

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

ІХ Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2017"
(ХКЧ'17)

Тези доповідей

18–20 квітня 2017 року

Харків
2017

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради хімічного факультету протокол № 2 від 17 лютого 2017 року.

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.
Ніколаєвський Д. В.	голова НТ факультету, студент 5 курсу
Батрак А.С.	аспірант кафедри неорганічної хімії
Колесник Я.В.	доцент кафедри неорганічної хімії, к.х.н., доц.
Рябчунова А.В.	старший викладач кафедри неорганічної хімії
Пономарьов В.	студент 3 курсу хімічного факультету
Клочанюк О.	студент 3 курсу хімічного факультету
Калінін Д.	студент 4 курсу хімічного факультету

ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2017" (ХКЧ'17), 18–20 квітня 2017 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2017.– 214 с.

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.

ISBN 978-966-285-403-9

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2017

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

18 квітня

Реєстрація та поселення учасників:	8 ⁰⁰ –18 ⁰⁰
Екскурсія до Музею історії	12 ³⁰ –13 ³⁰
Екскурсія до Анатомічного музею	15 ⁰⁰ –16 ⁰⁰
Піша екскурсія по місту	17 ⁰⁰ –19 ⁰⁰

19 квітня

Реєстрація та поселення учасників:	8 ⁰⁰ –13 ⁰⁰
Екскурсія до Ботанічного саду Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна	10 ⁰⁰ –11 ⁰⁰
Екскурсія до Музею археології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна	12 ⁰⁰ –12 ⁴⁵
Урочисте відкриття конференції	13 ³⁰ –14 ⁰⁰
Робота в секціях	14 ⁰⁰
Науково-популярна лекція	17 ⁰⁰ –18 ⁰⁰
Урочисте закриття конференції	19 ³⁰ –20 ⁰⁰

Неорганічна хімія

<i>Блашко Н. М., Марчук О. В., Федорчук А. О., Олексеюк І. Д.</i> Кристалічна структура сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$	13
<i>Кот А. Г., Герасименко Д. А., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.</i> Дослідження процесів інтеркаляції четвертинних алкіламонійних солей у монтморилоніти	15
<i>Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Ярошок Т. С.</i> Особливості формування пео-покривів нестехіометричними оксидами кобальту на сплавах Al-Si	16
<i>Kordan V. M., Zhyshkovych O. R., Davydyuk N. M., Zelinska O. Ya., Pavlyuk V. V., Serkiz R. Ya.</i> Electrochemical insertion of lithium into binary phases with TiAl_3 -type structure	18
<i>Кузеванова І. С., Зульфїгаров А. О., Андрійко О. О., Потаскалов В. А.</i> Спектральні дослідження процесу утворення поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном	20
<i>Лазарева Я. І., Вьюнник І. Н., Булавин В. І.</i> О замене концепции «стоксовского» радиуса на длину трансляционного смещения иона	22
<i>Левковець С. І., Левковець В. І., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В.</i> Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}-\text{TiPb}_2\text{BrI}_4$	24
<i>Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М.</i> Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	26
<i>Павлюк Н., Дмитрів Г., Кордан В., Ковальчик Г.</i> Газове гідрування сплаву $\text{Li}_{12}\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}$	27
<i>Пархоменко М. О., Толмачев Д. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.</i> Перспективні протикорозійні пігменти на основі фосфату заліза та бентоніту	29

<u>Смітюх О. В., Харкевич Л. М., Марчук О. В., Алексеюк І. Д.</u> Система $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$ за температури 770 К.....	30
<u>Созанський М. А., Стаднік В. Є., Ковальський Я. П., Шаповал П. Й, Ятчишин Й. Й.</u> Формування плівок на основі тернарної сполуки $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ з водного розчину методом хімічного осадження.....	31
<u>Станиславская И. Б., Вьюнник И. Н.</u> Диффузия двухзарядных ионов и микроскопические характеристики длины, времени и скорости в предельно разбавленных водных растворах	33
<u>Тимуш Т. М., Киосе Т. А., Ракитская Т. Л, Гайдаржи М. И.</u> Моно- и биметалльные композиции, закрепленные на природном бентоните, в процессе хемосорбционно-каталитического улавливания диоксида серы из воздуха.....	35
<u>Фесенко О. І., Саввова О. В., Бабіч О. В.</u> Особливості зміни хімічного складу поверхневого шару кальційфосфатосилікатних покриттів після витримки в SBF.....	37
<u>Цісар О. В., Піскач Л. В., Алексеюк І. Д.</u> Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$	39

