



Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Хімічний факультет

**XI Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2019"
(ХКЧ'19)**

Тези доповідей

22–24 квітня 2019 року

Харків
2019

XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2019" (ХКЧ'19), 22–24 квітня 2019 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 189 с.

Рекомендовано до друку рішенням Вченої Ради хімічного факультету від 16 березня 2019 року, протокол № 3.

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Дорошенко А. О.	зав. каф. органічної хімії, д.х.н., професор
Мчедлов-Петросян М. О.	зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., професор
В'юник І. М.	зав. каф. неорганічної хімії, д.х.н., професор
Юрченко О. І.	зав. каф. хімічної метрології, д.х.н., професор
Коробов О.І.	зав. каф. хімічного матеріалознавства, д.х.н., професор
Чебанов В. А.	зав. каф. прикладної хімії, д.х.н., професор
Колосов М.О.	заступник декана з наукової роботи, к.х.н., доцент

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Колосов М.О.	заступник декана з наукової роботи, к.х.н., доцент
Леонова Н. О.	старший викладач кафедри хімічної метрології, к.х.н.
Батрак А.С.	аспірант кафедри неорганічної хімії
Колесник Я.В.	доцент кафедри неорганічної хімії, к.х.н.
Рябчунова А.В.	старший викладач кафедри неорганічної хімії
Пономарьов В.	студент 5 курсу хімічного факультету
Клочанюк О.	студент 5 курсу хімічного факультету
Кобзар Є.Г.	студент 5 курсу хімічного факультету
Марфунін М.О.	студент 5 курсу хімічного факультету
Васильєва А.В.	студент 5 курсу хімічного факультету
Дяченко А.В.	студент 5 курсу хімічного факультету
Підворотня А.В.	студент 5 курсу хімічного факультету
Карабцова В.М.	студент 4 курсу хімічного факультету
Желавський О.С.	студент 4 курсу хімічного факультету

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

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2019

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

22 квітня

Реєстрація та поселення учасників (2 поверх, хол перед актовою залюю)	8 ⁰⁰ –17 ⁰⁰
Екскурсія до Ботанічного саду	11 ⁰⁰ –12 ³⁰
Екскурсія до Музею природи	13 ⁰⁰ –14 ³⁰
Екскурсія до Галереї АВЕК	15 ³⁰ –16 ⁰⁰
Екскурсія пішохідна по м. Харкову	16 ⁰⁰ –18 ⁰⁰

23 квітня

Реєстрація та поселення учасників (2 поверх, хол перед актовою залюю)	8 ⁰⁰ –13 ⁰⁰
Екскурсія до Ландау центру	10 ⁰⁰ –11 ⁰⁰
Екскурсія до Музею університету ХНУ	11 ³⁰ –12 ³⁰
Урочисте відкриття конференції (ауд 7-79)	13 ³⁰ –14 ⁰⁰
Робота в секціях	14 ⁰⁰ –17 ⁰⁰
Науково-популярна лекція	17 ⁰⁰ –18 ⁰⁰

24 квітня

Робота в секціях	14 ⁰⁰ –16 ⁰⁰
Науково-популярна лекція	16 ⁰⁰ –17 ⁰⁰
Урочисте закриття конференції (ауд 7-79)	17 ³⁰ –18 ⁰⁰

Регламент: доповідь 10 хвилин, відповіді на питання - до 5 хвилин.

Бажаний формат презентаційних матеріалів: ppt, pptx (Екран 4:3) або pdf.

СЕКЦІЇ

Неорганічна хімія

<i>Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N., Idrissi A.</i> Molecular dynamics simulation of TiO ₂ nanoparticles	13
<i>Voronova A., Ivanenko I.</i> Synthesis of nickel cobaltite composite with active carbon	15
<i>Бурдулі Д. В., Коваленко І. В., Шпак А. Є., Зульфїгаров А. О., Власенко Н. Є.</i> Синтез та властивості наноструктурного матеріалу на основі оксидних сполук Нікелю.....	17
<i>Велічко М. П., Русіч А. В., Розанцев Г. М., Усачов О. М.</i> Взаємодія кобальту (II) з підкисленими водно-гліцериновими розчинами натрію вольфрамату	19
<i>Гаценко К. В., Волошин М. Д.</i> Вплив ультразвуку на сировину для метаноутворення.....	21
<i>Петренко Н. А., Еремка О. І., Давыдова В. В., Панченко В. Г., Калугин О. Н.</i> Электрическая проводимость и ассоциация в растворах литий бис-(оксалатобората) в 1,2 диметоксиэтаноле.....	23
<i>Чудінович О. В., Жданюк Н. В.</i> Фазові рівноваги в подвійній системі La ₂ O ₃ –Lu ₂ O ₃ при 1500 °С.....	25
<i>Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Щукін Ю. С.</i> Фазові перетворення шаруватих подвійних гідроксидів Феруму в розчинах нітратів Церію (III) і Аргентуму (I)	28
<i>Мельничук Х. О., Горбатюк А. О., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д., Марчук О. В.</i> Система Sm ₂ S ₃ – NiS – SnS ₂ за температури 770 К.....	29
<i>Мінаков В. О., В'юник І. М., Булавін В. І.</i> Дифузія і мікроскопічні характеристики довжини, часу і швидкості трансляційного зміщення однозарядних іонів в гранично розбавлених розчинах в формаміді (Ф)	31
<i>Селезень А. О., Небожук М. Б., Піскач Л. В., Олексюк І. Д.</i> Фазові рівноваги в системі Tl ₂ GeSe ₃ –CdSe при 570 К та структура сполуки Tl ₂ CdGeSe ₄	33
<i>Пойманов А. Д., Штефан В. В., Єніфанова А. С., Метеньканич М. М.</i> Дослідження мікротвердості композиційного сплаву Co-Mo-TiO ₂	35
<i>Рыбалка А. А., Шишкина С. В.</i> Влияние внешней среды и межмолекулярных взаимодействий на таутомерное равновесие в 2-амино-5-(2-оксо-2-фенилэтил)тиазол-4(5Н)-оне.....	37
<i>Русич А. В., Пономаренко Б. Ю., Велічко М. П., Усачев О. М.</i> Определение условий синтеза правольфрамата марганца из водно-этиленгликольной среды.....	38
<i>Тетушкина К. А., Раскола Л. А., Киосе Т. М.</i> Хемосорбционно-каталитические свойства синтетического цеолита КА, модифицированного солями d-металлов, в процессе очистки воздуха от диоксида серы	39
<i>Третьак О. Д., Гуріна Г. І.</i> Наноконпозиційні пігменти для лакофарбових матеріалів	41

<u>Шляпкина Ю. В., Чудак Д. М., Кравченко А. В.</u> Новые проводящие катион-радикальные соли (КРС) дибензтетратиофульвалена (DBTTF) с дикарболлид-анионами.....	42
<u>Шульжук Б. В., Борисова К. В.</u> Одержання подвійних ванадатів зі структурою апатиту.....	43
<u>Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А.</u> Фазові взаємодії в системі ZrO_2 - HfO_2 - La_2O_3 при 1600 °С.....	45

Аналітична хімія

<u>Loshkareva I. I., Roienko L. V.</u> The soaking - liming factory workshop on leather manufacturing.....	48
<u>Yevtushok D. P., Roienko L. V.</u> The peculiarities of the soaking - liming leather process	50
<u>Блажеєвський М. Є., Ковальська О. В.</u> Кінетико-фотометричне ензимне визначення декваліній хлориду у таблетках для розсмоктування «Амілар».....	52
<u>Вакуленко О. М., Леонова Н. Г., Єрошина К. В.</u> Дослідження якості води децентралізованого водопостачання м. Київ і м. Вінниця.....	54
<u>Дєминова М. С., Мураєва О. А.</u> Исследование интеркаляции PbI_2 N,N-диметилформамидом	56
<u>Коваленко А. В., Калугин О. Н., Губский С. М.</u> Определение антиоксидантных свойств экстрактов порошка черники.....	58
<u>Корнідал І. С., Бас Ю. П., Запорожець О. А.</u> Нова похідна ізокумарину як “Off-On” флуоресцентний зонд	60
<u>Луковікова П. А., Нікітіна Н. О., Решетняк О. О.</u> Визначення вмісту йодидів та бромідів у високомінералізованих природних водах	61
<u>Мартынов Д. Ю., Решетняк Е. А., Жолудов Ю. Т.</u> Сенсор на основе электрогенерированной хемилюминесценции в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт.....	62
<u>Оверченко К. О., Юрченко О. І., Тітова Н. П.</u> Атомно-абсорбційне визначення кадмію та ніколу в ґрунті біля газодобувної свердловини.....	64
<u>Пикалова Т. М., Савинов С. С.</u> Определение элементов в образцах волос человека методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.....	65
<u>Репина Н. Ю., Коновалова О. Ю., Калинин Д. В., Едаменко Д. В.</u> ТСХ-разделение ряда желчных кислот с подвижными фазами на основе поверхностно-активных веществ.....	67

Органічна хімія

<u>Bogdanchikov R. M., Kravchenko S. V.</u> Synthesis and structure of aryl(indol-3-yl)benzoins	70
<u>Брагинец А. М., Колосов М. А., Подворотня А. В.</u> Получение низкомолекулярных функционализированных производных имидазола и 1,2,4-триазола.....	72
<u>Бушуєв А. С., Зайцев В. О., Шапкін В. П., Мороз О. В.</u> Синтез люмінофору жовтого кольору	73
<u>Ващенко А. В., Колосов М. А., Швеє Е. Г., Подворотня А. В.</u> Синтез 2-циклобутил-2-оксоэтансульфамида	75
<u>Гелеверя А. А., Коваленко С. Н.</u> Использование реакции Биджинелли и клик-химии для создания новых биологически активных веществ.....	76
<u>Жаворонкова С. В., Колос Н. М.</u> Арилглюксали в реакціях побудови пірольного циклу	77
<u>Желавський О. С., Звягін Є. М., Чебанов В. А.</u> Синтез триазолобензодіазепінонів шляхом внутрішньомолекулярного азид-алкінового циклоприєднання продуктів реакції УГІ	78
<u>Загорулько С. П., Фарат О. К., Варениченко С. А., Марков В. И.</u> Одностадийный метод синтеза производных пиримидин-4-ил-фенолов	80
<u>Карпенко Ю. В., Омелянчик Л. О., Панасенко Т. В., Ярова М. Д.</u> Утворення комплексних сполук катіонів Fe^{3+} , Cu^{2+} з органічними лігандами	81
<u>Ковтун А. В., Токарева С. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. И.</u> Внутрішньомолекулярне перегрупування спіропохідних бензотієно[2,3-d]піримідинів у похідні бензотієно[2,3-b]піридин-ону	82
<u>Коломиец А. В., Мурлыкина М. В., Чебанов В. А.</u> Замещенные пиразоло[3,4-b]пиридиновые и пирролукусная кислоты как компоненты в реакции Уги.....	84
<u>Коновалова О. Д., Коваленко С. М.</u> Оптимізація методів синтеза естерів 1,2,3-триазол-4 карбонових кислот	85
<u>Кулєшова Т. С., Скороход К. С., Галстян Г. А.</u> Каталітичне окиснення етилбензену та його похідних озonom у рідкій фазі	86
<u>Кулик К. В., Павловська Т. Л., Семененко О. М., Мурликіна М. В., Лінсон В. В.</u> 2-хлороацетати та азида на основі 3,2'-спіропіролідін-оксоіндолів	87
<u>Куротчин М. Р., Лучкевич Є. Р., Тарас Т. М., Жолобюк Г. В., Шупенюк В. И.</u> Кислотно-основні властивості 4-бром-1-діазоніо-9,10-антрахінон-2-сульфонатної кислоти	88
<u>Лаба Є.-О. В., Лучечко В. Б., Литвин Р. З., Кінжибало В. В., Горак Ю. І., Обушак М. Д.</u> Дослідження взаємодії 4-хлорфеніл-[3-(2-тієніл)-2-пропен-1-іл]аміну з дихлормалеїновим ангідридом.....	90
<u>Луц А. С., Павловська Т. Л., Лінсон В. В.</u> 1,3-диполярне циклоприєднання азометин-ілідів на основі ізатинів і ациклічних α -амінокислот до ароїлакрилових кислот.....	91
<u>Мазур М. О., Звягін Є. М., Чебанов В. А.</u> Порівняння активності каталітичних систем на основі солей купруму (І) у реакціях азид-алкінового циклоприєднання	92

<i>Марченко К. І., Колос Н. М., Замігайло Л. Л.</i> Біджинеллі-подібний синтез похідних 2-амінотіазола за участю гідратів арилглюксалей, 1,3-диметилбарбітурової кислоти і тіосечовини.....	93
<i>Миронова В. В., Семененко О. М., Лінсон В. В.</i> Трикомпонентна взаємодія кислоти Мельдрума, 3-аміно-5-метилпіразолу та гетероциклічних альдегідів.....	95
<i>Мормило П. В., Комихов С. О.</i> АзOMETини на основі 3-аміно-1,2,4-триазолу як інтермедіати в синтезі 1,2,4-триазоло[1,5-а]піримідинових сполук.....	96
<i>Педан П. І., Коломойцев О. О., Котляр В. М.</i> Перетворення 2-амінокислот. синтез диазагетероциклів	97
<i>Підворотня А. В., Колосов М. А.</i> Синтез низькомолекулярних функціональних похідних сульфонів та сульфамідів.....	98
<i>Поліш Н. В., Войцахівська О. С., Марінцова Н. Г., Журахівська Л. Р., Новіков В. П., Вовк М. В.</i> Синтез нових амінопіразольних похідних 1,4-нафтохінону	99
<i>Рославцева Т. О., Колосов М. О., Підворотня А. В.</i> Синтез низькомолекулярних вініл сульфонів та вініл сульфамідів	101
<i>Симонова Т. О., Макей О. П., Толмачов А. О.</i> Синтез 4(5)-алкіл-4,5-дигідрооксазол-2-іламінів.....	102
<i>Смичко Д. О., Вакула В. М., Буй О. Д., Лінсон В. В.</i> Синтез ізатиніліден похідних тіазолінонів з потенційною біологічною активністю	103
<i>Станіцька М. О., Піткович Х. Є., Лучечко В. Б., Литвин Р. З., Обушак М. Д.</i> Метод синтезу 2-[4-(9Н-карбазол-9-іл)феніл]-4а,8а-дигідро-4Н-хромен-4-ону.....	104
<i>Тростянка П. В., Коваленко С. Н.</i> Использование реакции Сузуки для увеличения длины π-сопряженной цепи в сенсibilizаторах, содержащих кумариновое ядро	105
<i>Циганкова В. А., Штомпель О. І., Андрусевич Я. В., Солом'яний Р. М., Броварець В. С.</i> Дослідження стимулюючого впливу похідних піримідину на ріст та розвиток рослин перцю солодкого (<i>capsicum annuum</i> L.) сорту каліфорнійське чудо золоте.....	106

Фізична хімія

<i>Zhutova N. M., Koverga V. A., Cordeiro M.N.D.S., Kalugin O. N.</i> Methodological aspects of the development and validation potential models for molecular dynamics simulations: a case of dimethyl sulfoxide.....	108
<i>Абдуллаев Э. Н., Иваница Н. А., Мишура А. М., Гавриленко К. С., Колотиллов С. В.</i> Каталитическая активность пористых координационных полимеров Cu (II) и Fe (III) в процессе окисления 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтола и бензоина пероксидом водорода.....	109
<i>Батрак А. С., Калугин О. Н.</i> Электропроводность, межмолекулярная ассоциация и сольватация в растворах LiBF ₄ и BmimBF ₄ в ДМСО	111

<u>Богданов Д. А., Кітик А. А., Проценко В. С.</u> Електроосадження композиційних покриттів Нікель–Титан(IV) оксид з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника	113
<u>Бондар Ю. А., Никифорова О. М.</u> Дослідження двоатомних напівпровідників.....	114
<u>Брежнева Н. Ю., Дежкунов Н. В., Скорб Е. В.</u> Исследование изменения активности нестационарной кавитации в ходе сонохимической обработки водных суспензий магниевых микрочастиц.....	115
<u>Бутенко С. В., Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.</u> Спектрофотометричне визначення критичної концентрації міцелоутворення з використанням барвника	117
<u>Васильєва А. В., Христенко І. В.</u> Дослідження складу комплексів купруму з N-[1 [аміно(гідроксиіміно)метил]-циклогептил]-ацетамідом	119
<u>Влад Х. І., Костів В. Т., Яцишин М. М., Серкіз Р. Я., Решетняк О. В.</u> Влив концентрації сульфатної кислоти на формування нанострижневих агрегатів поліаніліну на Al-електроді.....	121
<u>Волканова А. А., Кийко С. М., Санько О. В.</u> Сольватохромные эффекты 4-[[2,4-динитрофенил) метиле]имино-2,6-дифенил]фенола в бинарных смесях на основе ДЭГ	123
<u>Гайдучик О. М., Пахомова В. М.</u> Дослідження структурно-механічних властивостей водних суспензій глинистих мінералів	125
<u>Денисенко К. А., Захаров А. Б., Иванов В. В.</u> Альтернативные способы построения уравнения линейной регрессии в описании физико-химических параметров молекул. проблема валидации.....	128
<u>Дурненко С. Ю., Бондарев Н. В.</u> Классификация и прогнозирование устойчивости коронатов натрия и калия в водно-органических растворителях методами РАД.....	130
<u>Дяченко А. В., Захаров А. Б., Иванов В. В.</u> Реберні графі у проблемі побудови прогностичних моделей QSAR при описі фізико–хімічних властивостей органічних сполук	131
<u>Зосенко О. О., Гордєєва І. О., Куц О. В., Шендрик О. М.</u> Нітроксильні радикали в реакціях відриву атому водню від α -С-Н зв'язків <i>n</i> -заміщених бензилових спиртів.....	133
<u>Іваниця М. О., Литвиненко А. С., Асаула В. М., Сотнік С. О., Бур'янов В. В., Твердий Д. О., Рябухін С. В., Волочнюк Д. М., Колотілов С. В.</u> Залежність активності паладійовмісних композитів у реакціях гідрування гетероциклічних сполук від їх будови.....	135
<u>Канунникова Н. А., Штефан В. В., Бофанова М. В.</u> Противокоррозионные и изоляционные свойства оксидных покрытий на стали 08X18H10	137
<u>Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В.</u> Електрохімічна обробка сплавів алюмінію із формуванням ПЕО-покривів, допованих перехідним металами.....	138
<u>Киселёва А. В., Ефимов П. В.</u> Эмпирические параметры локальной вязкости в растворах неэлектролитов	139

<u>Кітик А. А., Кун О. В., Проценко В. С.</u> Особливості електрополірування нержавіючої сталі SS304 у низькотемпературній евтектичній суміші Ethaline.....	140
<u>Коваленко Е. Е., Коротченко В. Ю., Черножук Т. В., Панченко В. Г.</u> Электропроводность и ассоциация в растворах перхлоратов натрия, лития и тетрабутиламмония в смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном (1:1)	142
<u>Кожокарь А. І., Краснощорова А. П., Єфімова Н. В., Юхно Г. Д., Софронов Д. С.</u> Сорбційне вилучення радіонукліду Цезію - 137 з водних розчинів лігніном, модифікованим нанодисперсним оксидом заліза	144
<u>Кравченко Н. В.</u> Способ получения аэрогеля со сферически гранулированного силиката циркония	146
<u>Лагошняк Д. А., Мишура А. М., Курмач М. Н., Гавриленко К. С., Манойленко О. В., Колотилов С. В.</u> Хроматографическое разделение фторсодержащих аминов на пористом координационном полимере типа MIL-53 – фумарате алюминия [Al(OH)Fum] _N	147
<u>Логачова К. О., Дударев Д. С., Калугін О. М.</u> Мікроструктура та динаміка розчинів катіонів літію, натрію та магнію в ацетонітрилі	149
<u>Москаева Е. Г., Рошаль А. Д., Шеховцов С. В., Чейпеш Т. А.</u> Флуориметрическое исследование дианионов 4'- и 5'-аминофлуоресцеина и 4'-нитрофлуоресцеина в апротонных растворителях	151
<u>Мошаренкова О. В., Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.</u> Комп'ютерне моделювання асоціації барвників з поверхнево-активними речовинами	153
<u>Нестерівська С. П., Макогон В. М., Яцишин М. М., Решетняк О. В.</u> Адсорбційні властивості стосовно Cr(VI) композитів глауконіт/поліанілін-фосфатна кислота	155
<u>Никольская М. С., Лагута А. Н., Водолазкая Н. А.</u> Исследование поверхности бактериофага MS2 с помощью кислотно-основных индикаторов	156
<u>Олімова Г. А., Христенко І. В.</u> Дослідження властивостей середовища в приповерхневому шарі органо-мінеральних матеріалів модифікованих фосфоновими групами	158
<u>Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.</u> Конкуруючі взаємодії у системах «барвник-барвник-ПАР» у водних розчинах	160
<u>Рідка О., Матійчук В., Новик М., Костюк Р., Дібрівний В., Сергеев В.</u> Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні	162
<u>Сергеева Е. А., Кийко С. М.</u> Сольватохромные эффекты 4-[(2,4-динитро-фенил) метилен]имино-2,6-дифенил]фенола в чистых растворителях	164
<u>Степанюк Д. С., Лановая М. А., Тростянюк П. В., Коваленко С. Н., Калугин О. Н., Иванов В. В.</u> Виртуальный скриннинг и квантовохимическое моделирование спектральных свойств π-сопряженных систем	166
<u>Тітова К. С., Мураєва О. О.</u> Вплив гідратації неелектролітів на стабілізацію структури води	168

<u>Томак В. О., Єфімов П. В., Крамаренко А. В.</u> Визначення складу потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, ізопієстичним методом	170
<u>Тумік Н. В., Смолінська М. Р., Дутка В. С., Ковальський Я. П.</u> Фізико-хімічні властивості полімер-полімерних композитів на основі водорозчинних полімерів та поліаніліну	171
<u>Федорків О. Б., Нагорняк І. М., Дутка В. С.</u> Вплив природи органічних розчинників на швидкість окиснення хіноліну та акридину аліфатичними пероксикислотами	172
<u>Филина А. М., Ефімов П. В.</u> Расчет ЭДС цепей с переносом.....	173
<u>Харченко Д. В., Чейпеш Т. А., Родик Р. В.</u> Кинетика гидролиза сложных эфиров флуоресцеина в водных растворах каликсакренов.....	174
<u>Хрущик Х. І., Лопачак М. М., Гула Т. Г., Бойчин Л. М.</u> Вплив температури відпалу аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$ на показники мікротвердості після процесу виділення водню	176
<u>Черноморець Д. Г., Водолазька Н. О.</u> Сольові ефекти у міцелярних розчинах аніонної димерної ПАВ	178
<u>Шишкіна М. О., Куликов А. Ю.</u> Определение глицирризиновой кислоты и ликуразида – биологически активных компонентов солодки голой – хроматографическими методами с использованием мицеллярных елюентов.....	180
<u>Шмирко О. В., Шендрик О.М.</u> Оптимізація геометрії радикалу і молекули N-гідроксифталіміду методом DFT за різних базисів	182

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF TiO₂ NANOPARTICLES

Blazhynska M. M.¹, Kyrychenko A. V.¹, Kalugin O. N.¹, Idrissi A.²

1 V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

2 University of Lille, France

blazhynska@gmail.com

Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂-NPs) have promising perspectives in a broad range of applications, such as nuclear science, pigment industry, and nanomedicine [1-2]. TiO₂-NPs have technologically important properties, so that they can be used as substrates to build up Grätzel-type solar cells, which prove to be an low-cost material for use in photovoltaic, photocatalytic, and sensing applications [3 [ENREF 1](#)]. Taking into account a growing number of practical applications in TiO₂ nanotechnology, there is a crucial need for the development of theory and atomistic-level computational models of TiO₂-NPs.

The purpose of our study is to benchmark existing empirical force fields and develop new models for molecular dynamics (MD) simulations of TiO₂-NPs in various polymorphic forms, such as rutile and anatase, as well as in amorphous state, respectively (Fig. 1).

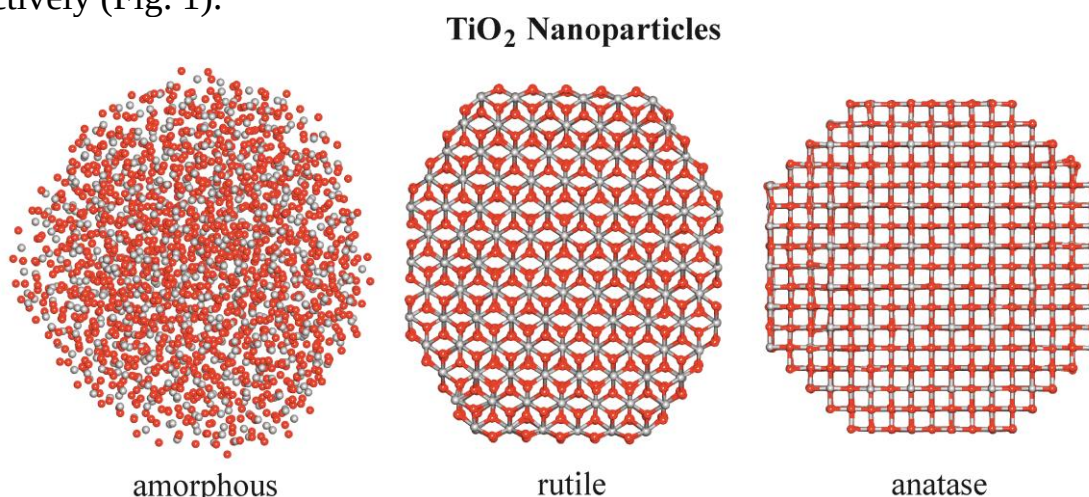


Figure 1. Structure of various modifications of TiO₂ nanoparticles: amorphous (*left*), rutile (*middle*), and anatase (*right*).

The most widely used model for classical MD simulation of TiO₂ nanomaterials is the Matsui-Akaogi (MA) model [4 [ENREF 2](#) [ENREF 4](#) [ENREF 5](#)], which was parameterized to reproduce the bulk structure of TiO₂. In this model, the energetic interactions in bulk TiO₂ have been assumed to be completely noncovalent and modelled with the Coulomb and Buckingham pairwise potentials, respectively. The latter have however limited transferability for modeling of TiO₂ materials at ambient conditions, *i.e.* solvated systems at room temperature and atmospheric pressure. Therefore, the Buckingham interaction parameters for Ti-Ti and Ti-O were systematically refitted to be compatible with the Lennard-Jones pairwise potential, used in the majority of biomolecular force fields (e.g., OPLS-AA, CHARMM,

AMBER). Furthermore, the short Ti-O distance (196 pm) in the crystalline forms, such as rutile and anatase, suggests the some covalent contribution to the Ti-O bond, which require the development the more complex TiO_2 force field that explicitly takes the covalent Ti-O bond into account. We developed the bonded model of quasi-spherical rutile and anatase TiO_2 -NPs with the size of 3.0-3.8 nm (Fig. 1), starting from the earlier model proposed by Brandt and Lyubartsev [5] that simulated TiO_2 -water interfaces for crystal slabs and flat (100) and (110) surfaces.

The performance and transferability of our developed MD models were benchmarked over a broad range of phenomena: (i) water solvation dynamics and counterion condensation were validated in respect of literature data; (ii) coating and functionalization of TiO_2 -NP with *poly*(acrylic acid) were studied at different degree of protonation; (iii) noncovalent binding and covalent attachment of a dye molecule to TiO_2 -NP were considered, mimicking dye-sensitized TiO_2 -NP (Fig. 2). As a sensitizer dye, 7-(diethylamino)coumarin-3-carboxylic acid was utilized, in which the carboxylic acid group was used as an anchoring moiety.

All MD simulations were carried out using the GROMACS set of programs, version 4.6.5. The all-atom AMBER03 force field was used for the coumarin dye in combination with the TIP3P water model.

Our study is expected to foster a deeper understanding of the structure of TiO_2 NPs at the atomic level, which can help to the further optimization of different TiO_2 morphologies for solar cell applications by establishing the required structure/property relations.

[1] Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO_2 nanomaterials for renewable energy applications. *Chem. Rev.* 2014, 114, 9662-9707.

[2] Bai Y., Mora-Seró I., De Angelis F., Bisquert J., Wang P. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem. Rev.* 2014, 114, 10095-10130.

[3] Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1788-1798.

[4] Matsui M., Akaogi M. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO_2 . *Mol. Simul.* 1991, 6, 239-244.

[5] Brandt E. G., Lyubartsev A. P. Systematic optimization of a force field for classical simulations of TiO_2 -water interfaces. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 18110-18125.

Dye-Sensitized TiO_2 Nanoparticle

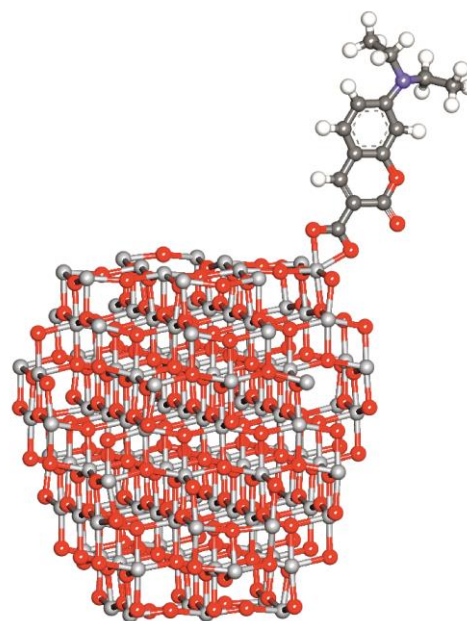


Figure 2. MD snapshot of coumarin-sensitized TiO_2 anatase nanoparticle.

SYNTHESIS OF NICKEL COBALTITE COMPOSITE WITH ACTIVE CARBON

Voronova A., Ivanenko I.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Department of Inorganic Substances Technology, Water Treatment and General
Chemical Engineering

anastasiavoronova666@gmail.com

The rapid development of an electrochemical electricity-generating devices as well as gas sensors requires a comprehensive study of the catalysts that are the basis of these systems. Mixed oxides of the spinel type, which exhibit catalytic properties with respect to oxygen evolution reactions (OER) and oxygen reduction reactions (ORR), are successfully used in this area. Nickel cobaltite is a promising compound of this type: being an active catalyst and a good conductor, demonstrating stable and long-term operation, nickel cobaltite is widely used in the above-mentioned devices, but has a low specific surface area. Cheap and technological synthesis methods of composite materials with a developed surface can be a solution.

Thus, a series of composite samples was synthesized by the co-precipitating method, containing 5 and 15% of nickel cobaltite and 95 and 85% of active coal, respectively. During the synthesis, nitrates hexahydrates of nickel and cobalt were mixed, sodium hydroxide was used as co-precipitant, and the pH was 12.4. Then the samples were left for aging for 7 days, dried at 110 °C and calcined at 300 °C.

The phase composition of the obtained samples was investigated using an X-ray powder diffractometer TTR3 Rigaku (Japan) with a measurement of Cu Ka ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 30 mA and 40 V. All significant peaks of nickel cobaltite were identified on the sample diffractograms, and no peaks of pure oxides were detected. Peaks of clean spinel at 18.9°; 31.1°; 36.7°; 38.4°; 44.7°; 59.0° and 65.0° identify the cubic nickel cobaltite (111), (220), (311), (222), (400), (511) and (440), respectively, according to ICDD 00-020- 0781.

Thus, the data can confirm the possibility of obtaining nickel cobaltite composites by the stated co-precipitation method. This method is simple, inexpensive, technological and easy to scale-up.

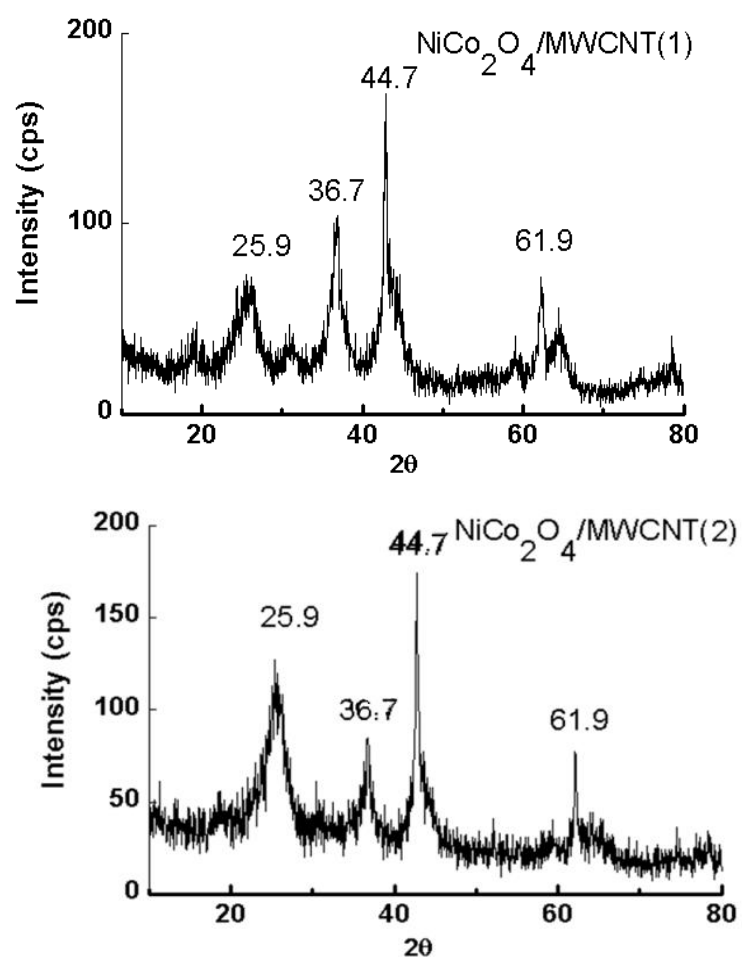


Fig. 1. XRD pattern of the received samples: (1) – 5 % of nickel cobaltite;
(2) – 15% of nickel cobaltite

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ СПОЛУК НІКЕЛЮ

Бурдулі Д. В., Коваленко І. В., Шпак А. Є., Зульф'їгаров А. О., Власенко Н. Є.

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

vlasenko05@yahoo.com

Широке промислове застосування в різних областях одержали нанодисперсні матеріали. Структури на основі нанорізмірних частинок є багатообіцяючим матеріалом для хімічних джерел струму (ХДС), електрохімічних генераторів, використовуються в каталізі [1]. Використання тонких плівок в якості катодного матеріалу для ХДС мають більш високі ємності та хорошу адгезію на основі [2]. Дисперсність та структура матеріалів залежить від способу їх одержання [3,4]. Наноструктурні оксиди можна отримати різними способами: піроліз, золь-гель технологія та інші.

Ця робота присвячена визначенню структури та складу, отриманих на катоді порошкоподібних сполук нікелю. Пропонується одностадійний електрохімічний процес в результаті якого синтезовано матеріал на основі оксидних сполук нікелю. Для синтезу використовували Ni^{2+} - 20-50 г/л, HF – 0,2-0,5 г/л. Густина струму 30-50 А/дм².

Швидкість осадження визначається концентрацією фтор-іона: із збільшенням концентрації F^- в електроліті інтенсивність осадження продуктів електровідновлення нікелю збільшується (таблиця).

По даним термогравіметричних досліджень (температурний інтервал 20-600 °С) на термограмі спостерігається три ендоефекта: перший при температурі 80-160 °С, у зв'язку з втратою води; другий 290-350 °С, пов'язаний з остаточним видаленням гідроксильних груп; третій – 400-500 °С, є наслідком переходу аморфної фази у кристалічну. Спостерігається збільшення ваги зразка.

Таблиця 1. Склад сполук нікелю
(Концентрація сполук нікелю в електроліті для всіх зразків 50 г/л).

Зразок	Концентрація фтор-іона в електроліті, г/л.	Вміст нікелю в сполуках, %			
		Загальна кількість Me	ОН ⁻ - групи	Вода	Оксиген
1	0,5	79,3	3,8	3,9	11,9
2	0,4	74,5	4,2	4	16,7
3	0,3	71,4	4,9	4,7	18,3
4	0,2	68,8	5,3	5,1	20,5

Отримані осади мають мікротвердість від 300 до 500 кг/мм², залежно від концентрації металу в електроліті. Мікротвердість покриттів нікелю визначали

за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3. Осади з максимальною мікротвердістю – суцільні, дрібнокристалічні з вузьким розподілом за розмірами.

Таким чином, показана можливість електрохімічного синтезу катодного матеріалу на основі сполук нікелю із фтормістких електролітів. Отримані порошкоподібні сполуки нікелю являють собою окисно - гідроксидні сполуки цього металу. Вони можуть застосовуватись як катодні матеріали для ХДС, в тонкошарових літієвих акумуляторах, в якості каталізаторів та інш.

[1] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. // - Москва.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.

[2] Vlasenko N. Ye., Ivanova N. D., Boldyrev E. I, Stadnik O.A.. Investigation of cathodic materials based on thin-film electrodes for power sources // NATO Series “New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems” - Springer. Printed in the Netherland. – 2006.- P. 487-493.

[3] фБелоус А.Г., Янчевский О.З., Крамаренко О.В. Получение наноразмерных частиц оксидов никеля и кобальта из растворов // Журнал прикладной химии. – 2006. №3. – С.353-357.

[4] Власенко Н.Є., Потаскалов В.А., Тарасенко Н.В., Плаван В.П. Електрохімічний синтез оксидних сполук кобальту // Вісник КНУТД. – 2015. №4. – С. 13–16.

ВЗАЄМОДІЯ КОБАЛЬТУ (II) З ПІДКИСЛЕНИМИ ВОДНО-ГЛІЦЕРИНОВИМИ РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ВОЛЬФРАМАТУ

Велічко М. П., Русіч А. В., Розанцев Г. М., Усачов О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

velichko.m@donnu.edu.ua

На базі результатів рН-потенціометричного титрування за допомогою програми CLINP 2.1 було встановлено, що в системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ утворюються ізополівольфрамат-аніони, аналогічні аніонам в водно-ДМФА, водно-ДМСО розчинах. Як і у раніше досліджених водно-органічних середовищах у водно-гліцериновому фіксується утворення декавольфрамат-аніону $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ та (або) його протонованих форм, про що свідчить поява синього забарвлення під дією сонячного світла або ртутної лампи та полоси поглинання в електронному спектрі при 700-800 нм. Зони існування ізополівольфраматів сильно перекриваються, особливо в розчинах з високим вмістом багатоатомного спирту. Можливість сольватації ізополіаніонів органічною молекулою може суттєво вплинути на розчинність солей з ними, і не тільки ускладнити їх виділення у тверду фазу, а й впливати на зміщення рівноваг у розчині в бік солі з найменшим добутком розчинності.

Метою даної роботи є встановлення умов синтезу поліоксовольфрамат-аніонів з катіоном Co (II) у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, за кислотності $Z = \nu[\text{H}^+]/\nu[\text{WO}_4^{2-}] = 1,33$ та об'ємного вмісту гліцерину ($\phi(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 30\%$). Дослідження виділених солей проводилося методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії (FTIR "Spectrum BXII"). Результати роботи полягають у наступному:

1) Додавання іонів Co (II) до підкисленого, на відповідне значення Z , водно-гліцеринового розчину натрію вольфрамату ($C_w = 0,1$ моль/л) не приводить до миттєвого утворення осаду. Для одержання продуктів взаємодії, розчин залишали відстоюватися за кімнатної температури, для повільного осадження, та через 14 днів спостерігали утворення порошкоподібного осаду малиново-червоного кольору, який відділяли від маточного розчину за допомогою фільтрування. Хімічний аналіз отриманої фази, мас. %: $\text{CoO} - 12,39$, $\text{WO}_3 - 59,68$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - 27,93$ вказують на утворення комплексної солі сольватованого кобальту паравольфрамату складу $(\text{CoOH})_6\text{Co}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{solvent})$.

2) Після відділення першої фази осаду розчин знову залишали на 14 днів відстоюватися за кімнатної температури. В системі знову спостерігається випадіння схожого за кольором та морфологією продукту, як і у попередньому випадку. Хімічний аналіз отриманої фази, мас. %: $\text{CoO} - 15,51$, $\text{WO}_3 - 63,08$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - 20,40$ та ІЧ-спектроскопічний аналіз (рис. 1) вказують на утворення комплексної солі сольватованого кобальту паравольфрамату складу $(\text{CoOH})_8\text{Co}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{solvent})$.

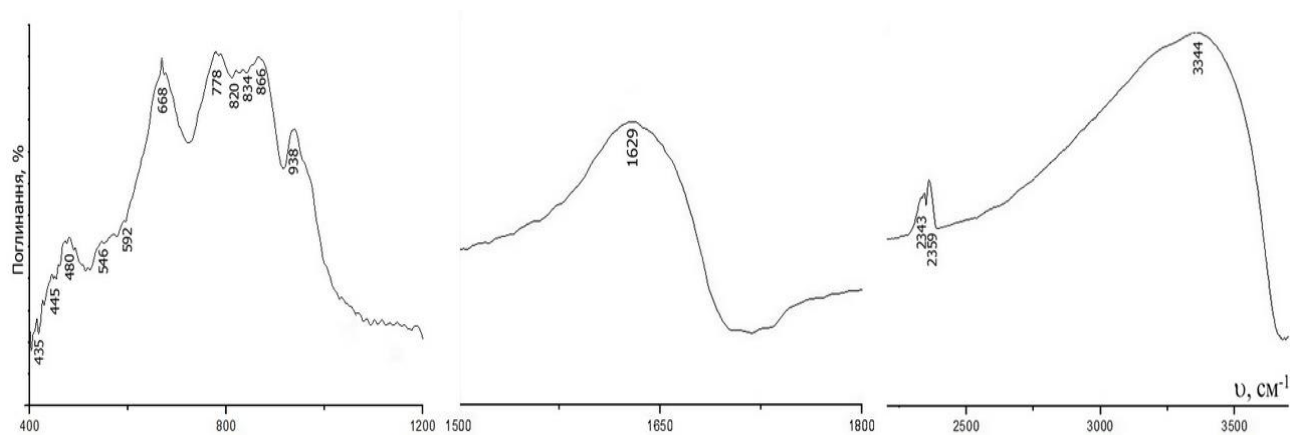


Рис. 1. ІЧ-спектр $(\text{CoOH})_8\text{Co}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{solvent})$

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА СИРОВИНУ ДЛЯ МЕТАНОУТВОРЕННЯ

Гаценко К. В., Волошин М. Д.

Дніпровський державний технічний університет

barannik_katya@mail.ua

У світі на вироблення електричної витрачається основна частина енергетичних ресурсів, виснаження яких, за даними ООН, передбачається в до 2500 р. Основним шляхом утилізації органічних відходів є анаеробне зброджування, продуктами якого є органічні добрива та біогаз, що містить близько 70% CH_4 [1, с.157]. Метою дослідження є збільшення виходу біогазу при анаеробній переробці органічних відходів шляхом інтенсифікації процесу ультразвуком. Дія ультразвукових коливань проявляється в тому випадку, коли спостерігається ефект кавітації [2, С.28-30].

Хімічні процеси, що протікають в полі ультразвукових хвиль, різноманітні. Кавітація зумовлює виникнення хімічних реакцій, які спостерігаються в даному середовищі [3, С. 28-30].

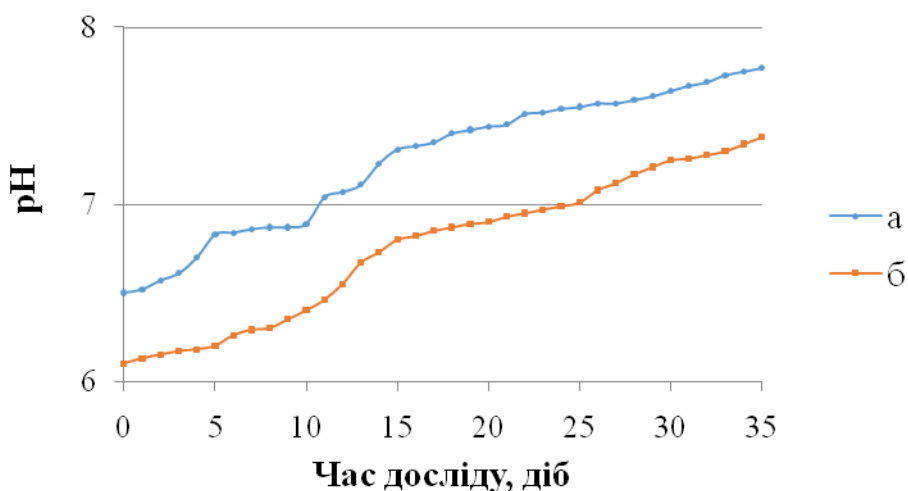
Більшість досліджень присвячено питанню, який з факторів, що становлять ефект кавітації, має основний вплив на перебіг хімічних реакцій. Вимірювання концентрації рН показали, що субстрат, який має рН 6,3, після впливу ультразвуку змінює до рН 7,6 та сприяє розвитку мікроорганізмів. Результати досліджень представлено у табл. 1 та на рис.1. Напрямок і швидкість хімічної реакції залежить від водневого показника. Вихід біогазу залежить від кількості мікроорганізмів, вплив ультразвуку дозволяє прискорити процес зародження і зростання мікроорганізмів і збільшити їх кількість по всьому об'єму субстрату, що знаходиться в метантенку. Посилюючи здатність до метаболізму, відкривається можливість підвищення швидкості росту і збільшення поверхні метаноутворюючих бактерій. Метаногенні бактерії функціонують лише в нейтральному середовищі (при рН = 6,5-7,5). На першій стадії бродіння (рис.1) органічні речовини, які містяться у відходах під впливом анаеробної мікрофлори розкладаються на складні органічні речовини (білки, вуглеводні та ін.), які трансформуються в органічні кислоти жирного ряду. Велика кількість аніонів зменшує активну реакцію середовища рН до 6,5-6,0, що призводить до зниження активності бактерій, які беруть участь у бродінні, відбувається «закисання» середовища. Використання ультразвуку дозволило знизити процес «закисання» до рН=6,4 [3, с.18]. На другій (метановій) стадії метанові бактерії розкладають кислоти, в результаті чого виділяється CH_4 та CO_2 , рН зростає до 6,7-7,5, зброджується етиловий спирт. При інших рівних умовах ультразвук дозволяє швидше досягти оптимального рН 6,8-7,5, при чому відбувається максимальне виділення біогазу.

Доведено, що оптимальне зростання метаногенних бактерій відбувається при рН= 7,2 (в діапазоні значень 6,8-7,6), рН середовища на зростання кислотоутворюючих бактерій впливає відносно мало. Встановлено, що вихід

біогазу з органічного субстрату рідкого навозу ВРХ, обробленого ультразвуком, більший, ніж з того, що не пройшов обробку.

Таблиця 1. Характеристика рН водного органічного субстрату обробленого та не обробленого ультразвуком

№ п/п	Сировина оброблена ультразвуком			Сировина, що не пройшла обробку		
	Т, діб	рН _{сер}	Вихід біогазу Q, м ³ ×10 ⁻³	Т, діб	рН _{сер}	Вихід біогазу Q, м ³ ×10 ⁻³
1	0	6,5	0	0	6,1	0
2	5	6,8	1,9	5	6,2	0,1
3	10	6,85	2,3	10	6,4	0,3
4	15	7,3	2,7	15	6,8	0,9
5	20	7,4	7,8	20	6,9	2,1
6	25	7,55	11,0	25	7,0	2,6
7	30	7,6	11,0	30	7,2	2,6
8	35	7,75	11,0	32	7,3	2,6



а) сировина оброблена ультразвуком б) сировина, що не пройшла обробку
Рисунок 1. Зміна рН середовища в залежності від часу в процесі зброджування

- [1] Кок У. Е. Звуковые и световые волны. [Текст]/Кок У.Е. // М.: Мир. – 1966.
 [2] Маринченко В. А. Влияние ультразвуковой обработки солодового молока на его состав и качество зрелой бражки. [Текст]/Маринченко В.А., Кислая Л.В., Исаенко В. Н., Антонов А. В., Усенко В. А. // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1987. – №5 – С. 42 – 47.
 [3] Костромин Д. В. Анаэробная переработка органических отходов животноводства в биореакторе с барботажным перемешиванием: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.20.01. - М., 2010.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЛИТИЙ БИС-(ОКСАЛАТОБОРАТА) В 1,2 ДИМЕТОКСИЭТАНЕ

Петренко Н. А., Еремка О. І., Давыдова В. В., Панченко В. Г., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

olga.yeromka@gmail.com

Литиевые источники тока широко применяются для питания электронных приборов, различного автономного оборудования, в системах безопасности и аварийного освещения, пожарной сигнализации и т.д. Растворы электролитов, применяемые в таких системах, характеризуются высокой плотностью энергии и работоспособностью в широком интервале температур. Практически все неводные растворы, используемые в химических источниках тока, являются неорганическими или органическими неводными апротонными растворителями [1]. Несмотря на прогресс в развитии литиевых аккумуляторов, ученые ищут новые возможности для увеличения плотности энергии и длительности «жизни» таких аккумуляторов. Повышение плотности энергии достигают рациональной организацией электрохимических и химических процессов, которые протекают в аккумуляторах, а также с помощью применения новых электролитов и электрохимических систем.

Соль бис-(оксалатоборат) лития (LiBOB) (рис. 1) является одним из новых электролитов для литий-ионных батарей.

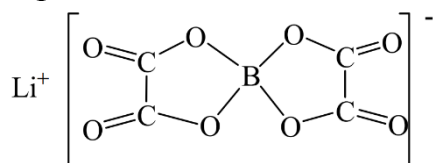


Рис. 1. Структура бис-(оксалатоборат) лития

Эта соль обладает высокой проводимостью в неводных растворителях и хорошей термической стабильностью [2]. Растворы на основе LiBOB применяют в качестве электролита в литиевых источниках тока вследствие низкой стоимости соли и отсутствию токсичных фторсодержащих продуктов его разложения в жестких условиях эксперимента [2].

Целью данной работы было исследование и анализ электрической проводимости и ассоциации LiBOB в 1,2-диметоксиэтаноле в интервале температур 278,15–318,15 К. 1,2-диметоксиэтанол (рис. 2) – растворитель, который широко применяется при разработке химических источников тока. Основные его преимущества: легкость очистки и достаточно широкий интервал жидкого состояния ($T_{\text{пл}}=202,15$ К, $T_{\text{кип.}}=358,35$ К).

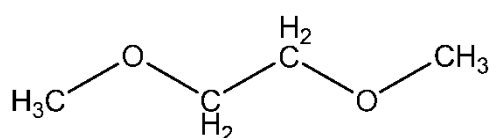


Рис. 2. Структура 1,2-диметоксиэтанола

Кондуктометрический эксперимент проводили по описанным ранее методикам [4]. Для обработки экспериментальных данных использовали авторскую уравнение Ли-Уитона [5] и методику математической обработки кондуктометрических данных для 1-1 электролитов [4].

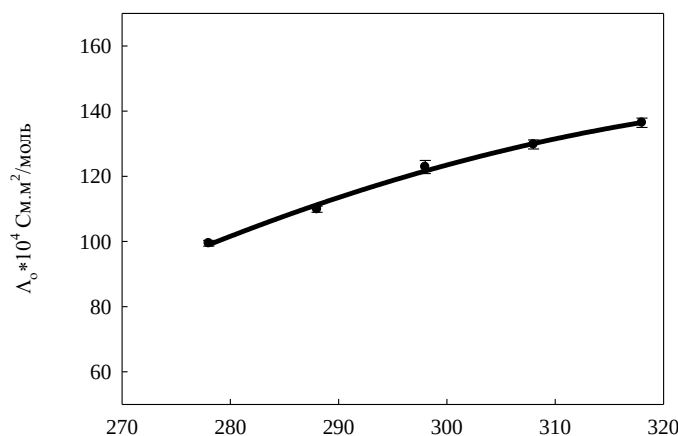


Рис. 3. Политерма предельной молярной электрической проводимости LiBOV в 1,2-диметоксиэтано

Полученные значения предельной молярной электрической проводимости LiBOV в 1,2-диметоксиэтано (Λ_0) увеличиваются с ростом температуры (рис. 3).

Скорректированная на вязкость растворителя электрическая проводимость ($\Lambda_0 \eta_0$) не остается постоянной в изученном интервале температур, что может свидетельствовать об изменении

ион-молекулярного взаимодействия.

Константы ассоциации ионов в ионные пары ($\lg K_a$) имеют высокие значения и увеличиваются с ростом температуры (рис. 4). Зависимость $\lg K_a - 1/\varepsilon T$ близка к прямолинейной, что свидетельствует о преобладающем вкладе электростатической составляющей в процессе ассоциации ионов.

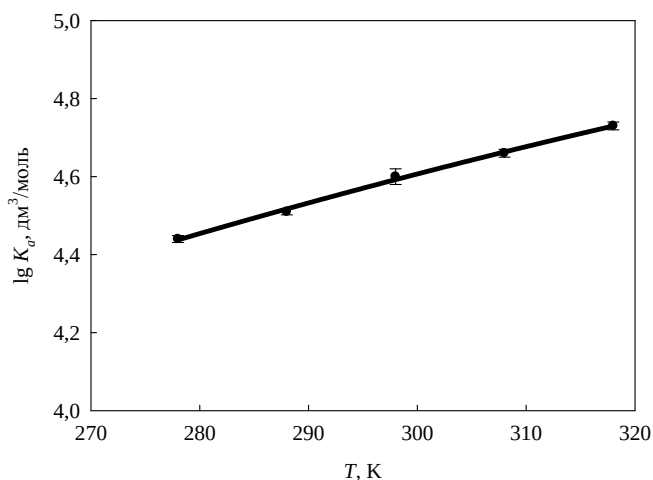


Рис. 4. Политерма логарифма константы ассоциации LiBOV в 1,2-диметоксиэтано

- [1] Пономаренко С. М., Демахин А. Г. // Электрохимическая Энергетика. — 2009. — Т. 9, № 3. — С.138–146.
- [2] Xu K., Zhang S. S., Jow T. R., Xu W., and Angel C. A. // Electrochem. Solid-State Lett. — 2002. — Vol. 2. — A26.
- [3] Barthel J., Gerber R., Gores H.-J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 616-622.
- [4] Панченко В.Г., Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Свид Е.Н. // Вестник Харьковского ун-та. — 1998. — № 396. — С.158–164.
- [5] Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1978. — Vol. 74, № 4. — P. 743-766.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОДВІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3$ ПРИ 1500 °С

Чудінович О. В.¹, Жданюк Н. В.²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

chudinovych_olia@ukr.net

Діаграми стану на основі рідкісноземельних оксидів представляють як науковий, так і практичний інтерес для отримання перспективних керамічних матеріалів функціонального призначення. Легування оксиду лантану різними оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє отримати матеріали з особливими оптичними, люмінесцентними, діелектричними властивостями, що робить його привабливим в якості матеріалу для фотоперетворювачів. Отримання прозорої анізотропної кераміки можливе на основі складних оксидних фаз $\text{LnLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{РЗЕ}$) із структурою типу перовскиту, легovanого люмінесцентними добавками ($\text{Lu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) [1-2].

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La_2O_3 марки ЛаО–1, Lu_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки "ЧДА". Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у дві стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °С на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал був неперервним. Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-ЗМ при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0001 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних, 1985).

Дослідження твердофазної взаємодії оксидів лантану та лютецію при температурі 1500 °С показало, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3$ утворюються три типа твердих розчинів: на основі кубічної модифікації С- Lu_2O_3 , гексагональної модифікації А- La_2O_3 , а також упорядкованої фази LaLuO_3 (R), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічними викривленнями, які розділені двофазними полями (А + R) та (С + R). Визначено, що розчинність

La_2O_3 в $\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ складає ~ 6 мол. %. Параметр елементарної комірки збільшується від $a = 1,039$ нм для чистого Lu_2O_3 до $a = 1,040$ нм для граничного складу твердого розчину. Розчинність Lu_2O_3 в $\text{A-La}_2\text{O}_3$ дорівнює ~ 5 мол. %. Параметри елементарної комірки збільшується від $a = 0,6523$, $c = 0,3855$ нм для чистого La_2O_3 до $a = 0,6515$, $c = 0,3841$ нм для зразка складу 90 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Lu_2O_3 (A + R). Встановлено, що R-фаза існує в інтервалі концентрацій 46-53 мол. % Lu_2O_3 .

[1] Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [et al.] // Progress in Solid State Chem. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54.

[2] Liu Zehua. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances / Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang [et al.] // Ceramics International.- 2018.- Vol. 44, Iss. 16 - P. 20232 - 20238.

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ФЕРУМУ В РОЗЧИНАХ НІТРАТІВ ЦЕРІЮ (III) І АРГЕНТУМУ (I)

Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Щукін Ю. С.

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

alena.lavrynenko@gmail.com

Шаруваті подвійні гідроксиди феруму (Green Rust), завдяки наявності в їх кристалічних ґратках катіонів Fe^{2+} , відіграють важливу роль у природних процесах відновлення нітратів і електропозитивних металів, зокрема, золота, срібла, міді та інших [1]. На сьогоднішній день такі структури використовують за лабораторних умов у якості м'якого відновника для отримання колоїдних частинок золота та інших благородних металів, а також нанорозмірних композитів [2]. Оболонкові нанокompозити, складені ядрами із оксидів феруму та оболонки із благородного металу, відновленого на їх поверхні, поєднують у собі унікальну сукупність магнітокерованості з адсорбційними, каталітичними, оптичними властивостями, що робить їх перспективними для створення ряду функціональних матеріалів для каталізу, аналітичної хімії, сепараційних технологій, біології і медицини [3]. Водночас, введення в структуру частинок композиту катіонів рідкісноземельних елементів, зокрема, церію, може суттєво розширити спектр новітніх матеріалів, створених на їх основі [4].

Формування частинок нанокompозитів на основі магнетиту і срібла було проведено в системі обертового сталевого електроду (Ст3) за умов його змінного контакту з повітрям і розчином AgNO_3 . На рис. 1 представлені дифрактограми зразків, отриманих у системі, яка досліджується. Незалежно від вихідної концентрації аргентуму, до складу осаду входять фази лепідокрокіту, магнетиту і срібла. Другорядною фазою визначено гетит. В той час, як при підвищенні вихідної $c(\text{Ag}^+)$ від 1 до 20 мг/дм^3 інтенсивність рефлексів лепідокрокіту збільшується слабо (від 400 до 500 ум. од.), для магнетиту є характерним стрімкий ріст інтенсивності відбиття від міжплощинних відстаней (від 400 до 1200 ум. од.). Водночас, при введенні до складу розчинів солі нітрату церію (III) головною фазою у складі осаду стає лепідокрокіт. Розмір частинок магнетиту, який утворює ядра композитів, збільшується від 19,5 до 28 нм при підвищенні вихідного вмісту аргентуму у всьому вибраному діапазоні концентрацій. Розмір кристалітів лепідокрокіту, формування якого проходило за тих самих умов, практично не змінюється і становить 13-15 нм. За даними рентгенфлуоресцентної спектроскопії, при збільшенні вихідної концентрації аргентуму від 1 до 20 мг/дм^3 вміст срібла в структурі оболонки збільшується від 0,17 до 1,8 мас.%. При концентруванні золів частинки оболонкових композитів можуть утворювати агрегати, які легко руйнуються під час диспергування у водному та органічному середовищі. На рис. 2 наведено СЕМ-зображення частинок і агрегатів нанокompозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Ag}^0$, утворених на поверхні Ст3 при її контакті з розчином нітрату аргентуму. На рис. 2а простежується

поверхня розділу між шаром Green Rust (правий нижній кут) і структурами аргентумовмісного нанокompозиту (лівий верхній кут). На рис. 2б і рис. 2в показано морфологію агрегатів нанокompозиту, які були отримані при вихідних $c(\text{Ag}^+)$ 5 і 15 мг/дм³, відповідно.

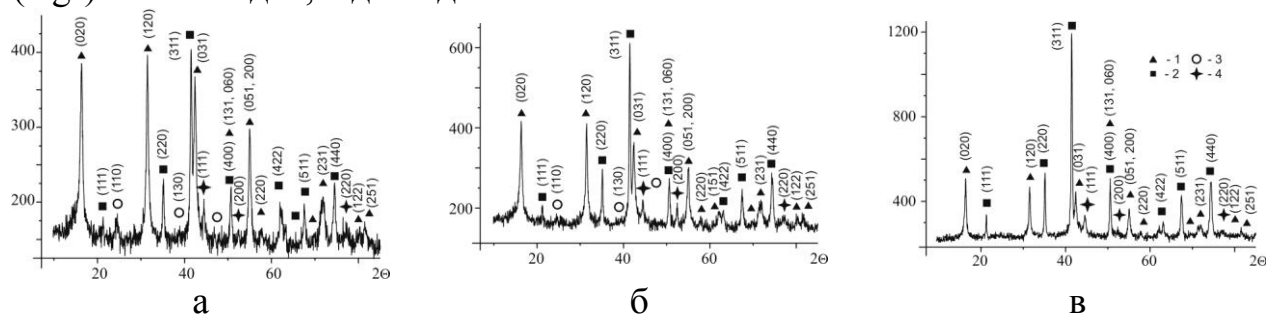


Рис. 1. Дифрактограми осадів, утворених при контакті поверхні Ст3 з розчинами AgNO_3 , за $c(\text{Ag}^+)$, мг/дм³: а – 1; б – 5; в – 20.

