), 1736-1741.

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ЗОНДІВ З ДВОМА ТА ТРЬОМА ХРОМОФОРАМИ — РЕЦЕПТОРАМИ АДЕНОЗИН-5'-ТРИФОСФАТУ

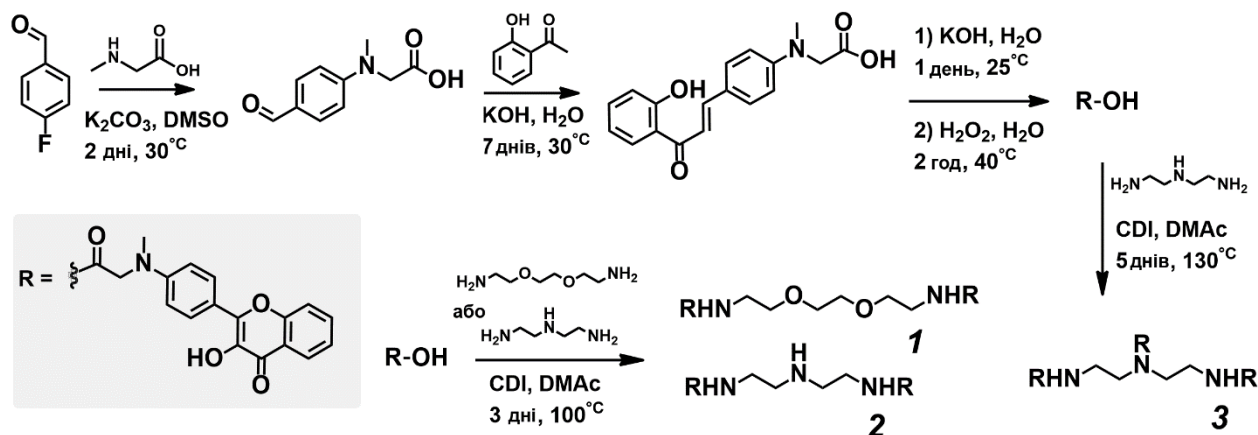
Кримченко Р.Є.¹, Бугера О.І.¹, Пивоваренко В. Г.¹
¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Більшість клітинних процесів, що супроводжуються виділенням вільної енергії, пов'язані з розпадом аденозин-5'-трифосфату (АТФ). Хімічна, механічна, осмотична та електрохімічна робота в клітинах виконується переважно за рахунок енергії гідролізу АТФ. Також відома участь АТФ в якості посередника позаклітинної сигналізації.

АТФ існує переважно у формі чотиризарядного аніону, що часто беруть до уваги в дизайні флуоресцентних зондів для його селективної детекції. Окрім іонних взаємодій, зв'язування АТФ із зондом забезпечують π - π стекінгом, водневими зв'язками та іон-дипольними взаємодіями. За таким принципом спроектовано і синтезовано значне число молекулярних флуоресцентних зондів. Перевагою 3-гідроксифлавонів як флуоресцентних зондів є їх простота будови, висока селективність та амплітуда флуоресцентної відповіді на АТФ у фізіологічних умовах [1].

Відомі зонди з двома хромофорами-рецепторами АТФ мають суттєві переваги у порівнянні з однохромофорними сполуками. Наприклад, пінцет **1** має кращі характеристики флуоресцентної відповіді – вищу амплітуду та інтенсивність сигналу, а також ширші концентраційні межі детекції АТФ [2]. Це свідчить про перспективність конструкцій зондів, що мають дві і більше хромофорно-рецепторні частини.

Метою нашої роботи є синтез симетричних зондів з двома (**2**) та трьома (**3**) хромофора-рецепторами на основі 3-гідроксифлавону та діетилентриамінового лінкеру для визначення АТФ у межах його фізіологічних концентрацій.



Синтезовані сполуки **2** та **3** були розділені шляхом вискоєфективної рідинної хроматографії. Будову синтезованих сполук **2-3** та чистоту зразків підтверджено методами 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічного аналізу.

Автори щиро вдячні компанії «Єнамін» за допомогу з устаткуванням та реативами, за проведення хроматографічної очистки зразків та за апаратурну підтримку доказу їх будови.

1. D.A. Yushchenko, O.B. Vadzyuk, S.O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mely, V.G. Pivovarenko. Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye. *Analytical Biochemistry* 369 (2007) 218–225.
2. R. Krymchenko, R. P. Linnik, O. Bugera, O. A. Zaporozhets, V. G. Pivovarenko. Molecular tweezer for fluorescence detection of ATP in solutions on the flavonol platform. Стаття в роботі.

СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ГЕТЕРОАЛІФАТИЧНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

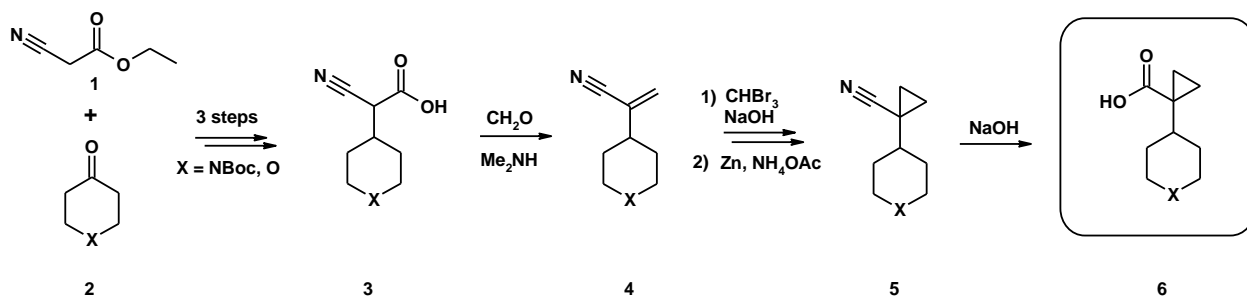
Кучковська Ю.О.¹, Грищук О.В.², Григоренко О.О.¹

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

²Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78;
yuliya.kuchkovska@gmail.com

Входячи у топ-10 найчастіше застосовуваних циклічних систем серед лікарських засобів з молекулярною масою менше 500 г/моль зазначених у FDA Orange Book¹, циклопропановий фрагмент має виняткові фізико-хімічні властивості та суттєво відрізняється від своїх гомологів. Включення конформаційно жорсткої структури циклопропану в субстрат має позитивний вплив на ADME параметри сполуки, сприяє набуванню біологічно активної конформації та полегшує зв'язування з мішенню².

Метою нашого дослідження є розробка методу синтезу 1,1-дизаміщених циклопропанкарбонových кислот з гетероаліфатичними замісниками, а саме піперидиновим та тетрагідропірановим фрагментами, з комерційно доступних реагентів. В результаті, було отримано ряд нових сполук, раніше не описаних в літературних джерелах, що є перспективними об'єктами для сучасної медичної хімії.

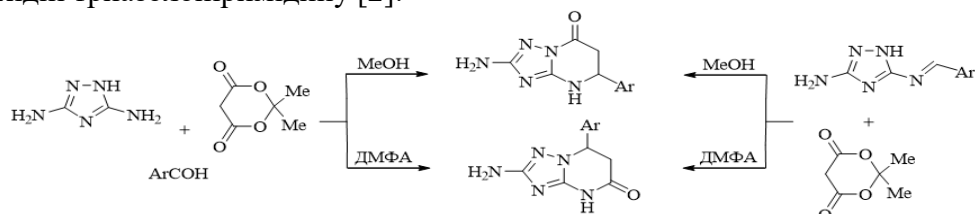


1. Taylor, R. D., Maccoss, M. & Lawson, A. D. G. Rings in drugs. *J. Med. Chem.* **57**, 5845–5859 (2014).
2. Talele, T. T. The 'cyclopropyl Fragment' is a Versatile Player that Frequently Appears in Preclinical/Clinical Drug Molecules. *J. Med. Chem.* **59**, 8712–8756 (2016).

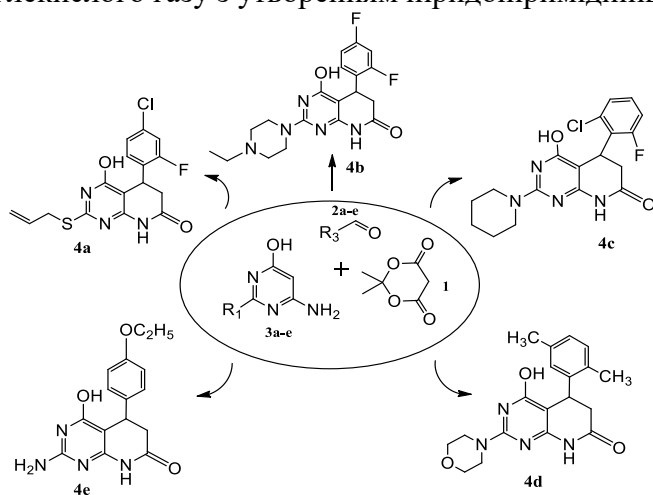
КИСЛОТА МЕЛЬДРУМА В РЕАКЦІЯХ З ПОХІДНИМИ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ ТА 2,6-ДІАМІНОПІРИДИН-4-ОЛАМИ

К.І. Марченко, Л.Л. Замігайло, Н.М. Колос
Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна
katrin_marchenko@yahoo.com

Мета роботи полягала у вивченні продуктів трикомпонентних конденсацій за участю кислоти Мельдрума, похідних 6-амінопіримідину та заміщених бензальдегідів. Раніше одним із нас була вивчена взаємодія аміноазолів (5-аміно-3-*R*-1*H*-1,2,4-триазолі, 3-метил-5-аміно-1*H*-піразол, 1-феніл-3-метил-5-амінопіразол) з ароматичними альдегідами та кислотою Мельдрума і було показано, що реакція супроводжується деструкцією 1,3-діоксан-4,6-діонового циклу з утворенням азолопіримідинових систем [1]. Було встановлено, що у випадку 3,5-діаміно-1,2,4-триазолу в умовах кінетичного контролю реакції (розчинники – MeOH, EtOAc–Py) утворюються 7-оксопохідні, тоді як в ДМФА (термодинамічний контроль) – 5-оксопохідні триазолопіримідину [2].



Нами показано, що нагрівання ароматичних альдегідів, кислоти Мельдрума і 2-заміщених 4-гідрокси-6-амінопіримідинів в 2-метоксиетанолі також супроводжується елімуванням молекули ацетону і вуглекислого газу з утворенням піридопіримідинів **4a-e**.



2a-e: **a** $R_3 = 2\text{-F-4-ClC}_6\text{H}_3$, **b** $R_3 = 2,4\text{-(F)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **c** $R_3 = 2\text{-F-6-ClC}_6\text{H}_3$, **d** $R_3 = 2,5\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **e** $R_3 = 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$;

3a-e: **a** $R_1 = \text{C}_3\text{H}_5\text{S}$, **b** $R_1 = \text{EtN(C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$, **c** $R_1 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, **d** $R_1 = \text{O(C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$, **e** $R_1 = \text{H}_2\text{N}$

Хімізм реакції полягає у взаємодії ароматичного альдегіду та кислоти Мельдрума, що веде до продукту конденсації Кновенагеля. Подальша взаємодія α , β -ненасиченої сполуки з найбільш нуклеофільним центром амінів – атомом C_5 , і наступна циклоконденсація дозволяє виділити продукти **4a-e**. Їх структура і склад доведені з використанням спектрів ЯМР ^1H і елементного аналізу.

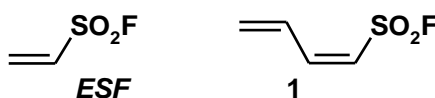
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БУТА-1,3-ДІЕН-1-СУЛЬФОНІЛ ФТОРИДУ

Михальчук В.Л.^{1,2}, Черпаха А.Ю.², Толмачов А.О.¹

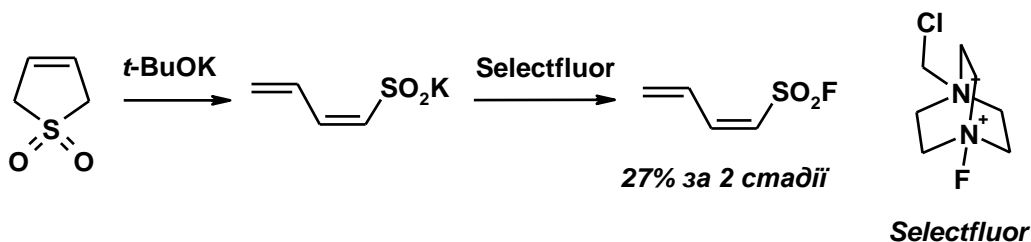
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vmlchem@gmail.com

² Enamine Ltd., 01103, м. Київ, вул. Матросова 23

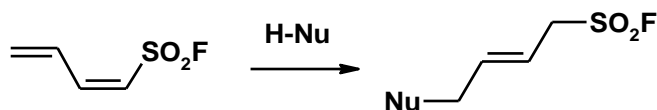
Сульфонілфториди привернули значну увагу останнім часом, вони широко використовуються в дизайні ковалентних інгібіторів та в якості реакційних зондів в хімічній біології та молекулярній фармакології. Одним з найкращих реагентів для введення -SO₂F групи є етенсульфоніл фторид (ESF), сильний акцептор Міхаеля. Нами було синтезовано бута-1,3-діен-1-сульфоніл фторид **1**, аналог етенсульфонілфториду.



Синтез було проведено взаємодією доступного 3-сульфолену з *трет*-бутилатом калію та подальшим окисненням отриманого сульфінату за допомогою Селектфлуору. За допомогою ЯМР спектроскопії, а саме ядерного ефекту Оверхаузера було встановлено, що селективно утворюється *Z*-ізомер бута-1,3-діен-1-сульфоніл фториду.



В подальшому нами було досліджено хімічні властивості бута-1,3-діен-1-сульфонілфториду. Він легко вступає в реакцію 1,6-приєднання нуклеofilів як акцептор Міхаеля. В реакцію вступають первинні та вторинні аміни, тіоли та різноманітні *C*-нуклеофіли.



Отримані сульфонілфториди володіють значною можливістю для подальшої функціоналізації.

ДИЗАЙН ТА СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПІНЦЕТІВ ДЛЯ ДЕТЕКЦІЇ АТФ НА ОСНОВІ ФЛАВОНОЛІВ

Бугера О.І., Нетребчук А.П., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул.

Володимирська, 64/13

nastyanet1994@gmail.com

Аденозинтрифосфат (АТФ) є основним джерелом енергії в клітині, регулятором багатьох біохімічних процесів та однією з вихідних сполук у синтезі ДНК та РНК. Тому розробка молекулярних пристроїв для реєстрації його локальної концентрації під час перебігу біологічних процесів є актуальною, хоча і складною задачею внаслідок накладання просторових і часових обмежень, а також жорстких вимог до селективності визначення АТФ на фоні інших нуклеозидфосфатів, присутніх у середовищі [1].

В основу даної роботи поставлено завдання створити флуоресцентні зонди для визначення аденозинтрифосфату з розширеними межами чутливості, збільшеним співвідношенням сигнал/шум та вищою яскравістю флуоресценції зонду і його комплексу з АТФ. Раніше нами було виконано дизайн та синтез флуоресцентних пінцетів з довгим спейсером **1** та **2** [2]. Однак дані пінцети існують в закритій формі за рахунок стекінг-взаємодії планарних частин. Тож було розроблено та синтезовано модельні пінцети з коротким спейсером (**3,4**), що гарантує розкрити конформацію у розчині (Рис. 1).

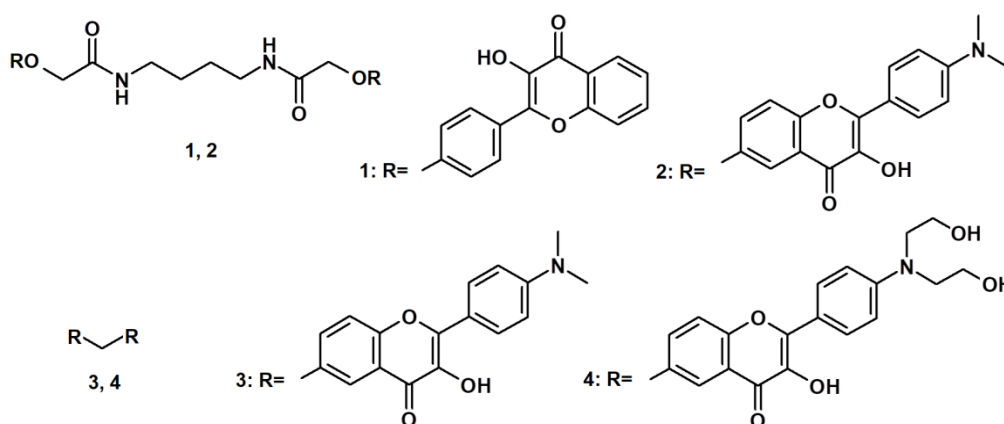


Рис.1 Молекулярні пінцети на основі 3-гідроксифлавонів

Будову синтезованих сполук та чистоту їх зразків підтверджено методами ^1H -ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічного аналізу. Сполуки демонструють жовто-зелену флуоресценцію у розчинах.

1. V. G. Pivovarenko, O. Bugera, N. Humbert, A. S. Klymchenko, Y. Mély. A Toolbox of Chromones and Quinolones for Measuring a Wide Range of ATP Concentrations. *Chemistry – A European Journal*. 2017, 23, 11927.

2. Бугера О. І., Нетребчук А. П., Пивоваренко В. Г. Дизайн та синтез молекулярного пінцету для детекції АТФ на основі 3-гідроксифлавонолу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка* (ISSN 1728-3817). 2017, 2, №54, 67.

СИНТЕЗ СУЛЬФАМІДІВ НА ОСНОВІ 2-ПІРОЛІДОНУ

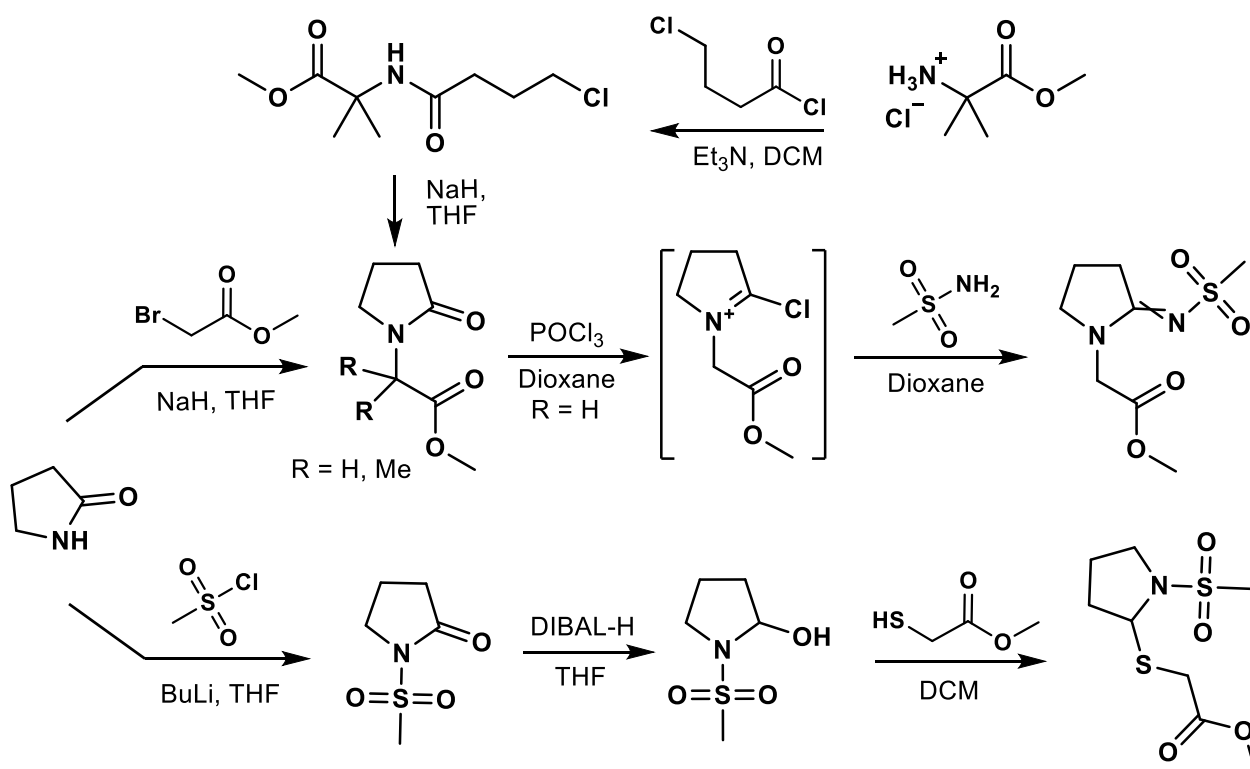
Однорог М.С., Мілохов Д.С., Воловенко Ю.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
max.odnoro96@gmail.com

На сьогоднішній день, боротьба з онкологічними захворюваннями займає провідне місце серед науковців, які займаються медичною хімією. Розробка шляхів синтезу нових препаратів, що потенційно матимуть протипухлинні властивості – це перший крок на шляху подолання цієї хвороби.

Велика кількість наукових робіт присвячується такому класу сполук як сульфаміди. Було доведено, що вони дійсно мають протипухлинну дію, багато з них також є антимікробними і протидіабетичними препаратами. А ще більш сильну дію мають їх циклічні аналоги – сультами.

У нашому дослідженні ми вирішили поєднати сульфаміди з іншою основою фармацевтичних блоків – піролідіном. Як відомо, похідні 2-піролідону входять, наприклад, до складу препаратів пірацетамового ряду.



На нашу думку, шляхи синтезу модифікованих сульфамідів на основі 2-піролідону мають великий науковий інтерес. Тож нами було синтезовано декілька прекурсорів, які в подальших наших розробках будуть перетворені на сультами.

Структури синтезованих сполук були доведені сучасними фізико-хімічними методами.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ 1-ГЕТАРИЛ-2,2-ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНІВ З ПІРАЗОЛОМ В ЯКОСТІ МОДЕЛЬНОГО ГЕТЕРОЦИКЛУ

Пашко М.О.¹, Носик П.С.²

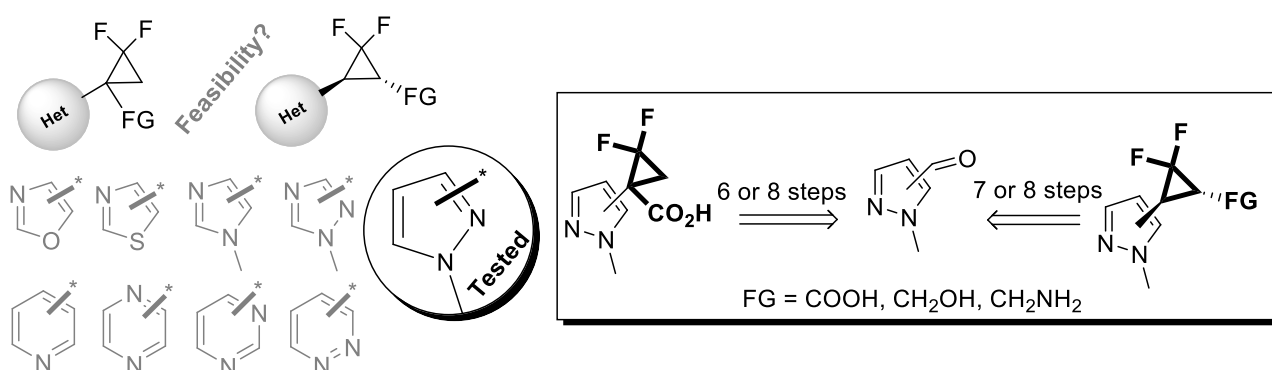
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; Kolya.Pashko.a@gmail.com

² ТОВ "Науково-виробниче підприємство" Укроргсинтез", Україна, 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67, корп. 45; nosykr@gmail.com

Розробка нових хемотипів для відкриття лікарських препаратів є важливим завданням органічної хімії. Гідрофільні, sp^3 -збагачені, конформаційно обмежені будівельні блоки, з низькою молекулярною масою, вважаються вигідними для ефективного вирішення цієї проблеми. Оптимально підходять під ці умови сполуки, що містять разом гетероцикл, карбоцикл, функціональні групи і бажано атоми фтору.

В цій роботі була висунута ідея для проектування будівельних блоків, які несуть 1-гетарил-2,2-дифторциклопропановий фрагмент. Була запропонована синтетична модель на основі 3-, 4- і 5-заміщених похідних піразолу для валідації підходу. Вибір піразолу в якості модельного гетероциклу не був випадковим, оскільки 3-, 4- і 5-піразолільні замісники можуть моделювати π -акцепторні, π -амфотерні і π -донорні гетероциклічні фрагменти, відповідно. Тому це дослідження може дати нам загальні рекомендації по розширенню процедур для інших гетероциклічних кілець.



Результатом цієї роботи стали мультиграмовий синтез набору функціоналізованих транс-дизаміщених 1-піразоліл-2,2-дифторциклопропанів і синтез набору 1-піразоліл-2,2-дифторциклопропан-1-карбонових кислот в аналітичних масштабах з легко доступних N-алкілпіразол-3-, -4- і -5-карбоксальдегідів. Ці синтетичні дослідження дозволяють сформулювати попередні рекомендації з проектування будівельних блоків які несуть 1-гетарил-2,2-дифторциклопропановий фрагмент та бібліотек на його основі.

МУЛЬТИГРАМОВИЙ СИНТЕЗ C₄/C₅ 3,3-ДИФТОРО-ЦИКЛОБУТИЛЗАМІЩЕНИХ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ

Пашко М.О.¹, Мельников К.П.^{1,2}

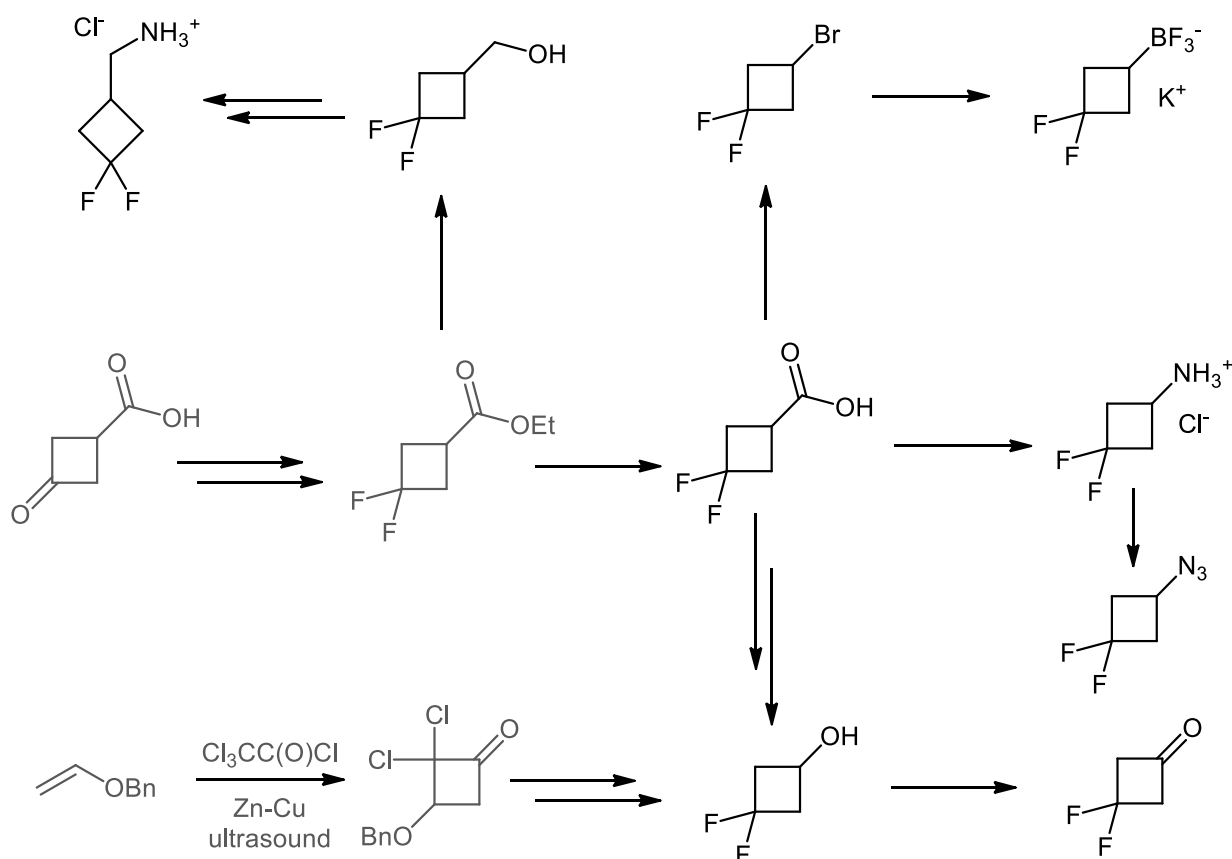
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pashko.misha98@gmail.com

²ТОВ НВП «Єнамін», 01103, м. Київ, вул. Матросова, 23, konstantyn.melnykov@gmail.com

Циклоалкани є важливими структурними фрагментами. Вони доволі часто зустрічаються в природних і потенційно біологічно активних сполуках. З цих циклічних сполук циклобутан є найменшим структурним фрагментом, який (на відміну від циклопропану) дозволяє конформаційне обмеження без істотних змін стереоелектронних властивостей вихідної молекули. Цільові будівельні блоки C₄/C₅ є важливими реагентами для програм відкриття лікарських препаратів, оскільки вони повністю сумісні з обмеженнями лідер-орієнтованого синтезу. Вони також можуть бути корисними для агрохімії та інших галузей прикладної науки.

У цій роботі описано підхід до синтезу 3,3-дифтороциклобутилзаміщених будівельних блоків (у тому числі карбонової кислоти, амінів, спиртів, азиду, трифторборату та кетону). Показано, що в більшості випадків етил 3,3-дифтороциклобутанкарбоксилат є зручним синтетичним проміжним реагентом для одержання цільових похідних. Для одержання 3,3-дифтороциклобутанолу/-ону, слід застосувати альтернативний шлях через [2+2] циклоприсоединення дихлорокетену до бензилвінілового ефіру.



C-H АКТИВАЦІЯ АНАЛОГІВ L-ПРОЛІНУ

Пирогова В.В.^{1,2}, Михайлюк П.К.^{1,2}

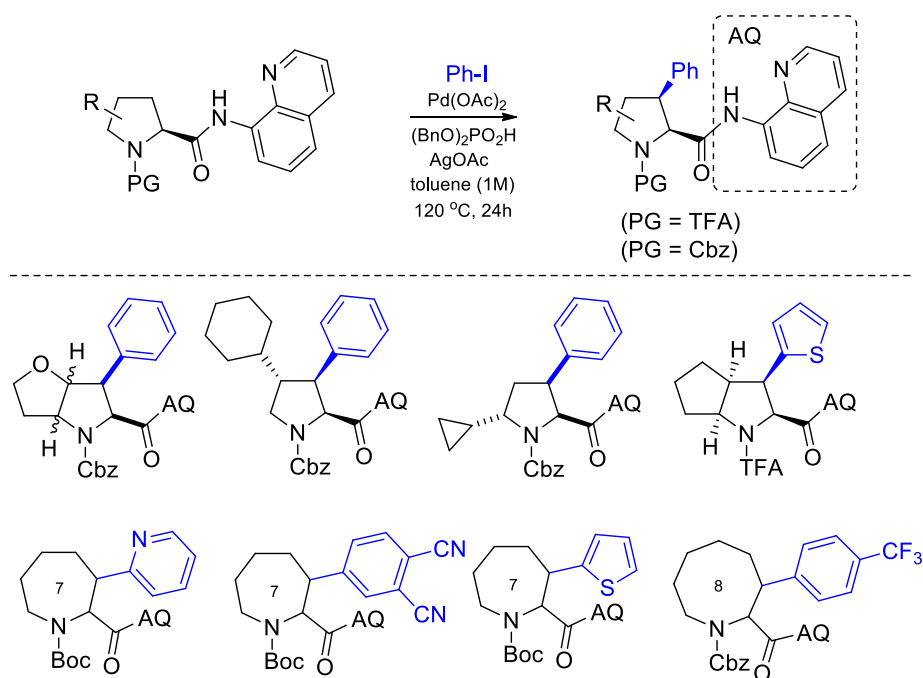
¹КНУ імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

valeriia.pyrogoval@gmail.com

В останні роки в сфері медичної хімії невпинно зростає інтерес до субстратів з потенційною біологічною активністю, які характеризуються великим значенням частки насичених атомів вуглецю в молекулі (Fsp³¹, Ar-sp³ aromatic-aliphatic balance²). Особливу увагу привертають насичені азагетероцикли, серед яких визначне місце посідають заміщені аналоги та гомологи L-проліну, адже вони задовольняють чимало вимог для бідлинг блоків медичної хімії, що підтверджується їх частим фігуруванням в структурах відомих медичних препаратів. Саме тому для синтетичної хімії постає питання розробки методів селективної модифікації таких субстратів. Одним з найелегантніших та ефективним є C–H активація. Так, перші роботи за даною темою датуються 2005 роком, в яких Daugulis та співробітники використовують 8-амінохінолін як направляючу групу в арилюванні C(sp³)–H зв'язків³. Пізніше з'являється публікація по стереоселективному арилюванню L-проліну по C(3)-атому⁴.

Метою нашої роботи була оптимізація методу C–H активації для функціоналізації похідних L-проліну з наступним використанням знайдених умов для широкого спектру субстратів. Окрім цього, були проведені досліді, спрямовані на вивчення впливу розміру гетероциклу амінокислоти на протікання реакції, в тому числі і на стереохімічні фактори. В роботі було досліджено C–H активацію на різних арилюючих агентах.



References

¹ Lovering, F. *Med. Chem. Commun.* 2013, 4, 515.

² Ritchie, T. J.; Macdonald, S. J. F.; Young, R. J.; Pickett, S. D. *Drug Discovery Today* 2011, 16, 164.

³ (a) Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13154. (b) Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3965.

⁴ (a) Affron, D. P.; Davis, O. A.; Bull, J. A. *Org. Lett.* 2014, 16, 4956. (b) Affron, D. P.; Bull, J. A. *Eur. J. Org. Chem.* 2016, 139.

ГАЛОГЕНУВАННЯ ТА ТЕЛУРОГАЛОГЕНУВАННЯ 5-МЕТАЛІЛ-6-ТІОКСОПІРАЗОЛО[3,4-*d*]ПІРИМІДИН-4-ОНУ

Повідайчик М.В., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.

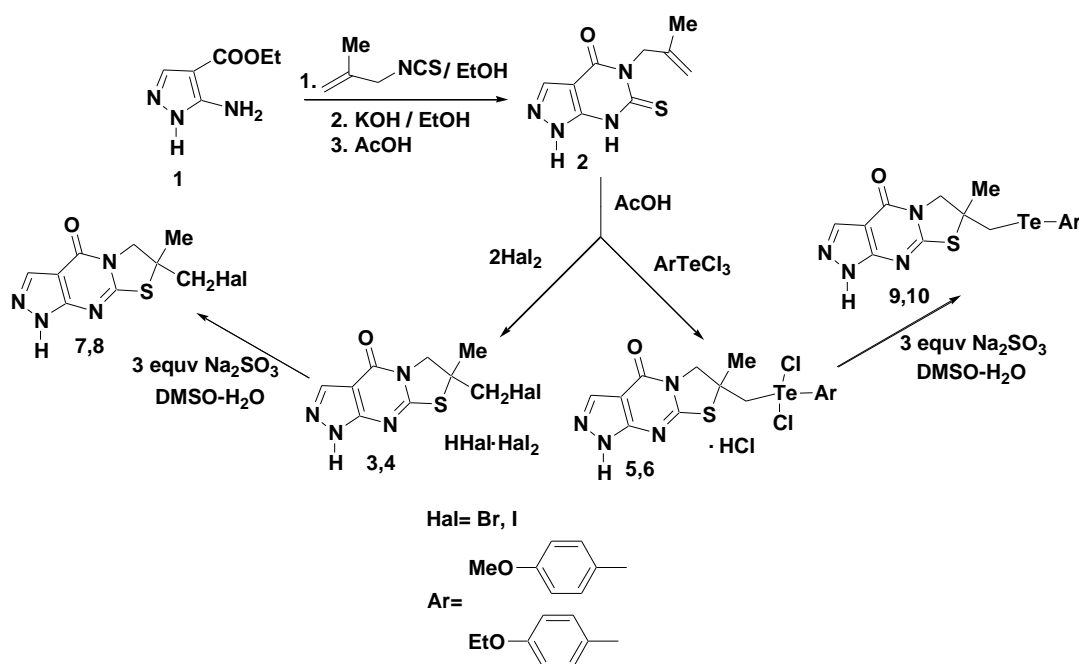
Ужгородський національний університет

88000, Ужгород, вул. Фединця, 53/1,

mariannapovidajchyk@gmail.com

Піразоло[3,4-*d*]піримідини є великим, ґрунтовно дослідженим типом органічних сполук, але їх синтетичний потенціал все ще залишається не повністю розкритим. Останнім часом вони викликають велику зацікавленість, як легкодоступні базові сполуки для отримання різноманітних типів гетероциклів. Деякі аналоги похідні піразоло[3,4-*d*]піримідину є ефективними при цитостатичній терапії пухлин, псоріазі та при комплексному лікуванні епілепсії у дітей. Вони можуть бути використані для лікування серцевої недостатності, гіпертонії, стенокардії та інфаркту міокарду. Синтез нових конденсованих поліциклічних сполук на основі піразолопіримідину, використовуючи метод електрофільної гетероциклізації, є актуальним завданням. Тому метою роботи є вивчення закономірностей реакцій електрофільних реагентів — бром, йод та арилтелуртрихлоридів з ненасиченими похідними піразоло[3,4-*d*]піримідину.

В якості модельного об'єкту використано 5-металіл-6-тіоксопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-он **1**, синтезований із функціонально заміщеного піразолу **1** та металілізотіоціанату. Піразоло[3,4-*d*]піримідин **2** містить декілька реакційних центрів для дії електрофільних реагентів і може утворювати як продукти приєднання, так і продукти циклізації. Нами встановлено, що внаслідок взаємодії 5-металіл-6-тіоксопіразоло[3,4-*d*]піримідин-4-ону з електрофільними агентами в середовищі оцтової кислоти при малих концентраціях реагентів відбувається анелювання тiazолінового циклу з утворенням лінійних поліядерних систем — гідрогалогенідів **3-6**. Очевидно, що спочатку відбувається приєднання електрофіла до кратного зв'язку алкенільного фрагмента з наступною внутрішньомолекулярною циклізацією на атом сульфуру. При обробці солей **3,4** та **5,6** надлишком натрій сульфїту в середовищі ДМСО-вода відбувається їх дегалогенування та дегідрогалогенування з утворенням продуктів **7,8** та телуридів **9,10** відповідно. Слід відмітити, що анелюваний тiazоліновий цикл залишився стійким до дії відновника.



СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АЗОЛІВ ДЕКОРОВАНИХ ДИФЛУОРОЦИКЛОПРОПАНОМ ПО N-АТОМУ

Потурай А.С.^{1,2}, Носик П.С.²

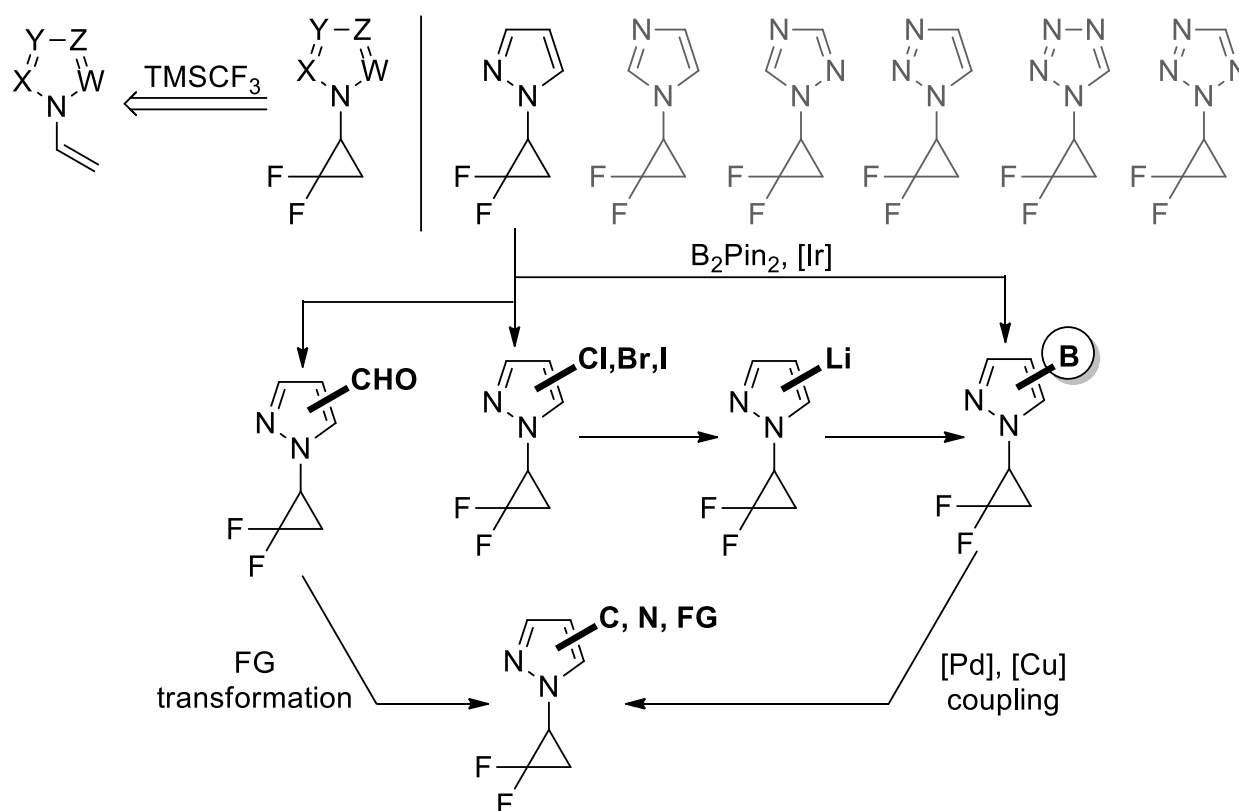
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

² ООО «НПП «Укроргсинтез» 02002, Київ, вул. Червоноткацька, 59,
poturayas@gmail.com

На сьогоднішній день для будівельних блоків, що можуть бути використані в медичній хімії для дизайну та синтезу потенційно біологічно активних сполук, існує достатньо велика кількість критеріїв. Аналіз літератури показав, що дуже важливими серед структурних критеріїв є наявність гетероциклу, малого карбоциклу та атома/атомів флуору. Одним із варіантів застосування даної концепції є використання дифлуороциклопропану в дизайні молекули, який і був обраний нами в якості малого циклу з атомами флуору. Актуальність теми та значна кількість наукової літератури про дифлуороциклопропан доводять перспективність його використання в якості фрагмента будівельного блоку. Також ми обрали N-приєднані гетероциклічні азолі, що підвищують розчинність як самих блоків, так і їх похідних.

Отже, нами було отримано ряд N-заміщених дифлуороциклопропаном азолів та досліджено їх стійкість до умов класичної функціоналізації гетероциклічних сполук.

На першому етапі як модель нами був обраний піразол.



На даний момент уже розроблено метод дифлуороциклопропанування з майже кількісними виходами (>90%) та проведено ряд успішних функціоналізацій у 3-, 4-, 5-му положеннях.

СИНТЕЗ І НУКЛЕОФІЛЬНА МОДИФІКАЦІЯ 2-БЕНЗТІАЗОЛІЛ-2-(ТЕТРАГІДРОТІОФЕН-2-ІЛІДЕН)АЦЕТОНІТРИЛУ

Рижка Н.С.^{1,2}, Рудниченко О.В.^{1,2}, Хиля О.В.¹, Воловенко Ю.М.¹

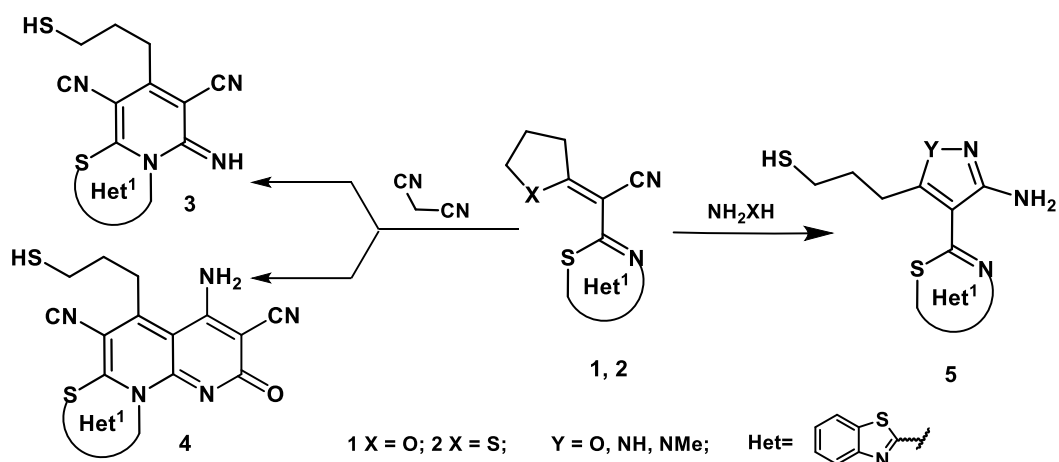
¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78;
natali.rizha@gmail.com

Основне завдання сучасного органічного синтезу – створення нових сполук та синтетичних методів, що базуються на використанні доступних багатофункціональних реагентів. В цьому ракурсі перспективними синтонами для досліджень є гетероциклічні похідні 2-(тетрагідротіофен-2-іліден)ацетонітрилів **2**. Актуальність та практична цінність такого підходу показана на оксигеновмісних аналогах тіофенів **2** – 2-гетерил-2-(тетрагідрофуран-2-іліден)ацетонітрилах [1 – 3]

Гетарилзаміщений 2-(тетрагідротіофен-2-іліден)ацетонітрил **2** одержано тіонуванням фуранового аналогу **1**.

Електрофільний фрагмент акрилонітрилу, присутній у ацетонітрилі **2**, дозволяє здійснювати регіоселективні модифікації за допомогою моно- та бінуклеофільних реагентів різної природи, що приводить до утворення конденсованих похідних **3**, **4** та продуктів рециклізації **5**.



Будову одержаних сполук було доведено сучасними фізичними методами досліджень: ІЧ, ЯМР ¹H та ЯМР ¹³C спектроскопії, мас-спектрометрії.

1. O.V. Khilya, T. A. Volovnenko, A. V. Turov, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, Yu. M. Volovenko. Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetonitriles. Chem. Heterocycl. Compd. – 2011. – Vol 47, № 9. – P. 1141–1154.

2. Мілохов Д. С., Воловенко Ю.М., Вовк А.І., Кононець Л.А. Похідні 6-аміно-2,4-заміщених-5-гетарилпіримідинів, спосіб отримання та застосування їх як засобів антибактеріальної, антивірусної та протиракової дії. Патент України № 104630. Опубліковано 25.02.2014, Бюл. № 4.

3. Шемерген Р.В., Кулешова О.О., Мілохов Д.С., Добриденев О.В., Хиля О.В., Воловенко Ю.М. Функціоналізовані гетероцикли на основі альфа-азагетарилацетонітрилів. Укр. Хім. Журн. – 2017. – Т. 1. – С. 26–42.

СИНТЕЗ АЗЕПІНОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ 3-(5-АМІНО-4-ГЕТАРИЛ-3-АЗОЛІЛ)-1-ПРОПАНОЛІВ

Рожньова Я.Є.^{1,2}, Кременецький А.О.^{1,2}, Хиля О.В.¹, Воловенко Ю.М.¹

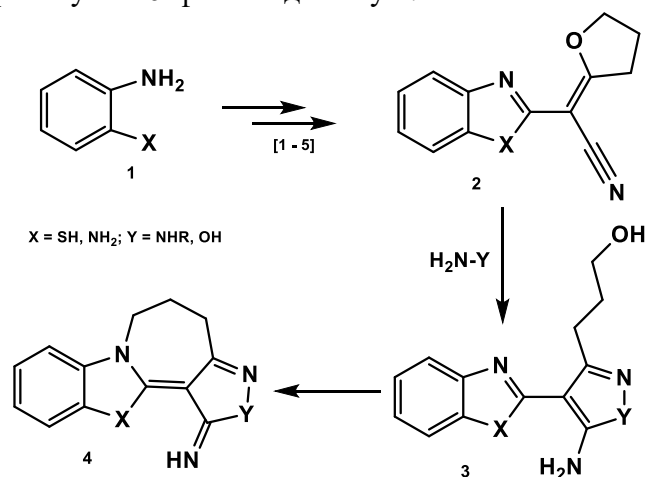
¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

scream.yv@gmail.com

Азепіни широко використовуються в медичній практиці в якості антагоністів адренергічних рецепторів, ліків від епілепсії, стимуляторів дофамінових рецепторів мозку, антипсихотичних засобів, регуляторів росту тощо.

Метою роботи було створення та оптимізація синтезу нових азепінових похідних, виходячи з *o*-амінотіофенолу або *o*-фенілендіаміну **1**.



Послідовне перетворення аміну **1** у відповідний гетарилацетонітрил з наступним ацилюванням хлорангідридом хлормасляної кислоти та внутрішньомолекулярною циклізацією дозволяє одержати ключову фураніліденову похідну **2** [1 – 5] для подальших цільових модифікацій. Під дією різноманітних 1,2-бінуклеофілів 2-гетарилфураніліденацетонітрили **2** зазнають регіоселективної рециклізації у аміноазоли **3**. Базуючись на 3-(5-аміно-4-гетарил-3-азоліл)-1-пропанолах **3** було розроблено низку альтернативних методик отримання азепінових похідних **4**.

Будову одержаних сполук було доведено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень: ЯМР ¹H та ЯМР ¹³C, ІЧ спектроскопії, мас-спектометрії.

1. Mohareb, Rafat Milad; Abdallah, Amira Elsayed Mahmoud; Mohamed, Abeer Abdelazeem; Chemical and Pharmaceutical Bulletin; vol. 66; nb. 3; (2018); p. 309 – 318
2. Elzahabi, Heba S.A.; European Journal of Medicinal Chemistry; vol. 46; nb. 9; (2011); p. 4025 - 4034
3. Хиля О.В., Воловненко Т.А., Воловенко Ю.М. 2-Гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили – нові поліфункціональні реагенти. В кн.: “Кислород- і серусодержащие гетероциклы”. Труды второй международной конференции “Химия и биологическая активность кислород- и серусодержащих гетероциклов”, - М. – 2003, Т. 1., С. 217-221.
4. O.V. Khilya, T. A. Volovnenko, A. V. Turov, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, Yu. M. Volovenko. Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetone nitriles. Chem. Heterocycl. Compd. – 2011. – Vol 47, № 9. – P. 1141–1154.
5. Шемеген Р.В., Кулешова О.О., Мілохов Д.С., Добриденев О.В., Хиля О.В., Воловенко Ю.М. Функціоналізовані гетероцикли на основі альфа-азагетарилацетонітрилів. Укр. Хім. Журн. – 2017. – Т. 1. – С. 26–42.

СИНТЕЗ АМІНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНІВ З СУЛЬФАМІДНОЮ ГРУПОЮ

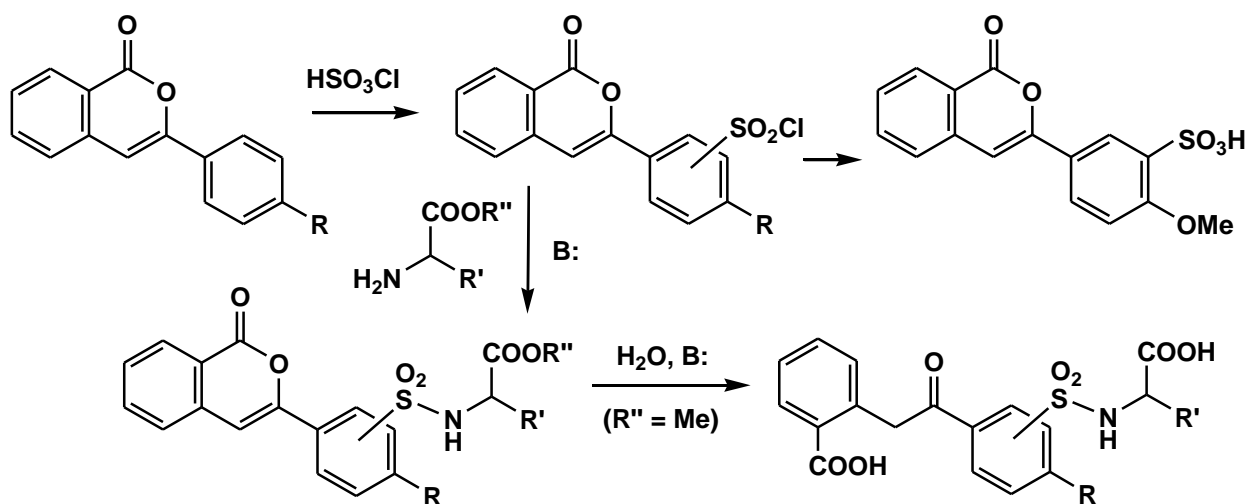
Рябченко А.А., Шабликіна О.В., Шилін С.В.

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

Riabchaaa@gmail.com

Природні оксигеновмісні гетероцикли – ізокумарини або 1*H*-ізохромен-1-они – з ароматичним замісником у положенні 3 є структурними ізомерами флавоноїдів; але, водночас, завдяки високій реакційній здатності фрагменту лактону, володіють унікальними властивостями, відмінними від інших гетероциклічних похідних ряду піронів [1]. При створенні синтетичних аналогів природних 3-арилізокумаринів видозміни базового фрагменту направлені передусім на підвищення практичної корисності продуктів; зокрема, введення гідрофільних фрагментів сприятиме біодоступності сполуки.

Раніше нами була здійснена модифікація структури 3-фенілізокумарину шляхом приєднання амінокислотних залишків через оксиоцтовий лінкер [2]. В даній роботі нами була досліджена можливість отримання нових похідних, в яких ізокумариновий та амінокислотний фрагмент поєднано за допомогою фармакофорної сульфамідної групи.



R = H, OMe; R' = H, Me, *i*-Bu, Bn; R'' = H, Me

Стратегічно введення сульфамідної групи в молекулу 3-арилізокумарину зводиться до двох етапів: сульфохлорування ароматичного замісника ізокумарину та взаємодія сульфохлориду з амінокислотою. Загальні правила стосовно напрямку сульфохлорування 3-арилізокумаринів були встановлені нами раніше [3]; але у випадку сполуки з метоксигрупою на виході цільового сульфохлориду негативно позначається утворення відповідної сульфоїкислоти. Взаємодія сульфохлоридів із естерами амінокислот відбувається з високими виходами і без побічних процесів. Але особливості проведення реакції за участю вільних амінокислот виявили підвищену схильність піронового циклу сульфопохідних до розкриття навіть у слабкоосновному середовищі.

1. Barry, R. D. *Chem. Rev.* **1964**, 64(3), 229–260.
2. Shilin, S. V.; Shablykina, O. V.; Ishchenko, V. V.; Khilya, V. P. *Chem. Nat. Comp.* **2014**, 50 (4), 638–643.
3. Shablykina, O.; Chumachenko, S.; Ishchenko, V., Khilya, V. *Chem. Bull. Kyiv National T. Shevchenko Univ.* **2013**, 49 (1), 56–58.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗМІРУ ЦИКЛУ АНГІДРИДІВ ЦИКЛІЧНИХ α -ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЇ КАСТАНЬОЛІ–КУШМАНА

Смирнов О.К.¹, Адамовський М.І.²

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

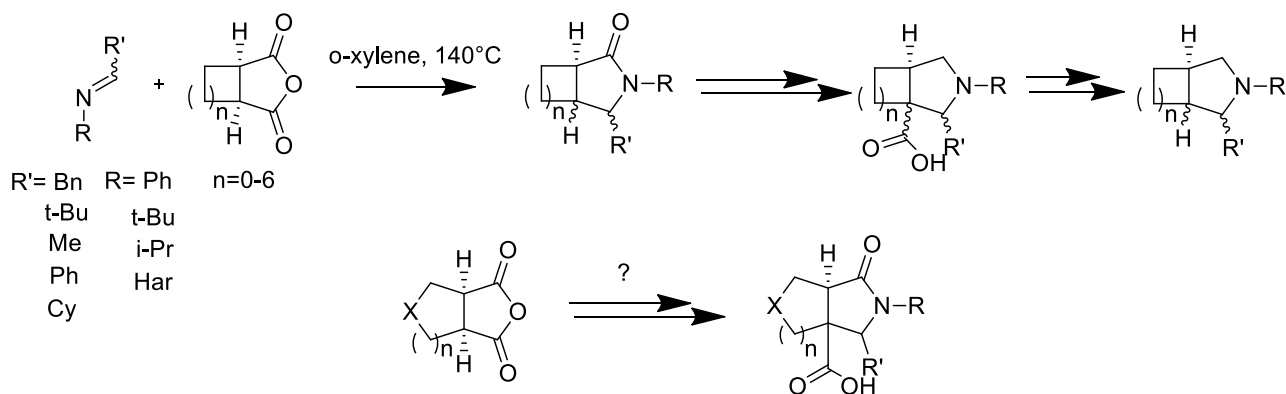
²ТОВ «НВП «Єнамін» 02660, Київ, вул. Червоноткацька, 67
smrv.ok@gmail.com

Потреби, що висуваються сучасною медичною хімією стають дедалі жорсткішими і вимагають від методологій синтезу речовин, що мають потенційну біологічну активність, все більшої ефективності та, безумовно, стереоселективності (енантіо- та діастерео-).

Реакція Кастаньолі–Кушмана (РКК) була визнана потужним синтетичним інструментом для створення нових, різноманітних у відношенні молекулярного скелету органічних сполук, як для хімічних так і для хіміко-біологічних досліджень. На відміну від інших багатокомпонентних реакцій, РКК приводить до одержання сполук, що за своїми властивостями добре узгоджуються з концепцією LOS (лідер-орієнтований синтез). Продовжуючи наші дослідження в галузі РКК^[1,2], було прийняте рішення ввести в дану реакцію ангідриди циклічних насичених α -дикарбонových кислот та дослідити їх реакційну здатність.

Наразі, використання конформаційно обмежених ангідридів є перспективним методом дослідження стереохімії даної реакції, що відкриває шлях до знаходження відповідей навіть на такі глибокі питання як механізм процесу.

Нами було досліджено вплив розміру циклу в циклічних ангідридах насичених α -дикарбонových кислот на перебіг РКК та на його ефективність для різноманітної вибірки альдімінів з подальшим перетворенням продукту ключової стадії на важкодоступні іншими шляхами похідні β -проліну, а також відповідні піролідини.



Література

- [1] Adamovskyi M.I., Ryabukhin S.V. et al. *Org Lett.* 2017 Jan 6;19(1):130-133;
[2] S. V. Ryabukhin, D. M. Panov et al. *ACS Comb. Sci.*, 2014, 16, 146–153

ВЗАЄМОДІЯ 3-АРИЛІЗОКУМАРИНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ З НІТРОГЕНОВМІСНИМИ 1,2-БІНУКЛЕОФІЛАМИ

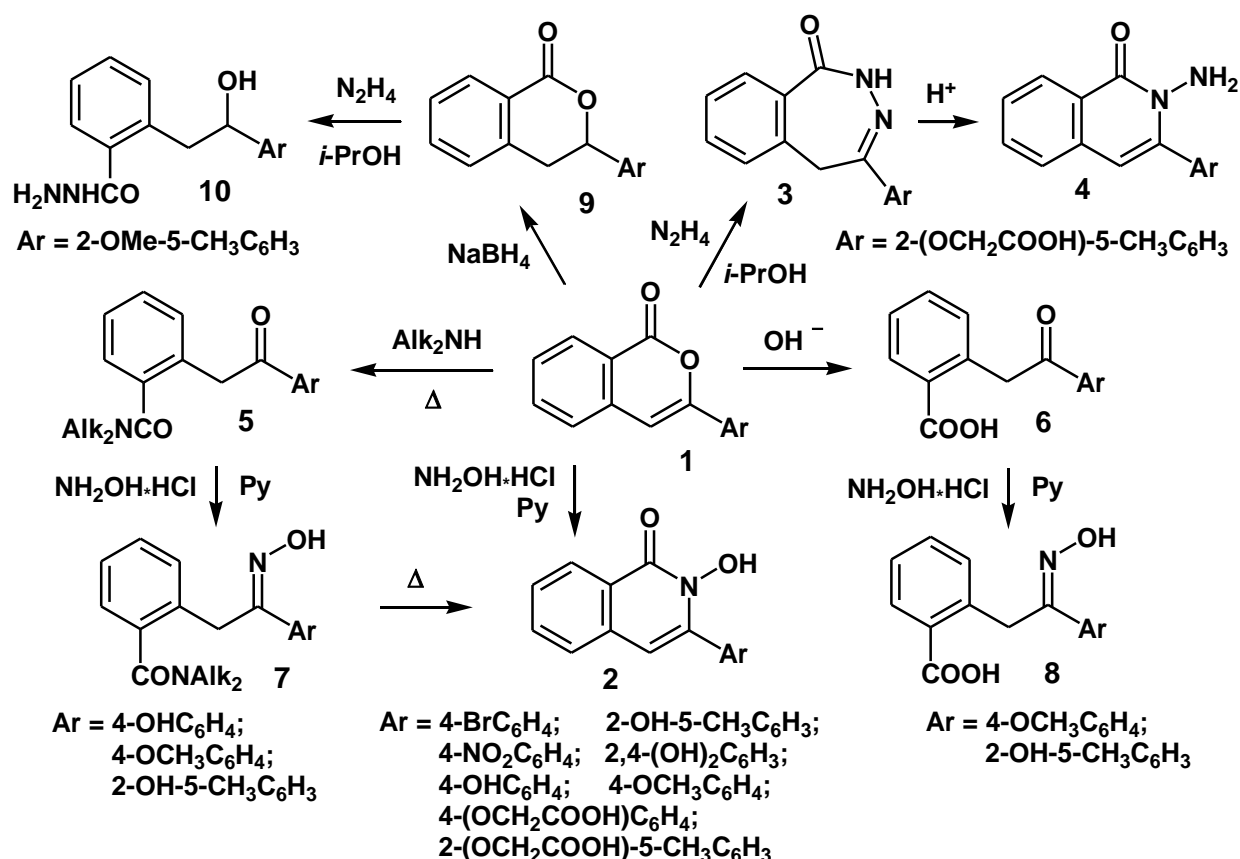
Соколенко В.В., Шабликін О.В., Іщенко В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

savchenko.v.v@ukr.net

Рециклізація ізокумаринового циклу під дією *N*-нуклеofilів – зручний метод синтезу різноманітних функціоналізованих нітрогеновмісних похідних [1, 2]. Перетворення, які ґрунтуються на використанні мононуклеofilів (амоніак або первинні аміни) та ведуть до утворення сполук ізохінолінового ряду, досліджені досить повно. І значно менше вивчені трансформації ізокумаринів та їх похідних під дією 1,2-бінуклеofilів.



Наші дослідження, проведені на широкому колі 3-арилізокумаринів **1**, виявили, що гідроксиламін, будучи бінуклеofilом, в реакціях з ізокумаринами поводить себе подібно до амоніаку та первинних амінів та утворює 3-арил-*N*-гідроксиізохінолони **2**. У той же час, гідразин з ізокумаринами реагує насамперед як 1,2-бінуклеofil, що дає можливість отримати бензодіазепінони **3**; продуктами рециклізації яких є 2-аміноізохінолони **4**. Взаємодія з гідроксиламіном дезоксибензойнів **5** та **6** приводить, відповідно, до ациклічних оксимів **7** та **8**. 3,4-Дигідропохідні **9** за звичайних умов з гідроксиламіном не реагують, а під дією гідразину утворюють ациклічні гідразиди **10**.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом 33373.

1. Moskvina, V.S.; Shablykina, O.V.; Khilya, V.P. *Curr. Top. Med. Chem.* **2018**, 17 (29), 3199–3212.
2. Шабликін, О.; Москвіна, В.; Савченко, В. *Вісник КНУ. Хімія* **2017**, 2(54), 18–30.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 3-ГЕТЕРА-7-АЗАБІЦКЛО[3.3.0]ОКТАНІВ – АНАЛОГІВ (ТІО)МОРФОЛІНУ ТА ПІПЕРАЗИНУ

Соколенко Є.М.¹, Григоренко О.О.^{1,2}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

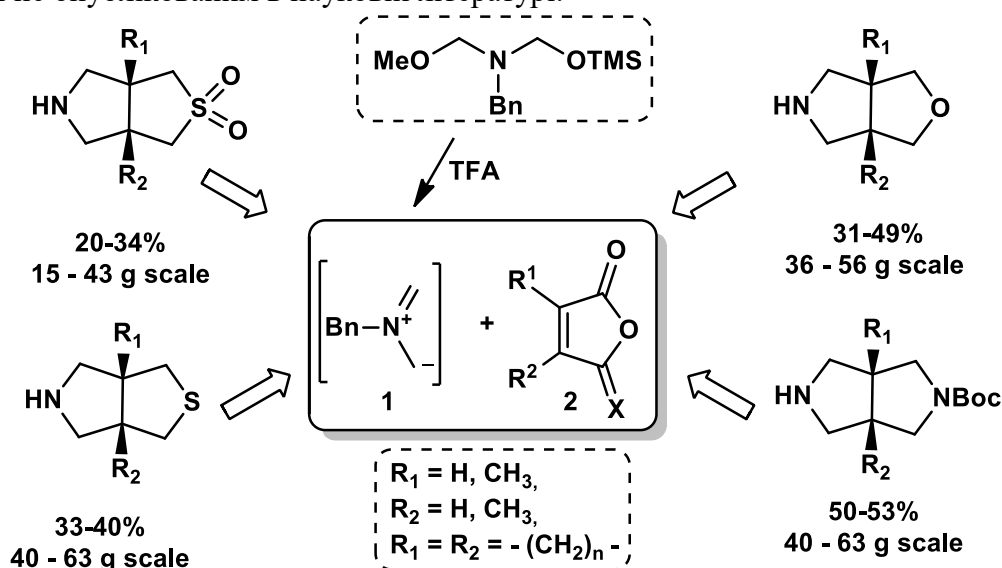
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²НВП «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

yevhenii.sokolenko@gmail.com

Насичені шестичленні гетероцикли широкого застосовуються як низькомолекулярні гідрофільні будівельні блоки в синтезі біологічно активних сполук, комбінаторній хімії та розробці нових лікарських засобів. Похідні 3-гетера-7-азабіцикло[3.3.0]октанів розглядаються як біциклічні конформаційно обмежені аналоги (тіо)морфоліну та піперазину зі збільшеною відстанню між гетероатомами. Такі похідні можуть бути корисними для біоізоостеричних замінів в процесі оптимізації сполуки при розробці нового лікарського засобу для покращення зв'язування з потенційними біологічними мішенями, для зниження активності препарату поза мішенню або ж для впливу на його метаболізм.

Не зважаючи на те, що використання 3-гетера-7-азабіцикло[3.3.0]октанів чи їх похідних описане в багатьох медичних публікаціях та патентах, ефективний підхід до їх синтезу залишався не опублікованим в науковій літературі.



Нами було розроблено вискоєфективний підхід до синтезу 3-гетера-7-азабіцикло[3.3.0]октанових систем, що спирається на реакцію [3+2] циклоприєднання між *in situ* генерованим азометиновим ілідом **1** та похідними малеїнового ангідриду та фуран-2-онами **2** з подальшою рециклізацією отриманих аддуктів.

Такий підхід був опублікований нами для випадку 3-окса-7-азабіцикло[3.3.0]октанів¹ та успішно використаний для синтезу інших гетеро заміщених азабіцикло[3.3.0]октанів.

Отримані похідні мають *cis* конфігурацію, що було доведено за допомогою ЯЕО для несиметричної похідної 3-окса-7-азабіцикло[3.3.0]октану.

Також нами було показано, що даний підхід до зборки 3-гетера-7-азабіцикло[3.3.0]октанового скелету може бути легко використаний для отримання мультиграмових кількостей цільових речовин.

¹ Sokolenko, Y.M.; Ostapchuk, E.N.; Artemenko, A.N.; Grygorenko, O.O. *Synthesis*, **2017**, 49, 3112–3117.

СИНТЕЗ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ МЕТОДОМ ПОСЛІДОВНОГО ДЕБЕНЗИЛЮВАННЯ

Трибрат О.О.¹, Єсипенко О.А.², Шишкіна С.В.³, Войтенко З.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

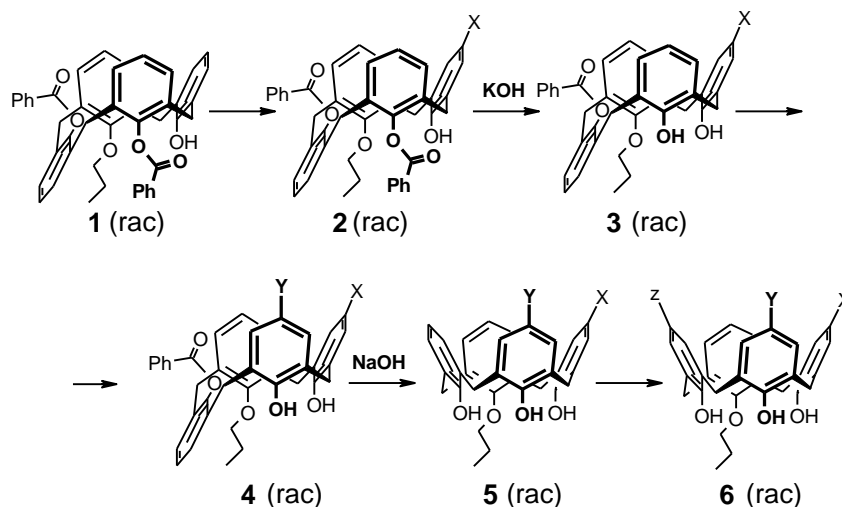
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: trybrat_olexandr@ukr.net

² Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5;

³ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 61001, Харків, пр. Науки, 60
esipenko@ioch.kiev.ua

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

В даній роботі нами розширено ряд функціональних груп (X, Y, Z = –Br, –NO₂, –CH=O, –CH₂Cl, –CH₂NMe₂, –N=NAr). Була досліджена можливість введення їх в *para*-положення незаміщеного фенольного кільця на кожній стадії процесу, а також вивчено деякі хімічні властивості продуктів.



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

Структура всіх одержаних сполук доведена спектральними методами та РСА.

Література:

[1] Yesyenko O. A., Klyachina M. A., Dekhtyarenko M. V., Pirozhenko V. V., Shishkina S. V., Boyko V. I., Voitenko Z. V., Kalchenko V. I. // *Supramolecular Chemistry*. - 2017. - Vol. 29. - P. 49-58

ПОВІТРЯ ЯК ОКИСНИК У РЕАКЦІЇ АЛГАРА-ФЛІННА-ОЯМАДИ

*Федик А.В.¹, Бугера О.І.¹, Слободянюк Є.Ю.², Рябухін С.В.³,
Пивоваренко В. Г.¹*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

²Інститут органічної хімії НАН України

02660, Київ, вул. Мурманська, 5

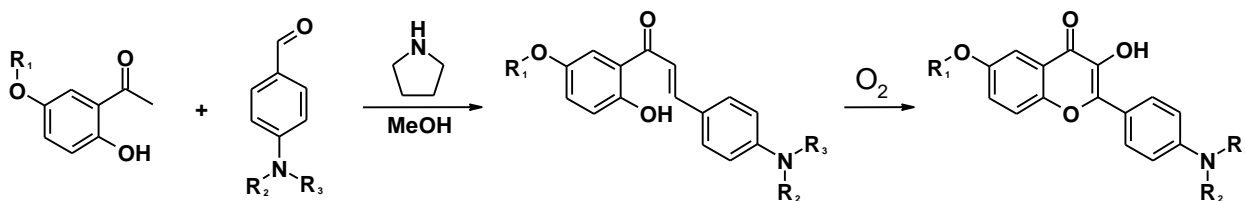
³Інститут високих технологій

03022, Київ, просп. Глушкова 4-г

andrefedyk@ukr.net

Флавоноли (3-гідроксифлаволи) є у багатьох аспектах важливим класом природних сполук, для синтезу яких розроблено близько десятка різних методів. Попри це, ні один з методів не є універсальним.

При виконанні синтезу молекулярного пінцета для флуоресцентної детекції АТФ, ми зупинились на найбільш популярному, універсальному і лаконічному методі синтезу флавонолів – реакції Алгара - Флінна – Оямади. Під час синтезу скаффолду ми знайшли, що бажаний флавонол утворюється з препаративним виходом, у м'яких умовах і в одну стадію із відповідного альдегіда та 2-гідроксиацетофенону [1]. У розвиток даної роботи нами доведено, що проміжним продуктом реакції є халкон, який окиснюється повітрям до флавонолу, оскільки реакція не проходить в інертній атмосфері чи в закритій посудині. Дослідивши межі застосування конденсації, ми дійшли висновку, що вона дозволяє отримувати 3-гідроксифлаволи з пара-діалкіламінобензальдегідів та 2-гідрокси- або 2-гідрокси-5-алкоксиацетофенонів з високими виходами. Ця знахідка є суттєвим доповненням у препаративному застосуванні реакції Алгара – Флінна – Оямади, оскільки у стандартних умовах, при застосуванні пероксиду водню та луку, з наведеними субстратами вона дає найгірші результати. Ефективність методу підтверджено в інших синтезах нових флавонолів [2,3,4].



R₁ = -H, -CH₂CO₂Me; R₂, R₃ = -CH₃, -CH₂CH₂OH

Будову синтезованих сполук та чистоту їх зразків підтверджено методами ¹H, ¹³C-ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічного аналізу. Сполуки демонструють жовто-зелену флуоресценцію у розчинах.

1. Федик Андрій. Дизайн і синтез молекулярного пінцету на основі 4'-дигідроксиетиламінофлавонолу для детекції аденозинтрифосфату. Дипломна робота на здобуття ступеня бакалавра. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, м. Київ, 2016 р.
2. Wu, Q.; Wang, Z.; Li, J.; Qiu, S.; Cao, D.; Liu, Z.; Guan, R. 3-Hydroxyflavone derivatives synthesized by a new simple method as chemosensors for cyanide anions RSC Adv. 2016, 6, 72698.
3. H. Gao, X. Wu. A 3-hydroxyflavone derivative as fluorescence chemosensor for copper and zinc ions. Chemistry of Heterocyclic Compounds 2018, 54, 125–129.
4. Бугера О. І., Нетребчук А. П., Пивоваренко В. Г. Дизайн та синтез молекулярного пінцету для детекції АТФ на основі 3-гідроксифлавонолу. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка 2017, 2, №54, 67.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ІМІДАЗО[1,5-А]ПІРАЗИНУ ТА СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Шекера М. О.¹, Геращенко О. В.^{1,2}, Гордієнко О. В.¹

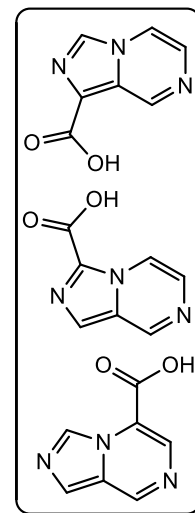
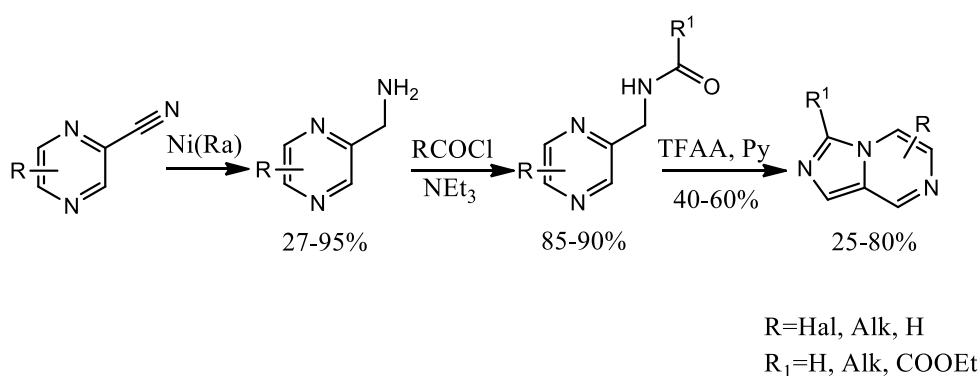
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;

jfiekd@gmail.com

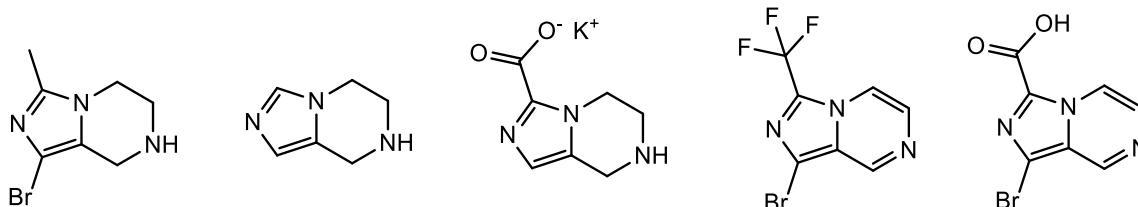
Імідазо[1,5-*a*]піразини є прикладом конденсованих *N*-місткових гетероциклічних систем, що є цікавими з точки зору фармацевтичної хімії, та широко використовуються у синтезі препаратів із імуностимулюючою та бронхолітичною дією.