Аналітична хімія

<u>Андрияшкина Ю. В., Решетняк Е. А., Камнева Н. Н.</u> Кислотно-основные свойства тимолового синего в водно-спиртовых растворах тетрабутиламмоний хлорида и NaCl	42
<u>Бида Д. С., Юрченко О. И.</u> Валидация методики количественного определения фосфатидилхолина в препарате «липофлафон, лиофилизат для приготовления глазных капель»	44
<u>Блажесєвський М. Є., Ковальська О. В.</u> Новий кінетико-фотометричний метод визначення активності холінестерази з використанням N-фенетидину	47
<u>Бунина З. Ю., Брылева Е. Ю., Беликов К. Н.</u> Сорбционные свойства сополимеров этиленгликольдиметакрилата и метакриловой кислоты с различной степенью сшивки по отношению к ионам редкоземельных элементов.....	49
<u>Волкова А. С., Юрченко О. И., Титова Н. П., Губский С. М.</u> Мониторинг содержания натрия, калия, кальция и магния в продуктах переработки молочной сыворотки	51
<u>Дорошенко Р. Є., Медяна Д. В., Мироняк М. О.</u> Іонометрія бетаїну та його похідних в косметичній продукції.....	53
<u>Євтухов В. О., Дорошенко А. О., Блажесєвський М. Є.</u> Кількісне визначення етацизину в пігулках у вигляді сульфону методом спектрофлуориметрії.....	55
<u>Зимогляд А. Г., Старова В. С., Запорожець О. А.</u> Супрамолекулярні ансамблі катіонних каліксаренів для цільового трансферу протеїнів	57
<u>Калинин Д. В., Коновалова О. Ю., Дояренко М. Н., Вирченко К. В.</u> Оценка возможности тсх-разделения жирных кислот с подвижными фазами на основе поверхностно-активных веществ	59

<i>Кловак В. О., Лелюшок С. О.</i> Вибір органічного аналітичного реагенту для міцелярно-екстракційного концентрування плумбуму у фазу НПАР	61
<i>Ковалик А. А., Тананайко О. Ю.</i> Оксид мангану(IV) як модифікатор планарних золотих електродів для амперометричного визначення пероксиду водню	63
<i>Коваль Ю. С., Кобилінська Н. Г.</i> Мульти-аналіз залишків пестицидів в ягодах за допомогою ГХ-МС та магнітної твердофазної екстракції	65
<i>Колісник О. В., Георгієвський В. П.</i> Вплив температури на розділення методом ВЕТШХ ряду карденолідів	67
<i>Крутиенко А. Г., Брылёва Е. Ю.</i> Сорбция лантаноидов сапонитом	69
<i>Манзолевский В. А., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Определение содержания свинца и меди в лечебной глине атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методами с использованием тритон X-100	71
<i>Онижжук Н. О., Иванов В. В., Холин Ю. В.</i> Альтернативные методы построения уравнений линейной регрессии.....	73
<i>Павлівська Ю. А., Ващенко А. В., Старова В. С.</i> Сенсibilізатори люмінесценції протеїнів на основі уранільних комплексів з похідними 1,2,4-тріазолу.....	75
<i>Пилипенко М. А., Никифорова О. М.</i> Дослідження міцелоутворення в розчинах косметичних миючих засобів.....	76
<i>Пономарёв В. К., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние поверхностно-активных веществ и ультразвука на величину аналитического сигнала и предел обнаружения атомно-абсорбционного определения меди, свинца и железа в пластовых водах.....	78
<i>Стрилец Д. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение железа и меди в газоконденсате	79
<i>Терещенко О. В., Бохан Ю. В., Форостовська Т. О., Денисенко Є. П.</i> Загальний огляд методів визначення залишкових кількостей антимікробних препаратів в меді натуральному	81
<i>Федосенко А. А., Егорова А. В., Скрипинец Ю. В., Леоненко И. И., Мальцев Г. В., Антонович В. П.</i> Валидация ВЭЖХ и люминесцентной методик определения остаточных количеств ривастигмина гидротартрата на поверхностях фармоборудования.....	83
<i>Чередниченко Е. В.</i> Люминесцентные маркеры для контроля качества растительного сырья	85
<i>Шишковский Д. А.</i> Разработка методики измерения массовой доли и химического состава стеклофазы в огнеупорах на основе стабилизированного ZrO_2 на фосфатной связке	87
<i>Шовковая О. В., Щетко А. Д., Клименко Л. Ю.</i> Разработка УФ-спектрофотометрических методик количественного определения секнидазола.....	89