Цифрами позначено: 1 – лепідокрокіт; 2 – магнетит; 3 – гетит; 4 – срібло.

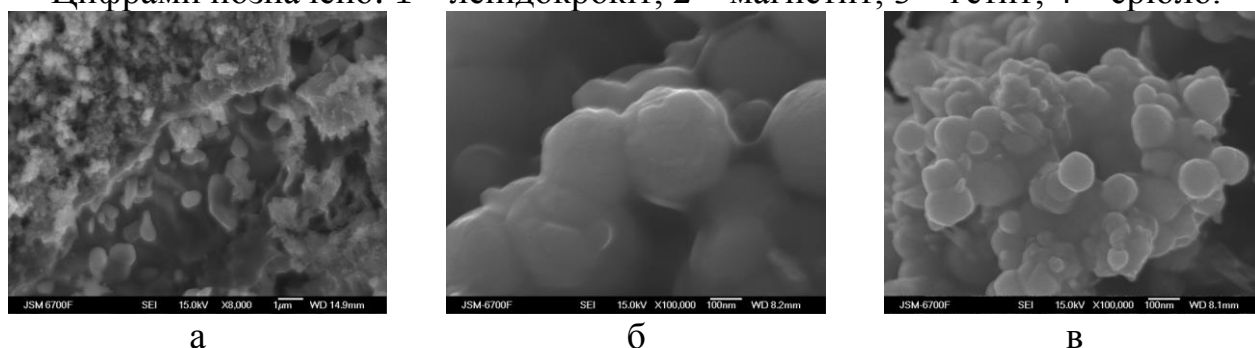


Рис. 2. Структура нанокompозитів, утворених на поверхні Ст3 при її контакті з розчинами AgNO_3 за вихідної $c(\text{Ag}^+)$, мг/дм³: а – 1; б – 5; в – 15.

Таким чином, доведено можливість формування частинок оболонкових нанокompозитів на основі магнетиту і срібла при фазовому перетворенні Green Rust корозійного походження, яке супроводжується утворенням домішки другої фази – лепідокрокіту, що ускладнює практичне використання отриманого матеріалу і потребує додаткових заходів щодо його сепарації. При введенні в систему розчину нітрату церію (III) лепідокрокіт стає головною фазою, тому синтез композиту доцільно проводити в атмосфері азоту або аргону.

[1] Лавриненко Е.Н. Fe(II)-Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды (Green Rust) Часть 2. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С.16-53.

[2] Carroll K.J., Hudgins D.M., Spurgeon S. [et al.] One-Pot Aqueous Synthesis of Fe and Ag Core-Shell Nanoparticles // Chem. Mater. – 2010. – V. 22, No 23. – P. 6291–6296.

[3] Tamer U., Gündogdu Yu., Boyacı I. H., Pekmez K. Synthesis of magnetic core-shell Fe_3O_4 -Au nanoparticle for biomolecule immobilization and detection // J. Nanopart. Research. – 2010. – V. 12, No 4. – P. 1187–1196.

[4] Codola Z., Gymez L., Kleespies S.T., Que Jr L., Costas M., Lloret-Fillol J. Evidence for an oxygen evolving iron-oxo-cerium intermediate in iron-catalysed water oxidation // Nat Commun. ; 6: 5865.

СИСТЕМА $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Мельничук Х. О.², Горбатюк А. О.², Гулай Л. Д.¹, Алексеюк І. Д.², Марчук О. В.²

1 Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,

2 Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк, Україна

Melnychuk.Khrystyna@eenu.edu.ua

Фундаментальною основою розвитку матеріалознавчої науки є сукупність експериментальних даних про характер утворення, термодинамічні умови існування та кристалічну структуру нових речовин. У роботі вперше представлено результати дослідження взаємодії компонентів квазіпотрійної системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К та кристалічної структури нової тетрарної сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$.

Синтез достатньої кількості сплавів проводили з простих речовин із високим вмістом основного компонента у вакуумованих кварцевих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал за температури 770 К проводили протягом 500 годин. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз виконували за дифрактограмами, що були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13. Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [1]. За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз дослідженої системи (рис. 1).

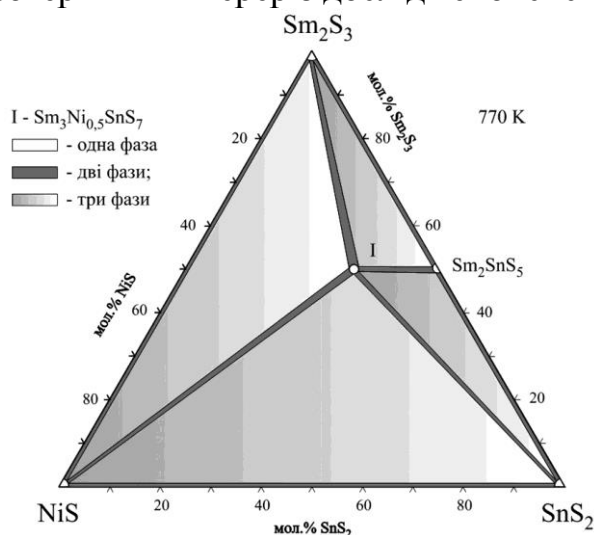


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К

Кристалічна структура тетрарної сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено приналежність структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ [2] (гексагональна сингонія, ПГ $R\bar{6}_3$ (рис. 2)). Уточнення координат та ізотропних теплових

параметрів атомів (таблиця 1) привело до задовільних значень фактора розбіжності. У структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ атоми Sm сконцентровані в тригональних призмах $[\text{Sm}_3\text{S}_13\text{S}_2\text{S}_3]$ (рис. 3.) з одним додатковим атомом, Ni – в октаедрах $[\text{Ni}_6\text{S}_2]$ (рис. 4), а Sn – в тетраедрах $[\text{Sn}_1\text{S}_3\text{S}_1]$ (рис. 5).

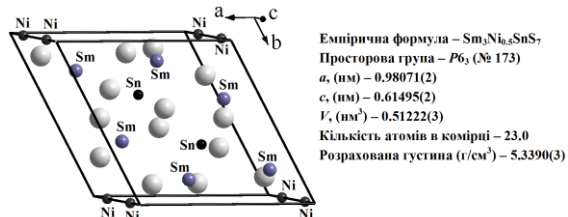


Рис. 2. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$.

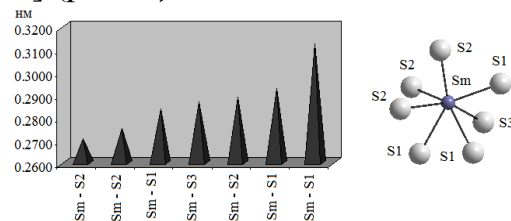


Рис. 3. Розподіл міжатомних віддалей Sm – S та координаційне оточення атомів Sm в структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

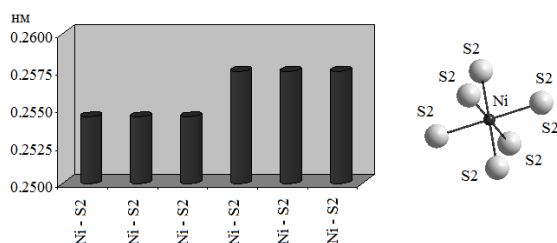


Рис. 4. Розподіл міжатомних віддалей Ni – S та координаційне оточення атомів Sm в структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

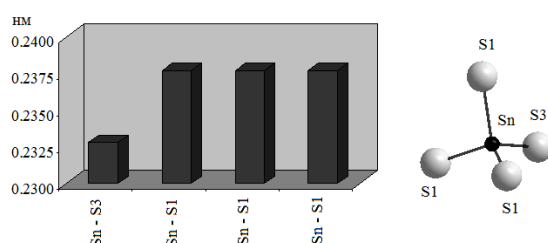


Рис. 5. Розподіл міжатомних віддалей Sn – S та координаційне оточення атомів Sm в структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

Табл. 1. Структурні дані для сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

ПСТ	Атом	Заповнення	x/a	y/b	z/c
6(c)	Sm	1.0	0.6410(2)	0.8485(2)	0.9758(5)
2(a)	Ni	0.5	0	0	0.2900
2(b)	Sn	1.0	1/3	2/3	0.4107(5)
6(c)	S1	1.0	0.4849(12)	0.5722(9)	0.2325(12)
6(c)	S2	1.0	0.9013(9)	0.1405(10)	0.0356(12)
2(b)	S3	1.0	2/3	1/3	0.790(2)
$R_I = 0.0885$			$R_P = 0.2291$		

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

[2]. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. *C. R. Seances l'Acad. Sci.* 1970, Vol. 270, 410-412.

ДИФУЗИЯ І МІКРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОВЖИНИ, ЧАСУ І ШВИДКОСТІ ТРАНСЛЯЦІЙНОГО ЗМІЩЕННЯ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ В ГРАНИЧНО РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНАХ В ФОРМАМІДІ (Ф)

Мінаков В. О.¹, В'юник І. М.¹, Булавін В. І.²

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

witalik.minakow.1997@mail.ru

Раніше нами за відомими даними про граничну молярну електричну провідність (ГМЕП) 19 однозарядних іонів в етиленгліколі (ЕГ) та про в'язкість розчинника з використанням наведених в попередній роботі рівнянь, були визначені: коефіцієнт дифузії (D_i^0), довжина ($\bar{d}$), час (τ), та швидкість (v) трансляційного їх зміщення в ЕГ три температури 278,15 – 448,15 К. На підставі проведеного аналізу ізотерм $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ та політерми $(\bar{d} - r_i) - T$ показано, що величина $\bar{d}$ для вивчених іонів залежить від структурного радіуса (r_i), іона, від температури, і від розчинника та корелює з сольватованістю іонів за Самойловим.

Метою цієї роботи було дослідження мікроскопічних характеристик трансляційного зміщення ($\bar{d}, \tau, v$) для 18 однозарядних іонів у формаміді (Ф) при 298,15 К. Ф, як і вода та ЕГ, є розчинником з просторовою сіткою Н-зв'язків. Цікаво було дослідити вплив однозарядних іонів різного знаку їх заряду та різної хімічної природи на рухомість молекул Ф найближчого до них оточення та дослідити вплив розчинника, використовуючи аналогічні дані для водних та етиленгліколевих розчинів однозарядних іонів. Мікроскопічні характеристики ($\bar{d}, \tau, v$) трансляційного зміщення вказаних іонів у Ф при 298,15 К були розраховані за даними ГМЕП та його в'язкості за рівняннями, що наведені у попередній роботі.

Таблиця 1. Величини ($\bar{d}$) для однозарядних іонів у воді, Ф та ЕГ.

№	Іон	Розчинник		
		H ₂ O	Ф	ЭГ
1	Li ⁺	2,37	2,98	2,31
2	Na ⁺	1,83	2,51	1,57
3	K ⁺	1,25	2,00	1,05
4	NH ₄ ⁺	1,25	1,63	-
5	Rb ⁺	1,18	1,94	1,00
6	Cs ⁺	1,19	1,84	1,02
7	Me ₄ N ⁺	2,04	1,94	1,75
8	Et ₄ N ⁺	2,81	2,39	2,27
9	Pr ₄ N ⁺	3,92	3,19	2,79

№	Іон	Розчинник		
		H ₂ O	Ф	ЭГ
10	Bu ₄ N ⁺	4,75	3,74	3,28
11	Pent ₅ N ⁺	5,28	4,32	-
12	Cl ⁻	1,20	1,44	0,96
13	NO ₃ ⁻	1,25	1,40	1,01
14	SCN ⁻	1,38	1,43	-
15	Br ⁻	1,17	1,42	0,96
16	I ⁻	1,20	1,48	1,05
17	ClO ₄ ⁻	1,36	1,49	1,12
18	BPh ₄ ⁻	4,36	3,96	3,23

В табл. 1 наведено розраховані величини $(\bar{d})$ для однозарядних іонів у Ф. Там же наведено аналогічні дані для тих іонів у воді та ЕГ. Як видно із табл. 1 параметр $\bar{d}$ чутливий до розміру іона, до знаку його заряду а також до розчинника.

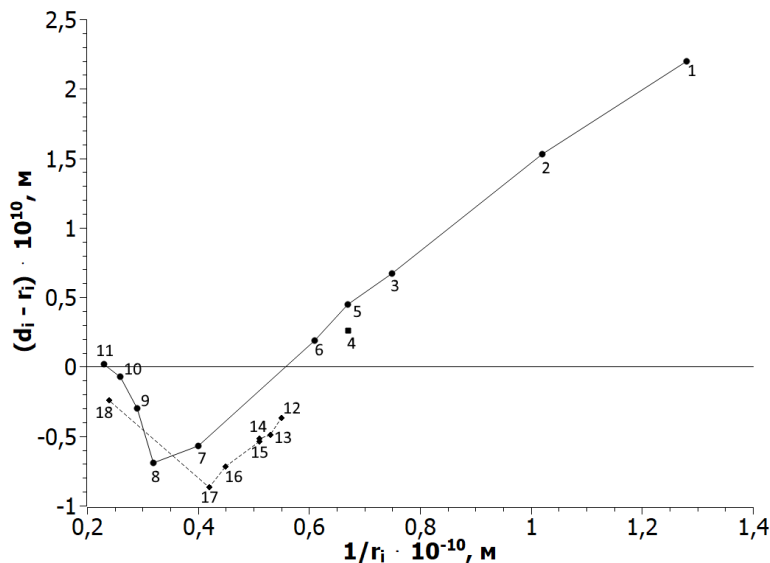


Рис. 1. Залежність $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ для 18 однозарядних іонів в Ф при 298,15 К.

Відхилення $\bar{d}$ від закону Стокса-Ейнштейна $(\bar{d} - r_i)$ або $(\bar{d}/r_i)$ характеризуються знакозмінними величинами, що свідчить про їх різну сольватованість за Самойловим у Ф. На рис. 1 наведено ізотерми $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$. Як видно із рис. 1 катіони і аніони в Ф, як і у воді характеризуються власними кривими з мінімумом, в якому розміщується катіон Et_4N^+ і аніон ClO_4^- .

Із аналізу результатів установлені наступні закономірності:

1) Катіони Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Pent_4N^+ сольватовані у Ф при 298,15 К позитивно; $(\bar{d} - r_i) > 0$;

2) Іони Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Cl^- , NO_3^- , SCN^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BPh_4^- сольватовані у Ф при 298,15 К негативно $(\bar{d} - r_i) < 0$;

3) За зменшенням довжини трансляційного зміщення $(\bar{d})$ іона розчинники утворюють два ряди: а) $\text{Ф} > \text{H}_2\text{O} > \text{ЕГ}$, б) $\text{H}_2\text{O} > \text{Ф} > \text{ЕГ}$.

Зменшення довжини $(\bar{d})$ для одного іона в ряду розчинників пояснено зростанням гальмуючої дії, яку чинять останні на іон. Ряду а) підпорядковуються іони, що сольватуються у воді за гідрофільним механізмом, а ряду б) – амфіфільні у воді іони Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^- . Сольватація іонів групи б) відбувається за специфічним механізмом, суть якого зв'язана з реорганізацією розчинника. Гідрофобні ефекти проявляють себе лише у поєднанні з деякими особливостями розчинника. Іони Pr_4N^+ , Bu_4N^+ у воді ведуть себе як структуроутворювачі $(\bar{d} - r_i) > 0$, а в ЕГ та Ф – як структуророзрушувачі $(\bar{d} - r_i) < 0$.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ ПРИ 570 К ТА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$

Селезень А. О., Небожук М. Б., Піскач Л. В., Олексюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

lyuda0760@ukr.net

Дослідження перерізу $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ зумовлене пошуком проміжних для їх використання у прикладному матеріалознавстві. Для синтезу зразків використовували прості речовини (Tl, Cd, Ge, Se) чистотою не менше 99,99% основного компонента. Синтез здійснювали у вакуумованих кварцових контейнерах одноступеневим високотемпературним методом у печі шахтного типу. Максимальна температура становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 570 К протягом 350 год., після чого загартовували їх у 20 %-ий розчин NaCl. Порошкові спектри синтезованих зразків одержували на приладі ДРОН 4-13. Обробку даних здійснювали за допомогою програми WinCSD [1], та Diamond-3.2 [2].

На перерізі $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{--CdSe}$ встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. Дифрактограма сполуки даного складу проіндексована в тетрагональній сингонії, структурний тип $\text{Tl}_2\text{HgGeTe}_4$ [3], ПГ $I\text{--}42m$, $a = 0.80490(6)$ нм, $c = 0.68573(8)$ нм. На рис. 1 представлено експериментальний профіль сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$.

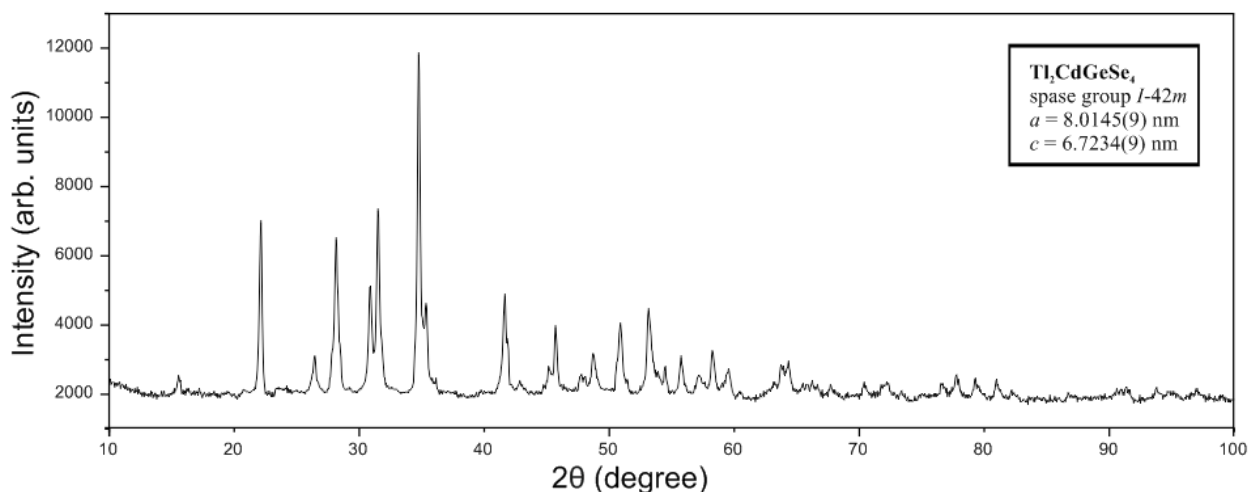
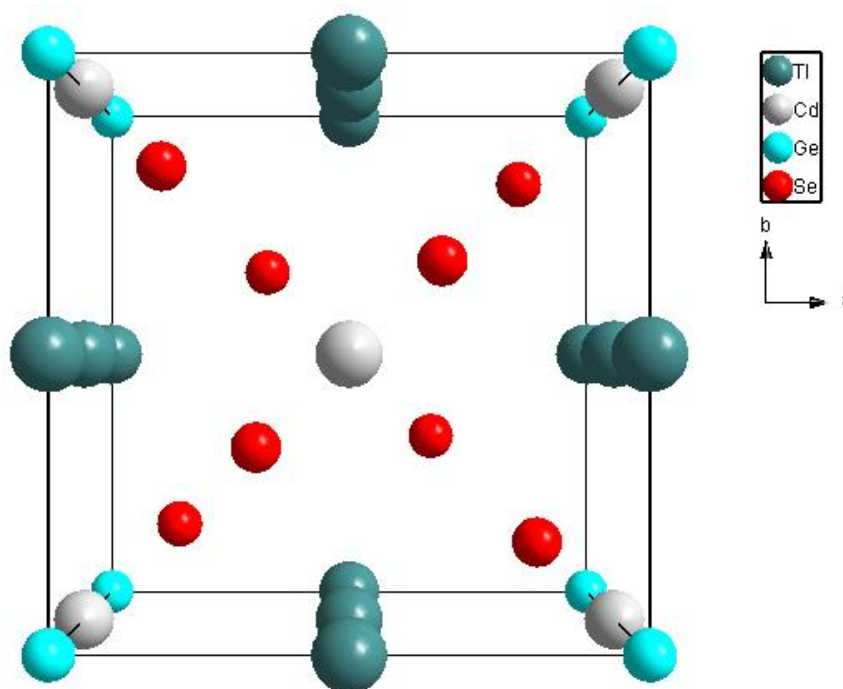
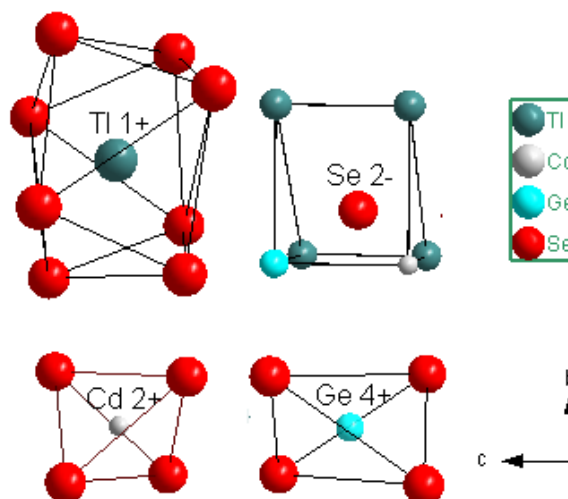


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$

Елементарна комірка сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ на проекцію oz представлена на рис. 2, а координаційні многогранники атомів на проекцію ox – на рис. 3.

Катіони Tl^+ координуються вісьмома аніонами Se^{2-} , утворюючи многогранники з деформованих тетрагональних антипризм.

Катіони Cd^{2+} мають тетраедричне оточення, катіони Sn^{2+} також розміщені у центрі тетрадрів з аніонами Se^{2-} у вершинах.

Рис. 2. Елементарна комірка сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ Рис. 3. Координаційні многогранники атомів сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$

Кристалічні многогранники для аніонів Se^{2-} представлені тригональними призмами, утвореними з атомів 1Cd^{2+} , 1Sn^{2+} та 4Tl^{+} .

[1] Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) / L. Akselrud, Y. Grin // J. Appl. Cryst. – 2014. – № 47. – P.803-805.

[2] K. Brandenburg, H. Putz. Diamond-3.2.

<http://www.crystalimpact.com/diamond>.

[3] McGuire M. A. Tl_2AXTe_4 ($A = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mn}$; $X = \text{Ge}, \text{Sn}$): Crystal Structure, and Thermoelectric Properties / M. A. McGuire, Th. J. Scheidemann, J. V. Badding, F. J. DiSalvo // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 6186–6191.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОТВЕРДОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО СПЛАВУ Co-Mo-TiO₂

Пойманов А. Д., Штефан В. В., Єніфанова А. С., Метеньканич М. М.

Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»

Artem.Poimanov@gmail.com

З розвитком машинобудівної і приладобудівної галузі з'явилася потреба в покриттях, що володіють набором специфічних характеристик таких як: корозійна стійкість [1], жароміцність, жаростійкість, магнітні і каталітичні властивості. Проте властивості більшості моно-покриттів, зокрема металами не є відповідними до специфічних вимог висунутих компаніями-виробниками. Одним з рішень даної проблеми є створення багатокомпонентних композиційних матеріалів [2].

У якості основи для таких систем можуть бути використані Co-Mo сплави [3, 4], оскільки і кобальт, і молібден володіють цінними фізичними і хімічними властивостями окремо, а при поєднанні, завдяки синергетичному ефекту їх характеристики можуть значно змінюватись, що призводить до широкої варіативності таких покриттів. Сплави Co-Mo, отримані електрохімічним способом, характеризуються: чудовою твердістю, високою термостійкістю і можуть бути використані в якості магнітних матеріалів [5-7]. Ці властивості роблять такі покриття перспективними матеріалами для застосування в різних сферах: біології, енергетиці, нанотехнологіях, аерокосмічному секторі. Мінусом таких осадів є висока внутрішня напруга і схильність до розтріскування.

В наукових роботах [8, 9] показано, що додавання частинок TiO₂ полегшує електроосадження композиційних осадів на основі кобальту. Внутрішні напруження в таких системах істотно нижче. Також завдяки взаємному розташуванню атомів і синергетичному ефекту такі покриття є каталітично активними електродами для реакцій виділення водню. Тому осадження композиційних матеріалів, з нерозчинними сполуками TiO₂, є перспективним напрямком дослідження.

В даній роботі було вивчено процес осадження композиційного покриття Co-Mo-TiO₂ з комплексного полілігандного аміачно-трилонатного електроліту модифікованого TiO₂. В якості матеріалу основи, на яку осаджувалося покриття, використовували мідну пластину товщиною 0,35 мм. з робочою поверхнею 2 см²; аноду – платинову сітку. Мікротвердість отриманих покриттів досліджували за методом Віккерса при навантаженні 100 г. Вивчення структури осаду Co-Mo-TiO₂ проводили за допомогою мікроскопу Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295.

Найбільше значення мікротвердості – 416,2 HV отримано при умовах: $j = 10$ А/дм², вміст TiO₂ в електроліті 0,35 моль/дм³. Із результатів дослідів випливає, що зміна вмісту діоксиду титану на мікротвердість композиційного покриття Co-Mo-TiO₂ майже не впливає. При збільшенні густини струму

мікротвердість осаду падає, що можна пояснити досягненням граничної густини струму осадження.

Висновок: густина струму осадження 10 А/дм^2 є оптимальною для отримання покриттів з високою мікротвердістю. Концентрація часток діоксиду титану в електроліті на мікротвердість осадів не впливає.

- [1] В.В. Штефан, О.О. Смирнов, А.О. Беженко, А.С. Єпіфанова, Н.О. Кануннікова, М. М. Метеньканич, С.А. Князєв / Корозійна поведінка сплаву Со–Мо у хлоридних розчинах // *Physicochemical Mechanics of Materials* (Физ-хим. мех. м-лов) 2018. Т.54. № 4. С. 62-67.
- [2] H. Krawiec, V. Vignal and M. Latkiewicz / Structure and electrochemical behaviour in the Ringer's solution at 25°C of electrodeposited Co-Mo nanocrystalline coating, *Mater. Chem. Phys.* 183 (2016) 121-130 p.
- [3] В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, А.В. Креч Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден. – ДП “Український інститут інтелектуальної власності”, 2016.
- [4] В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич / Вольтамперометрія осадження сплаву Со-Мо // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2018. - № 39. – С. 80-83.
- [5] V.V. Shtefan, A.S. Epifanova, A.A. Koval'ova, B.I. Bairachnyi / Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt–Molybdenum Alloy // *Materials Science*. – 2017. – Т. 53. - № 1. – С. 47-54.
- [6] В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, А.М. Мануйлов, Ю.Ю. Кучма, Н.А. Кануннікова / Вольтамперометрія d4– d10 металлов // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. док. Междунар. науч - техн. конф., 24-25 ноября 2016.: – Минск: БГТУ, 2016. – 335с.
- [7] В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич, А.Д. Пойманов, Т.В. Школьнікова / Механізм катодних реакцій осадження сплаву Со-Мо // Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки. – 2019. – Т. 30 (69). № 1, ч. 2. – С. 51-56.
- [8] S. Mahdavi, S.R. Allahkaram / Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co–Cr and Co–Cr/TiO₂ nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths, *J. All. Compds.* 635 (2015) 150–157.
- [9] H. Krawiec, V. Vignal, M. Latkiewicz, F. Herbst / Structure and corrosion behaviour of electrodeposited Co-Mo/TiO₂ nano-composite coatings, *Appl. Surf. Sci.* 427A (2018) 1124 -1134.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ В 2-АМИНО-5-(2-ОКСО-2-ФЕНИЛЭТИЛ)ТИАЗОЛ-4(5Н)-ОНЕ

Рыбалка А. А., Шишкина С. В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

rybalka19969@gmail.com

Одновременно с открытием кето-енольной таутомерии, а также, таутомерии первичных и вторичных нитросоединений и соответствующих изонитросоединений впервые было обнаружено и влияние растворителей на таутомерное равновесие.

На данный момент существует множество исследовательских работ, связанных с определением преобладания той или иной таутомерной формы соединения в зависимости от растворителя и его природы. Однако механизм такого влияния изучен мало. [1-2]

В данной работе квантово-химическими методами исследовалось таутомерное равновесие 2-амино-5-(2-оксо-2-фенилэтил)тиазол-4(5Н)-она (рис. 1. справа) и 2-имино-5-(2-оксо-2-фенилэтил)тиазолидин-4-она (рис. 1. слева).

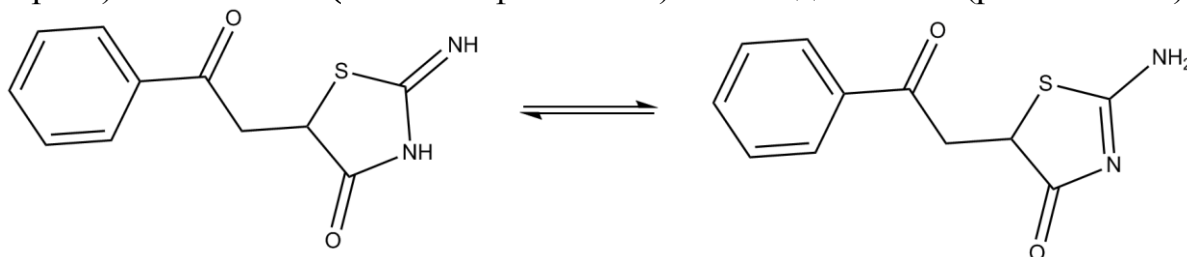


Рис. 1. Таутомерное равновесие исследуемой молекулы

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что в кристаллической фазе 2-амино-5-(2-оксо-2-фенилэтил)тиазол-4(5Н)-он существует в нейтральной и цвиттер-ионной форме.

Квантово-химические расчеты позволили изучить относительную стабильность таутомеров в вакууме и с учетом влияния среды. Оптимизация проводилась с использованием метода m062x и базисного набора cc-pVTZ. Влияние поляризующей среды моделировалось в рамках модели PCM и с участием молекул растворителя в явном виде. Особенности распределения электронной плотности изучались в рамках методов AIM и NBO.

[1] Dreyfus M., Dodin G., Bensaude O., Dubois J. E., J. Am. Chem. Soc., 99, 7027 (1977).

[2] Shcherbakova I., Elguero J., Katritzky A. R., Advances in Heterocyclic Chemistry, 51–113, (2000).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПРАВОЛЬФРАМАТА МАРГАНЦА ИЗ ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬНОЙ СРЕДЫ

Рысич А. В., Пономаренко Б. Ю., Величко М. П., Усачев О. М.

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса

o.usachyov@donnu.edu.ua

Соли, содержащие изополивольфрамат-анионы достаточно успешно синтезируются из водных сред в широком интервале pH раствора. Стоит отметить, что синтез ИПВА из смешанных водно-органических растворителей более перспективен, так как новый растворитель отличается значениями протонного сродства, диэлектрической проницаемости, сольватирующим эффектом, что позволяет избежать протекания нежелательных процессов гидролиза, кислотного диспропорционирования и т.д. Исследование методом pH-потенциометрического титрования с последующим моделированием показало, что в широкой области кислотности $Z = \nu[\text{H}^+]/\nu[\text{WO}_4^{2-}] = 1,00 \div 1,50$ фиксируется зона существования $[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$, стабилизированных органическим растворителем. Поэтому целью исследования был синтез паравольфрамата марганца (II) из подкисленных водно-этиленгликолевых растворов. Синтез паравольфрамата проводился введением по каплям раствора иона Mn^{2+} в водно-этиленгликольный раствор, с $\text{C}(\text{WO}_4^{2-}) = 0,1$ моль/л и $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 40\%$, подкисленный HCl до кислотности $Z = 1,33$. Раствор приобретает желтую окраску, которая через сутки становится персикового цвета, а спустя двое суток после сливания образуется светло-желтый осадок мелкого игольчатого габитуса. Осадок отделяли от маточного раствор фильтрованием и подвергали химическому анализу на содержание основных компонентов: $\text{MnO} - 17,49$, $\text{WO}_3 - 76,00$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 5,54$ мас. %. Идентификацию аниона в составе соли проводили методом ИК-спектроскопии на FTIR "Spectrum BXII". В ИК-спектре фиксируются характерные как по частоте, так и по интенсивности полосы поглощения паравольфрамат-аниона, что позволяет идентифицировать его в составе соли. Исходя из стехиометрии, полученной элементным анализом, и данных ИК-спектроскопии (рис. 1), для синтезированной соли можно предложить следующую молекулярную формулу: $(\text{MnOH})_8\text{Mn}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{solvent})$.

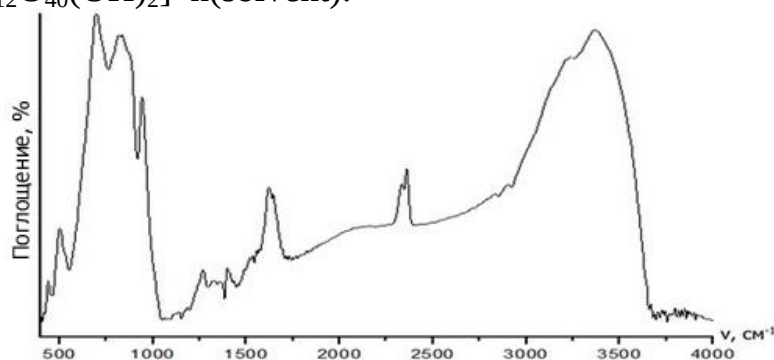


Рис. 1. ИК-спектр $(\text{MnOH})_8\text{Mn}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n(\text{solvent})$

ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА КА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯМИ d-МЕТАЛЛОВ, В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Тетушкина К. А., Раскола Л. А., Куосе Т. М.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

lraskola@gmail.com

Поиск и создание эффективных катализаторов и хемосорбентов для очистки воздуха от диоксида серы является актуальной проблемой. Анализ литературных данных показал, что сведения о применении синтетических цеолитов в качестве носителей в составе металлокомплексных катализаторов и хемосорбентов отсутствуют. Для создания таких композиций, оптимизации их состава и условий эксплуатации в средствах защиты окружающей среды и человека необходимы данные о способах и условиях модифицирования носителя, сорбционных и защитных параметрах взаимодействия диоксида серы с носителями, а также о влиянии различных факторов на кинетические и стехиометрические параметры процесса. В работе использовались монометалльные композиции на основе синтетического цеолита КА, полученные методом пропитки КА по влагоемкости водным раствором одной из солей (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2) при заданных концентрациях компонентов с последующими стадиями "созревания" в течение 20 часов и сушки при 110°C до постоянной массы. Образцы КА и композиций на его основе исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ДТА-ДТГ, адсорбции-десорбции паров воды, рН-метрии, а также тестировали в процессе удаления SO_2 из воздуха, пропуская газовоздушную смесь (ГВС) с концентрацией SO_2 150 мг/м^3 через неподвижный слой образца. Для оценки эффективности синтетического цеолита и композиций $\text{MCl}_2/\text{КА}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) использовали показатели: τ_0 – отрезок времени, в течение которого на динамической кривой поглощения $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = 0$; $\tau_{\text{ПДК}}$ – время достижения ПДК (10 мг/м^3), иначе, время защитного действия; $Q_{\text{экп}}$ – поглощательная способность. Кинетические кривые, представленные на рис а и б, характеризуют изменение конечной концентрации SO_2 во времени в присутствии композиций $\text{MCl}_2/\text{КА}$ с разным содержанием M(II) ($C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г (рис. а) и $C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. б)). Видно, что при $C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г наименьшую активность проявляет композиция $\text{CuCl}_2/\text{КА}$, которая полностью поглощает SO_2 в течение 80 мин, еще через 130 мин $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ становится равной ПДК (10 мг/м^3), а через 300 минут – начальной (рис. а). В случае исходного синтетического цеолита КА (на рис. не показан) такие участки отсутствовали, $\tau_{\text{ПДК}}$ составляло 3 мин, а время достижения $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}$ – всего 25 мин. Лучшие защитные и сорбционные свойства проявляет

композиция $\text{CoCl}_2/\text{КА}$ ($\tau_0 = 270$ мин; $\tau_{\text{ПДК}} = 330$ мин; $Q_{\text{экп}} = 14,2 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2). На основании полученных данных (табл.) можно сделать вывод, что защитные свойства композиций возрастают в ряду: $\text{CuCl}_2/\text{КА} < \text{MnCl}_2/\text{КА} < \text{CoCl}_2/\text{КА}$.

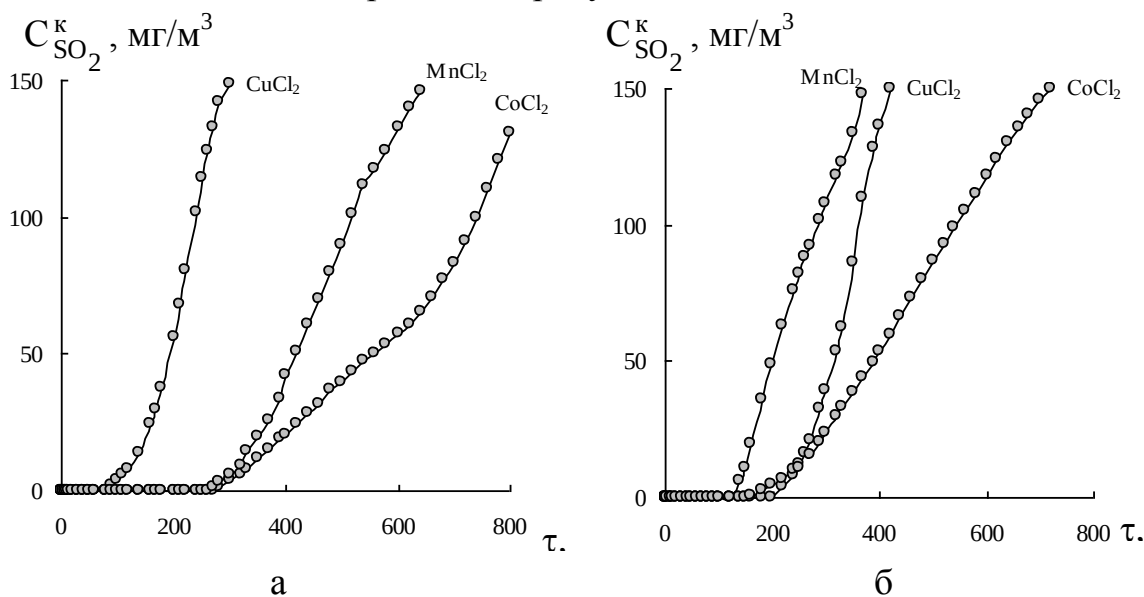


Рис. 1. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени при очистке ГВС от SO_2

композициями $\text{MCl}_2/\text{КА}$ при C_{MCl_2} , моль/г: а – $2,9 \cdot 10^{-5}$; б – $2,9 \cdot 10^{-4}$.

($C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150$ мг/м³; $m_{\text{к}} = 10$ г).

При увеличении концентрации M(II) в композициях $\text{MCl}_2/\text{КА}$ в 10 раз ($C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г) лучшие защитные свойства проявляет система $\text{CuCl}_2/\text{КА}$ ($\tau_0 = 200$ мин, $\tau_{\text{ПДК}} = 250$ мин), и ряд принимает вид $\text{MnCl}_2/\text{КА} < \text{CoCl}_2/\text{КА} < \text{CuCl}_2/\text{КА}$, при этом наибольшую поглотительную способность по-прежнему демонстрирует композиция $\text{CoCl}_2/\text{КА}$.

Табл. 1. Защитные и сорбционные параметры взаимодействия SO_2 с композициями $\text{MCl}_2/\text{КА}$

Образец	τ_0 , мин	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	$Q_{\text{экп}} \cdot 10^4$	
			моль SO_2	мг SO_2
КА	1	3	0,17	1,1
$C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г				
$\text{CuCl}_2/\text{КА}$	80	130	4,06	29,4
$\text{CoCl}_2/\text{КА}$	270	330	14,2	90,6
$\text{MnCl}_2/\text{КА}$	260	310	10,6	67,6
$C_{\text{MCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г				
$\text{CuCl}_2/\text{КА}$	200	250	7,56	48,4
$\text{CoCl}_2/\text{КА}$	140	240	10,4	66,4
$\text{MnCl}_2/\text{КА}$	130	150	5,34	34,1

НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ ПІГМЕНТИ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Третяк О. Д., Гуріна Г. І.

Харківський національний університет міського господарства
імені О.М. Бекетова
gigurina@ukr.net

Перспективним напрямком в хімії і технології пігментів є створення екологічно чистих пігментів, що не містять важких металів, для декоративних і протикорозійних композиційних матеріалів [1].

З метою отримання пігментів на основі природних бентонітових глин були розроблені хімічні основи синтезу та технологія виробництва декоративних і антикорозійних пігментів, а також пігментів з властивостями модифікаторів реології лакофарбових матеріалів. Досліджено процеси вибілювання бентонітових глин, основною мінеральною складовою яких є монтморилоніт, з використанням органічних та неорганічних кислот з різними типами відновників : натрій сульфідом, щавлевою кислотою, цинком, залізом. В якості методу оцінки якості продуктів вибілювання був обраний метод контролю коефіцієнта дифузного відбиття зразків бентонітів і вимір колірної відмінності зразків з використанням блискоміру PolyGloss GL0030 та спектрофотометру NS800.

Встановлено, що одночасне або послідовне проведення активації і вибілювання бентонітових глин має менший вплив на результат вибілювання, ніж тип відновника. Запропоновано методи контролю для всіх стадій технологічного процесу. Визначено температурні інтервали процесу сушіння бентонітових глин для збереження білизни зразків.

Методом інтеркаляції органічних молекул таких інтеркалянтів як алкілбензілдіетиламоній хлорид, діметилді-н-октадеціламоній хлорид, 4,4-діамінотріфенілметан-тетраметил амоній хлорид і [9- (2-карбоксифеніл) -6- (діетиламіно) -3н-ксантен- 3-іліден)] діетиламонія хлорид з водних і спиртових розчинів були отримані пігменти червоного, фіолетового, зеленого кольору.

Факт інтеркаляції і взаємодії органічних молекул і неорганічної матриці монтморилоніту діагностували методами інфрачервоної спектроскопії з використанням "Specord-75 IR" і рентгенофазового аналізу на «Дрон -3» з малокутовою приставкою.

Сформульовано рекомендації щодо використання синтезованих декоративних і антикорозійних пігментів в складі пігментованих лакофарбових матеріалів. Досліджені пігменти використані для одержання емалі ПФ-115 і протикорозійного ґрунту ГФ-0119, які повністю відповідають таким вимогам нормативно-технічної документації на емалі і ґрунт як адгезія, стійкість покриттів до дії води і миючих засобів, еластичність, стійкість до удару, твердість.

[1]. Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишкові Європейське керівництво з лакофарбових матеріалів і покриттів. М: ТОВ «Пейнт-Медіа», 2004, с.548

НОВЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ (КРС) ДИБЕНЗТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА (DBTTF) С ДИКАРБОЛЛИД-АНИОНАМИ

Шляпкина Ю. В., Чудак Д. М., Кравченко А. В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

chudakdenis@gmail.com

КРС органических π -доноров электронов представляют постоянный интерес в связи с разнообразием их структурных типов и широкими возможностями варьирования проводящих, магнитных, оптических и других свойств. Это делает их незаменимыми для создания полифункциональных материалов.

Проводимость в таких солях, как правило, осуществляется по стопкам доноров, в то время как анионы участвуют в формировании подходящих структур и типов упаковки КРС.

DBTTF является малоисследованным донором по сравнению с другими производными тетратиофульвалена.

Впервые методом электросинтеза в гальваностатическом режиме получены монокристаллы КРС $(DBTTF)_2[3,3' - Cr(1,2 - C_2B_9H_{10})_2]$ (1) и $(DBTTF)[3,3' - Fe(1,2 - C_2B_9H_{10})_2]$ (2).

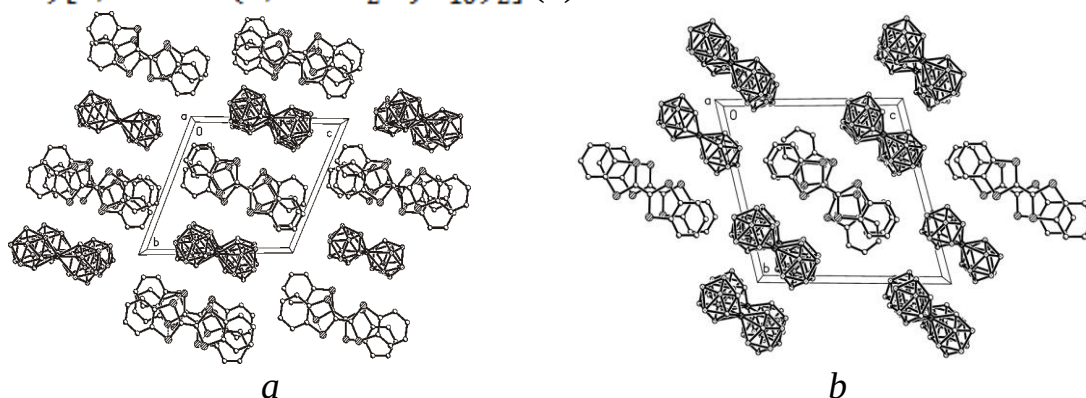


Рис. 1 Фрагмент кристаллической структуры $(DBTTF)_2[3,3' - Cr(1,2 - C_2B_9H_{10})_2]$ (а) и $(DBTTF)[3,3' - Fe(1,2 - C_2B_9H_{10})_2]$ (б)

Изучены кристаллические структуры КРС (1) и (2). Проанализированы причины различий их стехиометрии и структур. Интересной особенностью обеих солей является способ перекрытия катион-радикалов в стопке – длинные оси соседних молекул повернуты относительно друг друга на $\approx 30^\circ$.

По четырехконтактной схеме в широком интервале температур измерены проводящие характеристики монокристаллов КРС (1) и (2), которые являются полупроводниками.

Проведен сравнительный анализ структурных и проводящих характеристик с КРС одинаковой стехиометрии на основе донора бисэтилендитиотетратиофульвалена (ЕТ) и дикарболлид-анионами.

ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНИХ ВАНАДАТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ АПАТИТУ

Шульжук Б. В., Борисова К. В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

shulzhuk.b@donnu.edu.ua

Сполуки зі структурою апатиту $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ (де $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Eu^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}$ та ін; $Z = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}$; $X = OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}$, вакансія, тощо) характеризуються різними властивостями і можуть використовуватися як біоактивні, лазерні та люмінесцентні матеріали, датчики, тверді електроліти, адсорбенти та каталізатори [1–3]. Апатитна структура має два структурно нееквівалентні положення M(1) і M(2), присутні в співвідношенні 4:6. Положення M(1) (4f) оточене дев'ятьма атомами кисню тетраедрів VO_4 . Положення M(2) (6h положення) оточене шістьма атомами кисню тетраедрів VO_4 і одним атомом X, розташованим у каналі структури [4]. Ця структура робить можливими ізоморфні заміщення різними елементами на різних ділянках. Формування твердих розчинів змінює не тільки природу хімічних зв'язків і міжатомних відстаней, а й фізичні і хімічні властивості речовин. Відповідно, синтез і дослідження твердих розчинів з апатитовою структурою є способом одержання нових функціональних матеріалів з поліпшеними фізико-хімічними характеристиками.

Гідроксо- та оксованадати $Mg_9Pr(VO_4)_6(OH)O$, $K_5Sm_5(VO_4)_6(OH)_2$ та $Sm_6K_4(VO_4)_6O_2$ були отримані з азотно-винних розчинів. Вихідні реагенти зважувались відповідно до стехіометрії, далі солі $Mg(NO_3)_2$ та K_2CO_3 розчинялись у воді, оксиди рідкісноземельних елементів (Sm_2O_3 та Pr_6O_{11}) – в мінімальній кількості концентрованої азотної кислоти, а NH_4VO_3 – у водному розчині винної кислоти. Розчини змішувались і випарювались насухо. Отримані порошки подрібнювались в агатовій ступці і прожарювались при $800^\circ C$ протягом 100 год з проміжним перетиранням зразків.

Зразки були досліджені методом рентгенофазового аналізу, який підтвердив наявність фази апатиту у всіх трьох зразках, а також незначні кількості домішок $PrVO_4$ та $SmVO_4$. Рентгенограми наведені на рисунках нижче.

- [1] D. Grossin, S. Rollin-Martinet, C. Estournes et al., «Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects», Acta Biomaterialia, vol. 6, no. 2, pp. 577–585, 2010.
- [2] J. Zhang, H. Liang, R. Yu, H. Yuan, and Q. Su, «Luminescence of Ce^{3+} -activated chalcogenide apatites $Ca_{10}(PO_4)_6Y$ ($Y = S, Se$)», Materials Chemistry and Physics, vol. 114, no. 1, pp. 242–246, 2009.

[3] H. Yoshioka, Y. Nojiri, and S. Tanase, «Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions», Solid State Ionics, vol. 179, no. 38, pp. 2165–2169, 2008.

[4] W. L. Bragg and G. F. Klaringbull, Crystal Structure of Minerals, Peace, Moscow, Russia, 1967.

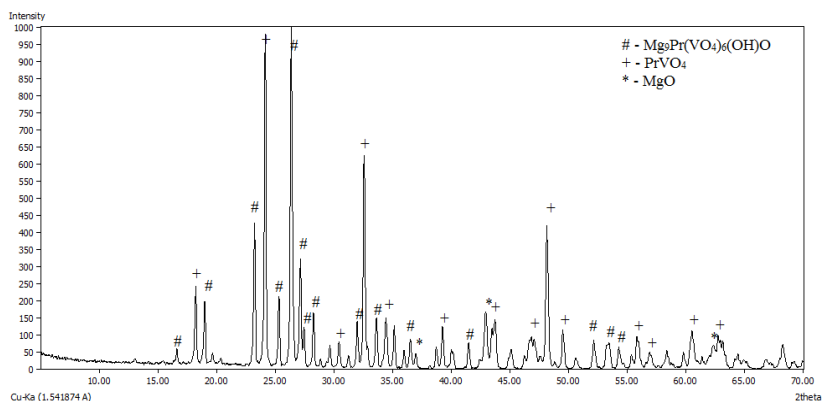


Рис. 1. Рентгенограма зразку $\text{Mg}_9\text{Pr}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})\text{O}$

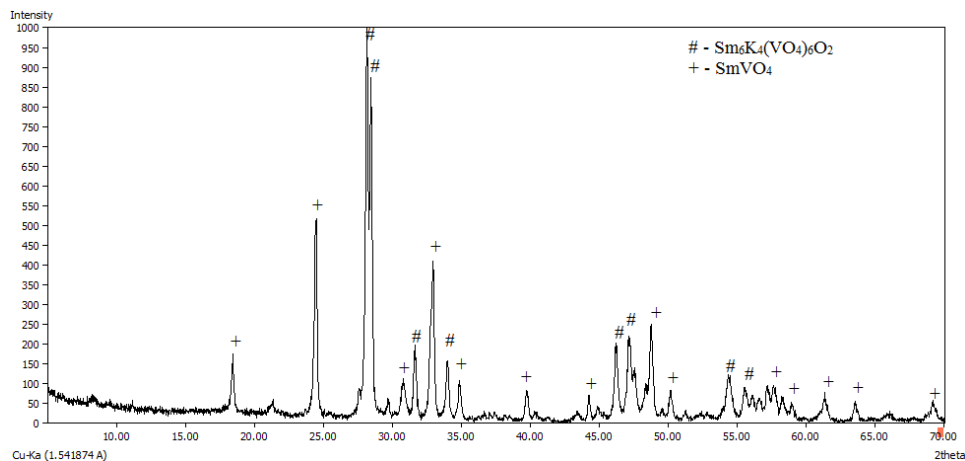


Рис. 2. Рентгенограма зразку $\text{Sm}_6\text{K}_4(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$

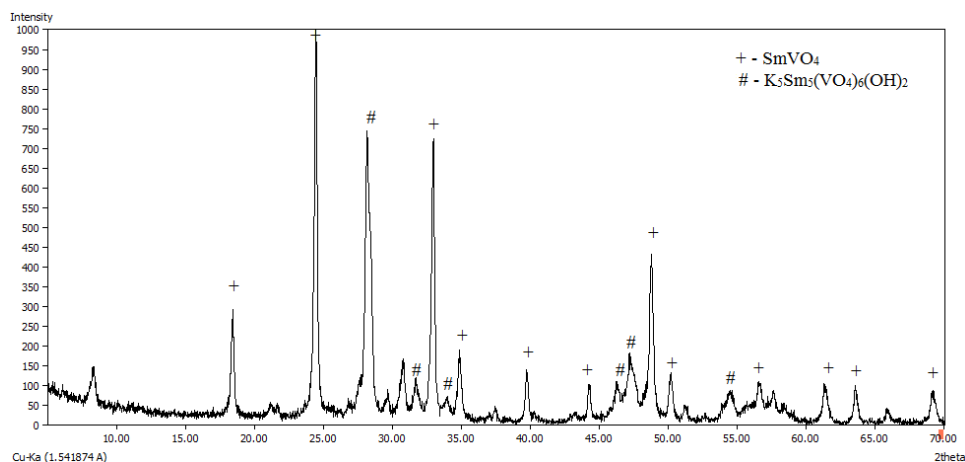


Рис. 3. Рентгенограма зразку $\text{K}_5\text{Sm}_5(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$

ФАЗОВІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ПРИ 1600 °С

Юрченко Ю. В., Корнієнко О. А.

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

Kornienkooksana@ukr.net

Одним із основних пріоритетних напрямів розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових керамічних матеріалів зі спеціальними властивостями, що працюватимуть за умов високих температур. Оксиди цирконію, гафнію та лантанодів володіють корисними функціональними показниками — для них характерна висока температура плавлення та ряд унікальних фізико-механічних, теплофізичних та інших властивостей. Керамічні матеріали на основі систем $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ є надзвичайно цікавими та перспективними для виробництва вогнетривів та вузлових компонентів техніки високих температур, зокрема — термобар'єрних покриттів. Задля ефективного та оптимального застосування даних матеріалів, а також для удосконалення процесу їх виробництва, існує потреба в дослідженні діаграм стану багатокомпонентних оксидних систем [1, 2].

В даній роботі вперше за допомогою методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги та фізико-хімічні властивості фаз, утворених в потрібній системі $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при температурі 1600 °С (10 год. на повітрі), у всьому інтервалі концентрацій. В якості вихідних речовин використовували азотнокислі солі цирконію $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та гафнію $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також La_2O_3 з вмістом основного компоненту 99.99 % та азотну кислоту марки «ЧДА». Зразки готували з концентраційним кроком 1-5 мол. % з розчинів азотнокислих солей з послідовним випарюванням, сушкою та прожарюванням при 1200 °С протягом 2 год. Термообробку зразків виконували в печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену (MoSi_2) протягом 10 год, на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град·хв⁻¹. Випал зразків був неперервний. Охолодження проводили разом з піччю.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α -випромінювання, Ni - фільтр). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотню відбитих

електронах (BSE) на не травлених шліфах відпалених зразків з напиленим шаром золота.

У потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при 1600°C нові фази не виявлені. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. При 1600°C в системі виявлено області твердих розчинів на основі гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (Т) модифікацій ZrO_2 , моноклінної (М) модифікації HfO_2 , а також упорядкованої фази типу пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$).

В області з великим вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 , однак при заданих умовах модифікація Т- ZrO_2 не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації М- ZrO_2 . Вузьке поле зазначених вище твердих розчинів витягнуте вздовж сторони, що обмежує подвійну систему $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

Ізотермічний переріз системи $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при 1600°C характеризується наявністю однієї трифазної області (Ру+М+Т).

[1] Matsumoto M., Kato T., Yamaguchi N., Yokoe D., Matsubara H. Thermal conductivity and thermal cycle life of La_2O_3 and HfO_2 doped $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings produced by EB-PVD // Surface and Coatings Technology – 2009 – V. 203- P.2835-2840.

[2] Lakiza S.M, Grechanyuk M.I., Ruban O.K., Redko V.P., Glabay M.S., Myloserdov O.B., Dudnik O.V., Prokhorenko S.V. Thermal Barrier Coatings: Current Status, Search, and Analysis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics - 2018, V. 57, pp 82–113.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

THE SOAKING - LIMING FACTORY WORKSHOP ON LEATHER MANUFACTURING

Loshkareva I. I., Roienko L. V.

Kyiv National University of Technologies and Design

innaloshkareva1998@gmail.com

Leather production is one of the promising industries in Ukraine. For the development of leather industry, it is important to increase the raw material base, improve the quality of raw materials that largely depend on the development of animal husbandry, commodity science, organizing of procurement process and storage of raw materials. In order to maximize the use of all resources of leather production, waste-free technologies are developed.

The production of leather is based on physical - chemical, chemical and mechanical treatments, which allow obtaining high-quality finished products. Finished leather is characterized by different quality properties, which depend on the breed, sex and age of the raw material. Animal skins are used for manufacturing of leather for various purposes (for the top and bottom of shoes, clothing and haberdashery).

The leather semi-finished product represents the processed, sometimes dyed and cut skins of wild and domestic animals from which leather products haven't been made yet. Using of semi-finished products for the production of leather for different purposes is very diverse. The use of different types of raw materials in production determines a significant difference in the commodity and technological properties of the finished products.

The raw materials being processed contain preservatives and pollute the environment. During the preparatory processes and operations, the skins are brought into a suitable condition for further processing and those components that are not used in leather production are removed.

The design objective of soaking – liming factory workshop is processing of hides, fur or raw materials for the main further tanning process. First of all, the soaking – liming factory workshop covers the implementation of a number of liquid and mechanical treatments that are applied to semi-finished products to obtain required properties in the finished leather products.

The main features for the development of soaking – liming factory workshop for leather production depend on:

1. Kind and condition of raw materials – to salt by steeping in brine, spreading salt, dry salting;
2. Depending on the kind of skin that is processed and the purpose of its using, there are many methods to make it;
3. Norms of technological design of the leather industry;
4. Use of secondary resources of the enterprise for the production (flesh) of fodder additives.

5. One of the most important is the choice and calculation of the required technological equipment. After all, the rapid development of leather production, the expansion of the product range leads to continuous improvement of equipment.

During the processing of hides in the soaking – liming factory department it is essential to carry out the basic processes and operations, such as:

1. Soaking. The purpose of soaking is to bring the skin to a state close to steamed condition, both in terms of swelling and microstructure, as well as the removal of preservatives, soluble proteins, blood, dirt and other contaminants. In the process of soaking treatment it is essential to control: the state of the raw material (bacteria), the main parameters, the degree of watering and the degree of skin elasticity, the pH of the absorbing liquid and the content of sodium chloride.

2. Fleshing is the removal of fat that remains on the skin.

3. Doubling, the operation of leather production, which means the division of semi-finished leather in thickness into several (usually 2-3) layers. This action is performed in order to obtain a certain uniform leather thickness.

4. The soaked hides and skins are then limed by immersing in milk of lime to loosen the epidermis and hair roots and to remove other unwanted soluble proteins and fats. In another method, a depilatory paste of lime, sulphide and salt is applied to the flesh side of the skins in order to save hair and wool. The limed hides are unhaired to remove the loosened hairs and defleshed. Epidermal debris and fine hair roots are mechanically removed by the scudding operation.

These processes and operations allow you to get high-quality skin, especially for further processing into finished products.

[1] <https://www.systopt.com.ua>

Retrieved from: <https://www.systopt.com.ua/tehnologiya-vyrobnytstva-shkiry/>

THE PECULIARITIES OF THE SOAKING - LIMING LEATHER PROCESS

Yevtushok D. P., Roienko L. V.

Kyiv National University of Technologies and Design

daryna.yevtushok@mail.ru

There are several stages in leather production. The aim of the given study is to examine the characteristic features of the soaking – liming process in leather manufacturing. The end products of the liming process are semi-finished products, which are called hides. The purpose of soaking is bringing the skin into a condition close to steamed condition, as well as removing from the skin the preserving substances, soluble proteins, blood, dirt, etc. Under soaking process skin proteins interact with water, resulting in watering the dermis, increasing the volume and weight of hides.

Before soaking and in the process of technology, the raw materials are rinsed thoroughly by washing and removing soluble microorganisms and soluble proteins from the raw materials, as well as salts that will interfere with further technology process. In the process of soaking the state of raw materials (the level of bacteria), the main parameters (duration of the process), the degree of watering and the degree of elasticity of the skins after soaking, as well as the pH of the soaking liquid are controlled.

After soaking, the readiness of the skins is checked. They should be soft on the whole area, dull white in the cut. In the case of improper saturation, we can observe cockling of the facial area and hardness of the finished skin. With excessive soaking of hides, there is a strong outwashing of proteins, which causes swelling and decaying of the dermis. The skin should be soft, with increased toughness and ductility. This kind of skin can be obtained by means of liming - unhairing process, which is performed with the help of submerging method. This operation is performed in a special mobile equipment (hanging drum). The benefits of this method are much greater output of the skin in area than after using the spreading method, which is less expensive concerning chemical materials and safer working conditions are experienced. As a result of liming - unhairing process an elastic swelled hide, which is free from hair, as well as from globular proteins and non-protein components, is obtained. During the process it is necessary to monitor periodically the content of sodium sulfide and calcium hydroxide concentration, temperature. It is essential to control the incision on the vertebral line of the occipital part, it should be transparent. The degree of liming of the hide is determined by its elasticity, there should be no trace when finger is pressed.