Відомим є факт, що введення карбоксильної групи сприяє зміні біологічних властивостей та розширює можливості субстрату як будівельного блоку. Тож основною метою нашої роботи була розробка та оптимізація синтезу монофункціональних карбоксипохідних імідазо[1,5-*a*]піразинів з комерційно доступних реагентів.



Циклодегідратація була досліджена як з використанням POCl_3 , так і з такими системами як TFAA/Py [1] та Tf_2O /Py. Виявилось, що її ефективність переважно залежить від природи замісника в амідному залишку.

Також було напрацьовано бібліотеку раніше не відомих похідних імідазо[1,5-*a*]піразинів з особливим акцентом на сполуки з відновленим піразиновим фрагментом та бромопохідні, що у свою чергу відкривають доступ до аліфатичної аміногрупи та підхід до реакцій сполучення бромопохідних.



[1] Dmytro O. Tverdiy, Maksym O. Chekanov, Pavlo V. Savitskiy, Anatolii R. Syniugin, Sergiy M. Yarmoliuk, Andrey A. Fokin. *Synthesis*, **2016**, 48(23): 4269–4277.

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ТРИАЗЕНІВ РЯДУ 9,10-АНТРАХІНОНУ

Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Сабадах О.П., Дейчаківський Ю.І.

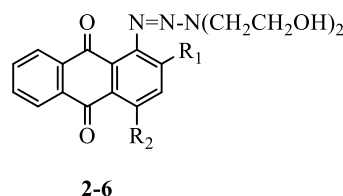
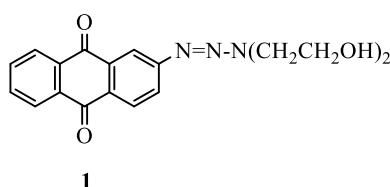
ДВНЗ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

кафедра хімії середовища та хімічної освіти

taras.tanya.if@gmail.com

Синтезовані нами триазени **1** [Дейчаківський та ін., 2015], та **2-6** [Шупенюк та ін., 2017–2018], було проаналізовано *in silico* та спрогнозовано вплив замісників (табл.) на очікувану фармакологічну активність, яку оцінювали за допомогою програмного забезпечення PASS (<http://www.pharmaexpert.ru/passonline/>).

Одержані дані комп'ютерного прогнозу показують, що протестовані сполуки варто дослідити на такі види активності, як протипухлинну (Antineoplastic), антипротозойну (Antiprotozoal), противірусну (Antiviral), кровоспинну (Hemostatic), проти інфекційну (Antiinfective), протидіабетичну (Antidiabetic) та ін. Варто перевірити можливість використання синтезованих триазенів, як ефективних інгібіторів цілої низки ферментів інгібуванням яких імовірно реалізується механізми їх біологічної активності.



Прогнозована фармакологічна активність	№ Сполуки; Ймовірність наявності біологічної активності Pa>20%					
	1	2 R ₁ = H R ₂ = H	3 R ₁ =SO ₃ H R ₂ = Br	4 R ₁ = H R ₂ =NHCH ₂ CH ₂ OH	5 R ₁ = SO ₃ H R ₂ =NHCH ₂ CH ₂ OH	6 R ₁ = SO ₃ H R ₂ = Ar, Het NCH=CH- N=CH
Antiprotozoal (Trypanosoma)	60,4	56,0	42,0	57,5	55,5	41,9
(Amoeba)	48,5	39,0	38,1	38,4	56,1	38,1
(Trichomonas)	32,2	28,8	41,7	27,0	43,5	25,4
Vasoprotector	24,1	21,6	20,6	–	21,8	23,3
Antiviral (Adenovirus)	50,6	50,6	47,9	32,1	50,3	39,0
Antiviral (Influenza A)	36,1	36,1	–	27,6	–	–
Antiviral (Influenza)	21,0	40,9	47,1	40,1	54,5	40,9
Antiviral (Picornavirus)	20,7	32,1	42,5	27,5	40,8	–
Antineoplastic (sarcoma)	33,3	33,3	–	–	30,6	30,3
(non-Hodgkin's lymphoma)	40,6	53,7	–	59,1	36,2	–
Radioisensitizer	23,6	26,4	–	26,4	–	–
Phobic disorders treatment	33,0	43,7	–	49,8	33,8	–
Antiinfective	31,3	36,6	–	34,1	–	–
Hemostatic	56,5	56,5	–	44,1	–	–
Immunosuppressant	35,5	33,7	46,6	24,6	33,4	28,0
Antidiabetic (type 2)	31,5	28,5	30,1	22,5	38,2	21,9
	46,9	36,3	–	45,8	–	–
	–	–	47,4	–	43,2	35,8

Індивідуальність одержаних сполук підтверджено методом тонкошарової хроматографії, склад результатами хроматомас-спектроскопії, а будова даними вимірів ЯМР ¹H спектрів та елементним аналізом.

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЇ КРОС-СПОЛУЧЕННЯ 1,2-ДИЗАМІЩЕНИХ ЦИКЛОПРОПІЛТРИФТОРБОРАТІВ

Юров Є.,^{1,2} Гришук О.В.,^{1,2} Григоренко О. О.,^{1,2} Ковтуненко В. О.¹

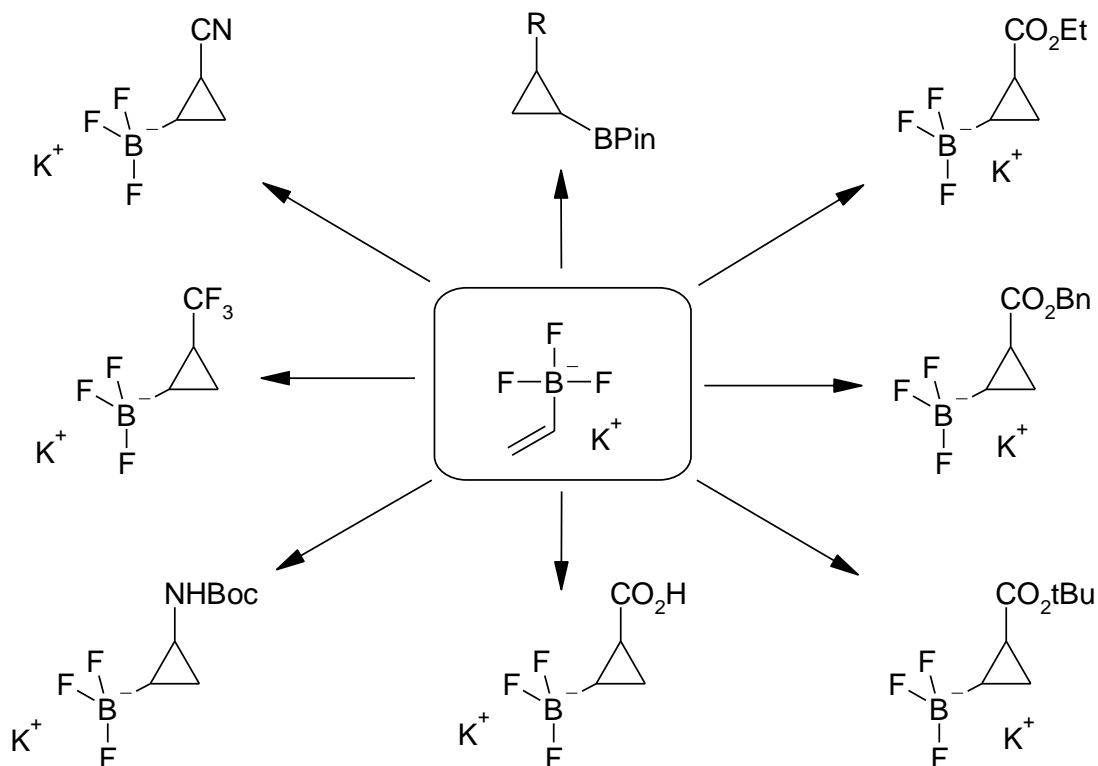
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67, корп. 45
ujinurov@gmail.com

Циклопропанове кільце є досить поширеним фрагментом у лікарських засобах. Копланарність трьох атомів карбону, дещо коротші С–С зв'язки та більш міцні С–Н зв'язки роблять циклопропан метаболічно стабільнішим та підвищують активність препаратів. Тому головною метою даної роботи була необхідність знайти простий та ефективний спосіб синтезу та введення циклопропільного фрагменту.

Трифторборати є стабільними борорганічними сполуками, що дуже зручні для створення нового С–С зв'язку. Реакція Сузукі широко використовується в органічній хімії для отримання складних молекул, які дуже важко синтезувати з використанням інших реакцій. Трифторборати нетоксичні, стабільні до дії повітря та легко очищуються, що є великою перевагою у порівнянні з іншими вихідними сполуками для крос-сполучення.

У межах даної роботи були досліджені реакції діастереоселективного циклопропанування вінілтрифторборату. Були знайдені оптимальні умови та катализатори для циклопропанування різними діазоалканами, а також показано можливість успішного розділення діастереомерних продуктів реакції.



ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ФОРМІЛЮВАННЯ 4-МЕТИЛ-7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ

Яцюк Б. Г., Рокицька В. Й.

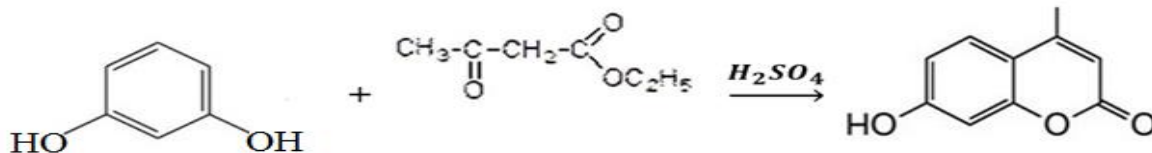
Хмельницький національний університет, вулиця Інститутська, 11, Хмельницький, 29000
yazuk1998@gmail.com

Мета і завдання. Природні і синтетичні похідні кумарину мають велике значення в медицині – володіють протипухлинною, антивірусною, протизапальною, антикоагулянтною та антиоксидантною активністю. Також використовуються, як компоненти для сонячних батарей, барвники для лазерів. І тому метою даної роботи була розробка нових методів синтезу похідних кумарину.

Об'єкт та предмет дослідження. Антиоксидантна активність зумовлена головним чином присутністю в сполуках фенольних фрагментів. Виходячи з цього, об'єктом дослідження були обрані похідні кумарину, які мають гідроксильну групу. Предметом дослідження є синтетичне одержання 4-метил-7-гідроксикумарину з подальшим формілюванням його.

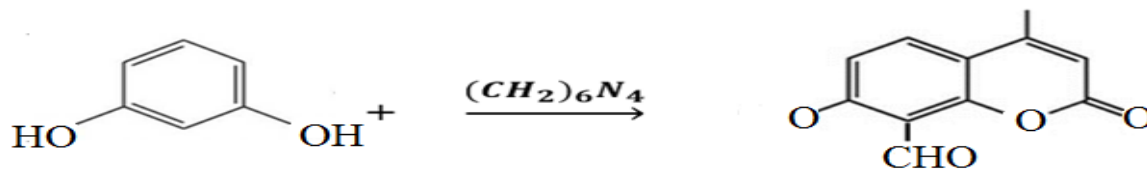
Методи та засоби дослідження. Всі сполуки отримані методом органічного синтезу. Контроль за протіканням реакцій здійснювали методом тонкошарової хроматографії та ІЧ-спектрометрії.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Кумарин і його похідні можна синтезувати за реакціями Перкіна, Пехмана, конденсацією Кневенагеля, реакціями Реформатського або Віттіга. Найбільш розповсюдженим методом синтезу кумарину є реакція Пехмана, яка дає високі виходи різноманітних похідних кумарину. Реакція Пехмана полягає у взаємодії фенолів з β-кетоестерами в присутності Кт. Із фенолів найбільш реакційну здатність виявляє резорцин.



При конденсації фенолів та β-кетоестерів різної будови можна одержати кумарини з різноманітними радикалами в бензольному кільці, гетероциклічному ядрі, бо одночасно в обох кільцях. Існують різні методи введення формільної групи в ароматичне кільце: реакції Реймера-Тіманна, Даффа, Вільсмаєра та Гаттермана-Коха. Для одержання продуктів орто-формілювання найчастіше використовується реакція Даффа.

Реакція Даффа полягає у взаємодії фенолів з гексаметилентетраміном:



Нами було синтезовано 4-метил-7-гідроксикумарин і вдосконалено методику виділення та очищення його. Встановлено, що при взаємодії 4-метил-7-гідроксикумарину з гексаметилентетраміном за методом Даффа утворюється 4-метил-7-гідрокси-8-формілкумарин з невеликим виходом. Дослідження будуть продовжуватися далі з метою оптимізації реакції Даффа для покращення виходів цільових продуктів.

β -KETOSULFONES – VERSATILE BUILDING BLOCKS FOR THE SYNTHESIS OF NEW THIOPYRAN-BASED HETEROCYCLIC SYSTEMS

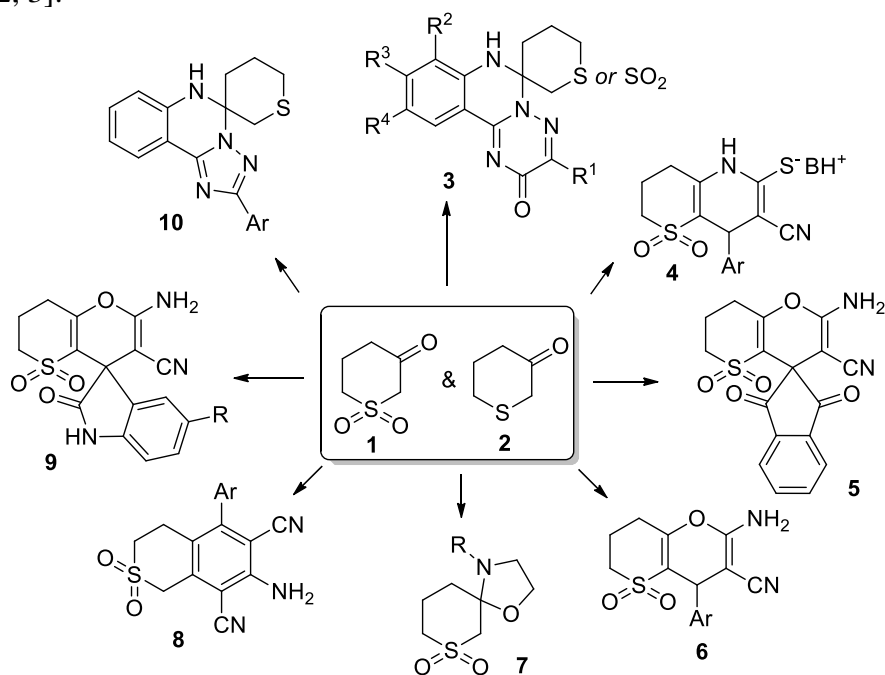
Chabanenko R.M.¹, Palchykov V.A.¹, Kholodnyak S.V.², Voskoboynik O.Yu.²

¹Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Av, 49010 Dnipro, Ukraine;
e-mail: palchikoff82@gmail.com

²Zaporizhya State Medical University, 26 Mayakovs'kogo Av, 69035 Zaporizhzhia, Ukraine
a.yu.voskoboynik@gmail.com

β -Ketosulfones have established as versatile reagents useful for the preparation of a multitude of sulfur-containing compounds. In this context, cyclic β -ketosulfones are among the most promising reagents and particularly useful due to their availability and possible application in the synthesis of a diverse range of polycyclic sulfones. The cyclic sulfone motif is present in a large number of bioactive molecules. Depending on the substitution pattern of the core thiopyrane ring, this class of compounds has demonstrated a diverse range of biological activities ranging from anti-inflammatory and antiviral to ATP-sensitive potassium channel (KATP) openers. Antiglaucoma agent Dorzolamide and diuretic Metikran even became marked drugs.

We have demonstrated that variety of new polycyclic systems **3-10** bearing thiopyran-1,1-dioxide motif could be synthesized starting from easily available dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one-1,1-dioxide **1** and dihydro-2*H*-thiopyran-3(4*H*)-one **2** by base-catalyzed domino Knoevenagel–Michael–heterocyclization sequence [1], (5+1)-condensation using heterocyclic diamines [2-5] or reaction with amino alcohols [6]. The isolated yields in the one-pot protocols ranged mostly from good to excellent (70–90%) and provided the desired target compounds with a high purity after simple filtration or recrystallization. *In silico* studies (PASS software) showed high probability levels (61.1-82.7%) of anti-inflammatory, antiarthritic, antiasthmatic and antiallergic activity for tetrahydrothiopyrano[3,2-*b*]pyrans **5**, **6**, **9** [1]. *In vitro* tests (white rats) exhibited high anti-inflammatory and anticonvulsant activity for spiro[hetaryl-3(4),6'-[1,2,4]triazino[2,3-*c*]quinazolin]-2'(7'*H*)-ones **3** [2, 3].



References:

- 1) *New J. Chem.* **2018**, 42 (2), 1403-1412; 2) *Chem. Het. Comp.* **2017**, 53 (10), 1134-1147; 3) *Acta Chim. Slov.* **2017**, 64 (4), 902-910; 4) Пат. на винахід №114148 (2017) Україна; 5) *J. Org. Pharm. Chem.* **2016**, 14 (3), 24-31; 6) *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, accepted.

THE SYNTHETIC POTENTIAL OF 3a-METHYLHEXAHYDRO-1H-1 λ^6 -PYRROLO[1,2-*b*]ISOTHIAZOLE-1,1-DIOXIDE

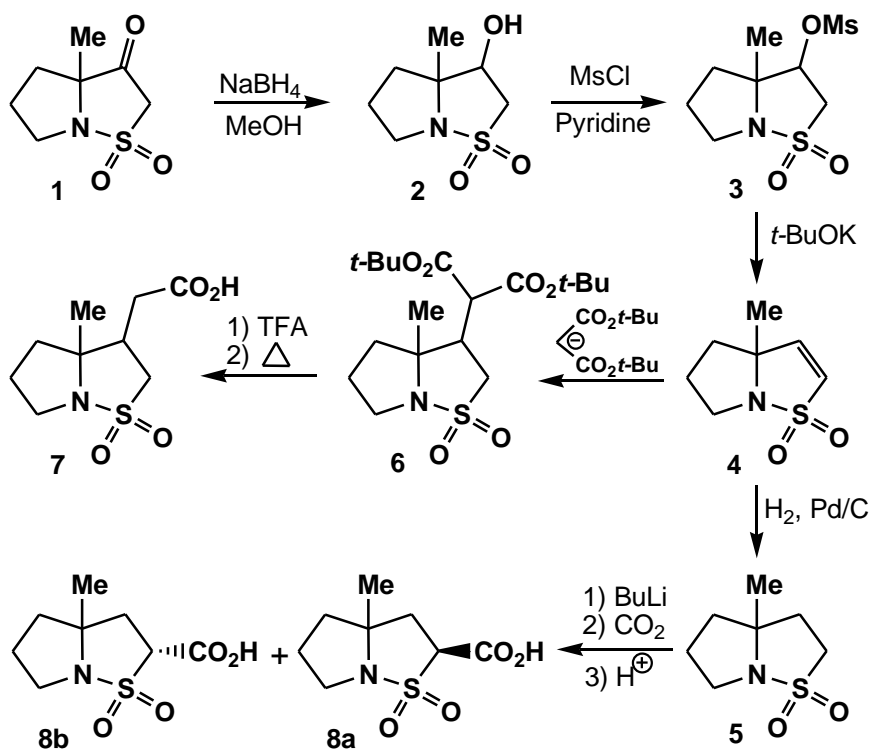
Omelian T.V., Dobrydnev A.V.

Taras Shevchenko National University of Kyiv
01601, Kyiv, Volodymyrska Street, 64/13
devaytis.of.dead@gmail.com

The structural and therapeutic diversity, coupled with commercial viability, of small heterocyclic molecules has fascinated organic and medicinal chemists for a long period of time. Cyclic sulfonamides (sultams), although not found in nature, are present in a number of biologically active compounds. Sulfonamides are generally stable under physiological conditions and only a few known enzymes are able to hydrolyze SO₂-N bond. Therefore substituted sulfonamides are frequently used in drug discovery projects, as common starting or target material.

Considering the importance of applying of 1 λ^6 -isothiazolidine-1,1-dione system in medicinal chemistry we have developed the synthetic routes to sultams functionalized with a carboxyl group. For this purpose 3a-methyltetrahydro-1*H*-1 λ^6 -pyrrolo[1,2-*b*]isothiazole-1,1,3(2*H*)-trione **1** was chosen as the starting material. Thus, an interaction of **1** with NaBH₄ in MeOH led to corresponding alcohol **2**, which being involved in reaction with MsCl provided mesylate **3**. The latter was subjected to action of *tert*-BuOK. The elimination of mesylate anion proceeded smoothly and 3a-methyl-3a,4,5,6-tetrahydro-1*H*-1 λ^6 -pyrrolo[1,2-*b*]isothiazole-1,1-dione **4** was isolated. It is important to note that alkene **4** can be prepared directly from the alcohol **2** by carrying out a mesylation reaction in a pyridine medium followed by heating of the reaction mixture. Hydrogenation of alkene **4** catalyzed by palladium on charcoal gave 3a-methylhexahydro-1*H*-1 λ^6 -pyrrolo[1,2-*b*]isothiazole-1,1-dione **5** in near quantitative yield.

In general, alkenylsulfonamides are prevalent reagents in drug discovery project as they possess an opportunity to further modification. Due to polyfunctionality, they are highly reactive toward both electrophiles and nucleophiles. Toward this end unsaturated sultam **4** was forced to react with di(*tert*-butyl) malonate under base-mediated conditions according to Michael reaction. The conversion of the corresponding adduct **6** into the target 2-(3a-methyl-1,1-dioxohexahydro-1*H*-1 λ^6 -pyrrolo[1,2-*b*]isothiazol-3-yl)acetic acid **7** was achieved by treatment with TFA followed by saponification of the ester groups and subsequent decarboxylation. The isomeric homolog of **7** was obtained from the saturated sultam **5**. In this way, **5** was treated with BuLi affording the corresponding carboanion which in turn was quenched with an excess of CO₂ resulting in the target 3a-methyl-1,1-dioxohexa-hydro-1*H*-1 λ^6 -pyrrolo[1,2-*b*]isothiazole-2-carboxylic acid **8**. Then the racemic crop of it was divided into stereoisomers **8a** and **8b**.



THE INTERACTION OF β -KETO- γ -SULTAMS WITH C-ELECTROPHILES

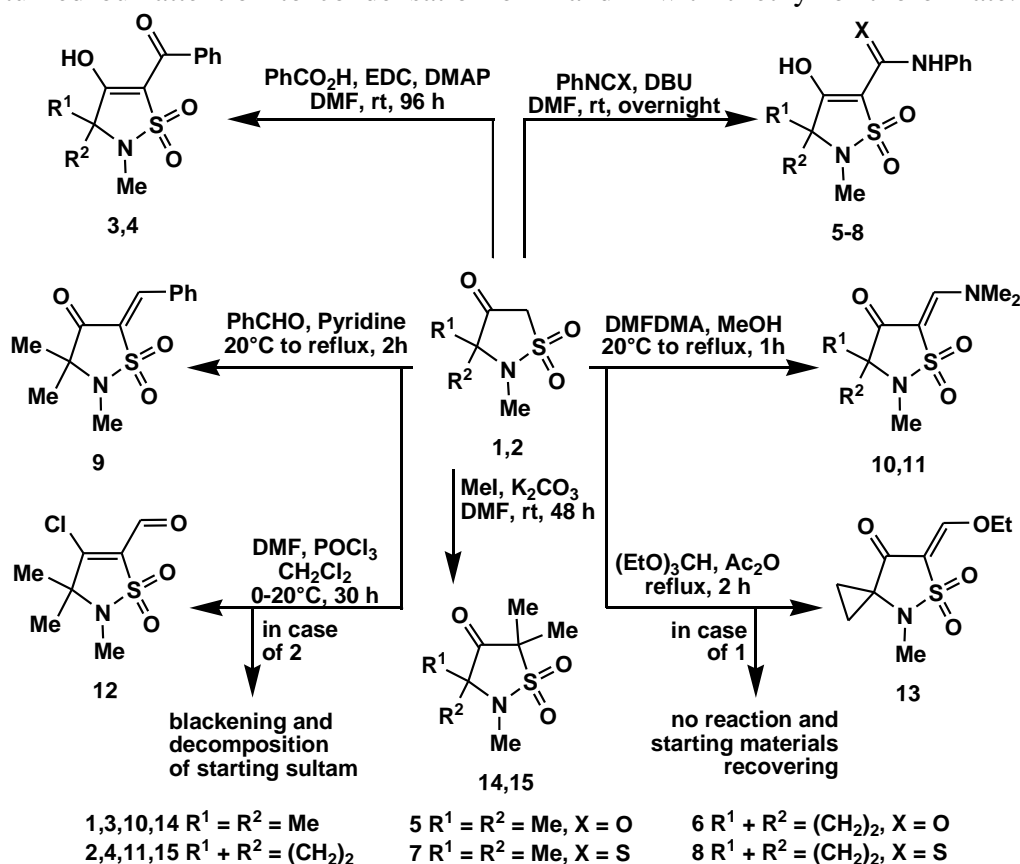
Popova M.V.^{1,2}, Dobrydnev A.V.¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

01601, Kyiv, Volodymyrska Street, 64/13; e-mail: marie.v.popova@gmail.com

² Hochschule Geisenheim University, Germany, 65366, Geisenheim, Von Lade Straße, 1

We turned our attention to the reaction of β -keto- γ -sultams **1** and **2** with C-electrophiles. The direct acylation with acid chlorides did not prove to be regioselective method. For this reason we examined acylation by benzoic acid in the presence of coupling agent EDC and DMAP. Indeed, after 96 h standing at 20°C and standard work-up procedure the desired sole products **3,4** were obtained. The keto sultams **1** and **2** also readily react with phenyl isocyanate and phenyl isothiocyanate. As a result, the corresponding amides **5,7** and thioamides **6,7** were obtained. The condensation of sultam **1** with benzaldehyde gave the ketone **9**. In the same time we were not in a position to carry out a similar reaction between spiranic keto sultam **2**. We have previously described the synthesis of dimethylaminomethylene derivative **11** [1]. The non-spiranic product **1** was obtained in a similar manner. An example of striking differences in chemical behaviour of **1** and **2** was found upon Vilsmeier reaction conditions. Thus, chloroformylation of **1** with Vilsmeier reagent (DMF/POCl₃) afforded successfully cyclic β -chlorovinylaldehyde **12**. At the same time, when this procedure was applied to **2** quite dissatisfactory result was obtained consisted in complete decomposition of the starting material. However, being in mind that β -chlorovinylaldehydes are related to β -ketoenoles and can be replaced with each other for the heterocyclization reaction we turned our attention to condensation of **1** and **2** with triethyl or-thoformate. In this way **13** was



synthesized in a straightforward manner. Interestingly, when this methodology was tried out on **1** after work up procedure starting materials were recovered. The compounds **12** and **13** are expected to be useful intermediates, as on interreaction with diverse amidines they would provide the range of fused heterocyclic systems

[1] Dobrydnev, A. V.; Popova, M. V.; Saffon-Merceron, N.; Listunov, D.; Volovenko, Yu. M. *Synthesis* **2015**, 47(17), 2523–2528.

THE SIMPLEST SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED SULTONES VIA ONE-POT CSIC REACTION

*Bohdan V. Vashchenko*¹, *Alexey V. Dobrydnev*¹

Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kiev, Lva Tolstoho Street 12, Kiev 01033, Ukraine; vastshenko@gmail.com

Cyclic sulfonates are of enormous importance in synthesis as intermediates or target building blocks, and privileged structures in drug discovery. Sultone framework is incorporated in a number of biologically active compounds, namely those with antiviral activity against DNA viruses or retroviruses. In particular, some 3,3,6-trisubstituted pyridosultones¹ proved inhibitory to HIV-1 with EC₅₀ values of 17 to 22 μM, i.e., at a concentration that is at least 10-fold lower than their cytostatic activity against CEM cell proliferation (IC₅₀: ≈ 183 μM or > 250 μM). Their anti-HIV-1 activity is only about fivefold lower than that of reference compound tenofovir (TNF) but two to three orders of magnitude lower than the activity of TSAO-m³T and TSAO-T (EC₅₀: ≈ 0.057 μM)²

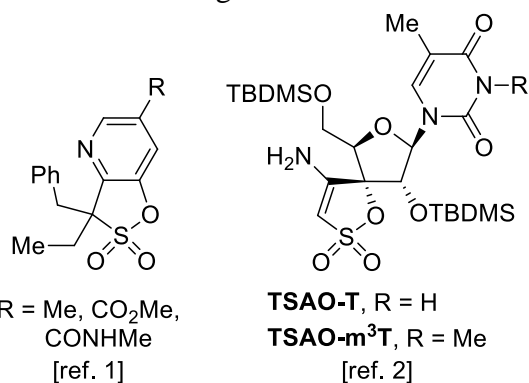
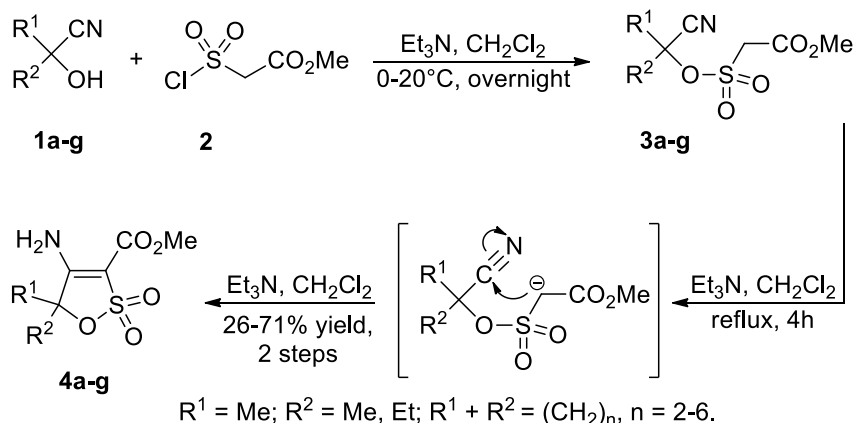


Figure 1. γ -Sultone containing antiviral compounds.

2-[(cyanomethoxy)-sulfonyl]acetates **3a-g** (Scheme 1). It was found to be advantageous to allow the reaction mixture to remain r.t. at least overnight to ensure the completion of the sulfonylation process. However, products **3a-g** were not isolated but involved in subsequent step achieved through the refluxing of the reaction mixture for 4 hours. The mechanism proposed for this cyclization requires the abstraction of a proton from the sulfonate-bearing methylene group of the intermediate methyl 2-[(cyanomethoxy)sulfonyl]acetates **3a-g** in order to generate a carbanion that



Scheme 1.

One-pot synthesis of 4-amino-2,2-dioxo-2,5-dihydro-1,2 λ ⁶-oxathiole-3-carboxylates

[1] de Castro, S.; Familiar, O.; Andrei, G.; Snoeck, R.; Balzarini, J.; Camarasa, M.-J.; Velázquez, S. *Chem. Med. Chem.* 2011, 6, 686-697.

[2] Camarasa, M.-J.; Pérez-Pérez, M.-J.; San-Félix, A.; Balzarini, J.; De Clercq, E. *J. Med. Chem.* 1992, 35, 2721-2727.

[3] Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Volovenko, Y. M. *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 1581-1582.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ГАЗОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ Pt – та Ce – ВМІСНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ОЛОВА

Арінархова Г. О., Матушко І.В., Олексенко Л.П., Максимович Н.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: anna.arinarkhova@gmail.com

На сьогоднішній день водень широко використовується у транспортній, енергетичній, нафтопереробній та хімічній промисловості. Але оскільки воднево-повітряна суміш є надзвичайно вибухонебезпечною, вибухи водню під час його виробництва, зберігання чи транспортування можуть призвести до катастрофічних наслідків. Тому створення аналітичних приладів для контролю вмісту H_2 у повітрі є актуальним і важливим завданням. Серед детекторів цих приладів перспективними є адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі нанорозмірного SnO_2 . Сигнал такого сенсора обумовлений зміною провідності газочутливого шару, яка виникає внаслідок перебігу хімічної реакції на поверхні газочутливого шару сенсора, що викликає зміну концентрації носіїв заряду. Каталітично активні добавки, які прискорюють реакцію окиснення на поверхні, підвищують чутливість сенсора. Метою даного дослідження було одержання та вивчення газочутливих характеристик до 40 ppm водню Pt – та Ce – вмісних наноматеріалів на основі SnO_2 , оскільки і платина, і сполуки церію є активними каталізаторами у реакції окиснення водню.

Нанорозмірні напівпровідникові матеріали на основі SnO_2 одержували золь-гель методом з використанням етиленгліколю. Методом ТЕМ встановлено, що розмір частинок нанорозмірного SnO_2 варіюється від 5 до 30 нм (середній розмір - 17 нм). Матеріали з різним вмістом платини та церію одержували просочуванням нанорозмірного SnO_2 розчинами гексахлорплатинової кислоти та церій (III) хлориду різної концентрації ($0,21 \times 10^{-2}$ - 35×10^{-2} М та $0,4 \cdot 10^{-2}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$ М, відповідно). Методом РФА у досліджених зразках виявлена фаза каситериту. Встановлено, що Pt – вмісні зразки містять частинки металічної платини, а Ce – вмісні - частинки CeO_2 . З одержаних матеріалів за товстоплівковою технологією виготовляли сенсори і досліджували їх газочутливі властивості. Електрична потужність нагрівача сенсора була вибрана аналогом його робочої температури. Мірою відгуку сенсора (γ) вважали відношення величини його електричного опору на повітрі R_0 до величини електричного опору сенсора R_g в газі, що аналізується (40 ppm H_2 у повітрі).

Встановлено, що залежність величини електричного опору сенсорів на повітрі від вмісту активних добавок носить екстремальний характер як для Pt – , так і для Ce – вмісних систем. Зменшення величини R_0 при збільшенні вмісту добавки може бути пов'язано з агрегацією частинок платини та церій діоксиду, що призводить до зменшення довжини межі поділу між частинками активного компоненту та SnO_2 і, відповідно, до зменшення кількості хемосорбованого кисню.

Показано, що введення каталітично активних добавок значно підвищує відгук сенсора при всіх його робочих температурах. Виявлено, що залежність відгуку сенсора від вмісту платини у газочутливому шарі має екстремальний характер. Сенсор, виготовлений на основі нанорозмірного станум діоксиду, просоченого розчином H_2PtCl_6 з концентрацією $5,3 \cdot 10^{-2}$ М, показав серед платиновмісних зразків найвищу чутливість до H_2 ($\gamma=23,3$) при потужності нагрівача сенсора 0,3 Вт. Залежність відгуку сенсорів від вмісту церію має поліекстремальний характер з максимумами при концентраціях розчинів $0,4 \cdot 10^{-2}$ М та $1 \cdot 10^{-2}$ М $CeCl_3$. Найбільш чутливими церійвмісними сенсорами є одержані з розчинів з концентрацією церій (III) хлориду $1 \cdot 10^{-2}$ М ($\gamma=6,5$) при потужності нагрівача 0,35 Вт. Встановлено, що каталітична активність одержаних Pt – та Ce – вмісних наноматеріалів в реакції окиснення H_2 зростає зі збільшенням вмісту допуючого компоненту і це, вірогідно, є причиною збільшення відгуку сенсорів з добавками платини та церію до H_2 при збільшенні концентрації добавки.

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ У 2D-АНАЛОГАХ КЛАТРАТИВ ГОФФМАНУ

Барактій Д.Д.^{1,2}, Шова С.³, Ротару А.⁴, Фрицький І.О.^{1,2}, Гуральський І.О.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, Україна, вул. Володимирська, 64/13, e-mail: diana.barakhtii@univ.kiev.ua

² ТОВ "НПП «Укроргсинтез»" 02100, Київ, Україна, вул. Червоноткацька, 67,

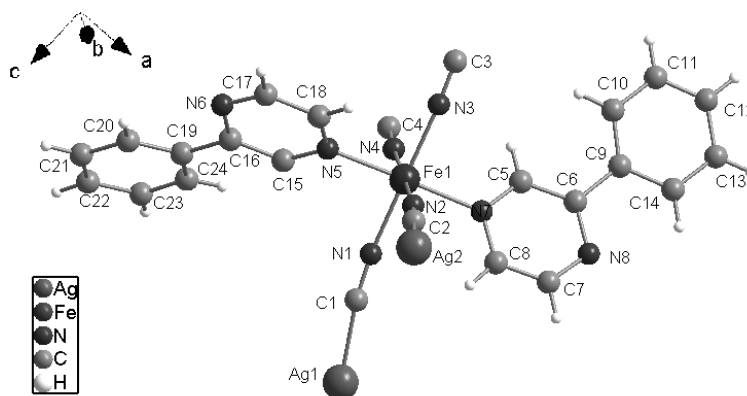
³ Інститут макромолекулярної хімії "Петру Поні" Румунської Академії Наук, 41-А, 700487, Яси, Румунія, алея Григора Гика-Вода,

⁴ Університет «Штефан чел Маре», 720229, Сучава, Румунія, вул. Університету, 13,

Комплекси деяких $3d^4$ - $3d^7$ металів зі спіновим переходом (СП) широко відомі як бістабільні функціональні матеріали, для яких характерна значна зміна механічних, оптичних, магнітних та електричних властивостей під дією зовнішнього впливу.¹ Факторами впливу на спіновий стан таких речовин є зміна температури, тиску, накладання магнітного поля, світлове опромінення та сорбція гостьових молекул. Внаслідок радикальної зміни фізичних властивостей комплекси зі СП знайшли застосування у мікроелектронних пристроях, MEMS, мікротермометрах, хімічних сенсорах, термохромних індикаторах, захисних елементах та ін.²

Нами був отриманий та досліджений ряд аналогів клатратів Гоффману зі СП на основі Fe^{II} . Синтезовані сполуки складаються з йонів Fe^{II} в октаедричному оточенні типу $[FeN_6]$, які координують N-донорні ліганди та ціанометалатні містки $[M(CN)_x]^{y-}$ (де M = Ni, Pt, Pd, Ag, Au, Cu тощо).³ Подібні комплекси формують 2D та 3D поруваті структури, що дозволяє варіювати характеристики переходу за рахунок введення гостьових молекул. Різноманітність цієї родини комплексів зі СП забезпечена широким колом потенціальних органічних лігандів. У даній роботі в якості одного з лігандів використаний 2-фенілпіразин з родини заміщених діазинів, які, разом із заміщеними піридинами, є типовими для подібних систем. Ко-лігандами виступали різноманітні ді- та тетраціанометалати.