Органічна хімія

<i>Андрусик І. А., Сливка Н. Ю.</i> Синтез конденсованих гетероциклів на основі 5-аліл-4-алкіл-2-тіопіримідин-6(1H)-ону.....	92
<i>Батов В. В., Звягин Е. Н., Чебанов В. А.</i> Синтез замещенных 1,2,3-триазолов методом клик-химии с использованием дегидрохалкона как прекурсора.....	93
<i>Войтира М. Н.</i> Синтез нових (E)-1-[4-метил-2-(2-піридиламіно)-тіазол-5-іл]-3-арил-2-пропен-1-онів як потенційних біологічно активних сполук.....	94
<i>Гиук В. Н., Гладков Е. С., Чебанов В. А.</i> Синтез аминопроизводных 5-метилтетразола	95
<i>Голуб І. В., Янченко В. О., Демченко А. М.</i> Синтез та властивості похідних гідразиду 2- карбоксиоксанілової кислоти.....	97
<i>Григорів Г. В., Лега Д. О., Черних В. П., Шемчук Л. А.</i> Синтез 2-аміно-4H-пірано[3,2-C][1,2]бензоксатіін-3-карбонітрил 5,5-діоксидів спіросполучених з ядром 2-оксіндолу.....	98
<i>Гринишин С. В., Цизорик Н. М., Больбут А. В., Вовк М. В.</i> Синтез та деякі перетворення 7-гідрокси-6,7-дигідропіразоло[1,5-a]піразин-4(5H)-онів.....	99
<i>Грищенко Г. О., Крамарьов С. М.</i> Ріст регулююча активність нових похідних піридинових солей з фталімід-N-оксидом	100
<i>Данилюк І. Ю., Васькевич Р. І., Васькевич А. І. Зародюк А. В., Вовк М. В.</i> Циклосульфенілювання N-нафтиламідів стирилоцтових кислот	102
<i>Желавський О. С., Звягін С. М., Чебанов В. А.</i> Синтез нового 1,6-діаміно-2-імінопіримідин-4(1H)-ону та дослідження його реакційної здатності.....	103
<i>Загорулько С. П., Фарат О. К., Варениченко С. А., Марков В. И.</i> Рециклизация бензопиранов под действием гидразин гидрата.....	104
<i>Залізна К. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. И.</i> Внутрішньомолекулярне перегрупування похідних піримідин-4-ону під дією кислотних реагентів	106
<i>Иванченко А. Г., Горобец Н. Ю., Едаменко Д. В., Власенко А. С., Жикол О. А., Нечаев М. А.</i> Нуклеофильное замещение 6-метил-2-хлорпиридина пиперидином в кислой среде.....	108
<i>Ищенко А. А., Юзефович Р. В., Голодаєва О. А.</i> Проблеми модифікатів крохмалю амінокислотами як перспективного наповнювача біологічно активних препаратів.....	110
<i>Karash N. N., Baryshnikov G. V., Minaev B. F.</i> The effect of benzoannulation and NH/O-substitution on the spectral properties of tetraaza- and tetraoxa[8]circulenes	112
<i>Кордубайло М. В., Нікішин О. О., Коваленко С. М.</i> Використання CuAAC [3+2] азид-алкінового циклоприєднання для синтезу естерів 1-г-1,2,3-триазол-4-карбонових кислот.....	114
<i>Кравець М. І., Остап'юк Ю. В., Обушак М. Д.</i> Діазонієві солі на основі 3(5) амінопіразолів – синтез та перетворення.....	116