Under very high temperature and alkalinity of liming liquid there is a significant destruction of collagen fibers of the papillary layer and reducing of its strength, that leads to the formation of the shrinkage of the facial layer of the skin. Insufficient liming of the hide causes stiffness of the finished leather. The process of

fleshing is performed after the process of liming. The hide is processed on the fleshing machine all over the area. By doing it the subcutaneous fat layer, meat and fat are removed from the skin. The green-fleshing materials accelerate the process of soaking, contribute to the even distribution of moisture in the thickness of the skin, as well as penetration of the components of the liming liquid into the skin. After the process the hide is controlled regarding complete removal of the subcutaneous layer. In case of improper fleshing the holes, slashes can appear.

In the liming – soaking process the wet-salted method of preservation is used. Leather raw materials are preserved separately according to the types of raw materials: large, small, sheepskins, goats, etc. The hides are treated either by salination or by brining. A well-salted skin should have a dense, elastic leather tissue and wet, but firmly tied to dermis hair surface at the level of salinization of 13 - 17%. In accordance with the requirements of the industry standard 2845-90, the mass of raw materials during the salinization should decrease.

The processed raw material after the end of operations is cut off by hand with a sharp knife. After that the raw material is weighed on technical scales to determine the mass of the hide.

[1] <https://leathersellers.co.uk>

Retrieved from: <https://leathersellers.co.uk/leather-industry/leather-manufacturing-process/>

КІНЕТИКО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ЕНЗИМНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕКВАЛІНІЙ ХЛОРИДУ У ТАБЛЕТКАХ ДЛЯ РОЗСМОКТУВАННЯ «АМІЛАР»

Блажесєвський М. Є., Ковальська О. В.

Національний фармацевтичний університет

lena05021985@ukr.net

Декваліній хлорид (Dequalinii Chloridum ($C_{30}H_{40}Cl_2N_4$) (ДХ), молекулярна вага 527 г/ моль, хімічна назва 1,1'-(1,10-декандиіл) біс (4-аміно-2-метилхінолінія) дихлорид, застосовується у медицині понад 30 років. Сьогодні на ринку України представлено ряд лікарських препаратів на основі активного фармацевтичного інгредієнта Декваліній хлориду серед яких брендові, виготовлений за межами України, так і препарати-генерики вітчизняного походження. Застосування у медицині зумовлено впливом на мітохондрії бактерій [1]. ДХ володіє антисептичними властивостями, застосовується в терапії гострих респіраторних захворювань, входить до складу препаратів для лікування бактеріальних вагінальних захворювань [2]. На ринку України Декваліній хлорид входить до наступних препаратів: Амілар ІС, Ангіноваг, Декатилен, Деквадол, Ефізол, Ларитилен, Лізак, Флумібакт ІС, Флуомізін [3].

Широке застосування ДХ у різних лікарських формах, вимагає наявності простих, експресних, недорогих методів його аналізу, що не потребують кваліфікованого персоналу [4-6].

Нами запропоновано новий достатньо чутливий, оригінальний ензимний метод визначення малих кількостей ДХ як активного фармацевтичного інгредієнта (АФІ) у таблетках для розсмоктування «Амілар». Визначення засноване на здатності ДХ інгібувати каталітичну активність ензиму ацетилхолінестерази (АХЕ) в гідролітичній реакції розкладення субстрату ацетилхоліну (АХ). В аналізі використовується як індикаторна спряжена система двох послідовних реакцій – пергідролу ацетилхоліну та пероксиокисного окиснення індикаторної речовини *n*-фенетидину (*n*-Ф) надацетатною кислотою. Це призводить до утворення азоксифенетолу (ох-*n*-Ф), який інтенсивно поглинає світло. Вимірювання швидкості зміни світлопоглинання у часі (умовна швидкість реакції) дозволяє визначити вміст інгібітора АХЕ ДХ. Встановлено, що в інтервалі рН 8,2-8,5 швидкість утворення 4-азоксифенетолу (в результаті окиснення *n*-Ф надацетатною кислотою, яка генерується у попередній реакції пергідролізу залишку нерозщепленого ацетилхоліну) пропорційна концентрації ДХ [7]. Для вимірювання світлопоглинання розчинів використовували «Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2» (СФ №2).

Кінетичні криві аналітичної реакції залежності швидкості окиснення *n*-Ф Гідроген пероксидом в присутності системи АХ + АХЕ, АХ + (ХЕ + ДХ), АХ протягом перших 15 хв зберігали лінійний характер. Це дає можливість використовувати для оцінювання швидкості реакції тангенс кута нахилу

кінетичних кривих, побудованих в координатах світлопоглинання (А) від часу (t, хв) як значення аналітичного сигналу від вмісту ДХ у зразку. Ступінь інгібування ензимного гідролізу ацетилхоліну U,%, у присутності ДХ розраховували за формулою:

$$U = \frac{tg\alpha_{c_i} - tg\alpha_{min}}{tg\alpha_{v_{max}} - tg\alpha_{min}} \cdot 100\%$$

де $tg\alpha_{c_i}$ – тангенс кута нахилу кінетичної кривої А / t для системи [(АХЕ + ДХ) + АХ] + Н₂О₂ + n-Ф, (min⁻¹); $tg\alpha_{min}$ – тангенс кута нахилу кінетичної кривої залежності А / t для системи [(АХЕ + АСh) + Н₂О₂ + n-Ф], (min⁻¹); $tg\alpha_{v_{max}}$ – тангенс кута нахилу кінетичної кривої залежності А / t для системи [(АХ + Н₂О₂) + n-Ф], (min⁻¹).

Градувальний графік був побудований в координатах ступінь інгібування (U, %) / с, молях · л⁻¹ – концентрація АФІ у модельному розчині, використовуючи значення, отримані після п'яти разового здійснення визначення вмісту ДХ у зразках. Рівняння лінійної регресії було таким: U (%) = 12,92с · 10⁷ + 8,7167 (де с - концентрація ДХ, у моль · л⁻¹; b = 12,92 · 10⁻⁷; a = 8,7167 моль · л⁻¹).

Визначення вмісту АФІ у препараті проводили з використанням градувального графіку, враховуючи розбавлення.

За даними отриманими в оптимальних умовах здійснене оцінювання лінійності, LOQ та точності (відтворюваності та правильності).

Опрацьована методика та показана можливість здійснення кількісного визначення Декваліній хлориду у модельних розчинах субстанції та препараті «Амілар» ензимо-кінетичним методом. При визначенні ДХ в модельних розчинах в межах концентрацій (0,5-4) · 10⁻⁷ моль · л⁻¹ RSD ≤ ±7,4 % (правильність δ = +0,96...-1,22). Межа кількісного визначення Декваліній хлориду, LOQ = 2,16 мкг/мл.

[1] O.Ye. Abaturov O.O., Ahafonova N.M. Tokarieva Application of lysozyme and dequalinium chloride in the treatment of acute respiratory diseases of the upper respiratory tract in children. October 2018;

[2] A. B. Khuraseva , T.V. Reminnaya. Efficacy of dequalinium chloride vaginal tablets in treatment of bacterial vaginosis. November 2018;

[3] <https://med.scio.pw/eab8/23779>

[4] Horria A. Mohamed Spectrophotometric Determination of Dequalinium Chloride. November 1993. Analytical Letters 26(11). P. 2421-2429;

[5] Gagliardi, G. Cavazzutti & D. Tonelli Received 01 Jul 1997, Accepted 02 Dec 1997, Published online: 22 Aug 2006. P. 829-839;

[6] Determination of the Quaternary Ammonium Compounds Dequalinium and Cetylpyridinium Chlorides in Candy-based Lozenges by High-performance Liquid Chromatography R. B. Taylor, S. Toasaksiri, R. G. Reid and D. Wood. Analyst., 1997, № 9;

[7] Blazheyevskiy M.Ye, Dyadchenko V.V. Pharmac. J. 2004. V.2, P. 52-58(ukr.)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ВОДИ ДЕЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ М. КИЇВ І М. ВІННИЦЯ

Вакуленко О. М., Леонова Н. Г., Єрошина К. В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

vakulenko.o@donnu.edu.ua

Проблема якісного водозабезпечення є актуальною, оскільки забруднення водних об'єктів призводить до погіршення якості питної води та створює серйозну небезпеку для здоров'я населення в багатьох регіонах України. Відставання України від розвинутих країн по середній тривалості життя та висока смертність певною мірою пов'язані саме із споживанням неякісної питної води. На сьогоднішній день проблема є актуальною не лише для сільської місцевості, а й для великих міст, тому метою роботи було експериментальне дослідження якості питної води децентралізованого водопостачання м. Київ і м. Вінниця за фізико-хімічними показниками.

Об'єктами дослідження була вода децентралізованого водопостачання м. Київ і м. Вінниця, відібрана з 4 колодязів за наступними адресами: м. Київ, пр. Голосіївський, буд. 61; м. Київ, вул. Ужгородська, буд. 37; м. Вінниця, вул. 600-річчя, буд. 8; м. Вінниця, проспект Юності, буд. 16.

Час відбору, так само як місце, погода та інше, впливає на якість води, тому всі проби для аналізу були відібрані рано вранці (в інтервалі з 7:00 до 8:00 години ранку). Проби води аналізували у день відбору. Дослідження якості води децентралізованого водопостачання було проведено в середині січня 2019 року. Нами проаналізовано наступні фізико-хімічні показники: рН, вміст нітратів, сухий залишок і загальна твердість води.

Потенціометричним методом визначено, що рН аналізованих вод становить 6,8–6,9 (м. Вінниця) та 7,4–7,6 (м. Київ), а вміст нітратів не перевищує 20 мг/дм³ при допустимій нормі 50 мг/дм³. Вживання води з наднормативним вмістом нітратів небезпечно для здоров'я населення. Вода, забруднена нітратами, надзвичайно небезпечна для дитячого організму, а особливо у перші місяці життя. Накопичуючись в організмі людини, нітрати викликають водно-нітратну метгемоглобінемію, що може призвести до летальних випадків.

Установлено, що вміст сухого залишку в аналізованих водах не перевищує 850 мг/дм³ (при допустимій нормі 1500 мг/дм³). Слід відзначити, що вміст сухого залишку у пробах води, відібраної з колодязів у м. Вінниця майже у два рази більше за показники води, відібраної з колодязів у м. Київ. Так як вміст сухого залишку у досліджуваних зразках становить менше 1000 мг/дм³, тому колодязні води є прісними.

У аналізованих водах визначали вміст катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , які створюють загальну твердість води. Високий вміст розчинених солей впливає на органолептичні властивості води, додаючи їй гіркуватий або солоний смак.

Проте вода, яка не містить солей кальцію і магнію, неприємна на смак. Визначено, що вміст катіону Ca^{2+} у зразках води, які було взято для аналізу з колодязів у м. Київ, становить 85,2–86,4 мг/дм³, а у зразках води децентралізованого водопостачання м. Вінниця вміст Ca^{2+} у два рази більший і складає 178–184 мг/дм³. При цьому вміст катіону Mg^{2+} у колодязних водах становить 12–13,2 мг/дм³ (м. Київ) і 24–28,8 мг/дм³ (м. Вінниця). Визначено, що за рівнем твердості колодязні води м. Києва є м'якими (від 1,5 до 4 ммоль-екв/дм³), а колодязні води м. Вінниця – середньої твердості (від 4 до 8 ммоль-екв/дм³).

Одержані значення показників якості аналізованих вод було співставлено з показниками і межами їх значень, затвердженими санітарними правилами ДСанПіН 2.2.4-171–10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Отже, за проаналізованими показниками якості води, а саме: рН, вміст нітратів, сухий залишок і загальна твердість, колодязні води є придатними до вживання.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ PbI_2 N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Дёминова М. С., Мураева О. А.

Харьковский национальный университет городского хозяйства
им. А.Н. Бекетова

demi.maruna@yandex.ua

Введение. Процесс интеркаляции представляет собой обратимую химическую реакцию внедрения интеркалянтов (атомов, ионов, молекул) в межслоевые промежутки кристаллических неорганических матриц слоистой структуры (например, графит, дихалькогениды или галогениды переходных металлов). Важной особенностью процесса интеркаляции является сохранение целостности кристаллической структуры матрицы, возможно лишь некоторое увеличение параметров решетки матрицы в одном или нескольких направлениях. Вместе с тем, образовавшиеся новые (интеркаляционные) соединения, существенно отличаются от вещества-матрицы физико-химическими свойствами, электронной структурой, электрическими, магнитными и спектральными характеристиками, чем и вызван интерес к этим соединениям. Они могут быть использованы в качестве катализаторов, полупроводниковых материалов со сверхрешетками для твердотельной электроники, электродов в первичных и вторичных источниках тока и солнечных батарей и т.д.

Явление интеркаляции органических молекул в слоистые матрицы монокристаллов PbI_2 впервые было обнаружено и исследовано В.М. Кошкиным и его учениками [1–4].

Целью настоящей работы является исследование возможности интеркаляции PbI_2 донорными молекулами амидов карбоновых кислот, а именно – молекулами N, N - диметилформамида (ДМФ); идентификация, определение стехиометрии и энтальпии образования полученного нового интеркаляционного соединения.

Экспериментальная часть. Интеркаляционные соединения на основе PbI_2 в данной работе получали двумя способами: погружением монокристаллов PbI_2 в насыщенный раствор PbI_2 в ДМФ или путем медленного охлаждения пересыщенного раствора PbI_2 в интеркалянте. Исходные монокристаллы PbI_2 имеют оранжевую окраску. В результате интеркаляции монокристаллов PbI_2 молекулами ДМФ была получена одно новое интеркаляционное соединение, имеющее желто-лимонную окраску.

Идентификацию полученного интеркаляционного соединения проводили методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), с помощью которого было установлено безусловное отличие строения интеркаляционного соединения от строения исходных монокристаллов PbI_2 по заметному изменению межслоевых расстояний d и относительным интенсивностям

дифрактограм I. Для интерпретации дифрактограммы нового соединения была взята идея, предложенная в работе [2]. Установлено, что структура нового соединения может рассматриваться как орторомбическая структура, производная от гексагональной решетки PbI_2 .

Для качественной идентификации полученных интеркаляционных соединений использовалась также спектроскопия диффузного отражения.

В работе [4] достоверно было установлено, что при интеркаляции PbI_2 молекулами-донорами (амины и аминоспирты) имеет место существенный, коротковолновый сдвиг края фундаментальной полосы поглощения PbI_2 . Аналогичное явление имеет место и для полученного в данной работе интеркаляционного соединения, что является еще одним подтверждением отличия структуры полученных интеркаляционных соединений от индивидуальной структуры PbI_2 .

Поскольку процесс интеркаляции является обратимым, метод термографии (Q-дериwатограф системы Паули-Паули-Эрдей) позволил определить стехиометрию полученного интеркаляционного соединения. Исследования проводили в динамическом режиме: скорости нагрева 6,6 град/мин. и навеске 250 мг. Одновременно фиксировались: изменение температуры образца (Т), массы образца (ТГ), скорость изменения массы образца (ГТГ) и кривая дифференциально-термического анализа (ДТА). По кривым ТГ была определена стехиометрия, а по методике [5] рассчитана энтальпия образования полученного интеркаляционного соединения.

Установлено, что стехиометрия интеркаляционного соединения PbI_2 - ДМФ соответствует составу $1:(0,9 \pm 0,1)$, а энтальпия ее образования 67 ± 8 кДж/моль.

[1] Кошкин В.М., Мильнер А.П., Дмитриев Ю.Н., Бринцев Ю.Н. и др. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 // ФТТ. – 1976. – Т.18. – №2. – С. 609–611.

[2] Кошкин, В.М., Куколь В.В., Мильнер А.П. и др. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbI_2 // ФТТ. – 1977. – Т. 19. – №6. –С. 1608–1612.

[3] Владимир Моисеевич Кошкин (к 70-летию со дня рождения) Биобиблиографический указатель. // Харьков «Факт» 2006, с. 68–73.

[4] Гурина Г.И., Евтушенко В.Д., Мураева О.А. Элементоорганические интеркаляционные соединения в системе PbI_2 – этаноламин // Укр.хим. журн. – 1985. –Т.51.– № 11. – С. 1154–1158.

[5] Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // ЖНХ. – 1967. –Т.12.– № 3. –С. 602–604.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТОВ ПОРОШКА ЧЕРНИКИ

Коваленко А. В.¹, Калугин О. Н.¹, Губский С. М.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский государственный университет питания и торговли

anyuta.sun.1997@gmail.com

Растительные объекты считаются перспективными источниками антиоксидантов. Технологии получения добавок из растительного сырья в виде экстрактов все чаще используются при изготовлении функциональных пищевых продуктов с высоким антиоксидантным потенциалом, а также с повышенной биологической и пищевой ценностью. Плоды черники содержат несколько классов биоактивных фенольных компонентов, включая фенольные кислоты, антоцианы, флаван-3-олы, проантоцианидины, флавонолы и стилбены.

Целью данного исследования было провести оценку антиоксидантных свойств: общей антиоксидантной емкости (ОАЕ), общего содержания полифенолов (ОСП) и общего содержания мономерных антоцианов (ОСМА) экстрактов порошка, полученного лиофильной сушкой плодов дикорастущей черники *Vaccinium myrtillus*. В качестве экстрагентов использовали воду и водно-спиртовые смеси (этанол и 2-пропанол). Общую антиоксидантную емкость определяли методом гальваностатической кулонометрии с электрогенированным бромом по методике [1]. Для определения ОСП и ОСМА использовали спектрофотометрический метод с реактивом Folin-Ciocalteu [2] и дифференциальной рН-методикой [3], соответственно. Дополнительно исследовано содержание полимерных антоциановых комплексов с танинами. Указанные величины представляли в эквиваленте стандарта: галловой кислоты (ГК) для ОАЕ и ОСП, цинидин-3-глюкозида (ЦЗГ) для ОСМА в расчете на единицу массы сухого порошка.

Предварительно было исследовано влияние различных факторов на процесс экстракции для оптимизации методики. Варьирование соотношения объема экстрагента к массе порошка в пределах 8-100 показало, что эффективность экстрагирования растет при повышении этого соотношения, но начиная с 50 этот рост незначителен. Поэтому, в дальнейшем экстракцию проводили при соотношении 50. Экстрагирование проводили в два этапа: перемешивание смеси с помощью магнитной мешалки (200 об/мин) в течение 3 часов и мацерации в течении 24 часов. Дальнейшее увеличение времени существенно не влияло на выход антиоксидантов. Было установлено, что с повышением температуры происходит монотонное увеличение содержания антиоксидантов. В то же время, применение дополнительной операции экстрагирования при температуре 50 °С в роторном испарителе в течение 2 часов приводило к увеличению выхода на 10%. Поэтому, в рамках данного исследования процесс экстрагирования проводили при комнатной температуре (~ 20 °С) описанным выше двухэтапным процессом мацерации.

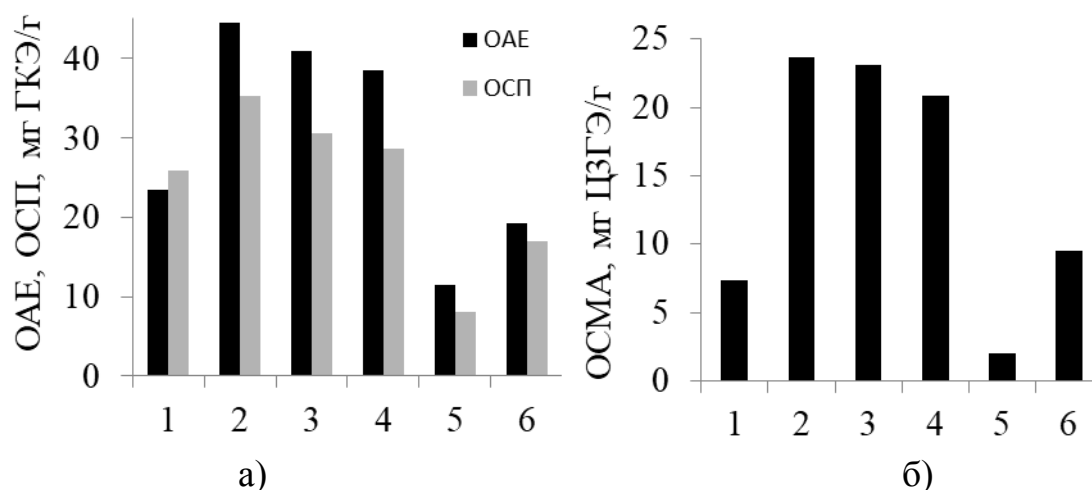


Рис. 1. Общая антиоксидантная емкость ОАЭ, общее содержание полифенолов ОСП (а) и общее содержание мономерных антоцианов ОСМА (б) для экстрактов порошка черники: 1– вода, 2– 50% вода-50% этанол, 3– 30% вода-70% этанол, 4– 4% вода-96% этанол, 5– 2-пропанол, 6– 50% вода-50% 2-пропанол.

Полученную смесь центрифугировали для отделения супернатанта (6000 g, 15 минут).

При определении общего содержания полифенолов была применена модифицированная методика с анализом линейной зависимости аналитического сигнала от количества аналита в пробе. Проведена предварительная валидационная оценка методики.

Полученные экспериментальные зависимости для исследованных свойств ОАЭ, ОСП и ОСМА представлены на рис. 1. Как видно из приведенных диаграмм, наилучшей экстракционной способностью обладает водно-спиртовая смесь, с содержанием этанола 50%.

Показано, что между величиной ТАС и величинами ОСП и ОСМА наблюдается корреляция на уровне 0.89 и 0.97, соответственно. Это свидетельствует о том, что методика кулонометрического титрования с электрогенерированным бромом является достаточно адекватной для целей определения общей антиоксидантной емкости в экстрактах и пищевых образцах на их основе, по крайней мере, при преобладающем содержании полифенольных соединений в качестве антиоксидантов.

[1] Mazur L., Gubsky S., Dorohovych A., Labazov M. Antioxidant properties of candy caramel with plant extracts // Ukrainian Food Journal. 2018. V. 7. № 1. P. 7-21.

[2] Singleton, V.L. and Rossi, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents // Am. J. Enol. Vitzc. 1965. V. 16. P. 144-158.

[3] Eisele T. et al. Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study // J. AOAC Int. 2005. Vol. 88, № 5. P. 1269–1278.

НОВА ПОХІДНА ІЗОКУМАРИНУ ЯК “OFF-ON” ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ ЗОНД

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ikornidal@gmail.com

Органічні реагенти, які здатні як «вмикати» так і «вимикати» власну флуоресценцію при взаємодії з певними речовинами широко застосовуються в хімії. До таких реагентів входять деякі похідні ізокумаринів.

Ізокумарини відносять до важливого класу лактонів, що зустрічаються в деяких мікроорганізмах та вищих рослинах. Вони проявляють чималий спектр фармакологічних властивостей, зокрема проявляють антимікробну, протиракову дію, а в окремих випадках здатні протидіяти ВІЛ. Тому пошук, дослідження та застосування нових похідних ізокумаринів для моніторингу різних речовин в об'єктах довкілля, лікарських засобах та продуктах харчування є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Мета даної роботи ґрунтується на дослідженні флуоресцентних, спектрофотометричних, протолітичних та комплексоутворюючих властивостей нової похідної ізокумарину. Досліджена сполука містить у своєму складі метіоніновий фрагмент в якому наявні O, N, S атоми, що сприяють комплексоутворенню з благородними металами.

Вивчено розчинність реагенту в етанолі, диметилсульфоксиді (ДМСО), ацетонітрилі та хлороформі. Отримані спектри в різних розчинниках відрізняються не суттєво, тому для наступних досліджень було обрано найбільш доступний та найменш токсичний розчинник – етиловий спирт.

Було проаналізовано флуоресцентні та спектрофотометричні властивості реагенту у присутності кислоти та іонів платинових металів. Вивчено вплив йонів $Pt^{2+(4+)}$ та Pd^{2+} на спектральні характеристики сполуки. Одержані дані свідчать саме про взаємодію Pd^{2+} з реагентом в умовах експерименту, на відміну від $Pt^{2+(4+)}$. Методом двохвильової спектроскопії встановлено максимум утвореного комплексу. На спектрах флуоресценції реагенту у присутності Pd^{2+} спостерігається гасіння – перехід реагенту до стану “OFF”, за стехіометричного співвідношення реагент:метал 1:1.

У присутності сполук, що здатні утворювати стійкіші комплекси з іоном Pd^{2+} спостерігається поступове збільшення інтенсивності флуоресценції через руйнування комплексу реагент- Pd^{2+} за рахунок утворення більш стійкого, в результаті чого вивільнений реагент переходить до стану “ON”.

Отже, такий «OFF-ON» реагент може бути застосований для аналізу різноманітних об'єктів, зокрема фармацевтичних препаратів, що містять у своєму складі етилендіамінтетраоцтову кислоту, а також в клінічному аналізі для визначення ряду амінокислот.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЙОДИДІВ ТА БРОМІДІВ У ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ПРИРОДНИХ ВОДАХ

Луковікова П. А., Нікітіна Н. О., Решетняк О. О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
polina.lukovikova@gmail.com

До складу високомінералізованих природних вод можна віднести води підземні супутньо-пластові та морські. Особливостями складу таких вод є достатньо високий вміст йодидів та бромідів при їхній сумісній присутності. Масова концентрація, наприклад, йодидів у супутньо-пластовій воді може сягати 30-60 мг/л, бромідів – 300 мг/л. Вміст іонів Γ^- та Br^- у таких пробах зазвичай визначають методом окисно-відновного титрування [1]: галогенід-іони окислюють гіпохлоритом до йодат- та бромат-іонів, потім додають надлишок KI та титрують йод, що виділився, розчином тіосульфату натрію. Після закінчення титрування до цього ж розчину додають концентровану сульфатну кислоту, декілька крапель молібдату амонію (каталізатор) та після деякого часу відтитровують нову порцію I_2 , що виділився, розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Методика досить трудомістка та потребує додавання великої кількості реагентів.

В роботі запропоновано візуальний тестовий метод послідовного визначення іонів Γ^- та Br^- у пробах високомінералізованих вод. До проби досліджуваної води додавали розчин 0.01 моль/л KIO_3 з pH 2 (H_2SO_4). Йод, що утворювався, сорбували протягом 20 хв очищеними таблетками пінополіуретану (ППУ на основі змішаних етерів); таблетки набували жовтий колір. Експериментально оцінена межа визначення йодидів із використанням колірної шкали склала 0.48 мг/л. Встановлено, що визначенню йодидів не заважає 100-кратний надлишок бромідів. З іншого боку, залишок I_2 у розчині, що присутній в пробі після сорбції, впливає на результат подальшого сорбційного визначення бромідів, тому надлишок I_2 видаляли з проби води шляхом сорбції таблетками ППУ протягом 20 хв. Показано, що двох таблеток масою 0.03 г достатньо для повного видалення йоду.

Для визначення бромідів використовували ППУ з іммобілізованим флуоресцеїном. Для цього попередньо таблетки ППУ поміщали на 20 хв у розчин $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л флуоресцеїну з pH 2 (H_2SO_4).

До аліквоти води, що залишалась після видалення йоду, додавали розчин 0,005 моль/л KBrO_3 та модифіковану таблетку ППУ. Бром, що утворювався протягом 20 хв, забарвлював ППУ у рожевий колір в результаті утворення тетрабромфлуоресцеїну. Інтенсивність забарвлення контрольної таблетки ППУ порівнювали із колірною шкалою. Межа визначення бромідів склала 3.2 мг/л.

Встановлено, що визначенню йодидів та бромідів при їхній сумісній присутності не заважають 1000-кратні надлишки аніонів SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , BO_2^- , NO_3^- , S^{2-} . Правильність візуального визначення Γ^- та Br^- у пробах морської та супутньо-пластової води перевірено методом титриметрії.

[1]. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1970. – 488 с.

СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Мартынов Д. Ю.¹, Решетняк Е. А.¹, Жолудов Ю. Т.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский национальный университет радиоэлектроники

martynov.d.yu@gmail.com

Одним из перспективных и динамично развивающихся методов анализа жидких сред является метод электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ). ЭХЛ представляет собой люминесценцию, возникающую вследствие образования ион-радикалов органических люминофоров при электролизе раствора и их последующей бирадикальной рекомбинации. Явление ЭХЛ имеет как электрохимическую, так и хемилюминесцентную природу, что позволяет сочетать преимущества обоих методов. На сегодняшний день ЭХЛ используют как уникальный инструмент анализа в биологии и медицине, при скрининге вредных примесей в объектах окружающей среды. Рост требований к качеству и точности результатов анализа ставит задачу разработки и оптимизации новых аналитических устройств. Создание высокочувствительных ЭХЛ-сенсоров — одно из направлений решения этой задачи. ЭХЛ-сенсоры представляют собой электроды, на поверхность которых нанесена полимерная пленка с иммобилизованным люминофором. Такие электроды позволяют проводить измерения в водных средах с применением люминофоров, которые нерастворимы в воде, но проявляют высокую ЭХЛ.

В работе исследовали электроды на основе оксидов индия(III)-олова(IV) (ITO-электроды), покрытые полиметилметакрилатной пленкой (ПММА) или пленкой стеариновой кислоты (СК) с иммобилизованным люминофором 9,10-дифенилантраценом (ДФА); в качестве сореагентов применяли тетрафенилборат натрия (ТФБН) и трипропиламин (ТПА), в качестве фонового электролита использовали фосфатный буфер, перхлораты натрия и лития. Пленки наносили на поверхность электродов методом Ленгмюра-Блоджетт; это позволило наносить строго определенное число мономолекулярных слоев пленок разного типа, т.е. контролировать микроструктуру пленки на уровне отдельных молекул, создавать чувствительные элементы сенсора одинакового (регулируемого) состава и архитектуры. Были изучены свойства пленок разного типа и состава: гидрофильность (гидрофобность) их поверхности; интенсивность фотолюминесценции в зависимости от количества слоев пленки; методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали морфологию поверхности пленок.

По данным съемок краевого угла смачивания установлено, что, в отличие от пленок на основе стеариновой кислоты, пленки ПММА/ДФА наносятся одинаковым образом независимо от условий их нанесения. Методом АСМ установлено, что пленки наносятся в виде прилипших к поверхности глобул,

образующих периодические рельефные структуры. Фотолюминесцентные измерения показали, что ПММА, в отличие от СК, является эффективной пленкообразующей средой с высокой степенью переноса люминофора (рис. 1). Исследования ЭХЛ показали, что при электролизе раствора ТФБН идут два процесса: обычная окислительно-восстановительная реакция с участием сореагента и образование на поверхности электрода частиц с высокой энергией, которые отдают свою энергию люминофору в пленке и накапливаются с каждым циклом съемок (рис. 2). Кинетика электрогенерированной хемилюминесценции по этим двум механизмам различается. Замена сореагента ТФБН на трипропиламин привела к исчезновению сигнала ЭХЛ в изучаемых системах.

Установлено, что сенсор на основе ПММА/ДФА дает заметный ЭХЛ-сигнал в растворе перхлората лития в отсутствие сореагента (рис. 3). Можно считать, что катион лития проявляет специфическое влияние на ЭХЛ-эмиссию дифенилантрацена в водных растворах, что требует дальнейших исследований.

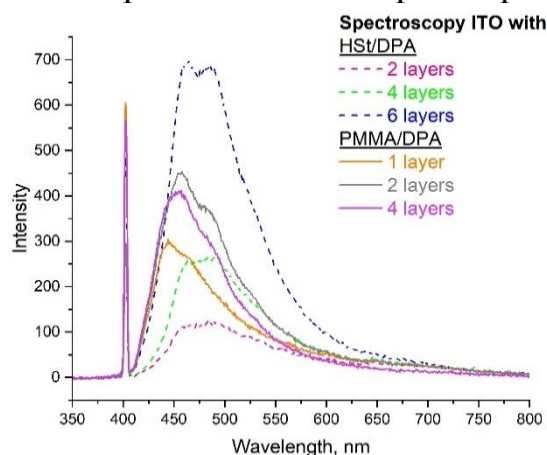


Рис. 1. Спектры люминесценции пленок ПММА/ДФА и СК/ДФА в зависимости от числа мономолекулярных слоев.

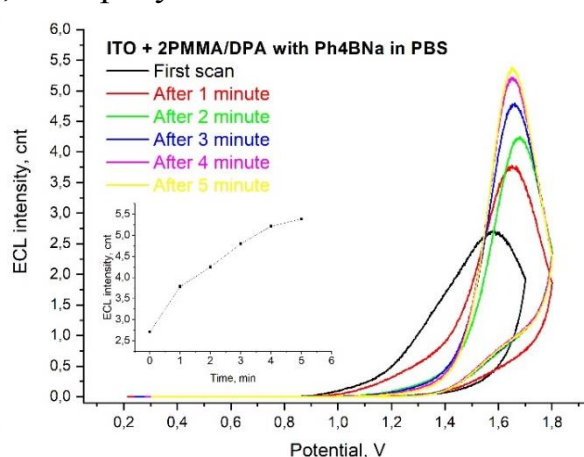


Рис. 2. Временная зависимость ЭХЛ-сигнала для раствора ТФБН

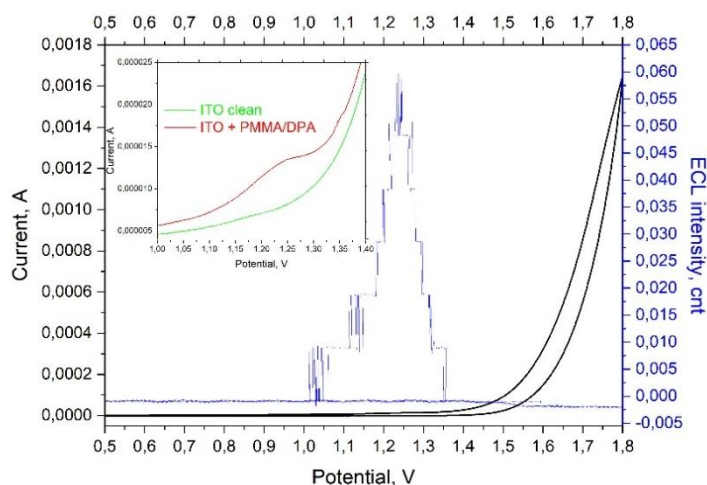


Рис. 3. Вольтамперограмма и изменение интенсивности ЭХЛ-сигнала для раствора LiClO_4 в случае применения чистого электрода и с нанесенной пленкой ПММА/ДФА.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ ТА НІКОЛУ В ГРУНТІ БІЛЯ ГАЗОДОБУВНОЇ СВЕРДЛОВИНИ

Оверченко К. О., Юрченко О. І., Тітова Н. П.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

karina.overchenko.97@gmail.com

Мікроелементи є природними складовими в навколишньому середовищі. Деякі мікроелементи є важливими для людини, тварин та рослин, однак вони можуть стати шкідливими, якщо їх концентрація підвищена в екосистемах. Грунти є динамічними екосистемами, і їх генезис з часом залежить від декількох факторів, включаючи материнський матеріал, клімат, положення в ландшафті, гідрологічний режим.

Джерела мікроелементів в ґрунті можуть бути природними або антропогенними. Природні процеси, що впливають на концентрацію важких металів в ґрунтового середовищі, включають вивітрювання мінералів, седиментацію та природну ерозію, та інше. Антропогенні вклади в основному пов'язані з промисловою діяльністю, такою як видобування, скидання стічних вод та відходів.

Екологічне забруднення мікроелементами є загальносвітовою проблемою та може мати значний вплив на навколишнє середовище та в кінцевому підсумку на здоров'я людини, оскільки вони можуть легко переноситись з ґрунту до харчового ланцюга людини через харчові та кормові культури.

Мета роботи – визначення концентрації Кадмію та Ніколу в ґрунті біля газодобувної свердловини атомно-абсорбційним методом.

В експерименті використовували розчин ПАР Тритон Х-100 для зниження поверхневого натягу та в'язкості. Градувальні розчини Кадмію та Ніколу приготовані шляхом розбавлення вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 0,1 г/л. В ґрунті метали знаходяться у вигляді металоорганічних сполук. Для підвищення прецизійності та чутливості при визначенні аналітів було використано градувальні розчини на основі ацетилацетонатів кадмію та ніколу.

В роботі проведено наступні дослідження:

- інтенсифікація пробопідготовки використанням ультразвукової обробки (час обробки 20 хвилин);
- підвищення чутливості використанням ПАР (Тритон Х-100, w = 3%);
- зменшення поверхневого натягу та зменшення розміру крапель аерозолі – повнота атомізації та відповідно підвищення чутливості Cd у 1,4 рази, Ni у 1,7 разів;
- перевірка відсутності значимої систематичної похибки шляхом зміни маси наважки зразку – систематична похибка відсутня.

Атомно-абсорбційним методом визначено вміст Кадмію та Ніколу в ґрунті.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Пикалова Т. М. , Савинов. С. С.

Санкт-Петербургский государственный университет

tiana.pikalova@gmail.com

Химические элементы, участвуя во многих жизненно необходимых процессах, играют важную роль в организме человека [1]. Посредством мониторинга микроэлементного состава организма можно оценивать его общее состояние, а также выявлять ряд заболеваний. Для целей биомониторинга используют различные жидкие и твердые биологические образцы, среди которых волосы имеют ряд преимуществ: их можно легко собрать, транспортировать, долгосрочно хранить [2]. Большинство используемых методов анализа для определения микроэлементов требуют перевода анализируемой пробы в жидкое состояние, для чего используются различные способы минерализации, отличающиеся перечнем реагентов, процедур и продолжительностью.

Цель работы – выбор оптимальной методики пробоподготовки (минерализации) образцов волос человека, позволяющей проводить последующее определение в минерализатах широкого набора элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) за один анализ.

Исследования выполнялись на серии реальных проб волос, полученных от различных доноров. Перед проведением анализа образцы были измельчены и очищены, затем подвергались пробоподготовке по различным схемам. Для определения содержания микроэлементов использовался спектральный прибор Shimadzu ICPE-9000. Определение концентраций производилось с использованием градуировочных графиков, построенных с помощью стандартного многоэлементного раствора CertiPUR IV.

В результате исследования были опробованы различные схемы минерализации: кислотное разложение с азотной кислотой и смесью азотной кислоты и пероксида водорода [3, 4], микроволновое разложение, сухое озоление с последующим растворением остатка в растворах кислот [5]. Из изучаемых методик выбрана оптимальная, позволяющая определять большее число элементов с минимальными временными, ресурсными и трудовыми затратами. Данная схема была использована для определения содержаний микроэлементов в образцах волос, полученные результаты сравнены с литературными данными.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00022 мол_а. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия”, чье оборудование было использовано.

- [1] Орлов Д.С. // Соросовский образовательный журнал. 1998. №1. С. 61.
- [2] Скальная М.Г., Демидов В.А., Скальный А.В. // Микроэлементы в медицине. 2007. №8. С. 5.
- [3] Afridi H.I., Kazi T.G., Jamali M.K. et al. // An International Journal for Rapid Communication. 2006. V. 39. P. 203.
- [4] МУК 4.1.1482-03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.
- [5] Ming Y., Bing L. // Spectrochimica Acta. 1998. V. 53. P. 1447.

ТСХ-РАЗДЕЛЕНИЕ РЯДА ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ С ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Репина Н. Ю.¹, Коновалова О. Ю.¹, Калинин Д. В.¹, Едаменко Д. В.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² ООО ФК «Здоровье»

nadya23hope@gmail.com

Желчные кислоты (ЖК) – группа водорастворимых стероидов, по содержанию которых в крови и желчном пузыре можно на ранних этапах диагностировать патологии желудочно-кишечного тракта и печени.

Контроль содержания ЖК осуществляется главным образом методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, требующими дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. Недостатком анализа методом классической тонкослойной хроматографии (ТСХ) является применение в составе подвижных фаз (ПФ) летучих и токсичных органических растворителей. В настоящий период актуальным является отказ от традиционных водно-органических фаз в пользу отвечающих принципам «Green Chemistry» ПФ на основе растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В данной работе исследовали влияние добавок модификаторов ПФ и типа подложки ТСХ-пластин на разделение холевой (CA), урсодезоксихолевой (UDCA), хенодезоксихолевой (HDCA), дезоксихолевой (DCA) и литохолевой (LCA) желчных кислот. Разделение проводили с ПФ на основе катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) на нормально-фазовых пластинах фирмы «Sorbfil». В качестве модификаторов ПФ использовали добавки неионогенного ПАВ Твин-80 и алифатических спиртов (пропанола-1, бутанола-1, пентанола-1).

Достаточная подвижность кислот достигалась при использовании растворов ЦПХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в боратном буферном растворе с pH 8-9. Оптимальная температура для проведения ТСХ-разделения – 18-23 °С. Зоны ЖК визуализировали опрыскиванием 8 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующей термической обработкой при 120 °С в течение 20-25 минут и наблюдением пятен кислот под УФ-светом с длиной волны 365 нм.

Тип подложки ТСХ-пластины (алюминиевая или полиэтилен-терефталатная) не влиял на порядок разделения ЖК.

В присутствии неионогенного Твин-80 как в индивидуальных ПФ, так и в фазах с ЦПХ, достаточного разделения кислот не наблюдалось – от смеси ЖК удалось отделить только наиболее гидрофобную LCA. В системах ЦПХ+Твин-80 и Твин-80 без ЦПХ элюирующая сила ПФ была одинаковой.

С увеличением содержания спирта-модификатора увеличивались элюирующая сила ПФ и время хроматографирования. Наиболее полное и эффективное разделение ЖК, кроме HDCA и DCA, было получено с ПФ на основе ЦПХ с добавкой бутанола-1. Для разделения HDCA и DCA ТСХ-

пластину после хроматографирования в ПФ, содержащей ЦПХ и бутанол-1, подсушивали на воздухе и повторно хроматографировали ЖК с ПФ, содержащей ЦПХ и пентанол-1, в направлении, перпендикулярном изначальному.

Результаты ТСХ-разделения ЖК с ПФ на основе ЦПХ с добавкой бутанола-1 приведены в таблице 1.

Табл. 1. Параметры ТСХ-разделения желчных кислот с ПФ на основе ЦПХ с добавкой бутанола-1

ЖК	R_f -фактор	Средний диаметр пятна ЖК	
		Вдоль движения элюента, см	Перпендикулярно движению элюента, см
CA	0.51 ± 0.12	0.68	0.38
UDCA	0.59 ± 0.15	0.64	0.4
HDCA	0.37 ± 0.03	0.7	0.32
DCA	0.33 ± 0.06	0.68	0.3
LCA	0.22 ± 0.02	0.65	0.45

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

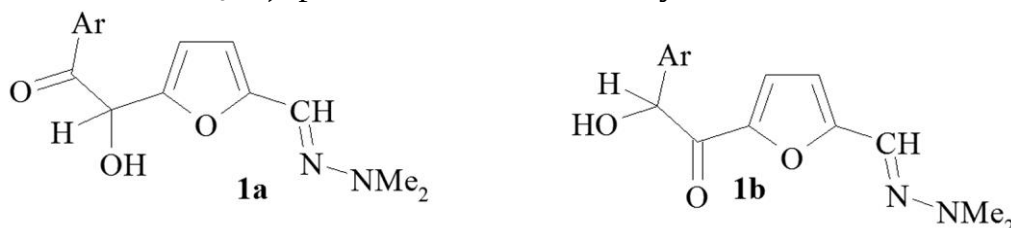
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ARYL(INDOL-3-YL)BENZOINS

Bogdanchikov R. M., Kravchenko S. V.

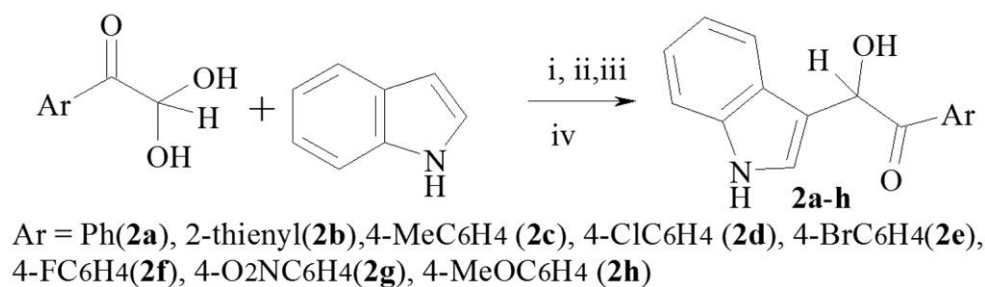
Dnipro State Agrarian and Economic University

svtailor@ukr.net

Unsymmetrical arylbenzoins and aryl(heteryl)benzoins exist in two isomeric forms, α -benzoins and β -benzoins for example aryl(furyl)benzoins **1a** and **1b** (Scheme 1, Ar = 4-ClC₆H₄), possess different stability.

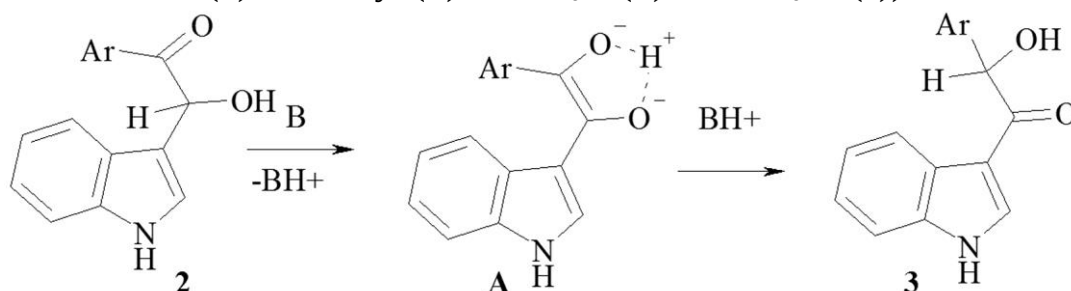


The development of efficient and general methodology for the synthesis of α -functionalized α -(indol-3-yl) ketones is highly desirable now. These compounds become relevant precursors for the preparation of biologically active molecules. It was firstly shown by Zhungietu that phenylglyoxal hydrate and 2-thienylglyoxal hydrate react with indole in boiling PhH giving as products stable α -ary(indol-3-yl)benzoins **2a,b** (Scheme 2, i). Also Zhungietu had reported that indole non reacted with 4-methoxyphenylglyoxal in boiling PhH, and with 4-chlorophenylglyoxal yields the adduct 2:1, none α -benzoin **2d**. Recently China's chemists has reported that indole reacted with arylglyoxals in 1,4-dioxane solution at the CuCl₂ presence at room temperature forming α -ary(indol-3-yl)benzoins **2a–h** (Scheme 2, i – PhH, 80°C; ii – PhH, 20°C; iii – 1,4-dioxane, CuCl₂, 25 °C; iv – AcOH, 18°C).



We had synthesized known α -benzoins **2a** and **2b** with moderate yields by reaction of indole with proper arylglyoxals in PhH at rt (Scheme 2, ii) or in AcOH at rt (Scheme 2, iv). α -Aryl(indolyl)benzoin **2c** has been synthesized in boiling PhH accordingly Zhungietu (Scheme 2, i). α -Aryl(indolyl)benzoins **2d,e** had been synthesized as by known method (Scheme 2, i), as in AcOH at rt during 1 h (Scheme 2, iv). α -(4-Fluorophenyl)(indolyl)benzoin **2f** was obtained by 4-fluorophenylglyoxal interaction with indole in PhH at rt (Scheme 2, ii). α -(4-Nitrophenyl)(indolyl)benzoin **2g** was obtained by interaction of 4-nitrophenylglyoxal hydrate with indole in acetic acid at 19°C during no more than 1 h. α -(4-Methoxyphenyl)(indolyl)benzoin **2h** was synthesized with moderate yield by 4-methoxyphenylglyoxal hydrate interaction with indole in boiling PhMe. In all cases

CuCl₂ presence was not necessary. We have found that α -benzoin, **2** readily isomerise into β -benzoin **3** in presence of bases (Et₃N (i), EtONa in EtOH (ii)) (Scheme 3, Ar = Ph (**a**), 2-thienyl (**b**), 4-ClC₆H₄(**d**), 4-Br-C₆H₄ (**e**)).



Structure of isomeric α -aryl(indolyl)benzoin **2** and β -aryl(indolyl)benzoin **3** was confirmed by data of ¹H and ¹³C NMR spectra and mass spectra. In ¹H NMR spectra of compounds **3** the chemical shifts of C(2)H indolyl proton and NH proton lie in more low field then chemical shifts of proper protons of α -benzoin **2**. Probably, this phenomenon is caused by conjugation of indol-3-yl moiety with carbonyl group in β -benzoin **3** (Table 1).

Table 1. The characteristic ¹H NMR chemical shifts (ppm) of α -aryl(indolyl)benzoin **2** and β -aryl(indolyl)benzoin **3** in (CD₃)₂SO

α -benzoin			β -benzoin		
Ar	C(2) _{ind} H	NH	Ar	C(2) _{ind} H	NH
Ph (2a)	7.355	11.075	Ph (3a)	8.544	11.984
2-C ₄ H ₃ S (2b)	7.411	11.085	2-C ₄ H ₃ S (3b)	8.563	12.042
4-ClC ₆ H ₄ (2d)	7.334	11.077	4-ClC ₆ H ₄ (3d)	8.58	12.04
4-BrC ₆ H ₄ (2e)	7.3285	11.073	4-BrC ₆ H ₄ (3e)	8.564	12.025

In ¹³C MR spectra of α -aryl(indolyl)benzoin **2** and β -aryl(indolyl)benzoin **3** the characteristic carbon shifts are shifts of CHOH carbon and C=O carbon atoms (Table 2). In compounds **3** shift of C=O carbon lies in some upper field than of C=O carbon of α -benzoin **2** due to more conjugation of C=O group with 3-indolyl moiety. Shift of CHOH carbon for β -aryl(indolyl)benzoin **3** is observed in some lower field than that of α -aryl(indolyl)benzoin **2**. MS spectra of α - and β -aryl(indol-3-yl)benzoin also have some substantial distinctions.

Table 2. The characteristic ¹³C NMR chemical shifts (ppm) of α -aryl(indolyl)benzoin **2** and β -aryl(indolyl)benzoin **3** in (CD₃)₂SO

α -benzoin			β -benzoin		
Ar	CHOH	C=O	Ar	CHOH	C=O
Ph (2a)	69.5	199.0	Ph (3a)	76.2	194.3
2-C ₄ H ₃ S (2b)	70.8	192.3	2-C ₄ H ₃ S (3b)	72.4	193.1
4-ClC ₆ H ₄ (2d)	69.7	197.8			
4-BrC ₆ H ₄ (2e)	69.7	198.2	4-BrC ₆ H ₄ (3e)	75.5	194.0
4-O ₂ NC ₆ H ₄ (2g)	70.3	198.2			

Thus the synthetic route to β -aryl(indol-3-yl)benzoin **3** had been proposed.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Брагинец А. М., Колосов М. А., Подворотняя А. В.

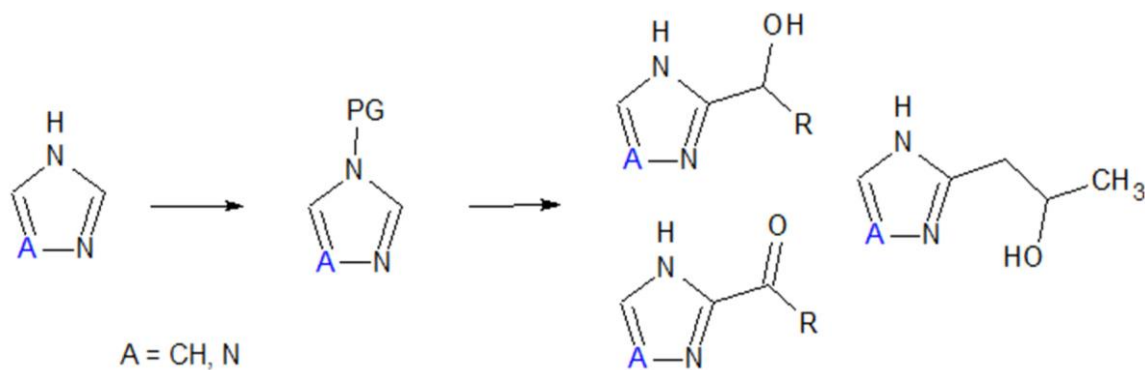
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

alexeyb3103@gmail.com

Ряд важнейших биологических молекул являются производными имидазола. Имидазольный и триазольный фрагменты входят в структуру многих лекарственных препаратов. В связи с этим существует потребность в разработке методов синтеза билдинг-блоков, содержащих эти фрагменты.

Для решения этой задачи были получены металлированные производные азолов, которые в дальнейшем были введены во взаимодействие с различными электрофилами. Для получения производных N-незамещённых азолов подобрана и реализована оптимальная стратегия защиты.

В результате был синтезирован ряд гидрокси- и кето-производных азолов, в том числе содержащих напряжённый цикл. Полученные вещества имеют низкую молекулярную массу, содержат перспективные для создания фармацевтических препаратов фрагменты и могут быть введены в дальнейшие превращения за счёт наличия функциональных групп и незамещённых атомов N в азольных кольцах.



СИНТЕЗ ЛЮМІНОФОРУ ЖОВТОГО КОЛЬОРУ

Бушуєв А. С., Зайцев В. О., Шапкін В. П., Мороз О. В.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного
університету ім. Володимира Даля (м. Рубіжне)

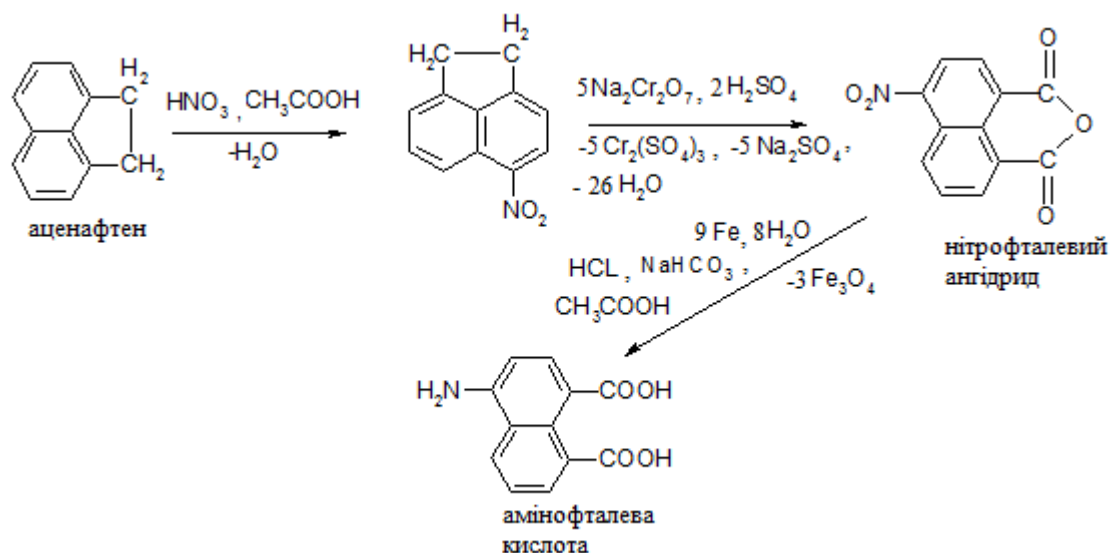
bushuev@i.ua

Як відомо органічні люмінофори – це сполуки, котрі здатні світитися у різних областях спектру в наслідок поглинання енергії збудження. На сьогоднішній день дані сполуки мають дуже широкий спектр застосування. Вони використовуються для виготовлення яскравих флуоресцентних фарб, люмінесцируючих матеріалів, для чутливого люмінесцентного аналізу в хімії, біології, медицині та криміналістиці. Люмінофори знаходять широке застосування також в науці і техніці. Світова промисловість виробляє достатньо велику кількість органічних люмінофорів, проте безперервно проводяться дослідження щодо синтезу нових сполук. Це пов'язано з тим, що для вирішення різних практичних задач з допомогою люмінофорів потрібні з'єднання, котрі мали би не тільки високі коефіцієнти перетворення енергії збудження у видимій частині спектру а володіли би і комплексом інших властивостей, зокрема певним кольором люмінесценції, термо- та світлостійкістю, розчинністю у заданих розчинниках.

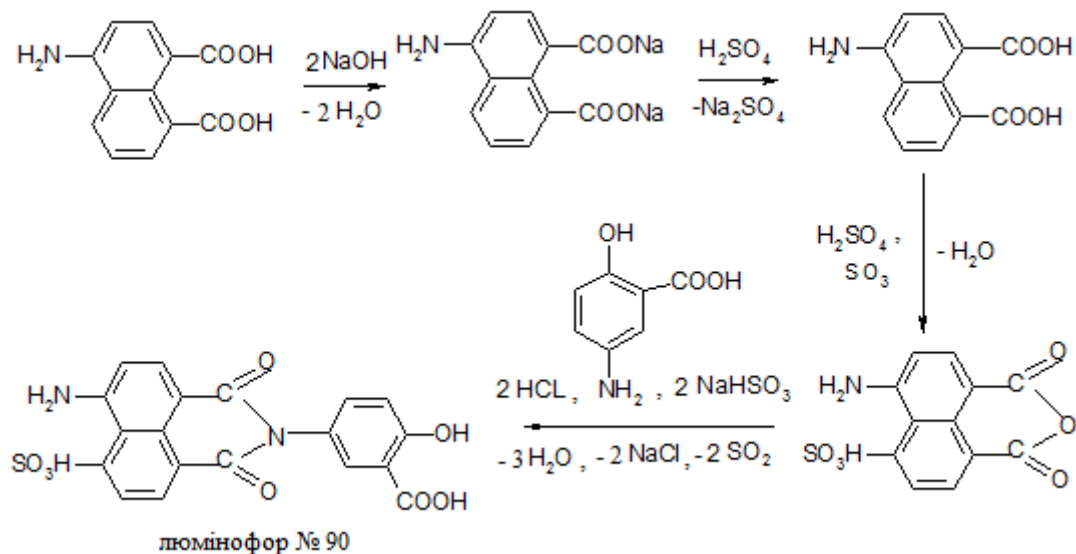
Відомо, що в органолюмінофорів (органічних люмінофорів) за люмінесценцію відповідає структура індивідуальної молекули, тому перехід речовини з твердокристалічного стану у розплав, пар або розчинення його не призводить в багатьох випадках до зникнення люмінесценції.

Таким чином зв'язку з потребою у синтезі нових органолюмінофорів було проведено синтез органічного люмінофору, використовуючи в якості вихідної сировини виділені і очищені компоненти коксового газу і смоли.

Синтез люмінофору жовтого кольору № 90 (4'-окси-3'-карбоксифенілімід-4-аміно-6-сульфонафталевої кислоти) здійснювали з очищеного 98%-ого аценафтену коксової смоли нітруванням його нітруючою сумішшю (меланжем) при температурі не вище 25 °С впродовж 12 годин. Нітроаценафтен, що утворився, окислювали при 90 °С біхроматом натрію або калію у середовищі сульфатної кислоти протягом 11 годин з подальшим відновленням при цій же температурі залізним порошком у присутності бісульфіту натрію і соляної кислоти протягом 11 годин за наступною схемою:



Утворену амінофталеву кислоту розчином лугу переводили в натрієву сіль протягом 5 годин при 85-90 °С з подальшою очисною фільтрацією, підкисленням сульфатною кислотою при температурі навколишнього середовища, промиванням від мінеральних солей, сушінням вивантаженої водної пасти. Подрібнену амінофталеву кислоту сульфували олеумом при 60-65°C протягом 16 годин, далі виділену аміноссульфонафталеву кислоту конденсували з аміносаліциловою кислотою в присутності бісульфіту натрію і соляної кислоти при 95-97 °С протягом 30 годин за схемою:



з подальшими операціями виділення і сушіння готового продукту при 70°C. Загальний вихід люмінофору за стадіями становить 40%.

СИНТЕЗ 2-ЦИКЛОБУТИЛ-2-ОКСОЭТАНСУЛЬФАМИДА

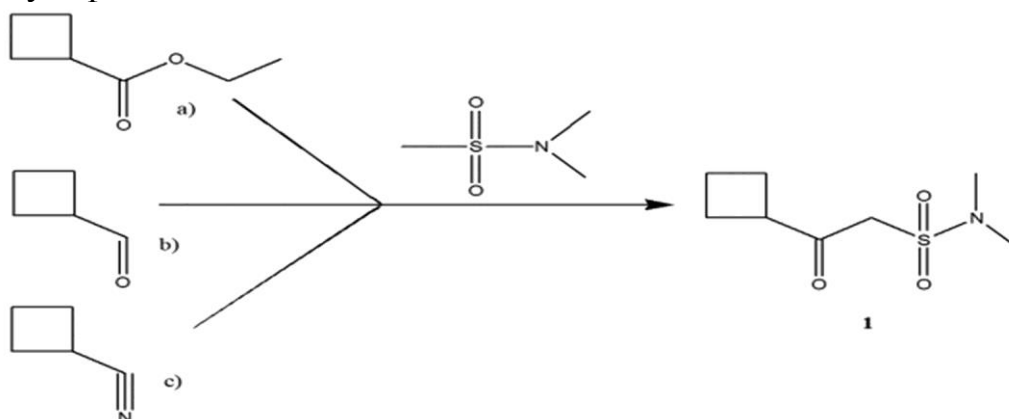
Ващенко А. В., Колосов М. А., Швец Е. Г., Подворотняя А. В.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

alexwaschtsch@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее эффективных стратегий в создании фармацевтических препаратов является использование билдинг-блоков – веществ, молекулы которых содержат некоторый необходимый фрагмент и одну или несколько функциональных групп с различной реакционной способностью.