Дослідження явища СП проводилось багатьма фізико-хімічними методами аналізу, які здатні детектувати властивості, що змінюються в цьому процесі реорганізації електронних оболонок. Властивості представлених сполук у обох спінових станах були досліджені методами рентгеноструктурного аналізу, у магнітних вимірюваннях, оптичними методами та ін. Отримані результати довели наявність СП та дозволили детально характеризувати його у синтезованих комплексах.



¹ P. Gülich, H. A. Goodwin, in *Topics in Current Chemistry*, Springer, 2004, vol. 233–235.

² K. Senthil Kumar, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* 2017, 346, 176 – 205.

³ I. A. Gural'skiy, B. O. Golub, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, H. J. Shepherd, P. R. Raithby, W. Tremel & I. O. Fritsky, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 3191–3195.

АНАЛІЗ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО ПОРЯДКУ В РОЗПЛАВАХ $\text{Al}_{25}\text{Ge}_{75-x}\text{Ni}_x$

Гигиняк В.В., Яковенко О.М., Роїк О.С., Казіміров В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; hyhuniak.victor@gmail.com

На сьогодні значного поширення набули суперсплави на основі системи Al-Ni. Завдяки своїй термостійкості, твердості та міцності їх застосовують в ракето- та літакобудуванні, при виготовленні лопатей для генераторних газових турбін і двигунів кораблів. Однак через високу температуру плавлення існує проблема з'єднання деталей, яку долають за допомогою методу дифузного зварювання [1]. Утворений зварювальний шов повинен мати подібну до основного сплаву структуру, високі механічні властивості і нижчу температуру плавлення. Вказаним вимогам задовольняє додавання Ge до сплавів Al-Ni з утворенням Al-Ge-Ni з'єднання. Тому метою даної роботи було дослідження локальної атомної структури розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{25}\text{Ge}_{75-x}\text{Ni}_x$ для встановлення впливу поступової заміни Ni на Ge.

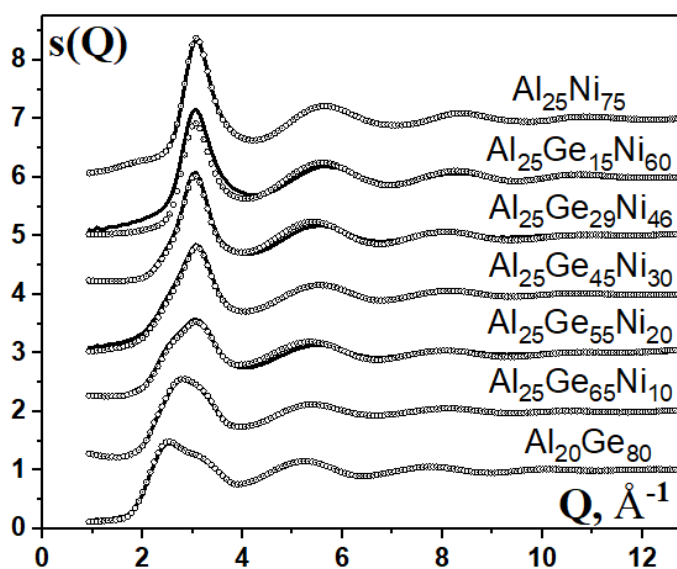


Рис.1. Криві СФ досліджених розплавів: ○ експеримент, — модель.

дуже здійснено експериментальне рентгенодифракційне дослідження розплавів $\text{Al}_{25}\text{Ge}_{75-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 10, 20, 30, 46, 60, 75$) при температурі поблизу лінії ліквідус та при 1350°C . З отриманих кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання були розраховані криві структурного фактора (СФ) (рис.1), функції парного та радіального розподілу атомів. Встановлено, що при збільшенні вмісту Ge спостерігається втрата симетричності з наступною деформацією першого піку, а також зміщення першого та другого піків на кривих СФ в область менших значень вектора розсіювання Q . Вказані зміни свідчать про існування в потрійних розплавах при вмісті Ge більше 29 ат.% елементів структури характерної для чистого рідкого германію.

Із експериментальних кривих СФ за допомогою методу оберненого Монте-Карло були реконструйовані структурні моделі розплавів. Модельні СФ узгоджуються в межах похибки з експериментальними СФ, що вказує на адекватність отриманих моделей реальній структурі розплавів. З отриманих моделей за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне було проведено перколяційний аналіз та розраховано парціальні криві парного розподілу, парціальні координаційні числа, розподіл міжатомних кутів та коефіцієнтів сферичності поліедрів Вороного. Одержані дані вказують на існування мікронеоднорідної структури потрійних розплавів в концентраційному інтервалі 29 - 75 ат.% Ge обумовлених присутністю мікрогруповань із структурою рідкого германію.

1. Jacobson DM, Humpston G. Diffusion brazing. In: Principles of brazing. United states of America: ASM International; 2005. p. 255.

КООПЕРАТИВНИЙ СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД В ЦІАНОГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КАРКАСАХ НА ОСНОВІ АЗИНОВИХ ЛІГАНДІВ

Гіюк В. М.^{1,2}, *Голуб О. А.*¹, *Шова С.*⁴, *Ротару А.*⁵, *Фрицький І. О.*^{2,3},
Гуральський І. О.^{2,3}

¹ Національний університет «Києво-Могилянська академія», 04070, Київ,
вул. Сковороди, 2; e-mail: v.hiyuk@ukma.edu.ua

² ТОВ «НВП «Укроргсинтез»», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 67

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ,
вул. Володимирська, 64/13

⁴ Інститут макромолекулярної хімії «Петру Поні» Академії наук Румунії,
700487, Ясси, Румунія, алея Григора Гика-Вода, 41-А;

⁵ Сучавський університет «Штефан чел Маре» 720229, Сучава, Румунія,
вул. Університетська, 13

Отримання та вивчення нових поруватих металоорганічних структур зі спіновим переходом (SCO) є важливим науковим напрямком останніх років. Це пов'язано з тим, що металоорганічні каркаси (MOF) знаходять своє практичне застосування в каталізі, люмінесценції, а також зберіганні, транспортуванні та селективному розділенні газів [1]. Спіновий перехід – це явище, яке відбувається у комплексах йонів металів $3d^4$ - $3d^7$ та супроводжується зміною спінового стану сполуки під впливом зовнішніх чинників, таких як температура, тиск, світлове опромінення, магнітне поле або ефекти гостя [2].

Нами було отримано нові координаційні сполуки зі спіновим переходом на основі феруму (II) з біциклічними лігандами, що містять кілька азинових донорних атомів загальної формули $[\text{Fe}(\text{L})_x\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$; $x = 1-2$; L – азиновий ліганд). Отримані комплексні сполуки мають порувату структуру (рис. 1), що передбачає наявність високих сорбційних властивостей нових матеріалів і має важливе значення для вивчення явища гостьового ефекту на спіновий перехід [3]. Крім того, структури такого типу цікаві з точки зору енантіоселективної детекції хіральних органічних молекул [4].

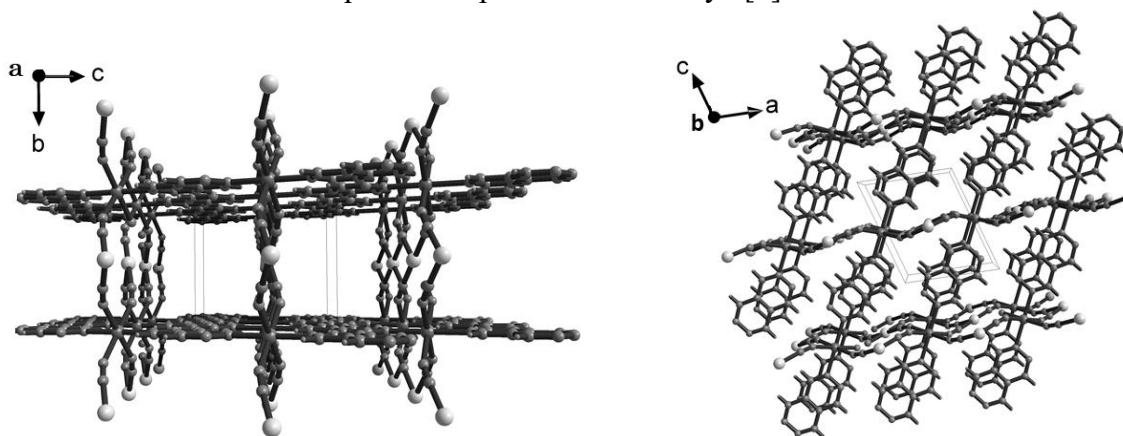


Рис. 1. Ціаногетерометалічний каркас зі спіновим переходом

1. Czaja, A.U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1284.
2. Gütlіch, P.; Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1.
3. Romero-Morcillo, T.; De la Pinta, N.; Callejo, L. M.; Piñeiro-López, L.; Muñoz, M. C.; Madariaga, G.; Ferrer, S.; Breczewski, T.; Cortés, R.; Real, J. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (34), 12112.
4. Gural'skiy I. A., Kucheriv O. I., Shylin S. I., Ksenofontov V., Polunin R. A., Fritsky I. O. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (50), 18076.

ОДЕРЖАННЯ ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ СУЛЬФОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПАНОЛУ

Городецька Д.С., Діюк В.Є., Вакалюк А.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033, Київ, e-mail: dashafastiv1634@gmail.com

Вуглецеві матеріали (ВМ) завдяки розвиненій пористій структурі та специфічним властивостям поверхневого шару зарекомендували себе як ефективні сорбенти, носії та кислотно-основні катализатори. Наявність на поверхні ВМ груп, що містять гетероатоми, приводить до появи перспективних для застосування характеристик, як-от: збільшення кислотності/основності, полярності поверхні матеріалу, виникнення високотемпературної надпровідності, зростання сорбційної ємності щодо важких металів, зменшення електропровідності тощо. Зокрема кислотність поверхневого шару ВМ може істотно змінюватися при введенні на поверхню ВМ сірки або фосфору, що потребує більш детальних досліджень щодо визначення умов модифікування та розробки нових ефективних методик. Зручними катализаторами процесів дегідратації спиртів є ВМ, які містять на поверхні сульфогрупи, введення яких в поверхневий шар можливе як на стадії одержання матеріалу при хімічній активації різної сировини, так і сульфуванням одержаного ВМ. Часто сірковмісні вуглецеві матеріали, одержані шляхом неповної карбонізації сульфоароматичних сполук, мають незадовільні механічні та структурно-сорбційні характеристики, тому найефективнішим підходом виявляється сульфування вже готового активованого вуглецевого матеріалу.

Метою даної роботи є вивчення процесу модифікування ВМ паром сірки або сірководнем та дослідження каталітичної активності отриманих зразків у реакції дегідратації ізопропанолу. Для дослідження було використано активоване вугілля СКН з наступними характеристиками: питома поверхня $1100 \text{ м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$. Модифікування поверхневого шару активованого вугілля сіркою проводилося з використанням двох газових сумішей. В першому випадку газ-носіє аргон насичували парами сірки за низьких температур ($250\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$), коли тиск пари сірки складає до $0,2 \text{ атм}$. У другому випадку газом носієм виступав водень, який, взаємодіючи з сіркою при $200\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, утворював сірководень. Далі газова суміш потрапляла на зразок ВМ, нагрітий до $500, 600, 700$ або $800 \text{ }^\circ\text{C}$, де відбувалося його модифікування. Одержані сульфовані зразки було окиснено з використанням H_2O_2 та сумішей $\text{H}_2\text{O}_2\text{-AcOH}$ і $\text{KClO}_3\text{-HNO}_3$.

Порівняно вплив природи сульфуючого агента та температури сульфування на вміст сірки в зразках. Встановлено, що оптимальним температурним інтервалом сульфування є $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$. Вивчено ефективність окиснювальних агентів щодо формування кислотних центрів (сульфогруп) на поверхні ВМ. Детально досліджено термодесорбційні властивості сульфованих ВМ та ВМ, які пройшли стадію окиснення. За результатами дослідження проаналізовано здатність до окиснення поверхневого шару сульфованих ВМ. Проведено тестування одержаних зразків в реакції дегідратації ізопропанолу. Показано, що більшість сульфованих зразків селективно перетворюють ізопропанол в пропілен в температурному інтервалі $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначено оптимальний метод одержання сірковмісних катализаторів на основі активованого вугілля СКН та показано, що одержані сірковмісні вуглецеві матеріали можуть бути використані у кислотно-основному каталізі.

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ АМС СИСТЕМ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$

Даниляк М.–О.М., Бойчишин Л.М., Хруцик Х.І.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6/8; e-mail: danuliak-olena@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють цікавими фізико-хімічними властивостями, які залежать від їхнього складу та морфології поверхні. У роботі наведено результати дослідження морфології поверхні контактного боку АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). На рисунку наведено зображення поверхні контактного боку сплавів та показано рельєф АМС, який утворився внаслідок синтезу методом melt spinning на мідний охолоджуючий барабан.

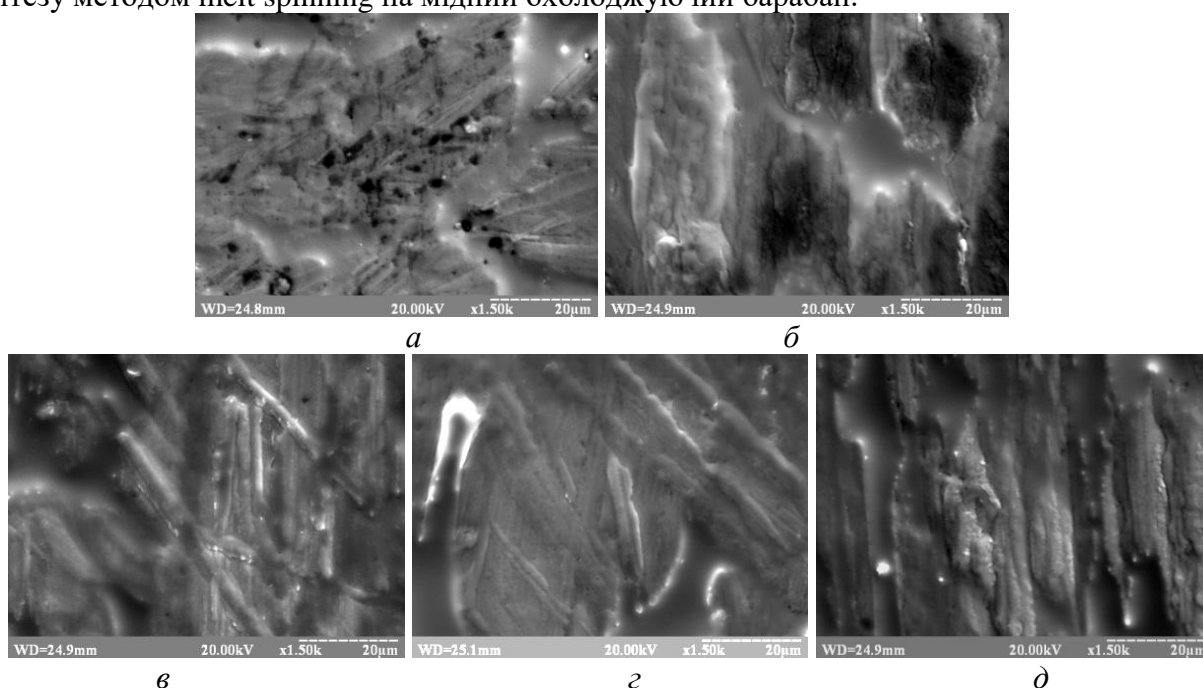


Рисунок. Мікрофотографії поверхні контактного боку зразків АМС: *a* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; *б* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ $\times 1500$

З рис. видно, що елементний склад поверхні визначає її морфологію. Поверхня нелегованого сплаву вкрита дефектними оксидними шарами. Легування 2 ат. % RE приводить до гомогенізації поверхневих шарів. Елементний склад поверхні АМС досліджено методом енергодисперсійного аналізу (табл.).

Таблиця. Концентрація (в ат.% ± 5 %) компонентів на поверхні АМС

АМС	Елемент			
	Fe	Nb	B+O	RE
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	86,95	4,42	8,83	-
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	82,21	4,58	10,25	2,96
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	84,92	4,71	8,72	1,65
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	83,21	4,42	9,10	3,27
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	83,81	4,01	10,76	1,42

оксидних шарах в порівнянні із закладеною у формулі.

Як видно із результатів табл. на поверхні вихідних зразків концентруються на 1.5–2.0 ат. % заліза більше ніж закладено у шихті, Nb на поверхні виявлено у 2 рази більше. Кількість Fe та Nb для всіх легованих RE АМС практично однакова. Як видно у 1.5 рази вища концентрація Y та Tb фіксується в приповерхневих

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ФРАГМЕНТАЦІЙ ДЕРИВАТИВ ЛІКАРСЬКОГО ПРЕПАРАТУ КЛОЗАПІНУ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Діденко Р.В.¹, Кахановський Ф.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; roma.didenko.2018@gmail.com

² ДУ Головне бюро судово-медичної експертизи МОЗ України, 04112, Київ, вул. Оранжерейна, 9; toxexpert45@gmail.com

Сьогодні клоzapін (8-хлор-11-(4-метил-1-піперазиніл)-5Н-дібензо-[b,e][1,4]-діазепін) представляє великий інтерес як антипсихотичний лікарський засіб. Для судової токсикології ця речовина є дуже цікавою з тієї причини, що вона повністю несумісна з алкоголем, який перетворює на смертельну отруту навіть найменшу кількість цього препарату, чим в останні роки дуже активно користуються злочинці.

В останній час дослідження волосся людини на вміст наркотичних засобів і отрут вважається перспективним методом встановлення не лише факту вживання вище зазначених речовин, але і часового інтервалу, протягом якого ці препарати потрапляли до організму. Порівняно з кров'ю, недоліком волосся як об'єкту судово-токсикологічного дослідження є складність виявлення препаратів через надзвичайно малий вміст останніх у ньому.

Метою даного дослідження є розробка методики дериватизації клоzapіну, яка б дозволила встановлювати наявність навіть найменшої кількості препарату у волоссі. Потреба у розробці такої методики спричинена низькою леткістю клоzapіну, що значно ускладнює встановлення його наявності у малих кількостях методом хромато-мас-спектрометричного аналізу. Крім того, проведення дериватизації значно спростить і якісну ідентифікацію препарату через утворення характерних фрагментів дериватів, оскільки біологічні об'єкти часто містять речовини, що при мас-спектрометричному аналізі утворюють уламки, які можна легко сплутати з фрагментами нативного клоzapіну.

В роботі представлено дві методики дериватизації клоzapіну, в результаті яких утворюються характерні значно леткіші за нього деривати. Перша методика полягає у взаємодії клоzapіну із класичним для дериватизації подібних сполук реагентом – гептафтормасляним ангідридом (рис. 1a). Другий підхід до вирішення цієї проблеми полягає у проведенні реакції нативного клоzapіну із гідразином у присутності льодяної оцтової кислоти (рис. 1b), що є принципово новим підходом до дериватизації амідинів.

Встановлено, що і гідразин, і гептафтормасляний ангідрид є активними по відношенню до клоzapіну і у його випадку можуть використовуватися як дериватизуючі реагенти. Обидві методики було відпрацьовано на клоzapіновому екстракті з лікарського препарату «Азапін», а у випадку дериватизації за допомогою гептафтормасляного ангідриду ще і на реальних біологічних об'єктах. Продукти дериватизацій досліджувалися за допомогою хромато-мас-спектрометричного аналізу. Було детально проаналізовано основні фрагментації утворених дериватів.

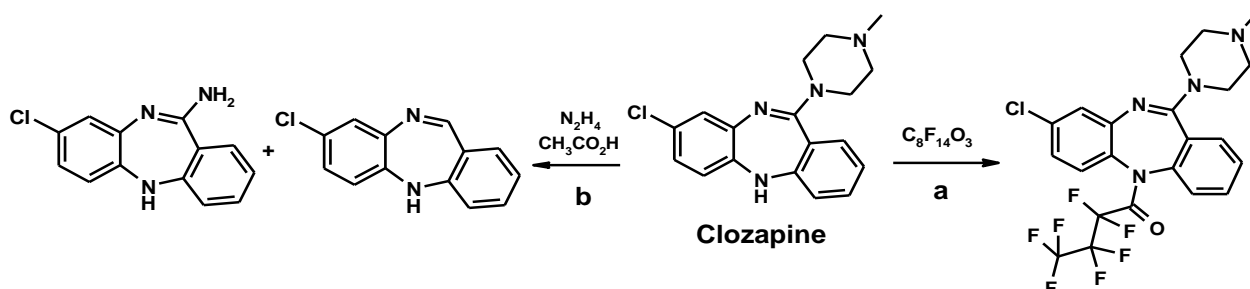


Рис.1. Реакції дериватизації клоzapіну; **a:** дериватизація за допомогою гептафтормасляного ангідриду; **b:** дериватизація за допомогою суміші гідразину та льодяної оцтової кислоти

ТРИМЕТИЛСИЛІЛГАЛОГЕНИ В РЕАКЦІЯХ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ: КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Журавель К.Ф.¹, Роженко О.Б.²

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

²Інститут органічної хімії НАН України 02660, Київ, ул. Мурманская 5,
a_rozhenko@ukr.net

Триметилгалогенсилани (ТМГС) широко застосовуються в органічному синтезі як джерела триметилсилільної групи та як водовіднімаючі агенти, зокрема, в реакціях конденсації. Дослідження механізмів таких реакцій є актуальним завданням і має значне практичне значення. Традиційно вважається, що рушійною силою взаємодії ТМГС з O- та N-нуклеофілами є розширення координаційної сфери кремнію за рахунок високої міцності утворених зв'язків Si–O (Si–N) та формування структури з п'ятикоординуваним атомом кремнію (схема 1). Така структура, у випадку електронегативних замісників R, може відповідати стабільному інтермедіату, а не перехідному стану.

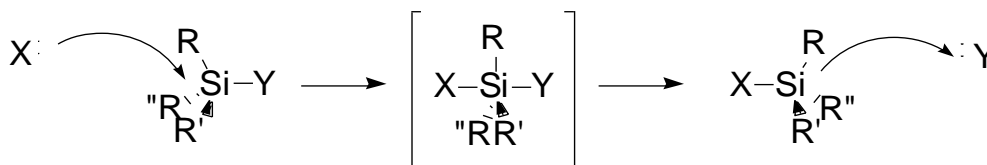


Схема.1. Нуклеофільне заміщення за механізмом S_N2 в похідних кремнію.

У даній роботі методами квантової хімії (в наближеннях DFT та MP2) досліджується структура та відносна стабільність аддуктів ТМГС з рядом субстратів – традиційних компонентів реакцій гетероциклізації: полярних розчинників (ацетонітрил, піридин, ДМФА) та ароматичних альдегідів. Найнижчу енергію мають молекулярні комплекси А (рис. 1) – аддукти, в яких практично відсутнє ковалентне чи координаційне зв'язування між молекулами. Будова аддуктів, що включають ковалентні зв'язки Si–O та Si–N (рис. 1, Б та В), залежить від типу нуклеофільного субстрату та природи оточення (газова фаза чи полярний розчинник). Показано, в наближенні газової фази утворення відповідних аддуктів відбувається з поглинанням енергії. Оскільки енергії утворення таких сполук є позитивними, в реакціях нуклеофільного заміщення та конденсації їх слід розглядати як короткоживучі інтермедіати.

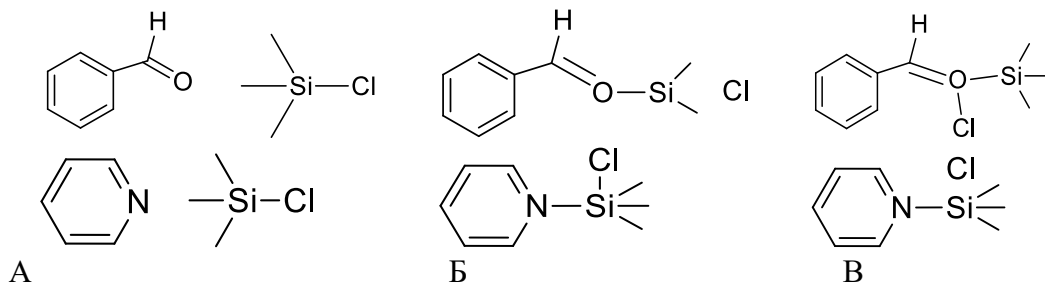


Рис. 1. Приклади типів оптимізованих структур аддуктів Me₃SiCl з бензальдегідом (угорі) та піридином (унизу).

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ 6-МЕТИЛ-2-ХЛОРПИРИДИНА ПИПЕРИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТЫ

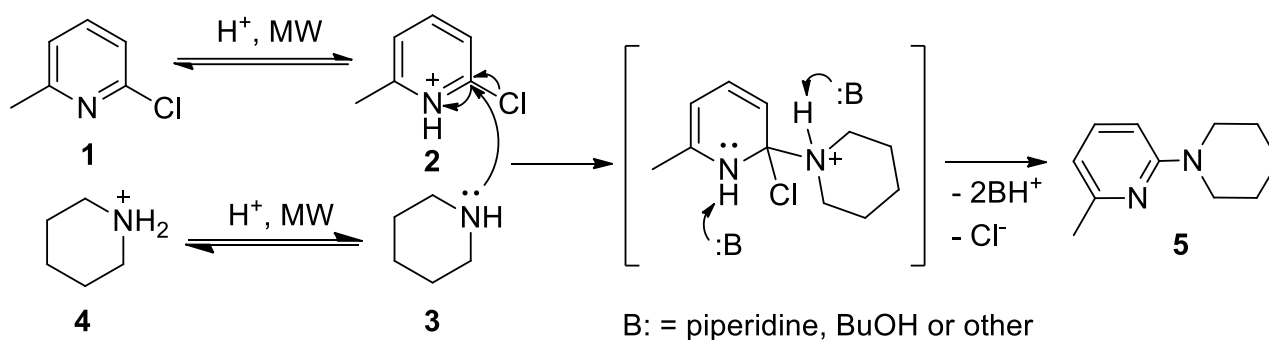
*Иванченко А.Г.^{1,2}, Горобец Н.Ю.², Едаменко Д.В.², Власенко А.С.², Жикол О.А.²,
Нечаев М.А.³.*

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

³ ТОВ «НВП «ЕНАМИН»

В данной работе было показано, что реакция нуклеофильного замещения идет с высоким выходом в условиях кислой среды и микроволновой активацией, это объяснялось более быстрым падением константы протонирования для нуклеофила **3** в сравнении с субстратом **1**, при повышении температуры. Причем протонированный нуклеофил **4** является неактивным для реакции, а протонированный субстрат **2** обладает повышенной реакционной способностью, как предполагалось нами ранее [1].



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

Были посчитаны частные порядки реакции по компонентам, исследована зависимость константы скорости реакции от количества кислоты в системе, и также проведен сравнительный эксперимент с третичным амином, не активного в самой реакции нуклеофильного замещения, чтобы проследить влияние повышения основности среды на константу реакции, а также было проведено математическое моделирование условий реакции по представленному нами механизму и сравнено с экспериментом.

В работе был проведен квантово-химический расчет с использованием методов теории функционала плотности (DFT), таких как WB97DX и ВМК в базе aug-cc-pvdz и с приближенным учетом свойств растворителя (PCM).

Были посчитаны оптимальные геометрии для переходных состояний, энергии активации для предполагаемых механизмов реакций и сравнены с экспериментальными данными.

[1] M. Nechayev, N. Gorobets, S. Shishkina, O. Shishkin, S. Kovalenko Microwave-assisted acid-catalyzed nucleophilic heteroaromatic substitution: the synthesis of 7-amino-6-azaindoles Tetrahedron 71 (2015) 1311-1321

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ НІКОТИНОВОЇ КИСЛОТИ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ

Іванов О.А., Муратов О.С., Романенко В.М.

Національний університет харчових технологій
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; ALZR@nuft.edu.ua

Однією з основних задач хімічної технології є оптимізація технологічних процесів з метою підвищення ефективності процесів та якості готової продукції з одночасним зменшенням собівартості цієї продукції. Методика оптимізації спирається на коректну математичну модель, що описує взаємодію компонентів технологічної системи на макро- та мікрорівні. Одну з таких моделей пропонує квантова хімія, що відмічає майже століття від свого започаткування. При всій своїй значимості у фундаментальних науках, її застосування в технологічних областях є обмеженим, особливо в харчовій області та на території України. Тому, впровадження квантово-хімічних методів у технологічні розрахунки є перспективним, проте недослідженим у повній мірі, напрямом у хімічній та харчовій технологіях. У представлений роботі проведено теоретичний розрахунок коефіцієнту розподілу нікотинової кислоти у різних комбінаціях взаємно нерозчинних рідин, які можна в подальшому використати в оптимізації технології її отримання.

Розрахунок складався з двох основних етапів: конформаційний аналіз та квантово-хімічний розрахунок оптимальної геометрії та термодинамічних властивостей молекули нікотинової кислоти (отриманої з онлайн бази даних ChemSpider) у воді, хлороформі, гептані, ДМСО та н-октанолі-1. Конформаційний аналіз проводився за допомогою програмного пакету (ПП) LAMMPS з використанням потенціалу міжатомної взаємодії AMBER. Після цього для оптимізованої молекули проведені розрахунки ентальпії та ентропії у нескінченно розведеному розчині з використанням ПП GAMESS у двох комбінаціях: I — у базисному наборі 6-311++G** з використанням методу теорії збурень Меллера — Плессета (Møller–Plesset, 2-го порядку – MP2); II — у базисному наборі TZV++ з використанням методу функціоналу електронної густини B3LYP. На основі отриманих даних розраховували коефіцієнт розподілу нікотинової кислоти між двома взаємно нерозчинними рідинами. Коректність запропонованої методики розрахунку перевірялася на основі експериментальних даних для коефіцієнту розподілу нікотинової кислоти на межі поділу вода – н-октанол-1.

Проведені дослідження показали, що тільки поєднання 6-311++G**- MP2 дозволяє отримати результат, який корелює з експериментальними даними. Тому всі подальші розрахунки молекули нікотинової кислоти у хлороформі, гептані та ДМСО проведені з використанням вищенаведеної комбінації базисного набору та методу. Крім того, для збільшення виходу готового продукту запропоновано проводити подвійну екстракцію вода-хлороформ та хлороформ-ДМСО.

Проведене дослідження показало, що методи комп'ютерної хімії є придатними для оптимізації технологічних систем на прикладі процесів екстракції нікотинової кислоти, крім того, дозволивши встановити ефективність подвійної екстракції вода-хлороформ та хлороформ-ДМСО.

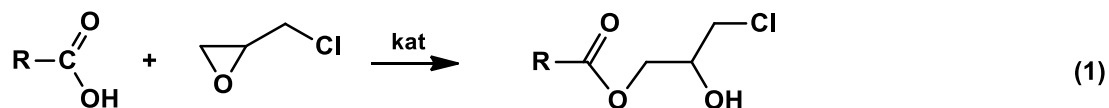
АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ КАТАЛІТИЧНОГО АЦИДОЛІЗУ РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ ЕПІХЛОРИДРИНУ ГЕКСАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Калінський О.М., Бахалова Є.А., Швед О.М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21; o.kalinskiy@donnu.edu.ua

Оксиран та його похідні є ефективними синтонами в синтезі органічних сполук завдяки їх високій реакційній здатності. Взаємодія оксиранів з карбоновими кислотами використовується для отримання епоксидних композицій, полімерних матеріалів, які мають високі експлуатаційні показники та мають широкий спектр застосування (медицина, електроніка, будівництво). Цілеспрямований синтез епоксидних сполук із заданими властивостями потребує дослідження кінетичних та термодинамічних характеристик процесу. Інформація стосовно активаційних параметрів реакції є необхідною для аналізу інтермедіатів, характеру перехідних станів на шляху реакції та встановлення її механізму. Аналіз літературних даних стосовно ацидолізу ЕХГ показує, що збільшення ступеню розгалуженості та довжини вуглеводневого радикалу у структурі аліфатичних карбонових кислот підвищує їх реакційну здатність, проте кількісна оцінка впливу будови кислот на закономірності процесу є неоднозначною. Ефективними каталізаторами реакції розкриття оксиранового циклу є органічні основи, зокрема галогеніди тетраалкіламонію.

Метою даної роботи є вивчення активаційних параметрів каталітичного ацидолізу реакції епіхлоргідрину з гексановою кислотою:



Об'єктом дослідження обрано гексанову кислоту. Каталізатором обрано амонієву сіль – тетрабутиламоній йодид. Реакцію проводили у температурному інтервалі 40-80 °С в надлишку епіхлоргідрину, який виступає субстратом та розчинником одночасно. Перебіг процесу контролювали по зміні концентрації кислоти рН-потенціометричним кислотно-основним титруванням.

За результатами проведених досліджень встановлено порядок реакції за гексановою кислотою при різних концентраціях кислотного реагенту і каталізатора. Оцінено вплив концентрації кислотного реагенту і каталізатора на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину. На основі отриманих даних запропоновано кінетичне рівняння швидкості реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину. Обробка отриманих даних за рівняннями Арреніуса та Ейрінга дозволила встановити активаційні параметри реакції (енергію, ентальпію, ентропію активації). Зроблені висновки стосовно механізму реакції.

50% ГІДРОФОБНИЙ КРЕМНЕЗЕМ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ЕМУЛЬГАТОР ХАРЧОВИХ ТА КОСМЕТИЧНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Каширіна Я.О., Мірошников О.М., Сокольський Г.В.

Національний університет харчових технологій

01601, Київ, вул. Володимирська, 68; ALZR@nuft.edu.ua

Попередньо нами встановлено [1], що 50% гідрофобний кремнезем (SiO_2 , у якого 50% поверхні зайнято гідрофобними метильними групами) є ефективним емульгатором системи вода-лляна олія, завдяки глибокій енергетичній ямі потрапляння частинки у міжфазну область, тим самим знижуючи поверхневий натяг у цій області і збільшуючи стабільність цієї колоїдної системи. Такий вид емульсії отримав назву емульсії Пікерінга. У цій роботі поставлено за мету отримання 50% гідрофобного кремнезему з наявної сировини в Україні.

У роботі використані зразки гідрофобізованого Орісилу марки М-200 та гідрогель метилкремнієвої кислоти «Ентеросгель» (ПрАТ «Креома-Фарм»), термічний розклад яких виконували в модернізованому в ІТТФ НАН України дериватографі Q-1000 виробництва фірми MOM (Угорщина). Умови проведення термічного аналізу: швидкість нагрівання зразка 7,36 К/хв; температурний інтервал - від кімнатної до 1000 °С; шкала ваг 50 мг. В експериментальному дослідженні була використана льняна олія нерафінована та недезодорована першого холодного віджиму виробництва ТОВ «Агросільпром», Україна, соняшникову олію рафінована та дезодорована марки «Олейна». Маса речовини твердого емульгатора складала біля 100 мг. Готували зразки емульсії першого та другого типів зі співвідношеннями об'ємів рідких фаз (1:1) та (1:3) відповідно загальним об'ємом 40 мл. Використовували ультразвуковий метод диспергації на приладі BANDELIN UW 2070. Дослідження розподілу частинок за розміром проводили методом динамічного розсіювання на приладі Malvern Zetasizer Nano. Індекс стабільності отриманих емульсій Пікерінга визначався за зміною об'ємної частки фаз емульсії при відстоюванні протягом 30 хв, 4 діб та 2 тижнів. Тип емульсії визначався за допомогою крапельного тесту. Для цього крапля емульсії додавалася до суміші чистих води та гептану та визначалася її дисперсність.

Підбір температури проводився за результатами дериватографічного аналізу вихідного зразок Орісилу М-200, де аналіз ТГ кривої свідчить про поступові перетворення силанольних груп в силосанові та наступну деструкцію поверхневих алкільних радикалів при температурах 300-950 °С. Втрата ваги за виключенням води складає 3,3 мас.% і відповідає стандарту. Після цього проведено серію нагрівань Орісилу М-200 при 200, 450, 600 і 1000 °С з метою отримання необхідного продукту. Дослідження розміру частинок у льняній олії показало, що при 600 °С спостерігається їх агрегація, що може пояснюватися взаємодією не лише силанольних груп на одній поверхні, а і «зшивання» між поверхневими групами, які належать до різних частинок, тим самим закріплюючи їх агрегацію. Частка агрегованих частинок складає до 15%.

Таким чином, отриманий 50% гідрофобний кремнезем при відпалі Орісилу М-200 при 600 °С протягом 1 год. та продемонстрована його ефективність при отриманні з ним емульсії вода-олія та емульсійних косметичних кремів.

1. Mathematical modeling of Pickering emulsions stabilization process by solid nanoparticles / Y.Kashyryna, O. Muratov, G. Sokolskyi, O. Miroshnikov. // Ukrainian Food Journal. – 2017. – №6. – С. 524–533.

ПАЛАДІЙВМІСНІ ВОЛОКНИСТІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ КИСНЕМ

Климчук В.Ю., Задерко О.М., Болдирєва О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: vika.klim4uk@ukr.net

Очищення повітря в приміщеннях атомних електростанцій, які устатковані ВВЕР, від накопичення водню – важлива технологічна проблема. Єдиним ефективним способом вилучення водню з повітря є низькотемпературне каталітичне окислення, тому протягом багатьох років проводяться численні дослідження, спрямовані на розробку активних каталізаторів окиснення водню. До теперішнього часу каталітичні системи, що містять платинові метали та оксиди перехідних металів, інтенсивно застосовуються, вивчаються і патентуються. Ці каталізатори дешеві і доступні, але можуть швидко втрачати свою активність у присутності вологи та при обробці гарячими парогазовими сумішами.

Оскільки ефективність нанесених металовмісних каталізаторів багато в чому визначається фізико-хімічними властивостями носія, тому закономірним є зростаючий інтерес до нових типів носіїв. Так останнім часом дослідники приділяють багато уваги вуглецевим матеріалами волокнистої структури. Ці форми активованого вугілля, зокрема, неткане вуглецеве волокно карбопон поряд з такими корисними властивостями, як велика питома поверхня і електропровідність, мають малий діаметр волокна (5-10 мкм), що сприяє інтенсифікації масообмінних процесів і, як наслідок, підвищує активність каталітичної системи.