<i>Лавров И. В., Жук I. С., Лисецкий Л. Н., Коваленко С. Н.</i> Изучение условий рециклизации замещенных 2-иминокумаринов термогравитрическим методом.....	117
<i>Лесик I. В., Сливка Н. Ю.</i> Електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація алкілзаміщених похідних хіноксаліну під дією галогенів	119
<i>Літвінчук М. Б., Бентя А. В., Сливка Н. Ю., Вовк М. В.</i> Синтез та електрофільна циклізація N-алілтїоамідів, отриманих конденсацією алілізотїоціанату з барбітуровими кислотами.....	120
<i>Морина Д. А., Семененко А. Н., Липсон В. В.</i> Синтез супрамолекулярних желаторов на основе дегидроэпиандростерона.....	121
<i>Огородник О. Г., Янченко В. О., Демченко А. М.</i> Синтез та властивості похідних 2-гідразино-6-метилпіримидин-4-ону	122
<i>Педан П. И., Коломойцев А. О., Николаевский Д. В., Черненко В. Н., Котляр В. Н., Орлов В. Д.</i> Синтез и фотохромные свойства цианозамещённых азиридилиланилов	123
<i>Піткович Х. Є., Станіцька М. О., Литвин Р. З., Grazulevicius J. V., Обушак М. Д.</i> Дослідження 7-гідроксикумарину в умовах реакції Меєрвейна	124
<i>Подворотня А. В., Швец Е. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i> Синтез и химические свойства ацилметансульфамидов	125
<i>Радченко Є. Д., Жук Т. С., Пащенко А. Є.</i> Хіральні ліганди на основі 1,2-дизаміщених діамантанів	127
<i>Слободянюк Є. Ю., Артамонов О. С., Григоренко О. О., Волочнюк Д. М.</i> Синтез 2,4-діалкілзаміщених оксазолів на основі хірального проліну – перспективних будівельних блоків для потреб медичної хімії.....	128
<i>Стецько М.</i> Синтез та перетворення похідних 3-(4-оксо-2-тіоксо-тіазолідин-5-іл)-1H-індол-карбонових кислот	129

Фізична хімія

<i>Абдуллаев К. Х., Рубцов В. И.</i> Оксалатные системы как первичный стандарт измерения транспортных характеристик ионов в неводных средах.....	131
<i>Агафонов О. М., Оковитий С. І., Блажесєвський М. Є.</i> Квантово-хімічне дослідження механізму реакції епоксидування гераніолу та лимонену надкислотами	133
<i>Баршнікіова А. Т., Мінаєв Б. П.</i> Електронна будова та спектри поглинання комплексу Cu(I) з 3-піридин-2-іл-5-(4-феніл)-1H-1,2,4-триазолом	135
<i>Батрак А. С., Калугин О. Н.</i> Электропроводность и межиионная ассоциация в водных растворах ионных жидкостей.....	137
<i>Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N.</i> Reliability of the lennard-jones 12-6 pair potential in classical molecular dynamics simulations of sharp-edged silver nanostructures	139
<i>Блинков Н. А., Булавин В. И., Рыщенко И. М.</i> Влияние примесей неэлектролитов на растворимость ионных соединений в воде.....	141

<i>Васильева О. С., Парецкая М. Ю., Лагута А. Н., Ельцов С. В.</i> Кинетика щелочного обесцвечивания метилового фиолетового в мицеллярных растворах ПАВ.....	143
<i>Головизнина Е. В., Батрак А. С., Рябчунова А. В., Калугин О. Н.</i> Конкуренция межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в бинарной системе [Bmim][BF ₄] – ацетонитрил	144
<i>Демко Х. Р., Стеців Ю. А., Яцишин М. М.</i> Оптичні сенсорні властивості плівок поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті.....	146
<i>Дречевич И. Р., Груздева Е. В.</i> Современные тенденции при принятии решений и оптимизации управления водными ресурсами	148
<i>Друганова О. Ю., Панченко В. Г., Калугин О. Н.</i> Электрическая проводимость и ассоциация тетрафенилбората натрия в диметоксиэтаноле при температурах 278-318 К	150
<i>Дударев Д. С., Колесник Я. В., Коверга В. А., Калугин О. Н.</i> Молекулярно-динамическое моделирование ионной ассоциации тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в пропиленкарбонате	152
<i>Єрмоленко Г. Ю., Камнева Н. М.</i> Визначення порогу коагуляції у водних розчинах детонаційного нанодіаманту	154
<i>Ершов С. Н., Бондарев Н. В.</i> Разведочный анализ устойчивости коронатов натрия в водно-органических растворителях с помощью системы STATISTICA 10	155
<i>Жлуденко М. Г., Беда О. А., Дяченко А. Г., Гайдай С. В., Іщенко О. В.</i> Вплив способу одержання Co-Ni/Al ₂ O ₃ систем на їх каталітичну активність у реакції метанування СО ₂	156
<i>Катрук Д. С., Бораковська О. М., Левицький В. Є.</i> Особливості структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду	158
<i>Киселёва А. В., Ефимов П. В.</i> Относительные коэффициенты диффузии жидких неэлектролитов	159
<i>Клочанюк О. Р., Чейпеш Т. А., Харченко А. Ю.</i> Влияние агрегатов фуллерена C ₆₀ в водных растворах на кислотность и спектральные свойства одноосновных катионных красителей	160
<i>Козлов Д. А., Бондарев Н. В.</i> Нейросетевое прогнозирование устойчивости коронатов щелочных и щелочноземельных металлов в различных растворителях	162
<i>Кормілицина А. О., Григоренко М. С., Клименко І. М., Марченко Л. В.</i> Вплив магнітного поля на розсіяння світла у водних розчинах вуглеводів	164
<i>Кравцева А. В., Черановский В. О.</i> Влияние пространственной изомерии на магнитные свойства спиновых цепочек, состоящих из трехцентровых сегментов.....	165
<i>Лисный В. А., Рубцов В. И.</i> Самосогласование параметров равновесий в растворах двухосновных кислот и их солей.....	167
<i>Макогон В. М., Максимів Н. І., Яцишин М. М.</i> Термічні властивості композитів глауконіт/поліанілін, допований яблучною кислотою.....	169