Целью данной работы было получение циклобутилпроизводного 2-оксоэтансульфамида.



2-Циклобутил-2-оксоэтансульфамид (1) может быть принципиально получен (а) взаимодействием сульфида со сложным эфиром в условиях конденсации Кляйзена [1], (b) реакцией сульфида с альдегидом с последующим окислением полученного спирта [2]. Однако сложность выделения целевого продукта из реакционной смеси при реакции Кляйзена, а также малая доступность циклобутанкарбальдегида вынудила нас, основываясь на литературных данных [3], использовать метод (с) – взаимодействие литированного N,N-диметилметансульфамида с циклобутилкарбонитрилом, которая также приводит к образованию кетона через промежуточную стадию образования кетимина.

Методика предварительно была отработана на синтезе модельного вещества – продукта реакции 4-толуонитрила и литированного N,N-диметилметансульфамида. Промежуточные имины также были выделены и охарактеризованы.

[1] М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. Соед. - 2015. - Вып 51, №7. – С. 691-694

[2] Швец Е. Г., Колосов М. А., Подворотняя А. В., Орлов В. Д. // Вісник Харківського національного університету, серія “Хімія”. – 2016. – Вип. 27, N 50. – С. 56-59

[3] Методы элементоорганической химии // под ред. Несмеянова; Москва: Наука, 1971, Том 2, с. 849.

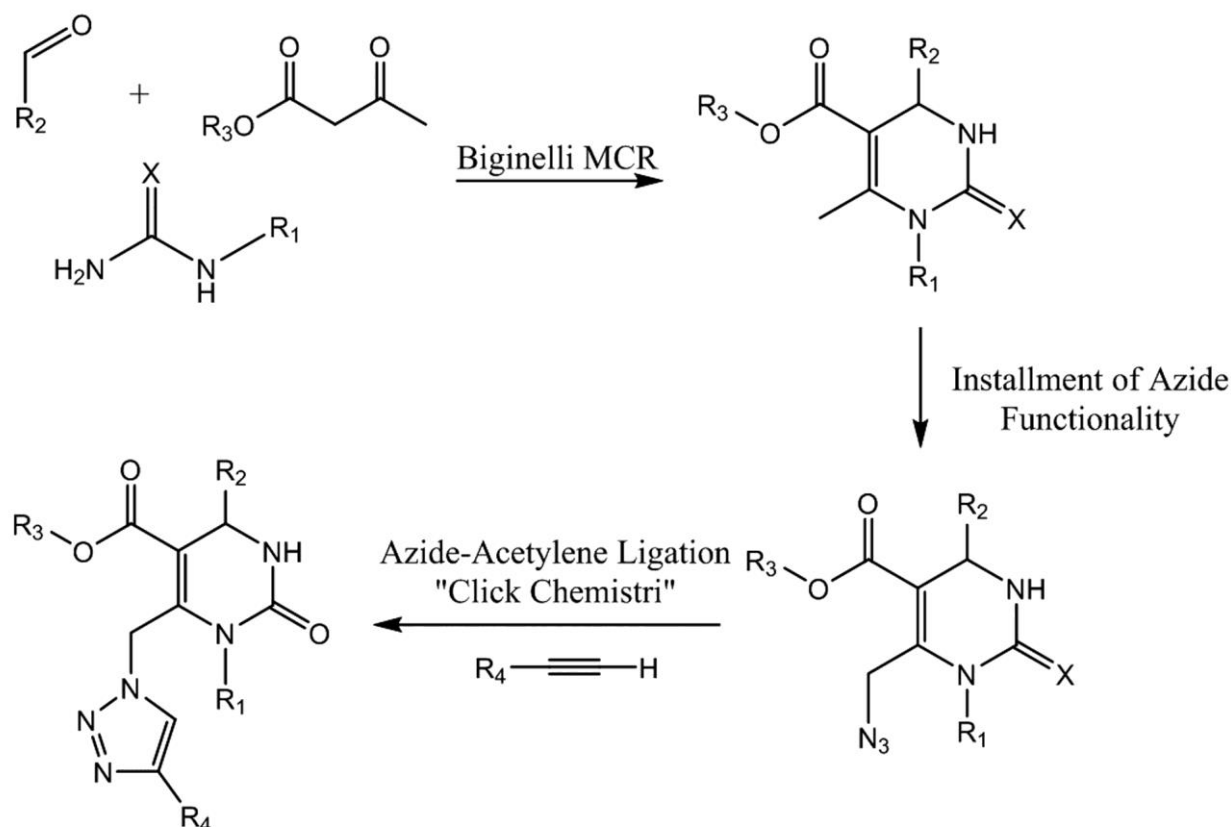
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ И КЛИК-ХИМИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Гелеверя А. А., Коваленко С. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

guliver55510@ukr.net

С целью создания фокусированных комбинаторных библиотек для высокопроизводительного биологического скрининга нами был разработан синтетический подход, основанный на использовании методов клик-химии и многокомпонентной реакции (MCR) Биджинелли. В настоящее время MCR приобретают все большее значение в органической и медицинской химии [1-3]. Трехкомпонентная конденсация Биджинелли особенно привлекательна из-за легкого создания каркаса 3,4-дигидропиримидона. В сочетании с клик-реакцией она дает большие возможности для создания темплейтов с четырьмя точками рандомизации.



X = O, S; R₁ = Alk, Ar, Het; R₂ = Ar, Het; R₃ = Alk, Ar.

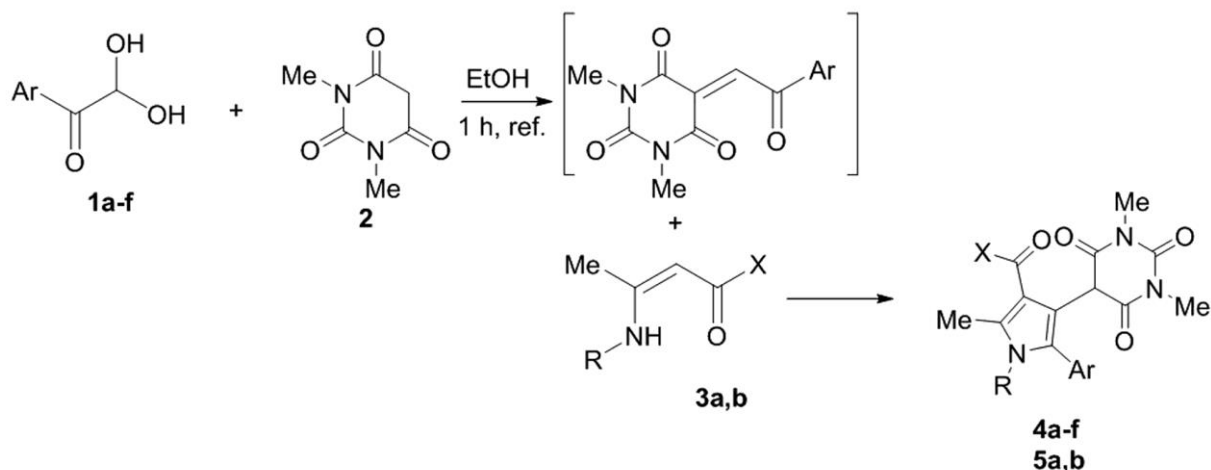
[1] Minoo Dabiri, Peyman Salehi, Mahboubah Bahramnejad, Majid Koohshari, Atousa Aliahmadi.; Helvetica Chimica Acta Vol. 97, Issue 3 (2014), pp. 375-383

[2] Bogdan Khanetsky, Doris Dallinger, and C. Oliver Kappe.; J. Comb. Chem. 2004, 6, 884-892

[3] Kappe, C. O. Tetrahedron 1993, 49, 6937-6963

qibridzhs@gmail.com

В цьому дослідженні нами запропоновані зручні синтетичні підходи до синтезу полізаміщених піролів за участю типових СН кислот (ацетилацетон, 1,3-диметибарбітурова кислота), гідратів арилглюксалів та енамінокетонів на основі ацетилацетону чи ацетооцтового естеру.



5a,b: R=H; X=OEt; Ar = Ph (**a**), 4-BrC₆H₄ (**b**).

77

СИНТЕЗ ТРИАЗОЛОБЕНЗОДІАЗЕПІНОНІВ ШЛЯХОМ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЗИД-АЛКІНОВОГО ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ УГІ

Желавський О. С.¹, Звягін Є. М.², Чебанов В.А.^{1,2}

¹ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України

zhelavskyy97@gmail.com

Бензодіазепінони – один із важливих класів терапевтичних препаратів із широким спектром біологічної дії, до якого входить транквілізуюча, антиконвульсивна, седативна та інші. Введення конденсованого триазольного фрагменту також дозволяє отримати триазолобензодіазепінони, що зараз є комерційно успішними лікарськими засобами для лікування розладів центральної нервової системи. Незважаючи на чисельні публікації про синтез різноманітних триазолобензодіазепінонів, пошук нових методів їх одержання для зменшення кількості стадій, підвищення атомної економії та розширення різноманіття субстратів все ще є актуальним. Зокрема триазолобензодіазепінони можуть бути ефективно отримані за допомогою багатокомпонентних реакцій та інших реакцій циклізації.[1,2]

У даній роботі нами був застосований підхід, що базувався на комбінуванні взаємодії за Угі та наступного внутрішньомолекулярного азид-алкінового циклоприєднання з метою отримання похідних триазолобензодіазепінонів **6** (схема 1).

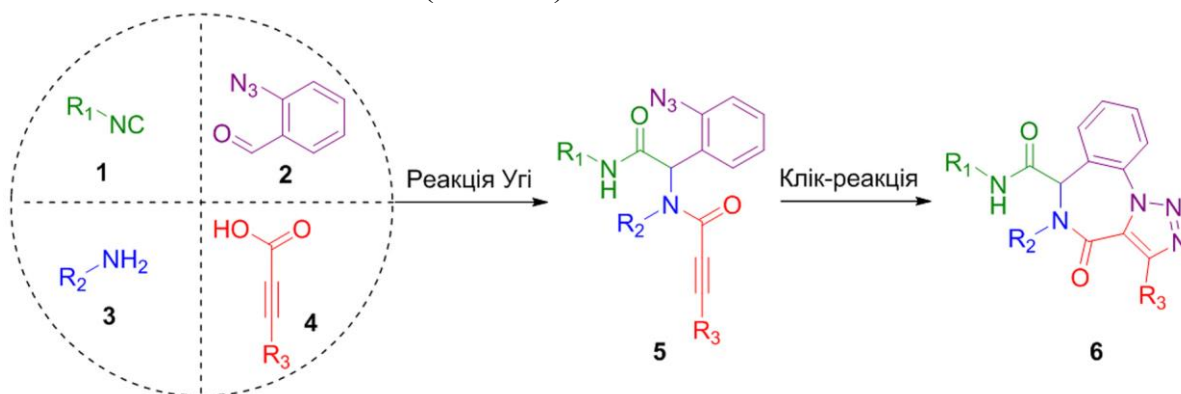


Схема 1. Комбінований підхід до синтезу триазолобензодіазепінонів

На першій стадії у чотирьохкомпонентну реакцію вводився, зокрема, 2-азидобензальдегід **2** та пропаргілові кислоти **4** для реалізації внутрішньомолекулярної постциклізації продукту. Були виділені речовини **5** із середніми виходами та високим ступенем чистоти. Наступна внутрішньомолекулярна циклізація проводилась або без застосування каталізатора, у разі продукту Угі на основі пропаргілової кислоти ($R_3 = H$), або з використанням рутенієвого каталізатора $(Cp)Ru(PPh_3)_2Cl$, але, несподівано,

було встановлено, що використання рутенієвого каталізатора є малоефективним для проведення внутрішньомолекулярного циклоприєднання на нетермінальних алкінах.

[1] D. D. Vachhani, A. Kumar, S. G. Modha, S. K. Sharma, V. S. Parmar, E. V. Van Der Eycken, 2013, 1223–1227.

[2] I. Akritopoulou-Zanze, V. Gracias, S. W. Djuric, 2004, 45, 8439–8441.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИН-4-ИЛ-ФЕНОЛОВ

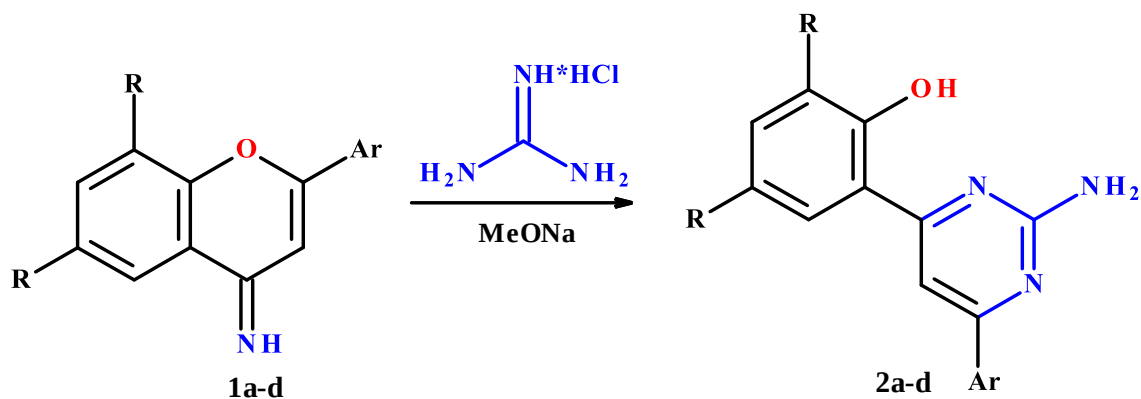
Загорулько С. П.¹, Фарат О. К.², Варениченко С. А.¹, Марков В. И.¹

¹ ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ZahorulkoSerhii92@gmail.com

Удобными синтонами в *one-pot* превращениях являются 4*H*-хромен-4-имины **1a-d**. Их электрофильный характер (атом С-2 и реже С-4) открывает перспективы для построения оригинальных систем с практически значимыми свойствами. Нами опубликован синтез на их основе ранее неизвестных 2-(1*H*-(би)пиразол-3-ил)фенолов, 2-(1,4(5)-(бензо)дiazепин-4-ил)фенолов [1]. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии 4*H*-хромен-4-иминов с 1,3-динуклеофилами, в настоящей работе мы изучили их способность реагировать друг с другом.



a – R = H, Ar = Ph; **b** – R = H, Ar = 4-NO₂C₆H₄; **c** – R = i-Pr, Ar = Ph;
d – R = i-Pr, Ar = 4-NO₂C₆H₄

Схема 1

В результате реакции 4*H*-хромен-4-иминов **1a-d** с гуанидином гидрохлоридом в присутствии эквимольного количества MeONa с хорошим выходом получены аминопиримидины **2a-d** (Схема 1). В спектрах ЯМР ¹H аминопиримидинов сигнал протона ОН-группы находится в области 13.3-13.7 м.д. Характерный сигнал пиримидинового цикла соответствует значению 7.35-7.9 м.д., а сигналы протонов аминогруппы находятся в области 6.63-6.94 м.д. Колебаниям аминогруппы в ИК спектре соответствует интенсивная полоса поглощения при 3358 см⁻¹. При 3428 см⁻¹ находится полоса поглощения группы ОН. В спектре ЯМР ¹³C характерные сигналы атомов углерода хроменого и пиримидинового циклов резонируют в слабopольной части спектра.

[1] С. П. Загорулько, С. А. Варениченко, О. К. Фарат, А. В. Мазепа, С. И. Оковитый, В. И. Марков *ХГС*, **2018**, 54(9), 859-867.

УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КАТІОНІВ Fe^{3+} , Cu^{2+} З ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ

Карпенко Ю. В., Омельянчик Л. О., Панасенко Т. В., Ярова М. Д.

Запорізький національний університет

karpenko.y.v@gmail.com

Меркаптоазоли можуть існувати у двох основних таутомерних формах, які проявляють різні реакційні властивості, що важливо для процесів полімеризації, комплексоутворення металів та реакцій заміщення. Деталі взаємодії молекули ДНК в розчині з координаційними сполуками металів можуть бути розглянуті з використанням модельних систем - водних розчинів ДНК. Вивчення сполук металів типу $[\text{ML}_m]^{n+}$, де М – іон-комплексоутворювач: Co(II) , Ru(II) , Rh(III) , Pd(II) , Pt(II) , а L – ліганди (молекули або іони), цікаві дослідникам у зв'язку з рядом їх властивостей. У першу чергу такі сполуки відносяться до потенційних протипухлинних препаратів, дію яких забезпечено наявністю координаційних зв'язків із ДНК.

Специфічні функції мікроелементів в організмі пов'язані з процесами комплексоутворення між білками й іонами відповідних металів. Поруч з іонами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} велику роль відіграють перехідні елементи, серед останніх головну роль відіграє Ферум. Пошук ферумовмісних препаратів, котрі легко засвоюються, висунуто ЮНЕСКО в якості однієї з найважливіших проблем. Сьогодні відомі численні фармпрепарати, які містять Ферум, проте постійно синтезуються нові з різним модульованим впливом на організм (ферумовмісні сполуки з амінокислотами, вітамінами).

Надзвичайно важливим для організму комплексоутворюючим іоном є Купрум(II); він входить до складу декількох важливих ферментів – учасників біологічного окиснення.

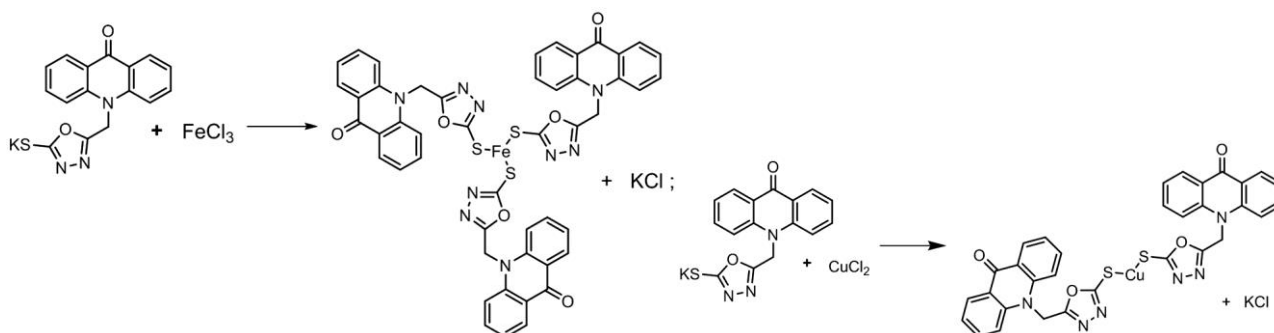


Рис. 1. Синтез комплексних сполук катіонів Феруму(III), Купруму(II) з новими гібридами 1,3,4-оксадіазол-2(3H)-тіону з акридин-9(10H)-оновим фрагментом

Синтезовані комплексні сполуки (рис. 1) з іонами Феруму(III), Купруму(II) імовірно можуть проявляти протипухлинну, противірусну, антибактеріальну, імуностимулюючу активності.

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНЕ ПЕРЕГРУПУВАННЯ СПІРОПОХІДНИХ БЕНЗОТІЄНО[2,3-*d*]ПІРИМІДИНІВ У ПОХІДНІ БЕНЗОТІЄНО[2,3-*b*]ПІРИДИН-ОНУ

Ковтун А. В.¹, Токарева С. В.¹, Варениченко С. А.¹, Фарат О. К.², Марков В. І.¹

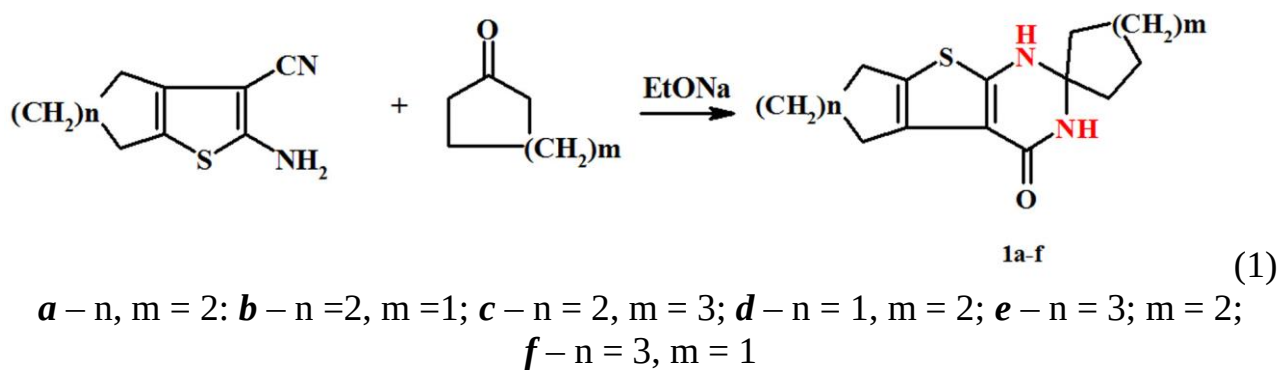
¹ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

² Московський державний університет ім. М. В. Ломоносова

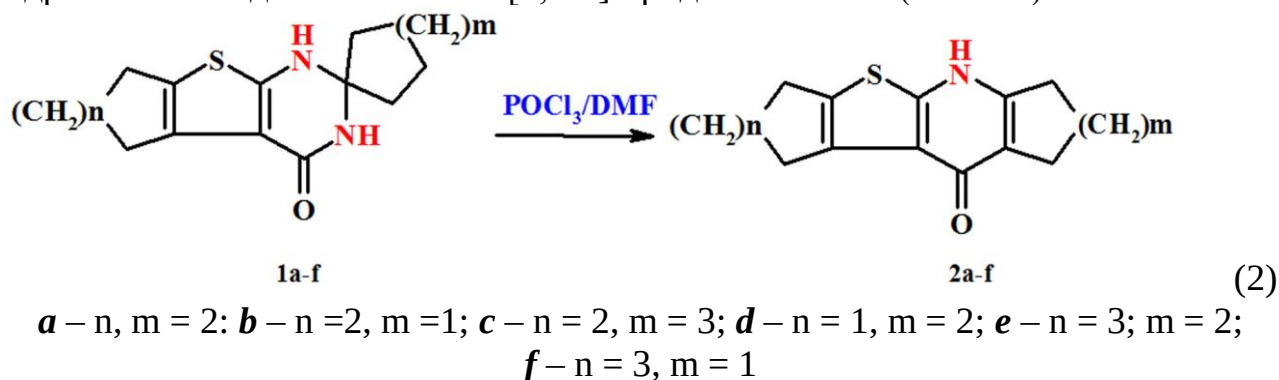
kovtunchem@gmail.com

Перспективним напрямком органічної хімії є використання реагенту Вільсмайєра-Хаака у різноманітних реакціях конденсації, циклізації і перегрупування. Гарним прикладом є доміно-реакція заміщених спірохіназолонів та 1,3-бензоксазинів під дією даного реагенту, яка приводить до утворення гідрованих похідних акридину та формілпохідних ксантену [1-4]. Оскільки у літературі немає прикладів подібних реакцій, вивчення аналогічних реакцій на нових об'єктах викликає беззаперечний інтерес.

Спіропохідні бензотієно[2,3-*d*]піримідинів представляють собою унікальні системи для синтезу різних поліфункціональних гетероциклів завдяки реакціям внутрішньомолекулярного перегрупування. Сполуки **1a-f** отримано конденсацією амінотіофенів з відповідними кетонами у присутності етилату натрію (схема 1).



Електрофільне перегрупування спіропохідних бензотієно[2,3-*d*]піримідинів під дією реагенту Вільсмайєра-Хаака приводить до утворення гідрованих похідних бензотієно[2,3-*b*]піридин-онів **2a-f** (схема 2).



- [1] Markov V. I.; Farat O. K.; Varenichenko S. A.; Velikaya E. V. Mendeleev Commun. 2012, 22, 101.
- [2] Varenichenko S. A.; Farat O. K.; Markov V. I. Chem. Heterocycl. Compd. 2015, 50, 1602.
- [3] Farat O. K.; Markov V. I.; Varenichenko S. A.; Dotsenko V. V.; Mazepa A. V. Tetrahedron, 2015, 71, 5554.
- [4] Farat O. K.; Ananyev I. V.; Varenichenko S. A.; Zaloznaya E.V.; Markov V. I. Chem. Heterocycl. Compd. 2019, 55, 38.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛО[3,4-В]ПИРИДИНОВЫЕ И ПИРРОЛУКСУСНАЯ КИСЛОТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ В РЕАКЦИИ УГИ

Коломиец А. В.^{1,2}, Мурлыкина М. В.², Чебанов В. А.^{1,2}

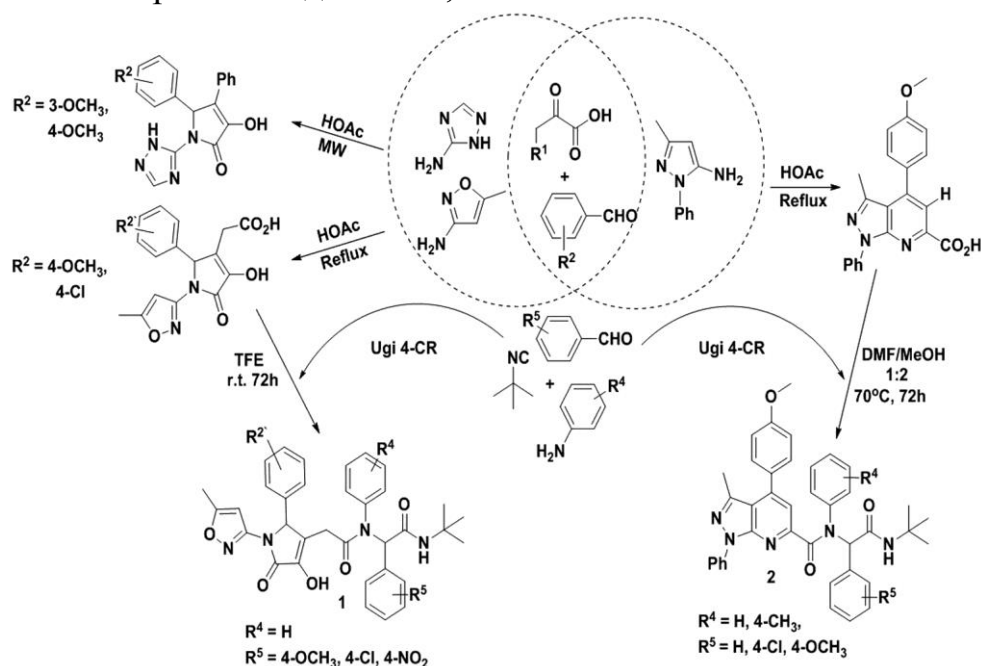
¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

s.kolomietss2017@gmail.com

Многокомпонентные реакции являются удобным инструментом для синтеза соединений, которые могут находить применение в медицинской химии. Например, реакции аминокетонных соединений по типу Дёбнера приводят к получению азолосодержащих фрагментов, которые часто встречаются в природных и синтетических биологически активных веществах [1]. В то же время, изоцианидные взаимодействия по типу реакции Уги применяются для синтеза соединений, содержащих структуру пептидомиметика [2].

Нами была осуществлена комбинация двух многокомпонентных реакций: полученные в конденсации по типу Дёбнера пирролоны на основе ароматических альдегидов, 3-амино-5-метилизоксазола и α -кетоглутаровой или 3-амино-1,2,4-триазола и пировиноградной кислот [3], а также пиразоло[3,4-*b*]пиридиновые кислоты [3] были введены в реакцию Уги с ароматическими альдегидами, аминами и *трет*-бутилизоцианидом с формированием карбоксамидов 1 и 2, соответственно.



[1] Ingold, M.; Daputo, R.; Victoria, S.; Galliussi, G.; Batthyány et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 143, 1888–1902.;

[2] Huang, Y.; Wolf, S.; Bista, M.; Meireles, L.; Camacho et al. *Chem. Biol. Drug Des.* **2010**, 76 (2), 116–129;

[3] Сахно Яна Игоревна. Реакции гетероциклизации пировиноградной кислоты и ее производных с аминокетонами : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 / Сахно Яна Игоревна. – Харків, 2008. – 190 с.

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗА ЕСТЕРІВ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-4 КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

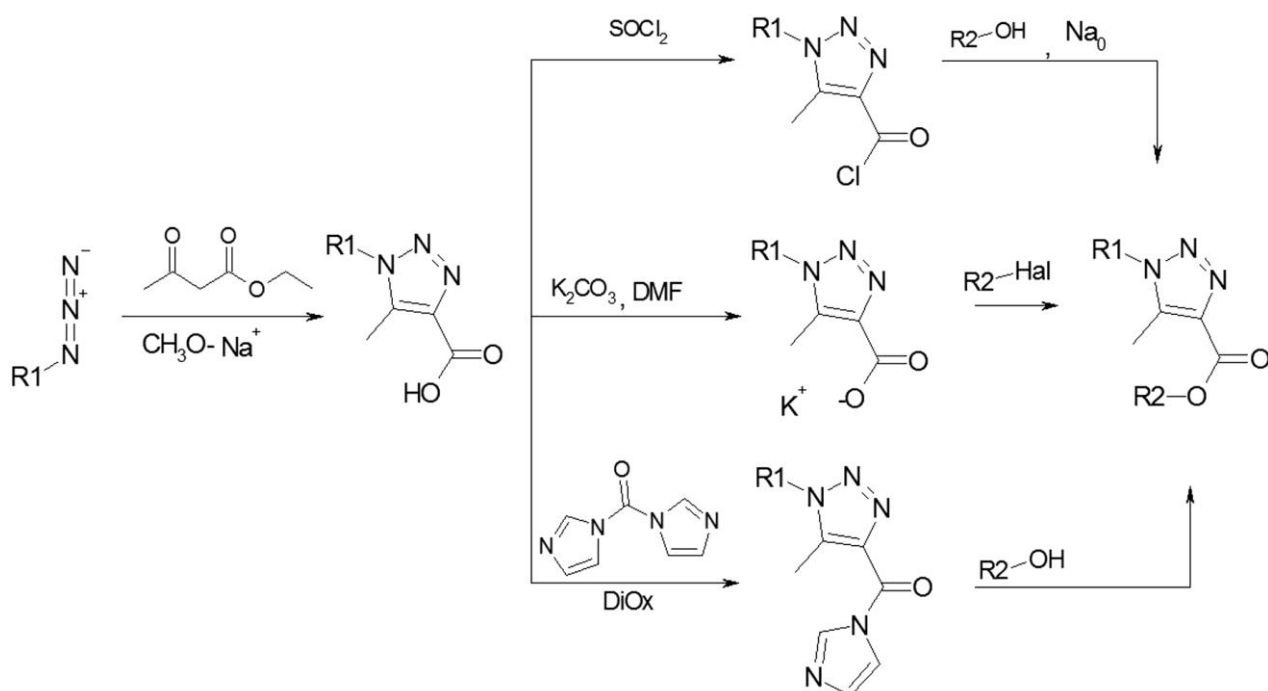
Коновалова О. Д., Коваленко С. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

alen.alenochka1@gmail.com

Похідні 1,2,3-триазолів є перспективним класом гетероциклічних сполук завдяки їх широкому використанню. Актуальність їх синтезу та вивчення реакційної здатності обумовлена тим, що ці сполуки проявляють біологічну активність, а саме: антибактеріальну, протівірусну, нейролептичну, протитуберкульозну та інші.

Естери 1,2,3-триазол-4 карбонових кислот мають потужний синтетичний потенціал і широко використовуються як «core building blocks» у комбінаторному синтезу. Нами було досліджено три методи синтезу естерів 1,2,3-триазол-4 карбонових кислот. Експериментально ми встановили, що найбільш оптимальним методом отримання даних речовин є алкілування кислот галогенопохідними в присутності поташу. Вихід становив 95-97%, що на 10-20% більше у порівнянні з іншими шляхами синтезу.



R1 = Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, 4-F-Ph, Bn, 4-OMe-Bn

R2 = Me, Et, cyclopropylmethyl, but-3-ene

Hal = Cl, Br, I

Будову та чистоту всіх синтезованих сполук визначено за допомогою ТШХ, ЯМР ^1H та мас-спектроскопії.

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Кулешова Т. С., Скороход К. С., Галстян Г. А.

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

aggaalst@gmail.com

Продукти окиснення етилбензену та його заміщених - відповідні ацетофенони та α -фенілетаноли є важливою сировиною для виробництва духмяних речовин у парфумерії та виготовлення лікарських препаратів.

У промисловості їх одержують за реакцією Фріделя-Кравца виходячи з бензену і ацетилхлориду або ацетатного ангідриду в присутності AlCl_3 чи FeCl_3 , або рідиннофазним окисненням етилбензену киснем повітря при 388-393 К (каталізатор - бензоати Co , Cu , Mn , Ni , Pb чи Fe). Проте, більшість з цих методів не мають майбутнього за причин технологічної складності, жорстких умов синтезу та низьких коефіцієнтів переробки вихідної сировини і її доступності. Тому розробка нового екологічно чистого методу синтезу ацетофенонів окисненням відповідного етилбензену озоном у розчині ацетатної кислоти є актуальною задачею.

Озонування етилбензену вивчалось в присутності каталізатора - манган(II) ацетату в середовищі льодяної оцтової кислоти при температурі 15°C. Показано, що за умов каталізу селективність окиснення за етильною групою підвищується з 35%, що спостерігається у випадку некаталітичної реакції до 65% (табл.). Причому, введення в ароматичне кільце етилбензену атома бромово підвищує селективність окиснення за етильною групою до 72%, а заміна галогену на електроноакцепторну нітрогрупу – до 86% (табл. 1), що узгоджується з уявленнями щодо електронного впливу замісників на електрофільну атаку озону за ароматичним кільцем і бічним ланцюгом.

Табл 1. Окиснення заміщених етилбензену озоном в ацетатній кислоті при температурі 15 °C. ($[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Сполука	Час окиснення, год	Вихід озонідів, %	Вихід продуктів за бічним ланцюгом, %	
			α -фенілетанол	ацетофенон
Етилбензен	1,5	23	10	65
4-Брометилбензен	2,5	14	10	72
4-Нітроетилбензен	3,5	-	12	86

Показано, що визначальну роль в селективному окисненні етилбензену та його кисневмісних похідних за бічним ланцюгом відіграє двохстадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в систему окиснення за бічним ланцюгом здійснюється по реакції з окисненою формою металу.

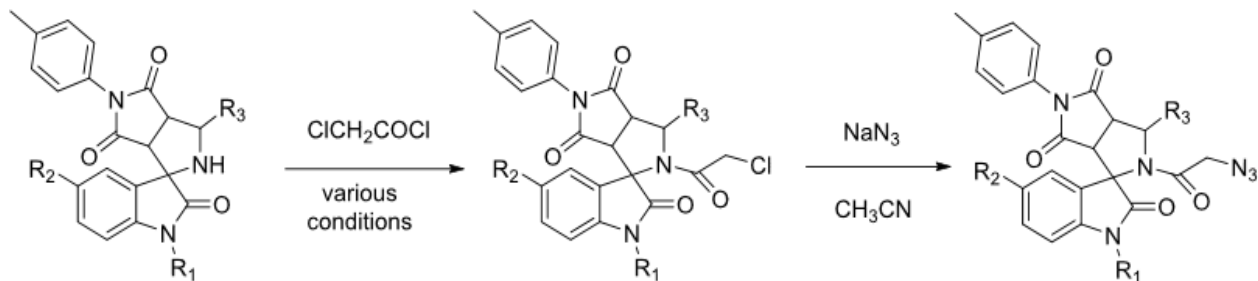
2-ХЛОРОАЦЕТАТИ ТА АЗИДИ НА ОСНОВІ 3,2'-СПІРОПРОЛІДИНОКСОІНДОЛІВ

Кулик К. В.¹, Павловська Т. Л.^{1,2}, Семененко О. М.²,
Мурликіна М. В.^{1,2}, Ліпсон В. В.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна=
² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України=

karinka235@ukr.net

Спіропролідинооксоіндоли є важливим класом природних сполук з яскраво вираженими біологічними властивостями, а спіропоєднані гетероцикли предствлені серед потенційних лікоподібних речовин. Серед синтетичних стратегій побудови п'ятичленних гетероциклів реакції 1,3-диполярного циклоприєднання азометин-ілідів, що утворюються *in situ* шляхом конденсації ізатинів і α -амінокислот з різноманітними диполярофілами, є найбільш ефективними [1]. Наявність в синтезованих нами циклоадуктах вторинної аміногрупи дозволило одержати їх 2-хлороацетатні похідні, які в подальшому було перетворено в азиди, що є прекурсорами для проведення «клік»-реакції з ацетиленовою похідною бетулонової кислоти.



[1] T.L. Pavlovska, R.G. Redkin, V.V. Lipson, D.V. Atamanuk, Mol. Divers., 2016, 20, 299-344.

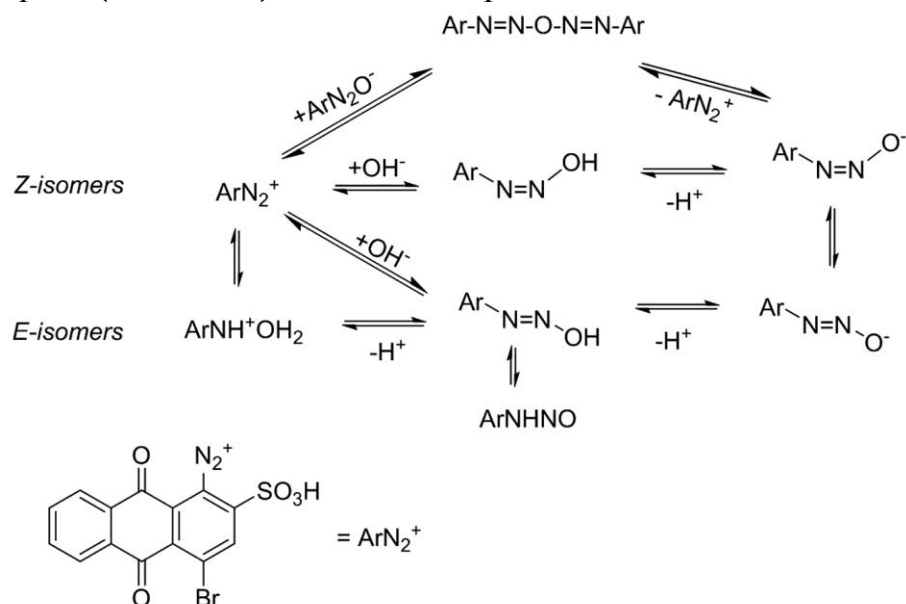
КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-БРОМ-1-ДІАЗОНІО-9,10-АНТРАХІНОН-2-СУЛЬФОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Куротчин М. Р., Лучкевич Є. Р., Тарас Т. М., Жолобюк Г. В., Шупенюк В. І.

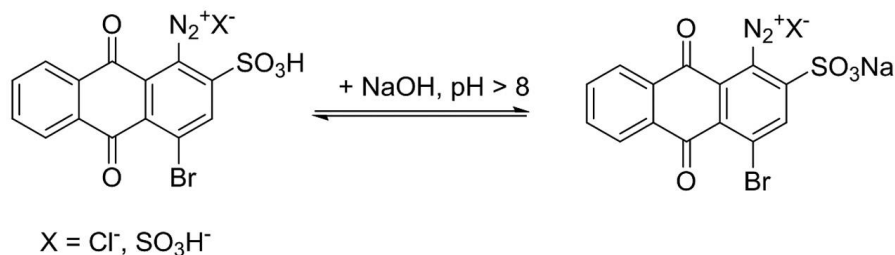
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника м. Івано-Франківськ

taras.tanya.if@gmail.com

Однією із основних характеристик діазосполук є їх кислотність. Діазосполуки зазнають кислотно-основних перетворень. При чому кислотно-основні перетворення *цис*(E-isomers)-ряду проходять швидко, тоді як процеси пов'язані з *транс*(Z-isomers)-похідними проходять значно повільніше [1].



Відповідно для визначення оптимальних умов проведення реакції С- та N-азосполучення слід знати кислотність, визначити рН середовища в якому реакція проходить достатньо швидко, а швидкість розкладу мінімальна. Значення констант кислотності та концентрації кожної з діазоформ за різних значень рН є надзвичайно важливим. Діазотована бромамінова кислота в кислому середовищі випадає в формі внутрішньої солі. Як виявилось розчинність такої солі надзвичайно низька, що не давало можливості провести визначення з використанням класичних методик. Натомість в лужному середовищі розчинність є значною, що й дозволяла проводити визначення з використанням лужних розчинів.



На кінетичній кривій азосполучення спостерігається дві ділянки швидке азосполучення на першій стадії та повільне на другій, що може вказувати на те, що в лужному середовищі встановлюється рівновага між *цис* (E)- та *транс* (Z)-формами діазотат-аніону.

Загально прийнятим методом визначення констант кислотності є потенціометричне та спектрофотометричне титрування. У разі потенціометричного титрування ми отримали значення щодо прямого та зворотнього титрування діазотованої бромамінової кислоти, математична обробка показала, що величина з урахування одного рН та 2 рН коректні, це вказує на те що як у випадку дослідження кислотно-основних перетворень 1-діазонію-антрахінону без замісників константи кислотності діазоній катіону і діазо-гідроксиду приблизно однакові це повинно призводити до високої концентрації діазо-гідроксиду, і відповідно за класичними уявленнями з похідними бензену високою швидкістю розкладу, натомість як виявилось навіть за таких умов розклад проходить повільно, що вказує на можливу стабілізацію малостабільної форми діазонію за участю оксигена карбонільної групи. Також слід відмітити що замість очікуваного зростання кислотності діазобромамінової кислоти порівняно з 1-діазонію-антрахіноном [2], було отримано величини що вказують на значно нижчу кислотність, що теж вимагає додаткового вивчення.

Спектрофотометричне титрування передбачає визначення оптичної густини розчину діазо за різних значень рН середовища. Так як даний метод більш чутливий концентрація діазосполуки має бути суттєво знижено. Робоча концентрація під час проведення визначення було знижено до $4 \cdot 10^{-5}$ моля. Порівняння констант кислотності за потенціометричним титруванням дорівнює 11,75, і за спектрофотометричним титруванням 9,24 вказують про їх суттєве розходження. Імовірно таке розходження пов'язано з тим, що в першому випадку має місце визначення константи кислотності *цис*-діазогідроксиду, тоді як друга величина відповідає за кислотність *транс*-діазогідроксиду.

На таку ймовірність також вказує те, що у разі використання низьких концентрацій діазосполук як у випадку спектрофотометрії у разі додавання розчину діазосполуки до розчину активної азосладової (Р-солі) утворення азопродукту не спостерігається. Рівновага *цис*- та *транс*-діазогідроксиду повністю зміщена в форму *транс*-похідного. Натомість за високих концентрацій діазокатіону як у випадку потенціометричного титрування кінетична крива має дві стадії швидке азосполучення з *цис*-формою та повільне з *транс*-формою.

[1] Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензолдiazониев в водной среде/ Е.Р. Лучкевич, В.Е. Милейко, И.Л. Багал, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1986. – Т.56, № 7. – С. 1574-1592.

[2] Підбір умов синтезу триазенів антрахінонового ряду / О. П. Сабадах, М. Г. Мокляк, Є. Л. Лучкевич та ін. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», серія Хімія, технологія речовин та їх застосування – 2014. - № 787. С. 251.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 4-ХЛОРОФЕНІЛ-[3-(2-ТІЄНІЛ)-2-ПРОПЕН-1-ІЛ]АМІНУ З ДИХЛОРМАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

*Лаба Є.-О. В.¹, Лучечко В. Б.¹, Литвин Р. З.¹,
Кінжибало В. В.², Горак Ю. І.¹, Обушак М. Д.¹*

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

² Інститут низьких температур і структурних досліджень,
ПАН, Вроцлав, Польща

Laba.Ye.Oleh@gmail.com

Перспективними реагентами для реакцій [4+2]-циклоприєднання є тієніл-2-пропен-1-іламіни, але у реакції Дільса-Альдера вони вивчені мало. Ми дослідили взаємодію 4-хлорофеніл-[3-(2-тієніл)-2-пропен-1-іл]аміну **1** з 3,4-дихлормалеїновим ангідридом **2** з метою здійснити тандемну реакцію ацилювання/циклоприєднання. З'ясували, що у знайдених умовах така реакція відбувається, але замість більш очікуваного продукту ароматизації бензотіофенового скелету (**4**) внаслідок елімінування двох молекул хлороводню одержали 4-хлоро-6-(4-хлорофеніл)-6,7,7а,8-тетрагідро-5H-тієно[2,3-f]ізоіндол-5-он **5**. Таким чином інтрамолекулярна реакція Дільса-Альдера (IMDA) у цьому випадку відбувається з елімінуванням однієї молекули HCl і декарбоксілюванням:

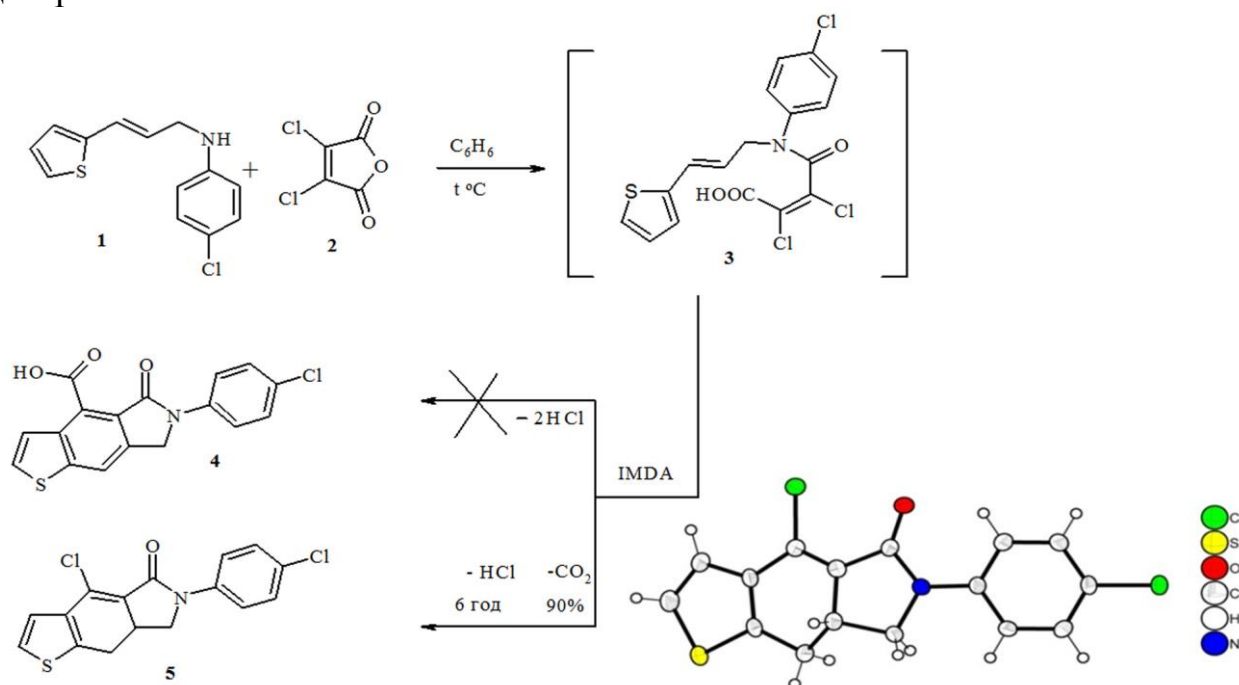


Рис. 1. Молекулярна структура 4-хлоро-6-(4-хлорофеніл)-6,7,7а,8-тетрагідро-5H-тієно[2,3-f]ізоіндол-5-ону **5** за даними РСА

Такий, дещо неочікуваний, перебіг реакції циклоприєднання спонукає продовжувати дослідження в цьому напрямі.

1,3-ДИПОЛЯРНЕ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ АЗОМЕТИН-ІЛІДІВ НА ОСНОВІ ІЗАТИНІВ І АЦИКЛІЧНИХ α -АМІНОКИСЛОТ ДО АРОЇЛАКРИЛОВИХ КИСЛОТ

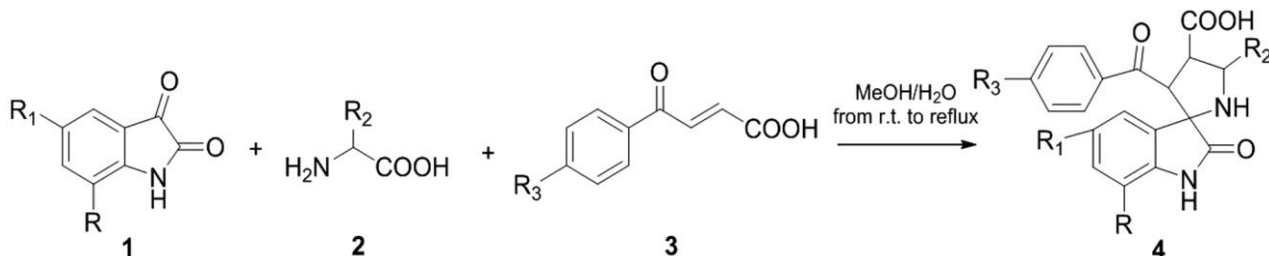
Луц А. С.¹, Павловська Т. Л.^{1,2}, Липсон В. В.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України»

luts.gemini2505@gmail.com

Спірооксоіндоли належать до лікоподібних сполук та є синтетичними аналогами природних алкалоїдів зі спіропіролідіновим фрагментом. Останнім часом все більше уваги приділяють реакціям 1,3-циклоприєднання за участю азометин-ілідів, одержаних *in situ* з α -амінокислот та ізатинів, до диполярфілів, що містять активований подвійний зв'язок. Особливого інтересу заслуговують реакції за участі несиметричних диполярфілів та азометин-ілідів на основі ациклических кислот, оскільки постає питання регіо- та стереоселективності циклоприєднання. Трикомпонентні конденсації ізатинів **1** з ациклическими α -амінокислотами **2** та ароїлакриловими кислотами **3** завершуються утворенням циклоадуктів **4**. Наявність в молекулах одержаних циклоадуктів декількох реакційних центрів робить їх цікавими об'єктами постциклізації.



[1] T.L. Pavlovskaya, F.G. Yaremenko, V.V. Lipson, S.V. Shishkina, O.V. Shishkin, V.I. Musatov, A.S. Karpenko, Beilstein J Org Chem 10, 117 (2014); [2] T.L. Pavlovskaya, R.G. Redkin, V.V. Lipson, D.V. Atamanuk, Mol Divers 20, 299 (2016)

ПОРІВНЯННЯ АКТИВНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ КУПРУМУ (I) У РЕАКЦІЯХ АЗИД-АЛКІНОВОГО ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Мазур М. О.¹, Звягін Є. М.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України

mazur.m.a47@gmail.com

Каталізоване купрумом азид-алкінове циклоприєднання (CuAAC) є однією з найбільш широко застосовуваних і простих в управлінні реакцій в арсеналі органічної хімії. CuAAC дозволяє легко та з великими виходами синтезувати 1,4-дизаміщені-1,2,3-триазиoli 1 [1]. Деякі з них є прекурсорами для подальшого синтезу полінітрогеновмісних гетероциклічних сполук, наприклад 1,2,3-триазоліл-1,2,4-триазолілтетразолів 2, які є ефективними комплексонами для іонів важких металів [2] (схема 1).

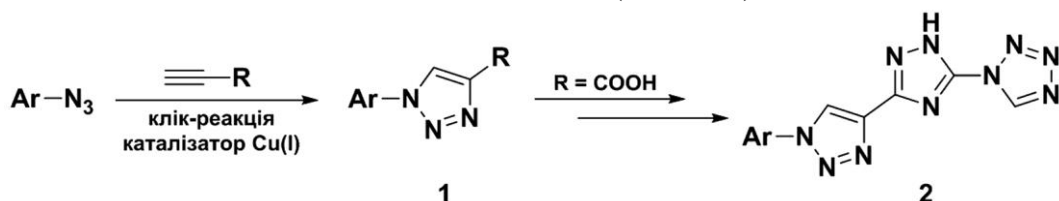


Схема 1. Синтез полінітрогеновмісних комплексонів.

У сучасній науковій літературі пропонуються різні каталітичні системи для реакцій CuAAC, що можна пояснити широким спектром вихідних речовин. Для різних субстратів та завдань оптимальні результати вимагають використання різних розчинників та джерел іону одновалентного купруму [3].

У даній роботі порівняно активності трьох каталітичних систем у реакціях CuAAC арилазидів з пропаргіловою кислотою та фенілацетиленом:

1. CuSO_4 , аскорбат натрію, H_2O , $t\text{-BuOH}$;
2. CuI , DIPEA, CH_3COOH , CH_2Cl_2 ;
3. Cu , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, CH_3CN .

На основі одержаних експериментальних даних запропоновано каталізатори для зазначених реакцій азид-алкінового циклоприєднання.

[1] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 14, pp. 2596–2599, 2002.

[2] I. M. Zviagin et al., *Funct. Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 619–624, 2018.

[3] R. Berg and B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 9, pp. 2715–2750, 2013.

БІДЖИНЕЛЛІ-ПОДІБНИЙ СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2-АМІНОТІАЗОЛА ЗА УЧАСТЮ ГІДРАТІВ АРИЛГЛЮКСАЛЕЙ, 1,3-ДИМЕТИЛБАРБІТУРОВОЇ КИСЛОТИ І ТІОСЕЧОВИНИ

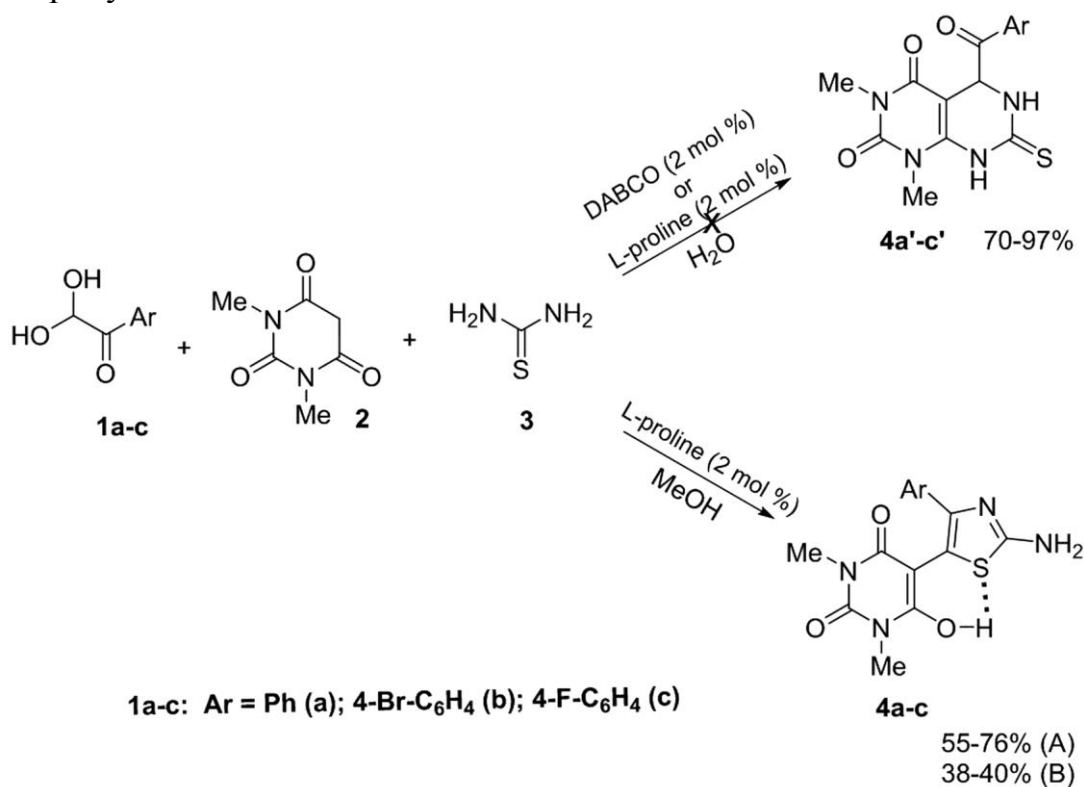
Марченко К. І., Колос Н. М., Замігайло Л. Л.

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна

katrin_marchenko@yahoo.com

Арилглюксалі часто виступають зручними і легкодоступними прекурсорами в синтезі багатьох гетероциклічних сполук. Останнім часом багато циклоконденсацій за участю арилглюксалів проходять як однореакторні мультикомпонентні реакції (доміно-реакції). Такі процеси є потужними синтетичними інструментами, дозволяють одержувати складні сполуки (скафолди) і характеризуються високою ефективністю, економією матеріалів, розчинників, часу, праці й енергоресурсів.

Раніше нами було детально досліджено ряд Біджинеллі-подібних мультикомпонентних реакцій за участю гідратів арилглюксалей, ряду СН кислот (барбітурова, 1,3-диметилбарбітурова кислота, тіобарбітурова кислота) з сечовиною та тіосечовиною. Зокрема, кип'ятіння арилглюксалів **1a-c**, похідних барбітурової кислоти **2** і тіосечовини **3** веде до утворення 5-(2-аміно-4-арилтіазол-5-іл)-6-гідрокси-1,3-диметилпіримідин-2,4-діонів **4a-c** [1]. Взаємодію здійснювали двома способами: послідовним введенням реагентів (метод А) або однореакторно (метод В). Як виявилось, перший варіант синтезу є більш продуктивним.



Саме тому ми зацікавилися результатами статті Рімаза М. і співавторів, в якій повідомляється, що проведення Біджинеллі-подібної реакції у водному середовищі в присутності каталізатора DABCO або L-проліну між гідратами арилгліоксалей **1**, 1,3-диметилбарбітуровою кислотою **2** і тіосечовиною **3**, веде до синтезу піридо[4,5-d]піримідинів **5a'-c'**. Експериментальні умови взаємодії вихідних компонентів в роботі Рімаза М. відрізняються від умов, описаних нами раніше, однак спектральні характеристики для сполук **4a-c**, синтезованих нами, і сполук **4a'-c'**, одержаних авторами, - ідентичні. Тому ми провели конденсацію вихідних речовин як в метанолі, так і в воді в присутності L-проліну. Сполуки, одержані в різних умовах за даними спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C , ТСХ та т. пл, співпадали з характеристиками одержаних раніше речовин **4a-c**. Таким чином, можна стверджувати, що продуктами дослідженої нами (як і авторами роботи [2]) мультикомпонентної конденсації арилгліоксалів, тіосечовини і 1,3-диметилбарбітурової кислоти є похідні саме 2-амінотіазолу.

[1] Rimaz, M; Khalafy, J.; Mousavi, H. Res. Chem. Intermed. 2016, 42

[2] N. N. Kolos, L. L. Zamigailo, Musatov, V. I. Chem. Heterocycl. Compd. 2009, 45

ТРИКОМПОНЕНТНА ВЗАЄМОДІЯ КИСЛОТИ МЕЛЬДРУМА, 3-АМІНО-5-МЕТИЛПІРАЗОЛУ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

Миронова В. В.¹, Семененко О. М.², Лінсон В. В.^{1,2}

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

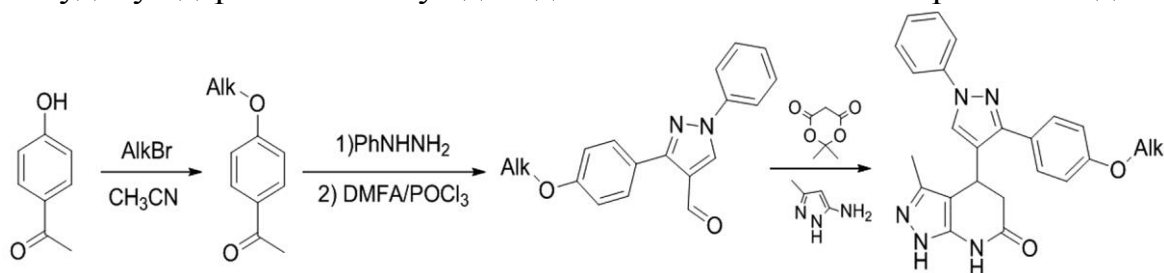
² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України

nikenamironova@gmail.com

Відомості про хімічні властивості кислоти Мельдрума (2,2-диметил-1,3-діоксан-4,6-диону) і використання її похідних в синтезі різноманітних гетероциклів представлені у багатьох роботах. Її взаємодія з електрофілами зазвичай супроводжується збереженням циклу. Карбонільні сполуки утворюють з 2,2-диметил-1,3-діоксан-4,6-дионом як 5-метиліден-прохідні, так і продукти конденсації 2:1 на кшталт адуктів Міхаеля. У більшості випадків серед продуктів термолізу цих речовин переважають кетени, що утворюються в результаті розриву С-О зв'язку, відщеплення молекули ацетону і виділення вуглекислого газу. З цим явищем пов'язана більшість досліджень, присвячених синтезу різноманітні гетероциклів на основі 2,2-диметил-1,3-діоксан-4,6-диону.