Загалом, карбопон є термостійким в інертному середовищі до 3600°C, а в окислювальних середовищах зберігає структурно-текстурні властивості при температурах нижчих від 450°C. В діапазоні температур 20–2000°C його теплопровідність становить ~0.5 Вт/(м×К), а теплоємність ~725 Дж/(кг×К) є найнижчими серед аналогів на основі ПАН. Зазначимо, що завдяки унікальним властивостям матеріалу його застосування постійно розширюється, зокрема він використовується як волокниста основа для нанесення каталізаторів, а також для адсорбції нейтронів в ядерних реакторах та створення тривимірних електродів, що використовуються для осадження шляхетних металів: золота, платини та паладію. Вуглеволокнам притаманна висока поверхнева (290–1000 г/м²) та об'ємна (120±10 кг/м³) щільність, значне розривне навантаження (до 20 Н), низький питомий поверхневий електроопір, а вміст золи не перевищує 0,5%.

Для створення ефективних каталізаторів окиснення водню киснем, проведено амінування поверхні нетканого вуглецевого волокна карбопон. На основі амінованого та вихідного карбопону одержано ряд паладійвмісних каталізаторів, шляхом просочення з використанням розчинів PdCl₂. Визначено каталітичну активність отриманих зразків в низькотемпературному окислення водню киснем повітря. Встановлено вплив вмісту паладію на активність каталізаторів. Розглянуто різнотипні за складом водневмісні суміші. Показано зміну ширини температурного гістерезису в залежності від вмісту водню в газовій суміші. Кращі результати отримані в присутності каталізатора 0.05% Pd/карбопон, приготованого з використанням прогресивної методики: при кімнатних температурах досягається 100%-ва конверсія H₂.

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ВАНАДІЮ ДЛЯ ПЕРЕМИКАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ

*Кучерів О.І.^{1,2}, Олійник В.В.³, Загородній В.В.³, Лаунець В.Л.³, Ротару А.⁴,
Фрицький І.О.^{1,2}, Гуральський І.О.^{1,2}*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; olesia.kucheriv@univ.kiev.ua

² ТОВ «НВП «Укрооргсинтез», 02002, Київ, вул. Червоноткацька, 67

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, Київ,
вул. Володимирська, 64/13

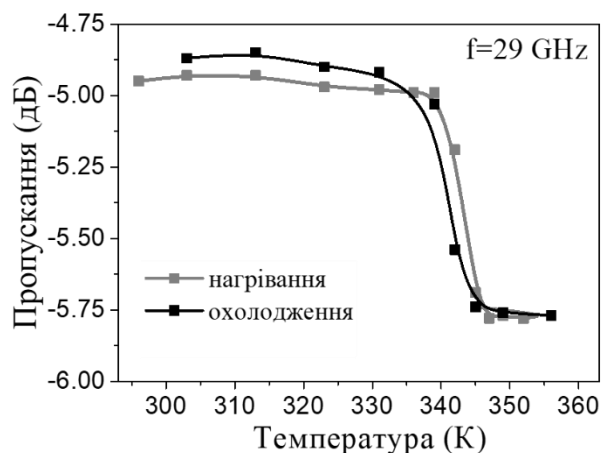
⁴ Університет Стефана чел Маре, 720229, Сучава, вул. Університаті, 13, Румунія

В останні роки спостерігається різке збільшення у використанні безпровідних засобів комунікацій, цифрових систем, локальних мереж та іншого обладнання, що використовує електромагнітне випромінення у мікрохвильовому діапазоні. Підвищена популярність приладів такого типу викликала різку потребу у розробці поглиначів[1] та перемикачів[2] електромагнітного випромінення.

Перспективною сполукою для розробки мікрохвильових перемикачів є оксид ванадію(IV) VO_2 [3], визначною властивістю якого є наявність фазового переходу першого роду, при якому матеріал переходить з металічної форми у ізолятор при зміні температури.

Нами було отримано композитні матеріали на основі оксиду ванадію (IV) та поліметилметакрилату, які є функціонально привабливими для подальшого використання у якості активних елементів приладів, що працюють у мікрохвильовому діапазоні.

Температурно залежні вимірювання мікрохвильового пропускання показали, що при нагріванні у діапазоні температур до фазового переходу ($T_{\text{фп}}$) матеріал є стабільним і жодних змін поглинання не відбувається. Проте, при досягненні $T_{\text{фп}}$ спостерігається різке зниження пропускання. У загальному випадку, мікрохвильове пропускання безпосередньо залежить від діелектричних та магнітних втрат матеріалу. Проходження електромагнітної хвилі крізь зразок індукує виникнення поступальних рухів вільних та зв'язаних зарядів, таких як йони та електрони, а також до обертання диполів. Дані ефекти призводить до виникнення внутрішніх сил тертя у матеріалі, які викликають діелектричні втрати. Ефект різкого перемикачів в оксиді ванадію(IV) пов'язаний з тим, що діелектричні втрати високотемпературної металічної та низькотемпературної ізолюючої фаз значно відрізняються.



[1] C. M. Watts, X. Liu and W. J. Padilla, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, OP98–OP120.

[2] O. I. Kucheriv, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, V. L. Launets, I. A. Gural'skiy, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38334.

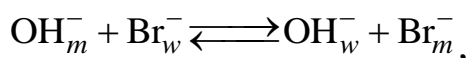
[3] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, *Nature*, 2012, **487**, 459–462.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК NaBr НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕТИЛОВОГО ФИОЛЕТОВОГО С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ЦТАБ

Лагута А.Н., Ельцов С.В.

Харьковский Национальный университет им. В. Н. Каразина 61022, Харьков, площадь
Свободы, 4; lagutaanna22@gmail.com

Кинетические мицеллярные эффекты для бимолекулярных реакций в растворах обусловлены связыванием реагентов мицеллами ПАВ. Они определяются, в первую очередь, концентрацией двух реагентов в месте их локализации в мицеллярной псевдофазе, а также от изменения полярности их микроокружения. Так в случае катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) наблюдается возрастание константы скорости реакции нуклеофильного присоединения гидроксид иона к катиону метилового фиолетового (МФ) по мере увеличения концентрации ЦТАБ (рисунок 1), при этом на зависимости константы скорости от концентрации ПАВ в мицеллярной области наблюдается небольшой максимум. Наблюдаемое ускорение является следствием более низкого значения диэлектрической проницаемости и более высокой концентрации гидроксид ионов в слое Штерна катионных мицелл, по сравнению с водной фазой. Максимум на кривой в различных кинетических мицеллярных моделях трактуется по-разному. В рамках псевдофазной ионообменной модели он может быть объяснен вытеснением OH^- из слоя Штерна мицелл ЦТАБ противоионами (Br^-) с установлением ионообменного равновесия



где индексы w и m указывают на нахождение ионов в водной и мицеллярной фазах, соответственно.

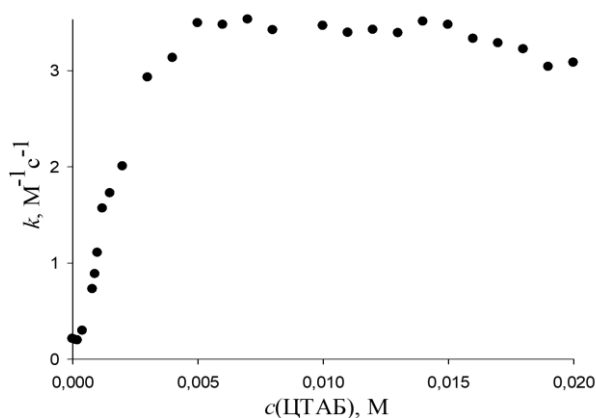


Рисунок 1. Зависимость константы скорости от концентрации ЦТАБ при 25 °С, рН = 11.6

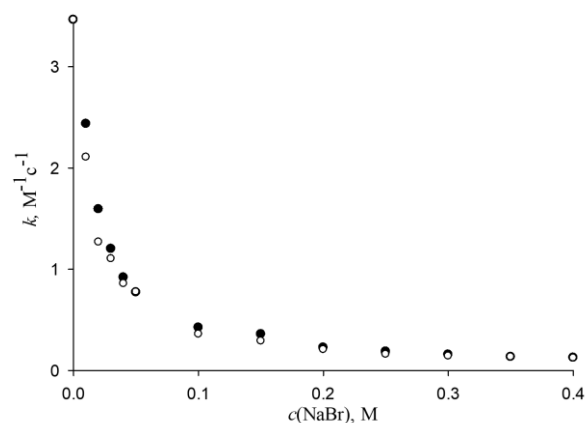


Рисунок 2. Зависимость константы скорости от концентрации NaBr при $c(\text{ЦТАБ})$ равной: (•) 0.01 М и (◦) 0.02 М при 25 °С, рН = 11.6

Один из подходов при изучении конкуренции между OH^- и противоионами катионной мицеллы является исследование влияния добавок солей на константу скорости реакций при неизменной концентрации ПАВ. Результаты такого эксперимента представлены на рисунке 2, свидетельствуют, что при увеличении добавки NaBr к раствору, содержащему 0.01 и 0.02 М ЦТАБ константа скорости уменьшается экспоненциально, что подтверждает предположение о конкуренции между гидроксид ионами и бромид ионами в слое Штерна. Этот эффект находится в количественном согласии с моделью псевдофазного ионообмена.

ОЦЕНКА ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНОВ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Лисний В.А., Рубцов В.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61004, Харьков, пл. Свободы, 4, e-mail: lisniyvlad@rambler.ru

Применение кондуктометрического метода исследования в неводных средах характеризуется сложностью применения теоретических уравнений электропроводности, так как последние требуют знания основных транспортных характеристик индивидуальных ионов – их предельных подвижностей. Их прямое экспериментальное определение считается невозможным вследствие линейной корреляции подвижностей катионов и анионов электролита и требует измерения чисел переноса или принятия ряда допущений.

Ранее [1] нами было показано, что при использовании теоретического уравнения электропроводности Ли-Уитона [2] для описания концентрационной зависимости электропроводности в смешанных растворах слабой двухосновной кислоты и ее основной соли возможно совместное определение предельных эквивалентных электропроводностей ионов и констант последовательной диссоциации как параметров теоретического уравнения. Их вычисление осуществляется совместной оптимизацией данных параметров минимизацией остаточной суммы квадратов отклонений модельных и экспериментальных значений электропроводности растворов [3,4]. При условии, что уравнение электропроводности справедливо на выбранном интервале ионных сил раствора, взаимосвязь предельных подвижностей ионов для такой системы носит нелинейный характер за счет закона действующих масс, определяющего соотношение равновесных концентраций ионов и электропроводность смешанного раствора как при различных концентрациях электролитов, так и при различных соотношениях кислоты и соли. Основным требованием для успешного практического использования метода является достаточно высокая сила кислоты по обеим ступеням диссоциации, что встречается редко и характерно только для щавелевой кислоты.

В настоящей работе исследована возможность использования для достижения поставленной цели смеси двух слабых одноосновных кислот и их солей. Проведено математическое моделирование и оптимизация параметров модели из различных начальных приближений подвижностей ионов и констант диссоциации кислот. Показано, что для минимальной корреляции параметров и устойчивого вычисления несмещенных значений необходимо: а) использовать кислоты с $pK < 3$, но различной силы; б) предельные подвижности катионов и анионов должны максимально различаться между собой (соли должны быть с различными катионами); в) концентрации кислот и солей оптимальны в соотношении, когда в каждом растворе перенос зарядов осуществлялся всеми заряженными частицами в долях не менее 15%. Изучено влияние экспериментальной погрешности на определение исходных параметров модели. Показано, что при правильно спланированном соотношении компонентов раствора и предельной точности эксперимента оптимизация возвращает модельные параметры всегда с абсолютным совпадением; экспериментальные данные рекомендовано использовать с погрешностью не более $\pm 0,05 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{г-экв}^{-1}$.

1. Рубцов В.И., Большаков Д.Н. – Вестник Харьковского ун-та. Химия. – 2010. № 895, Вып. 18(41). с. 175-181.
2. Lee W.H., Wheaton R.J. – J. Chem. Soc. Faraday Trans II. – 1978. – Vol.74. – P. 743-766, 1456-1482.
3. Numerical Recipes in C /W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et. al. –2-nd ed. – New York: Cambridge U. Press, 1992. – 995 p.
4. Byrd R.H., Lu P., Nocedal J. – SIAM. 1995. –Vol. 16. – P.1190-1208.

СТАБІЛІЗАЦІЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НИЗЬКОТОКСИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА

*Лук'янчук М.В.¹, Линник Р.П.¹, Малишева М.Л.¹, Муха Ю.П.², Вітюк Н.В.²,
Єременко Г.М.²*

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

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17.

Вивчення властивостей наночастинок золота (НЧ Au) є дуже перспективним напрямком у розвитку фізичної та медичної хімії, адже препарати на основі НЧ Au є ефективним засобом для ранньої діагностики онкологічних захворювань, а також лікування злоякісних пухлин.

Вихідні компоненти, що зазвичай використовуються для одержання наночастинок, а саме сильні відновники та поверхнево-активні речовини, можуть спричиняти значні побічні ефекти. Тому актуальною задачею є пошук шляхів для зниження токсичності нанорозмірних препаратів. Для успішного використання в біологічних системах, зокрема у дослідженнях *in vivo*, де ефективна доза препарату визначається з розрахунку на масу кожної окремої тварини, існує потреба збільшити вміст діючої речовини (наночастинок золота) в об'ємі.

В даній роботі для зниження токсичності нанорозмірного золота використано амінокислоту триптофан в ролі відновника йонів та стабілізатора НЧ металу, що дозволить підвищити біосумісність наночастинок. Показано вплив вихідної кислотності середовища та температури на перебіг хімічної реакції між тетрахлорауратною кислотою та триптофаном, а також результуючі характеристики одержаних НЧ Au. З використанням адсорбційної та флуоресцентної спектроскопії визначено, що продукти окиснення триптофану при рН = 6 та рН = 10 мають відмінні оптичні характеристики. У нейтральному середовищі відбувається повна трансформація амінокислоти у продукт з власними смугами у спектрах збудження та випромінювання, зокрема максимум смуги флуоресценції знаходиться близько 450 нм, що суттєво відрізняється від положення максимуму випромінювання триптофану при 375 нм. У вихідному лужному середовищі певна частина молекул триптофану залишається в неокисненому стані. А у спектрах збудження флуоресценції зразків, одержаних при рН = 10, відбувся перерозподіл інтенсивності смуг при 230 та 280 нм, порівняно з такими у спектрі розчину амінокислоти. При цьому відбувається незначне зміщення максимумів смуг збудження та випромінювання в довгохвильову область.

Основну увагу приділено пошуку умов стабілізації нанорозмірного золота у водних розчинах у високих концентраціях. Для цього в процесі синтезу використано полімер як додатковий стабілізатор частинок. Зокрема запропоновано симетричний полімер - потрійний блок-кополімер етиленоксиду та пропіленоксиду, а саме плюронік F68. Показано можливість тривалої стабілізації НЧ Au, $C_{Au} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, у нейтральному середовищі при використанні плюроніка за розробленою методикою у кількості не менше $C_{F68} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, де за відсутності полімеру відбувається їх повна агрегація. Стабілізація НЧ Au у лужному середовищі відбувається за рахунок нетрансформованої амінокислоти та гідроксид-аніонів. Застосування плюроніку F68 при рН = 10 дозволяє збільшити вміст металу у колоїдному розчині в 5 разів. При цьому зберігається нанорозмірність металу та оптичні властивості колоїдних розчинів. Максимум смуги поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу НЧ Au при 520 нм має типово для золота положення.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНО-В'ЯЗКІСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТНОГО ТІСТА

Овчаренко О.В., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.

КПІ ім. Ігоря Сікорського

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, pahomovakyiv@gmail.com

Розробка теорії і методів управління процесами гідратації і твердіння неорганічних зв'язуючих матеріалів, в тому числі цементів, має велике значення у створенні композиційних матеріалів з необхідними експлуатаційними властивостями [1].

Спостереження за дисперсною структурою, що розвивається, здійснюється різними методами. Ми спробували вивчити структуроутворення на ранньому етапі твердіння цементу шляхом визначення деформацій на приладі Вейлера – Ребіндера [2]. Вивчено три системи:

- 1) цемент замішували чистою водою;
- 2) у цемент із водою для замішування вводили оксихлорид алюмінію;
- 3) середовищем для замішування цементу служили рідкі відходи водоочищення.

Аналізуючи пружно-пластично-в'язкі властивості (табл. 1) цементного тіста, що твердіє, було встановлено, що вихідний об'єкт характеризується таким співвідношенням деформацій, %: $\epsilon_1 \tau > \epsilon_0 > \epsilon_2$ і належить до четвертого структурно-механічного типу (за С. Ничипоренком) [2].

Таблиця 1

Деформаційні властивості та структурно-механічні константи цементного тіста, що твердіє

Система	ϵ_0	ϵ_2	$\epsilon_1 \tau$	$P_{кл}$	$\eta_1 \cdot 10^{-6}$	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$\frac{E_2 \cdot 10^{-7}}{4}$	$E_\epsilon \cdot 10^{-2}$	θ	K_y
1	22,3	19,2	58,5	940	181	75,4	96,0	1490	428	0,32
2	37,5	28,4	34,1	1386	274	93,5	142,3	1812	486	0,53
3	36,9	28,5	34,6	1110	249	90,4	134,1	1790	462	0,53

Система характеризується розвитком пластичних деформацій. При введенні оксихлориду алюмінію у воду для замішування в кількості 0,5 % по відношенню до цементу ситуація змінюється: $\epsilon_0 > \epsilon_1 \tau > \epsilon_2$. Така ж залежність зберігається і при уведенні відходів водоочищення. Ці системи належать до третього типу [2].

Видно, що введення добавок викликає зміну співвідношень між швидкою еластичною ϵ_0 , повільною еластичною ϵ_2 і пластичною $\epsilon_1 \tau$ деформаціями, а саме, збільшується частка пружних деформацій. Унаслідок цього змінюється структурна стійкість (зростає коефіцієнт стійкості K_y), збільшується енергія зв'язків E_ϵ між частинками системи, що твердіє.

Збільшуються структурно-механічні константи E_1 , E_2 , $P_{кл}$, η_1 (табл.). Період релаксації θ змінюється незначно, оскільки ми досліджуємо уподібнені системи, що мають однакову нормальну густоту. Зміну величин деформації при введенні добавок можна пояснити зміною в'язкості і поверхневого натягу води, що забезпечує гідратацію клінкерних мінералів [3].

Отже, проаналізувавши дослідження пружно-пластично-в'язких властивостей вивчених систем, ми відзначаємо доцільність застосування приладу Вейлера-Ребіндера для оцінки структуроутворення на ранніх етапах гідратації цементного тіста, що твердіє.

[1] Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. – К.: Вища школа, 1975. - 440 с.

[2] Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – К.: Наукова думка, 1976 – ч.1. - 268 с.

[3] Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: 1966. - С. 3-16.

МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ТА СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ ПАР У РОЗЧИНАХ КОСМЕТИЧНИХ МІЮЧИХ ЗАСОБІВ, ОБРАНИХ ЗА ДАНИМИ СОЦІАЛЬНОГО ОПИТУВАННЯ

Пилипенко М.А., Никифорова О.М

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, 61004, Харків, пл. Свободи,
maripilipenko1805@gmail.com

У побуті ми практично щоденно зустрічаємося з продуктами хімічної промисловості. Основною складовою частиною СМЗ є органічні поверхнево-активні речовини.

ПАР мають великий спектр застосування: емульгатори і диспергатори, стабілізатори пін, чистячі та миючі добавки. Найпоширенішими ПАР в миючих засобах є лаурил- і лауратсульфати, але у великій кількості вони дуже небезпечні. Тому краще використовувати безсульфатні косметичні миючі засоби, які не мають у своєму складі синтетичних ПАР, а мають тільки натуральні речовини. В даній роботі були проведені дослідження косметичних миючих засобів, які були обрані за результатами соціального опитування. Виміряні: область ККМ, розмір частинок ПАР у складі СМЗ, оцінена їх миюча здатність. Таким чином в роботі розглянуті актуальні питання хімії поверхнево-активних речовин [1].

Метою роботи було дослідження та порівняння якості деяких косметичних миючих засобів на підставі їх фізико-хімічних властивостей.

Об'єктами дослідження були обрані косметичні миючі засоби: шампуні для волосся «Зелёная аптека», «GARNIER Fructis», «Ив Роше», «Ева натура» й «Чистая линия».

Предметом дослідження є визначення: області ККМ, розміру частинок та рН залежно від концентрації миючого засобу.

Задача роботи: оцінити якість засобів. Вона оцінена за критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), що визначена методами кондуктометрії, поверхневого натягу та віскозиметрії. Досліджена солюбілізаційна здатність та стійкість пін [2]. Також визначено значення рН розчинів досліджених речовин. Для кількісної оцінки були визначені розміри частинок речовин у складі СМЗ. В таблиці наведені результати деяких досліджень.

Табл.1. Область ККМ для шампунів

Метод дослідження	ККМ, моль/л		
	GARNIER Fructis	Зелёная аптека	Ив Роше
Віскозиметрія	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-
Поверхневий натяг	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Кондуктометрія	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$

Оцінка миючої здатності СМЗ дає змогу обирати ефективні і водночас економічні засоби, які є найменш шкідливі для людини та довкілля. Дослідження поверхневої активності речовин дає змогу розробляти нові мийні засоби і покращувати їх мийні властивості.

[1] Абрамзон А.А. Поверхностно- активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988.- 200 с.; ил.

[2] Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 598 с.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНІ І ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК Ag(Cu)-In-S@ZnS

Розовик О.П.¹, Раєвська О.Є.^{1,2}, Стрюк О.Л.^{1,2}

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, м. Київ, пр-т Науки, 31; ok.sa.na.fs123@gmail.com

² Physical Chemistry, TU Dresden, 01062, Dresden, Germany; alstroyuk@ukr.net

Наночастинки (НЧ) потрійних халькогенідів срібла-індію як світлонакопичуючі і світловипромінювальні матеріали у перспективі можуть замінити НЧ токсичних халькогенідів кадмію та плюмбуму. Однак, проблема одержання водорозчинних потрійних НЧ, які випромінюють світло у широкому діапазоні і які можна було б застосовувати, наприклад, у біосенсоричі, все ще залишається невирішеною. Одним із способів розширення діапазону випромінювання НЧ Ag-In-S (AIS) є їхнє допування Cu. Раніше повідомлялося, що допування НЧ AIS Cu призводить до зростання рухомості зарядів, що робить НЧ AIS більш ефективними фотоперетворювачами світла.

У даній роботі водні колоїдні розчини AIS та Ag(Cu)-In-S (CAIS) були одержані шляхом взаємодії сульфиду натрію з меркаптоацетатними комплексами In(III) та Ag(I) або Ag(I)+Cu(II) при 96-98 °С.

При включенні йонів міді до НЧ AIS відбувається батохромний зсув максимуму смуги фотолюмінесценції (ФЛ) від 630 нм до 780 нм. При цьому, інтенсивність ФЛ різко зменшується. Як батохромний зсув, так і зменшення інтенсивності ФЛ пропорційні вмісту міді (або мольному співвідношенню Cu:Ag). При збільшенні вмісту міді колір випромінювання змінюється від жовтого до червоного.

Покриття НЧ CAIS оболонкою ZnS призводить до суттєвого зростання інтенсивності ФЛ. Однак, положення максимуму смуги фотолюмінесценції практично не змінюється, у той час як для недопованих НЧ AIS спостерігається гіпсохромний зсув максимуму смуги ФЛ, зумовлений допуванням НЧ йонами Zn(II). Квантовий вихід (КВ) ФЛ досягає максимального значення при співвідношенні Zn:Ag = 25 (КВ = 15,4%).

Методом осадження ізопропанолом та подальшого редиспергування із вихідного розчину CAIS@ZnS (Cu:Ag:In:S:Zn = 0,2:2:7:10:25) було одержано 9 фракцій НЧ CAIS@ZnS з середнім розміром НЧ від 3 до 2 нм і менше. Колір розчинів змінюється від темно-коричневого для фракції #1 до яскраво-жовтого для фракції #9, у той час як колір випромінювання змінюється від насичено-червоного для фракції #1 до блакитно-зеленого для фракції #9. КВ ФЛ зростає від 11% до 58% при переході від першої до останньої фракції. Константа швидкості безвипромінювальної рекомбінації розмірно-селективних НЧ CAIS@ZnS практично не змінюється при зменшенні їхнього розміру, у той час як константа швидкості випромінювальної рекомбінації неперервно зростає. Це зумовлено ефектом поступового підсилення просторового обмеження носіїв заряду.

Дослідження фракціонованих колоїдів методами РФЕС та раманівської спектроскопії показали, що фракції містять лише халькопїритну фазу AIS без будь-яких домішок. Склад НЧ однаковий принаймні у перших 6-7 фракціях.

Методом РФА встановлено, що в усіх допованих НЧ основний пік зсувається у бік більших кутів, що підтверджує факт допування катіонами Cu⁺, розмір яких менший за Ag⁺.

Дослідження фотоанодів на основі фракціонованих колоїдів CAIS@ZnS у трьохелектродній системі показало, що допування НЧ AIS Cu призводить до зростання фотоелектрохімічної активності на 24% для найбільших НЧ і на 60% - для найменших. Густина фотоструму чітко корелює з КВ ФЛ вихідних колоїдних розчинів НЧ CAIS@ZnS.

ВИВІЛЬНЕННЯ ОРНІДАЗОЛУ ІЗ КОМПОЗИТІВ АНТИМІКРОБНОЇ ДІЇ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМУ

*Скуріхіна О.М.¹, Козакевич Р.Б.², Омельчук А.С.¹, Любацька О.М.¹,
Мурланова Т.В.¹, Вакулюк П.В.¹, Голуб О.А.¹, Тьортих В.А.²*

¹ Національний університет «Кієво-Могилянська академія»

04070 Київ, вул. Сковороди 2; e-mail: tanmurlanova@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17; e-mail: kozakevych@gmail.com

Проблема ефективної комплексної терапії інфекційних захворювань відноситься до числа найбільш актуальних в сучасній медицині. В даний час антибіотики, які належать до препаратів групи 5-нітро-імідазолів, а саме Орнідазол, є одними з найбільш ефективних лікарських засобів, що зумовлено швидким бактерицидним ефектом, низькою інгібуючою концентрацією по відношенню до бактерій, низьким рівнем токсичності.

В роботі досліджено кінетику вивільнення Орнідазолу із композитних матеріалів. Композити були одержані методом імпрегнування пірогенного кремнезему з питомою поверхнею 300 м²/г із водних та спиртових розчинів Орнідазолу. Вміст активної речовини антимікробної дії складав 2, 4 та 12 %мас.

Вивільнення активної речовини проводились згідно із стандартами Фармакопеї України на приладі із кошиком для розчинення твердих дозованих форм у дистильовану воду об'ємом 1000 мл при 37°C. Кількісне визначення Орнідазолу проводили спектральним методом на довжині хвилі 314 нм.

Аналіз профілів вивільнення орнідазолу для досліджуваних композитів показав близький характер кінетичних кривих для всіх композитів. Вивільнення орнідазолу склало більше 80% через 15 хв проведення тесту розчинення.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В РЕАКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ СЕЧОВИНИ

Череменко А.А., Вакалюк А.В., Безугла Т.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 60; cheremenkoa@gmail.com

Вуглецеві матеріали (ВМ) з розвиненою поверхнею є перспективними об'єктами для використання в каталітичних процесах, оскільки поєднують унікальні адсорбційні властивості, високі механічні характеристики та можливість цілеспрямованої зміни хімічного складу поверхневого шару.

Пошук біосумісних матеріалів, які проявляють каталітичну активність у реакції розкладу сечовини, а також у реакціях розкладу пероксиду водню та ін., зумовлений потребами біотехнологічних процесів екстракорпоральної очистки крові. Особливістю нативних ферментів, зокрема уреазы як каталізатора розкладу сечовини, є їх висока чутливість до змін рН, температури, іонного складу розчину, тому використання каталітичних систем на основі вуглецевих сорбентів може бути корисним в альтернативних умовах. Дослідження впливу особливостей текстурних характеристик та складу поверхневого шару ВМ на перебіг основних реакцій в біологічних системах (загальмування або прискорення цих процесів) є необхідним кроком для створення ефективних засобів та технологій медичного призначення.

У роботі були використані зразки активованого вугілля, виготовленого з полімерної сировини (АВ-НСGD) та фруктових кісточок (АВ-КАU), зразки активованого вуглецевого волокна, виготовленого з віскози (ВВ-Вusofit) та з поліакрилонітрилу (ВВ-РАN), та вуглецеві багат шарові нанотрубки (НТ).

З метою формування в поверхневому шарі ВМ оксигеновмісних функціональних груп проводили обробку зразків 30%-м розчином HNO_3 протягом 2 год. Модифіковані зразки відмивали дистильованою водою до постійного значення рН промивних вод. Дослідження складу поверхневого шару проводили за методом Бьома, використовуючи розчини NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 як основи. Кількість основи до та після контакту з вуглецевим зразком визначали методом потенціометричного титрування. Встановлено, що зразки ВВ-Вusofit, оброблені азотною кислотою, мають найвищу концентрацію оксигеновмісних поверхневих груп (3,45 ммоль/г, серед них 1,93 ммоль/г карбоксильних груп).

Дослідження зразків ВМ методом ТГА проводили в потоці аргону в температурному діапазоні 25-1250 °С. Експериментально встановлено, що вихідні та модифіковані матеріали мають досить високу термічну стійкість. Аналіз одержаних даних підтвердив ковалентне прищеплення до поверхні ВМ сформованих оксигеновмісних груп.

Перевірку каталітичної активності зразків ВМ у реакції розкладу сечовини проводили в інтервалі концентрацій субстрату 2-8% при температурі 25 °С. Розчини сечовини готували в фосфатному буфері (рН – 6,86), оскільки він є одним з п'яти основних буферів буферної системи крові людини.

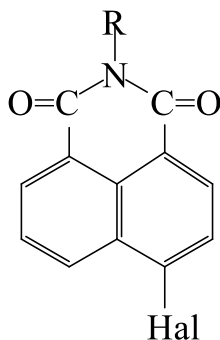
У роботі проведено аналіз кінетичних кривих розкладу сечовини та залежностей швидкості реакції від концентрації субстрату для всіх зразків ВМ. Оцінку каталітичної активності досліджених вуглецевих зразків проводили шляхом визначення константи Міхаеліса. Всі модифіковані та не модифіковані ВМ розташовані в "ряд активності" за здатністю каталізувати розклад сечовини в обраних умовах.

КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ РОЗРАХУНКИ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ *N*-АЛКІЛНАФТАЛІМІДІВ

Чорнявська Ю.П.

Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка
36000 м. Полтава, вул. Остроградського, 2; e-mail: chornjavska_julja@rambler.ru.

З метою виявлення закономірностей відновлення *N*-алкілнафталімідів та їх хлор і бромпохідних на ртутному катоді, нами були виконані квантовохімічні розрахунки розподілу електронної густини (15 молекул та 15 аніон-радикалів), а також повних енергій відповідних молекул та аніон-радикалів.



Hal = Cl; Br

R = C₃H₇; C₄H₉; C₅H₁₁; C₆H₁₃

Розрахунки проводились з використанням програмного комплексу ORCA напівемпіричним методом RM3.

Одержані результати дали змогу стверджувати, що заміщення атому Гідрогену у четвертому положенні нафталінового ядра атомом Хлору або Броду слабо впливає на розподіл електронної густини у імідному фрагменті –CO–NR–CO–, як у молекулі, так і у аніон-радикалі. Разом з тим, ще менший вплив на розподіл електронної густини має заміна радикалів при атомі Нітрогену. Ці результати дають можливість зробити висновок про те, що перерозподіл електронної густини у імідному фрагменті не може бути основним фактором, який визначає зміну потенціалу півхвилі при відновленні галогенпохідних *N*-алкілнафталімідів.

Порівняння зарядів на атомах у молекулах та відповідних аніон-радикалах вказує на те, що заряд додаткового електрона розподіляється по всій системі спряжених π-зв'язків. Максимальне збільшення негативного заряду спостерігається на С-1 і С-8 атомах нафталінового ядра та на атомах Оксигену – тут розподілено більше половини всього надлишкового негативного заряду. Суттєво зростає також негативний заряд на атомах С-4 і С-5 нафталінового ядра та на атомах Хлору або Броду у відповідних галогенопохідних. Така делокалізація електрона у аніон-радикалах очевидно є основною причиною їх стабілізації.

При переході від молекули до аніон-радикалу розрахована повна енергія зменшується, тобто утворення аніон-радикалу є процесом екзотермічним. Порівняння величини ΔЕ незаміщених молекул з хлорпохідних та бромпохідних, показало різницю в 16 кДж/моль і 20 кДж/моль відповідно. Більш високу стабільність аніон-радикалів галогенопохідних можна пояснити тим фактом, що, атом галогену бере участь у делокалізації та приймає на себе досить значну частину (до 10%) заряду надлишкового електрона.

Додаткова стабілізація аніон-радикалу повинна зменшувати потенціал півхвилі, що і спостерігається. Потенціал відновлення у галогенопохідних менше ніж у незаміщених аналогів як мінімум на 0,1В.

Що стосується впливу алкільного радикалу на енергію стабілізації аніон-радикалу, то в розрахункових даних такий вплив помітний, але він настільки незначний, що викликана ним зміна потенціалу відновлення менша ніж похибка експерименту.

НАНООКСИДНІ КОМПЗИТИ НА ОСНОВІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ МОДИФІКОВАНОГО ОКСИДАМИ Ni ТА Co: СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Шипуль О.І.¹, Іщенко О.В.¹, Гончарук О.В.², Дяченко А.Г.¹, Пахлов Є.М.²,
Борисенко М.В.², Горніков Ю.І.², Оранская О.І.²*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ,
вул. Володимирська, 64/13; elena.igorevna.shipul@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України 03164, Київ,
вул. Генерала Наумова, 17

Притаманна нанокompозитам на основі кремнезему високорозвинена поверхня та наявність різноманітних за своєю природою активних центрів зумовлюють широкий спектр застосування цих матеріалів у якості адсорбентів, каталізаторів або їх носіїв. Одним з ефективних способів одержання бінарних оксидних композитів є нанесення другої фази на високодисперсну кремнеземну матрицю, прикладом якої є пірогенний кремнезем з непористою структурою. Перевагами такого способу є можливість зміни структури метал-оксидної фази за рахунок впливу поверхні носія - кремнезему.

В роботі було синтезовано серію композитів загального складу M_xO_y/SiO_2 (де M – Ni та Co). Обраним методом синтезу було сольватостимульоване адсорбційне модифікування поверхні пірогенного кремнезему марки А300 гідратами $Ni(NO_3)_2$ та $Co(NO_3)_2$ із подальшою ступінчастою термообробкою до 600 °С для формування структури оксидної фази (Ni_aO_b , Co_xO_y або Ni_aO_b/Co_xO_y).

Отримані зразки було досліджено методами ІЧ-спектроскопії (Рис.1), рентгено-фазового аналізу, методом низько-температурної адсорбції – десорбції аргону та вимірюванням теплоти змочування. В Таблиці 1 наведено основні структурні характеристики отриманих оксидів.

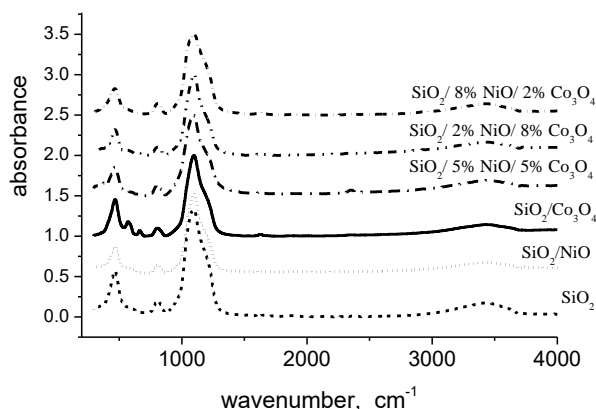


Рисунок 1. ІЧ-спектр отриманих композитів

Таблиця 1

Зразок	Ni, мас.%	Co, мас.%	Питома площа поверхні, м ² /г	Фазовий склад	Вміст кристалічних фаз, мас.%	Середній розмір кристалітів, нм
SiO ₂	-	-	276	Аморф.	-	-
Ni _a O _b /SiO ₂	10,25	-	255	NiO	100	15
Co _x O _y /SiO ₂	-	10,25	249	Co ₃ O ₄	100	14
Ni _a O _b /Co _x O _y /SiO ₂	5,13	5,13	251	Co ₃ O ₄ NiO	~64 ~36	14 14

Отримані результати вказують на утворення кристалічних фаз NiO та Co₃O₄ з розміром кристалітів 14-15 нм (Таблиця 1), що практично не впливають на питому поверхню синтезованих нанокompозитів у порівнянні з вихідним кремнеземом (249–255 м²/г та 276 м²/г відповідно).

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АМІНІВ НА ШВИДКІСТЬ ГАСІННЯ ВАПНА

Шостак Є.І., Флейшер Г.Ю.

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

03056, Київ, вул. Борщагівська, 122, 21 корпус; lordjack96@gmail.com

У наші дні вапно має широке використання в будівельній сфері. Вапно відповідає усім вимогам доступності та економічності. Воно застосовується для виготовлення штукатурних розчинів, силікатної цегли, шлакобетону. Також широко застосовується в хімічній, металургійній та харчовій галузях промисловості.

На процес гасіння вапна значний вплив мають різні добавки. Серед добавок, що прискорюють гасіння відносять хлориди амонію, магнію, барію, нітрати та інші. Добавки, що сповільнюють цей процес солі сірчаної, фосфорної кислоти та поверхнево-активні речовини.

В наш час, коли активний відпочинок стає дедалі популярнішим, вапно знаходить нове застосування, оскільки теплоту, що виділяється при його гасінні можна використати для підігріву їжі в момент, коли розведення багаття є неможливим. Тому, основною метою експерименту є дослідження впливу амінів на швидкість гасіння оксиду кальцію.

У дослідженні було використано негашене вапно 3-го сорту та хімічні добавки: триетаноламін, етилдіізопропіламін, діетилентриамін, триетиламін. Добавки вводилися у кількості 1 мас. %. Дослід був проведений за стандартною методикою.

В залежності від того, як відбувається утворення гідроксиду кальцію, можна стверджувати, що негашене вапно, яке використовувалося є вапном повільного гасіння, адже сам процес гасіння тривав понад 25 хвилин.

Виходячи з даних, які відмічені на графіках, ми визначаємо, що дія досліджуваних добавок амінів має значну прискорюючу дію.