<i>Марфунін М. О., Харченко А. Ю.</i> Порівняння зміни протолітичних властивостей родаміну Б та метилового у водних розчинах під дією полі (4-стиренсульфонату натрію).....	171
<i>Масюк А. С., Левецький В. Є.</i> Вплив металовмісного полімер-силікатного наповнювача на морфологію і властивості полікапроаміду.....	173
<i>Мерко М. А., Пинчукова Н. А., Волошко А. Ю., Чебанов В. А.</i> Ультразвуковая интенсификация ионообменных процессов на примере тиаминдифосфата.....	174
<i>Москаева Е. Г., Харченко А. Ю.</i> Влияние добавок бромида тетраэтиламмония на протолитические свойства нейтрального красного в среде поли(4-стиролсульфоната натрия).....	176
<i>Огер А. А., Смороцова Е. Ю., Мьяне Ф. А., Идрисси А., Калугин О. Н.</i> Электронная структура и спектральные свойства сенсibilизатора D205 для солнечных батарей третьего поколения.....	178
<i>Онижук Н. О., Иванов В. В., Холин Ю. В.</i> Оценки констант диссоциации силанольных групп кремниевых кислот методами квантовой химии.....	180
<i>Рытуска С.</i> The adsorption of acidic gases over K_2CO_3 -modified – γ –alumina....	182
<i>Ребров О. Л., Чергинець В. Л., Юрченко О. І., Пономаренко Т. В.</i> Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4	184
<i>Ромах М. А., Харченко А. Ю.</i> Влияние полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида на кислотную силу анионных красителей.....	185
<i>Кітик А. А., Рубльова Є. Д., Мазан В. В., Щербакова К. М.</i> Вплив води на фізико-хімічні властивості розчинника ethaline.....	187
<i>Лыга Р. И., Михальчук В. М., Сайфутдинова М. В., Мальцева Н. А.</i> Терморасширенный графит как наполнитель для эпоксидных смол.....	188
<i>Сергеева Е. А., Кийко С. М., Волканова А. А.</i> Использование сольватохромных индикаторов для исследования сольватационной способности смешанных растворителей.....	190
<i>Стасишин Г. І., Галечко Г. М., Білосорочка Е. О., Ткачук Н. А., Дутка В. С., Аксіментьева О. І.</i> Формування електропровідних полімерів в матрицях водорозчинних полімерів.....	193
<i>Степанюк Д. С., Коверга В. А., Идрисси А., Калугин О. Н.</i> Разработка модели силового поля индолинового красителя D205.....	194
<i>Ткачук Н. А., Дутка В. С.</i> Молекулярне моделювання реакцій за участю пероксикислот.....	196
<i>Фарафонов В. С., Лебедь А. В.</i> МД моделирование стандартного индикатора райхардта в мицеллярных растворах ПАВ.....	197
<i>Филатов Я. И., Коверга В. А., Идрисси А., Калугин О. Н.</i> Микроструктура и динамика гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия по результатам МД моделирования.....	199
<i>Халаїм М. П., Краснопорова А. П., Єфімова Н. В.</i> Гама-спектрометричне дослідження радіоактивності природних мінералів.....	201