Взаємодією кислоти Мельдрума, 3-(4-алкоксифеніл)-1-феніл-піразол-4-карбальдегідів та 3-аміно-5-метил-піразолу нами були синтезовані нові похідні 2-піридону, що містять у структурі гетероциклічні замісники та ліпофільний фрагмент. Відомо, що 2-піридини володіють такими важливими фармакологічними властивостями як інгібування зворотної транскриптази вірусу імунодефіциту людини-1, а також є аналогами кардіотонічних препаратів Milrinone, Amrinone для лікування серцевої недостатності. Сполукам цього ряду також притаманні протипухлинна та антибактеріальна дія [1,2].

Будову одержаних сполук доведено ЯМР ¹H та ІЧ спектральними даними.



Alk = CH₃, C₃H₇, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₆H₃₃

[1] P.S. Dragovich, T.J. Prins, R. Zhou, E.L. Brown, F.C. Maldonado, S.A. Fuhrman, L.S. Zalman, T. Tuntland, C.A. Lee, A.K. Patick, D.A. Matthews, T.S. Hendrickson, M.B. Kosa, B. Liu, M.R. Batugo, J.P.R. Gleeson, S.K. Sakata, L. Chen, M.C. Guzman, J.W. Meador III, R.A. Ferre, S.T. Worland, J. Med. Chem. 45 (2002) 1607–1623.

[2] P.S. Dragovich, T.J. Prins, R. Zhou, T.O. Johnson, E.L. Brown, F.C. Maldonado, S.A. Fuhrman, L.S. Zalman, A.K. Patick, D.A. Matthews, X. Hou, J.W. Meador, R.A. Ferre, S.T. Worland, Bioorg. Med. Chem. Lett. 12 (2002) 733–738.

АЗОМЕТИНИ НА ОСНОВІ 3-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ЯК ІНТЕРМЕДІАТИ В СИНТЕЗІ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-А]ПІРИМІДИНОВИХ СПОЛУК

Мормило П. В.^{1,2}, Комихов С. О.^{1,2}

¹ Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

² ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України

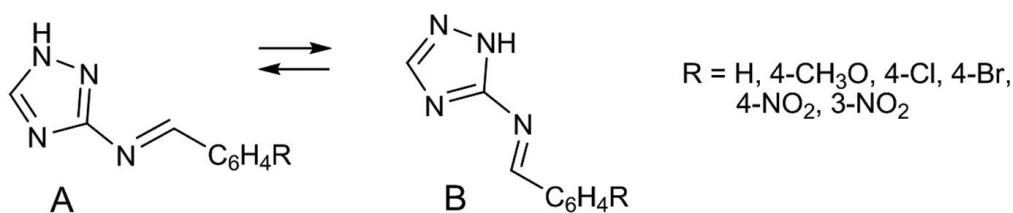
pavelmormilo45@gmail.com

Відомо [1], що азометини 3-аміно-1,2,4-триазолу з ароматичними альдегідами є можливими інтермедіаами у багатокомпонентному синтезі частково гідрованих похідних 1,2,4-триазоло[1,5-а]піримідину, виступаючи гетеродієсновою компонентою.

Разом з тим, аналіз літературних даних з препаративного отримання таких азометинів свідчить, що є ряд питань відносно закономірностей їх утворення і їх надійної спектральної ідентифікації.

Нами вивчено реакцію взаємодії 3-аміно-1,2,4-триазолу з серією ароматичних альдегідів у нейтральному, основному та кислому середовищі. Встановлено, що утворення азометину відбувається вже за умов кімнатної температури; кислотний каталіз сприяє збільшенню швидкості і виходу, при цьому основний каталіз майже не впливає на перебіг взаємодії.

Спектри ЯМР ¹H синтезованих азометинових сполук показують наявність у ДМСО-d₆ принаймні двох форм (А та В). За допомогою кореляції хімічних зсувів з електронними ефектами замісників у ароматичному ядрі здійснено віднесення сигналів у спектрі. Залучення квантовохімічних розрахунків показало, що форми А та В сполук, імовірно, пов'язані між собою динамічними процесами прототропної таутомерії та внутрішньомолекулярного обертання:



Для синтезованих азометинових сполук встановлено можливість гетероциклізації в результаті їх взаємодії з циклогексаноном в умовах кислого каталізу: продукти гетероциклізації є гексагідропохідними 1,2,4-триазоло[1,5-а]хіназоліну.

[1] S. A. Komykhov, A. A. Bondarenko, V. I. Musatov, M. V. Diachkov, N. Yu. Gorobets, S. M. Desenko, *Chem. Heterocycl. Compd.* 53, 378-380 (2017).

СИНТЕЗ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ СУЛЬФОНІВ ТА СУЛЬФАМІДІВ

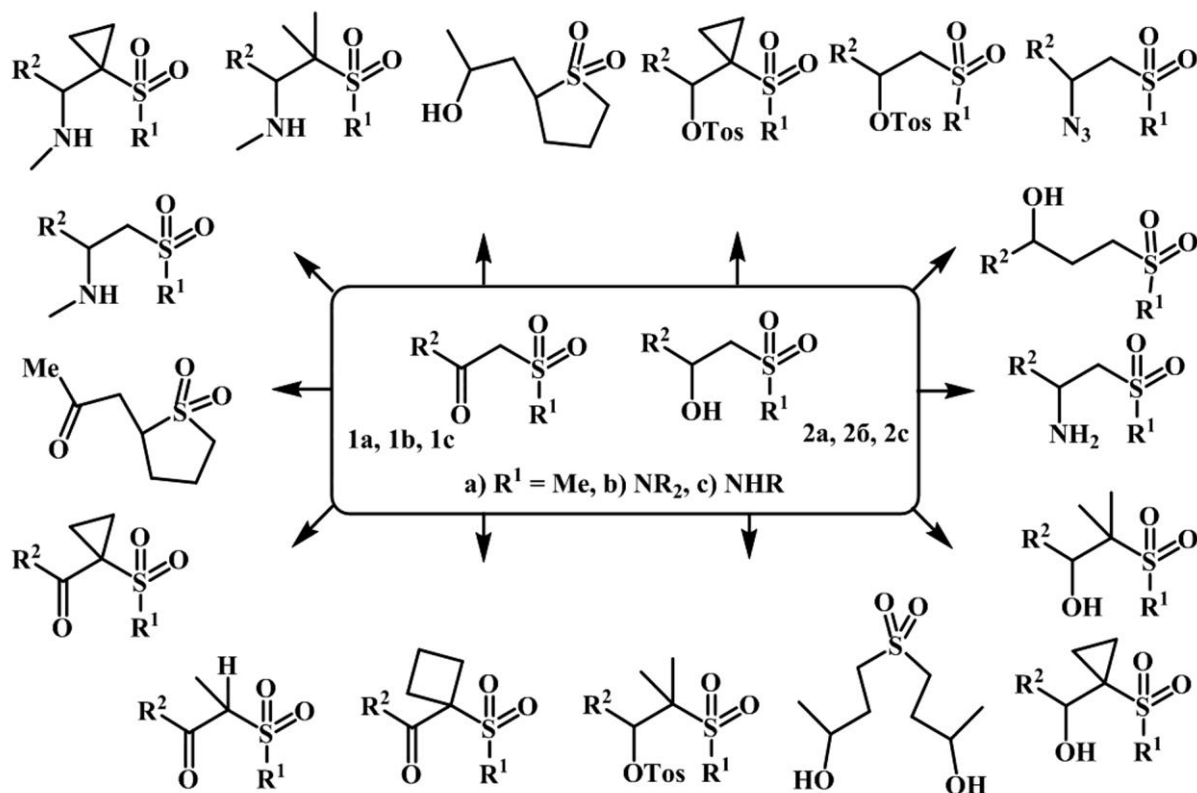
Підворотня А. В., Колосов М. А.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

anastasiya.podvorotnyaya@gmail.com

На сьогоднішній день відома велика кількість публікацій, присвячених синтезу сполук з сульфоною та сульфамідною групою, адже відомо, що такі сполуки використовуються для синтезу фармацевтичних препаратів та речовин природного походження. Окрім того, завжди існує попит у створенні SO_2R -вмісних низькомолекулярних білдінг-блоків, які мають у своєму складі активні функціональні групи.

Метою роботи стала розробка та оптимізація методів синтезу різноманітних низькомолекулярних сульфонів та сульфамідів, які містять реакційноздатні функціональні групи, та дослідження їхніх хімічних властивостей.



Результатом роботи є розробка та оптимізація методів синтезу для низки низькомолекулярних β -функціональних похідних сульфонів та сульфамідів.

СИНТЕЗ НОВИХ АМІНОПІРАЗОЛЬНИХ ПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ

Поліш Н. В.¹, Войцахівська О. С.¹, Марінцова Н. Г.¹,
Журахівська Л. Р.¹, Новіков В. П.¹, Вовк М. В.²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”

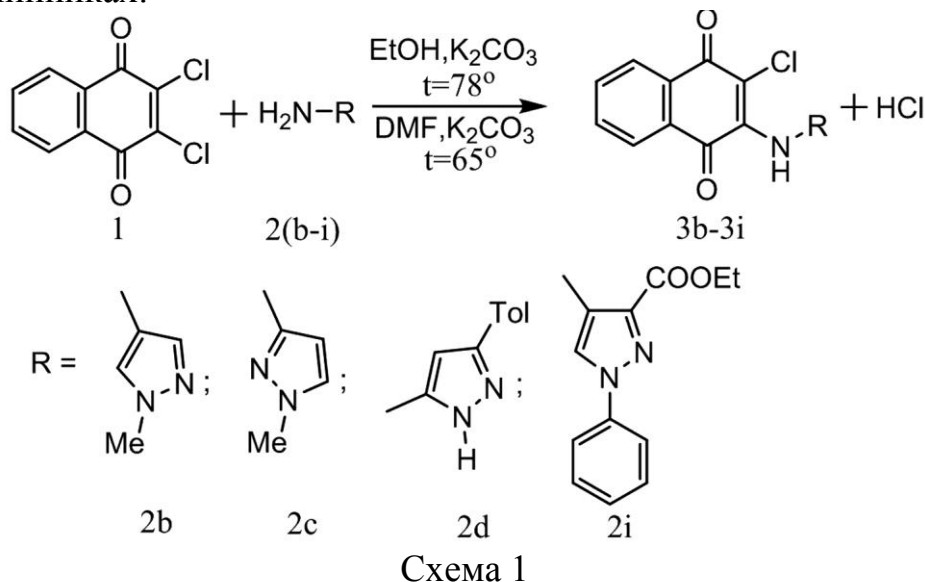
² Інститут органічної хімії НАН України

polishn@ukr.net

Синтез нових потенційно біологічноактивних сполук є надзвичайно важливим завданням сучасної органічної хімії. Особливо цікавими в цьому плані - похідні піразолу, котрі є функціоналізовані аміногрупою, ряд представників яких характеризуються вираженою бактерицидною, фунгіцидною, протизапальною та знеболуючою дією [1]. Зокрема, відомі на їх основі такі високоефективні лікарські засоби: Целекоксиб, Сілденафіл, Лозанолак.

Перспективним варіантом модифікації такого типу сполук є введення у піразольний цикл фрагменту хінону, який, як відомо, також володіє широким спектром біологічної активності [2].

Для отримання нових нітрогеновмісних гетероциклічних похідних хінону нами запропонована препаративно зручна методика синтезу, яка базується на взаємодії відповідних амінопіразолів (2b-i) та 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону (1) у еквівалентних кількостях в присутності K_2CO_3 як основи при нагріванні в різних розчинниках:



Найкращі виходи сполук 3b-3d – 81,4%, 78%, 56% були одержані при проведенні реакції в середовищі етилового спирту при кипінні, а сполуки 3i – 76,2% в середовищі ДМФА.

Будова синтезованих нами похідних доведена і підтверджена результатами ІЧ-, ^1H ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю речовин здійснювали за допомогою тонкошарової хроматографії.

- [1] Ansari, Anam, Abad Ali, and Mohd Asif. "biologically active pyrazole derivatives." *New Journal of Chemistry* 41.1 (2017): 16-41.
- [2] El-Najjar, Nahed, et al. "The chemical and biological activities of quinones: overview and implications in analytical detection." *Phytochemistry Reviews* 10.3 (2011): 353.

СИНТЕЗ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ВІНІЛ СУЛЬФОНІВ ТА ВІНІЛ СУЛЬФАМІДІВ

Рославцева Т. О., Колосов М. О., Підворотня А. В.

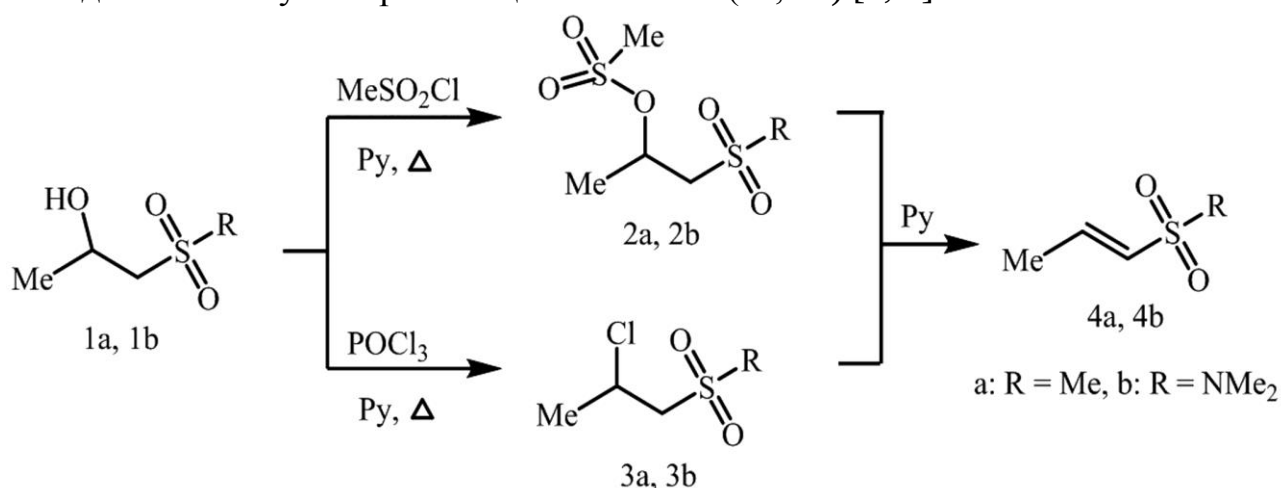
Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

tataros2@gmail.com

В органічній хімії дуже поширеною є тема синтезу багатofункціональних речовин, які мають у своєму складі подвійний зв'язок. Вініл сульфаміди та вініл сульфони є корисними білдінг-блоками у синтезі нових лікарських препаратів у фармацевтичній хімії. Розробка низькомолекулярних речовин з функціональними групами та кратними зв'язками являє собою одну з актуальних тем органічної хімії.

Метою роботи є розробка та удосконалення методів синтезу вініл сульфонів та вініл сульфамідів типу 4a, 4b.

З отриманих β-гідроксисульфонів та β-гідроксисульфамідів двома методами нами були отримані цільові вініли (4a, 4b) [1, 2].



[1] Yuyu Fang Recent advances in the synthesis of vinyl sulfones / Yuyu Fang, Zaigang Luo and Xuemei Xu J. // The Royal Society of Chemistry. — 2013. — V. 00 — C. 1-16;

[2] Jun Shi Vinyl sulfone in synthesis / Jun Shi // Journal of Sulfur Chemistry — 2005. — V. 26 — C. 163-165.

СИНТЕЗ 4(5)-АЛКІЛ-4,5-ДИГІДРООКСАЗОЛ-2-ІЛАМІНІВ

Симонова Т. О.¹, Макей О. П.², Толмачов А. О.²

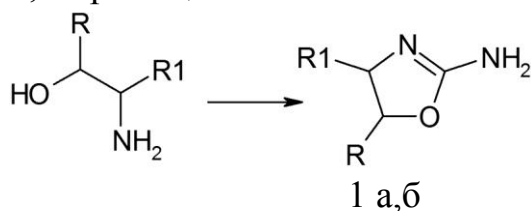
¹ Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка

² Науково-виробничий комплекс Укроргсинтез

alexmckey2017@gmail.com

Серед похідних 4(5)-заміщених-4,5-дигідрооксазол-2-іламінів зустрічається достатня кількість сполук, що демонструють широкий діапазон біологічної активності [1-3]. Зокрема, для сполук цього ряду характерні протиракова, протизапальна активність, фунгіцидна, знеболювальна, антибактеріальна, психотропна дія. Значна кількість досліджень стосується 4(5)-арил- та 4(5)-гетарилпохідних, у той же час алкілзаміщеним 2-амінооксазолінам приділяється значно менше уваги.

Досліджуючи синтез алкілзаміщених 2-амінооксазолінів за основу нами було взято взаємодію етаноламінів, що містять метильні замісники у першому або другому положеннях, з бромоеціаном.



1а R = CH₃, R₁ = H; 1б R = H, R₁ = CH₃

У результаті було виявлено, що при кип'ятінні етаноламінів з надлишком бромоеціану у пропан-2-олі утворюються з виходами 52-58% дигідрооксазол-2-іламіни 1а,б. Варто відмітити, що сполука 1а була отримана у вигляді трьох модифікацій: рацемату, 5S- та 5R-ізомерів.

Таким чином, можна зробити висновок, що вказаний метод є досить зручним для синтезу 2-аміно-4(5)-алкілоксазолінів і може бути застосований у подальшому для отримання сполук вказаного ряду.

[1] Poos G.I., Carson J.R., Rosenau J.D. Roszowski A.P., Kelley N.M. 2-Amino-5-aryl-2-oxazolines. Potent New Anorectic Agents // Journal of Medicinal Chemistry. – 1963. – Vol. 6(3). – P. 266-272.

[2] Rothman R.B., Baumann M.H. Therapeutic potential of monoamine transporter substrates // Current Topics in Medicinal chemistry. – 2006. – Vol. 6. – P. 1845-1859.

[3] Tao R., Fray A., Aspley S., Brammer R., Heal D., Auerbach S. Effects on serotonin in hypothalamus of D-fenfluramine, aminorex, phentermine and fluoxetine // European Journal of Pharmacology. – 2002. – Vol. 445. P. 69-81.

СИНТЕЗ ІЗАТИНІЛІДЕН ПОХІДНИХ ТІАЗОЛІНОНІВ З ПОТЕНЦІЙНОЮ БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

Смичко Д. О.¹, Вакула В. М.², Буй О. Д.², Лінсон В. В.¹

¹ Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

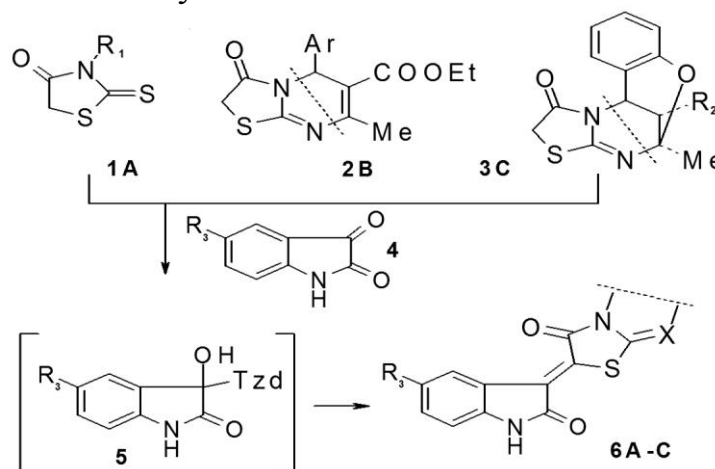
² ДУ «Інститут проблем ендокринної патології

ім. В. Я. Данілевського НАМНУ», Харків

smychko.dima@gmail.com

Ізатин, тіазолідин-4-он та їх похідні є об'єктами багатьох досліджень у галузі органічної та медичної хімії завдячуючи розмаїттю їхніх хімічних та фармакологічних властивостей. Останнім часом ведеться інтенсивний пошук серед такого типу сполук з антидіабетичними, протівірусними, протипухлинними, протисудомними, протигрибковими ефектами.

Метою роботи були синтез та доведення будови нових сполук, що вміщують індоліноновий та тіазоліноновий фрагменти. Синтез таких сполук здійснювався конденсацією роданінів (1) або похідних 2-імінотіазолін-4-онів (2,3) з ізатином та його похідними в метанолі у присутності піперидину. Контроль за перебігом реакції проводився методом тонкошарової хроматографії на силікагелі у системі етанол-хлороформ. В усіх випадках можливих проміжних 3-гідрокси-2-оксо-індольних похідних не фіксувалось. Взаємодії проходили за наступною схемою:



Будову отриманих сполук було підтверджено методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Трансоїдне розміщення карбонільних функціональних груп відносно екзо-подвійного C=C зв'язку постульовано на підставі розрахунків напівемпіричними методами квантової хімії. Хроматографічними методами встановлено, що отримані сполуки мають високий ступінь чистоти.

За допомогою програмного пакету PASS проведено розрахунок та оцінку ймовірних фармакологічних ефектів. Очікується, що отримані сполуки з високою вірогідністю можуть бути інгібіторами таких ферментів як інсулізин, фосфатаза, амінопептидаза, кіназа, надмірний вміст яких в організмі людини може призвести до таких тяжких наслідків, як апоптоз, цукровий діабет, хвороби печінки та нирок. Проведені попередні дослідження виявили серед синтезованих речовин цукрознижуючу активність, яка не перевершувала метформін як препарат порівняння.

МЕТОД СИНТЕЗУ 2-[4-(9Н-КАРБАЗОЛ-9-ІЛ)ФЕНІЛ]-4а,8а-ДИГІДРО-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

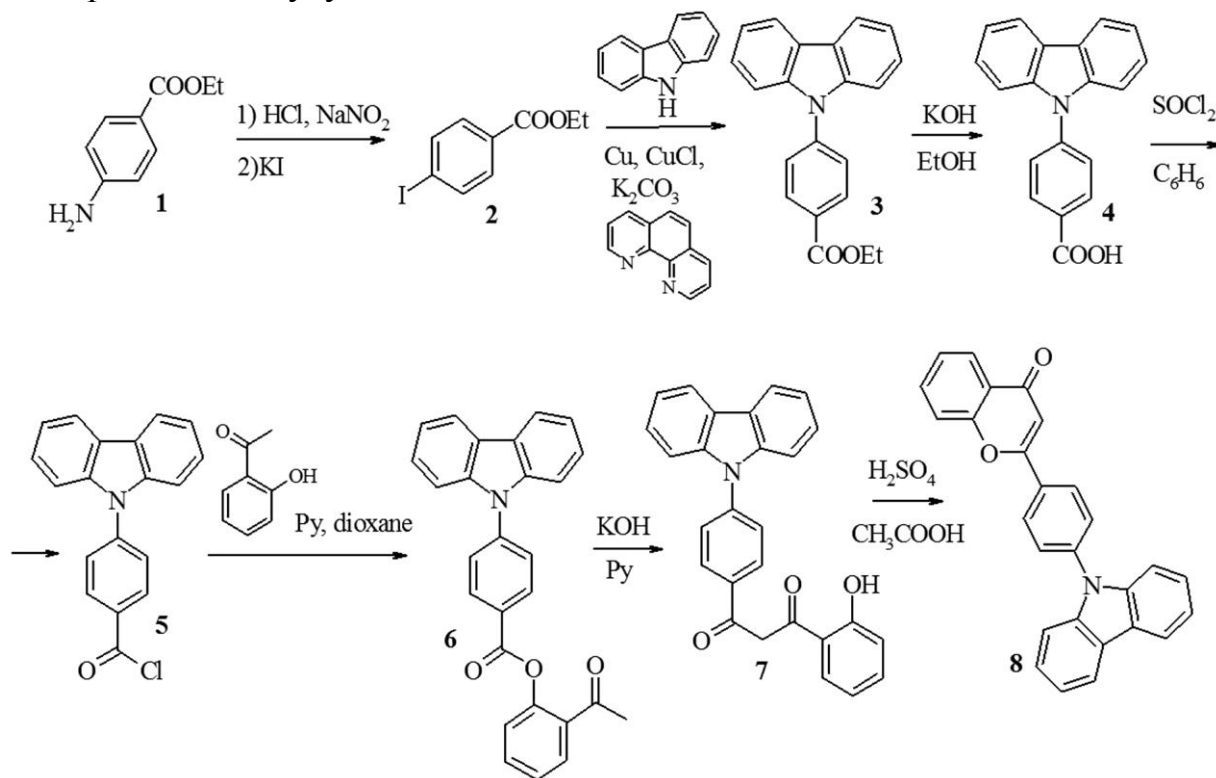
Станіцька М. О., Піткович Х. Є., Лучечко В. Б., Литвин Р. З., Обушак М. Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка

chrystyna_pitkovych_@ukr.net

Хромен-4-они та похідні карбазолу мають практичне застосування у конструюванні лікарських засобів, функціональних матеріалів та в органічному синтезі. У цій роботі ми поєднали такі фрагменти в одній молекулі з метою отримати донорно-акцепторну π -спряжену систему, що потрібно для матеріалів, які використовують в органічній електроніці.

Вихідним реагентом у запропонованій синтетичній схемі слугував анестезин, з якого реакцією Зандмейєра одержали йодарен **2**. Наступна взаємодія сполуки **2** з карбазолом в умовах реакції Ульмана дає етиловий естер 4-(N-карбазоліл)бензойної кислоти **3** з виходом 70%. Отриманий таким чином естер **3** перетворили у кислоту **4** та хлорангідрид **5**. Ацилюючи 2-гідроксиацетофенон хлорангідридом **5** одержали сполуку **6**. Далі проводили перегруповання естеру **6** у піридині за наявності KOH. Дикетон **7** циклізували в оцтовій кислоті, додаючи каталітичну кількість сірчаної кислоти, в результаті чого отримали сполуку **8** із загальним виходом 38%.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ СУЗУКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ДЛИНЫ π -СОПРЯЖЕННОЙ ЦЕПИ В СЕНСИБИЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КУМАРИНОВОЕ ЯДРО

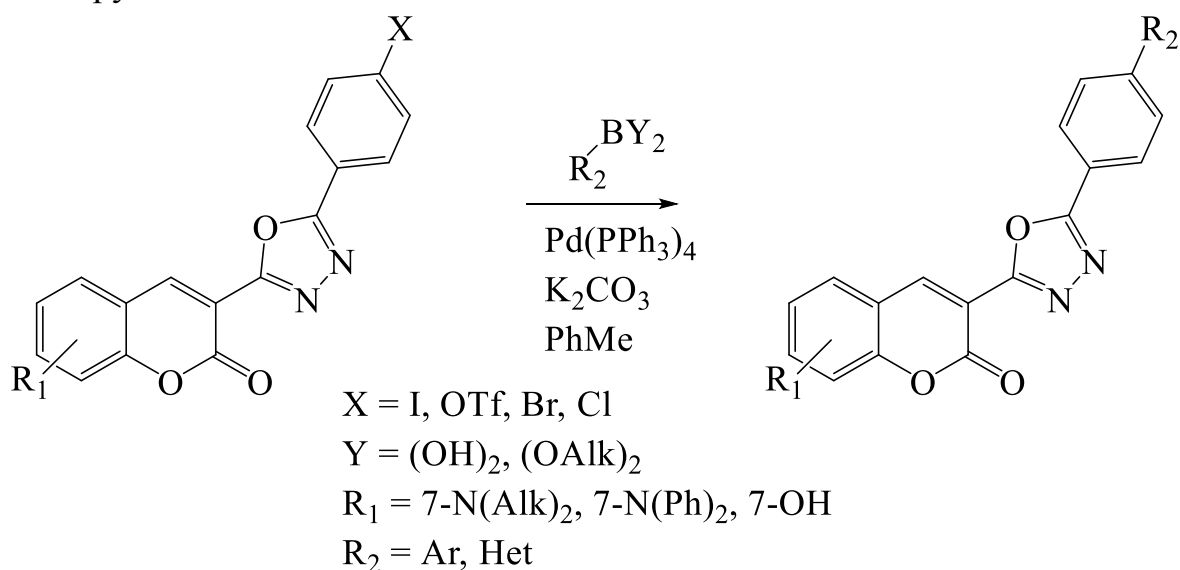
Тростянка П. В., Коваленко С. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

tonitrus1998@gmail.com

Солнечный свет – неисчерпаемый источник энергии. Один из перспективных способов преобразования солнечной энергии в электроэнергию – солнечные ячейки, сенсibilизированные красителем (системы DSSC). Они обладают рядом преимуществ: изготавливаются из дешёвых и экологически чистых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве.

Нами в качестве новых сенсibilизаторов для систем DSSC предложены производные 3-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)кумаринов [1] и разработан метод их синтеза. Одним из способов модификации красителей, помимо внедрения эффективных донорных и акцепторных групп, является увеличение длины π -сопряженной цепи. Для этой цели мы использовали реакцию Сузуки – взаимодействие арилгалогенидов с бороновыми кислотами или их эфирами, катализируемое комплексами $\text{Pd}^{(0)}$.



Структура и чистота соединений доказана методами ^1H -ЯМР и хромато-масс-спектрологии.

[1] Рециклизация 2-имино-2Н-1-бензопиранов под действием нуклеофильных реагентов/ С.Н. Коваленко, К.М. Сытник, В.М. Никитченко, С.В. Русанова, В.П. Черных, А.О. Порохняк // ХГС. 1999, №2, С.190-193.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТИМУЛЮЮЧОГО ВПЛИВУ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК РОСЛИН ПЕРЦЮ СОЛОДКОГО (*CAPSICUM ANNUUM L*) СОРТУ КАЛІФОРНІЙСЬКЕ ЧУДО ЗОЛОТЕ

Циганкова В. А., Штомпель О. І., Андрусевич Я. В.,
Солом'яний Р. М., Броварець В. С.

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

vtsygankova@ukr.net

У лабораторних умовах досліджено стимулюючий вплив синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину, порівняно із впливом фітогормонів ауксинів ІОК (3-індолілоцтова кислота) і НОК (1-нафтилоцтова кислота) на ріст та розвиток рослин перцю солодкого (*Capsicum annuum L*) сорту Каліфорнійське чудо золоте, що є важливою культурою для сільського господарства, яка культивується в усьому світі. Досліджені синтетичні сполуки, похідні піримідину та фітогормони були застосовані у концентрації 10^{-8} М водного розчину для замочування насіння рослин. Встановлено, що досліджені синтетичні сполуки, похідні піримідину виявили високий стимулюючий вплив на ріст і розвиток рослин. Порівняльний аналіз отриманих морфо-фізіологічних показників 4-х тижневих рослин перцю солодкого, показав, що показники росту коренів і пагонів 4-х тижневих рослин, вирощених з насіння, обробленого синтетичними сполуками, похідними піримідину, перевищували показники росту коренів і пагонів 4-х тижневих рослин, вирощених з насіння, обробленого дистильованою водою (контроль), або фітогормонами ІОК та НОК у середньому: на 17,5 - 21 % - за кількістю пророслого насіння, на 7,8 - 11,9 % - за довжиною пагонів, на 3,8 - 67,9 % - за загальною довжиною коренів, на 4,0 - 47,7 % за загальною кількістю коренів, відповідно. Отримані дані можливо пояснити стимулюючим впливом цих сполук на процеси розтягнення, проліферації та диференціації клітин, внаслідок цих процесів відбувається прискорення і покращення росту та розвитку рослин. Проведені дослідження свідчать про можливість використання синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину як нових ефективних регуляторів росту та розвитку рослин перцю солодкого (*Capsicum annuum L*) сорту Каліфорнійське чудо золоте.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

METHODOLOGICAL ASPECTS OF THE DEVELOPMENT AND VALIDATION POTENTIAL MODELS FOR MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS: A CASE OF DIMETHYL SULFOXIDE

Zhutova N. M.¹, Koverga V. A.², Cordeiro M.N.D.S.², Kalugin O. N.¹

¹ Department of Inorganic Chemistry, V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² LAQV@REQUIMTE, Faculty of Sciences, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Porto, Porto, Portugal

nadya.zhutova@gmail.com

Theoretical techniques, particularly classical molecular dynamics (MD) simulation, prove themselves as an efficient tool for prediction various structure and the dynamical properties of an actual physical systems as well as interpretation of experimental results. The quality and the validity of the results from such MD simulation studies, however, depend heavily on the fidelity with which the underlying potential model or force field used describes the internal structure and the interatomic interactions. Indeed, despite the fact that even the crudest MD force fields estimate the bulk thermodynamic properties relatively well, the available intra- and intermolecular parameters in these force fields are the result of numerous assumptions and approximations. Thus, in the framework of classical MD simulation one can deduce the demand for such a potential model that is able to reproduce correctly both the intramolecular parameters and maximum possible set of physicochemical properties.

Here we present the methodological aspects of the development and validation of dimethyl sulfoxide (DMSO) potential model for classical MD simulation. The selection of DMSO was dictated by its ubiquitous usage in chemical industry and research activity, particularly in medical treatment and development electric storage devices. Thus, the number of the existing in literature potential models were tested to describe the wide set of physicochemical properties. Based on the previously reported methodology [1] a new DMSO potential model was developed. Parameters for intramolecular interactions as well as the partial atomic charges were derived from quantum-chemical calculations, while Lennard-Jones intermolecular parameters were adopted from OPLS/AA force field and were adjusted to reproduce experimental thermodynamic and transport properties considered for the tested models.

Our results shows that in the tested force fields the most noticeable deviations observed for C–S and S–O stretching parameters, while the transport properties are significantly underestimated. The proposed methodology allows to develop non-polarizable potential models for various structures, simultaneously reproducing both thermodynamic and transport properties.

[1] Koverga, V. A.; Korsun, O. M.; Kalugin, O. N.; Marekha, B. A.; Idrissi, A., A new potential model for acetonitrile: Insight into the local structure organization. J Mol Liq 2017, 233, 251-261.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Cu (II) И Fe (III) В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-1-НАФТОЛА И БЕНЗОИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

*Абдуллаев Э. Н.¹, Иваница Н. А.^{1,2}, Мишура А. М.¹,
Гавриленко К. С.^{2,3}, Колотилов С. В.¹*

¹ Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Киев, Украина

² ООО "Енамин", Киев, Украина

³ Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского
национального университета им. Т. Шевченко, Киев, Украина

abdullaev.emir99@gmail.com

Пористые координационные полимеры (ПКП) 3d-металлов рассматриваются как перспективные катализаторы реакций окисления для тонкого органического синтеза. Благодаря высокой концентрации каталитически активных ионов металлов такие системы являются эффективными катализаторами реакций окисления. Использование таких катализаторов позволяет проводить реакции в условиях гетерогенного катализа (в том числе с использованием проточных реакторов), что упрощает разделение катализатора и очистку продукта. Эффективность таких катализаторов может быть повышена путем облегчения доступа молекул субстратов к ионам металлов в составе ПКП, что, в свою очередь, может достигаться путем перевода ПКП в форму наночастиц. Определение факторов, влияющих на каталитическую активность таких систем, является важной задачей современной физической химии и катализа.

Целью данной работы была оценка и сравнение каталитической активности ПКП $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (HKUST-1; btc^{3-} представляет собой 1,3,5-бензентрикарбоксилат) и $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$ в реакции окисления 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтола перекисью водорода, приводящей к образованию α -тетралона (рис. 1), и окисления бензоина, приводящего к образованию бензойной кислоты и бензальдегида. (рис. 2)

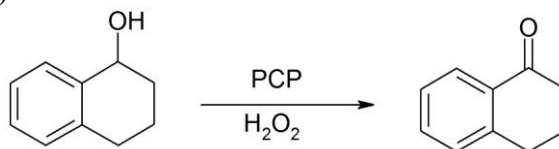


Рис. 1.

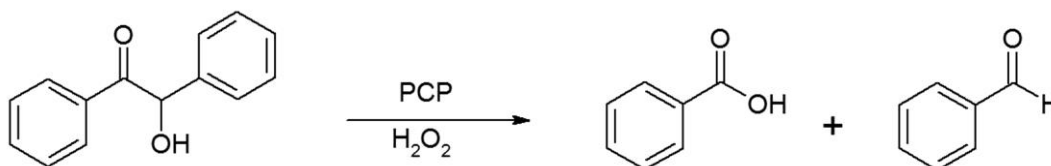


Рис. 2.

ПКП $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ и $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$ синтезировали путем электрохимического растворения металлических анодов Cu или Fe, соответственно, в растворах, содержащих H_3btc . Реакции окисления проводили путем постоянного перемешивания растворов, содержащих реагенты и суспендированный катализатор, при комнатной температуре в течение 24 часов. Перекись водорода брали в избытке, в качестве растворителя использовали ацетонитрил. Продукты анализировали с помощью спектроскопии ^1H ЯМР и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Обнаружено, что активность $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$ превышала активность $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$; в аналогичных условиях выход α -тетралона был значительно выше в случае $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$. Однако, при высокой концентрации $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$ окисление не прекращалось на образовании α -тетралона, а приводило к смеси продуктов, возникающих в результате расщепления углеводородной цепи. Такое протекание реакции, возможно, связано с радикальным механизмом. В случае с $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ окисление проходило в меньшей степени и из реакционных смесей часто можно было выделить α -тетралон вместе с непрореагировавшим 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтолом.

Для создания катализатора для проведения реакции в условиях проточного реактора был получен композит НКUST/аэросил. Цель создания композита заключалась в уменьшении расхода координационного полимера и облегчении доступа субстрата к ионам металла. Композит получали путем осаждения микрочастиц $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ на аэросил (дисперсный SiO_2) под действием ультразвука в суспензии. Показано, что объем микропор композита уменьшался по сравнению с чистым $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ пропорционально его содержанию. Прохождение реакционной смеси через 2 см слоя композита привело к значительному увеличению конверсии по сравнению с процессом в реакторе периодического действия. Например, выход α -тетралона после прохождения через колонку составлял 33% в течение 2 часов, тогда как аналогичный выход в колбе достигался через 24 часа реакции при аналогичных концентрациях реагентов.

При окислении бензоина в присутствии $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ на аэросиле образовывалась смесь продуктов с преобладающим количеством бензойной кислоты (конверсия достигала 50 % за 3 часа).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, МЕЖИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ LiBF_4 и VmimBF_4 В ДМСО

Батрак А. С., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

a.s.batrak.khnu@gmail.com

Разнообразие и многочисленность функциональных материалов продолжает пополняться новыми примерами. С открытием ряда уникальных свойств ионных жидкостей (ИЖ) резко возрос интерес к этому классу веществ, находящих применение в различных сферах, от аналитической химии [2, 3] и до органического синтеза [4].

Более широкий спектр возможностей в использовании уникальных свойств ИЖ открывает такое направление как использование смешанных систем на основе ИЖ и молекулярных растворителей. В частности, смеси на основе ИЖ и диметилсульфоксида (ДМСО) рассматриваются как перспективные системы для оптимизации процессов растворения целлюлозной биомассы [1, 5]. Следует отметить, что использование таких систем существенно ограничено недостатком информации об их микроструктуре и динамике ионов и молекул их составляющих.

Таким образом, целью нашей работы стало кондуктометрическое исследование бинарных систем на основе тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (VmimBF_4) (рис.1) и тетрафторобората лития (LiBF_4) в ДМСО в широком интервале температур ($298.15 \div 368.15 \text{ K}$). Необходимость исследования растворов LiBF_4 обусловлена ограниченностью достоверной информации о свойствах отдельных ионов в широком интервале температур. Исследования проводили в разбавленной области концентраций ($4 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), что позволило получить информацию не только об электропроводности, но также определить константы ионной ассоциации электролитов.

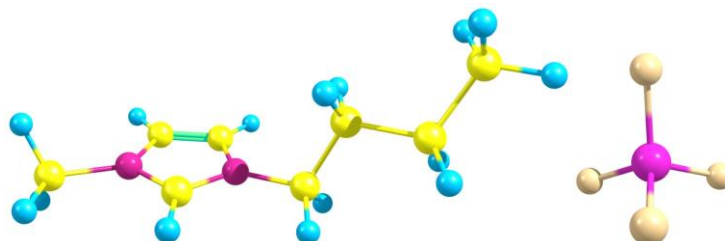


Рис. 1. Структура ионов Vmim^+ и BF_4^-

По результатам математической обработки кондуктометрических данных были получены значения предельных молярных электрических проводимостей LiBF_4 и VmimBF_4 в ДМСО, а также проведено деление соответствующих величин на ионные составляющие. На основе полученных данных были

рассчитаны значения сольватационного параметра в рамках расширенной теории кинетической сольватации Самойлова [6].

Полученные значения констант ассоциации BmimBF_4 в ДМСО свидетельствуют о слабовыраженной ассоциации этого электролита в диметилсульфоксиде, для LiBF_4 установлено отсутствие ионной ассоциации во всем интервале температур.

На основе значений констант ассоциации для BmimBF_4 в ДМСО были рассчитаны энергии короткодействующих некулоновских взаимодействий $\Delta_A G^*$ [7]. Результаты свидетельствуют о том, что процессу ассоциации благоприятствует повышение температуры.

[1] X.J. Li, Y.S. Sun, Q. Zhao, Experimental Research on the Solubility of Cellulose in Different Ionic Liquids, *Advanced Materials Research* 690-693 (2013) 1568-1571.

[2] J.-f. Liu, G.-b. Jiang, J.-f. Liu, J.Å. Jönsson, Application of ionic liquids in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005) 20-27.

[3] S. Pandey, Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts, *Analytica Chimica Acta* 556 (2006) 38-45.

[4] R.S. Tamboli, R. Giridhar, H.M. Mande, S.R. Shah, M.R. Yadav, Room-Temperature Ionic Liquid–DMSO Promoted and Improved One-Pot Synthesis of 5,6-Diaryl-1,2,4-triazines, *Synthetic Communications* 44 (2014) 2192-2204.

[5] T. Uto, K. Yamamoto, J.-i. Kadokawa, Cellulose Crystal Dissolution in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (2018) 258-266.

[6] О.Н. Калугин, Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания, *Вестник Харьковского национального университета, Серия "Химия" №573 вып. 9(32) (2002) 13-45.*

[7] O.N. Kalugin, S.M. Gubsky, I.N. Vyunnik, M. Grigo, R. Sändig, Temperature dependence of the square-mound potential for 1 : 1 electrolytes in acetone, dimethyl sulphoxide and alcohols, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (1991) 63-71.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НІКЕЛЬ– ТИТАН(IV) ОКСИД З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

Богданов Д. А., Кітик А. А., Проценко В. С.

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпро

bogdanov95@yahoo.co.jp

Низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES) наразі розглядаються як вельми перспективні аналоги іонних рідин [1]. Передбачається, що DES можуть бути успішно використані для розробки нових ефективних, економічних та екологічно безпечних технологій, насамперед, в інженерії поверхні та електроосадженні.

У даній роботі досліджено електроосадження композиційних покриттів Ni–TiO₂ з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника ethaline (евтектична суміш холін хлориду та етиленгліколю), в якому був розчинена сіль NiCl₂·6H₂O. Частинки титан(IV) оксиду додавалися до електроліту у вигляді нанопорошку Degussa P 25.

Нами показано, що вміст титан(IV) оксиду в електроосадженому композиті залежить від швидкості перемішування, густини струму та концентрації TiO₂ в електроліті і може сягати 2,4 мас.%.

Визначено, що адсорбція частинок TiO₂ на поверхні електроду приводить до гальмування електрохімічної реакції осадження нікелю (спостерігається зростання електродної поляризації).

Охарактеризовані мікроструктура і морфологія поверхні отриманих композиційних гальваноосадів. Доведено формування нанокристалічної нікелевої матриці з електроліту на основі DES. Впровадження частинок TiO₂ в покриття на основі нікелю приводить до збільшення мікротвердості осадів.

Дані, отримані методом спектроскопії електродного імпедансу, вказують на підвищення корозійної стійкості осадів при включенні частинок титан(IV) оксиду у покриття.

Виявлено, що композиційні Ni–TiO₂ осади проявляють фотокаталітичну активність стосовно реакції фотохімічного розкладу органічного барвника метиленового синього у водному розчині під дією ультрафіолетового випромінювання.

[1] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Chem. Rev. 114 (2014) 11060-11082.

[2] Kityk A.A., Shaidarov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrochim. Acta 245 (2017) 133-145.

[3] Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaidarov D.A., Vasil'eva E.A., Pramod Kumar U., Joseph Kennady C. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 53 (2017) 1131-1138.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДВОАТОМНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Бондар Ю. А., Никифорова О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,

jlbondar@ukr.net

Актуальність даної роботи полягає в отриманні впорядкованих структур PbS, ZnS та CdS, які є перспективними для створення більш ефективних перетворювачів сонячної енергії, тому метою роботи є синтез напівпровідникових наноточок плумбум (II) сульфід, цинк сульфід та кадмій сульфід у лабораторних умовах із наявних реактивів та дослідження властивостей отриманих зразків.

Задачі роботи: вибір оптимальної методики синтезу колоїдних розчинів PbS, ZnS та CdS, оцінювання розмірів отриманих наноточок та ширини їх забороненої енергетичної зони.

Результатом даної роботи є синтезовані золі наноточок плумбум (II) сульфід, цинк сульфід та кадмій сульфід, їх спектри поглинання і динамічного світлорозсіювання. Оцінена ширина забороненої енергетичної зони напівпровідників (E_g). Деякі результати наведені в таблиці.

Напівпровідник	E_g , eV
PbS в розчині ПЕГ з $w = 1\%$ та $w = 5\%$	2,61; 2, 0
PbS в розчині Na_3Cit з $w = 1\%$	3,15
CdS в розчині ПЕГ з $w = 5\%$	2,8

Висновки:

1. Обрана методика синтезу дозволила отримати КТ плумбум (II) сульфід, цинк сульфід та кадмій сульфід.

2. Виміряні методом динамічного світлорозсіювання розміри синтезованих розчинів підтверджують їх колоїдність.

3. Виміряні спектри поглинання в діапазоні 200-900 нм та визначена ширина забороненої енергетичної зони золів напівпровідників підтверджуються науковими даними.

[1] Fluorescent Quantum Dots: Synthesis, Modification, and Application in Immunoassays// E. S. Speranskaya and I. Yu. Goryacheva.–2013.

[2] Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure and properties// Stanislav I. Sadovnikov, Aleksandr I. Gusev, Andrey A. Rempel. – 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КАВИТАЦИИ В ХОДЕ СОНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МАГНИЕВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Брежнева Н. Ю.¹, Дежкунов Н. В.², Скорб Е. В.^{1,3}

¹ Белорусский государственный университет, химический факультет,
Республика Беларусь, г. Минск

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Республика Беларусь, г. Минск

³ Университет информационных технологий, механики и оптики,
лаборатория растворной химии передовых материалов и технологий,
Россия, г. Санкт-Петербург

nadinebrezhneva1994@gmail.com

В настоящей работе проводилось изучение эволюции нестационарной кавитации при обработке водных суспензий магния с исследованием фазового состава модифицированных частиц, а также изменения морфологии их поверхности.

Датчик, регистрирующий кавитационную активность (гидрофон), был размещен под наконечником ультразвукового (УЗ) излучателя (УЗГ 55-22, 20 кГц, Беларусь) на расстоянии 1 см (рис. 1 а). На рис. 1 б, в представлены полученные кривые изменения кавитационной активности. Предполагаемые этапы развития кавитационных пузырей и химические реакции модификации частиц представлены на рис.1 г. При обработке суспензии с концентрацией 0,003 г/мл увеличение интенсивности кавитации связано, по-видимому, с формированием пузырей малых размеров (~10 мкм), которые на первоначальном этапе обработки увеличивают кавитационную активность. Дальнейшее уменьшение кавитации может быть вызвано формированием пузырей большего размера (~100-150 мкм) по механизмам коалесценции либо выпрямленной диффузии, а также с участием пузырьков выделяющегося водорода в ходе химической и сономеханической модификации магния. Выход на плато означает равенство скоростей формирования и разрушения крупных кавитационных пузырей.

В случае суспензий с бóльшим количеством частиц наблюдаются циклы увеличения/уменьшения кавитационной активности (рис. 1 б). Предполагается, что водород, обладая наибольшим коэффициентом диффузии по сравнению с другими газами, может проникать в кавитационные пузыри, увеличивая тем самым парциальное давление газа внутри пузыря и затрудняя его коллапс под действием внешнего давления. В случае УЗ обработки воды такой эффект колебаний интенсивности кавитации не наблюдался (рис. 1 в).

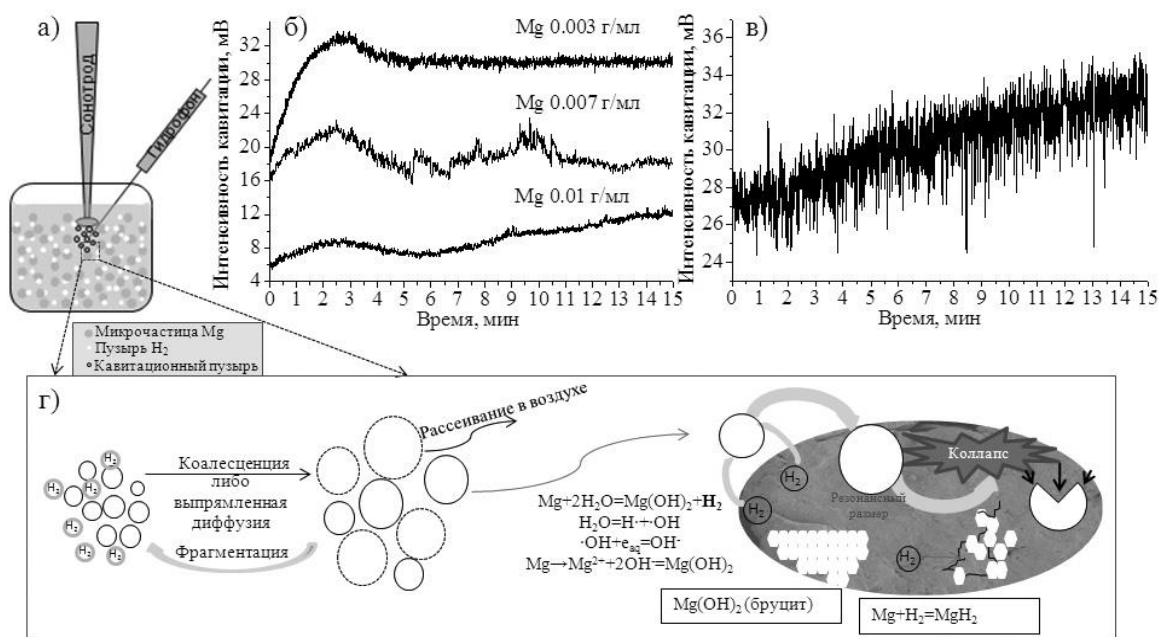


Рис. 1. а) Схема измерений кавитационной активности, б) кривые нестационарной кавитации для водных суспензий магния различных концентраций, в) кавитационная кривая чистого растворителя (воды), г) изменение размеров кавитационных пузырей и схема сонохимической модификации магниевой частицы

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2 а), после УЗ модификации поверхность частицы покрывается слоем бруцита лепестковой формы, что подтверждается рентгенофазовым анализом (РФА) (рис. 2 б, кривая (i)). Также в небольших количествах была обнаружена фаза гидрида магния; механизм образования в данных условиях требует дальнейшего исследования. При проведении контрольного опыта (обработка микрочастиц в воде при отсутствии УЗ обработки) фаза гидроксида была обнаружена в следовых количествах (рис. 2 б, кривая (ii)). Данный факт подтверждает дополнительное окисление магния за счет сономеханического воздействия ультразвука при коллапсе пузырей.

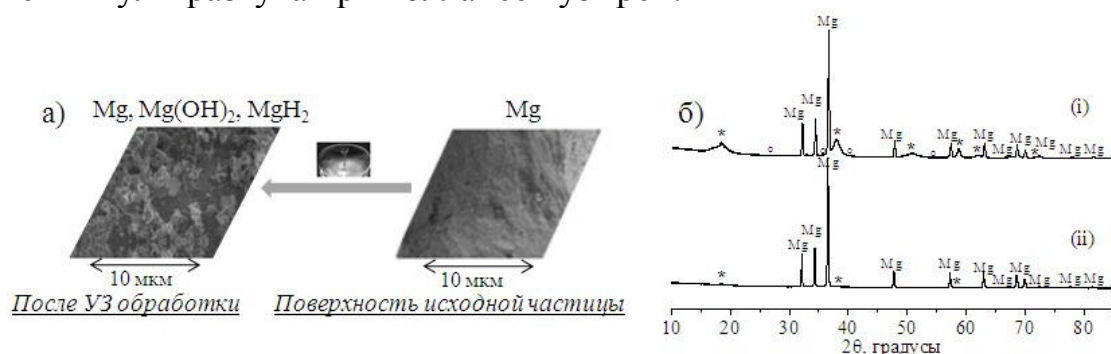


Рис. 2. а) СЭМ-изображения поверхности частицы до и после сонохимической модификации, б) дифрактограммы образцов сонохимически обработанного магния (i) и модифицированного без воздействия ультразвука (ii). Символ «*» соответствует фазе Mg(OH)₂, «o» - фазе MgH₂

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ БАРВНИКА

Бутенко С. В., Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

sofia.butenko1@gmail.com

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – характеристика поверхнево-активних речовин (ПАР), що відображує їх здатність до асоціації. ККМ – це вузький діапазон концентрацій, який вказує межу, нижче за яку міцели не виявляються, а вище за яку вся ПАР, що додається, утворює міцели. Завдяки цьому, доказом утворення міцел ПАР є вигин на залежності «властивість–концентрація ПАР».

Існує значна кількість методів, що дозволяє визначити ККМ (більш ніж 100). Найбільш розповсюдженими методами є кондуктометрія, спектрофотометрія, а також метод заснований на вимірюванні поверхневого натягу. Кожен з цих методів є прийнятним для застосування в залежності від природи ПАВ.

У даній роботі спектрофотометричне визначення ККМ двох ПАР – додецилсульфату натрію (ДСН) та тритону X-100 (ТХ) проводиться з використання органічного барвника ціанінового ряду пінаціанолу. Вибір даного барвника обумовлений його успішним використанням для таких задач [1]. Потрібно зауважити, що ТХ є неіонним ПАР, тому використання кондуктометричного методу визначення ККМ для цього ПАР є неможливим.

У ході експерименту вимірюється оптична густина (A) розчинів пінаціанолу при збільшенні концентрації ПАР. Товщина світлопоглинаючого шару дорівнює 1 см. Концентрація барвника підтримувалась постійною для кожної серії експериментів і рівною $4,12 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $5,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л та $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л відповідно для кожного з ПАР.

Отримані значення оптичної густини в двох максимумах поглинання при довжині хвиль $\lambda = 600$ і $\lambda = 550$ нм, та максимальні значення оптичної густини для ТХ приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Значення оптичної густини при додаванні ТХ різних концентрацій.
Концентрація пінаціанолу – $5,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Концентрація ТХ, моль/л $\cdot 10^{-5}$	2,0	4,0	6,0	8,1	10,1	20,1	30,2
$A_{600\text{нм}}$	0,64	0,632	0,646	0,626	0,645	0,646	0,658
A_{max}	0,64	0,632	0,646	0,626	0,645	0,646	0,658
$A_{550\text{нм}}$	0,612	0,612	0,623	0,601	0,625	0,619	0,62
Концентрація ТХ, моль/л $\cdot 10^{-5}$	40,3	50,3	60,4	70,5	80,5	90,6	100,7
$A_{600\text{нм}}$	0,697	0,717	0,742	0,762	0,766	0,775	0,779
A_{max}	0,697	0,74	0,792	0,827	0,852	0,873	0,908
$A_{550\text{нм}}$	0,575	0,528	0,495	0,456	0,431	0,407	0,392

На рисунку 1 зображено спектр поглинання пінаціанолу при додаванні ТХ.

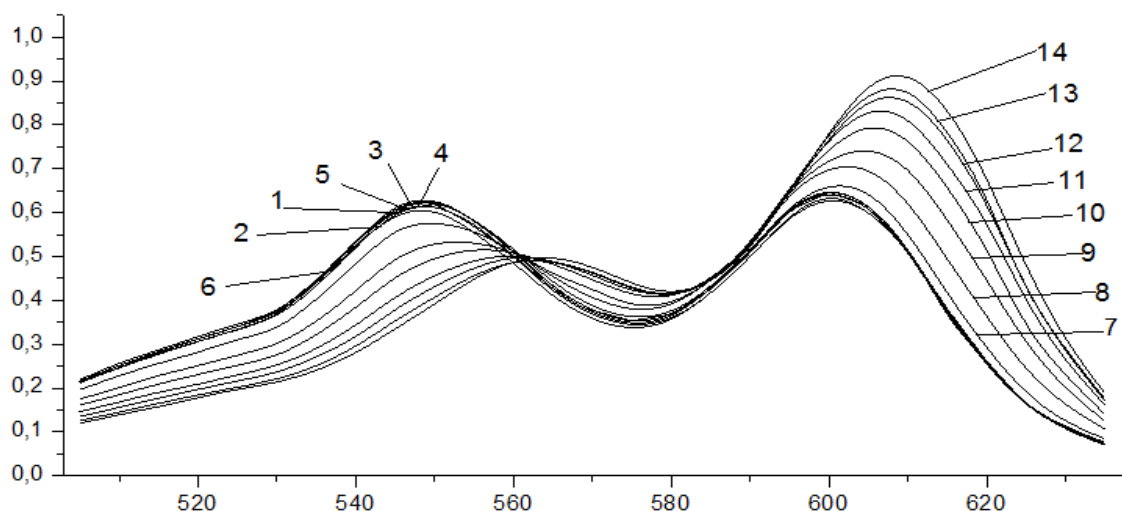


Рис. 1. Спектри поглинання пінаціанолу ($c(\text{ПЦ}) = 5,06 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при додаванні ТХ. $c(\text{ТХ})$, $\text{M} \cdot 10^{-4}$: 1 – 0,2; 2 – 0,40; 3 – 0,60; 4 – 0,81; 5 – 1,01; 6 – 2,01; 7 – 3,02; 8 – 4,03; 9 – 5,03; 10 – 6,04; 11 – 7,05; 12 – 8,05; 13 – 9,06; 14 – 101.

Графічно було визначено значення ККМ Тритону Х–100, що дорівнює $2,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таке значення добре узгоджується з відомими літературними даними отриманими різними методами [2–6].

- [1] Шаповалов С. А. Разнородная асоциация ионов красителей в водных растворах : дис...докт. хим. наук: 02.00.04 / Шаповалов Сергей Андреевич. – Харьков, 2008. – 291 с.;
- [2] Hait S.K. Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor–acceptor interaction with Iodine and correlation of CMC with hydrophile–lipophile balance and other parameters of the surfactants/ S. K. Hait, S. P. Moulik. //Journal of Surfactants and Detergents. —2001.— Vol. 4, — P. 303–309;
- [3] Ferrara D. Determination of critical micelle concentration of neutral surfactants by means of coated wire ion–selective electrode/ Ferrara D., Weithua Y., Freiser H.// Colloids Surf. —1991—Vol.59 (3), — P.113– 118;
- [4] Mandal A.B. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and the partition coefficient of an electrochemical probe using cyclic voltammetry./ Langmuir, Mandal, A.B., Nair, B.U., and Ramaswamy, D.// — 1988 — Vol.4 (3): — P. 736– 739;
- [5] Brooks S.H. Flow–injection system for determination of critical micelle concentration of ionic and nonionic surfactants/ Brooks, S.H., Berthold, A., Kirsch, B.A., Dorsey, J.G.// Anal. Chim. Acta, Brooks, S.H., Berthold, A., Kirsch, B.A., Dorsey, J.G. — 1988—Vol. 209 (1 – 2): — P. 111– 121;
- [6] Guo R. Diffusion coefficients and structure properties of Triton X–100/n–C₆H₁₃OH/H₂O system.// Guo R., Ding Y., Liu T. Disp.// Sci. Technol., —2000—. 21 (7): —935– 955.

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ З N-[1 [АМІНО(ГІДРОКСИІМІНО)МЕТИЛ]-ЦИКЛОГЕПТИЛ]- АЦЕТАМІДОМ

Васильєва А. В., Христенко І. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

anastasia.vasilieva1997@gmail.com

Пошук біологічно активних структур серед комплексних сполук d-металів з органічними лігандами привертає увагу багатьох дослідників. Серед комплексів металів певний інтерес викликають комплексні сполуки Купруму (II), завдяки їх участі у багатьох біологічних процесах.

Дана робота присвячена дослідженню спектрофотометричним та потенціометричним методами складу комплексів купруму з N-[1 [аміно-(гідроксиіміно)метил]-циклогептил]-ацетамідом (L). Раніше авторами було досліджено фізико-хімічні властивості похідних амідоксимів [1] та визначено склад комплексів та константи стійкості на підставі даних потенціометричного методу.