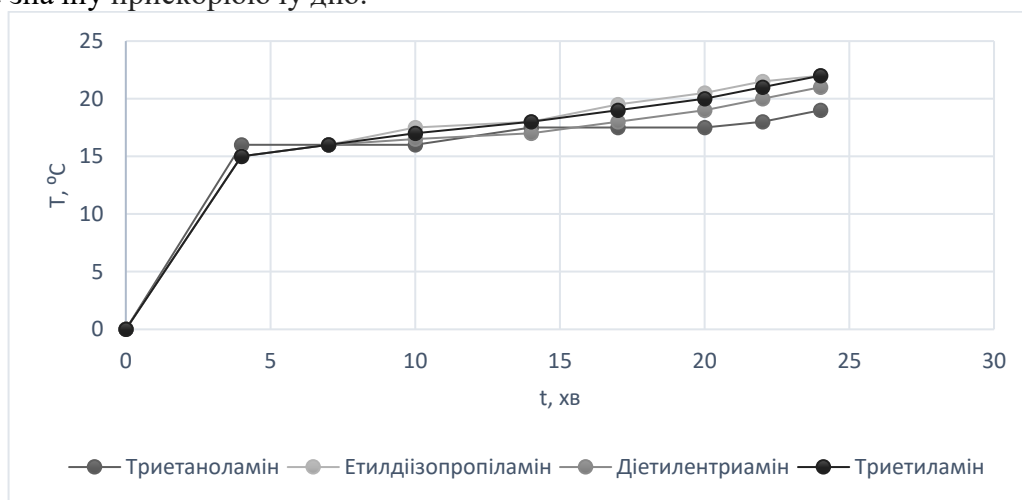


Рис. 1. Залежність впливу амінів на швидкість гасіння вапна

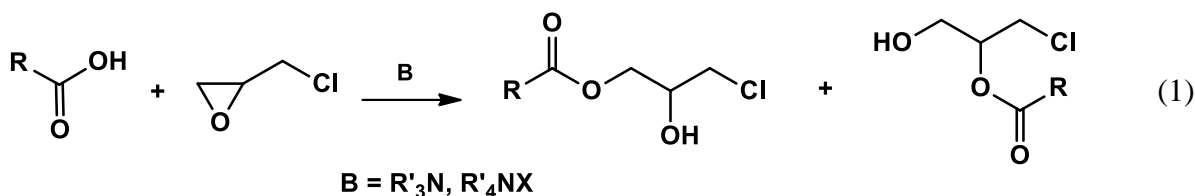
Спираючись на отримані данні можна зробити висновок, що варіюючи вид та концентрацію хімічної добавки можна прискорювати процес гасіння вапна в різному ступені.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У РЕАКЦІЇ ЕПІХЛОРИДРИНУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ У БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ ЕПІХЛОРИДРИН:ТЕТРАГІДРОФУРАН

Ютілова К.С., Швед О.М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21; k.iutilova@donnu.edu.ua

Реакція протонвмісних нуклеофілів, зокрема карбонових кислот, з епіхлоргідрином (ЕХГ) використовується в синтезі лікарських препаратів, полімерних епоксидних матеріалів, які мають високі експлуатаційні властивості та застосовуються у медицині, електроніці, авто- та авіабудуванні як пластифікатори, герметики, гідроізолятори, клеї. Реакція (1) є модельною для вивчення процесів детоксикації в живих організмах. Ефективними каталізаторами взаємодії оксиранів з протонвмісними нуклеофілами є органічні основи – третинні аміни, четвертинні амонієві солі. Проте літературні дані стосовно впливу розчинника на закономірності перебігу реакції (1) є суперечливими, що значно ускладнює прогнозування процесу в розчинниках різної природи.



Метою роботи є дослідження впливу властивостей розчинника та природи каталізатора на швидкість реакції ЕХГ з оцтовою кислотою кінетичними методами. Об'єктами дослідження обрано бінарний розчинник ЕХГ:ТГФ (тетрагідрофуран; об'ємна частка ТГФ $\varphi = 0 - 50\%$) та серію органічних основ – третинних амінів і четвертинних амонієвих солей: триетиламін, трибутиламін, тетраетиламоній йодид, тетрабутиламоній йодид. Експеримент проводили за температури $60 \pm 0,1$ °С. Концентрацію каталізаторів варіювали в діапазоні $0,00125 - 0,00500$ моль/л при постійній концентрації оцтової кислоти $0,22 \pm 0,2$ моль/л. Ступінь конверсії оцтової кислоти визначали методом рН-потенціометричного титрування $0,1$ М розчином гідроксиду натрію.

За результатами дослідження встановлено, що зниження полярності розчинника шляхом введення ТГФ, який є менш полярним, ніж ЕХГ, збільшує швидкість реакції (1) в присутності четвертинних амонієвих солей і зменшує – в присутності третинних амінів. Це свідчить про те, що у випадку четвертинних амонієвих солей перехідний стан, що приводить до утворення продуктів реакції, є менш полярним, ніж реагенти, а у випадку третинних амінів – більш полярним, ніж вихідний стан. Такий характер перехідних станів узгоджується з представленнями про механізм каталізу в реакції (1), в якому каталізатор на першій стадії утворює карбоксилати. Визначено, що при всіх досліджених співвідношеннях ЕХГ:ТГФ і концентраціях каталізатора збільшення об'єму радикалу біля атома Нітрогену для $\text{R}'_3\text{N}$ приводить до помітного зниження швидкості реакції (1), тоді як для $\text{R}'_4\text{N}$ подібного впливу не спостерігається. Це свідчить про вплив нуклеофільних властивостей амінів на їх каталітичну активність. Показано, що швидкість реакції (1) в присутності четвертинних амонієвих солей на порядок вища, ніж при каталізі третинними амінами відповідної концентрації. Запропоновано механізм ацидолізу ЕХГ в присутності органічних основ.

CO₂ AND H₂ ADSORPTION ON NI (111) SURFACE MODELING*Henkina M., Yatsymyrskyi A.*

Kyiv National Shevchenko University

Volodymyrska, 64. Kyiv, Ukraine. 01601 , der_weg_weiser@yahoo.com

Hydrogenation of CO₂ has been more intensively investigated recently, due to fundamental and practical significance in the context of catalysis, surface science, biology, and nanotechnology, and environmental science. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane, also called the Sabatier reaction, is an important catalytic process. The methanation of CO₂ is thermodynamically favorable $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298} = -252,9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{298} = -130,8 \text{ kJ/mol}$, but complicated with significant kinetic limitations, which thus requires a catalyst to achieve acceptable rates and selectivities. The main aim of this work was preliminary investigation which gives information for reaction mechanism understanding (energetics of some stages and transition states).

All spin-polarized periodic DFT calculations were carried out using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional and projector augmented wave potential (PAW) as implemented in GPAW code. Spin polarization was included for nickel systems to correctly account for its magnetic properties. The geometry optimization was done when forces became smaller than 0.01 eV/Å and the energy difference was lower than 10⁻⁴ eV. The 2 × 2 × 1 Monkhorst–Pack k - point grid was used in all the surfaces for sampling the Brillouin zone. The vacuum layer between periodically repeated slabs was set as 10 Å to avoid interactions between slabs.

The surface energy of clean nickel surface can be written as $E_{\text{Ni-clean}}(T,p) = [E_{\text{Ni-slab}}(\text{hkl}) - E_{\text{Ni-bulk}}]/2S$, where $E_{\text{Ni-slab}}(\text{hkl})$ is the total energy of Ni-slab with (hkl) surface and $E_{\text{Ni-bulk}}$ is the total energy of bulk nickel. It was founded that Ni (111) has a smallest surface energy in a set of Ni slabs with hkl indexes: (001), (100), (110) and (111). The surface of Ni (111) looks like honeycomb, it's hexagonal structure. It was formed 3x3x1 slab for this geometry.

There are a lot of possible forms of CO₂ adsorption was modeled: on-top (of the Ni atom), bridge (or 2-fold), 3-fold form (both fcc and hcp sites). Adsorption energies was calculated by formula $E_{\text{ads}} = E_{\text{slab/CO}_2}(\text{nH}) - E_{\text{slab}} - E_{\text{CO}_2}(\text{n}/2\text{H}_2)$. They were founded in a range from -1,5 to 5,9 kJ/mol. Some of them it's a physical adsorbed CO₂. Three forms are chemical adsorbed. All of them have a very similar geometry: OCO angle near 136 degrees, one of the CO bond is parallel to nickel surface between to nickel atoms and slightly distorted (1,29Å). And one form of adsorbed CO₂ with C atom in fcc 3-folded position has symmetric form with OCO angle 131,6 degrees and both slightly distorted CO bonds (1,29 Å). The experimental value of CO bond in CO₂ molecule is 1,136 Å and calculated value is 1,189 Å.

Carbon dioxide dissociation has two possibilities: CO+O dissociation and to separate atoms. The first one gives a reaction enthalpy ΔH_r from -33 to -60 kJ/mol, the second dissociation mechanism modeling was failed it in the meanwhile.

The H₂ adsorption on to nickel surface is chemical adsorption with dissociation to atoms. The one molecule dissociates to atoms in a nearest fcc and hcp displaced positions. The fcc position is some preferable for isolated atom. The adsorption energy per one atom is -54 kJ/mol in the fcc position. When two, three or four H₂ molecules are adsorbed to the surface of nickel it leads to interaction between adsorbed H atoms with coverage increasing. This H atoms are ordered in a hexagonal structure at maximum coverage in the fcc positions only. The adsorption energies varies from -85 to -110 kJ/mol per 1 molecule which is close to the experimental value of 96 kJ/mol for Ni(111) with 0-0,5 coverage. The value of adsorption energy and distances between adsorbed H atoms says that they are not interact.

Obtained results could be used to transition states modeling or for energetic evaluation in a elementary stages of carbon dioxide methanation reaction.

ACTIVATION OF LIGNIN ALCOHOL GROUPS BY THE BENZOTRIAZOLE-*N*-OXYL RADICAL

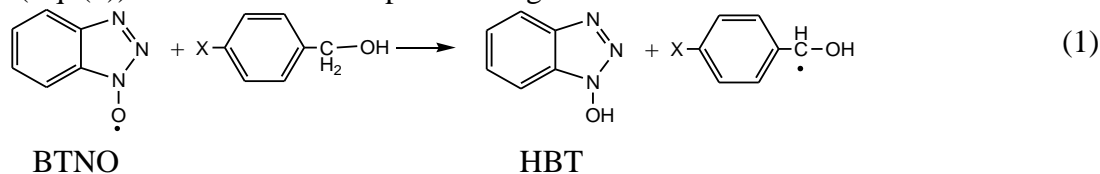
*Hordieeva I.A.*¹, *Kushch O.V.*^{1,2}, *Kompanets M.A.*², *Shendrik A.N.*¹

¹ Vasyli' Stus Donetsk national university,

21021, Vinnytsia 21, 600-richya street; e-mail: i.Hordieeva@donnu.edu.ua

² L.M. Litvinenko Institute of Physico-organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine,
02160 Kyiv 50 Kharkivske shosse.

It is known that 1-hydroxybenzotriazole (HBT) efficiently mediates laccase in the oxidation of non-phenolic lignin model compounds, such as benzyl alcohols. Benzotriazole-*N*-oxyl (BTNO) radical, generated from HBT by oxidation, is the key reactive intermediate in the catalytic aerobic oxidation of benzyl alcohols due to the ability to abstract hydrogen atom from the α -C-H bond, thereby enabling subsequent oxidative transformations alcohols to aldehydes and ketones. We have investigated the absolute rate constants for the α -hydrogen abstraction from benzyl alcohols by the BTNO radical (Eq. (1)). This reaction is step-determining one in the HBT mediated oxidation.



The aminoxy radicals BTNO have been generated by the oxidation of HBT with $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (PIDA). The UV spectrum of BTNO presents a broad absorption band with λ_{max} 474 nm in CH_3CN , this radical is unstable and spontaneously decays with a first order rate constant of $0,014 \text{ s}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pseudo-first-order rate constants (k_{obs} , s^{-1}) of H-abstraction from the aryl substituted benzyl alcohols with either electron-withdrawing groups (4- NO_2 , 4-Cl) or electron-donating groups (4- CH_3 , 4- CH_3O , 3,4- CH_3O) by BTNO were determined spectroscopically (Fig. 1). The absolute rate constants (k_{H} , $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) were calculated from the plot of k_{obs} vs. concentration of substrates using 7-8 values of k_{obs} .

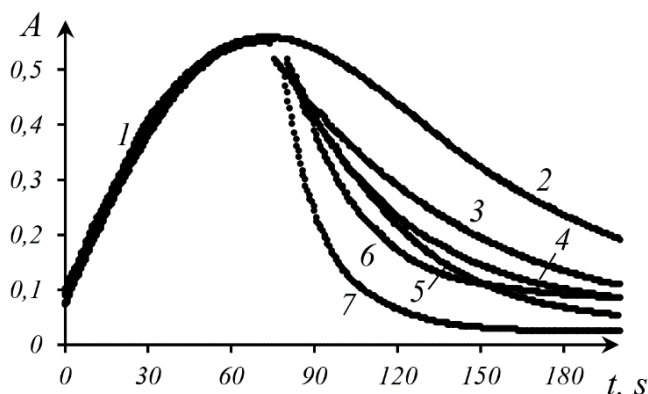


Fig.1. Changes in the absorption spectrum of the BTNO radical with course of time. 1 - kinetic curve of BTNO accumulation (HBT oxidation); 2 – kinetic curve of spontaneous decay of BTNO; 3-7 - Pseudo-first-order kinetic curve of BTNO decay after the addition of aryl substituted benzyl alcohols. $[\text{HBT}]_0=3 \text{ mM}$, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0=0.3 \text{ mM}$, $[\text{4-X-substituted benzyl alcohols}]_0=9 \text{ mM}$; X= 4- NO_2 - (2), H- (3), 4-Cl- (4), 4-Me- (5), 4-MeO- (6)

A Hammett correlation, obtained on plotting $\log k_{\text{X}}/k_{\text{H}}$ vs. σ^+ gave a ρ values- of $-0,59$ This value, which is reasonable for a radical reaction, and suggest that the H-absorbance reaction takes place inside a charge-transfer complex formed by the X- PhCH_2OH and BTNO.

A KINETIC STUDY OF HYDROGEN ATOM TRANSFER REACTIONS PROMOTED BY THE VIOLURIC ACID IMINOXYL RADICAL

Zosenko O.O.¹, Kushch O.V.^{1,2}, Kompanets M.A², Shendrik A.N.¹

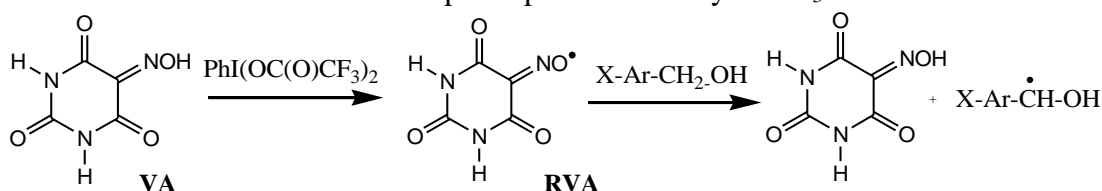
¹ Vasyli' Stus Donetsk national university,

21021, Vinnytsia 21, 600-richya street; e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua

² L.M. Litvinenko Institute of Physico-organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine,
02160 Kyiv 50 Kharkivske shosse.

The development of environmentally benign methods of aerobic oxidation of alcohols is an important challenge for bulk industry. Oximes, particularly violuric acid (VA), have been proposed for this purpose in numerous reports before. Oximes generate stable iminoxyl radical *in situ*, which are key intermediate in the aerobic oxidation of organic compounds. The primary reaction of the radical moiety is to abstract hydrogen from C-H bonds, leading to the formation of alkyl radicals.

The oxidation of VA by chemical, enzymatic or electrochemical methods generates very stable corresponding radical (RVA). We have showed that hypervalent iodine compounds (bisacetoxyl)iodobenzene (PIDA) and [bis(trifluoroacetoxyl)]iodobenzene (PIFA) are effective oxidants for the generation of oxygen-centred radicals from *N*-hydroxy precursors at room temperature. PIDA and PIFA are efficient alternatives to toxic transition-metal-based oxidants in many organic transformations. We generated RVA from the parent VA by oxidation with a PIFA and characterized it by UV spectrophotometry. The spectrum of RVA presents a broad absorption band with λ_{\max} 425 nm in CH₃CN. Rate constants of H-abstraction (k_H) by RVA from a number of H-donor benzylic alcohols have been determined spectrophotometrically in CH₃CN solution at 30 °C.



where X – 3,4-(MeO)₂, 4-MeO, 4-Me, 4-H, 4-Cl, 4-NO₂.

The reactivity of alcohols in the H-abstraction by the RVA radical increases in the series 4-NO₂PhCH₂OH < 4-ClPhCH₂OH < PhCH₂OH < 4-MePhCH₂OH < 4-MeOPhCH₂OH < 3,4-(MeO)₂PhCH₂OH. It has been established that polar effects play a key role in the H-atom abstraction

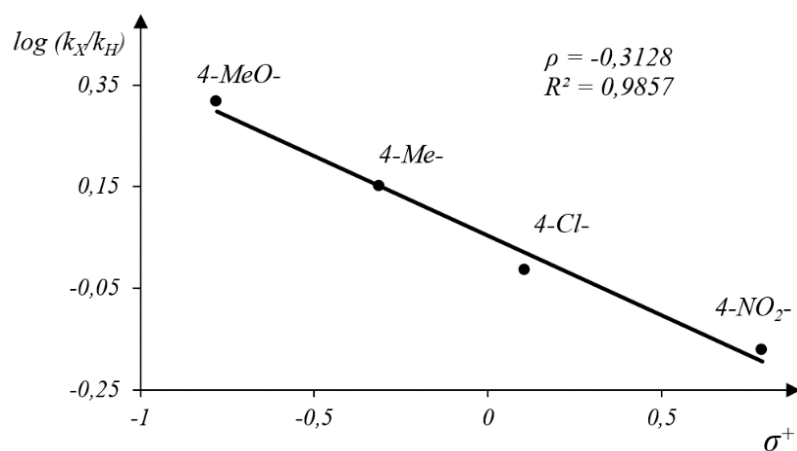


Fig. 1. Hammett correlation for reaction of RVA with *p*-substituted benzyl alcohols.

reactions by RVA, as shown by the negative ρ values of the Hammett correlation ($\log k_X/k_H = \rho\sigma^+$) with σ^+ (-0.31) (Fig. 1). The small ρ value obtained confirms the radical nature of this reactions.

The alcohols with donor substituents react considerably more rapidly with RVA than alcohols with acceptor substituents. This fact indicates the electrophilic character of the RVA radical in the H-atom abstraction reaction.

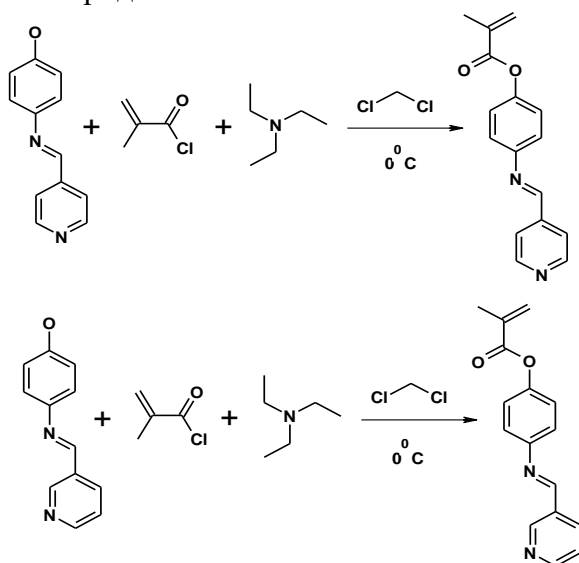
**ХІМІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРИДИНВІСНИХ АЗОМЕТИНІВ

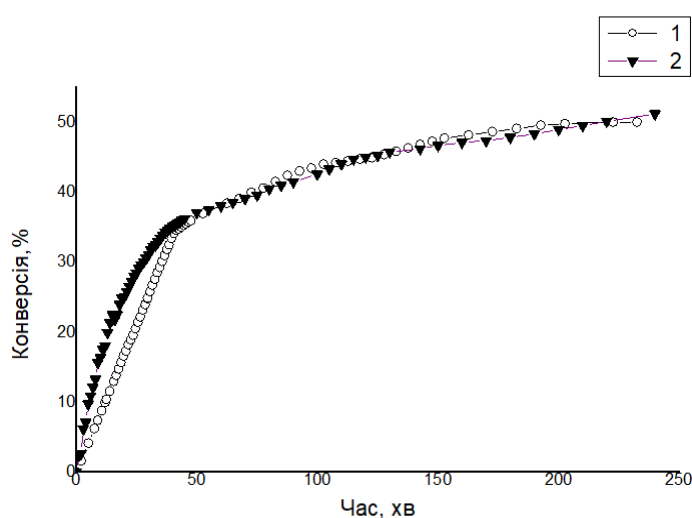
Бубнова Р.К., Харченко О.Г., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: bubnovareg@gmail.com

Полімери на основі азометинів є термостабільними та мають рідкокристалічні, нелінійно-оптичні і люмінесцентні властивості. Фотоіндукована транс-цис ізомеризація поліазометинів робить матеріали на їх основі перспективними у області створення пристроїв для запису інформації. Для одержання таких матеріалів нами було синтезовано нові метакрилати на основі піридинвісних азометинів.



Мономери одержано ацилюванням основ Шиффа хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну як основи у дихлорметані. Будову нових сполук доведено спектральними методами.



Полімеризаційну здатність синтезованих азометинвісних метакрилатів в радикальній гомополімеризації вивчали ділатометричним методом в розчині ДМФА з 1% ДИНІЗу при 80°C в середовищі аргону: 1) 4-[(піридин-3-ілметиліден)аміно]феніл метакрилат 2) 4-[(піридин-4-ілметиліден)аміно]феніл метакрилат. Одержані значення кінетичних параметрів для обох метакрилатів та конверсії за 250 хвилин проходження процесу полімеризації виявилися близькими (сумарна константа швидкості полімеризації $K_{\Sigma}=1,69 \cdot 10^{-3}$ та $2,33 \cdot 10^{-4}$), а вихід полімеру складав 47 % та 50 %, відповідно).

Показано, що нові піридинвісні метакрилові азометини є активними у радикальній термоініційованій гомо- та кополімеризації з вініловими мономерами, що робить їх перспективними при створенні полімерів із заданими властивостями.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ КОПОЛІЕСТЕРІВ З СПЕЦІАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Василишин Т.М.¹, Яковів М.В.¹, Фігурка Н.В.¹, Остапів Д.Д.², Варваренко С.М.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка»

79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; ferensmariia@gmail.com

² Інститут біології тварин НААН, 79034, м. Львів, вул. В. Стуса, 38.

Створення та використання амфифільних полімерів на основі природних амінокислот, в яких флуорофор (мітка) вбудований в структуру макромолекули, що гарантує можливість їх виявлення в тканинах організму, візуалізувати наночастинки на клітинному рівні і встановити ефективність їх транспортної функції, є актуальним завданням.

Для розробки стратегії синтезу амфифільних кополіестерів – псевдополіамінокислот, які містили би хромофорні групи здатні до флуоресценції і, разом з тим, зберігали баланс властивостей притаманний наночастинкам, були проведені дослідження особливостей перебігу реакції активованої поліконденсації (за Стегліхом) флуоресцеїну, як гідроксилвмісного комономеру, та 2-(додеканаміно)пентандіонової кислоти, як карбоксилвмісного комономеру. Таким чином, було вперше синтезовано кополіестер, що містить флуоресцеїн, як повторювану ланку, при його кополіконденсації за реакцією Стегліха з 2-(додеканаміно)пентандіоновою кислотою. Це свідчить про здатність флуоресцеїну до поліконденсації за реакцією Стегліха і, відповідно, про можливість використання його, як одного з комономерів, в процесах отримання амфифільних кополіестерів з хромофорними групами в макроланцюгу. Таким чином, створено передумови для одержання біосумісних амфифільних кополіестерів за реакцією поліконденсації за Стегліхом, в якій флуоресцеїн може бути включений у структуру макромолекули, у ролі флуоресцентної мітки.

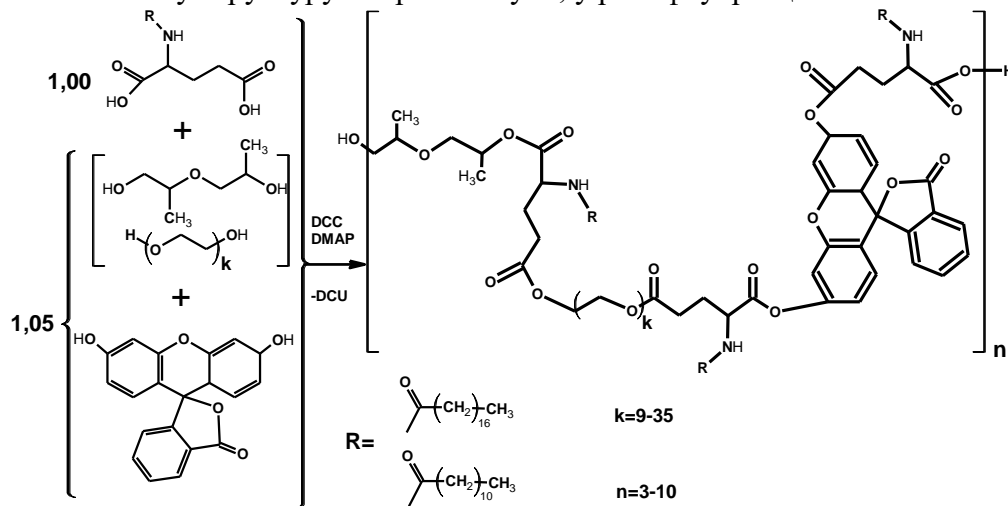


Рис.1 Схема отримання флуоресцеїновмісного кополіестеру за реакцією Стегліха.

За реакцією, наведеною на рис.1, було синтезовано ряд кополіестерів, на основі N-заміщених похідних глутамінової кислоти, поліетиленгліколів різної молекулярної маси та флуоресцеїну, як комомера-маркера. Підтверджено структури отриманих кополіестерів та визначено оптимальні умови проведення активованої кополіконденсації за реакцією Стегліха.

Досліджено колоїдно-хімічні властивості нових амфифільних кополіестерів, їх здатність до сольбілізації ліпофільних сполук та оцінено ліпофільність кополіестерів і їх гідрофільно-ліпофільний баланс в залежності від природи мономерних ланок та структури макромолекул для прогнозування характеру їх біорозподілу. Проведені дослідження *in vitro* на живих клітинах, які показали їх не високу нетоксичність. Отримані результати дають можливість вважати одержані кополіестери привабливими об'єктами для створення та дослідження нових наносистем доставки ліків.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИФЕНОЛЯТОВ МЕДИ

Вирченко В.С.¹, Харченко А.В.¹, Савченко Д.А.², Пащенко Е.А.²

¹ Киевский национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», 03056, м.Київ-56, проспект Перемоги, 37

² Институт сверхтвердых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины, 04074, Киев, ул.Автозаводская,2; denissavchenko1@ukr.net

Гибридные органо-неорганические полимеры – это современные материалы, на основе которых можно получать изделия различного назначения. Изучение неорганической составляющей и способов влияния на нее является актуальной проблемой. Ее решение позволит влиять на свойства готовых материалов и изделий из них. Нами были разработаны полимеры основе комплексных соединений меди и фениленов – полифеноляты меди, содержащие слои графена и графана [1]. Для исследований структуры готовых полимеров был применен метод сканирующей электронной микроскопии. Ее результаты представлены на рис.1

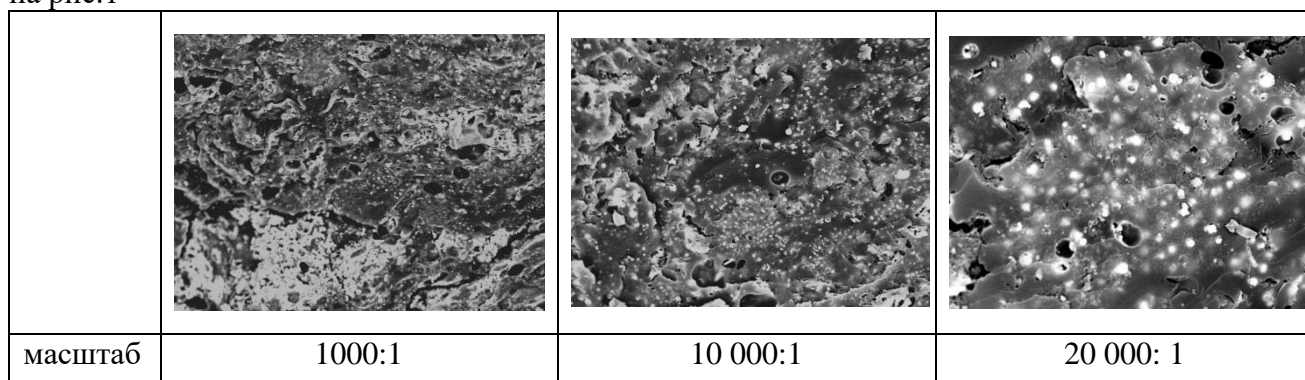


Рис.1 – структура полифенолята меди

Белыми пятнами на изображениях, являются металлические фрагменты, встроенные в структуру органических. При высоком разрешении изображений видно, что каждое белое пятно окружено небольшим светлым гало из более мелких пятен, это значит, что каждая крупная частица металла окружена «туманом» из более мелких частиц и кластеров. Это может указывать на то, что, по-видимому, при полимеризации в реакционном объеме существуют центры, к которым устремляются подвижные ионы и кластеры металла, мигрирующие по объему. Возможно, такими центрами выступает объем, который находится между слоями графена и графана. Причина существования таких центров именно между слоями может быть заключена в том, что на плоскостях графена и графана, существует делокализованная электронная плотность. Наложение таких плотностей может давать центры с высокой плотностью отрицательного заряда, к которым могут устремляться ионы металла, имеющие положительный заряд. Косвенно, об этом свидетельствует существование плотноупакованной структуры, об образовании которой свидетельствует появление пика малоугловых дифрактограммах, которые были получены нами ранее.. Скорее всего, в такое образование входят слои графена и графана, и частицы металла, окруженные гало из кластеров.

Список литературы

1. Савченко Д.А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов.– Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 381–390.

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ЗАБАРВЛЕНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Гапончак А.О., Студзинський С.Л.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: annagaponchak@gmail.com

Створено нові фоточутливі плівкові полімерні композиції на основі напівпровідних карбазолілвмісних олігомерів та коолігомерів, сенсibilізованих органічними барвниками ксантенового типу. Досліджено їх спектральні, фотопровідні та фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені композити проявляють фотовольтаїчні властивості, а також фотодіелектричний ефект при опроміненні в області поглинання барвника-сенсibilізатора.

Досліджено кінетику та спектральні залежності відповідних ефектів. Встановлено природу внутрішнього фото ефекту в досліджених композитах.

Також досліджено інформаційні властивості створених плівкових композицій. Показано, що досліджені композиції можуть бути застосовані в якості реверсивних голографічних середовищ для фототермопластичного запису оптичної інформації. Обговорюється природа фотовольтаїчного відгуку та фотодіелектричного ефекту в досліджених системах. Запропоновано феноменологічну модель, що описує процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту нерівноважних носіїв заряду в досліджених композитах, а також процеси їх захоплення на енергетичні пастки.

МОДИФІКАЦІЯ ГІДРОГЕЛІВ З ЗАСТОСУВАННЯМ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ПСЕВДОПОЛІАМІНОКИСЛОТ

Германович С.Б., Майкович О.В., Борденюк О.Ю., Стасюк А.В., Самарик В.Я.

Національний університет «Львівська політехніка»

79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; svitlanahermanovych@gmail.com

В останні десятиліття зростаючий інтерес викликають полімерні гідрогелі, гідрофільні зшиті макромолекулярні системи, які здатні утримувати значні кількості води, із збереженням при цьому властивостей твердих тіл. Таке поєднання властивостей гідрогелів зумовлює широкий діапазон їх застосування – від технічних сфер (сорбенти, газорозділювальні і йонообмінні мембрани) до харчової промисловості і медицини (структуруючі харчових продуктів, носії лікарських засобів, штучні замітники біологічних тканин, матеріали для м'яких контактних лінз та ін.). Окрема галузь застосування гідрогелів це створення біомедичних систем з прогнозованими властивостями. Полімерні гідрогелі за своїми властивостями є ідеальними об'єктами для створення трансдермальних систем матричного типу.

Гідрогелі мають високу спорідненість з тканинами організму через високий вміст води разом з тим саме цей факт утруднює їх наповнення ліпофільними сполуками якими як правило є ліки. Одним з шляхів який дозволяє модифікувати гідрогелі для подолання проблем наповнення трансдермальних гідрогелевих систем доставки є використання агентів міжфазного переносу на етапі формування тривимірної сітки гідрогелю. В якості агентів міжфазного переносу як правило використовують поверхнево-активні речовини. Проте більшість низькомолекулярних поверхнево-активних речовин можуть проявляти подразнюючу, алергічну, а деякі і цитотоксичну дію і не можуть бути використані при створенні терапевтичних засобів. Тому найбільш перспективними агентами міжфазного переносу є полімерні поверхнево-активні речовини на основі полімерів, макромолекули яких містять гідрофільні та ліпофільні фрагменти, наприклад на основі блоккополімерів поліетиленгліколю та поліпропіленгліколю. Такий клас речовин одержаних на основі природної сировини мають перевагу перед іншими полімерними поверхнево-активними речовинами внаслідок своєї біосумісності. Псевдополіамінокислоти - амфіфільні кополіестери похідних природних двоосновних амінокислот та поліетердіолів можуть бути використані для введення в полімерну матрицю гідрогелю на стадії структурування у вигляді водної нанорозмірної дисперсії.

У даній роботі було одержано гідрогелеві матеріали, наповнені псевдополіамінокислотами - амфіфільними кополіестерами та ліпофільними речовинами - моделями лікарських засобів. Кополіестери, через наявність у їх структурі фрагментів вищих жирних кислот забезпечують утворення в структурованому гідрогелі ліпофільних доменів, з яких сформовано ядро наночастинки. Неіоногенна природа таких полімерів і здатність до утворення самостабілізованих дисперсій у водному середовищі в тому числі при різних рН середовища дозволяє проводити процеси структурування гелю і його модифікації одночасно без використання додаткових стадій та розчинників. Розроблено метод отримання поліакриламідних гідрогелів в присутності дисперсій амінокислот, визначено оптимальні умови (співвідношення реагентів, температуру, час структурування), які з одного боку забезпечують достатні фізико-механічні характеристики, та параметри набрякання гідрогелю, а з іншого убезпечують від гідролітичної деструкції макромолекули псевдополіамінокислоти, що збереже структуру наночастинок у матриці гідрогелю.

Розроблені гідрогелеві матеріали можуть бути використані, як трансдермальні лікарські засоби, протиопікові та кровозупинні пов'язки, наповнені лікувальними препаратами.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА СТАТИЧЕСКИЙ ИЗГИБ

*Зазимко В.А.¹, Фесенко В.В.¹, Беднарчук С.Н.¹, Мусиенко О.С.¹,
Шидловский С.Н.¹, Савченко Д.А.², Пащенко Е.А.²*

¹ Киевский национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», 03056, м.Киев-56, просп. Победы, 37

² Институт сверхтвёрдых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины, 04074, Киев, ул. Автозаводская,2; denissavchenko1@ukr.net

В работе исследовались механические свойства гибридных органо-неорганических полимеров – полифенолятов алюминия. Исходными веществами для получения полимеров служили комплексы алюминия с этилендиаминотетрауксусной кислотой (ЭДТА) и с 8-оксихинолином. Для сравнения были взяты образцы на основе стандартной полимерной композиции с олигофениленом и глиноземом (Al_2O_3).

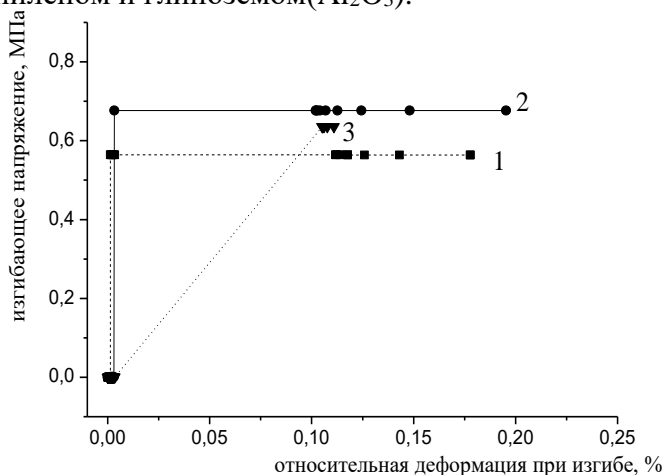


Рис.1 – зависимость изгибающего напряжения от относительной деформации, где: 1–полифенилен, наполненный глиноземом; 2, 3 – полифеноляты алюминия на основе комплексов алюминия с ЭДТА и 8-оксихинолином соответственно.

Результаты показали превосходство разработанных материалов над стандартными. Это утверждение основывается на значениях трех параметров – изгибающее напряжение при разрушении, изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, модуль упругости.

Изгибающее напряжение при разрушении и изгибающее напряжение при максимальной нагрузке для полимеров, полученных на основе комплексов алюминия с ЭДТА на 15% выше, чем изгибающее напряжение для стандартной композиции, а при использовании комплексов 8-оксихинолина – выше на 11% в сравнении со стандартной композицией. Модуль упругости при изгибе для полифенолятов алюминия на основе ЭДТА в 2,14 раза ниже, чем для стандартной композиции. Для полимеров на основе 8-оксихинолина модуль упругости значительно ниже – возможно процесс полимеризации для них прошел не до конца и полностью не сформировалась трехмерная сеть связей в структуре. Однако сочетание увеличения прочности с уменьшением модуля упругости, в целом, можно рассматривать как то, что разработанные нами материалы могут иметь адаптивный характер к условиям нагружения. В основе адаптивной перестройки может лежать то, что алюминий в составе разработанных полифенолятов имеет разнообразие зарядовых состояний, а именно: 0, +3 и нестабильное состояние +1 и может переходить между ними в процессе нагружения.

Таким образом, можно заключить вывод о потенциальной перспективе использования, разработанных нами полимеров, для применения в конструкционных и функциональных материалах, способных к подстройке структуры к внешним воздействиям.

ГІБРИДНІ НОСІЇ ДЛЯ ДОСТАВКИ МЕЛАНІНУ З КОНТРОЛЕМ ЙОГО ФАРМАКОКІНЕТИКИ

А. Є. Зелінська¹, Н.М. Пермякова¹,

Т.Б. Желтоножська¹, Берегова Т.В.², Єжова Т.Г.¹.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail a.zelinska96@gmail.com

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, НДЦ “Інститут Біології та
медицини”, 03187 Київ, Глушкова 2

Відомо, що колоїдне срібло є найпотужнішим для організму людини природним антисептиком, який пригнічує близько 700 видів мікроорганізмів, серед яких стафілококи, стрептококи, бактерії дизентерії, брюшного тифу та ін. На сьогоднішній день стабілізовані дисперсії наночастинок срібла (AgНЧ), завдяки їх біоцидним властивостям, знаходять широке застосування у біомедицині та фармакології. AgНЧ здатні також утворювати комплекси з лікарськими засобами і транспортувати їх у хворі клітини. Крім того, наявність AgНЧ в організмі можна легко контролювати кількома методами. На цій основі в представленій роботі розглянуто створення і використання систем доставки ліків з контролем кінетики їх розповсюдження в організмі, які базуються на прищеплених полімер/неорганічних гібридах кремнезему і поліакриламід (SiO₂-g-ПАА), AgНЧ та протираковому препараті еумеланіну, що є продуктом життєдіяльності чорних дріжджів “*Nadsoniella nigra sp. X-1*” (ЕМ).