<i>Харченко Д. В., Чейпеш Т. А.</i> Кинетика реакций ступенчатого гидролиза диацетилфлуоресцеина в водных и водно-этанольных смесях.....	202
<i>Хоруженко С. В., Цихановська І. В., Александров О. В., Гонтар Т. Б.</i> Дослідження впливу біологічно активної добавки магнетиту на процеси окиснення ліпідів.....	204
<i>Ціко У. В., Яцишин М. М.</i> Структура механохімічно синтезованого композиту цеоліт/поліанілін	206

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ Блашко Н. М.¹, Марчук О. В.¹, Федорчук А. О.², Олексюк І. Д.¹¹ Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. Ж. Гжицького

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Отримання нових матеріалів за принципом збільшення компонентного вмісту є одним із напрямків розвитку напівпровідникового матеріалознавства. Серед багатоконпонентних систем важливе місце займають складні рідкісноземельні халькогеніди. У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$.

Зразок стехіометричного складу $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованому кварцевому контейнері. Загальна маса вихідної шихти становила 0,8 г, максимальна температура синтезу – 1420 К. Гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Рентгенограма отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\theta = 10 - 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали використовуючи пакет програм WinCSD [1].

Кристалічну структуру нової тетраарної сполуки вивчено рентгенівським методом порошку. Дифрактограма складу $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ проіндексована в гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ [2], ПГ $P6_3$, $a = 1,06040(3)$ нм, $c = 0,64197(2)$ нм, $R_I = 0,0746$, $R_P = 0,1760$). Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 1) у цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальна, розрахована та різницєва між ними дифрактограми сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ при цих параметрах атомів, наведена на рис. 1.

Табл. 1. Параметри атомів для сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
La	$6c$	0,1490(2)	0,3757(2)	0,0558(4)	0,68(3)
In	$2a$	0	0	0,7656(8)	0,59(11)
M	$2b$	1/3	2/3	0,6298(5)	0,63(10)
Se1	$2b$	1/3	2/3	0,2562(8)	1,58(12)
Se2	$6c$	0,2467(3)	0,1482(4)	0,0107(5)	1,59(7)
Se3	$6c$	0,5205(4)	0,0903(3)	0,2897(5)	1,21(7)

M – 0,44(2) In + 0,56(2) Ga

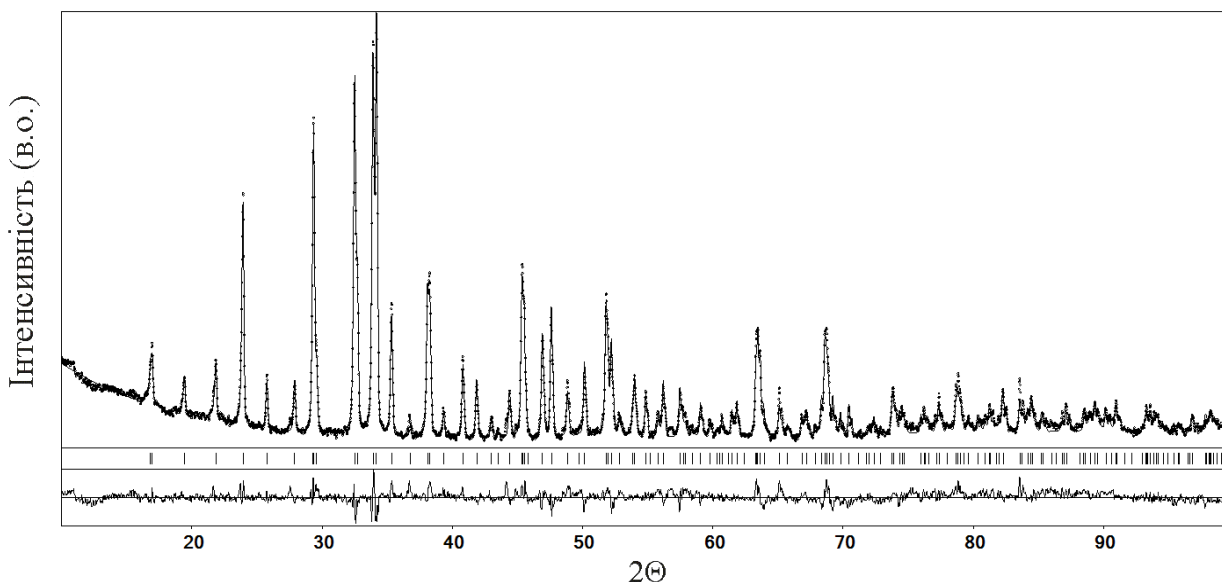


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ та їх різницєва.