Спектральні властивості комплексів міді з лігандом було досліджено при різних значеннях кислотності середовища. Склад комплексу визначали методом насичення (при рН 5.4 в присутності 0.1 М KCl). Згідно даних отриманих методом насичення, склад комплексу Cu:L відповідає співвідношенню $\approx 1:2$.

Використовуючи методику визначення складу комплексу [2] на підставі даних потенціометричного титрування (в присутності 0.1 М KCl) припускали, що виконується нерівність $c(L) \gg c(Cu^{2+})$ і при достатньо високих значеннях $c(L)$ вважали, що в розчині присутній практично один комплекс (CuL_n). При незмінній концентрації $c(Cu^{2+})$ повинна мати місто лінійна залежність EPC (електрорушійної сили системи) від $\ln c(L)$ (рис.1), тоді із коефіцієнту нахилу визначали n за формулою (1):

Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.
(1)

На рисунку 1 наведено залежність E від $\ln c(L)$.

На підставі отриманих даних за формулою (1) знайшли $n \approx 2$.

Таким чином, за результатами дослідження складу комплексів спектрофотометричним та потенціометричним методами виявлено, що співвідношення метал : ліганд в комплексній сполуці становить 1:2.

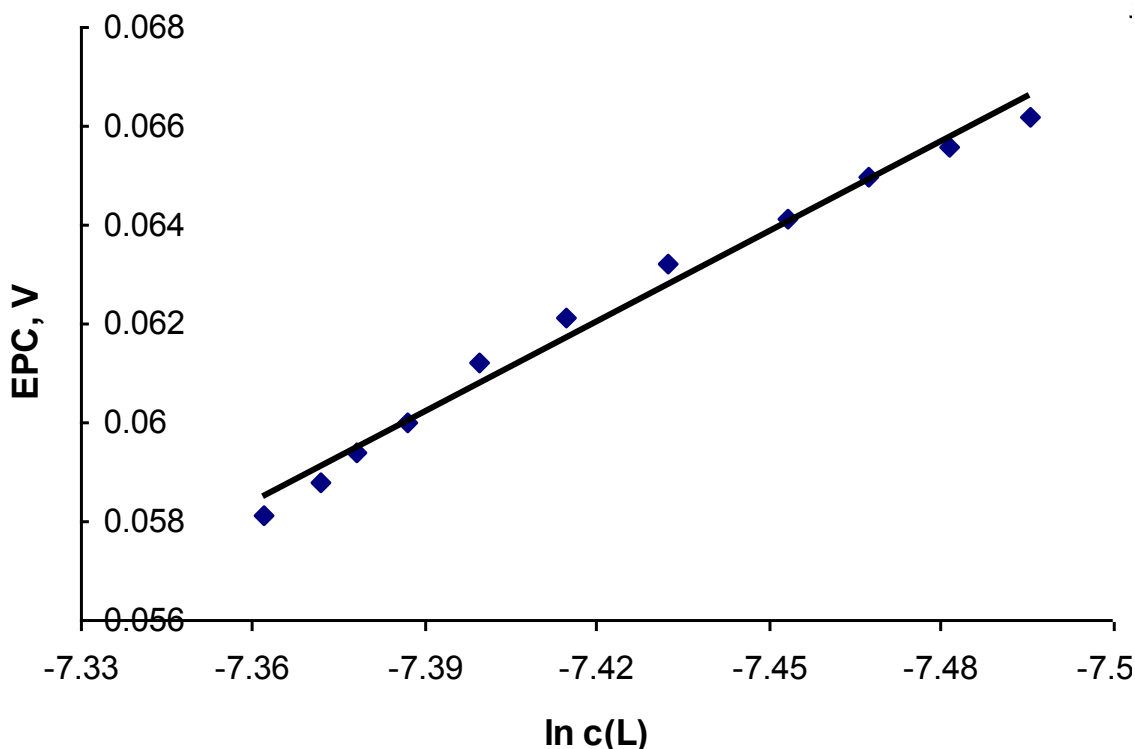


Рисунок 1. Залежність потенціалу системи Cu(II)-L (E_{PC} , V) від $\ln c(L)$
(Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.)

[1] Христенко И.В., Вечеркина О.И., Котляр В.Н., Холин Ю.В. Протолитические свойства и комплексообразование с ионами переходных металлов некоторых амидоксимов // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – № 976, вип. 20 (43). – С. 74-83.

[2] Дорожко Е.В. Исследование комплексообразования свойств глутатиона с ионами ртути потенциометрическим и спектрофотометрическим методами / Дорожко Е.В., Короткова Е.И., Воронова О.А. // Фундаментальные исследования. – 2013. – Т.8 (вып.3). – С.601-603

ВЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ НА ФОРМУВАННЯ НАНОСТРИЖНЕВИХ АГРЕГАТІВ ПОЛІАНІЛІНУ НА АІ-ЕЛЕКТРОДІ

Влад Х. І., Костів В. Т., Яцишин М. М., Серкіз Р. Я., Решетняк О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка

kristinavlad1998@gmail.com

Окрім завдань антикорозійного захисту активних металів та сплавів на їхній основі композитами чи плівками електропровідних полімерів і поліаніліном (ПАН), зокрема [1], активні метали переважно використовують як електроди для електрохімічного синтезу наноструктурованого ПАН [2], тощо. Серед методів електрохімічних синтезів ПАН найбільш популярним є потенціодинамічний метод окиснення аніліну (Ан) в кислотних розчинах, в основному HCl чи H_2SO_4 , який дозволяє контролювати процес осадження плівок чи наноструктур ПАН і отримувати полімер у різних формах-станах, а плівки чи наноструктури необхідної товщини та розмірів [2]. Серед активних металів, які використовують як електроди – алюміній (Al).

Потенціодинамічне осадження ПАН проводили на алюмінієвому електроді (Al-електрод) з 0,25 М розчину Ан у водних 0,5 та 1,0 М розчинах H_2SO_4 в межах -200–1200 мВ впродовж 75 циклів за різних швидкостей розгортання потенціалів 25, 50 і 75 мВ/с. Структуру та морфологію утворень ПАН на поверхні Al-електрода, досліджували за допомогою ІЧ-ФП НПВ (NICOLET IS 10 ATR) спектрального аналізу, імпедансного електрохімічного аналізу (Бодє діаграми) та растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02).

За швидкості розгортання потенціалу 25 мВ/с на поверхні Al-електрода відбувається ефективне формування нанострижневих структур ПАН як за концентрації 0,5 М, так і за 1,0 М H_2SO_4 (рис. 1). За швидкостей 50 і 75 мВ/с утворюються розпливчасті неструктуровані плівки ПАН.

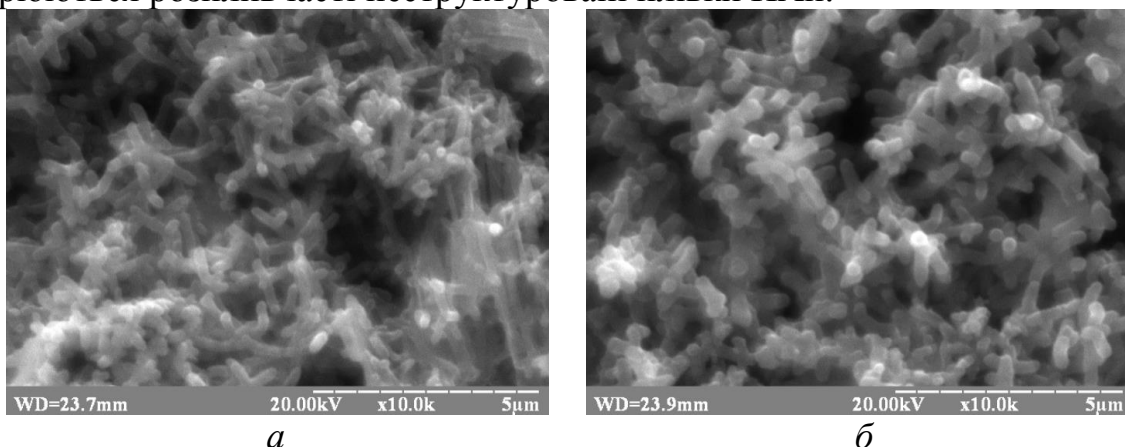


Рис. 1 – РЕМ-зображення Al-електрода з плівками ПАН. Концентрації речовин, М: Ан – 0,25 М, а – H_2SO_4 – 0,5, б – 1,0. Швидкість розгортання потенціалу 25 мВ/с. Збільшення $\times 10000$.

Результати ІЧ-ФП аналізу (рис. 2, а) та дифрактограма (рис. 2, б) однозначно підтверджують утворення поліаніліну в стані його емеральдинової солі сульфатної кислоти [1, 2].

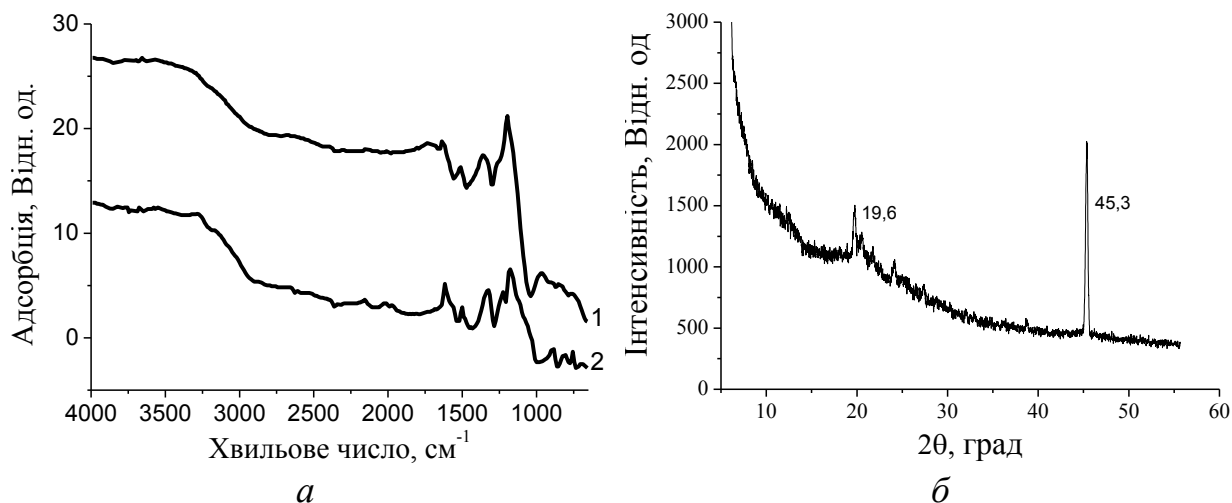


Рис. 2 – ІЧ-ФП спектри (а) та дифрактограма (б) плівок ПАН на Al-електроді, осаджених за концентрацій H_2SO_4 : 1 – 0,5 М та 2 – 1,0 М.

З рис. 1 видно, що розміри стрижнів є відмінними для кожного зі зразків плівок ПАН на поверхні електродів. За концентрації H_2SO_4 0,5 М, стрижні є тоншими ~ 150 нм, а їхня довжина становить ~ 500 – 700 нм (рис. 1, а) тоді, як за концентрації H_2SO_4 1,0 М, стрижні товстіші ~ 250 – 300 нм і довші ~ 800 – 900 нм (рис. 1, б). Цікаво, що зародження стрижневих структур ПАН відбувається на вже попередньо сформованому стрижні (рис. 1). За кожної окремої 0,5 М чи 1,0 М концентрації H_2SO_4 розміри стрижнів є практично однаковими. Фактично кожний зі стрижнів слугує своєрідним ПАН-елекродом на якому формується наступний стрижнеподібний агрегат ПАН.

Аналіз утворених плівок ПАН на поверхні Al-електрода за допомогою імпедансного електрохімічного аналізу (Боді діаграми) показав, що утворені плівки ПАН є нещільними – пористими. Товщина оксидної плівки (Al_2O_3) на Al-електроді в процесі електрохімічної полімеризації значно зменшується, а також утворюються певні відновлені ділянки алюмінію. Однак, не встановлено чи це локалізовані по поверхні електрода залишки оксидної плівки, чи це плівка в якій при електрохімічних процесах утворились достатньо великі ділянки відновленого алюмінію, який виступає активною поверхнею для окиснення аніліну.

[1] Chapter 2. Morphology of Polyaniline's Films Electrochemically Deposited on the Surface of Al-Based Amorphous Metal Alloys / M.M. Yatsyshyn, L.M. Boichyshyn, I.I. Demchyna, Yu.A. Hnizdiukh / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / O. V. Reshetnyak, G. E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. – P. 61–91.

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

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ЭФФЕКТЫ 4-[[2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]ИМИНО-2,6-ДИФЕНИЛ]ФЕНОЛА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ДЭГ

Волканова А. А., Кийко С. М., Санько О. В.

Харьковский национальный университет В. Н. Каразина

anna.volkanova151013@gmail.com

Растворитель – это мощнейшее средство управления химическими процессами, если научиться подбирать его с заранее заданными свойствами.

Для исследования полярности растворителей уже много лет используют бетаиновый краситель Райхардта [1], так как он проявляет сильные сольватохромные свойства. Менее 10 лет назад был синтезирован другой сольватохромный краситель – 4-[[2,4-динитрофенил)метилен]имино-2,6-дифенил]фенола (**Ind**)[2] (рис. 1)

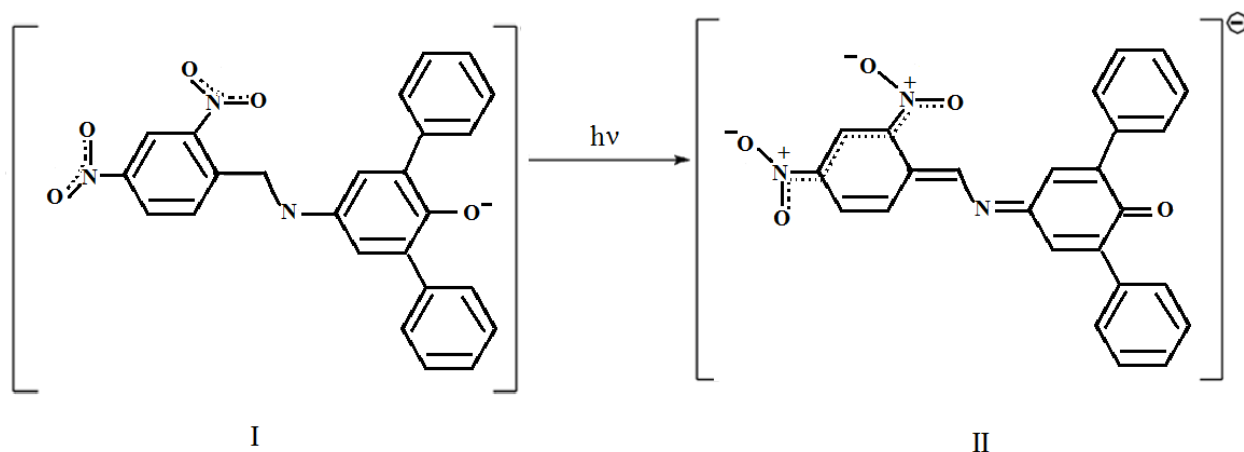


Рис. 1 Основное (I) и возбужденное (II) состояние 4-[[2,4-динитрофенил)метилен]имино-2,6-дифенил]фенола

Особенностью данного красителя стал тот факт, что на кривых зависимости E_T от состава водно-органических смесей выделяют две области (рис. 2), в которых E_T сильно отличаются между собой. Переход из одной области в другую происходит скачкообразно в узком интервале составов. Такой вид зависимости может быть связан с тем, что в некоторой области составов смеси происходит сольватация только одного сольватационного центра красителя – NO_2 -групп, стабилизируя хиноидную структуру. Сольватация красителя происходит исключительно молекулами воды.

Для смеси вода-ДЭГ (рис. 3) на графике зависимости E_T от состава наблюдаются два линейных участка, в которых E_T имеют постоянное значение в пределах погрешности. Эти результаты позволили предположить, что ДЭГ будет проявлять такие же сольватирующие свойства, что и вода по отношению к **Ind**.

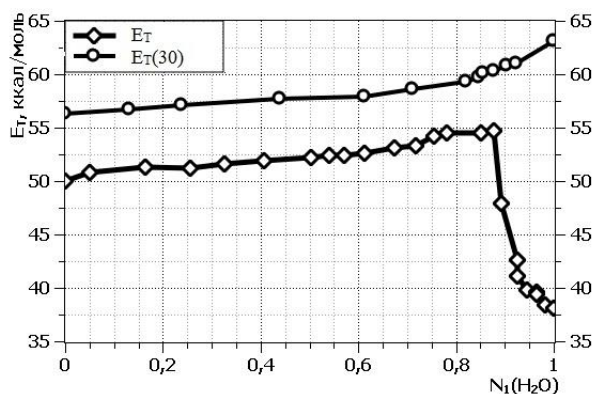


Рис. 2 Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси ЭГ – вода

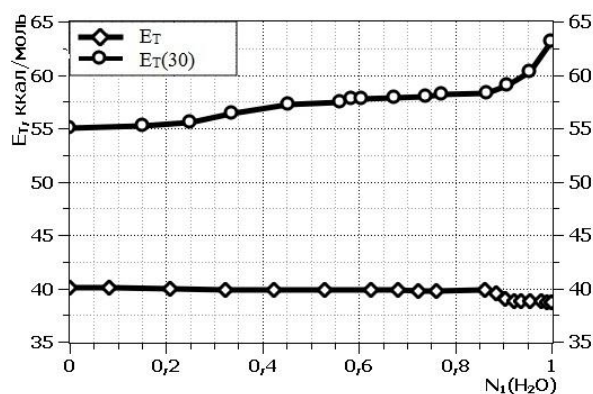


Рис. 3 Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси ДЭГ – вода

В данной работе были исследованы бинарные смеси ацетона (АС), пропиленкарбоната (ПК), диметилформамида (ДМФА) и ацетонитрила (АСН) с ДЭГ (рис. 4-5). Полученные результаты показали, что для ДЭГ в смесях с НДВС-растворителями не проявляет сольватационные свойства подобные воде, что может быть связано со стерическими затруднениями сольватации красителя большими молекулами ДЭГ.

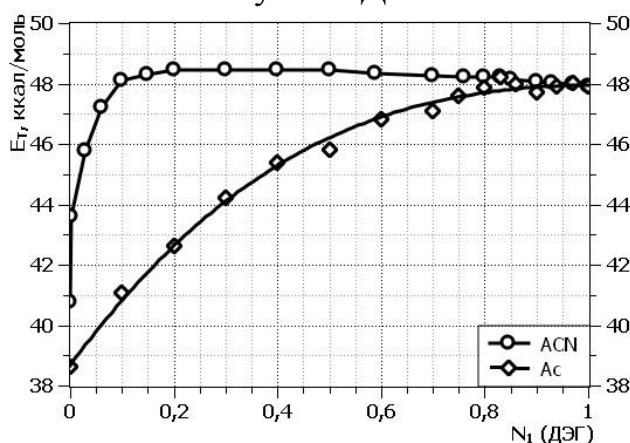


Рис. 4 Зависимости E_T от состава смесей ДЭГ – АСН и ДЭГ – АС

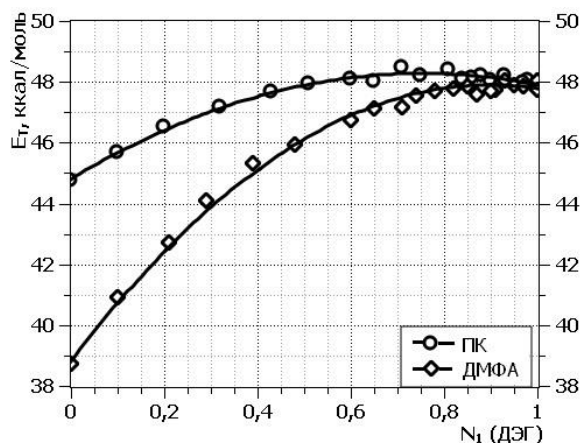


Рис. 5 Зависимость E_T от состава смесей ДЭГ – ПК и ДЭГ – ДМФА

[1] Райхардт Кр. Растворители и эффекты среды в органической химии / Кр. Райхардт – М.: Мир, 1991 – 763 с.

[2] Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures/L. Nandi, F. Facin, V. Marini [et.al.] // The Journal of Organic Chemistry. - 2012. - №77. - P.10668-10679.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Гайдучик О. М., Пахомова В. М.

КПІ імені Ігоря Сікорського, м. Київ

pahomovakyiv@gmail.com

Структурно-механічні властивості дисперсних систем при малих швидкостях зсуву характеризуються наступними величинами: граничною напругою зсуву P_m ; умовною статичною межею текучості P_{k1} ; модулем швидкої еластичної деформації E_1 ; модулем повільної еластичної деформації E_2 ; істинною (шведівською) в'язкістю η_1 ; в'язкістю пружної післядії η_2 . Хоча в окремих випадках і можна користуватися лише величиною P_m , яка характеризує міцність структури, але її явно недостатньо для встановлення повної реологічної картини дисперсій, що досліджуються. В таких випадках доречно оцінювати в'язкості і межі текучості, які їм відповідають. Тому важливе місце посідає така величина, як ефективна в'язкість, що визначається в кожній точці стаціонарного потоку. Із зростанням швидкості зсуву ефективна в'язкість безперервно зменшується до певної межі, що пов'язано із зростом ступеня руйнування дисперсної структури при переході до великих швидкостей зсуву. Повне руйнування дисперсної структури характеризується мінімальним значенням ефективної в'язкості.

Методи визначення механічних властивостей пластичного потоку структурованих дисперсних систем докладно розроблені і застосовані в різних галузях технології вченими Ребіндером, Толстим, Воларовичем, Серб-Сербіною та іншими. Найбільш надійним і простим методом вимірювання констант пластичного потоку дисперсних систем є вимірювання швидкості течії, що встановлюється в капілярних віскозиметрах. Для циліндричного капіляру $\eta_m^* = \frac{\pi r^4}{8Ql}(P - 4/3P_0)$, де r і l – радіус і довжина капіляра; Q – витрата маси за секунду; P і P_0 – діюча і гранична напруга. Напруга зсуву при даному тиску дорівнює $P_{K2} = P \cdot r/2l$, градієнт швидкості $dW/dt = 4Q/\pi r^3$. При достатньо великому надлишку тиску P крива витікання $Q = f(P)$ має прямолінійну ділянку.

Для отримання серії кривих $\varepsilon = f(\tau)$, де ε – деформація, τ – час, використовується прилад Вейлера-Ребіндера [1]. Принцип його дії базується на зсуві рифленої пластинки в дисперсному середовищі під впливом постійної напруги за деякий проміжок часу (в даному випадку $\tau = 1000$ сек при $P = \text{const}$). Із експериментально одержаної серії кривих $\varepsilon = f(\tau)$ розраховувались $E_1, E_2, P_{K1}, \eta_1, \eta_2$, а із показників, отриманих на капілярному віскозиметрі, встановили P_{K2}, η_m^* .

Дослідження проводились для глинистих систем з мінімальною та максимальною концентрацією дисперсної фази. Як об'єкти дослідження були вибрані палигорськіт-монтморилонітова глина черкаська, монтморилонітова глина черкаська, бентонітова глина горбська (суміш монтморилоніту і каолініту) та гідрослюди́ста глина черкаська.

Були отримані повні реологічні криві водних суспензій глинистих мінералів різної кристалохімічної будови в широкому діапазоні швидкості зсуву (від 3 до 48000 Па). Треба відмітити, що незалежно від типу глинистих мінералів реологічні криві їх водних дисперсій мають аналогічний характер $\lg \eta = f(P)$ і відображають їх пластичну в'язкість η_1 , ефективну в'язкість у межах незруйнованої структури η_0 , найменшу пластичну (бінгамівську) в'язкість η_m^* та ефективну в'язкість зруйнованої структури η_m . Крім того, на реологічних кривих досить легко встановити величини умовних статистичної P_{K1} і динамічної P_{K2} границь текучості.

При напругах зсуву від 3 до 35 Па (залежно від типу глинистого мінералу) водні дисперсії виявляють пластичну течію з практично незруйнованою структурою, тобто з безперервним одночасним її руйнуванням і відновленням. В'язкість системи залишається постійною і відповідає найбільшій пластичній в'язкості (табл.).

Подальше збільшення напруги зсуву з 11 до 56 Па призводить до руйнування структури і до різкого зменшення в'язкості. При напругах зсуву 30-38000 Па в капілярному віскозиметрі відбувається течія глинистих дисперсій із поступовим збільшенням ступеню руйнування структури і одночасним зменшенням величин ефективної в'язкості.

Табл. 1. Структурно-механічні властивості коагуляційно-тиксотропних структур дисперсій глинистих мінералів

Глина	C, %	A, %	P_{K1} , Па	$\eta_1 \cdot 10^{-5}$, Па·с	P_{K2} , Па	$\eta_m^* \cdot 10^{-2}$, Па·с
Палигорськіт-монтморилонітова черкаська	15,0	20,9	26,0	78,0	42,0	1,3
Монтморилонітова черкаська	37,6	12,4	30,0	36,0	54,0	4,4
Гідрослюди́ста черкаська	36,4	12,7	8,6	20,0	24,0	1,2
Бентонітова горбська	21,3	11,7	3,0	7,6	23,0	0,6

Напруга зсуву 11000-38000 Па викликає практично повне руйнування коагуляційної структури системи. Слід відмітити, що між величинами реологічних показників водних дисперсій досліджуваних глинистих мінералів та їх фізико-хімічними та кристалохімічними властивостями не виявлено чіткої залежності [2].

Водні дисперсії палигорськіт-монтморилонітової глини черкаської, що має найбільшу здатність до зв'язування дисперсійного середовища, утворює коагуляційні структури з максимальним значенням найбільшої пластичної в'язкості, що пов'язано з розвитком просторової тиксотропної і впорядкованої сітки з достатньою міцністю при взаємодії пакетів монтморилоніту та витягнутих частинок палигорськіту в умовах невеликої напруги зсуву.

Мінімальні реологічні показники мають суспензії бентонітової горбської глини, яка є сумішшю монтморилоніту і каолініту з недосконалою структурою. За рахунок своєї кристалохімічної будови при невеликій концентрації дисперсної фази взаємодія структуроутворюючих компонентів відбувається головним чином за схемою площа-площина, що при певних напругах зсуву відповідає високим величинам в'язкості та умовних границь текучості максимально зміцнених структур водних дисперсій глинистих мінералів.

Суспензії монтморилонітової та гідрослюдистої глини черкаської належать до однакового типу глинистих мінералів, характеризуються зниженими величинами умовної статичної та динамічної границь текучості, найбільшої і найменшої пластичної в'язкості. Крім того, такі зміни в реологічних показниках коагуляційної структури водних дисперсій глинистих мінералів викликані збільшенням частинок структуроутворюючих елементів гідрослюди порівняно з монтморилонітом.

Повні реологічні криві глинистих матеріалів визначають основні принципи їх технологічної переробки і експлуатації. За їх допомогою здійснити розрахунок технологічного обладнання за формулами, що включають добре обґрунтовані фізичні величини.

[1] Третинник В.Ю., Пархоменко В.В. Методы изучения реологических свойств технических дисперсий. – Киев: Наук. думка, 1987. – 32 с.

[2] Третинник В.Ю. Формирование и развитие коагуляционных тиксотропных структур в силикатных суспензиях. / В кн. Физико-химическая механика дисперсных структур. - Киев: Наук. думка, 1983. – С. 50-59.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ В ОПИСАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ. ПРОБЛЕМА ВАЛИДАЦИИ.

Денисенко К. А., Захаров А. Б., Иванов В. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

dka.dekean@gmail.com

Современная статистика предлагает широкий спектр методов построения уравнений линейной регрессии. Однако, подавляющее большинство расчетов в химической науке проводится лишь стандартным методом наименьших квадратов (*Ordinary Least Squares, OLS*). Перспективы использования альтернативных подходов практически не исследованы в современной химии. В связи с этим, в настоящей работе, на примере нескольких модельных задач, апробирован ряд подходов к построению линейной регрессии общего вида:

Ошибка! Ошибка внедренного объекта., (1)

где x_j – предикторы, β_j – коэффициенты регрессии, а y – зависимая переменная «отклик системы». Предполагается, что уравнение (1) калибровано по обучающей выборке размерностью N :

Ошибка! Ошибка внедренного объекта., (2)

Кроме обычного метода **OLS**

Ошибка! Ошибка внедренного объекта., (3)

рассматривались также метод наименьших модулей (*Least Absolute Deviation, LAD*),

Ошибка! Ошибка внедренного объекта., (4)

и метод ортогональных расстояний (*Orthogonal Distance Regression, ODR*)

Ошибка! Ошибка внедренного объекта., (5)

Каждый из перечисленных методов является «наилучшим» в своем роде, т.е. найденные коэффициенты **Ошибка! Ошибка внедренного объекта., Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** и **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** гарантируют минимум «своей функции» (3-6). В связи с этим возникает весьма общая проблема тестирования (валидации) полученных уравнений регрессии.

Следует отметить, что проблема валидации интенсивно обсуждается в современной литературе посвященной построению моделей типа «структура-свойство». При этом ключевыми параметрами описывающими прогностическую способность уравнений являются коэффициенты детерминации важнейшими из которых являются величины:

Ошибка! Ошибка внедренного объекта. (6)

Ошибка! Ошибка внедренного объекта. (7)

где **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** – величины отклика рассчитанные по полученным уравнениям, **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** – величины рассчитанные по процедуре перекрестного оценивания

(*Leave-one-out*, LOO), а **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** – среднее значение по выборке **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** Особенно важными являются величины **Ошибка! Ошибка внедренного объекта.** вычисленные для тестовой выборки. В связи с этим в настоящей работе описаны наборы валидационных параметров, для задачи о линейной связи температур кипения (*Boiling point*, Bp, C°) и плавления (*Melting point*, Mp, C°) широкого класса органических соединений. Полученные уравнения имеют вид:

$$\text{Ошибка! Ошибка внедренного объекта.} \quad (8)$$

$$\text{Ошибка! Ошибка внедренного объекта.} \quad (9)$$

$$\text{Ошибка! Ошибка внедренного объекта.} \quad (10)$$

Соответствующие различия параметров детерминации представлены в Табл. 1. Здесь, кроме R^2 и Q^2 , приведены также характеристики для генераций тестовых выборок включающих 20% от исходной (255 молекул) выборки. Данные таблицы показывают значительный разброс R^2 для тестовых выборок (соответствующее графическое представление см. Рис.1).

Табл. 1. Сравнения прогностических характеристик различных регрессионных уравнений (100 прогонов тестовых выборок).

	OLS	LAD	ODR
R^2 / Q^2	0.6306 / 0.6240	0.6303 / 0.6290	0.5653 / 0.5600
Ошибка! Ошибка внедренного объекта. / var(Ошибка! Ошибка внедренного объекта.)	0.6011 / 0.0073	0.6007 / 0.0075	0.5277 / 0.0159
min Ошибка! Ошибка внедренного объекта.	0.3276	0.3355	0.1091
max Ошибка! Ошибка внедренного объекта.	0.7633	0.7635	0.7399

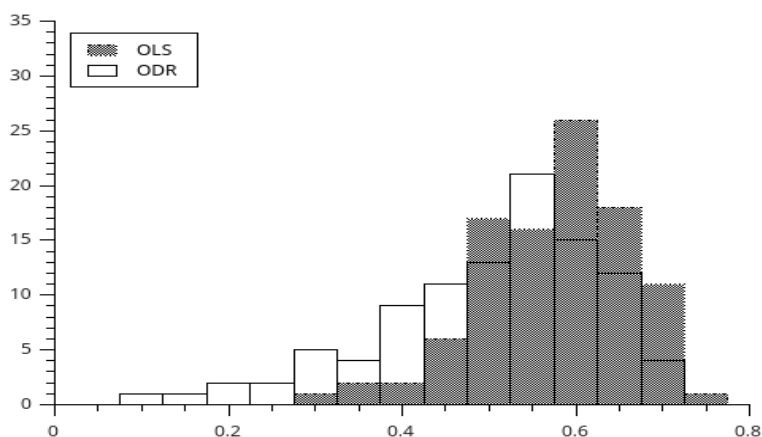


Рис.1 Распределение значений R^2 для различных тестовых выборок (выборка 20% от исходной, 100 прогонов)

Полученные характеристики говорят о необходимости тщательно анализа результатов прогноза LOO и тестовых выборок с целью получения адекватных оценок исследуемых моделей.

КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДАМИ РАД

Дурненко С. Ю., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

svetlanadurnenko@gmail.com

Разведочные методы анализа данных (факторный анализ, кластерный анализ, анализ дискриминантных функций, канонические корреляции, деревья классификации и др.) содержат универсальные алгоритмы, предназначенные для выявления закономерностей в многомерных данных.

Цель данной работы заключается в классификации и прогнозировании класса устойчивости коронатов натрия и калия по свойствам водно-органических растворителей (ϵ , E_T , B_{KT} , δ^2) алгоритмами методов разведочного анализа.

Для сопоставительного анализа устойчивости коронатов в разных растворителях термодинамические константы комплексообразования стандартизованы по аквамолярной концентрационной шкале. Обработка экспериментальных данных проведена в статистических средах STATISTICA 12 и SPSS 23 для Windows. Она включала: 1) первичный анализ данных, вычисление описательных статистик, проверку нормальности распределения; 2) факторный анализ – построение корреляционных матриц, выделение латентных факторов; 3) кластерный анализ – алгоритм древовидной кластеризации, итерационный алгоритм k-средних; 4) дискриминантный анализ Фишера – построение линейных классификационных функций; 5) канонический дискриминантный анализ – построение канонических линейных дискриминантных функций; 6) деревья классификации – построение правил классификации устойчивости коронатов натрия и калия; 7) подтверждение прогностической мощности построенных классификационных функций и правил классификации.

Проведенный анализ данных позволяет заключить: а) свойства водно-органических растворителей, выбранные для выявления особенностей влияния среды на устойчивость коронатов натрия и калия, являются статистически значимыми, б) построенные линейные классификационные функции Фишера и канонические линейные дискриминантные функции обладают бóльшим прогностическим потенциалом, чем деревья классификации, в) для повышения прогностической мощности алгоритмов разведочного анализа необходимо пополнение массива данных как по константам устойчивости коронатов, так и по свойствам водно-органических растворителей, г) представляется актуальным использование результатов первичного разведочного анализа данных при проведении множественного регрессионного анализа и нейросетевого моделирования для решения задач нелинейной регрессии (аппроксимации) и предсказания класса устойчивости коронатов натрия и калия по свойствам водно-органических растворителей.

РЕБЕРНІ ГРАФИ У ПРОБЛЕМІ ПОБУДОВИ ПРОГНОСТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ QSAR ПРИ ОПИСІ ФІЗИКО–ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Дяченко А. В., Захаров А. Б., Іванов В. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

abcqwerty1997kj@gmail.com

Пошук зв'язку між структурою хімічної сполук та її властивостями є фундаментальною проблемою теоретичної хімії. Вибір підходу до її вирішення визначається, в тому числі, характером шуканих молекулярних характеристик. Серед великого різноманіття методів, варто окремо виділити методи QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*). Ці підходи базуються на використанні предикторів, серед яких одними з найбільш поширених є топологічні дескриптори. В основі розрахунку цих параметрів лежить теорія графів. Найбільш поширеною практикою розрахунку теоретико-графічних параметрів є використання так званого вершинного графу (*Vertex Graph, VG*) молекули. Це граф, вершинами якого виступають атоми, а ребра – хімічні зв'язки. Найбільш відомі розрахункові пакети (DRAGON, PaDEL-Descriptor та інші), налічують декілька сотень таких дескрипторів. Альтернативою вершинному графу є використання реберного графу (*Edge Graph, EG*). Це граф, вершинами якого виступають зв'язки. Він несе додаткову інформацію про особливості зв'язування у молекулі. Використання *EG* розширює можливий набір молекулярних дескрипторів.

В даній роботі ми пропонуємо використати не один *EG*, а послідовний ланцюг графів різного ступеня «вкладеності». Ця концепція відповідає принципу – для кожного (майже) графу можна побудувати свій реберний граф. Така послідовність графів представляється нам корисною при побудові рівнянь «структура-властивість» бо дозволяє *систематично* поліпшувати прогностичну якість QSAR моделей. У загальному вигляді, цю процедуру можна записати у наступному компактному вигляді:

$$G^0 = V(mol) \quad (1)$$

$$G^1 = E(G^0) = E(V(mol)) \quad (2)$$

$$G^N = E(G^{N-1}) = E(\dots V(mol)) \quad (3)$$

де G^i – граф i -тої вкладеності (чи i -того покоління), $V(x)$ – генерація вершинного графу, $E(x)$ – генерація реберного графу, mol – молекула, що розглядається. Прикладом послідовності може виступати ряд графів, що згенеровано із молекули 2-метилбутану (Рисунок 1).

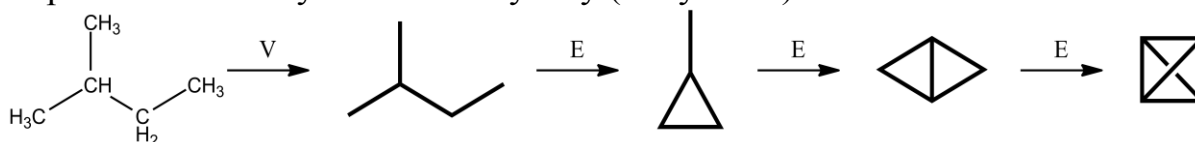


Рис. 1. Послідовність графів, що отримана з молекули 2-метилбутану.

В даній роботі у якості тестової задачі було розглянуто октанові числа та побудовано прогностичні моделі з використанням методу найменших квадратів (*Ordinary Least Squares, OLS*) та штучних нейронних мереж (*Artificial Neural Networks, ANN*). Було виявлено, що прогностична здатність моделей зростає з додаванням нових реберних графів. Наведені на рисунку 2 дані характеризують прогностичну якість моделей (*OLS* та *ANN*), що побудовані з використанням відомого топологічного дескриптору – vertex complexity (V_c). Отримані моделі було валідовано за допомогою коефіцієнтів детермінації (Q^2) згідно процедури *Leave-one-out cross-validation (LOOCV)*.

Загалом концепція послідовних реберних графів дозволяє будувати ефективні регресійні моделі та значно спростити проблему відбору дескрипторів для використання апарату *ANN*. Ця обставина підтверджується високими значеннями коефіцієнтів детермінації отриманих за процедурою *LOOCV* ($Q^2 = 0.9224$).

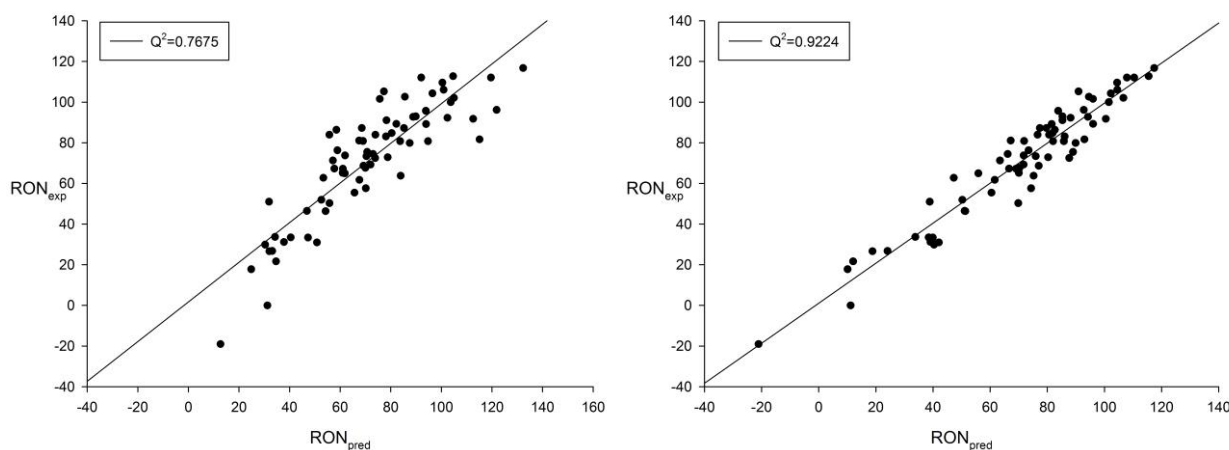


Рис. 2. Залежність «експеримент-передбачення» для моделі з чотирма параметрами V_c що відповідають графам G^0 , G^1 , G^2 та G^3 . Зліва – регресійна модель, праворуч – *ANN*.

НІТРОКСИЛЬНІ РАДИКАЛИ В РЕАКЦІЯХ ВІДРИВУ АТОМУ ВОДНЮ ВІД α -С-Н ЗВ'ЯЗКІВ *n*-ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗИЛОВИХ СПИРТІВ

Зосенко О. О.¹, Гордєєва І. О.¹, Куц О. В.^{1,2}, Шендрік О. М.¹

¹ Донецький національний університет імені Василя Стуса

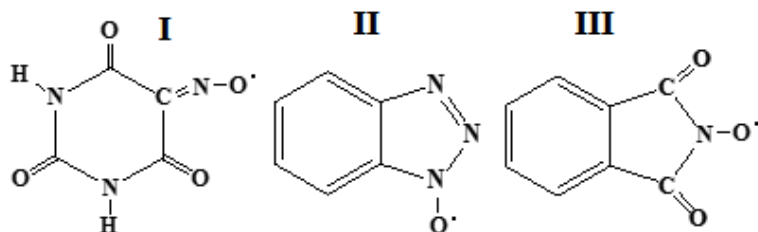
² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

o.zosenko@donnu.edu.ua

Сільськогосподарські та лісові відходи є відновлювальним джерелом целюлозних матеріалів та лігніну, на який припадає 15–30 % біомаси. Цей природний полімер є перспективним альтернативним джерелом для промислового отримання цінних хімікатів. Системи за участю оксимів і *N*-гідроксиімідів каталізують окислювальну деградацію лігніну в низькомолекулярні ароматичні сполуки. Механізми цих аеробних радикальних процесів є складними і багатостадійними і відбуваються за участю аміноксильних та іміноксильних радикалів, які є ключовими інтермедіатами і утворюються *in situ* із відповідних *N*-гідроксиімідів та оксимів.

В представленій роботі була досліджена ключова елементарна реакція аеробного окиснення – активація α -С-Н зв'язків арилзаміщених бензилових спиртів шляхом відриву атома водню іміноксильними та аміноксильними радикалами. Для встановлення залежності «структура радикалів та субстратів - реактивність» обрані оксими та гідроксиіміді різної структури - віолурова кислота (ВК) та *N*-гідроксиіміді – 1-гідрокси-бензтріазол (НВТ), *N*-гідроксифталімід (NHPI). Як субстрати досліджували бензилові спирти з електронодонорними та електроноакцепторними замісниками (4-МеО, 4-Ме, 4-Н, 4-Cl, 4-NO₂), які є модельними нефенольними лігніновими сполуками.

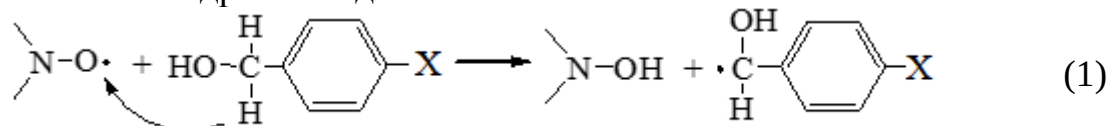
Відповідні іміно- та аміноксильні радикали (I), (II) та (III) генерували шляхом окиснення >NOH-сполук органічними окисниками йодбензолди(трифторацетатом) (PhJ(OAc)₂) та йодбензолдіацетатом (PhJ(OCF₃)₂) у середовищі ацетонітрилу при 303 К. В УФ-видимій області спектру радикали мають



характерні смуги поглинання ($\lambda_{\text{max}} = 425$ нм для I, $\lambda_{\text{max}} = 476$ нм II, $\lambda_{\text{max}} = 382$ нм III). Іміноксильний радикал віолурової кислоти є

стабільний – інтенсивність його смуги поглинання без додавання субстрату не змінюється на протязі декількох годин, що пояснюється наявністю мезомерних структур – спінова густина в радикалах розподілена на >C=N-O фрагменті. Радикали II та III є нестабільними, константи їх спонтанного розпаду k_d при 303 К дорівнюють $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ та $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ відповідно.

Методом УФ-спектроскопії визначено константи швидкості (k_H , л/(моль×с)) реакцій відриву атома водню іміно- та аміноксильними радикалами від С-Н зв'язків бензилових спиртів з утворенням С-центрованих радикалів та регенерацією ВК, НВТ та NHPI. Ця реакція (1) є ключовою в каталітичних процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем за участю оксимів та *N*-гідроксиімідів.



Вплив замісників у бензилових спиртах на їхню реакційну здатність в досліджуваних реакціях описується рівнянням Гаммета ($\log k_X/k_H = \rho\sigma^+$): спостерігається задовільна кореляція між константами швидкості з використанням σ^+ констант замісників Брауна Окамото (Рис).

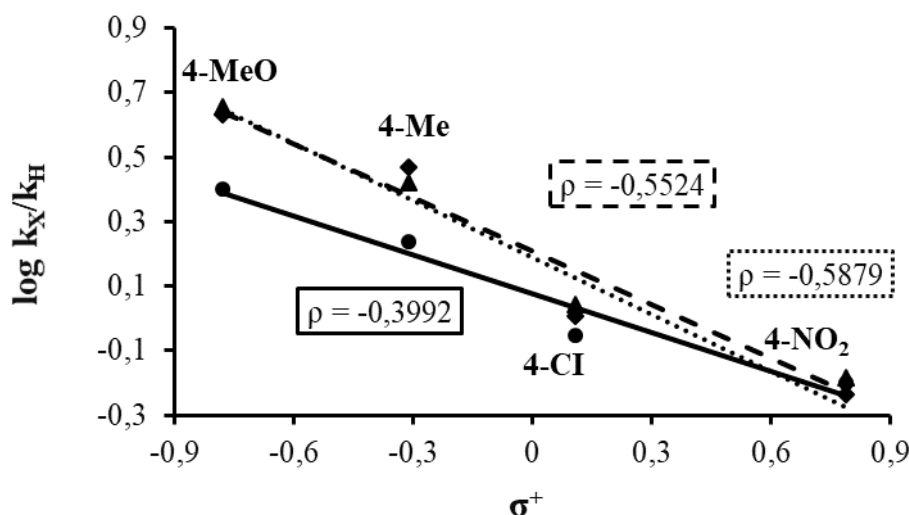


Рис. Залежність логарифму константи швидкості реакції відриву Н-атому радикалом ВК• (○), VTNO• (□), PINO• (▲) від молекул бензилових спиртів у координатах рівняння Гаммета

Бензилові спирти з електронодонорними замісниками значно швидше реагують з аміно- та іміноксильними радикалами, порівняно зі спиртами з електроноакцепторними замісниками. Це свідчить про електрофільний характер радикалів в досліджуваних реакціях. Задовільна кореляція між $\log k_X/k_H$ та σ^+ замісників має від'ємні величини ρ для реакцій за участю радикалів ВК, НВТ, NHPI, що дорівнюють -0,3992; -0,5879; -0,5524 відповідно. Це вказує на те, що реакції з аміноксильними радикалами протікають за радикальним механізмом. На реакційну здатність радикалів суттєво впливає полярний фактор: наявність структур з розділенням зарядів у перехідному стані реакції, де відбувається перенос електронної густини з субстрату на радикал.

ЗАЛЕЖНІСТЬ АКТИВНОСТІ ПАЛАДІЙВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ У РЕАКЦІЯХ ГІДРУВАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК ВІД ЇХ БУДОВИ

*Іваниця М. О.^{1,2}, Литвиненко А. С.¹, Асаула В. М.¹, Сотнік С. О.^{1,2},
Бур'янов В. В.², Твердий Д. О.³, Рябухін С. В.²,
Волочнюк Д. М.^{2,4}, Колотілов С. В.¹*

¹ Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України

² ТОВ "Єнамін"

³ Інститут молекулярної біології та генетики НАН України

⁴ Інститут органічної хімії НАН України

Ivanytsya.mykyta@gmail.com

Паладійвмісні композити широко використовуються як каталізатори гідрування в тонкому органічному синтезі для відновлення різноманітних функціональних груп, гідрогенолізу захисних груп, тощо та в хімічній промисловості. Проте властивості таких композитів суттєво залежать від методу їх отримання і можуть вар'юватися навіть між різними партіями від одного постачальника. Це призводить до низької відтворюваності методик гідрування, що в кращому випадку призводить до коригування часу реакції, а в гіршому - до зміни регіоселективності реакції.

Метою нашого дослідження було визначення впливу структурно-сорбційних характеристик паладійвмісних композитів на їх активність в реакціях гідрування гетероциклічних сполук.

Як об'єкти дослідження обрано чотири комерційно-доступні композити та чотири композити, отримані за загальноприйнятими методиками [1]. Для визначення активності композитів в реакціях гідрування обрано дві реакції: гідрування хіноліну за підвищеного тиску (30 атм) та гідрування імідазо[1,5-а]піридину при атмосферному тиску (Рис. 1). Для першої реакції як міру активності композиту прийнято вихід основного продукту реакції – 1,2,3,4-тетрагідрохіноліну, який визначали методами спектроскопії ядерного магнітного резонансу та хроматографії з мас-спектрометричним контролем. У гідруванні імідазо[1,5-а]піридину як міру активності обрали конверсію субстрату за годину після початку реакції, яку визначали за допомогою електронної спектроскопії. Останній метод також дозволяє контролювати перебіг реакції гідрування імідазо[1,5-а]піридину у режимі реального часу і дає можливість оцінити селективність реакції, оскільки максимуми поглинання реагенту та продуктів його перетворення в електронних спектрах знаходяться при різних довжинах хвиль.

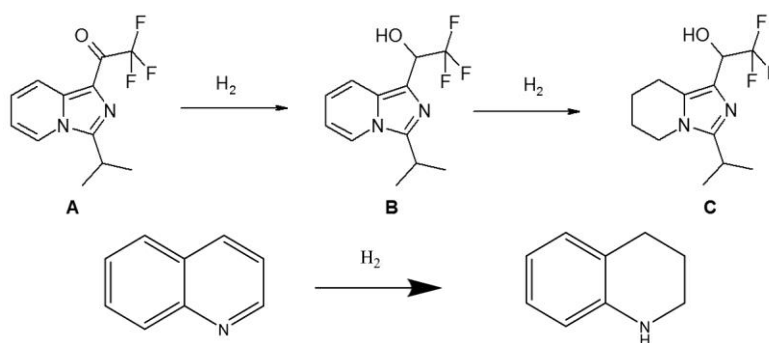


Рис.1. Реакції гідрювання імідазо[1,5-а]піридину та хіноліну

Для всіх зразків було отримано мікрофотографії та було виміряно адсорбцію азоту при 77K, що дозволило розрахувати їх сорбційні характеристики. Знайдено, що використання носіїв з більшою площею поверхні не є обов'язковою умовою для досягнення високої каталітичної активності, в той же час найбільш активними у реакціях гідрювання виявилися композити, що містять частинки паладію найменшого розміру.

Встановлено, що каталітична активність композитів в реакції гідрювання хіноліну не в усіх випадках корелює з їх активністю в реакції гідрювання імідазо[1,5-а]піридину. Таким чином, дослідження однієї реакції недостатньо для характеристики каталітичної активності зразку. У той же час запропонована методика гідрювання імідазо[1,5-а]піридину при атмосферному тиску є зручним способом експрес-контролю відповідності каталізатора еталонному зразку.

[1] Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.685 (1955); Vol. 26, p.77 (1946).

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ И ИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 08X18H10

Канунникова Н. А., Штефан В. В., Бофанова М. В.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"

nadiia.ka13@gmail.com

В настоящее время представляет практический интерес увеличение срока эксплуатации оборудования и техники путем введения соединений металлов и неметаллов в состав покрытий с целью улучшения свойств или устранения недостатков материалов, получаемых из электролитов оксидирования. Так, известный сульфатный электролит, имеет состав, г/л: хромовый ангидрид – 350-400, сульфатная кислота – 2,5-2,7 позволяет получить покрытия на стали без промежуточных слоев при температуре 45-55 °С и плотности тока 15-60 А/дм². Поскольку в процессе электролиза выделяется значительное количество тепла, то систему необходимо охлаждать, что связано с известными трудностями [1].

Авторами [2] предложен электролит на основе хромового ангидрида, борной кислоты, нитрата натрия и гидроксида бария для получения композиционных оксидных покрытий на нержавеющей стали. Однако, недостатками этой технологии является невысокое электрическое сопротивление изоляции, что не дает возможность использование данных материалов в электропроводящих средах. Для решения этой проблемы электролит был модифицирован введением диоксида титана.

Для определения коррозионных характеристик такого покрытия в 3 % растворе NaCl применен метод поляризационного сопротивления. Получены поляризационные зависимости стали 08X18H10 с оксидными композициями вблизи потенциала коррозии при катодных и анодных токах. С помощью тераомметра Е6-13А измерено электрическое сопротивление изоляции, которое составило $1,5 \cdot 10^9$ Ом. Таким образом, полученные композиционные покрытия обладают высоким сопротивлением изоляции и коррозионной стойкостью в хлоридных средах.

[1] Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. Санкт-Петербург, Изд-во Политехнического университета, 2013. 382 с.

[2] Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

[3] Shtefan V. and etc. Influence of chloride on the anode dissolution of aisi 304 steel. Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna, Rotterdam, 29.11-30.11.2018, Rotterdam, 2018. No 11. P. 62–64.

[4] Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 6, No.P2. P. 149-156

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОБРОБКА СПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ ІЗ ФОРМУВАННЯМ ПЕО-ПОКРИВІВ, ДОПОВАНИХ ПЕРЕХІДНИМ МЕТАЛАМИ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

anyutikukr@gmail.com

Алюміній та його сплави завдяки комплексу хімічних та фізико-механічних характеристик широко використовуються як сучасні конструкційні матеріали та носії для каталітичних систем різноманітного призначення. Для підвищення їх функціональних властивостей додатково використовуються методи інженерії поверхні (деформування, модифікування, нанесення захисних шарів, плівок та покриттів). Використання методу плазово-електролітичного оксидування (ПЕО) для поверхневої обробки алюмінію та його сплавів дозволяє формувати поверхневі оксидні системи із заданими властивостями безпосередньо на оброблюваному матеріалі та отримувати характеристики, що суттєво переважають показники основного металу. В той же час наявність в складі сплавів інтерметалічних сполук з Mg, Mn, Fe та Cu, обумовлює гетерогенність поверхні, що істотно ускладнює процес поверхневої обробки, а також знижує корозійну стійкість цих матеріалів в агресивних середовищах.

В роботі поставлено задачу опрацювання режимів ПЕО сплавів алюмінію різного хімічного складу із формуванням оксидних покриттів, допованих перехідними металами.

Для досліджень використовували зразки промислових сплавів алюмінію А99, Д16, АМц, АЛ25. ПЕО проводили в гальваностатичному режимі в лужних розчинах електролітів, до складу яких додатково вводили іони Co^{2+} , оксоаніони $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ або MnO_4^- варійованої концентрації.

За результатами досліджень встановлено, що введення до складу робочих розчинів комплексоутворювача ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) дозволяє ефективно здійснювати електрохімічну обробку складнолегованих сплавів алюмінію. Вміст легувальних компонентів (інтерметалічних сполук) у поверхневих шарах істотно знижується, а завдяки особливостям перебігу електрохімічних та термохімічних реакцій під час ПЕО-обробки створюються передумови для інкорпорації компонентів електроліту до складу поверхневих шарів. Сформовані оксидні покриття є рівномірними, міцноадгезованими до основного металу, характеризуються високим ступенем розвитку поверхні та значним вмістом металів-допантив. Сукупність перерахованих факторів є передумовою підвищення функціональних властивостей указаних матеріалів, зокрема каталітичної активності, механічної міцності та корозійної стійкості [1].

[1] Karakurkchi A. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis / A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved, A. Galak, S. Petrukhin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 5/10 (89). – P. 12–18.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Киселёва А. В., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@karazin.ua

Транспортные свойства растворов играют важнейшую роль в химических, биологических, геохимических и технологических процессах. Особое значение имеют подвижности частиц при бесконечном разведении. На подвижность влияют факторы зависящие от движущейся частицы, растворителя и взаимодействия между ними (сольватации).

Ранее были предложены подходы, рассматривающие влияние сольватации на предельную ионную подвижность в терминах локальной вязкости. Подобный подход возможен и для более широкого круга объектов. В этом случае подвижности можно выразить через коэффициенты диффузии при бесконечном разведении.

Оставаясь в рамках гидродинамической парадигмы, развивая подход Волинеса можно рассмотреть процесс диффузии в виде модифицированного уравнения Стокса-Эйнштейна. В данном подходе влияние сольватации определяется зависимостью вязкости от расстояния до частицы. Таким образом, θ - отношение локальной вязкости к вязкости растворителя может служить количественной оценкой сольватационного эффекта. Используя ступенчатую модель вязкости, можно определить

$$\theta = \frac{2}{D_r \zeta^2 + 2D_r \zeta - \zeta}$$

где ζ - отношение радиуса частицы к радиусу молекулы растворителя, а D_r - отношение коэффициента диффузии частицы к коэффициенту самодиффузии растворителя.

Для анализа отобраны литературные данные по коэффициентам предельной диффузии и самодиффузии для 10 растворителей: вода (**В**), метанол, этанол (**Э**), ацетон, хлороформ (**Х**), тетрахлорметан, гексан, циклогексан (**Ц**), бензол, толуол. Выбор растворителей определялся таким образом, чтобы эти же растворители выступали в роли растворенного вещества. Всего было рассмотрено 54 системы при 25⁰С. Отношение радиусов частиц определяли из ван-дер-ваальсовых объемов. По этим данным были рассчитаны относительные локальные вязкости θ . Полученные величины находятся в широком интервале значений (от 0.49 **Х** в **Э** до 2.86 **Ц** в **В**). Для **В** характерна повышенная локальная вязкость, как в случае растворителя, так и в случае растворенного вещества. В целом для систем с неполярными частицами амплитуда значений θ существенно меньше, чем для полярных и способных образовывать водородную связь частиц.

Полученные результаты позволяют с единых позиций рассматривать динамические аспекты сольватации ионов и неэлектролитов.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОПОЛІРУВАННЯ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ SS304 У НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІЙ ЕВТЕКТИЧНІЙ СУМІШІ ETHALINE

Кітик А. А., Кун О. В., Проценко В. С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

kitykanna7@gmail.com

Ефективним способом керованого впливу на функціональні властивості поверхонь металів та сплавів є електрополірування. Традиційні технології, які використовуються для електрополірування, передбачають використання корозійноактивних токсичних хімічних реагентів [1-3], які можуть псувати промислове обладнання та шкодити здоров'ю людей і навколишньому середовищу. Перспективною альтернативою небезпечним електролітам полірування є іонні рідини нового покоління, що являють собою евтектичні суміші з низькими температурами плавлення – низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕРи). НЕРи зарекомендували себе, як привабливе середовище для реалізації різноманітних хімічних і електрохімічних процесів. Ці неводні розчинники мають цілу низку унікальних характеристик [4-6], які обумовлюють їх широке застосування у сучасних хімічних технологіях.

Добре відомо, що висока ефективність процесу електрополірування досягається при формуванні в'язкого шару поблизу поверхні металевих зразків. Специфічний розподіл ліній струму у в'язкому шарі дозволяє за рахунок розчинення нерівностей і неоднорідностей досягати рівномірної блискучої поверхні металевих виробів з покращеними механічними та антикорозійними властивостями. У традиційних водних електролітах формування в'язкого шару досягається за рахунок надзвичайно високого вмісту кислот у електроліті полірування (10-15 М сульфатної кислоти, хлоридної, флуоридної та ін.). Зважаючи на це, НЕРи, що є в'язкими, проте електропровідними середовищами, є гідною заміною хімічно агресивним водним електролітам. Унікальне співвідношення в'язкості і електропровідності цих неводних розчинників дозволяє зробити процес електрополірування з їх використанням ефективним та екологічно безпечним.

Одним з найбільш часто застосовуваних НЕРів є евтектична суміш Ethaline, що утворюється при змішуванні холін хлориду (вітамін В4) з етиленгліколем у молярному співвідношенні 1 до 2, відповідно. Евтектична суміш Ethaline є рідкою за кімнатної температури і характеризується порівняно високою, як для іонних рідин, електропровідністю. Саме тому цей евтектичний розчинник було запропоновано для реалізації процесу електрополірування.

Як продемонстрували результати експериментів, навіть за низької температури (20 °С) процес електрополірування нержавіючої сталі SS304 є надзвичайно ефективним. Глибокі подряпини, сліди прокату, нерівності

сталевого полотна після процесу полірування зникають, поверхня металевих зразків SS304 стає гладкою і рівномірною (рис. 1.).