Для синтезу AgНЧ шляхом борогідридного відновлення іонів Ag⁺ використовували зразок SiO₂-g-ПАА з R_{SiO₂}=7.7 нм, M_{VПАА}=2824 кДа та кількістю прищеплених ланцюгів ПАА на одну частинку SiO₂=8, який утворює у розчині міцелоподібні структури з неорганічним “ядром” та полімерною “кораною”. В роботі досліджено *in situ* формування AgНЧ в матрицях SiO₂-g-ПАА при різних концентраціях солі срібла та відновника, а також при зміні рН та концентрації низькомолекулярного електроліту. Методами УФ-спектроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) показано утворення стабільних дисперсій AgНЧ з розміром <10 нм у водних та водно-солевих розчинах SiO₂-g-ПАА. Методом діалізу встановлено міцне утримування AgНЧ в міцелоподібних структурах SiO₂-g-ПАА, що запобігає їх виділенню з гібридних матриць в умовах їх функціонального використання.

Створена та досліджена трикомпонентна система SiO₂-g-ПАА/AgНЧ з протираковим препаратом ЕМ для тестування його фармакокінетики в живих організмах. Методами УФ- і FTIR – спектроскопії та ТЕМ охарактеризовано стабільність цієї композиції у часі та можливість використання смуги поверхневого плазмонного резонансу AgНЧ для контролю її концентрації в різних умовах. Крім того, проведено синтез AgНЧ безпосередньо у розчинах ЕМ також з метою дослідження контролю його фармакокінетики в живих організмах. Визначено розмір та морфологію утворених AgНЧ у розчинах ЕМ.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИХ МОНОМЕРІВ

Коритко Д., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; korytko14@gmail.com

Розвиток сучасних інформаційних технологій потребує розробки наукових основ створення нових поліфункціональних матеріалів. Найважливіші серед них — полімерні фотохромні матеріали, які можна отримати не тільки простим змішуванням полімеру із фотохромним додатком, але і хімічним введенням фотохромних груп у склад макроланцюгів [1–2]. У зв'язку з цим виникає потреба синтезу нових мономерів та полімерів, тому метою роботи був синтез нових метакрилових мономерів на основі 2-стирилхінолін-8-олу та вивчення їх полімеризаційної здатності.

Нові мономерні було синтезовано ацилюванням гідроксигрупи в хіноліновому ядрі хлорангідридом метакрилової кислоти. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомополімеризації дилатометричним методом в 10% розчинах ДМФА у присутності АБН як ініціатора, в атмосфері аргону при 80°C.

На рисунку наведено кінетичні криві гомополімеризації мономерів **1** (CH₃), **2** (H), **3** (CN) та **4** (ММА). Як видно з рисунку, полімеризація нових стирилхінолінвісних мономерів відбувається швидше, ніж полімеризація метилметакрилату.

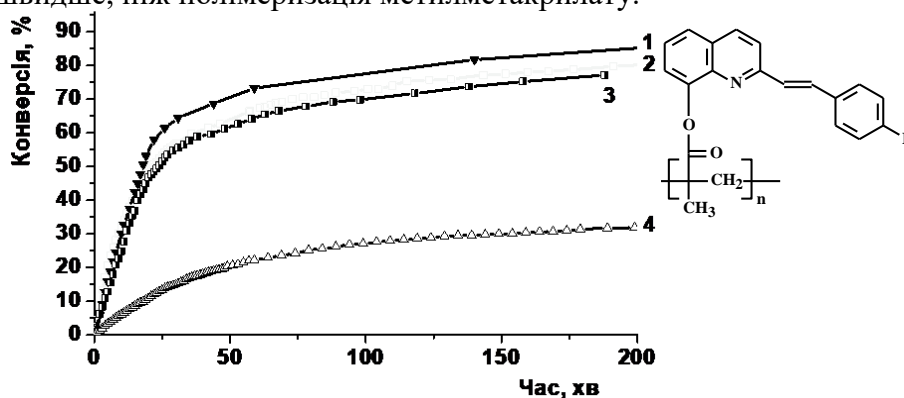


Рис. Кінетичні криві гомополімеризації, де R = CH₃ (крива 1), H (крива 2), CN (крива 3); крива 4 – ММА

[1] Mitina N., Zaichenko O.S., Raevska K.A. *Visnyk NU "Lvivska politekhnika"*, 2003, **488**: 310.

[2] Voloshynets V., Kovalsky Yu. *Polym. J.*, 2010, **32** (4): 367.

АМІНОВАНІ КРОХМАЛІ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГІДРОГЕЛІВ

Костик О. А., Будішевська О. Г., Вострес В. Б., Надашкевич З.Я.

Національний університет «Львівська політехніка»

12, вул. С. Бандери, м. Львів, Україна 79013 budishevska@gmail.com

Пошук нових простих методів одержання аміновмісних, зокрема, катіонних крохмалів і нових матеріалів і засобів на їх основі для використання в косметичці, медицині, харчовій промисловості, а також для створення нових композиційних матеріалів, зокрема гідрогелів на основі катіонних крохмалів та інших природних полімерів є актуальним питанням.

Для створення гідрогелів були синтезовані аміновані крохмалі, які містили у складі макромолекул фрагменти з первинними аміногрупами або фрагменти з амонійними групами. Для амінування крохмалів синтезовано амінуючі реагенти: амінуючий реагент з первинною аміногрупою взаємодією епіхлоргідрину і аміаку у середовищі ізопропілового спирту при 34-35°C та амінуючий реагент з амонійною групою - взаємодією епіхлоргідрину з триетиламіном в середовищі ізопропілового спирту при 34-35°C.

Для амінування крохмалю запропоновано «мокрый» метод амінування у водному середовищі. Крохмаль термостатували у водному середовищі при 75°C з метою його клейстеризації. Після клейстеризації крохмалю у колоїдний розчин додавали амінуючий реагент і натрій гідроксид і проводили амінування. По закінченні реакції амінований крохмаль очищували триразовим висаджуванням ізопропіловим спиртом. Ступінь заміщення і ефективність реакції амінування обчислювали за вмістом нітрогену, який визначали методом Кьельдаля. Ступінь заміщення і ефективність реакції амінування залежить від співвідношення крохмаль:амінуючий реагент та амінуючий реагент:натрій гідроксид. Було отримано ряд амінованих крохмалів із ступенем заміщення 0,05 ÷ 0,92 моль фрагментів амінуючих реагентів/моль ланок крохмалю. ІЧ спектроскопією підтверджено присутність фрагментів амінуючих реагентів у макромолекулах крохмалю. Показано, що приведена електропровідність крохмалю з первинними аміногрупами залежить від рН середовища і збільшується при іонізації аміногруп.

З використанням водорозчинного амінованого крохмалю з амонійними групами та натрій альгінату отримано композиційні рН-залежні гідрогелі. Формування гідрогелевої матриці забезпечували додаванням нерозчинного у воді кальцій карбонату та сорбінової кислоти. Повільне виділення водорозчинного сорбату кальцію і іонів Ca^{2+} супроводжувалось поступовим утворенням міжмолекулярних комплексів ланками гулуринової кислоти у складі альгінату та іонів Ca^{2+} за рахунок координаційних та електростатичних взаємодій. При цьому формувалась полімерна сітка гідрогелю 2 типу.

Крім цього, фактором формування гідрогелю є електростатична взаємодія амонійних груп амінованого крохмалю і карбоксилатних груп альгінату. Показано, що величина рівноважного ступеня набрякання отриманих композиційних гідрогелів залежить від рН середовища і в інтервалі рН 2,0÷рН 7,5 має екстремальний характер. Це можна пояснити збільшенням іонізації і гідратації альгінату при збільшенні рН і одночасно зменшенням ступеня іонізації амонійних груп амінованого крохмалю при збільшенні основності середовища, а, відтак, і зменшенням їх сольватації. Такі композиційні рН-залежні гідрогелі можуть знайти застосування у косметичній або фармацевтичній галузях.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНО ЗШИТИХ ПОЛІАКРИЛАМІДНИХ ГІДРОГЕЛІВ

Котко О.А., Надтока О.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
e-mail: a_kotko@ukr.net

Полімерні гідрогелі знаходять широке застосування в різних галузях, пов'язаних з медициною та біотехнологіями. Створення гідрогелевого матеріалу, який відповідає широкому спектру вимог можливих сфер застосувань, при цьому є доступним і має відносно просту технологію отримання, залишається проблемою, яка продовжує привертати до себе увагу. Одним із нагальних завдань на сьогоднішній день є створення пов'язок для лікування ран та опіків, особливими вимогами до яких є здатність вбирати рідину та утримувати її, можливість транспортування лікарських засобів й атравматичність.

Гідрогелі, які являють собою тривимірні сітки, складаються з гідрофільних полімерів, таких як поліакриламід, полівініловий спирт, полівінілпіролідон тощо, зшитих за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій. Відомими методами зшивання є радіаційна та хімічна зшивка.

У нашій роботі представлено синтез ряду хімічно зшитих гідрогелів на основі акриламиду, кополімеризованого з декстраном та сульфодекстраном. Полімеризацію акриламиду було здійснено радикальним методом в присутності зшиваючого агента N,N' -метилен-біс-акриламиду, взятого в різній концентрації. Як ініціатор було використано окисно-відновну систему $Ce(IV)/HNO_3$, яка дозволяє проводити реакцію полімеризації без додаткового нагрівання [1].

Було отримано прозорі гелеподібні зразки полімерів, досліджено кінетику їх набухання, термодеструкцію, теплові характеристики в залежності від концентрації зшиваючого агента та складу комономерів. Внутрішню структуру було досліджено методами скануючої електронної мікроскопії, термогравіметрії та ДСК.

Було показано, що оптимальними властивостями відповідно до поставленого завдання володіють гідрогелі, отримані при концентрації зшиваючого агента 0,2% та 0,4% від маси мономерів.

Серію хімічно зшитих гідрогелів з різним рН було отримано за допомогою гідролізу функціональних груп поліакриламиду, що дозволяє досліджувати перебіг біохімічних процесів під час загоєння рани в залежності від умов середовища.

РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЛАКТИДУ

Левущька Х.В.¹, Масюк А.С.¹, Скорохода В.Й.¹, Савченко Б.М.²

¹ Національний університет «Львівська політехніка»

м. Львів 79013, вул. С. Бандери 12; masyukas@gmail.com

² Київський національний університет технологій та дизайну

м. Київ 01011, вул. Немировича-Данченка, 2

Пошук оптимальних матеріалів для імплантатів, розробка різних біодеградабельних біокомпозитів на основі полімерів з природної сировини є перспективним напрямом технології полімерних і композиційних матеріалів. Імплантати, зокрема кісткової тканини, на основі біокомпозитів можуть мати такі ж фізико-механічні властивості як і кісткова тканина. А здатність до біодеградації впродовж часу, оптимального для відновлення кісткового дефекту, і відсутність у продуктів розпаду небажаної біологічної активності є обов'язковими вимогами до таких матеріалів. Перспективним полімером для отримання біодеградабельних композитів є полілактид завдяки своїм перевагам: біологічна безпека, нетоксичність; відсутність усадки; не розчинність у спиртах і воді; здатність до біорозкладу; розчинність в більшості органічних розчинників. Полілактид (ПЛА) – біорозкладний біосумісний термопластичний аліфатичний поліестер, мономером якого є молочна кислота. ПЛА застосовується для виробництва біодеградуючого пакування, одноразового посуду, засобів особистої гігієни, а також в медицині для хірургічних ниток, штифтів, імплантатів, в системах контролюваного вивільнення ліків.

Для отримання біосумісних композиційних матеріалів вводять додатковий полімерний компонент, який би сприяв збільшенню швидкості біорезорбції та не викликав би запальних реакцій в організмі, а також наповнювач. Перспективними є композити на основі полілактид-полікапролактону (ПЛА-ПКЛ) наповнені гідроксиапатитом (ГА), що створює можливість регулювання періоду біодеградації та швидкість біорезорбції композиту. У цей же час, здатність полімерних композитів до перероблення у в'язкотекучому стані, вибір раціональних методів та технологічних параметрів процесів перероблення в значній мірі визначаються їхніми технологічними властивостями, зокрема реологічними.

У даній роботі досліджені реологічні характеристики термопластичних композитів на основі полілактид-полікапролактону, наповнених гідроксиапатитом. Встановлено, що показник текучості розплаву (ПТР) ПЛА (9,5 г/10 хв) значно зростає під час введення полікапролактону, зокрема додавання 2 мас. % ПКЛ сприяє зростанню ПТР у 2,3 рази. А додавання як 3,5 мас. % ГА, так і 2 мас. % ПКЛ до полілактиду підвищує значення ПТР композиту на 10 %. На підставі кривих течії виявлено, що розтопи полілактиду наповненого ГА проявляють під час течії вищу чутливість до напружень зсуву, про що свідчить більший вплив значень напружень зсуву на ефективну в'язкість. При цьому введення ПКЛ у ПЛА композити з гідроксиапатитом, понижує в'язкість композиції, але характер залежності в'язкості від напруження зсуву порівняно з ненаповненим ПЛА не змінюється. Різний нахил кривих залежностей в'язкості розтопу від напруження зсуву полілактидних композитів модифікованих полікапролактоном, порівняно з немодифікованими, свідчить про перерозподіл міжмолекулярних взаємодій в системі і присутність додаткових зв'язків між макромолекулами ПКЛ і ПЛА. Збільшення температури закономірно сприяє зменшенню ефективної в'язкості розтопу композитів, а вплив на неї напружень зсуву є менш відчутним.

На підставі проведених досліджень виявлено, що полілактид-полікапролактонові композити з гідроксиапатитом відзначаються підвищеною технологічною сумісністю між компонентами системи у в'язкотекучому стані та завдяки направленому регулюванню реологічних характеристик можуть бути в подальшому перероблені у вироби литтям під тиском, екструзією та 3D друком.

ГІДРОГЕЛЕВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ПОЛІ-N-ГІДРОКСИ-МЕТИЛАКРИЛАМІДУ МОДИФІКОВАНОГО ГЛУТАМІНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Майкович О.В., Германович С.Б., Надашкевич З.Я., Вострес В.Б., Носова Н.Г., Варваренко С.М.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; maikovych.olha@gmail.com

Трансдермальні терапевтичні системи доволі часто є альтернативою парентеральному і пероральному введенню лікарських засобів. Порівняно з пероральним прийомом трансдермальне введення часто здатно забезпечити більш швидку дію препарату і допомагає уникнути проблем, пов'язаних зі зниженням його активності в результаті шлункового метаболізму. Створення нових трансдермальних засобів доставки лікарських препаратів є актуальним завданням.

Гідрогелі використовують для створення трансдермальних систем доставки ліків, але основним недоліком, який продовжує перешкоджати широкому впровадженню та спонукає до пошуків нових рішень, є з одного боку складність їх наповнення ліпофільними сполуками якими в більшості випадків є ліки, а з другого боку сповільнене вивільнення ліпофільних препаратів з структурованого гідрофільного об'єму гідрогелю. Цей недолік може бути суттєвим особливо в галузі створення трансдермальних засобів доставки лікарських препаратів

В даній роботі пропонується отримувати гідрогелі через реакції міжланцюгового ковалентного зшивання преполімерів поліакриламід та полі-N-(гідроксиметил)-акриламід модифікованого глютаміною кислотою, як структуруючого агента. Полімераналогічні перетворення при модифікуванні полі-N-(гідроксиметил)-акриламід глютаміною кислотою приводять до суттєвої зміни його властивостей. На відміну від вихідного, отриманий після модифікації полімер, набув здатності часткової розчинності в середовищі водно-спиртових та водно-ацетонових сумішей. Наявність в його складі бічних замісників з карбоксильними групами передбачає залежність його властивостей від рН середовища. Разом з тим полі-N-(гідроксиметил)акриламід у якому ступінь заміщення метилольних груп глютаміною кислотою не перевищує 30% мольних ланок зберігає здатність виступати структуруючим агентом при синтезі гідрогелів на основі преполімеру поліакриламід.

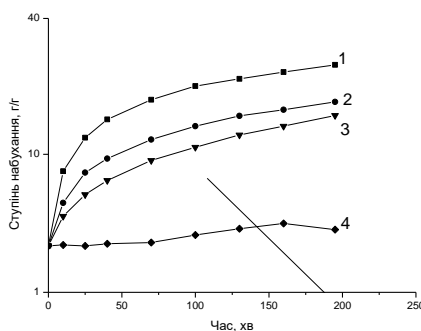


Рис.1 Залежність ступеня набрякання гідрогелів від часу у водно-етанольних розчинах з різною концентрацією етанолу (1-дистильована вода, 2- 10% етанолу, 3-30% етанолу, 4-40% етанолу).

Одержані гідрогелеві матеріали внаслідок зміни хімічної природи полімерного каркасу змінили його поведінку і у середовищах, які здатні розчиняти лікарські засоби. Тобто гідрогелі набули здатність набрякати в водно-етанольних розчинах і показано, що лікарські засоби можуть бути введені в гідрогель через набрякання з водно-етанольних розчинів до концентрації етанолу в них не вище 45%. Цей факт підтверджує можливість використання отриманих гідрогелів як матриць для трансдермальних систем доставки ліків.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛАТІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОКСОДІАЗОЛІВ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ

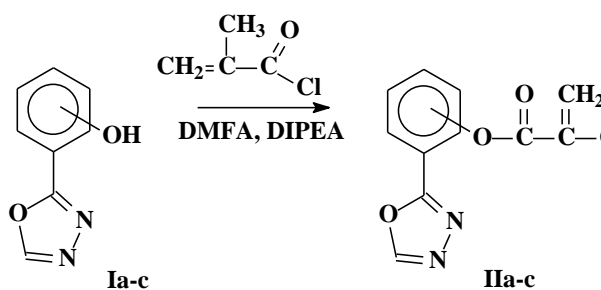
Мартинес-Гарсія А.А., Колендо О.Ю., Юхименко Н.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Розвиток сучасних технологій висуває проблему створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом властивостей, якими не володіють відомі полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є термостабілізація полістиролу.

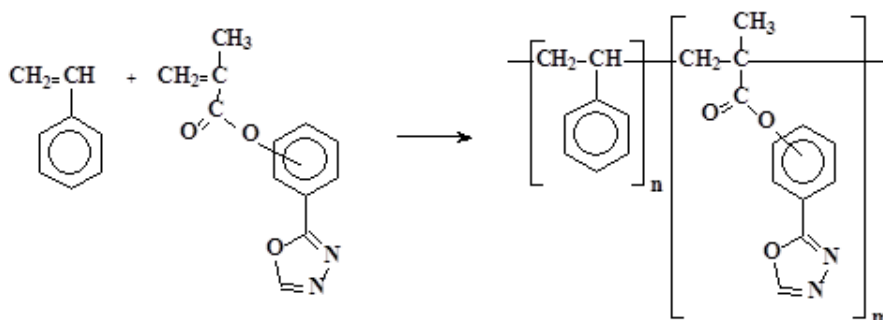
Для одержання таких матеріалів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі оксодіазолів.

Мономери синтезовано ацилюванням фенілоксодіазолів (**Ia-c**) хлорангідридом метакрилової кислоти в ДМФА з діізопропілетиламіном.



Будову всіх нових сполук доведено спектральними методами. Так, в спектрах ПМР ("Bruker-400", DMSO-d₆) сполук **Pa-Pc** сигнали ароматичних протонів фенілоксидіазола знаходяться близько 7,61-7,66 м.ч. (дублет), 7,77-7,82 м.ч. (дублет), 7,92-8,1 м.ч. (дублет) та 7,41-7,46 м.ч. (мультиплет). В спектрах метакрилатів сигнал протонів метильної групи знаходиться при 2,03 м.ч. (синглет), а метиленової – при 5,82-5,91 та 6,29-6,31 м.ч. (дублет).

Для дослідження реакційної здатності було проведено кополімеризацію сполуки **Pa-c** із стиролом. Синтез проводили, вводячи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі 80⁰ С протягом 18 годин, висаджували полімери в ізопропіловий спирт.



За допомогою ПМР-спектру розраховано склад кополімеру, який становить 14:1, тобто на кожні 14 ланок стиролу припадає 1 ланка метакрильованого фенілоксодіазолу.

Нові синтезовані мономери на основі фенілоксодіазолу проявляють більшу активність під час полімеризації, ніж стирол і молекула кополімеру збагачується ланками метакрилату на основі фенілоксодіазолу.

СУЧАСНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПЛЕКСИ β -ДИКЕТОНІВ НА ОСНОВІ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ НОВІТНІХ OLED ТЕХНОЛОГІЙ

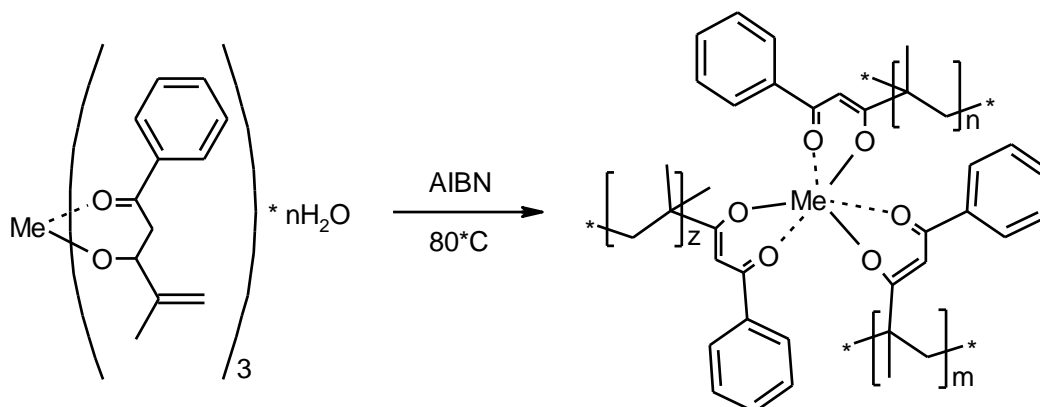
Мніщенко І.О., Савченко І.О.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail iryna.mnishchenko1@gmail.com

Металовмісні полімери – це нове покоління полімерних матеріалів, які перспективні для одержання ультрарідких матеріалів, надпровідників та рідкокристалічних структур для створення матеріалів сучасної електронної техніки. Люмінесцентні полімерні металокомплекси β -дикетонів на основі рідкоземельних елементів представляють великий інтерес для їх застосування в області оптоелектроніки, за рахунок яскравості кольорів та високої ефективності випромінювання [1]. Приваблюють їх люмінесцентні властивості (високий квантовий вихід, вузькі смуги випромінювання) та їх технологічність; можуть використовуватися в широкому діапазоні промислових, хімічних, медичних та сенсорних додатків. Тому вони все ширше використовуються як високоефективні електролюмінесцентні компоненти для світлодіодів, люмінесцентні зонди для аналітів, мітки для білків та амінокислот, а також для розпізнавання молекул та хірального зондування біологічних субстратів. Крім того, шляхом включення іонів лантанідів у рідкі кристали, можна отримати люмінесцентні та мезогенні комплекси, які застосовують для проектування емісійних рідкокристалічних дисплеїв та магнітно-адресних рідких кристалів. Типовими застосуваннями таких полімерних плівок є органічні світлодіоди (OLED) або активні оптичні полімерні волокна для передачі даних [2].

Полікомплекси $[\text{Me}(\text{mphpd})_3]_n$ ($\text{Me} = \text{Tb}, \text{Ni}, \text{Ni-Nd}, \text{Zn}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$), кополімери $[\text{Ni}(\text{mphpd})_2:\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$, $[\text{Zn}(\text{mphpd})_2:\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$ та кополімери з метилметакрилатом (ММА) $\text{Me}(\text{mphpd})_3\text{-co-MMA}$ ($\text{Me} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$) були отримані шляхом вільнорадикальної полімеризації. Досліджено кінетику полімеризації мономерів $[\text{Me}(\text{mphpd})_3]_n$ ($\text{Me} = \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Er}$), $\text{Yb}(\text{allyl})_3\text{Phen}$, кополімерів $[\text{Zn}(\text{mphpd})_2:\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_n$, $[\text{Zn}(\text{mphpd})_2:\text{Yb}(\text{mphpd})_3]_n$.

Синтезовано нові полікомплекси та кополімери.



де, $\text{Me} = \text{Tb}, \text{Ni}, \text{Ni-Nd}, \text{Zn}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Nd}$

В роботі аналізуються та досліджуються флуоресцентні властивості даних сполук.

1. Eugen S. Andreiadis: Luminescent lanthanide architectures for applications in optoelectronics. Chemical Sciences. *Universite Joseph-Fourier - Grenoble I*, 2009.
2. Urbaniak W.: Properties and application of diketones and their Derivatives, *CHEMIK*, 65, 4, 273-282, 2011

РУЙНУВАННЯ СТРЕТЧ-ПЛІВОК З ПЕВТ УФ-ОПРОМІНЕННЯМ

Ніколаєва І.В., Петухов А.Д.

Національний Технічний Університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 03056, Київ, вул. Борщагівська 122; irin.nikol1997@gmail.com

В сучасній пакувальній індустрії стретч-плівки, знайшли дуже широке застосування, оскільки вони є відносно міцними, мають можливість розтягуватись як поперечно так і поздовжньо, є прозорими, не токсичні, клеяться тільки до себе та мають стягуюче зусилля. Всі ці переваги обумовлюють їх широке застосування як для пакування харчових продуктів, так і для транспортування габаритних вантажів.

Мета досліджень – одержання стретч-плівок з керованими експлуатаційними властивостями, котрими встановлюється термін їх існування та час руйнування під дією навколишнього середовища. Першим етапом досягнення мети було дослідження процесу руйнування УФ-опроміненням представників існуючих стретч-плівок з доведенням цих плівок до більш простих структур, доступних для їх подальшої біодеградації. Іншим етапом проведення досліджень – створення композицій стретч-плівок з домішками-термінаторами, а саме антистабілізаторами світла.

УФ-опромінення зразків здійснювалось в часових проміжках: 0, 2, 4, 8, 30 годин. Вплив опромінювання на характеристики стретч-плівок визначався на спеціальному стенді.

Досліджувались властивості стретч-плівок виробництва China Source, Китай: престретч, деформацію та пружне відновлення (релаксацію). Визначався вплив УФ-опромінення на хімізм полімерних зв'язків.

Результати дослідження представлені на рисунку. Як видно з графіку, розтягується плівка приблизно при однаковому навантаженні, однак з різною інтенсивністю. Плівка без УФ-опромінення має значну величину видовження – 550% і незначну усадку – 83%. А при УФ-опроміненні протягом двох годин значення відносного видовження зменшується до 450%, а усадка – до 75%. Це означає, що при УФ-опроміненні релаксація плівки зменшується, а деградація плівки зростає.

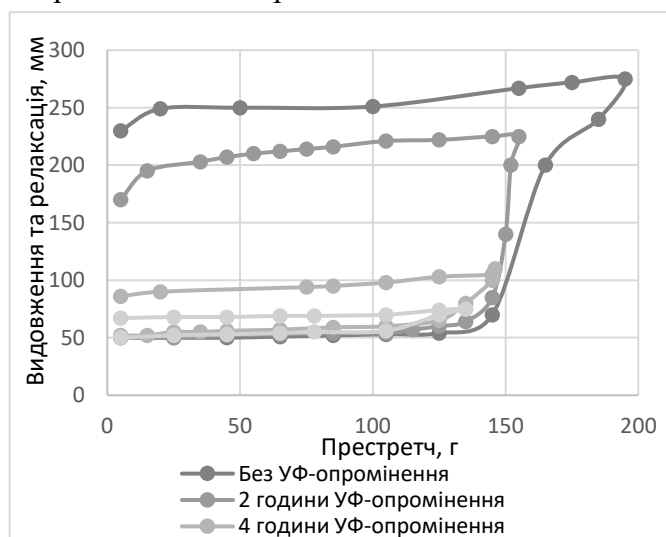


Рисунок. Залежність відносного видовження та релаксації плівки від престретча

Для визначення хімізму цієї реакції за допомогою ІЧ-спектрографії було досліджено ІЧ-спектри плівок.

В ІЧ-області 1720 см^{-1} було зареєстровано характерний пік, який свідчив про утворення в плівці зв'язку $>C=O$. Тобто довгі ланцюги руйнуються під дією УФ-опромінення, утворюються нові, коротші ланцюги, по краях яких розташовується $>C=O$.

Таким чином, можна підбити підсумок, що плівка добре руйнується під дією УФ-опромінення, і завдяки розривання її ланцюгів на більш дрібні, вона наближається до стану прийняттого для біоруйнування.

Література

1. Савченко Б. М. Фізико-хімічні перетворення в процесах рециклінгу вторинних конденсаційних полімерів та їх сумішей : дис. докт. техн. наук : 05.17.06 / Савченко Богдан Михайлович – Київ, 2014. – 390 с.

ГІБРИДНІ ПОЛІМЕР-ГІДРОГЕЛЕВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ БІОМЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Олекса В.В., Нагорняк М.І., Винницька С.І., Василюшин Т.М., Дронь І.А.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; viktoria.ilchuk@gmail.com

В останні роки для реалізації сучасних технологій потрібні полімерні матеріали, які не тільки володіють певним набором фізико-хімічних властивостей, але і здатні цілеспрямовано змінювати свої характеристики в залежності від зовнішніх умов в процесі експлуатації. Одним з напрямів їх застосовування є виробництво матеріалів для сенсорів, зокрема для визначення рівня глюкози.

Полімерні гідрогелі, насамперед, завдяки своїй біосумісності, широко використовуються як матеріали для виготовлення сенсорів, завдяки їхнім винятковим фізико-хімічним, механічним, електричним та оптичним властивостям. Гідрогелі набрякають або колапсують у відповідь на специфічні фактори зовнішнього середовища, такі як температура, рН, іонна сила або склад буферу. Навіть незначна зміна певного чинника середовища приводить до зміни поведінки гідрогелів, яка може бути зареєстрована фізичними методами. Застосування полімерних гідрогелів у сенсорах для визначення концентрації глюкози викликає великий інтерес у дослідників. Одним з більш перспективних напрямів створення полімерних матеріалів чутливих до глюкози для створення сенсорів є їх функціоналізація залишками боронової кислоти.

В даній роботі представлені результати одержання глюкозочутливого гетерогідрогелевого матеріалу для використання у сенсорах. Цей матеріал є гідрогелевою регулярно - структурованою 3D-матрицею із рівномірними включеннями дисперсної фази (монодисперсних полістирольних частинок). Формування гетерогідрогелів відбувається через структурування поліакриламід у полі(N-гідроксиметилакриламід), модифікованого 3-амінобензенбороною кислотою з одночасним введенням дисперсної фази за схемою приведеною на рис. 1

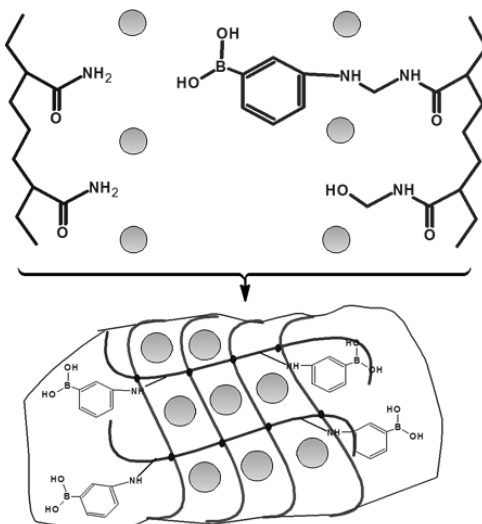


Рис. 1 Схема формування гетерогідрогелів

Синтезовані 3D-гідрогелеві матриці містять збалансоване число поперечних зв'язків і певну кількість наночастинок полістиролу з радіусом 50 або 85 нм. Вони здатні змінювати ступінь набрякання та свої оптичні властивості у залежності від розміру та концентрації дисперсних наночастинок і гетерогідрогелів. Оптичні властивості змінюються в достатній мірі для їх реєстрації та використання цього матеріалу у сенсорах на глюкозу. Поєднання в одному матеріалі специфічності та здатності до фізичного відгуку дозволило розробити чутливі сенсорні системи, які суттєво покращать якість приладів для визначення глюкози в крові пацієнтів, для яких контроль за цим параметром є життєвою необхідністю.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛУ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ

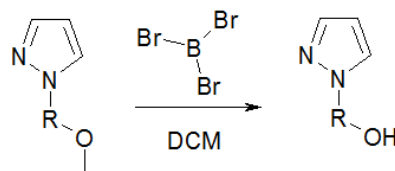
Оцалюк О.М., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

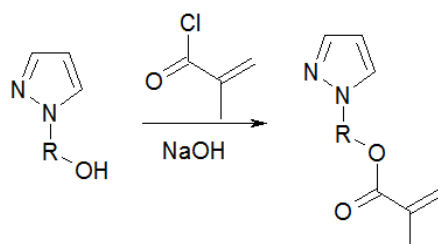
Стрімке розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, екологічної нешкідливості та економічності ставить завдання підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів. Термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення – питання, яке актуальне на усіх етапах існування полімерів: при виробництві, зберіганні, та переробці. Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу, який має широке застосування у різних галузях промисловості, є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошуки нових ефективних та економічних стабілізаторів.

В ході нашого дослідження нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі похідних піразолу.

Вихідні сполуки було отримано реакцією з BBr_3 в дихлорметані.

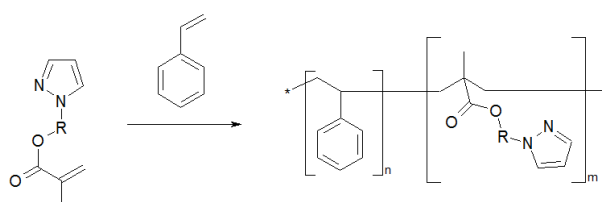


Мономери синтезовано ацилюванням вихідних сполук хлорангідридом метакрилової кислоти за реакцією Шотенна-Баумана. В 10% розчині лугу розчинили сполуки, охолодили, і по краплі додавали хлорангідрид метакрилової кислоти та слідкували за проходженням реакції за допомогою ТШХ.



$R = CH_2, Ph, Bn$

Для дослідження реакційної здатності було проведено кополімеризацію отриманих мономерів із стиролом. Синтез проводили протягом 18 годин, вводячи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі $80^{\circ}C$. Полімери висаджували в спирт. Будова отриманих сполук доведена за допомогою 1H NMR.



ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕСТЕРНИХ ОЛІГОМЕРІВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТНОСТІ ДІЕСТЕРФТАЛАТНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ

Парацук О.В., Катрук Д.С., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. Ст. Бандери 12; e-mail: SamoiliukD@gmail.com

Полімерні композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол (НПС) займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів, оскільки широко використовуються в різноманітних галузях промисловості. Серед методів модифікування поліестерних смол технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, що базуються на суміщенні поліестерів з полімерами різної природи. Однак, таке модифікування відзначається впливом багатьох фізичних і фізико-хімічних чинників, які насамперед, пов'язані із сумісністю компонентів внаслідок різної хімічної та фізичної будови полімерів, міжфазних характеристик систем, міжмолекулярних взаємодій тощо.

Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли марок Estromal A023, Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02, які відрізняються часом гелеутворення, фізико-механічними характеристиками в структурованому стані та вмістом стиролу (39, 38 і 35 % відповідно). Як полімерний модифікатор використовувався полівінілхлорид (ПВХ) марки Lacovyl PB1156. Додатково в композицію вводили діестерфталатний пластифікатор дибутилфталат (ДФФ), який одночасно виконував функції як розчинника, так і пластифікатора для ненасиченої поліестерної смоли та полівінілхлориду.

Використання полівінілхлориду, як полімерного модифікатора ненасичених поліестерних смол, поряд з впливом на морфологію і властивості матеріалів також обумовлено і технологічністю введення дрібнодисперсного ПВХ у композицію, яка містить НПС, стирол і пластифікатор. На підставі проведених досліджень виявлено, що розчинність ПВХ у стиролі – 2 мас.ч.; дибутилфталат за вмісту більше 7,5 мас. ч. утворює з поліестерними олігомерами, ПВХ і стиролом колоїдну систему; дибутилфталат за вмісту більше 25 мас. ч. висаджує поліестерні олігомери з стирольного розчину.

За результатами кінетичних залежностей зміни в'язкості модифікованих поліестерних композицій в присутності ДФФ встановлено, що з часом значення в'язкості модифікованих поліестерних композицій збільшується. У цей же час приріст значення в'язкості з часом знижується, що, очевидно, свідчить про зниження інтенсивності фізико-хімічних процесів після 40 – 60 хв від початку змішування. Це, насамперед, обумовлено проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням ПВХ в комбінованому середовищі, що свідчить про виникнення активних взаємодій між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора з утворенням, очевидно, матеріалів з напіввзаємопроникними сітками.

Введення дибутилфталату підвищує термодинамічну сумісність між полімером, олігомером і стиролом, про що свідчить характер зміни оптичної густини від співвідношення НПС-ПВХ.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються в складній багатокомпонентній системі, яка містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і ДФФ, обумовлюють морфологічні і в'язкісні зміни у модифікованих поліестерних матеріалах, які супроводжуються проникненням молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, сольватацією макромолекул ПВХ, набряканням та частковим розчиненням молекул полівінілхлориду в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузією компонентів системи, осадженням та агрегацією полімерних макромолекул. Введення дибутилфталату сприяє підвищенню однорідності системи незалежно від природи ненасичених поліестерних смол.

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ЗАБАРВЛЕНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ СПІРОПІРАНОВИМИ БАРВНИКАМИ

Савицька Є.В., Студзинський С.Л., Синюгіна А.Т.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail

Створено нові фоточутливі плівкові полімерні композиції на основі напівпровідних карбазолілвмісних олігомерів та нефотопровідних полімерів, сенсibilізованих фотохромними органічними барвниками спіропіранового ряду. Досліджено їх спектральні, фотопровідні та фотоелектричні властивості. Встановлено, що створені композити проявляють фотовольтаїчні властивості, а також ефект фотопровідності при опроміненні в області поглинання барвника-сенсibilізатора. Вивчено кінетичні та спектральні особливості відповідних ефектів. Крім того досліджено інформаційні властивості створених плівкових структур. Показано, що досліджені композиції можуть бути застосовані в якості реверсивних голографічних середовищ для запису оптичної інформації. Обговорюється можлива природа внутрішнього фото ефекту, а також фотовольтаїчного ефекту в створених системах. Запропоновано модельні уявлення, що дозволяють описати процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту рухливих нерівноважних носіїв заряду в досліджених композиціях.