У структурі сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$ (рис. 2) атоми La розміщені у тригональних призмах з одним додатковим атомом $[\text{LaSe}_1\text{Se}_2\text{Se}_3]$, атоми In – у центрах октаєдрів $[\text{InSe}_2]$, а атоми статистичної суміші M – у тетраєдрах $[\text{MSe}_1\text{Se}_3]$.

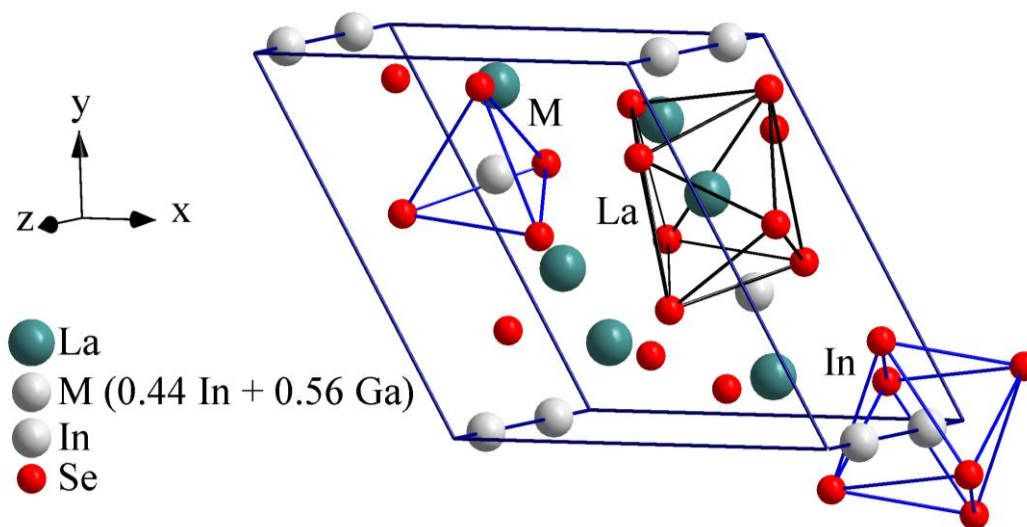


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів \ La, M (0,44(2) In + 0,56(2) Ga) та In у структурі сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{0,56}\text{In}_{1,11}\text{Se}_7$.

- [1] Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) / L. Akselrud, Y. Grin // *J. Appl. Cryst.* – 2014. – № 47. – P.803-805.
- [2] Guittard M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ / M. Guittard, M Julien Pouzol // *Bulletin de la Societe Chimique de France.* – 1972. – № 1972(6). – C.2207-2209.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЧЕТВЕРТИННИХ АЛКІЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ У МОНТМОРИЛОНІТИ

Кот А. Г., Герасименко Д. А., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

gigurina@ukr.net

Перспективним напрямком розвитку хімії, фізики та технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів є розробка технологічного процесу виготовлення органомодифікованих монтморилонітів на основі бентонітів вітчизняних родовищ. Порівняльна характеристика властивостей обраних монтморилонітів методами рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії дозволила ідентифікувати досліджені зразки бентонітів.

Проведений седиментаційний аналіз зразків комових глин та визначені фракційний склад, побудовані інтегральні та диференційні криві розподілу часток та розраховані еквівалентні радіуси часток. Методом активації бентонітів водними розчинами сульфатної кислоти з наступним відновленням продуктів гідролізу металевим залізом проведений процес вибілення бентоніту. Нейтралізовані зразки бентонітів амінами різної хімічної будови були використані для одержання органофільних бентонітів як адуктів для підвищення в'язкості композиційних матеріалів та збільшення седиментаційної стабільності пігментованих полімерних дисперсій.

Досліджені процеси катіонного обміну для переведу Са- монтморилонітів в Na-форми з використанням натрій гідроксиду та натрій карбонату. Відпрацьовані температурні та концентраційні параметри процесу та визначені оптимальні температури та концентрації реакцій катіонного обміну.