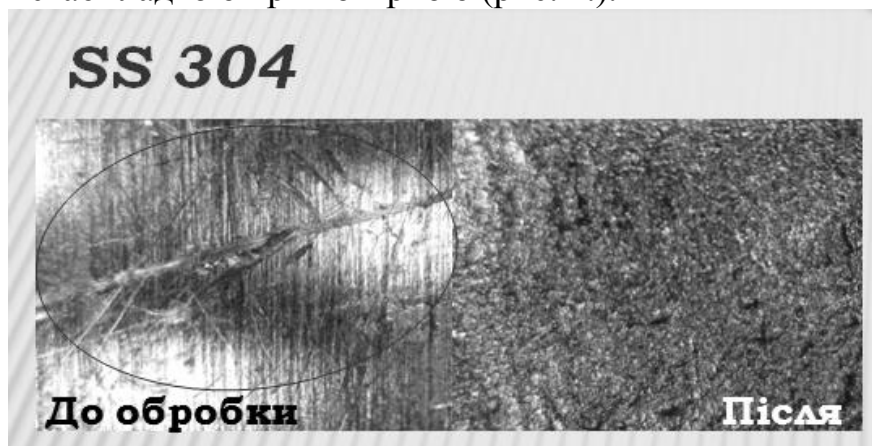


Рис. 1. Зразки нержавіючої сталі SS304 до та після електрохімічного полірування у розчиннику Ethaline (збільшення $\times 500$)

Змінюючи температуру, потенціал або густину струму у процесі електрополірування з використанням евтектичної суміші Ethaline можливо отримувати, як блискучу, так і матову, поверхню зразків, зважаючи на потреби та вимоги до кінцевого продукту.

Процес електрополірування SS304 у Ethaline сприяє не тільки покращенню зовнішнього вигляду поверхні нержавіючої сталі, але й значною мірою покращує її характеристики: при втраті маси менше 1% вдається зменшити ступінь шорсткості зразків на 10-15%, збільшити мікротвердість та корозійну витривалість на 15-20%.

- [1] Latifi, A. Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications / A. Latifi, M. Imani, M. T. Khorasani, M. D. Joupari // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol. 221. – P. 1-12.
- [2] Núñez, P.J. Characterization of surface finish of electropolished stainless steel AISI 316 with varying electrolyte concentrations / P.J. Núñez, E. García-Plaza, M. Hernando, R. Trujillo // Procedia Engineering. – 2013. – Vol. 63. – P. 771-778.
- [3] Lochynski, P. Surface morphology and passive film composition after pickling and electropolishing / P. Lochynski, A. Sikora, B. Szczygiel // Surface Engineering. – 2016. – Vol. 33. – Iss. 5. – P. 395-403.
- [4] Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now? / E. L. Smith // Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings. – 2013. – Vol. 91. – Iss. 5. – P. 241-248.
- [5] Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114. – Iss. 21. – P. 11060-11082.
- [6] Paiva, A. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century / A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – Vol. 2. □ Iss. 5. – P. 1063-1071.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ НАТРИЯ, ЛИТИЯ И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В СМЕСИ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ (1:1)

Коваленко Е. Е., Коротченко В. Ю., Черножук Т. В., Панченко В. Г.

Харьковский национальный университет имени В.Н Каразина

ekaterinakovalenko21@gmail.com

В последнее время много внимания уделялось химическим источникам тока на основе растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях или их смесях. Натрий-ионные аккумуляторы – одни из самых перспективных кандидатов на замену литий-ионным аккумуляторам, которые дорожают год от года, при этом они химически слишком активные и пожароопасные. Вопрос перехода на новые типы аккумуляторов назрел давно. Для прогресса в разных областях, например, в автомобилестроении или больших стационарных накопителях энергии, необходимы дешевые емкие аккумуляторы.

В продолжение проведенных ранее исследований растворов перхлоратов лития и тетрабутиламмония в смеси пропиленкарбоната (ПК) с 1,2-диметоксиэтаном (1,2- ДМЭ) (1:1) целью данной работы было изучение электропроводности и ассоциации перхлората натрия (NaClO_4) в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) в интервале температур 5-55°C.

В работе выполнено кондуктометрическое исследование растворов NaClO_4 в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. По результатам эксперимента рассчитаны константы ионной ассоциации, предельные молярные электрические проводимости (ПМЭП) электролитов и ионов.

В ходе проведения эксперимента были приготовлены растворы весовым методом. Сначала готовили исходный концентрированный раствор из навески соли, а затем из него методом разбавления готовили растворы. Чистоту ПК квалификации "for synthesis" (MERCK) и 1,2-ДМЭ контролировали по удельной электропроводности чистых растворителей (ПК (25°C): $\kappa = 2 \cdot 10^{-8}$ См/см, $\kappa^{\text{лит}} = 1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-8}$ См/см; 1,2-ДМЭ (25°C): $\kappa = 1.7 \cdot 10^{-9}$ См/см, $\kappa^{\text{лит}} = 2 \cdot 10^{-9}$ См/см) [1]. После этого производилось термостатирование и измерение электропроводности растворов. Электрическую проводимость измеряли в кондуктометрических ячейках с платиновыми платинированными электродами. Измерение сопротивления производили с помощью моста переменного тока Р 5083 на частоте 1 кГц и кондуктометре LCR-821. Температуру в ходе эксперимента поддерживали постоянной с помощью контактных термометров с точностью $\pm (0.01-0.05)$ °C.

Схема деления на ионные составляющие в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1):

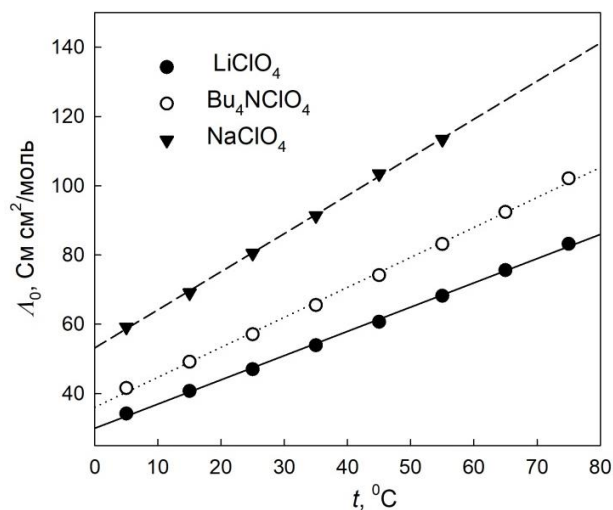
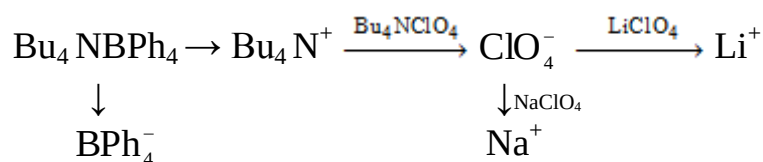


Рис. 1. Зависимость ПМЭП от температуры для LiClO_4 , NaClO_4 и Bu_4NClO_4 в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1)

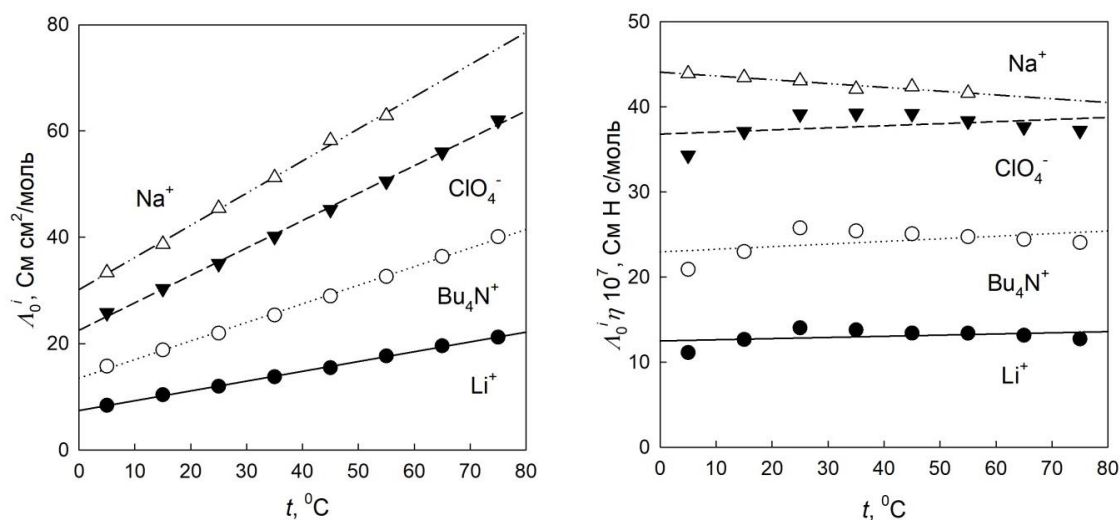


Рис. 2. Зависимость ПМЭП ионов (слева) и произведения Писаржевского-Вальдена (справа) от температуры для некоторых однозарядных ионов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1).

Исследована электропроводность растворов NaClO_4 в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) в широком интервале температур. По экспериментальным данным рассчитаны предельные молярные электрические проводимости электролитов и отдельных ионов, произведение Писаржевского-Вальдена. Рассмотрено влияние температуры, растворителя и природы ионов на полученные результаты.

Установлено, что произведение Писаржевского-Вальдена для ионов Na^+ , Bu_4N^+ , Li^+ , ClO_4^- практически не изменяется в исследованном температурном интервале.

[1] Черножук Т.В: дисс...канд. хим. наук: 02.00.04 – Харьков, 2015. – 158 с.

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДУ ЦЕЗІЮ - 137 З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЛІГНІНОМ, МОДИФІКОВАНИМ НАНОДИСПЕРСНИМ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА

*Кожокарь А. І.¹, Краснопорова А. П.¹, Єфімова Н. В.¹,
Юхно Г. Д.¹, Софронів Д. С.²*

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

alla.p.krasnopyorova@karazin.ua

Утворення техногенних радіоактивних відходів відбувається при видобуванні та переробленні уранових руд; експлуатації підприємств зі збагачення урану; виробництві тепловиділяючих елементів; експлуатації атомних електростанцій, атомних станцій теплопостачання та атомних теплоелектроцентралей; виготовленні атомних реакторів; переробці та регенерації відпрацьованого ядерного палива та ін. Основну небезпеку представляють радіоізотопи, які мають періоди напіврозпаду в десятки років [1].

До таких радіоізотопів відноситься цезій-137 з періодом напіврозпаду в 30,1 років, який є одним з основних дозоутворюючих радіонуклідів з продуктів ділення урану та плутонію. Він характеризується високими міграційними властивостями та токсичністю.

Розробка нових та вдосконалення існуючих методів і матеріалів для дезактивації забруднених цим радіонуклідом природних водойм є важливою складовою частиною екологічної безпеки.

На сьогодні найбільш простими, менш вартісними, доступними та ефективними є сорбційні методи очищення з використанням різних матеріалів: природних і синтетичних іонообмінних, композиційних та ін. [2, 3].

Перспективними для очищення забруднених радіонуклідами вод є сорбенти, отримані з відходів деревообробної промисловості - лігніни, оскільки вони широко доступні і мають низьку вартість. Однак такі сорбенти, як правило, володіють невисокими кінетичними характеристиками і порівняно низькою сорбційною ємністю.

Тому з метою скорочення часу сорбції та збільшення сорбційної ємності важливим напрямком є пошук способів модифікації лігніну [4]. При цьому велика увага приділяється отриманню частинок з високою величиною питомої поверхні, що дозволяє підвищити сорбційну ємність матеріалу [5]. Одним з таких способів є імпрегнування лігніну нанодисперсними частинками магнетиту (Fe_3O_4) [6, 7].

У даній роботі одержано сорбційний матеріал СМ на основі гідролізного лігніну, модифікованого нанодисперсним оксидом заліза Fe_3O_4 і вивчено сорбційну здатність щодо радіонукліду ^{137}Cs .

Сорбційна здатність вивчалася методом обмеженого об'єму в інтервалі значень рН від 2 до 9 при температурі 293 К.

Термодинамічна рівновага в системах визначалася на підставі вивчення кінетики сорбції на дослідженому сорбенті. Кінетичні криві були отримані методом послідовного відбору проб в інтервалі часу від 0 до τ_{∞} , де τ_{∞} - час встановлення рівноваги між розчином і сорбентом і, вимірювання радіоактивності сухого залишку аліквоти розчину. Сталість радіоактивності двох послідовно відібраних проб свідчило про встановлення термодинамічної сорбційної рівноваги в системі.

Радіометричні вимірювання сухого залишку проби проводили на установці γ -автомат NRR-610 "Tesla".

Статистична похибка вимірювань не перевищувала 5-10%.

Аналіз отриманих кінетичних кривих сорбції радіонуклідів на СМ при різних значеннях рН показав, що сорбційна рівновага в системах радіонуклід-сорбент для ^{137}Cs настає через 2-4 години.

На сорбційну здатність СМ суттєвий впливає рН розчину. Сорбція радіонукліду мінімальна при рН=2 і зростає з підвищенням рН. Це свідчить, що основним механізмом сорбції ^{137}Cs є іонний обмін.

Аналіз одержаних даних показав, що модифікований лігнін за своєю сорбційною здатністю перевищує гідролізний лігнін майже у 2 рази.

[1] Мясоєдова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (Журн Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т.1., №5. – С.55-63.

[2] Галыш В.В. Сорбционное извлечение ионов цезия из водных растворов // Поверхность. – 2015. – Вып. 7(22). – С.94-110.

[3] Климов Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

[4] Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А. Изучение влияния ферментативной обработки короткого льняного волокна на его сорбционную способность // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С. 45–52.

[5]. Марченко Л.А. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9., вып. 6. – С. 868-877.

[6]. Dai M, Vogt B.D. High capacity magnetic mesoporous carbon-cobalt composite adsorbents for removal of methylene green from aqueous solutions // J. of Colloid and Interface Sci. – 2012. – Vol. 387, N 1. – P. 127–134.

[7]. Kim B.C., Lee J., Um W., Kim J., Joo J., Lee J.H., Kwak J.H., Kim J.H., Lee C., Lee H., Addleman R.S., Hyeon T., Gu M.B., Kim J. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes // J. of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 192, N 3. – P. 1140-1147.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЯ СО СФЕРИЧЕСКИ ГРАНУЛИРОВАННОГО СИЛИКАТА ЦИРКОНИЯ

Кравченко Н. В.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

nikolaikravchenko32@gmail.com

Аэрогели – это твердые мезопористые материалы, обладающие очень низкими плотностью и теплопроводностью, высокими удельной площадью поверхности и пористостью. Они находят широкое применение в качестве тепло- и звукоизолирующих материалов, сорбентов, гетерогенных катализаторов, биоматериалов и др.

Синтез аэрогелей включает в себя несколько стадий: получение геля с помощью золь-гель метода, его старение, отмывание геля необходимым растворителем от воды и катализатора и сверхкритическая сушка, в ходе которой происходит удаление растворителя при температуре, превышающей его критическую температуру. Для проведения сверхкритической сушки наиболее часто применяемыми растворителями являются спирты и CO_2 .

Композитные материалы на основе смешанных оксидов кремния и циркония находят применение в различных отраслях промышленности. Разработан способ получения сферически гранулированного силиката циркония золь-гель методом. Процесс синтеза гранулированного гидрогеля силиката циркония проводится на лабораторной установке в непрерывном режиме по применению проточного реактора. С выходного сопла реактора выходит струя гомогенной реакционной смеси, превращается в гидрогель за определенное время. Капельную грануляцию струи проводят в столбе ундекана (не смешивается с водой). Химический процесс начинается в проточном реакторе, продолжается в струе, каплях и в гранулах гидрогеля. Известно, что в зависимости от концентрации и функциональности реагентов и их соотношения в ходе реакции полимеризации возможно образование трехмерных сеток с различной структурой. Благодаря этому возможно регулирование размеров пор, величины поверхности, концентрации и локализации функциональных групп полученного силиката циркония.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ НА ПОРИСТОМ КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИМЕРЕ ТИПА MIL-53 – ФУМАРАТЕ АЛЮМИНИЯ $[Al(OH)Fum]_n$

Лагошняк Д. А.¹, Мишура А. М.¹, Курмач М. Н.¹, Гавриленко К. С.²,
Манойленко О. В.², Колотилев С. В.¹

¹ Институт физической химии им.Л.В.Писаржевского, Киев, Украина.

² ООО “Енамин”, Киев, Украина.

daniel.lagoshniak@gmail.com

Фторсодержащие амины широко используются в агрохимии и фармацевтике. Разделение таких аминов, а также аналогов, не содержащих фтор, представляет важную задачу органической химии и химического анализа. Поиск новых носителей для хроматографического разделения фторсодержащих аминов и нефторированных аналогов, а также определение факторов, влияющих на разделение таких смесей, является одной из важных задач современной физической химии. Для сорбционного и хроматографического разделения таких веществ могут быть использованы пористые координационные соединения, или металлорганические каркасные соединения (MOF).

Цель данного исследования заключалась в изучении возможности использования ПКП – фумарата алюминия состава $[Al(OH)(Fum)]_n$ (Fum^{2-} = анион *транс*-1,2-этилендикарбоновой кислоты), структурного типа MIL-53 [1], для разделения фторсодержащих аминов. В кристаллической решетке этого ПКП есть 1D поры размером $6 \times 6 \text{ \AA}$, доступные для небольших молекул нитроанилинов.

Показано, что на колонке, заполненной данным ПКП, при использовании смеси н-гексана и метил-*трет*-бутилового эфира как элюента можно разделить изомерные нитроанилины и фторнитроанилины в парах, приведенных на рис. 1. Выбор неполярных растворителей связан с минимальной вероятностью их конкурентной адсорбции из-за неспособности образования сильных водородных связей. Идентификацию аминов проводили методом тонкослойной хроматографии смесей, прошедших через колонки, на силикагеле путем сравнения со стандартами. В случаях разделения 2-амино-5-фтор-нитробензола и 2-аминонитробензола, 2-амино-4-фтор-нитробензола и 2-амино-3-фтор-нитробензола на колонке, заполненной $[Al(OH)(Fum)]_n$, амины выходили в последовательности, противоположной временам выхода на силикагеле, что, вероятно, связано с отличием гидрофобности поверхности этих носителей.

На основе анализа полученных данных можно отметить, что эффективность разделения исследованных аминов, по-видимому, зависит от гидрофобности их молекул – величины $\log(P)$ [2]. В то же время различие размера молекул (при сопоставлении подобных по размеру и конфигурации

молекул) и дипольных моментов, по-видимому, недостаточно для их разделения. Скорее всего, вероятность разделения аминов растет при различии всех трех приведенных выше физических характеристик. На основе результатов исследования адсорбции фторзамещенных и нефторированных нитроанилинов на ПКП $[Al(OH)(Fum)]_n$ из растворов можно сделать вывод, что заполнение пор ПКП аминами не играет ключевой роли в процессе разделения.

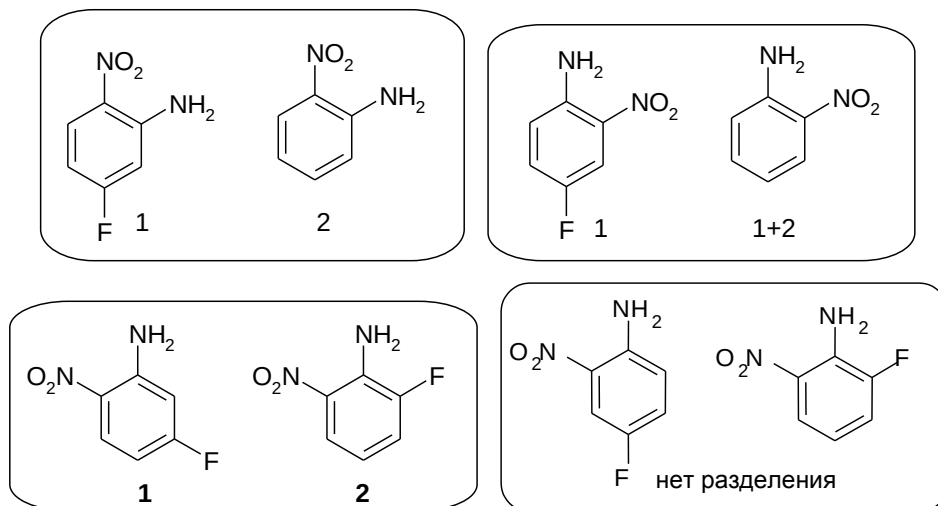


Рис. 1. Смеси аминов, разделение которых исследовали в настоящей работе.
Цифрами показан порядок выхода из колонки.

- [1] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. Ho Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 3664-3668
- [2] J.M.Pallicer, J.Sales, M.Rosés, C.Ràfols, E. Bosch *J. Chromatogr A*. 2011, 1218, 6356-6368.

МІКРОСТРУКТУРА ТА ДИНАМІКА РОЗЧИНІВ КАТІОНІВ ЛІТІЮ, НАТРІЮ ТА МАГНІЮ В АЦЕТОНІТРИЛІ

Логачова К. О., Дударев Д. С., Калугін О. М.

Харківський Національний університет ім. В.Н. Каразіна

ekaterinalogatcheva@gmail.com

Системи на основі солей літію та низькомолекулярних розчинників таких як ацетонітрил (AN), пропілен карбонат, γ -бутиролактон та інші, що довгий час були основною складовою акумуляторних батарей, важко перевершити за ефективністю. Нажаль, літій є рідким та дорогим елементом, тому виникає необхідність розробки водночас ефективних та дешевих батарей, заснованих на інших катіонах. Такими кандидатами можуть стати натрій та магній, але для успішного використання подібних солей актуальним є вивчення мікроструктури та динаміки цих катіонів в неводних розчинниках.

Одним із потужних методів вирішення цієї задачі є молекулярно-динамічне (МД) моделювання. При цьому постає проблема необхідності урахування ефектів поляризації, які мають особливо важливе значення в межах першої сольватної оболонки (ПСО) катіонів.

З метою дослідження ефектів поляризації в роботі було проведено МД моделювання нескінченно розбавлених розчинів катіонів літію, натрію та магнію зі змінним зарядом в ацетонітрилі з використанням відомих моделей потенційних полів [1,2].

МД моделювання проводили в *NVT* ансамблі при температурі 298.15 K з використанням програмного пакету MDNAES [3]. Було обрано по два типи зарядів для катіонів: для літію та натрію +1 та +0.75; для магнію +2 та +1.5. Моделювання здійснювалося в три етапи: 1) ініціалізація; 2) врівноваження системи; 3) розрахунок основних структурних та динамічних характеристик.

Мікроструктура ПСО катіонів була вивчена за допомогою функцій радіального розподілу (ФРР) та поточних координаційних чисел (ПКЧ) (рис. 1,2).

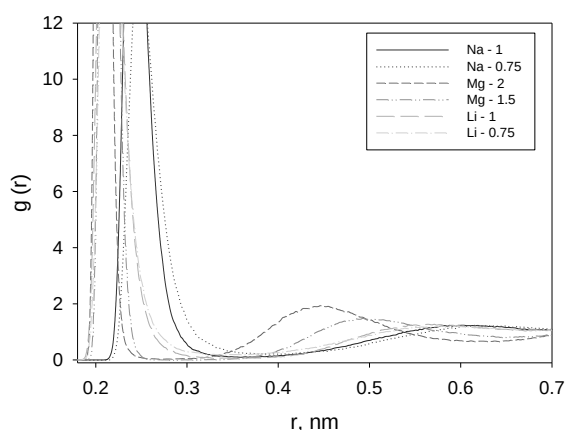


Рис. 1 ФРР для пари катіон – атом НітрогенуAN.

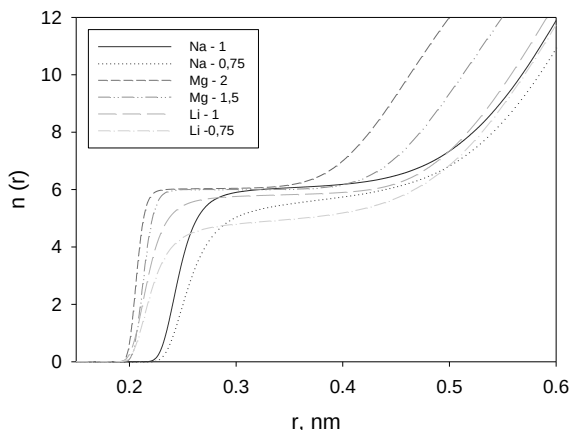


Рис. 2 ПКЧ для пари катіон – атом НітрогенуAN.

Встановлено, що молекули AN координуються навколо катіонів через атом Нітрогену. Виявлено, що зменшення ефективного заряду для всіх катіонів призводить до незначного збільшення радіусу першої координаційної сфери зі збереженням координаційного числа.

Динамічні характеристики були вивчені у термінах коефіцієнтів самодифузії іонів. Коефіцієнти дифузії знаходили за формулами Ейнштейна:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r(0) - r(t)| \rangle = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (r(0) - r(t))^2 \rangle = 6Dt \quad (2)$$

В таблиці 1 наведені знайдені за результати МД моделювання та експериментальні величини коефіцієнтів самодифузії катіонів в нескінченно розбавлених розчинах ацетонітрилу.

Таблиця 1. Коефіцієнти дифузії іонів в AN для моделей з різними зарядами

Іон	$D \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	Експеримент
Li(+0.75)	2.07±0.07	1.86[4]
Li(+1)	1.55±0.09	
Na(+0.75)	2.17±0.18	2.04 [5]
Na(+1)	1.81±0.11	
Mg(+1.5)	1.30±0.05	1.25 [6]
Mg(+2)	1.02±0.05	

Отримані результати свідчать про те, що за допомогою зміни ефективного заряду катіонів можливе відтворення експериментальних значень коефіцієнтів дифузії.

- [1] Jorgensen W.L.;MaxwellD.S.;Tirado-Rives J.J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, p. 11225-11236 (1996).
- [2] KovergaA.V.; KorsunO.M.; KaluginO.N.; MarekhaB.A.; IdrissiA.J. Mol.Liq., 233, p.251-261 (2017).
- [3] Kalugin O.N.; Volobuyev M.N.; KolesnikYa.V. Kharkov University Bulletin. Chem., 454, Iss.4 (27), p. 58-79 (1999).
- [4] Barthel J.; Iberl L.; Rossmair J.; Gores H.J.; Kaukal B. J.Sol. Chem., Vol. 19, No. 4, p. 321- 334 (1990).
- [5] Krumgalz B.S.: J. Chem Soc., 79, p. 571-587 (1983).
- [6] KaluginO.N.;AgieienkoV.N.;OtrosenkoN.A.J. Mol. Liq., 165, p. 78-86 (2012).

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАНИОНОВ 4'- и 5'-АМИНОФЛУОРЕСЦЕИНА И 4'-НИТРОФЛУОРЕСЦЕИНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Москаева Е. Г., Рошаль А. Д., Шеховцов С. В., Чейнеш Т. А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,

HoldHelena@gmail.com

Более ста тридцати лет флуоресцеин и его производные относятся к числу наиболее широко применяемых люминофоров в самых различных отраслях химии и смежных наук. Среди производных флуоресцеина достаточно распространены красители, содержащие заместители во фталеовом фрагменте [1].

Аминопроизводные флуоресцеина используют в исследованиях биологических систем [1]; в последнее время они нашли применение и при изучении наноразмерных частиц [2].

Сравнительные исследования влияния amino- и нитрогруппы как электронодонорного и электроакцепторного заместителей на флуоресценцию двухзарядного аниона флуоресцеина систематически проводились только в спиртовых и водных растворах [3]. Поэтому важно изучить свойства красителей этой группы в растворах различных типов, например, в апротонных растворителях.

Целью работы было исследовать флуоресцентные свойства дианионов 5'-аминофлуоресцеина (5AFL), 4'-аминофлуоресцеина (4AFL) и 4'-нитрофлуоресцеина (4NFL) в трех апротонных растворителях – дихлорметане (относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{25} = 8.9$), ацетонитриле ($\epsilon = 35.9$) и диметилсульфоксиде ($\epsilon = 46.4$). Спектры флуоресценции дианионов 4AFL и 4NFL представлены на рис. 1.

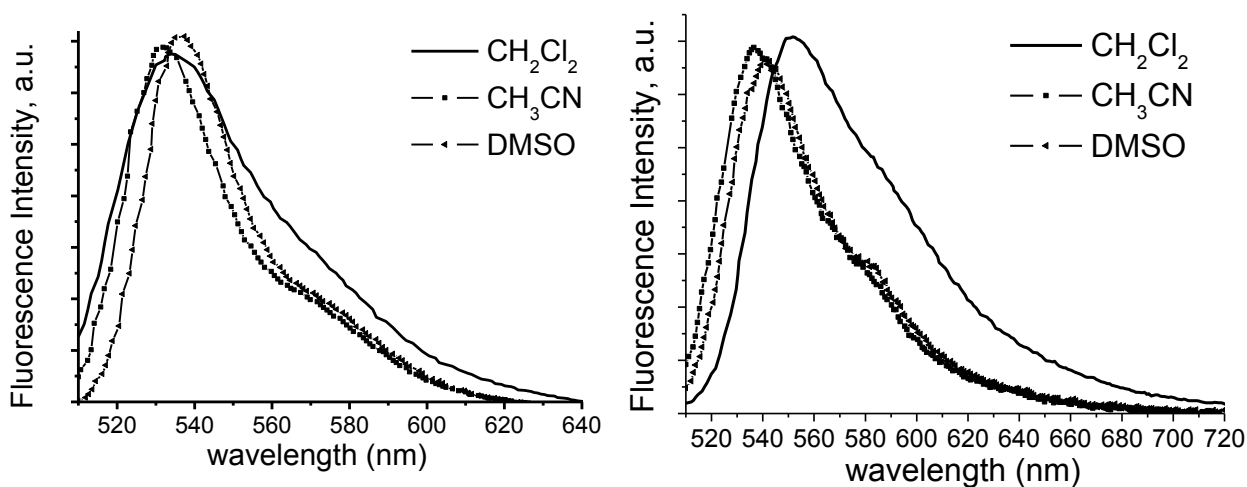


Рис.1. Спектры флуоресценции дианионов 4AFL(слева) и 4NFL (справа) (в присутствии 0,02М 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 (DBU)) в дихлорметане, ацетонитриле и диметилсульфоксиде (DMSO).

На спектрах флуоресценции 4AFL, 5AFL и 4NFL наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос поглощения депротонированных форм относительно аналогичных полос в спектрах незамещенного флуоресцеина.

Таблица 1. Длины волн максимумов флуоресценции ($\lambda_{\max}$), времена жизни (τ) и квантовые выходы (ϕ) дианионов 4'-аминофлуоресцеина, 5'-флуоресцеина, 4'-нитрофлуоресцеина в апротонных растворителях.

	4AFL			5AFL			4NFL		
	$\lambda_{\max}$, нм	τ , нс	ϕ	$\lambda_{\max}$, нм	τ , нс	ϕ	$\lambda_{\max}$, нм	τ , нс	ϕ
CH ₂ Cl ₂	534	3,53	0.77	542	3,80	0.84	536	2,89	0.004
CH ₃ CN	535	3,77	0.59	535	3,89	0.60	537	3,19	0,004
DMSO	534	3,94	0.74	534	3,36	0.67	543	3,35	0,01

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что при увеличении полярности растворителя время жизни в возбуждённом состоянии (τ) дианионов 4AFL и 4NFL возрастает, в то время как для 5AFL данная тенденция не наблюдается.

По данным [4], а так же и многих других работ, двухзарядные анионы аминофлуоресцеинов считаются практически не флуоресцирующими в растворах. Проведенные исследования показали, что дианионные формы 4AFL и 5AFL в апротонном растворителе (DMSO) имеют высокие значения квантовых выходов, приближающихся к таковым для дианиона флуоресцеина в водных растворах [2]. В случае 4NFL излучательный электронный переход имеет природу отличную от таковых у аминофлуоресцеинов и сопровождается межфрагментным переносом заряда с ксантенового на фенильный фрагмент. Поскольку данные фрагменты в молекуле флуоресцеина ортогональны друг другу, данный электронный переход запрещен «по перекрыванию», и квантовые выходы нитрофлуоресцеина низки независимо от природы растворителя.

- [1] Мчедлов-Петросян Н.О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? / Н.О. Мчедлов-Петросян // Вестник Харьковского национального университета. — 2004. — № 626, вып. 11(34). — С. 221–313.;
- [2] Fluorescence of Aminofluoresceins as an Indicative Process Allowing to Distinguish Between Micelles of Cationic Surfactants and Micelle-Like Aggregates / N. O. Mchedlov–Petrossyan, T. A. Cheipesh, A. D. Roshal, A. O. Doroshenko, N. A. Vodolazkaya. // Methods and Applications in Fluorescence. — 2016.— Vol. 4. — 034002.;
- [3] Zhang, X.F. Fluorescence properties of twenty fluorescein derivatives: lifetime, quantum yield, absorption and emission spectra / X.F.Zhang, J. Zhang, L. Liu // J. Fluoresc. —2014. —Vol. 24. — P. 819–826.;
- [4] Munkholm C. Intramolecular Fluorescence Self-Quenching of Fluoresceinamine C.Munkholm, D.R. Parkinson, D.R. Walt // J . Am. Chem. Soc. — 1990. — 112. — P. 2608–2612.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АСОЦІАЦІЇ БАРВНИКІВ З ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Мошаренкова О. В., Пономарьов В.К., Шаповалов С. А.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

arina.mosharenkova@gmail.com

Дослідження взаємодії барвників з поверхнево-активними речовинами (ПАР) є важливим для різних хімічних галузей, таких як аналітична, фізична хімія та біохімія [1], а також у промисловості [2]. Останнім часом розповсюдження набуває використання комп'ютерних методів в хімії, і у даній роботі було застосовано підходи моделювання для розрахунку енергетики асоціації та для прогнозування найбільш вірогідної структури асоціатів.

Було проведено комп'ютерне моделювання взаємодії ціанінового барвника – пінаціанолу (ПЦ) (рис. 1) з неіонною поверхнево-активною речовиною тритоном X-100 (ТХ, рис. 2), з іонними поверхнево-активними речовинами цетилпіридиній бромід (ЦПБ) додецилсульфат натрію (ДСН) та тотожні взаємодії поверхнево-активних речовин (ПАР) з оксиксантиновим барвником етилеозіном (ЕЕ).

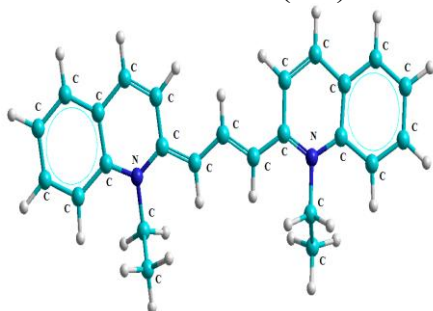


Рис. 1. Пінаціанол

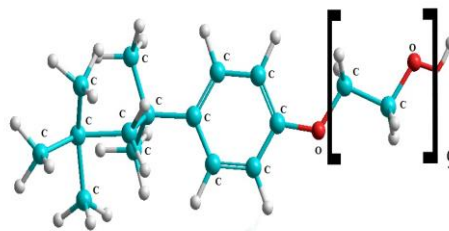


Рис. 2. Тритон X-100

Комп'ютерне моделювання проводилося в програмному пакеті HyperChem за допомогою методів MM+, AMBER, AM 1 та PM 3. Оптимізація геометрії проводилася методом MM+ для вакууму та AMBER для води через те, що вони дозволяють оцінити енергії дуже великих систем з мінімальними розрахунковими затратами, причому енергія молекул оцінюється з урахуванням усіх ступенів свободи [3]. Однак вони не можуть бути застосовані для моделювання систем, властивості яких визначаються електронними ефектами або орбітальними взаємодіями. Тому розрахунки енергетики – стандартної ентальпії утворення – проводилися методами AM 1 і PM 3. Особливості використання цих напівемпіричних методів полягає у тому, що в методі AM 1 розрахунки ведуться лише для валентних електронів, використовуються не оптимізовані базисні функції електронних орбіталей та експериментально отримані параметри (параметризація). Метод PM 3, у свою чергу, дещо покращений ніж AM 1. Основною відмінністю є те, що параметри PM 3 отримані порівняння набагато більшої кількості експериментальних даних. Тому розрахунок по PM 3 є більш достовірним та правильним. PM 3, як правило, використовується для розрахунку органічних молекул [4].

Розрахунки ентальпії утворення для досить великих систем у Periodic Box було проведено у пакеті МОРАС ті ж самими напівемпіричними методами, через більш високу швидкість моделювання, що пов'язано з відсутністю обчислювальних затрат на інтерфейс програми.

У таблицях 1 та 2 представлено результати моделювання для систем ПЦ+ТХ та ПЦ+ДСН. Прийнято, що dH_{Cacl} – розрахована комп'ютерними методами стандартна ентальпія утворення асоціату; ΔdH – різниця між сумарною ентальпією утворення молекул (dH_{Mol1} та dH_{Mol2}) та ентальпією утворення асоціату $\Delta dH = dH_{\text{Mol1}} + dH_{\text{Mol2}} - dH_{\text{Cacl}}$.

Таблиця 1. Енергетика взаємодії «ПЦ+ДСН»

№	Вакуум				Вода			
	АМ 1		РМ 3		АМ 1		РМ 3	
	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH
1	-20	-6	-14	2				
2	-18	-8	-11	-1	-7687	156	-6719	275
3	-16	-9	-9	-3	-8092	561	-7069	625
4	-21	-5	-13	1	-7805	274	-6825	381
5	-18	-8	-11	-1	-8109	578	-7089	645
6	-21	-5	-13	1	-7603	72	-6747	303

На підставі отриманих даних, порівнюючи термодинамічну вигідність, можна зробити висновок, що утворення асоціатів барвників з іонними ПАР є більш термодинамічно вигіднішим порівняно з неіонними ПАР. Такий характер енергетики спостерігався не тільки для вище наведених систем, а і для систем ЕЕ+ДСН, ЕЕ+ТХ, ЕЕ+ЦПБ, ПЦ+ЕЕ [3].

Таблиця 2. Енергетика взаємодії «ПЦ+ТХ»

№	Вакуум			
	АМ 1		РМ 3	
	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH
1	-20	-6	-14	2
2	-18	-8	-11	-1
3	-16	-9	-9	-3
4	-21	-5	-13	1
5	-18	-8	-11	-1
6	-21	-5	-13	1

- [1] Shapovalov S. Interaction of Dyes with Cationic Surfactants in Solutions: Determination of Critical Micelle Concentration / S. Shapovalov and V. Ponomariov // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. – 2019. – Vol. 81. – P. 27 -34.;
- [2] Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: Effects of alkyl chain, head group, and counterion / Mohammad Rashidi-Alavijeha, Soheila Javadiana, Hussein Gharibia [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2011. — Vol. 380. — P. 119-127;
- [3] Ponomarov V. K. “The use of computer methods for modeling the energetic of the heteroassociation “dye – surfactant” / V. K. Ponomariov, S. A. Shapovalov, O. M. Matviichuk // Academic and scientific challenges of diverse fields of knowledge in the 21st century, 1 March, 2019, Kharkiv, Ukraine / Scientific Editor Assistant Professor U. U. Shamaeva. – Kharkiv, 2019. – P. 167-172.;
- [4] Shapovalov S. The “Xanthene Dye – Surfactant” Interactions: Energy and Structures of Nanoassociates / S. Shapovalov and V. Ponomarov // AASCIT Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 5, No. 1. – P. 1-6.

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТОСОВНО Cr(VI) КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН-ФОСФАТНА КИСЛОТА

Нестерівська С. П., Макогон В. М., Яцишин М. М., Решетняк О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

solomiia.nesterivska@gmail.com

Композитні матеріали на основі поліаніліну (ПАН) з різними речовинами природного та штучного походження активно досліджують на предмет адсорбції важких металів серед яких Cr(VI) та інші. Природні мінерали (мінеральні глини) будучи переведеними в ту чи іншу форму також проявляють подібні адсорбційні властивості. Поєднанням властивостей поліаніліну на природних мінералів можна отримати економічні і перспективні композитні матеріали для адсорбційних застосувань [1]. Такі природні мінерали (ПМ), як от монтморилоніт, каолінит, цеоліт та інші використовують для покращення властивостей поліаніліну, зокрема, термічної стійкості, електропровідності, технологічності тощо. Поліанілін завдяки різноманітності форм-станів може бути добрим адсорбентом різних поллютантів серед яких Cr(VI). Природні мінерали можна також використовувати як матриці-носії для поліаніліну. Серед ПМ мінерал глауконіт з цікавими властивостями. Нами синтезовано композити на основі природного мінералу глауконіту та поліаніліну і досліджено їхні адсорбційні властивості, зокрема до Cr(VI) із водних розчинів $K_2Cr_2O_7$.

Зразки ПАН та композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) отримували окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах H_3PO_4 різних концентрацій ($0,5 \div 3,3$ М) за наявності різних співвідношень анілін : глауконіт. Мінерал Гл (родовище Адамівське-2, Хмельницької області) для синтезу композитів спеціально готували. Структуру зразків досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон-4-7) та інфрачервоного з Фуре (ІЧ-ФП) перетворенням (Nicolet IS10) аналізів. Питому електропровідність зразків ПАН, композитів Гл/ПАН визначали за виміряним опором (Rigol DM 3068) таблетованих зразків за $20^\circ C$. Адсорбційні властивості ПАН та композитів Гл/ПАН досліджували за допомогою спектрофотометра (Cadas 100) за розробленою нами методикою. Дослідження адсорбційних властивостей зразків ПАН та композитів Гл/ПАН проведено в широкому концентраційному інтервалі $K_2Cr_2O_7$ та масових співвідношень Гл : ПАН.

Аналіз отриманих результатів дає підстави стверджувати, що зразки Гл/ПАН-ФК є ефективними адсорбентами Cr(VI)). Процес адсорбції відбувається з високою швидкістю.

[1] Яцишин М. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 1. Особливості синтезу, властивості та застосування / М. Яцишин, В. Макогон, У. Ціко, О. Решетняк // Праці НТШ. Хім. науки. – 2018. – Т. 53. – С. 92–131.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ БАКТЕРИОФАГА MS2 С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Никольская М. С., Лагута А. Н., Водолазкая Н. А.

Харковский национальный университет имени В.Н. Каразина

nikolnikolskaya@gmail.com

Бактериофаг MS2 – это икосаэдрическая (двадцатигранная) вирусная частица (рис. 1), состоящая из внешней оболочки белковой природы (капсида) и находящегося внутри генома (одна молекула положительной цепочки РНК, содержащей 3569 нуклеотидов) [1]. Капсид защищает генетический материал вируса и состоит из 180 идентичных белковых субъединиц, которые образуют упорядоченную структуру посредством самоагрегации. К настоящему времени известно [3], что диаметр частичек фага составляет около 20 – 30 нм, толщина белковой оболочки примерно 2.5 нм, в капсиде имеются поры диаметром около 1.8 нм. Изoeлектрическая точка pI фага MS2 лежит в диапазоне 2.2 – 3.9; в области pH 4 – 7 агрегирование частиц в водной среде не наблюдается.

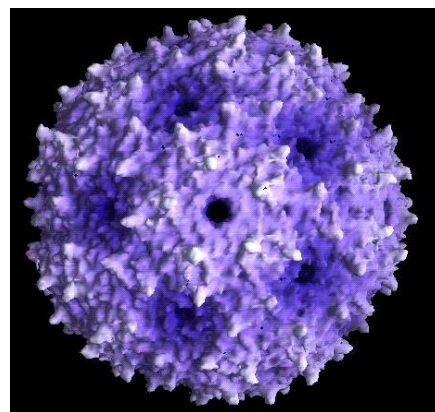


Рис. 1. Структура бактериофага MS2 [2] – вируса, избирательно поражающего бактериальные клетки

Бактериофаг MS2 синтезирован Зитой Балклавой и одним из авторов (Н.А.В.) при содействии Дмитрия Неруха, Астонский Университет, г. Бирмингем, Великобритания

Бактериофаг MS2 часто используется исследователями как модель для оценки поведения патогенных вирусов в водной среде. Однако, до настоящего времени остается открытым и до конца не решенным вопрос о гидрофильно-гидрофобном балансе поверхности вируса, внутреннем и внешнем заряде капсида, механизме связывания различного рода субстратов фагом [3]. Поэтому нами предпринята попытка исследовать поверхность бактериофага MS2 с помощью ряда индикаторных красителей различного зарядного типа и строения, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения [4], в водных растворах, содержащих вирусные частицы.

Суспензия синтезированного бактериофага имеет концентрацию 10^{14} частиц на мл, так называемая концентрация plaque-forming unit (PFU). Концентрация белка, найденная по методу Лоури (колориметрический метод количественного определения белков в растворе), равна 16.5 мг/мл (*выполнено группой Г.П. Горбенко, физико-технический факультет*). Вирус находится в водном буферном растворе, содержащем 50 мМ ТРИС, 150 мМ NaCl, 5 мМ CaCl₂ и 5мМ MgCl₂, ионная сила составляет 0.18 М.

Методом динамического рассеяния света с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern) были определены размеры частиц и ζ-потенциал

исходной суспензии бактериофага при разбавлении в 50, 100 и 200 раз. В среднем диаметр частиц составляет при всех разбавлениях 30 нм, а ζ -потенциал внешней поверхности капсида -23 , -24 и -26 мВ соответственно. Для исследований протолитических равновесий индикаторов нами выбрано разбавление исходной суспензии в 200 раз и постоянная ионная сила 0.03 М (диаметр вирусных частиц и ζ -потенциал равны соответственно 30 нм и -17 мВ).

На данном этапе исследований нами изучено поведение четырех индикаторов: нейтрального красного, $pK_a^w = 6.50$ (тип заряда $+/0$), β -динитрофенола, $pK_a^w = 3.70$, γ -динитрофенола, $pK_a^w = 5.22$ и *пара*-нитрофенола, $pK_a^w = 7.15$ (тип заряда $0/-$). Индикаторы подбирались таким образом, чтобы работать в оптимальной для бактериофага области pH, о чем упоминалось выше, а также чтобы различались тип заряда, размер и строение зондов.

Во всех случаях получено, что значения максимумов поглощения крайних форм индикаторов совпадают с таковыми для водных растворов. При этом величины $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w = \lg \gamma_R / \gamma_{HR} - \Psi F / 2.3RT$ [4], где pK_a^a – показатель «кажущейся» («apparent») константы диссоциации индикатора [4], в присутствии вирусных частиц получились равными: $+0.27$ для нейтрального красного; -0.21 , -0.27 и -0.15 для β -, γ - динитрофенолов и *пара*-нитрофенола соответственно. Значения ΔpK_a^a исследуемых зондов в растворах, содержащих вирусные частицы, незначительны по сравнению с таковыми для индикаторов в мицеллярных растворах ионных ПАВ [4], однако являются воспроизводимыми и значимыми для поверхностей с такими небольшими по величине ζ -потенциалами (см. выше). Особо стоит отметить, что значение ΔpK_a^a для катионного зонда – положительная величина, что характерно при его связывании с отрицательно заряженной поверхностью [4], а ΔpK_a^a для ряда малых по размерам анионных зондов меньше нуля, что наблюдается при связывании с положительно заряженной поверхностью [4]. Оценка значений электростатического потенциала поверхности бактериофага, исходя из полученных значений pK_a^a катионного и анионных зондов, $\Psi = 59 \times (pK_a^i - pK_a^a)$ [4], дает следующие значения: около -60 мВ и $+10$ мВ соответственно. Это может свидетельствовать о том, что внешняя поверхность капсида заряжена отрицательно, а внутренняя – положительно.

[1] H.R. Johnson, J.M. Hooker, M.B. Francis, D.S. Clark Solubilization and Stabilization of Bacteriophage MS2 in Organic Solvents // Biotechnology and Bioengineering. – Vol. 97, No. 2. – 2007. – P. 224–234.

[2] <http://www.virology.wisc.edu/virusworld/imgency/ms2MS25.jpeg>

[3] Ch. Dika, J.F.L. Duval, G. Francius, A. Perrin, Ch. Gantzer Isoelectric point is an inadequate descriptor of MS2, Phi X 174 and PRD1 phages adhesion on abiotic surfaces // J. Colloid and Interface Science. – Vol. 446. – 2015. – P. 327–334.

[4] Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕРЕДОВИЩА В ПРИПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ФОСФОНИМИ ГРУПАМИ

Олімова Г. А., Христенко І. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

olimova.anna@gmail.com

Реакційна здатність сорбентів, стійкість утворюваних на поверхні комплексів, а також вибірковість сорбційних процесів в системі значно залежать від кислотно-основних властивостей поверхні.

Простим та одночасно надійним методом дослідження властивостей середовища в приповерхневому шарі сорбентів є індикаторний метод. Висновки про природу середовища роблять на підставі спектральних характеристик індикатора, адсорбованого на поверхні. Використання декількох методів дослідження властивостей середовища (спектральних, хімічних, електрохімічних та ін.) дозволяє отримати більш змістовну інформацію про стан середовища на поверхні сорбентів.

Метою даної роботи було охарактеризувати кислотно-основні властивості середовища в приповерхневому шарі органо-мінеральних матеріалів (матеріал 1- силікагель, модифікований пропіл-аміно-2-метилетилфосфоною кислотою, матеріал 2 - силікагель, модифікований пропіл-аміно-2-фенілметилфосфоною кислотою) за допомогою сольватохромних бетаїнових індикаторів Райхардта; розрахувати нормалізований параметр полярності; порівняти результати зондування поверхні малими іонами та індикаторами.

Адсорбцію індикаторів (2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-піридин-1) фенолят (I) та 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифеніл-1-піридиний) фенолят (II)) проводили із етанольних розчинів. На підставі спектральних даних про стан індикатора II на поверхні досліджених матеріалів, розраховували параметри полярності E_T і E_T^N (табл.1).

Таблиця 1. Значення нормалізованого параметру полярності приповерхневого шару силікагелів, модифікованих фосфоновими групами

Матеріал	$\lambda_{\max}$	E_T	E_T^N
1	410	61,05	0,94
2	450	54,94	0,75

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості середовища в приповерхневому шарі модифікованих силікагелів. Знайдено, що сорбційна ємність по відношенню до іонів H^+ вища у випадку матеріалу 1.

Зіставив дані, отримані методом потенціометричного титрування та результати зондування індикаторами, констатуємо, що результати дослідження добре збігаються. Сорбційна ємність по відношенню до іонів H^+ вища у випадку матеріалу 1 і результати зондування сольватохромними індикаторами також свідчать про більшу кислотність середовища на поверхні у випадку матеріалу 1. Таким чином, на кислотність середовища в приповерхневому шарі N-(фосфонатоалкіл)пропіл кремнеземів впливає структура (природа та розмір замісників) прищепленої групи.

КОНКУРУЮЧІ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМАХ «БАРВНИК-БАРВНИК-ПАР» У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Пономарьов В. К., Шаповалов С. А.

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

vad.ponomarov@gmail.com

Однією з властивостей процесу іонної асоціації є наявність конкуруючих взаємодій між асоціатом та молекулами у розчині, тобто молекула, що не входить до складу асоціату може заміщувати одну з молекул асоціату. Такі взаємодії супроводжуються зміною будови асоціату, і, як наслідок, спостерігаються зміни спектрів поглинання розчинів [1, 2]. Ці властивості можуть знайти застосування у хімічному аналізі, зокрема у експрес-методах для напівкількісного визначення органічних речовин, які не можуть бути визначені за стандартними фотометричними методиками через низькі коефіцієнти молярного світлопоглинання або за допомогою електрохімічних методів через відсутність зарядів на молекулах. Потрібно зауважити, що подібні способи вже відомі для визначення пестицидів, ароматичних вуглеводнів та їх нітропохідних [3]. У даній роботі було, спершу, проведено комп'ютерне моделювання низки систем «Барвник-Барвник» та «Барвник-ПАР» і розрахунок стандартних ентальпії утворення асоціатів (dH_{Cacl}) для оцінки термодинамічної вигідності таких конкурентних взаємодій.

Табл. 1. Енергетика взаємодії «ПЦ+ЕЕ»

№	Вакуум			
	AM 1		PM 3	
	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH
1	306	207	257	161
2	463	50	378	40
3	439	74	374	44
4	453	60	384	34
5	439	74	374	44
6	273	240	375	43

Комп'ютерне дослідження проводилося у програмних пакетах HyperChem та MORAS. Оптимізація геометрії – методами молекулярно-динамічного моделювання MM+ (для вакууму) та AMBER (для моделювання розчинника – води за допомогою функції Periodic Box). Стандартна ентальпія утворення розраховувалась напівемпіричними методами AM1 та PM3. Виграш у енергіях розраховувався як різниця (ΔdH) між сумарною ентальпією утворення молекул (dH_{Mol1} та dH_{Mol2}) та ентальпією

утворення асоціату $\Delta dH = dH_{Mol1} + dH_{Mol2} - dH_{Cacl}$.

Таким чином було досліджено барвники пінаціанол (ПЦ) та етилеозин (ЕЕ) – як систему ПЦ+ЕЕ та поверхнево-активні речовини (ПАР) різної природи: катіонний цетилпіридиній бромід (ЦПБ), аніонний додецилсульфат натрію (ДСН) та неіонний Тритон X-100 (ТХ). Відповідно, було розраховано ентальпії утворення для систем кожного барвника з кожною ПАР.

Порівнюючи отримані дані (таблиці 1 та 2) було зроблено висновок про більшу

Табл. 2. Енергетика взаємодії «ПЦ+ДСН»

№	Вакуум			
	AM 1		PM 3	
	dH_{Cacl}	ΔdH	dH_{Cacl}	ΔdH
1	242	317	172	298
2	201	358	167	303
3	-		171	299
4	244	315	170	300
5	-		169	301
6	186	373	156	314

термодинамічну вигідність утворення асоціату ПЦ+ДСН, ніж ПЦ+ЕЕ. На підставі таких комп'ютерних розрахунків було проведено спектрофотометричне дослідження системи ПЦ+ЕЕ+ДСН. Спектри поглинання було знято на спектрофотометрах СФ – 46 та Hitachi U 2000 при товщині світлопоглинаючого шару 1 см та за температури 25 °С. Отримані спектри поглинання наведено на рисунку 1.

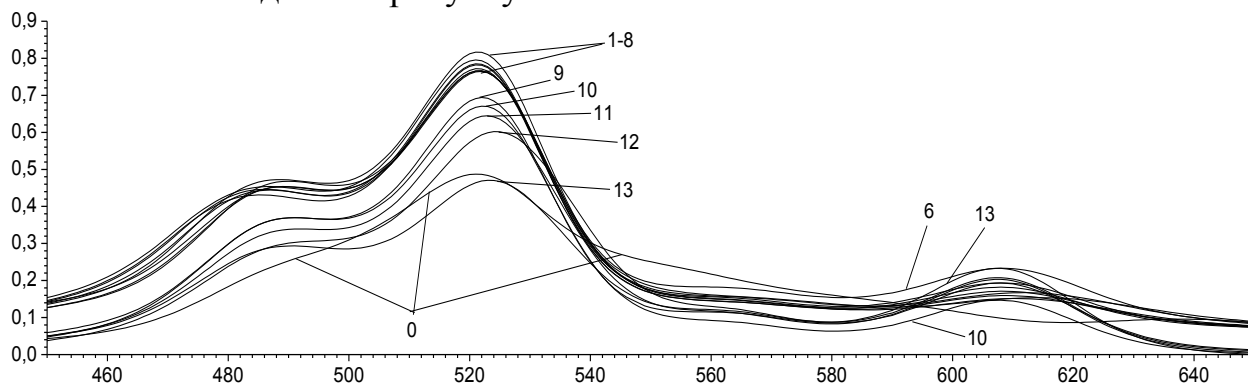


Рис. 1 Спектри поглинання системи ПЦ+ЕЕ+ДСН.

$c(\text{ЕЕ}) = 5,72 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $c(\text{ПЦ}) = 5,52 \cdot 10^{-6} \text{ М}$;

$c(\text{ТХ}), \text{М} \cdot 10^{-3}$: 0 – 0; 1 – 1,54; 2 – 2,31; 3 – 3,07; 4 – 3,84; 5 – 4,61; 6 – 5,38; 7 – 6,15; 8 – 6,92; 9 – 7,69; 10 – 8,45; 11 – 9,22; 12 – 9,99; 13 – 10,8.

Такий характер спектральних змін свідчить про наявність взаємодій між асоціатом ПЦ+ЕЕ та мономерами при низьких концентраціях ДСН (спектри 1 - 8) та вивільнення ЕЕ у розчин. Такі взаємодії можуть бути описані за схемою $\text{ПЦ}^+\text{ЕЕ}^- + \text{ДСН}^- \rightarrow \text{ПЦ}^+\text{ДСН}^- + \text{ЕЕ}^-$. Відповідно, відновлюється спектр поглинання чистого ЕЕ (максимум поглинання при 520 нм). При цьому у максимумі поглинання α -полоси ПЦ (600 нм) спостерігається батохромний зсув максимуму до 610 нм що підтверджує утворення асоціату ПЦ+ДСН. При збільшенні концентрації ПАВ до міцелярних (спектри 9 - 13) спостерігається батохромний зсув максимуму для ЕЕ (до 525 нм) і зменшення інтенсивності поглинання що притаманне таким барвникам і ПАВ при досягненні критичної концентрації міцелоутворення [4].

[1] Шаповалов С. А. Разнородная ассоциация ионов красителей в водных растворах : дис...докт. хим. наук: 02.00.04 / Шаповалов Сергей Андреевич. – Харьков, 2008. – 291 с.;

[2] Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин : [монографія] / за ред. докт. хім. наук, проф. С.А. Шаповалова. – Харків : ФЛП Бровин А. В., 2017. – 120 с.;

[3] Чернова Р. К., Козлова Л. М., Шестопалова Н. Б., Рьянова Ю.О. Тест-методы определения некоторых органических токсикантов в водных средах (обзор) // Изв. Саратов. ун-та. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 15 – 22.;

[4] Шаповалов С. А. Разнородная ассоциация с участием одно- и двухзарядных анионов ализаринового красного с и влияние на нее ионных ПАВ / С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва // Весник Харьков. нац. унив. — 2010. — Т. 19, № 932. — С. 62–69.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕСТЕРІВ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ- 1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В 2-ПРОПАНОНІ

Рідка О.¹, Матійчук В.², Новик М.¹, Костюк Р.¹, Дібрівний В.¹, Сергеев В.¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”

² Львівський національний університет імені Івана Франка

phys.chem.lp@gmail.com

Стрімкий розвиток синтезу гетероциклічних біологічно активних сполук, обумовлений широким спектром їх використання у різних галузях промисловості, зокрема і у фармацевтичній, яка потребує застосування особливо чистих речовин [1]. Процеси синтезу та очистки здебільшого відбуваються в середовищі розчинника, тому дослідження їх розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодій розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації цих процесів [2].

Для досліджень було обрано: метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонОВОЇ кислоти (1), метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонОВОЇ кислоти (2), етил 6-метил-2-оксо-4-паратоліл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонОВОЇ кислоти (3), етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонОВОЇ кислоти (4), які є найпростішими представниками дигідропіримідинів Біджинеллі [3]. Розчинником слугував 2-пропанон, який є цінним промисловим розчинником; завдяки невеликій токсичності застосовують у виробництві лаків, вибухових речовин, лікарських засобів. Насичення розчинів естерів проводили в герметичній скляній посудині, оснащній тефлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури.

Нами визначено температурні залежності розчинності досліджуваних естерів в температурному інтервалі 286,0–324,5К. Насичення розчину проводили в герметичній скляній посудині оснащній тефлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури.

Диференційні зміни ентальпії ($\Delta_{sol}H^{\circ}$) та ентропії ($\Delta_{sol}S^{\circ}$) розчинення, розраховані з використанням коефіцієнтів температурної залежності розчинності за рівняннями 1–2 подано в табл. 1. Розраховані за експериментальними значеннями термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$, характеризують не тільки процес утворення розчину, а і фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину.

$$\Delta_{sol}H^{\circ} = R \cdot B \quad (1)$$

$$\Delta_{sol}S^{\circ} = R \cdot A \quad (2)$$

Табл. 1. Термодинамічні параметри розчинності естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в 2-пропаноні за 298К.

№	Речовина	A	B	$\Delta_{sol}H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{sol}S^{\circ}$, Дж/моль·К
1	I	4,3±0,13	3055±39	25,40±0,32	35,7±1,1
2	II	4,0±0,18	2904±54	24,14±0,45	33,3±1,5
3	III	3,63±0,12	2998±36	24,92±0,30	30,1±1,0
4	IV	3,99±0,23	2999±69	24,93±0,57	33,2±1,9

На основі отриманих результатів (табл. 3), величини ентальпій та ентропій змішування в 2-пропаноні нерозпізнані в межах похибок експерименту та розрахунків для естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату. Аналогічне значення було отримане нами у попередній праці [4] під час дослідження термодинамічних властивостей етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в 2-пропаноні.

Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення.

- [1] Kovtunen V. O. Drugs with effect on the central nervous system. Kyiv: Perun, 1997. 464 p. (in Ukrainian).
- [2] Mashkovsky M. D. Medicinal products. Moscow.: The New Wave, 2012. 1216 p. (in Russian).
- [3] Sandhu S., Sandhu J. Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective // ARKAT-USA, Inc. 2012. P. 66 – 130.
- [4] Ridka O., Matychuk V., Sobechko I., Kochubei V., Sergeev. V. Thermodynamic properties of the solubility of methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5- carboxylic acid. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2018. Issue 59. Pt. 2. P. 341–347.