РОЗРОБКА НАНОЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ГІАЛУРОНОВОЇ КИСЛОТИ

Савченко М.О., Коновалова В.В.

Національний університет «Києво-Могилянська Академія»
04070, Київ, вул. Сковороди 2, e-mail: mariya.savchenko@ukma.edu.ua

На сьогодні в медицині, фармакології та косметології у якості лікарської форми широко застосовуються наноемульсії — це емульсії з розміром дисперсної фази від 50 до 200 нм. Це пов'язано з їхньою здатністю підвищувати трансдермальну проникність, і відповідно, ефективність активної речовини лікарського засобу. На відміну від мікроемульсій, які є термодинамічно стійкими, наноемульсії є кінетично стійкі з вільною енергією утворення більше нуля [1]. Тому досі існує проблема стабілізації наноемульсій, що залежить від співвідношення і складу фаз вода/олія, умов отримання наноемульсії, вибору стабілізатора і його концентрації.

В даній роботі розробляється високоенергетичний метод отримання наноемульсій за допомогою механічного диспергування. Наноемульсії на основі олії виноградних кісточок, водного розчину хітозану та гіалуронової кислоти для допоміжної терапії акне отримані за допомогою гомогенізатора WiseTis® HG 15D з швидкістю диспергування 10 тис. об/хв. Відомо, що активні речовини олії виноградних кісточок, зокрема ресвератрол, мають протизапальні та антимікробні властивості, і передбачається, що вони пригнічуватимуть розмноження і ріст збудника акне — *Propionibacterium acnes*. Хітозан, завдяки здатності утримувати в своїй структурі молекули розчинника і розчиненої речовини, відіграє в наноемульсії роль стабілізатора [2], і водночас сприяє загоєнню ран при акне. Гіалуронова кислота здатна зв'язувати і утримувати вологу, тим самим вона забезпечує правильне розміщення еластину і колагену, завдяки чому поліпшується структура епідермісу. Вітамін Е, що також міститься в олії виноградних кісточок, за даними деяких дослідників [3] здатен попереджувати утворення рубців, що є важливим при терапії акне. Стабілізацію наноемульсій проводили з використанням Твін 80 в різних концентраціях. Виявлено, що найбільш стабільними є наноемульсії зі складом 70% — водна фаза (1-2% розчин хітозану) та 30% — олія виноградних кісточок. Такі наноемульсії стабільні навіть без застосування Твін 80. Наноемульсії, що у якості водної фази містять окремо 0,1-1% розчин гіалуронової кислоти чи обидва розчини разом (розчин гіалуронової кислоти + розчин хітозану), потребують введення додаткового стабілізатора. В подальшому планується дослідження впливу різних стабілізаторів, вивчення антимікробної активності та підтвердження ефективності наноемульсії за допомогою досліджень *in vitro* та *in vivo*.

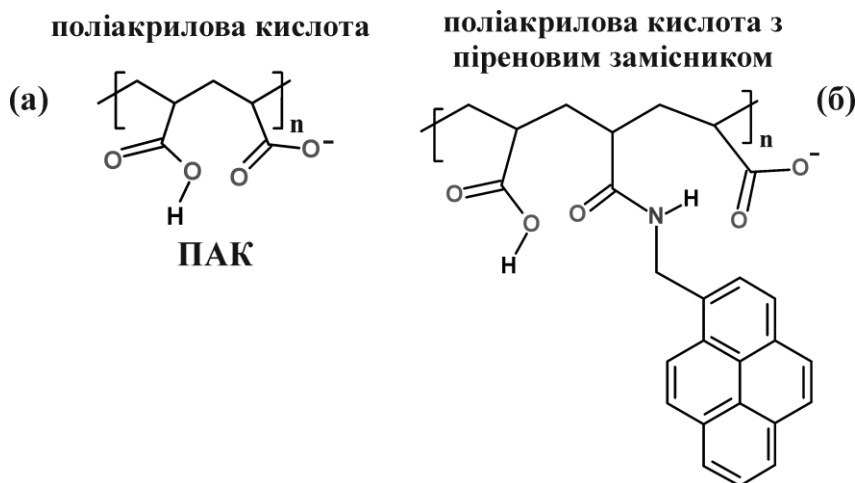
1. Capek, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2004. – V.107. – P. 125-155.
2. Subramanian Natesan. Chitosan stabilized camptothecin nanoemulsions: Development, evaluation and biodistribution in preclinical breast cancer animal mode / Subramanian Natesan, Abimanyu Sugumaran et. al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – V.104. – P. 1846-1852.
3. Rahmani N. Vitamin E and its clinical challenges in cosmetic and reconstructive medicine with focus on scars; a review / Rahmani N. Hashemi SA, Ehteshami S. // *J Pak Med Assoc*. – 2013. – V.63. – P. 380-382.

ВПЛИВ pH ТА ПІРЕНОВОГО ЗАМІСНИКА НА СТРУКТУРНО-ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Славгородська М.В., Кириченко О.В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, майдан Свободи, 4; maryslavgorodskaja7@gmail.com

pH-Чутливі полімери є перспективними компонентами для створення та цільової функціоналізації різноманітних органічних та неорганічних матеріалів з широким спектром властивостей, що використовуються у багатьох високотехнологічних галузях науки та техніки [1]. Зручним інструментом для вивчення впливу pH, температури та іонної сили на структурно-динамічні властивості полімеру є флуоресцентні барвники та мітки, які ковалентно пов'язані з певною ділянкою полімерного ланцюга [2]. Однак, вплив самої флуоресцентної мітки на фізико-хімічні властивості полімеру, що досліджується, у багатьох випадках залишається нез'ясованим.



З використанням методу молекулярно-динамічного (МД) моделювання було досліджено будову макромолекули та динаміку структурних перетворень незаміщеної поліакрилової кислоти (ПАК) та ПАК, що містить ковалентно зв'язані піренові замісники, як функцію ступеню полімеризації ($n=40$ та 220) та ступеню дисоціації карбоксильних груп ($\alpha=0.0-1.0$). За результатами порівняльного аналізу встановлено, що наявність декількох гідрофобних піренових замісників, які здатні утворювати димери та тримери за рахунок гідрофобної взаємодії та π - π стекінгу між піренами, суттєво впливає на конформаційну поведінку макромолекули ПАК, що необхідно враховувати при виборі флуоресцентних барвників та міток. Краще розуміння впливу мітки на конформаційну поведінку полімеру сприяє цілеспрямованому керуванню їх властивостями, що видається перспективним з погляду створення «розумних» pH-чутливих полімерних наночастинок.

[1] J. Dong, R. Zhang, H. Wu, X. Zhan, H. Yang, S. Zhu, G. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1255-1259 (2014).

[2] W. M. Payne, D. Svehkarev, A. Kyrychenko, A. M. Mohs, *Carbohydrate Polymers* **182**, 132-141 (2018).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe₃O₄/ГДТМС

Ставская Я.Ю., Сторожук Л.П., Юхименко Н.Н.

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка

ул. Владимирская, 64 г. Киев 01033 Украина. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Магнитные наночастицы оксидов железа широко используются в качестве рентгеноконтрастных, сорбционных и транспортных средств, а также в методе магнитной гипертермии. Особенно актуальными являются работы в области диагностики и терапии онкозаболеваний. Важным этапом при разработке магнитного материала медицинского назначения является необходимость придать низкую токсичность, биосовместимость, дисперсионную стабильность и т.д. С этой целью проводят модифицирование поверхности частиц различными методами [1, 2].

В данной работе мы представляем результаты термогравиметрического исследования (ТГА) нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного кремнийорганическим соединением гексадецилтриметоксисиланом (ГДТМС) с целью получения стабильной дисперсии в неполярной масляной среде – медицинском препарате Липиодол для дальнейшего использования такой дисперсии в магнитной гипертермии.

Полученные образцы имеют структуру ядро в оболочке, где ядром является частица магнетита, а оболочкой –Si-O-R, где R=C₁₆H₃₃. Концентрация силана в образцах, определенная методом ТГА и составляла для образцов S1-S5 соответственно: S1-43,605; S2-22,771; S3-11,978; S4-10,214; S5-8,257 % (рис. 1)

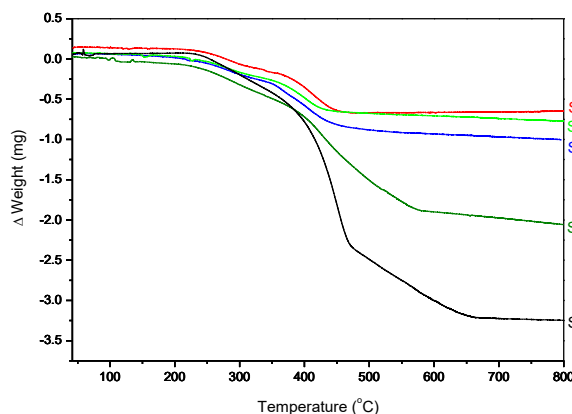


Рис.1. Кривые ТГ нанокompозитов Fe₃O₄/ГДТМС с разными содержаниями силана на поверхности (образцы S1-S5) в области температур 40-800 °C.

В диапазоне температур до 230 °C наблюдается потеря массы, которая обусловлена испарением адсорбированной воды. В области температур 230-410 °C потеря массы связана с деструкцией алкильного радикала силана. Следующая область 410-650 °C характеризуется значительной потерей массы, что является результатом разрушения связи Fe-O-Si. Также следует сделать вывод, что с увеличением концентрации силана, температура деструкции увеличивается.

Это свидетельствует об образовании сплошного Si-O-R покрытия на поверхности наночастиц и его хорошей адгезии к поверхности.

1. Barry SE. Challenges in the development of magnetic particles for therapeutic applications // Int J Hyperthermia. 2008 Sep; 24(6): 451-66
2. Miriam Colombo, Susana Carregal-Romero, Maria F. Casula, Lucía Gutiérrez, María P. Morales, Ingrid B. Böhm, Johannes T. Heverhagen, Davide Prosperi and Wolfgang. J. Parak. Biological applications of magnetic nanoparticles // Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 4306-4334

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМООКИСЛЮВАЛЬНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ НАНОКОМПОЗИТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ГІДРОТАЛЬКІТИ

Тімінець М.М.¹, Юхименко Н.М.¹, Будзінська В.Л².

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033 Україна. e-mail: yukhimenko.n@gmail.com

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160 Україна. e-mail: budzinska@meta.ua

Сьогодення висуває перед науковцями ряд технологічних завдання основним із яких є створення композитів, що відповідають тим чи іншим потребам промисловості. Природно, що коли виникає потреба в матеріалі з новим комплексом властивостей, немає сенсу в синтезі нових полімерів і розвитку їхнього виробництва – це шлях дуже складний, довгий і дорогий. Серед полімерних композитів особливо заслуговують на увагу органо-неорганічні композити (ОНК). Незважаючи на те, що розроблено досить багато ОНК, на основі різноманітних полімерів та шаруватих силікатів триває пошук кращих нанонаповнювачів для покращення властивостей полімерних матеріалів. В останні роки дослідження були зосереджені на ОНК, які містять шаруваті подвійні гідроксиди (LDH), введення яких до полімерної матриці дозволяє покращити механічні, термічні властивості, підвищити вогнестійкість полімерного матеріалу.

З метою створення термостійких ОНК були розроблені наноккомпозити на основі лінійного поліуретану, модифікованого шаруватим подвійним гідроталькітом на основі Mg-Al інтеркальованого додецилсульфатом (MgAl/DS-LDHs). Кількість введеного MgAl/DS-LDHs варіювали в кількості від 0,5 до 8 мас.%. Дослідження показали, що ведений гідроталькіт добре диспергується в полімерній матриці при цьому втрачає свою кристалічність. Проведено термогравіметричні дослідження створених ОНК. Аналіз даних свідчить про складність процесу деструкції при цьому відзначаємо, що ведений гідроталькіт не погіршує термостабільність матеріалу. Про складність процесу деструкції свідчать одержані криві ТГА, які нараховують не менш як три основні стадії. Перша стадія відповідає втраті води, яка присутня у всіх зразках досліджуваних ОНК. Закономірно, що на цій стадії втрата маси всіх зразків однакова і складає >1, це відповідає кількості вологи, що присутня у зразках. Крива ДТА поліуретану має два екзотермічні піки розкладу – 320°, і 485°C. Перший пік (320°) характеризує термоокислювальну деструкцію уретанових та сечовинних груп, а другий (485°C) – деструкцію вуглецевого скелету молекул. Криві ДТА композитів, що містять MgAl/DS-LDHs, характеризуються появою додаткового піку в області (195-270)°C. Наявність цього піку пояснюється вивільненням води з подальшою деструкцією додецилсульфатних іонів, що присутні у зразках наноккомпозитів. Слід відмітити, що композит з максимальним вмістом MgAl/DS-LDHs містить додаткову стадію розкладу з максимумом при 260° C, що можна пояснити розкладом та обугленням модифікатору. Всі екзотермічні піки на кривій ОНК з вмістом MgAl/DS-LDHs (8% ваг.) чітко не розділяються, а плавно переходять один в інший, що може бути наслідком формування структури композиту. Остання стадія при високих температурах від 400°C та вище відповідає деструкції скелету молекули. Як і очікувалося падіння ваги всіх зразків проходить в декілька стадій різної інтенсивності. В той же час величина коксового залишку, яка характеризує кількість летких продуктів згорання, не корелює з кількісним вмістом модифікатору в наноккомпозитах. Це може бути пов'язано з тим, що коксовий залишок складається з вуглецевого напівкоксу та продуктами розкладу MgAl/DS-LDHs, тобто MgO і Al₂O₃. Найбільш термостабільним є ОНК, що містить 5 % ваг. MgAl/DS-LDHs. Встановлено, що введення до складу полімерної матриці 5% гідроталькіту приводить до підвищення (на 20-30°C) термічної стійкості композитів.

Отже, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що при введенні модифікатору до поліуретанової матриці підвищується термостабільність сформованих ОНК.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТРИАЗОЛУ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІСТИРОЛУ

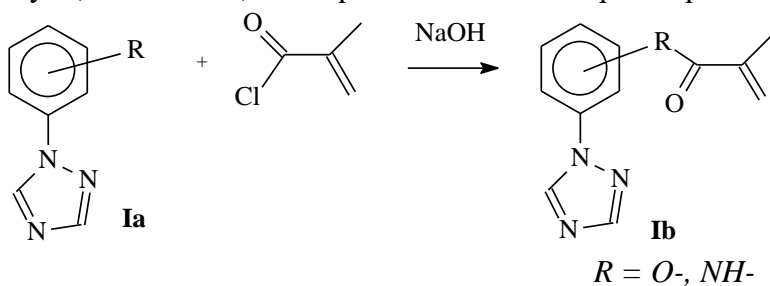
Череній М.Р., Юхименко Н.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання підвищення їх стійкості до дії зовнішніх факторів: високих температур, кисню, світла, озону, радіації та ін. Розвиток виробництва стабілізаторів нерозривно пов'язаний з розвитком виробництва полімерів і має велике значення для науково-технічного прогресу та економічного потенціалу країни. Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС), який широко застосовується в різних галузях промисловості, є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та економічних стабілізаторів.

Відомо багато способів стабілізації полімерів. Нами синтезовано кополімери полістиролу з ковалентно введеними додатками метакрилатів на основі похідних триазолу.

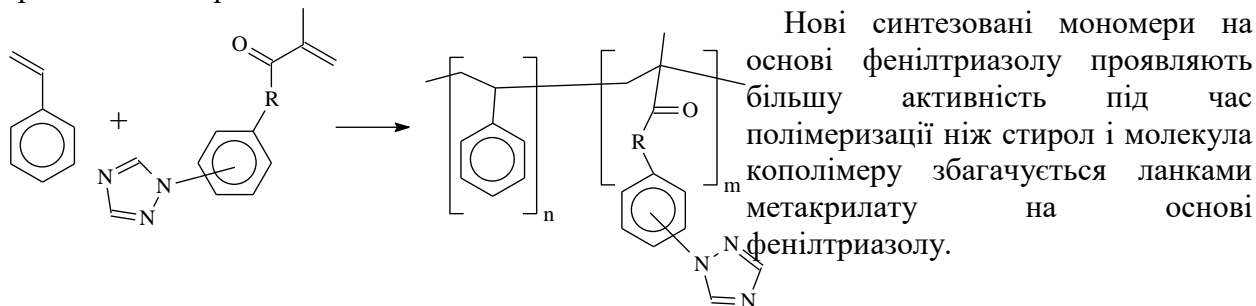
Мономери було синтезовано ацилюванням вихідних сполук хлорангідридом метакрилової кислоти за реакцією Шотенна-Баумана: в 10% розчині лугу розчинили сполуки, охолодили, і по краплі додавали хлорангідрид метакрилової кислоти.



Будову всіх нових сполук доведено спектральними методами. Так, в спектрах ПМР сполук **Ia-Ib** сигнали ароматичних протонів тирозину знаходяться близько 6,93-7,00 м.ч. (дублет) та 7,17-7,25 м.ч. (дублет).

В спектрах метакрилатів сигнал протонів метильної групи знаходиться при 2,03 м.ч. (синглет), а метиленової – при 5,76-5,82 та 6,20-6,29 м.ч. (дублет). Щоб дослідити реакційну здатність провели кополімеризацію нових мономерів із стиролом. Реакцію проводили протягом 18 годин, вводячи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі 80⁰ С, висаджували полімери в ізопропіловий спирт.

Для дослідження реакційної здатності було проведено кополімеризацію сполуки **Ib** (R=O) із стиролом. Синтез проводили вводячи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі 80⁰ С протягом 18 годин, висаджували полімери в ізопропіловий спирт.



СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРНАРНОГО КОМПОЗИТУ ПОЛІСТИРОЛ-ПОЛІ(N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД)- ПОЛІАНІЛІН

Шевченко А. В.¹, Николаєва О.А.¹, Носков Ю.В.², Маринін А.І.³, Пуд А.А.², Вретік Л.О.¹.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: shevchenkoanna6196@gmail.com

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02160, Київ, Харківське шосе, 50;

e-mail: alexander.pud@gmail.com

³ Національний університет харчових технологій, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail:

a_marinin@ukr.net

Поліанілін (ПАНІ) має унікальний комплекс окисно-відновних властивостей, широкий діапазон змін електронної провідності, йонної провідності. Він застосовується в енергозберігаючих пристроях, для екранування від електромагнітного випромінювання і як інгібітор корозії чорних та кольорових металів, слугує активним компонентом хімічних сенсорів, проходить випробування у медицині у якості каталітично активного матеріалу. Водночас перспективним напрямком є дослідження полімерів, здатних зворотно реагувати на незначні зміни зовнішнього середовища (температури, рН тощо) за рахунок змін своєї конформації та характеру міжмолекулярних взаємодій. Одним з добре відомих термочутливих полімерів є полі-N-ізопропілакриламід (ПНІПАМ). Поєднання ПАНІ з полі-N-ізопропілакриламідом відкриває широкі можливості для створення нових композитних систем для сенсорних технологій. Ефективним шляхом формування таких композитних матеріалів є окиснювальна полімеризація аніліну в присутності наночастинок відповідних полімерів [1-2].

Представлена робота присвячена синтезу та дослідженню мікрочастинок, які в «ядрі» містять полістирол (ПС), а зовнішня оболонка утворена шаром ПНІПАМу [3]. Синтез мікрочастинок типу «ядро-оболонка» ПС-ПНІПАМ здійснювали методом мікроемulsійної полімеризації [2]. Шар ПАНІ формували методом «in-situ» полімеризації аніліну, що дозволило формувати полімерну плівку на поверхні носія безпосередньо в ході синтезу; за перебігом реакції слідували методами рН та потенціометрії.

Розміри одержаних наночастинок типу «ядро-оболонка» ПС-ПНІПАМ, визначені методом (ДСР) при 20°C, становлять близько 250 нм, при цьому ζ потенціал має значення -5.23 мВ. За даними віскозиметричних вимірювань встановлено, що вихідні наночастинок ПС-ПНІПАМ проявляють температурний перехід близько 32 °C, а при температурі 37°C починається агрегація. Для тернарного композита термочутливість зберігається, агрегація починається вже при 36 °C.

1. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28. – P. 1701-1750.

2. A. A. Pud, O. A. Nikolayeva, L. O. Vretik, Yu. V. Noskov, N. A. Ogurtsov, O. S. Kruglyak and E. A. Fedorenko New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol.12.– P.493-503.

3. Ballauff M, Yan Lu “Smart” nanoparticles: Preparation, characterization and applications // Polymer.-2007.- 48.-P.1815-1823.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ФОТОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПЛІВКОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ЙОННИМИ БАРВНИКАМИ

Яценко І.В., Студзинський С.Л.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: irinayatsenko0496@gmail.com

Створено нові фоточутливі плівкові полімерні композиції на основі напівпровідних карбазолілвмісних та антраценілвмісних коолігомерів, а також нефотопровідного полімеру - полістиролу з домішками аніонних органічних барвників різного типу та органічних акцепторів електрону флуоренонового ряду. Досліджено особливості їх спектрально-люмінесцентних, а також електро- та фотопровідних властивостей.

Встановлено природу внутрішнього фотоефекту в досліджених композитах. Показано, що всі досліджені композиції проявляють ефект фотопровідності при опроміненні в області поглинання барвника-сенсibilізатора. Встановлено, що квантовий вихід люмінесценції барвника-сенсibilізатора у складі створених композитів, а також квантовий вихід фотогенерації вільних носіїв заряду в досліджених композитах залежить від енергії кванта світла збудження в області довгохвильового електронного переходу барвника-сенсibilізатора. Досліджено характер та спектральні характеристики цієї залежності. Запропоновано феноменологічну модель, що пояснює встановлені спектральні ефекти, а також описує можливу природу внутрішнього фотоефекту і пов'язані з ним процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту нерівноважних носіїв заряду в досліджених композитах, а також процеси їх захоплення на енергетичні пастки.

IONEXCHANGE, ADSORPTION, MECHANICAL CHARACTERISTICS OF EXPANDED POLYSTYRENE AND AUTOMATED SYSTEM

Kushnir V.O., Onanko Y.A., Charny D.V., Onanko A.P., Kulish M.P., Dmitrenko O.P.

Taras Shevchenko Kyiv national university

Volodymyrs'ka str., 64/13, Kyiv, 01601, Ukraine; onanko@i.ua

The indexes of water chemical composition are determined by the content norms – the maximum by the possible concentrations (MPC) of matters, which appeared in natural water as the result of industrial, agricultural and communal -everyday contamination. MPC is limited the general water mineralization, the content of chemical matters, the general inflexibility pH.

The drinking-water must answer to sanitary requirements – the maximum to the possible norms of maintenance of those or other components, which provide the water composition and properties. Such water must be safe in relation to bacterial composition, harmless after maintenance and composition of chemical permeates.

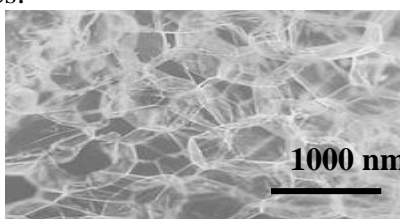


Fig. 1. Microstructure of expanded polystyrene before loading at filter.

The quasilongitudinal ultrasonic (US) velocity $V_x = 504$ m/sec, dynamical elastic module

$E = \rho V_x^2 = 15,24$ MPa, “fast” quasitransversal US velocity $V_\ominus = 280$ m/sec, shear module $G = \rho V_\ominus^2 = 4,704$ MPa, Puasson coefficient $\mu = 0,3532$, specific density $\rho = 60$ kg/m³ of porous polystyrene are determined from the oscillogramma on fig. 2.

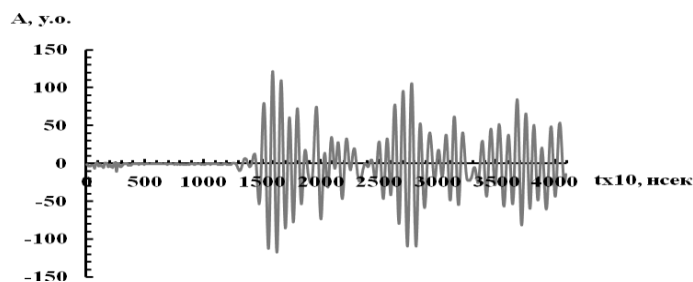


Fig. 2. Oscilloscopegramma of impulses with “fast” quasitransversal polarization V_\ominus in expanded polystyrene.

The efficient operation of the filter with a filtering charge from cellular polystyrene granules to trap cyanobacteria was explained. The process of retention of phytoplankton on expanded polystyrene filtering loading was experimentally studied and its effectiveness was confirmed. Microstructure of expanded polystyrene + iron manganese crust (IMC) – high oxides film Mn: piroluzut MnO_2 , mangazut MnO , Mn_3O_4 , $Mn(OH)_2$ with further it oxidation to manganit, manganit MnO_x ($1 < x < 2$), todorokit $Mn_{0,6463}Fe_{0,3057}Ca_{0,032}Br_{0,016}$ (Mn^{2+} , Ca) $Mn^{4+}3O_7 \cdot nH_2O$ after 10 functioning years was observed. It is 3D polymeric net - is the sponge with the pores size $d \leq 10^3$ nm, due to it contains distillate water, assumes the diffusion of solutions, but does not skip the bacteriums.

Conclusions. The decreasing of statical elastic module E at elastic module at compression, at extension; elastic limit σ_E ; effective fluidity limit σ_H ; strength limit at compression σ_{st} of expanded polystyrene are discovered.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Chabanenko R.M.	104
Charny D.V.	163
Dmitrenko O.P.	165
Dobrydnev A.V.	105, 106, 107
Fritsky I. O.	57
Henkina M.	135
Hordieieva I.A.	136
Kholodnyak S.V.	104
Kompanets M.A.	136, 137
Kulish M.P.	165
Kushch O.V.	136, 137
Kushnir V.O.	165
Omelian T.V.	105
Onanko A.P.	165
Onanko Y.A.	165
Palchykov V.A.	104
Pogrebetsky J.L.	57
Pombeiro A.J.L.	46
Popova M.V.	106
Shendrik A.N.	136, 137
Vashchenko B.V.	107
Voskoboynik O.Yu.	104
Yatsymyrskyi A.	135
Zosenko O.O.	137
Абдурахманова Е.Р.	69
Агранова А.Я.	7
Адамовський М.І	95
Александренко С.Г.	64
Алексеев С.О.	13, 22, 24, 35
Амірханов В.М.	49, 55
Андреева Д.В.	40
Андріашвілі В.А.	65
Арінархова Г. О.	109
Балог Н.А.	66
Барахтій Д.Д.	110
Бас Ю.П.	9, 21, 28, 36
Баумер В. М.	44
Бахалова Є.А.	119
Беднарчук С.Н.	144
Безугла Т.М.	130
Безуглий Ю.В.	77
Берегова Т.В.	145
Березнюк О.П.	43
Берексазі Д.Ж.	67
Бичков К.Л.	44
Бійцева А.В.	9
Білявина Н.М.	61

Бойко М.Ю.	68
Бойчишин Л.М.	114
Болдирєва О.Ю.	121
Бондар О.О.	45
Бондаренко О.Є.	46
Борденюк О.Ю.	143
Борець А.С.	8
Борисенко М.В.	132
Боровик П.В.	47
Броварець В.С.	69
Бубнова Р.К.	139
Бугера О.І.	81, 85, 99
Будзінська В.Л.	161
Будило О.І.	9
Будішевська О. Г.	147
Буківський А.П.	45
Буківський П.М.	45
Буць К.І.	10
Вакалюк А.В.	113, 130
Вакулюк П.В.	129
Варваренко С.М.	140, 150
Василишин Т.М.	140, 154
Васильєва О.Ю.	52
Ведь М.В.	58
Винницька С.І.	154
Вирченко В.С.	141
Вишнікін А.Б.	11, 26
Вітюк Н.В.	125
Владіміров С.О.	69
Власенко А.С.	117
Вовк М.В.	47
Войтенко З.В.	98
Воловенко О.Б.	9, 25
Воловенко Ю.М.	69, 70, 75, 86, 92, 93
Вострес В. Б.	147, 150
Вретік Л.О.	60, 163
Гапончак А.О.	142
Гатич Д.І.	70
Герасимчук М.В.	71
Герашенко О.В.	64, 100
Германович С.Б.	143, 150
Гигиняк В.В.	111
Гіюк В. М.	112
Головатюк В.М.	77
Головченко О.В.	69
Голуб О.А.	112, 129
Гомон А.А.	72
Гончарук О.В.	132
Гординська В.С.	11
Гордієнко О.В.	64

Горніков Ю.І.	132
Горобець Н.Ю.	117
Горобець Д.О.	48
Городецька Д.С.	113
Григоренко О.О.	65, 76, 82, 97, 102
Грищук О.В.	72, 82, 102
Гуральський І.О.	110, 112, 122
Гусейнов А.В.	12
Даниляк М.–О.М.	114
Дейчаківський Ю.І.	101
Денисенко О.В.	73
Діденко Р.В.	115
Діхтярук Є.В.	13
Діюк В.Є.	113
Добридень О.В.	37, 75
Докійчук С.Д.	74
Дояренко М.Н.	14
Дронь І.А.	154
Дунець Л.Ю.	43
Дяченко А.Г.	132
Дяченко М.С.	75
Едаменко Д.В.	19, 117
Ельцов С.В.	123
Єжова Т.Г.	145
Єременко Г.М.	125
Єсипенко О.А.	98
Желтоножська Т.Б.	145
Жерш С.А.	65, 76
Жикол О.А.	117
Журавель К.Ф.	116
Загородній В.В.	122
Задерко О.М.	121
Зазимко В.А.	144
Заливчий Д.В.	16
Замігайло Л.Л.	83
Запорожець О.А.	7, 9, 10, 15, 20, 21, 25, 27, 28, 29, 32, 36, 38, 40, 41
Захарченко Б.В.	50
Зборовський Ю.Л.	47
Зелінська А.Є.	145
Зимогляд А.Г.	17
Зінько Л.С.	10, 27, 40, 41
Зозуля В.О.	49
Зосимчук О.Р.	18
Иванченко А.Г.	117
Іванов О.А.	118
Іванова Г.В.	50
Іванова О.М.	22, 24
Іщенко В.В.	74, 80, 96
Іщенко М. В.	37, 39
Іщенко О.В.	132

Казіміров В.П.	111
Казюк В.О.	51
Калінський О.М.	119
Канак А.І.	56
Касьянова К.В.	52
Катрук Д.С.	156
Кахановський Ф.М.	115
Каширіна Я.О.	120
Кашковський В.І	77
Кеда Т.Є.	7, 25, 29, 38
Кириченко О.В.	159
Кисіль В.Р.	48
Климчук В.Ю.	121
Кобижча Н.І.	77
Кобилінська Н.Г.	18
Коваленко Е.В.	22
Ковтуненко В.О.	102
Козакевич Р.Б.	129
Козаченко В.В.	37
Колендо О.Ю.	139, 146, 151, 155, 162
Колос Н.М.	83
Комаров І.В.	72
Кондратенко О.У	60
Коноваленко А.С.	80
Коновалова В.В.	158
Коновалова О.Ю.	14, 19
Коритко Д.	146
Корнідал І.С.	21
Король Н.І.	66
Костик О. А.	147
Костюченко К.О	23
Котко О.А.	148
Кралько І.Р.	78
Красилов І.В.	79
Кременецький А.О.	93
Крехова О.Ф.	80
Кримченко Р.Є.	81
Круглицька В.Я.	126
Крупка О.М.	146
Кулешова О.О.	36, 38
Кут М.М.	90
Кухаренко П.А.	53
Кучерів О.І.	122
Кучковська Ю.О.	82
Кучма М.Ю.	19
Лагута А.Н.	123
Лампека Р.Д.	50
Лаунець В.Л.	122
Левицька Х.В.	147
Левицький В.Є.	156

Левчик В.М.	18
Лелюшок С.О.	20, 23, 31
Лендел В.Г.	66, 90
Лесик І.П.	7
Лебедєва О.А.	24
Линник Р.П.	36, 125
Лисный В.А.	124
Литвинчук Д.Ю.	25
Лівіцька Ок.В.	54
Лівіцька Ол.В.	54
Лук'янчук М.В.	123
Любацька О.М.	129
Мазурець І.І.	43
Майкович О.В.	143, 150
Макеев А.М.	29
Максимов Н.Б.	68, 109
Максимович Н. П.	109
Макуха О.Г.	30, 33
Малишева М.Л.	125
Маринін А.І.	163
Мартинес-Гарсія А.А.	151
Марченко К.І.	83
Масюк А.С.	149
Матковський О.К.	13
Матушко І. В.	109
Мельников К.П.	71, 88
Михайлюк П.К.	89
Михальчук В.Л.	84
Мілохов Д.С.	25, 29, 70, 86
Мірошников О.М.	120
Мніщенко І.О.	152
Мойсейченко С.В.	26
Моржук Б.А.	56
Москвіна В.С.	74, 79
Муратов О.С.	118
Мурланова Т.В.	129
Мусиенко О.С.	144
Муха Ю.П.	125
Нагорняк М.І.	154
Надашкевич З.Я.	147, 150
Надтока О.М.	148
Нетребчук А.П.	85
Нечаев М.А.	117
Никифорова О.М.	127
Ніколаєва І.В.	153
Ніколаєва О.А.	163
Носик П.С.	87, 91
Носков Ю.В.	163
Носова Н.Г.	150
Овчаренко О.О.	58

Овчинніков В.А.	49
Однорог М.С.	86
Олекса В.В.	154
Олексенко Л. П.	109
Олексеюк І.Д.	43
Олишевець І.П.	55
Олійник В.В.	122
Омельчук А.С.	129
Онещук І.С.	56
Онисько М.Ю.	90
Оранская О.І.	132
Орисик В.В.	47
Орисик С.І.	47
Остапів Д.Д.	140
Оцалюк О.М.	155
Паєнтко В.В.	13
Паращак О.В.	156
Паустовська А.С.	32
Пахлов Є.М.	132
Пахомова В.М.	126
Пашко М.О.	87, 88
Пащенко Е.А.	141, 144
Пермякова Н.М.	145
Пехньо В.І.	47
Петухов А.Д.	153
Пивоваренко В.Г.	81, 85, 99
Пилипенко М.А.	127
Пирогова В.В.	89
Пісняк М.В.	27
Повідайчик М.В.	90
Полежай О.І.	28
Полонська Я.В.	53
Потурай А.С.	91
Проскуріна В.О.	58
Пугач І.О.	29
Пуд А.А.	163
Раєвська О.Є.	128
Репіч Г.Г.	47
Рижа Н.С.	92
Роженко О.Б.	118
Рожньова Я.Є.	93
Розовик О.П.	128
Роїк О.С.	111
Рокицька В. Й.	103
Романенко В.М.	118
Ротару А.	110, 112, 122
Рубцов В.И.	124
Рудниченко О.В.	92
Рудь І.Р.	30
Русанов Е.Б.	47

Русанова Ю.А.	46
Рябухін С.В.	99
Рябченко А.А.	94
Сабадах О.П.	101
Савицька Є.В.	157
Савченко Б.М.	149
Савченко Д.А.	141, 144
Савченко І.О.	53, 152
Савченко М.О.	158
Самарик В.Я.	143
Сахненко М.Д.	58
Сачанова Ю.І.	58
Свешніков А.С.	29
Синюгіна А.Т.	157
Скорохода В.Й.	149
Скуріхіна О.М.	129
Славгородська М.В.	159
Слива Т.Ю.	55
Сливка М.В.	66, 67
Сливка Н.Ю.	78
Слободяник М.С.	44, 54
Слободянюк Є.Ю.	99
Смик Н.І.	15
Смирнов О.К.	95
Смокал В.О.	146
Сокирко О.В.	31
Соколенко В.В.	94
Соколенко Є.М.	95
Сокольський Г.В.	120
Солодін С.В.	56
Соломко Є.О.	59
Ставская Я.Ю.	160
Старова В.С.	17
Стасюк А.В.	143
Стернік Д.	53, 60
Сторожук Л.П.	160
Стоцька А.О.	32
Строюк О.Л.	128
Струк О.О.	33
Струтинська Н.Ю.	54
Студзинський С.Л	142, 157, 164
Суворова К.Ю.	60
Сумарокова Г.С.	10, 32
Тананайко О.Ю.	8, 12, 16, 34
Тарас Т.М.	101
Тарасов А.В.	37
Твердохлібов А.В.	73
Теребіленко К.В.	44
Тимошенко М.В.	61
Тітов Ю.О.	61

Ткачук О.В.	34
Толмачов А.О.	76, 84
Томазенко Л.В.	61
Трибрат О.О.	98
Труш В.О.	55
Тьортих В.А.	129
Федик А.В.	99
Фесенко В.В.	144
Фесич І.В.	45
Фігурка Н.В.	140
Флейшер Г.Ю.	59, 133
Фочук П.М.	56
Фрицький І.О.	110, 112, 122
Харченко А.В.	141
Харченко О.Г.	139, 146
Хиля В.П.	79
Хиля О.В.	25, 29, 36, 38, 92, 93
Хрущик Х.І	114
Целік М.С.	62
Череменко А.А.	130
Череха А.Ю.	84
Черепій М.Р.	162
Чорнявська Ю.П.	131
Шабликіна О.В.	21, 28, 80, 94, 96
Шаматульська Т.В.	35
Шатрава Ю.О.	49
Швед О.М.	119, 134
Шевченко А. В.	163
Шекера М. О.	100
Шидловский С.Н.	144
Шилін С.В.	79, 94
Шипуль О.І.	132
Шишкіна С.В.	55, 98
Шматкова Н.В.	51
Шова С.	110, 112
Шостак Є.І.	133
Шуліка В.А.	36
Шуміліна В.Г.	37
Шупенюк В.І.	101
Щербань В.В.	38
Юров Є.Ю.	102
Ютілова К.С.	134
Юхименко Н.М.	139, 151, 155, 161, 162
Юхименко Н.Н.	160
Яким`юк І.М.	78
Якімінська А.Г.	39
Яковенко О.М.	111
Яковів М.В.	140
Яновська Е.С	53, 60
Яценко І.В.	164

Яцюк Б. Г.
Ящук І.М.

103
40, 41

Наукове видання

УДК: 54 (062.552)

Збірка тез доповідей

XIX Міжнародної конференції студентів та аспірантів

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Малець Є.С, Москвіна В.С.

Дизайн обкладинки: Бійцева А.В.

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 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**

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.

КОНТАКТИ:

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