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ЭФФЕКТЫ 4-[[[(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]ИМИНО-2,6-ДИФЕНИЛ]ФЕНОЛА В ЧИСТЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Сергеева Е. А., Кийко С. М.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

y.o.serhieieva@gmail.com

Данная работа является частью запланированных исследований полярности смешанных водно-органических растворителей различной природы с использованием стандартного бетаинового красителя Райхардта (**Ind 1**) и 4-[[[(2,4-динитрофенил)метилени]имино-2,6-дифенил] фенола (**Ind 2**) в терминах $E_T(30)$ и E_T , соответственно.

Под полярностью растворителей в данной работе будет пониматься их способность сольватировать депротонированную форму сольватохромных красителей, что приводит к той или иной степени затруднения электронных переходов в молекулах красителей (рис. 1 и рис. 2), по сравнению с их состоянием в вакууме или в неполярном растворителе.

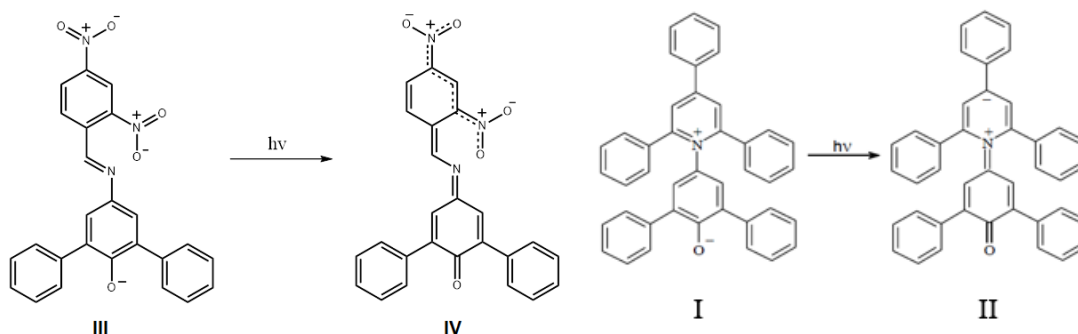


Рис. 1 Основное (I) и возбуждённое (II) состояние **Ind 1** Рис. 2 Основное (III) и возбужденное (IV) состояние **Ind 2**

Исходя из того, что усиление сольватации отрицательно заряженного фенолятного атома кислорода, вызывает увеличение параметра E_T (затрудняет электронные переходы $I \rightarrow II$ и $III \rightarrow IV$), то непосредственной целью данной работы являлось экспериментальное исследование полярности чистых растворителей в зависимости от их донорно-акцепторных свойств и диэлектрической проницаемости. [1]

На основании полученных нами и литературных данных были рассчитаны величины E_T (для сравнения приведены величины $E_T(30)$), которые для 24 растворителей представлены на рис. 3-6.

Удовлетворительная линейная корреляция наблюдается только на зависимостях E_T и $E_T(30)$ от AN чистых растворителей. Из корреляционной зависимости E_T от AN для **Ind 2** следует, что вода и формамид явно выпадают из этой корреляции. На основании этого высказано предположение, что эти

растворители проявляют приблизительно одинаковые сольватационные свойства (полярность) при взаимодействии с **Ind 2**.

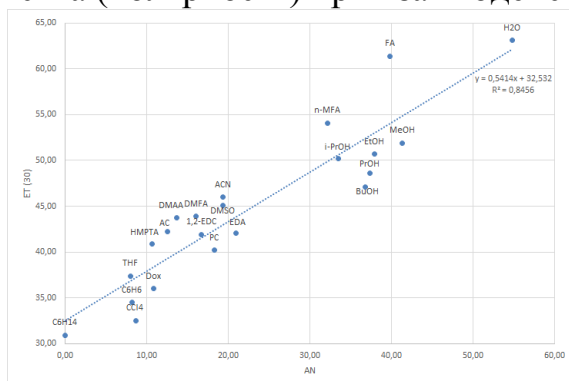


Рис. 3 Зависимость $E_T(30)$ чистого растворителя от AN органических компонентов

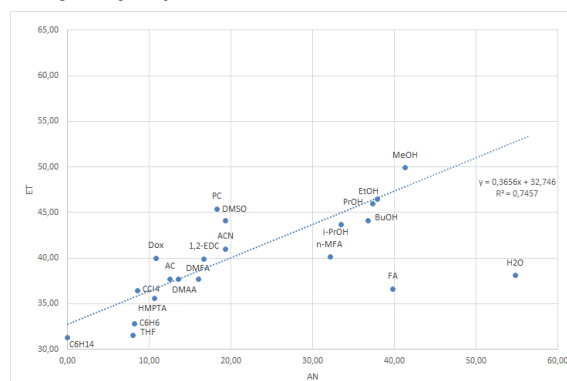


Рис. 4 Зависимость E_T чистого растворителя от AN органических компонентов

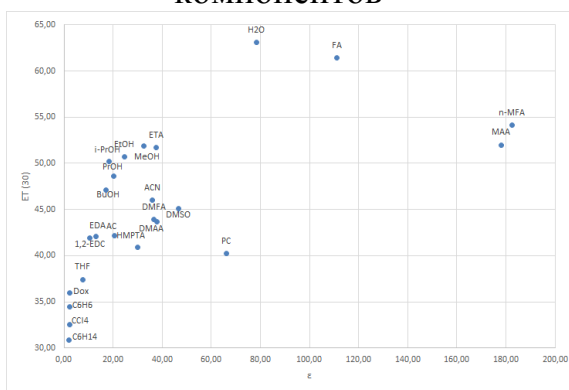


Рис. 5 Зависимость $E_T(30)$ чистого растворителя от ϵ органических компонентов

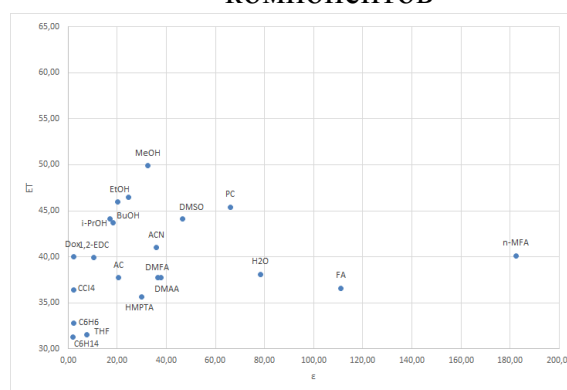


Рис. 6 Зависимость E_T чистого растворителя от ϵ органических компонентов

Одновременно с этим, как видно с рис. 5 и 6, наблюдается полное отсутствие какой-либо корреляционной зависимости между параметрами E_T и $E_T(30)$ и ϵ исследованных растворителей. Это напрямую указывает на то, что электростатические взаимодействия между депротонированной формой **Ind 1** и **Ind 2** и диполями молекул растворителей не являются основным фактором, который определяет сольватохромное поведение этих красителей при смене растворителя.

[1] Сергеева Е. А., Кийко С. М., Волканова А. А. Использование сольватохромных индикаторов для исследования сольватационной способности смешанных растворителей / IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» - Харків, 2017.- 190-192 с.

ВИРТУАЛЬНЫЙ СКРИННИНГ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

*Степанюк Д. С., Лановая М. А., Тростянко П. В., Коваленко С. Н.,
Калугин О. Н., Иванов В. В.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

d.s.stepaniuk@gmail.com

Скрининг библиотек молекул с целью выявления таких структур, которые обладали бы заданными свойствами, интенсивно используется в современной химии. Обычно такая процедура применяется для нахождения «хитов» — соединений, которые соответствуют фармакофорам, в проблеме нахождения структур с определенной биоактивностью. В настоящей работе осуществлена попытка построения систематической процедуры для отбора органических сопряженных молекул, имеющих определенные параметры электронной структуры. Нахождение таких соединений является ключевым моментом в ряде задач молекулярной электроники, например, при разработке сенсibilizированных красителями солнечных элементов. В этом случае важнейшими параметрами являются длина волны поглощения в максимуме интенсивности (λ , нм), сила осциллятора (f), энергии верхней занятой и нижней вакантной орбиталей.

Настоящая работа посвящена именно проблеме поиска подходящих красителей. Имеющаяся в нашем распоряжении библиотека содержит около четырех тысяч молекул, которые формируются разнообразными структурными фрагментами, в различных сочетаниях (рис. 1).

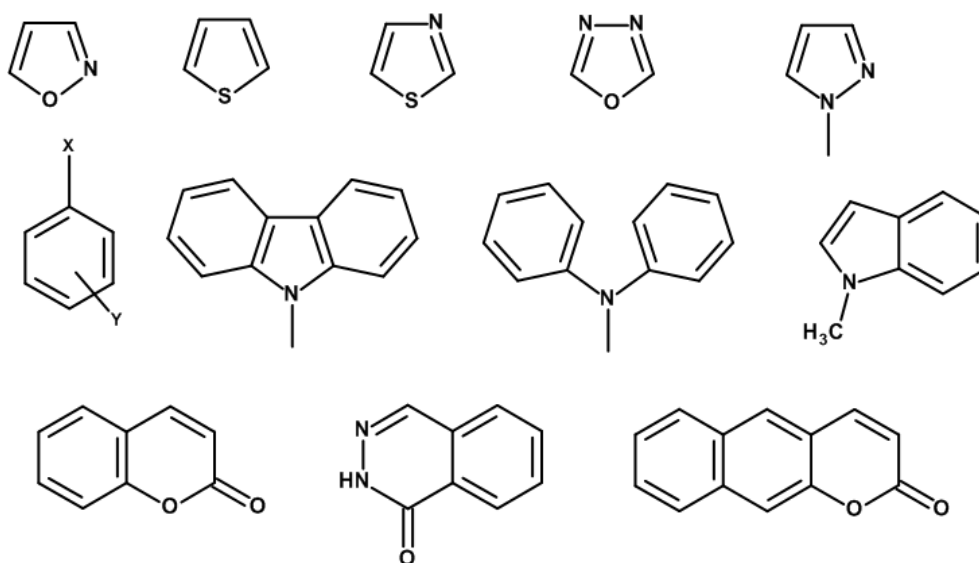
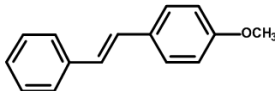
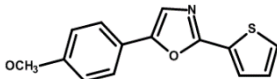
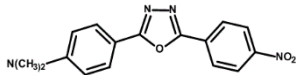


Рис. 1. Основные структурные элементы молекулярной библиотеки.

Для выявления наиболее подходящих соединений нами был проведен предварительный расчет длины волны поглощения π -сопряженных систем полуэмпирическими методами. В качестве таковых использовались методы Попла-Паризера-Парра с учетом однократно-возбужденных конфигураций (PPP/CIS) и ZINDO/S для которого первоначально проводилась оптимизация геометрии полуэмпирическим методом AM1. Такой предварительный анализ позволил выявить наиболее перспективные системы, для которых был проведен уточненный расчет методами функционала плотности TDDFT (гибридные функционалы B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X). Также тестировался метод Тамма-Данкова в рамках теории DFT.

В таблице 1. представлены некоторые результаты сравнения расчетов λ (нм) в рамках различных приближений квантовой химии.

Таблица 1. Сравнение длин волн поглощения (λ , нм) для трех молекул из тестового набора. В неэмпирических расчетах использовался базис 6-31++G(d,p).

Структура	PPP/CIS	ZINDO/S	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	Эксп. λ
	327	310	334	301	296	302, (гептан)
	330	401	359	313	309	330, (толуол)
	380, 306	394, 313	511, 333	339, 269	341, 269	390, 307 (толуол)

Очевидно, что, несмотря на существенные различия в теоретических основах приближенных теорий, даже упрощенные модели (PPP/CIS, ZINDO/S) дают вполне адекватный результат. Это обстоятельство является основанием для использования таких подходов для предварительного отсева молекул.

В работе проведено также сравнение результатов полученных с помощью наиболее популярных функционалов DFT. Подтверждено, в частности, существенное завышение λ при расчетах B3LYP систем со значительным внутримолекулярным переносом заряда. В то же время модифицированный функционал CAM-B3LYP (Coulomb Attenuated method B3LYP) дает адекватные величины близкие к экспериментальным результатам и расчетам методом M06-2X.

ВПЛИВ ГІДРАТАЦІЇ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ НА СТАБІЛІЗАЦІЮ СТРУКТУРИ ВОДИ

Тимова К. С., Мураєва О. О.

Харківський національний університет міського господарства
імені О.М. Бекетова

ekaterina.titova99@gmail.com

Раніше в роботі [1] був розроблений досить простий метод визначення чисел гідратації (сольватації) електролітів (Z) за даними з динамічної в'язкості розчинів електролітів. Були розраховані і проаналізовані значення Z більше, ніж для 100 електролітів у водних і неводних розчинах в широкому діапазоні концентрацій і температур, знайдені або підтверджені багато закономірностей поведінки електролітів в розбавлених і концентрованих розчинах [2].

Мета даної роботи – перевірка можливості використання методу, що був запропонований для електролітів в роботі [1] для визначення чисел гідратації органічних речовин (гідрофільних неелектролітів) і встановлення загальних закономірностей, що описують їх вплив на структуру води.

На підставі літературних даних з динамічної в'язкості водних розчинів неелектролітів були розраховані числа гідратації для 16 неелектролітів, що відрізняються один від одного структурою, хімічною природою гідрофільних груп і характером взаємодії з водою. Це спирти, монокарбонові кислоти, амідні карбонових кислот, а також ацетон, диметилсульфоксид, бутиламін, сечовина, сахароза. Числа гідратації були розраховані при одній і тій же концентрації неелектролітів $N = 0,04$ (де N – мольна частка неелектроліту). Для спиртів числа гідратації Z виявилися наступними: метанол 5,2; етанол 8; пропанол 9,7; гліцерин 9,4. Для карбонових кислот – оцтова 4,8; пропанова 7,3; бутанова 9,3. Для амідів карбонових кислот – формамід 1,1; ацетамід 4,7; пропіонамід 7,2; бутірамід 9,2. Числа гідратації сечовини, ацетону, диметилсульфоксиду, бутиламін і сахарози відповідно дорівнюють 1,2; 6,0; 6,4; 6,0; 24. Отримані числа гідратації досить добре узгоджуються, в межах розумного, з даними інших авторів.

В роботі були проведені дослідження концентраційних і температурних залежностей Z усіх вивчених неелектролітів особливо в області концентрацій, мольний вміст неелектролітів в яких не перевищує 0,4. Ця область цікава тим, що при концентрації неелектроліту $N < 0,3$, згідно з даними із розсіювання рентгенівських променів, ще зберігаються значні ділянки тривимірної сітки водневих зв'язків [3]. Крім того, саме в цьому концентраційному інтервалі на ізотермах багатьох властивостей водно-органічних систем виявлені злами.

Встановлено, що найбільш сильний вплив на структуру води надають, як і у випадку електролітів, перші (найменші) домішки неелектролітів ($N < 0,1$).

З ростом концентрації темп зміни функції $Z(N)$ знижується. Для всіх вивчених речовин спостерігається тільки позитивна гідратація. За умови

$N = const$, в межах одного класу органічних речовин, найбільш гідратованою речовиною є та, що має більший розмір, що підтверджує висновки, зокрема, робіт [3,4] про гідрофобний механізм гідратації неелектролітів, яка посилюється із збільшенням числа неполярних груп.

Було встановлено, що для різних класів органічних речовин, що відрізняються один від одного природою полярних груп (OH , $COOH$, $CONH_2$), що входять до їх складу, між величинами Z і числом метильних груп n в органічних речовинах була виявлена практично лінійна залежність, а при умовах $N = const$ і $n = const$ значення величин Z практично збігаються.

Зменшення величини Z/n з ростом n вочевидь є зрозумілим. При екстраполяції функції Z/n до $n = 0$ отримують фактично величину Z гідрофільних (полярних) груп (OH , $COOH$, $CONH_2$). При $N = 0,04$ величина Z дорівнює 3.

Отримані результати можуть свідчити про переважання для досить великих органічних речовин з невеликим числом полярних груп гідрофобного механізму їхньої гідратації, і цілком узгоджується з уявленнями, розвинутими О. Я. Самойловим [4]. З ростом температури гідрофобна гідратація повинна слабшати [4], що дійсно мало місце в наших дослідженнях для усіх вивчених нами неелектролітів.

Отримані нами результати добре узгоджуються з теорією стабілізації структури води малими домішками неелектролітів. Термодинамічні та спектроскопічні дослідження дозволили встановити закономірність: стабілізуюча здатність неелектролітів визначається головним чином обсягом його неполярних груп [3]. З наших досліджень також випливає, що величина Z корелює з об'ємом неполярних груп неелектролітів і, ймовірно, також може служити кількісною мірою стабілізації структури води.

Виходячи з аналізу отриманих даних, вочевидь, що найбільш сильний стабілізуючий вплив на структуру води повинна мати сахароза, а найменший – сечовина і формамід, механізм гідратації яких (в силу їх будову) швидше гідрофільний, ніж гідрофобний.

[1] Кошкин В.М., Евтушенко В.Д., Мураева О.А.// Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 5. С.627–631.

[2] Мураева О.А. О некоторых закономерностях, определяющих растворимость солей и пересыщение их растворов. Сборник материалов «Наука и современность – 2010». Часть 2. Новосибирск: НГТУ, 2010, с.218–222.

[3] Наберухин Ю.И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов: Автореф. на соиск. ученой степени доктора хим. наук. – М. – 1984.

[4] Самойлов О.Я. К основам кинетической теории гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах.// Ж. физ. химии. –1978. Т.52, № 8. – С.1857–1861.

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, ІЗОПІЄСТИЧНИМ МЕТОДОМ

Томак В. О.¹, Єфімов П. В.¹, Крамаренко А. В.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
vicktortomak@ukr.net

Сульфатна кислота це багатотоннажний продукт (близько 200 млн. тонн/рік), тому на промислових підприємствах виникає проблема визначення кількісного складу розчинів, що містять сульфатну кислоту та її солі.

Визначити склад таких розчинів можна використовуючи кислотно-основне титрування, гравіметричний, ізопієстичний, осмотичний методи. Також наведені методи можна комбінувати.

Для потреб регенерації сульфатної кислоти було поставлено завдання знайти склад потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, який був би ізопієстичним із 80% розчином сульфатної кислоти. Сам ізопієстичний метод полягає у розміщенні двох, або більше, розчинів нелетючої речовини в замкнутій системі, внаслідок чого розчинник переганяється від одного розчину до іншого, доки концентрація обох розчинів не зміниться так, що встановиться однаковий тиск пари.

Ізопієстичний експеримент проводиться для дослідження бінарних та багатокомпонентних систем, утворених летючим розчинником і нелетючою розчиненою речовиною. Досліджуваний розчин береться в значно менших кількостях і зазвичай розташовується в центрі ексикатору, в такому випадку можна знехтувати зміною концентрації стандартного розчину. Дослід проводиться в ізопієстифікаторі, в якому після доливання розчинів відкачують повітря. Однак попередньо розчини слід витримати під вакуумом в окремому ексикаторі, оскільки під час видалення вуглекислого газу та розчиненого повітря розчини закипають і розбризкуються.

Було проведено декілька експериментів за звичайної температури. Під час цих дослідів зіткнулися з проблемою «зворотної перегонки». Виявилося, що це було спричинено постійними змінами температури в приміщенні. Задля вирішення цієї проблеми досліди були проведені за підвищеної температури в спеціальному ізопієстифікаторі. Встановлено що за кімнатної температури для досягнення рівноваги потрібно від 50-ти до 80-ти годин, в той час як для експерименту за підвищеної температури потрібно близько 45-ти годин. Це можна пояснити високою температурою і відносно невеликою кількістю речовини, що бере участь в досліді.

Проведено ізопієстичний експеримент з розчинами $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Дослід за кімнатної температури визнаний неефективним, внаслідок перепадів температур. Експеримент при підвищеній температурі виявився швидшим, але складнішим на відміну від стандартного. Знайдено склад потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, яка має температуру кипіння близько 200 °C за атмосферного тиску (є ізопієстичною з 80 % розчином H_2SO_4).

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

Тумік Н. В., Смолінська М. Р., Дутка В. С., Ковальський Я. П.

Львівський національний університет імені Івана Франка

tumikn98@gmail.com

Полімер-полімерні композити (ППК) мають унікальні властивості. Електропровідний компонент - поліанілін (ПАНІ) та водорозчинні полімери, як от: полівінілової спирт (ПВС), поліметакрилова кислота (ПМАК) та кополімер стирену з малеїновим ангідридом (СМА), які входять до складу ППК, викликають значний інтерес, оскільки поряд з доброю електропровідністю володіють плівкоутворюючими властивостями. Поєднання таких властивостей робить ці матеріали перспективними для формування електропровідних плівок на поверхнях різної природи. Важливою перевагою таких ППК є простота одержання та можливість регулювання електропровідності в широких межах, що має велике практичне значення. На властивості таких плівок можуть впливати як методи формування, так і способи одержання ПВС та ПАНІ. Однією із важливих властивостей ППК є їхні термомеханічні властивості, що впливають на експлуатаційні характеристики та довговічність пристроїв, сформованих за їхньою участю. Термомеханічні криві ПВС та СМА мають класичний характер і температура склування, яка визначена для цих полімерів, відповідає літературним даним. Дослідження термомеханічних властивостей ППК на основі ПВС і ПАНІ та СМА і ПАНІ вказують на сильну взаємодію між компонентами. Квантово-хімічний розрахунок вказує на сильну поляризацію молекул ПАНІ. Полярні макромолекули ПАНІ можуть формувати водневі зв'язки з макромолекулами ПВС, ПМАК та СМА. ІЧ-спектроскопічні дослідження підтверджують висновок про взаємодію між макромолекулами ПВС, ПМАК, СМА та електропровідним компонентом - ПАНІ.

Збільшення вмісту ПАНІ в композитах, як і слід було очікувати, приводить до зростання електропровідності. Важливою характеристикою ППК є залежність електропровідності від температури. Змінюючи вміст електропровідного полімеру ПАНІ можна регулювати електропровідність в широких межах. Залежність електропровідності від температури для ППК для композиту на основі ПМАК та ПАНІ має класичний характер. За нахилом залежностей була визначена енергія активації перенесення заряду (E). Аналогічні дослідження були проведені для ППК на основі ПВС та СМА з ПАНІ. На основі проведених дослідів було розраховано енергію активації перенесення заряду для всіх досліджуваних ППК. Числові значення E вказують на те, що вивчені ППК є типовими органічними напівпровідниками.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ТА АКРИДИНУ АЛІФАТИЧНИМИ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

Федорків О. Б., Нагорняк І. М., Дутка В. С.

Львівський національний університет імені Івана Франка

fedorkiv_olya@ukr.net

Аліфатичні пероксикислоти – ефективні окиснюючі агенти багатьох органічних сполук. За допомогою реакцій окиснення отримують епоксидні сполуки, N-оксиди, сульфоксида та ін. Вплив реакційного середовища на ці процеси маловивчений, а відомі результати часто неповні та протирічиві.

В нашій роботі вивчено вплив органічних розчинників на швидкість окиснення хіноліну (ХН) та акридину (АН) пероксидекановою кислотою (ПДК). Кінетика реакції окиснення добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. За нахилом кінетичних залежностей в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t були розраховані константи швидкості реакції окиснення (k) АН та ХН пероксидекановою кислотою. Як і слід було очікувати, розчинник, який використовували як реакційне середовище, впливає на швидкість процесу окиснення. Механізм реакції включає на першій стадії швидке формування проміжного комплексу АН–ПДК, який, розкладаючись на другій стадії, дає відповідний N-оксид та карбонову кислоту. Друга стадія визначає загальну швидкість реакції. Реакційне середовище впливає як на першу, так і на другу стадію окиснення.

Як відомо, в «інертних» розчинниках пероксикислоти існують у вигляді п'ятичленної циклічної сполуки з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Розчинники, які здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки, суттєво змінюють реакційну здатність пероксидного зв'язку в молекулі ПДК. Крім того, в багатьох органічних розчинниках спостерігається сольватація АН чи ХН. За температурними залежностями величин k були розраховані сумарні енергії активації (E_a) досліджуваних процесів.

Проведений пошук кореляційних залежностей, які зв'язують кінетичні та енергетичні параметри з основними фізико-хімічними властивостями розчинників.

РАСЧЕТ ЭДС ЦЕПЕЙ С ПЕРЕНОСОМ

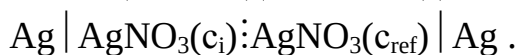
Филина А. М., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@karazin.ua

Ранее нами были рассмотрены способы оценки и расчета диффузионного потенциала для ряда систем в неводных и смешанных растворителях [1]. Основываясь на этих разработках, в данной работе рассмотрено теоретическое описание значений ЭДС концентрационных цепей с переносом.

Величина ЭДС цепей с переносом складывается из разности потенциалов на электродах и потенциала жидкостного соединения. ЭДС цепей с переносом экспериментально наблюдаемая величина. Примером цепи может служить цепь с серебряными электродами, погруженными в растворы солей серебра разной концентрации. Полуэлементы цепи соединены жидкостным соединением:



Для описания ЭДС цепи с переносом можно рассчитать отдельно нернстовский и диффузионный потенциалы. Однако, как было показано ранее, для адекватного расчета диффузионного потенциала необходимо рассматривать концентрационные зависимости чисел переноса и коэффициентов активности с единых позиций. Так, например, взаимный неучет концентрационных зависимостей приводит к меньшей ошибке, чем пренебрежение концентрационной зависимостью. Тогда выражение сводится к известным уравнениям Планка и Гендерсона. Для расчета ЭДС концентрационной цепи нельзя пренебречь коэффициентами активности растворов. Выражение для ЭДС цепи с переносом можно преобразовать к виду

$$E_t = \frac{2RT}{F} \cdot \int_{c_{\text{ref}}}^{c_i} t_{-}(c) \cdot \left(\frac{1}{c} + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}(c)}{\partial c} \right) dc$$

где $t_{-}(c)$ и $\gamma_{\pm}(c)$ концентрационные зависимости чисел переноса и коэффициентов активности, соответственно.

В зависимости от теоретического представления $t_{-}(c)$ и $\gamma_{\pm}(c)$ интеграл E_t можно представить в виде суммы интегралов

$$E_t = \frac{2RTt_{-}^0}{F} \cdot \ln \frac{c_i}{c_{\text{ref}}} + I_1 + I_2 + I_3 + \dots,$$

где I_i соответствующие интегралы.

Были рассмотрены различные теоретические представления для $t_{-}(c)$ и $\gamma_{\pm}(c)$ и соответствующие интегралы I_i . В простейших случаях интегралы можно представить в аналитической форме.

Рассчитанные данные сопоставлены с литературными экспериментальными значениями ЭДС цепей с переносом.

[1] Филина А.М, Ефимов П.В. Расчет диффузионного потенциала. X Всеукраїнська наукова конференція "Хімічні Каразінські читання-2018", с.201.

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ФЛУОРЕСЦЕИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАЛИКСАКРЕНОВ

Харченко Д. В.¹, Чейнеш Т. А.¹, Родик Р. В.²

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

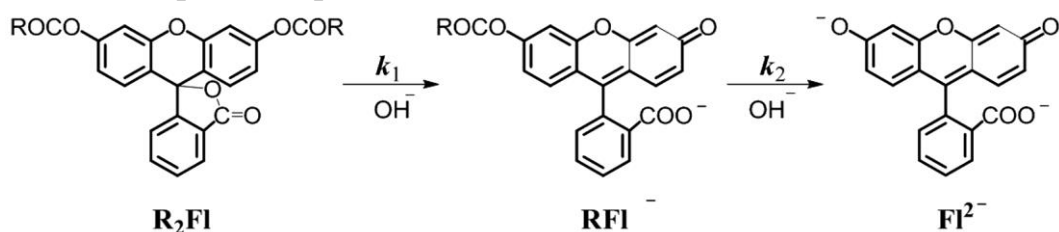
² Институт органической химии НАН Украины, Киев

Darya1kharchenko@gmail.com

Ацилированные производные флуоресцеина нередко применяются при исследовании активности ферментов в биологических средах. Реакции гидролиза данных веществ применяются также при оценке активности микроорганизмов в различных природных объектах.

В данной работе были определены константы скорости реакции гидролиза диацетил- и дилаурилфлуоресцеина в каликсаренах 5,11,17,23-тетракис(N,N-диметил-N-гидрокси-метил-аммоний)-метилен-25,26,27,28-тетра-додецилокси-каликс[4]арена тетрахлорида (12CA4) и 5,11,17,23-тетракис(N,N-диметил-N-гидрокси-метил-аммоний)-метилен-25,26,27,28-тетра-октил-окси-каликс[4]арена тетрахлорида (8CA4).

Процесс гидролиза можно представить как две последовательные реакции псевдопервого порядка:



Исходя из того, что реакция гидролиза протекает при избытке щелочи, убывлю концентрации OH^- можно пренебречь. В таком случае константы скорости реакции псевдопервого порядке будут связаны с истинными таким соотношением $k' = k \cdot c_{\text{OH}^-}$. Отсюда текущие концентрации веществ в реакции выражаются следующими уравнениями:

$$\alpha_{\text{R}_2\text{FI}} = \frac{[\text{R}_2\text{FI}]}{c_{\text{R}_2\text{FI}}^0} = e^{-k_1' t}$$

$$\alpha_{\text{RFI}^-} = \frac{[\text{RFI}^-]}{c_{\text{R}_2\text{FI}}^0} = \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t})$$

$$\alpha_{\text{FI}^{2-}} = \frac{[\text{FI}^{2-}]}{c_{\text{R}_2\text{FI}}^0} = \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t})$$

Где $c_{\text{R}_2\text{FI}}^0$ — исходная концентрация вещества, в квадратных скобках даны текущие концентрации частиц.

Имея спектры поглощения растворов, измеренные через разные временные промежутки, можно рассчитать текущие концентрации (мольные доли, α) частиц, используя уравнения:

$$\frac{A_{\lambda} \varepsilon_{\lambda, FI^{2-}}}{A_{\lambda, \infty}} = \alpha_{RFI^{-}} \varepsilon_{\lambda, RFI^{-}} + \alpha_{FI^{2-}} \varepsilon_{\lambda, FI^{2-}}$$

$$\alpha_{R_2FI} + \alpha_{RFI^{-}} + \alpha_{F^{2-}} = 1$$

Используя координаты максимума кривой зависимости мольной доли моноацетилфлуоресцеина от времени, рассчитываем значения k_2' , используя формулы:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2' - \ln k_1'}{k_2' - k_1'}, \quad \alpha_{AcFI^{-}, \max} = \left(\frac{k_2'}{k_1'} \right)^{\frac{k_2'/k_1'}{1-k_2'/k_1'}}$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант скорости реакций псевдопервого порядка гидролиза диацетилфлуоресцеина в каликсаренах при ионной силе 0,05 моль/л.

Среда	pH	Краситель	$k_1' \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_2' \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
Вода	9.72	Ac ₂ Fl	3.5±0.2	4.5±0.2
12CA4 (с = 1.8·10 ⁻⁴ моль/л)	5.8	Ac ₂ Fl	1.84±0.04	7.76±0.04
8CA4 (с = 0,001 моль/л)	5.8	Ac ₂ Fl	0.31±0.16	—

Для дилаурилфлуоресцеина не удастся разделить константы скорости реакции гидролиза в присутствии каликсаренов, но видно, что происходит значительное замедление реакции.

В присутствии каликсаренов, в случае диацетилфлуоресцеина, происходит значительное увеличение скорости реакции гидролиза. Реакция гидролиза идет уже в нейтральной среде.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДПАЛУ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$ НА ПОКАЗНИКИ МІКРОТВЕРДОСТІ ПІСЛЯ ПРОЦЕСУ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Хрущук Х. І., Лопачак М. М., Гула Т. Г., Бойчишин Л. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

hrystynahrushchychchemist@ukr.net

Аморфні і наноструктуровані металеві сплави (АМС) є об'єктами як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок для застосування у різних галузях промисловості завдяки їхнім унікальним фізико-хімічним властивостям [1]. В багатьох агресивних середовищах вони практично не кородують за рахунок відсутності дефектів кристалічної ґратки. Легування АМС змінює їхні властивості: корозійну та температурну стійкість, механічні властивості, тощо.

Метою даної роботи було встановлення показників мікротвердості після процесу виділення водню реалізованого на зразках, які були попередньо відпалені за різних температур.

Об'єктом дослідження був аморфний сплав складу $\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$ у вигляді стрічки товщиною 30 мкм і шириною 20 мм. За допомогою диференціальної скануючої калориметрії були визначені температури фазових переходів аморфних зразків на основі алюмінію при швидкості нагріву 10 К/хв (рис. 1).

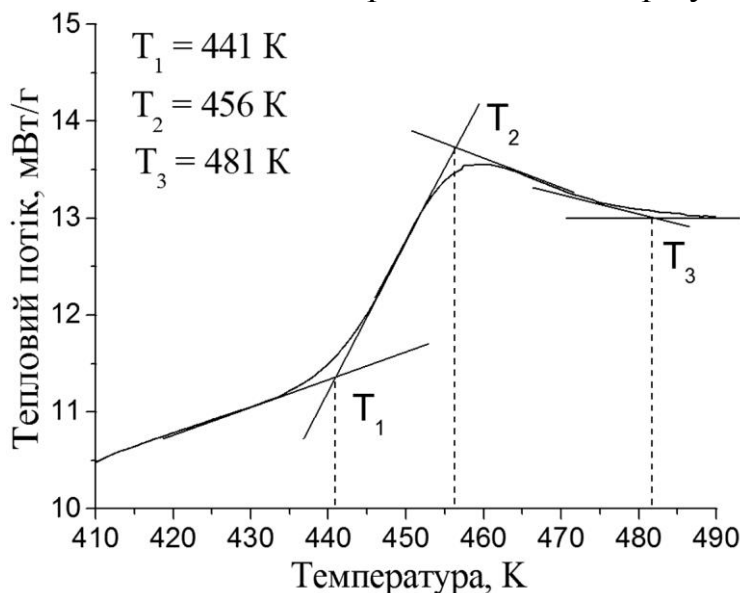


Рис. 1. Температури фазових переходів аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$ при швидкості нагріву 10 К/хв.

Відпал здійснювали у кисневмісному середовищі при температурах T_1 , T_2 , T_3 , де T_1 – температура зародження, T_2 – росту, T_3 – сталої швидкості утворення нанокристалічної фази. Для дослідження процесу виділення водню на аморфному зразку обрали метод циклічної вольтамперометрії в

потенціостатичному режимі з використанням приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R і електродної схеми: АМС-електрод|1 М водний КОН |Ag/AgCl/KCl_{нас}, при $E = -1,20$ В, протягом 30 хв.

Результати вимірювань показників мікротвердості методом Вікерса на приладі ПМТ-3 представлені у вигляді гістограми на рис. 2.

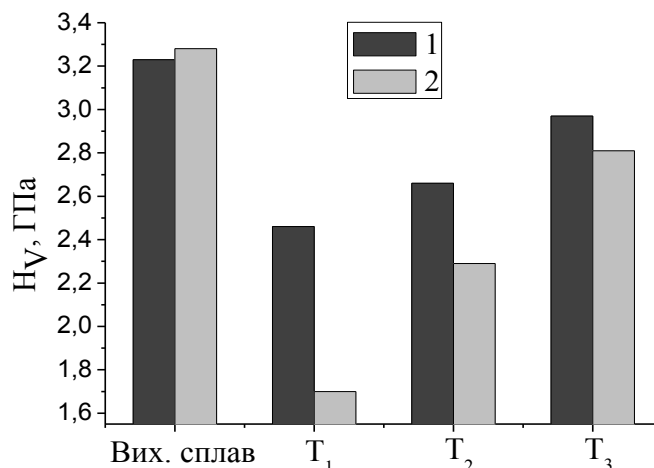


Рис. 2. Показники мікротвердості вихідного та відпаленого за температур фазових переходів аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$, виміряні 1 – до процесу виділення водню, 2 – після процесу виділення водню.

Проаналізувавши результати досліджень, зауважили, що мікротвердість вихідного сплаву після процесу виділення водню збільшується від 3,23 до 3,28 ГПа. Серед відпалених зразків спостерігається тенденція до зростання показників мікротвердості із збільшенням температури відпалу від T_1 до T_3 – 2,46; 2,66; 2,97 ГПа, відповідно, у випадку зразків, на яких не виділяли водень та 1,7; 2,29; 2,81 ГПа у разі виділення водню на аморфному зразку.

[1] Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 57–63.

СОЛЬОВІ ЕФЕКТИ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ АНІОННОЇ ДИМЕРНОЇ ПАР

Черноморець Д. Г., Водолазька Н. О.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

dashac530@gmail.com

У теперішній час інтерес дослідників сфокусовано на властивостях димерних ПАР (Gemini surfactants), які мають два вуглеводневих ланцюжка та дві полярні головні групи, зв'язані між собою спейсерною групою, у водних розчинах та їх впливі на різноманітні хімічні процеси [1, 2]. У порівнянні зі звичайними ПАР димерні аналоги мають деякі специфічні властивості, зокрема, низькі значення ККМ і температури Крафта, високу поверхневу активність і солюбілізуючу здатність, і т.д.

Раніше [3] нами було досліджено вплив міцел аніонної димерної ПАР (рис. 1) на спектральні та кислотно-основні властивості низки індикаторних барвників, які використовуються у якості зондів [1–4].

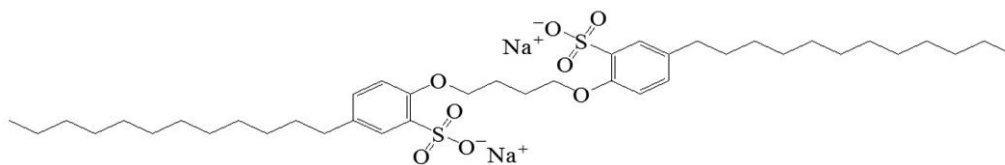


Рис. 1. Димерна аніонна ПАР (12-4-12) (6,6'-(бутан-1,4-диілбіс(окси))біс(3-додецилбензолсульфонат натрію). Значення ККМ₁ і ККМ₂ складають 2.5×10^{-5} та 1×10^{-4} М відповідно, 25°C.

Втім, поки що мало досліджувалися властивості міцелярних розчинів аніонних димерних ПАР з добавками різноманітних солей. Тому в роботі було досліджено сольові ефекти [5] у міцелярних розчинах димерної аніонної ПАР за допомогою кислотно-основного зонда нейтрального червоного (НЧ), $\text{HR}^+ \leftrightarrow \text{R} + \text{H}^+$, який повністю зв'язується міцелами 12-4-12 при концентрації ПАР 1×10^{-4} М [3], $\text{p}K_a^w$ у воді дорівнює 6.5.

Основною характеристикою індикатора в міцелярних розчинах є значення «уявної» константи кислотно-основної дисоціації, K_a^a , яке визначається із спектрів поглинання з одночасним контролем рН водної фази за допомогою скляного електроду [4, 5]. В основі загальновизнаної електростатичної моделі для індикаторів, повністю зв'язаних міцелярною псевдофазою, лежить рівняння:

$$\text{p}K_a^a = \text{p}K_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{\text{HR}}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{\text{HR}}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (1)$$

де значення $\text{p}K_a^a$ відповідає умовам повного зв'язування спряжених форм індикатора псевдофазою, $\text{p}K_a^w$ – показник термодинамічної константи дисоціації у водному розчині, γ_i – коефіцієнт активності переносу i -ої частинки із водної фази у псевдофазу, який відбиває характер її сольватації, f_i^m – концентрацій-

ний коефіцієнт активності i -ої частинки, Ψ – електростатичний потенціал в області локалізації зв'язаних іонів або молекул. Перші три доданки правої частини рівняння (1) позначають через pK_a^i (K_a^i – «внутрішня» («intrinsic») константа дисоціації) [4, 5].

Для опису звичайних (неспецифічних) сольових ефектів, тобто впливу електролітів, які додаються до міцелярних розчинів, на pK_a^a зондів раніше [5] було одержано лінійні залежності для індикаторів різного типу заряду, які зв'язані міцелами мономерної аніонної ПАР n -додецилсульфату натрію (ДСН):

$$pK_a^a = B - b_l \lg[M_w^+], \quad (2)$$

для $M^+ = Na^+$ значення b (ступінь нейтралізації іонних головних груп ПАР протиіонами у шарі Штерна) варіюють від 0.73 до 0.92, $r > 0.99$.

Нами у якості сольових добавок до міцелярних розчинів димерної аніонної ПАР були використані NaCl, $N(C_2H_5)_4Cl$ та $N(n-C_4H_9)_4Br$.

Так, у випадку NaCl вдалося варіювати концентрацію солі від 0.03 до 0.11 М, при цьому значення pK_a^a НЧ у міцелах 12-4-12 змінюються від 9.01 до 8.41 відповідно. При подальшому збільшенні концентрації міцелярні розчини робилися мутними на відміну від міцел ДСН (0.02 М), де варіювання концентрації солі можливе до 0.5 М (зміни pK_a^a НЧ від 9.35 до 8.53). Сольові ефекти обумовлено ростом іонної сили розчинів (концентрації протиіонів), що викликає екранування поверхневого заряду та зниження абсолютного значення Ψ (рівн. 1). Лінійні залежності (рівн. 2) для міцел ДСН та димерної аніонної ПАР наступні: $pK_a^a = (8.33 \pm 0.02) - (0.67 \pm 0.02) \lg[Na_w^+]$ та $pK_a^a = (7.78 \pm 0.06) - (0.67 \pm 0.05) \lg[Na_w^+]$ відповідно. Для міцелярного розчину димерної аніонної ПАР у присутності органічних протиіонів $N(C_2H_5)_4^+$ або $N(n-C_4H_9)_4^+$ у діапазоні концентрацій останніх від 0.003 до 0.015 М одержано рівняння: $pK_a^a = (7.17 \pm 0.04) - (0.58 \pm 0.02) \lg[N(C_2H_5)_4^+]$ та $pK_a^a = (5.7 \pm 0.2) - (0.92 \pm 0.09) \lg[N(n-C_4H_9)_4^+]$.

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

[2] A. B. Mirgorodskaya, F. G. Valeeva, S. S. Lukashenko, et al. J. Mol. Liq. – Vol. 250. – 2018. – P. 229-235.

[3] Шопінський В. В. , Шеховцов С. В. , Водолазька Н. О. Протолітичні рівноваги індикаторних барвників у міцелярних розчинах димерної аніонної ПАР // XVI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 21-24 травня 2018 р. : тези доповідей. – Дніпро, 2018. – С. 176-178.

[4] Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

[5] Мchedlov-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мchedlov-Петросян. Х. : ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. 326 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЛИКУРАЗИДА – БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СОЛОДКИ ГОЛОЙ – ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЦЕЛЛЯРНЫХ ЕЛЮЕНТОВ

Шишкина М. О.¹, Куликов А. Ю.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

² ГП «Научно-экспертный фармакопейный центр качества лекарственных средств», Харьков

masha.o.shishkina@gmail.com

Лекарственное растительное сырье и препараты на его основе являются достаточно сложным объектом контроля и стандартизации. Это связано с тем, что спектр биологически активных компонентов, которые оказывают биологическое действие, является достаточно широким и он зависит не только от вида сырья, но и от места его произрастания и различных погодных факторов. Чаще всего для контроля и стандартизации лекарственного растительного сырья используют хроматографические методы – высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) и различные варианты тонкослойной хроматографии (ТСХ). Эти методы позволяют не только отделить определяемый компонент от сложной матрицы, но и провести экспрессный анализ (ТСХ в сочетании с денситометрией).

Несмотря на такой широкий выбор хроматографических методов анализа основным вопросом остается выбор соединения или группы веществ, анализ которых даст наиболее полную характеристику данного растительного сырья. В фармакопеях, как в ведущих мировых, так и в Украинской, приводятся методики стандартизации лекарственного растительного сырья чаще всего по одному биологически активному компоненту, даже не всегда преобладающему в данном сырье.

Одним из примеров такой «неудачной» стандартизации лекарственного растительного сырья может служить методика стандартизации солодки голой (*Glycyrrhiza glabra* L.). Монографиями фармакопей качество корней солодки голой контролируется по содержанию в них глицирризиновой кислоты на уровне не менее 4%. Получается, что при стандартизации данного лекарственного сырья не учитывается наличие в ней других биологических компонентов, например, флавоноидов, которых в ней содержится более 100 видов. В частности можно отметить, что на Украине помимо широко используемого «Сиропа с экстрактом корня солодки» создан препарат «Ликверитон», биологическое действие которого обусловлено именно флавоноидами солодки (ликуразид, ликвиритин, ликверитигенин, изоликверитигенин и другие).

Поэтому стандартизация лекарственного растительного сырья по нескольким классам присутствующих в лекарственном сырье биологически

активных веществ является актуальной задачей, которая требует адекватного подхода.

В качестве метода для стандартизации корня солодки голой были выбраны хроматографические методы с использованием мицеллярных элюентов. Такой выбор был обусловлен тем фактом, что флавоноид ликуразид и сапонин глицирризиновая кислота обладают различной гидрофобностью ($-0,73$ и $3,63$ соответственно), а мицеллярная хроматография как раз и позволяет разделять соединения различной гидрофобности быстро и без использования градиентного элюирования.

Методом ВЭЖХ с использованием мицеллярной подвижной фазы состава $0,01$ М раствор Brij-35 в смеси изопропанол – пропионовая кислота – вода ($15:3:83$) и хроматографической колонки Hypersil ODS ($250 \times 4,6$ мм, размер частиц 5 мкм) были разделены ликуразид и глицирризиновая кислота в течение 20 мин хроматографирования. В полученных условиях и с использованием оптимизированного метода пробоподготовки в течение 1 часа можно провести количественный анализ и всесторонне стандартизировать лекарственное растительное сырье.

Для упрощения и удешевления методики стандартизации изучаемого лекарственного растительного сырья одновременно с методикой ВЭЖХ была разработана и предложена методика с использованием мицеллярной ТСХ.

При выборе компонентов мицеллярной подвижной фазы для метода ТСХ было обнаружено, что практически одинаковые результаты при стандартизации корня солодки голой по ликуразиду и глицирризиновой кислоте можно получить с использованием обращено-фазовых высокоэффективных ТСХ-пластинок (Nanosil C18) и подвижных фаз состава: $0,01$ М раствор неионогенного ПАВ (Brij-35 или Tween 80) в смеси изопропанол – уксусная кислота – вода ($34:4:62$) или изопропанол – 1% водный раствор триэтаноламина – вода ($34:1:65$)

На рисунке 1 приведены пример ТСХ скан-трека и ВЭЖХ хроматограммы, полученный при определении ликуразида и глицирризиновой кислоты в предложенных условиях хроматографирования.

Предложенные методики с использованием мицеллярной ВЭЖХ и ТСХ могут быть существенной альтернативой имеющимся методикам, используемым при стандартизации и контроле качества корня солодки голой.

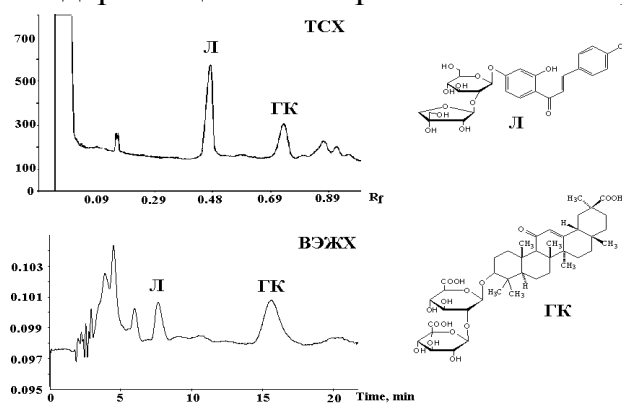


Рисунок 1. ТСХ скан-трек (вверху) и ВЭЖХ-хроматограмма (внизу) экстракта корня солодки; Л – ликуразид; ГК – глицирризиновая кислота

ОПТИМІЗАЦІЯ ГЕОМЕТРІЇ РАДИКАЛУ І МОЛЕКУЛИ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ МЕТОДОМ DFT ЗА РІЗНИХ БАЗИСІВ

Шмирко О. В., Шендрік О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

shmyrko.o@donnu.edu.ua

Результати квантово-хімічних розрахунків за методом DFT значною мірою залежать від вибору базису та функціоналу, особливо коли йдеться щодо оцінок величин енергій зв'язків (BDE). Було проведено розрахунки загальної енергії радикала і молекули N-гідроксифталіміду у пакеті програм GAMESS US з використанням функціоналу B3LYP у розширеному, з додаванням поляризаційних і дифузійних функцій, базисі 6-31G. Був використаний необмежений метод Хартрі-Фока (UHF), так як розраховували радикал та молекулу. Також були використані програми MOPAC для попередньої оптимізації молекули, та MacMolPt для побудови вхідних файлів. Для усіх базисів було проведено повну оптимізацію геометрії у GAMESS US. Отримані таким чином величини загальної енергії молекули та радикалу N-гідроксифталіміду представлені у графіку залежності енергії від вибору поляризаційної та дифузійної функцій (Рисунок 1)

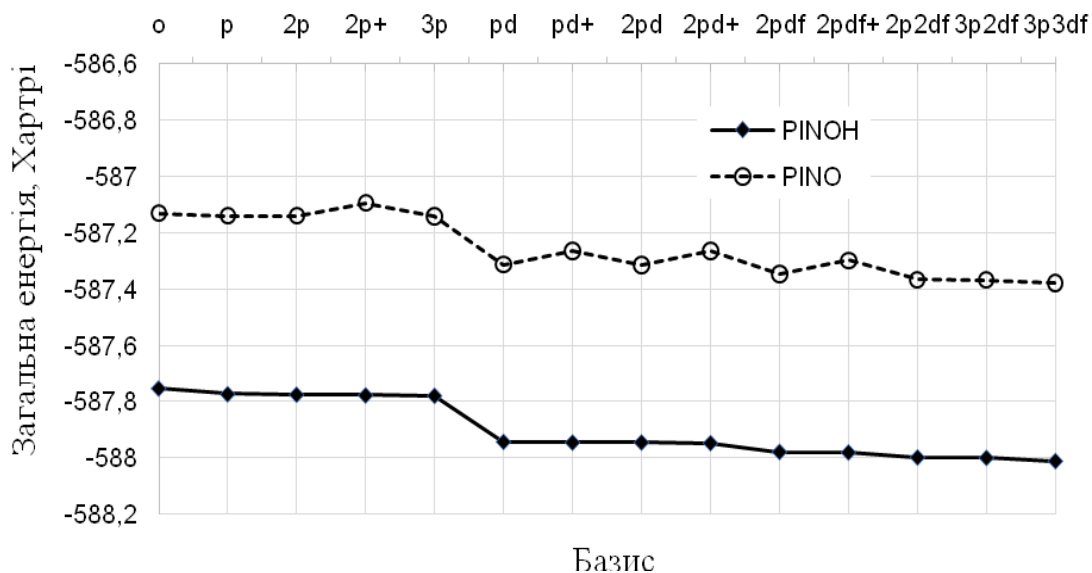


Рисунок 1. Залежність загальної енергії радикалу та молекули N-гідроксифталіміду від вибору поляризаційних та дифузійних функцій (+ - Diffuse s-shell)

Можемо зробити висновок, що додавання поляризаційних функцій не значно впливає на величину загальної енергії молекули та радикалу, а введення дифузійної функції S-shell збільшує енергію радикала і у кінцевому рахунку значно завищує енергію >NO–H зв'язку.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Blazhynska M. M.	13	Власенко Н. Є.	17
Bogdanchikov R. M.	70	Вовк М. В.	99
Cordeiro M.N.D.S.	108	Водолазкая Н. А.	156
Idrissi A.	13	Водолазька Н. О.	178
Ivanenko I.	15	Войцахівська О. С.	99
Kalugin O. N.	13, 108	Волканова А. А.	123
Koverga V. A.	108	Волочнюк Д. М.	135
Kravchenko S. V.	70	Волошин М. Д.	21
Kyrychenko A. V.	13	Гавриленко К. С.	109, 147
Loshkareva I. I.	48	Гайдучик О. М.	125
Roienko L. V.	48, 50	Галстян Г. А.	86
Voronova A.	15	Гаценко К. В.	21
Yevtushok D. P.	50	Гелеверя А. А.	76
Zhutova N. M.	108	Горак Ю. І.	90
Абдуллаев Э. Н.	109	Горбатюк А. О.	29
Андрусевич Я. В.	106	Гордеева І. О.	133
Асаула В. М.	135	Губский С. М.	58
Бас Ю. П.	60	Гула Т. Г.	176
Батрак А. С.	111	Гулай Л. Д.	29
Блажеєвський М. Є.	52	Гуріна Г. І.	41
Богданов Д. А.	113	Давыдова В. В.	23
Бойчшин Л. М.	176	Дежкунов Н. В.	115
Бондар Ю. А.	114	Дёминова М. С.	56
Бондарев Н. В.	130	Денисенко К. А.	128
Борисова К. В.	43	Дібрівний В.	162
Бофанова М. В.	137	Дударев Д. С.	149
Брагинец А. М.	72	Дурненко С. Ю.	130
Брежнева Н. Ю.	115	Дутка В. С.	171, 172
Броварець В. С.	106	Дяченко А. В.	131
Буй О. Д.	103	Едаменко Д. В.	67
Булавін В. І.	31	Еремка О. І.	23
Бур'янов В. В.	135	Ефимов П. В.	139, 173
Бурдулі Д. В.	17	Єпіфанова А. С.	35
Бутенко С. В.	117	Єрошина К. В.	54
Бушуєв А. С.	73	Єфімов П. В.	170
В'юник І. М.	31	Єфімоваа Н. В.	144
Вакула В. М.	103	Жаворонкова С. В.	77
Вакуленко О. М.	54	Жданюк Н. В.	25
Варениченко С. А.	80, 82	Желавський О. С.	78
Васильєва А. В.	119	Жолобюк Г. В.	88
Ващенко А. В.	75	Жолудов Ю. Т.	62
Ведь М. В.	138	Журахівська Л. Р.	99
Величко М. П.	38	Загорулько С. П.	80
Велічко М. П.	19	Зайцев В. О.	73
Влад Х. І.	121	Замігайло Л. Л.	93

Запорожець О. А.	60	Кравченко А. В.	42
Захаров А. Б.	128, 131	Кравченко Н. В.	146
Звягін Є. М.	78, 92	Крамаренко А. В.	170
Зосенко О. О.	133	Краснопьорова А. П.	144
Зульфiгаров А. О.	17	Кулешова Т. С.	86
Іваниця Н. А.	109	Кулик К. В.	87
Іванов В. В.	128, 166	Куликов А. Ю.	180
Іваниця М. О.	135	Кун О. В.	140
Іванов В. В.	131	Курмач М. Н.	147
Калинин Д. В.	67	Куротчин М. Р.	88
Калугин О. Н.	23, 58, 111, 166	Кущ О. В.	133
Калугін О. М.	149	Лаба Є.-О. В.	90
Канунникова Н. А.	137	Лавриненко О. М.	28
Каракуркчі Г. В.	138	Лагошняк Д. А.	147
Карпенко Ю. В.	81	Лагута А. Н.	156
Кийко С. М.	123, 164	Лановая М. А.	166
Киосе Т. М.	39	Леонова Н. Г.	54
Киселёва А. В.	139	Литвин Р. З.	90, 104
Кінжибало В. В.	90	Литвиненко А. С.	135
Кітик А. А.	113, 140	Ліпсон В. В.	87, 91, 95, 103
Коваленко А. В.	58	Логачова К. О.	149
Коваленко Е. Е.	142	Лопчак М. М.	176
Коваленко І. В.	17	Луковікова П. А.	61
Коваленко С. М.	85	Луц А. С.	91
Коваленко С. Н.	76, 105, 166	Лучечко В. Б.	90, 104
Ковальська О. В.	52	Лучечко В. Б.	
Ковальський Я. П.	171	Лучкевич Є. Р.	88
Ковтун А. В.	82	Мазур М. О.	92
Кожокарь А. І.	144	Макей О. П.	102
Коломиец А. В.	84	Макогон В. М.	155
Коломойцев О. О.	97	Манойленко О. В.	147
Колос Н. М.	77, 93	Марінцова Н. Г.	99
Колосов М. А.	72, 75, 98	Марков В. И.	80
Колосов М. О.	101	Марков В. І.	82
Колотилов С. В.	109, 147	Мартынов Д. Ю.	62
Колотілов С. В.	135	Марченко К. І.	93
Комихов С. О.	96	Марчук О. В.	29
Коновалова О. Д.	85	Матійчук В.	162
Коновалова О. Ю.	67	Мельничук Х. О.	29
Корнідал І. С.	60	Метеньканич М. М.	35
Корнієнко О. А.	45	Миронова В. В.	95
Коротченко В. Ю.	142	Мишура А. М.	109, 147
Костів В. Т.	121	Мінаков В. О.	31
Костюк Р.	162	Мормило П. В.	96
Котляр В. М.	97	Мороз О. В.	73

Москаєва Е. Г.	151	Рославцева Т. О.	101
Мошаренкова О. В.	153	Рошаль А. Д.	151
Мураєва О. А.	56	Рыбалка А. А.	37
Мураєва О. О.	168	Рысич А. В.	38
Мурликіна М. В.	87	Рябухін С. В.	135
Мурлыкина М. В.	84	Савинов. С. С.	65
Нагорняк І. М.	172	Санько О. В.	123
Небожук М. Б.	33	Сахненко М. Д.	138
Нестерівська С. П.	155	Селезень А. О.	33
Никифорова О. М.	114	Семененко О. М.	87, 95
Никольская М. С.	156	Сергеева Е. А.	164
Нікітіна Н. О.	61	Сергеев В.	162
Новик М.	162	Серкіз Р. Я.	121
Новіков В. П.	99	Симонова Т. О.	102
Обушак М. Д.	90, 104	Скорб Е. В.	115
Оверченко К. О.	64	Скороход К. С.	86
Олексеюк І. Д.	29, 33	Смичко Д. О.	103
Олімова Г. А.	158	Смолінська М. Р.	171
Омельянчик Л. О.	81	Солом'яний Р. М.	106
Павленко О. Ю.	28	Сотнік С. О.	135
Павловська Т. Л.	87, 91	Софронов Д. С.	144
Панасенко Т. В.	81	Станіцька М. О.	104
Панченко В. Г.	23, 142	Степанюк Д. С.	166
Пахомова В. М.	125	Тарас Т. М.	88
Педан П. І.	97	Твердий Д. О.	135
Петренко Н. А.	23	Тетушкина К. А.	39
Пикалова Т. М.	65	Тітова К. С.	168
Підворотня А. В.	98, 101	Тітова Н. П.	64
Піскач Л. В.	33	Токарьєва С. В.	82
Піткович Х. Є.	104	Толмачов А. О.	102
Подворотня А. В.	72, 75	Томак В. О.	170
Пойманов А. Д.	35	Третяк О. Д.	41
Поліш Н. В.	99	Тростянка П. В.	105, 166
Пономаренко Б. Ю.	38	Тумік Н. В.	171
Пономарьов В. К.	117, 153, 160	Усачев О. М.	38
Проценко В. С.	113, 140	Усачов О. М.	19
Раскола Л. А.	39	Фарат О. К.	80, 82
Репина Н. Ю.	67	Федорків О. Б.	172
Решетняк Е. А.	62	Филина А. М.	173
Решетняк О. В.	121, 155	Харченко Д. В.	174
Решетняк О. О.	61	Христенко І. В.	119, 158
Рисіч А. В.	19	Хрущик Х. І.	176
Рідка О.	162	Циганкова В. А.	106
Родик Р. В.	174	Чебанов В. А.	78, 84, 92
Розанцев Г. М.	19	Чейпеш Т. А.	151, 174

Черножук Т. В.	142
Черноморець Д. Г.	178
Чудак Д. М.	42
Чудінович О. В.	25
Шапкін В. П.	73
Шаповалов С. А.	117, 153, 160
Швец Е. Г.	75
Шендрик О. М.	133, 182
Шеховцов С. В.	151
Шишкіна М. О.	180
Шишкіна С. В.	37
Шляпкина Ю. В.	42
Шмирко О. В.	182
Шпак А. Є.	17
Штефан В. В.	35, 137
Штомпель О. І.	106
Шульжук Б. В.	43
Шупенюк В. І.	88
Щукін Ю. С.	28
Юрченко О. І.	64
Юрченко Ю. В.	45
Юхно Г. Д.	144
Ярова М. Д.	81
Яцишин М. М.	121, 155

ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія	12
Аналітична хімія.....	47
Органічна хімія	69
Фізична хімія.....	107
Авторський показчик	183

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ХІ Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2019"
(ХКЧ'19)

Тези доповідей

22–24 квітня 2019 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*

Підписано до друку ХХ.04.19

Папір офсетний

Друк. арк –

Обл.-вид. арк. –

Формат 60х84/16

Друк різнограф

Наклад 100 прим.

Зам.

Видавець і виготовлювач

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,

61022, м. Харків, майд. Свободи, 4.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна

Тел. : 707-24-32