Інтеркаляційним методом проведена модифікація бентонітів четвертинними алкіл амонійними солями: алкілбензилдиметиламоній хлоридами з кількістю атомів вуглецю (C₁₀-C₁₇) та (C₁₆-C₁₈) і диметилди-н-октадециламоній хлоридом. Досліджені концентраційні та температурні режими інтеркаляції та встановлені концентраційні та температурні інтервали перебігання реакцій інтеркаляції в досліджених системах інтеркалянт-неорганічна матриця. Рентгенографічний аналіз дозволив оцінити зміну структури модифікованих монтморилонітів за значеннями величини першого базального рефлексу 001, що реєстрували на висушених зразках інтеркальованих монтморилонітів.

Вивчені залежності збільшення в'язкості дисперсій інтеркаляційних з'єднань монтморилоніту з четвертинними алкіл амонійними солями в органічному розчиннику уайт-спіриті від часу у порівнянні з аналогічними залежностями в'язкості дисперсій на основі продукту SD-1.

Сформульовані рекомендації щодо застосування органомодифікованих бентонітів для одержання наноконпозиційних полімерних композиційних матеріалів з підвищеною седиментаційною стабільністю.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПЕО-ПОКРИВІВ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТУ НА СПЛАВАХ Al-Si

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С., Ярошок Т. С.

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

anyutikukr@gmail.com

Для формування оксидних покриттів на вентиляльних металах та їх сплавах широко використовується метод плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО). Одержані системи складаються із оксиду основного металу, в матрицю якого інкорпоровані компоненти електроліту. Варіювання складу робочих розчинів та режимів ПЕО дозволяє одержувати покриття, яким притаманні підвищені фізико-механічні, протикорозійні та каталітичні властивості [1]. Одним із перспективних напрямів застосування таких нестехіометричних оксидних систем є знешкодження токсикантів природного й техногенного походження у водних середовищах та у повітрі. Зокрема доповані нестехіометричними оксидами перехідних металів покриття, сформовані безпосередньо на деталях циліндропоршневої групи, використовуються для зниження токсичності газових викидів двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) та підвищення їх паливної економічності [2].

Переважає більшість деталей поршневої групи дизельних двигунів виготовлена із висококремністих сплавів алюмінію. За попередніми дослідженнями [1, 2] встановлено, що ПЕО таких матеріалів відбувається з ускладненнями через значну кількість кремнію у оброблюваному поверхневому шарі. Це знижує напругу іскріння та інтенсивність перебігу мікродугового режиму, який є найбільш оптимальним для формування оксидного шару. Одночасно високі концентрації кремнію у поверхневих оксидних шарах знижують каталітичні властивості одержаних матеріалів. Тому склад електроліту і режим оксидування сплавів Al-Si мають бути підібрані таким чином, щоб забезпечити ефективну селективну електрохімічну обробку з максимально можливим видаленням кремнію з поверхні матеріалу.

Мета роботи полягала у дослідженні впливу співвідношення компонентів кобальто-пірофосфатного електроліту на хімічний склад та морфологію оксидних покриттів на сплавах Al-Si.

Для формування оксидних покриттів використовували зразки сплаву АК12М2МгН, виготовлені із поршня двигуна КамАЗ. ПЕО зразків робочою площею 0,2 дм² проводили на дослідно-лабораторній установці, яка включає промислове стабілізоване джерело постійного струму Б5-50, електролітичну комірку з датчиком температури, примусовим перемішуванням та охолодженням робочого розчину, прилади контролю робочих параметрів процесу (амперметр, вольтметр). Для оксидування використовували кобальто-дифосфатний електроліт складу, моль/дм³: K₄P₂O₇ – 0,4...0,6; CoSO₄ – 0,05...0,2 з рН 10,5...11,5. Температура робочих розчинів під час ПЕО підтримувалась в

інтервалі 20...30°C. Формування покривів здійснювали протягом 30 хв при густині струму 5,0 А/дм². Поверхню зразків готували шляхом шліфування наждачним папером, знежирення та травлення з промиваннями гарячою та холодною водою.

Встановлено, що за указаних умов на зразках високоремністого сплаву АК12М2МгН формуються щільні керамікоподібні покриття із вкрапленнями характерного фіолетового кольору, що свідчить про інкорпорацію кобальту до складу поверхневих шарів (рис. 1).

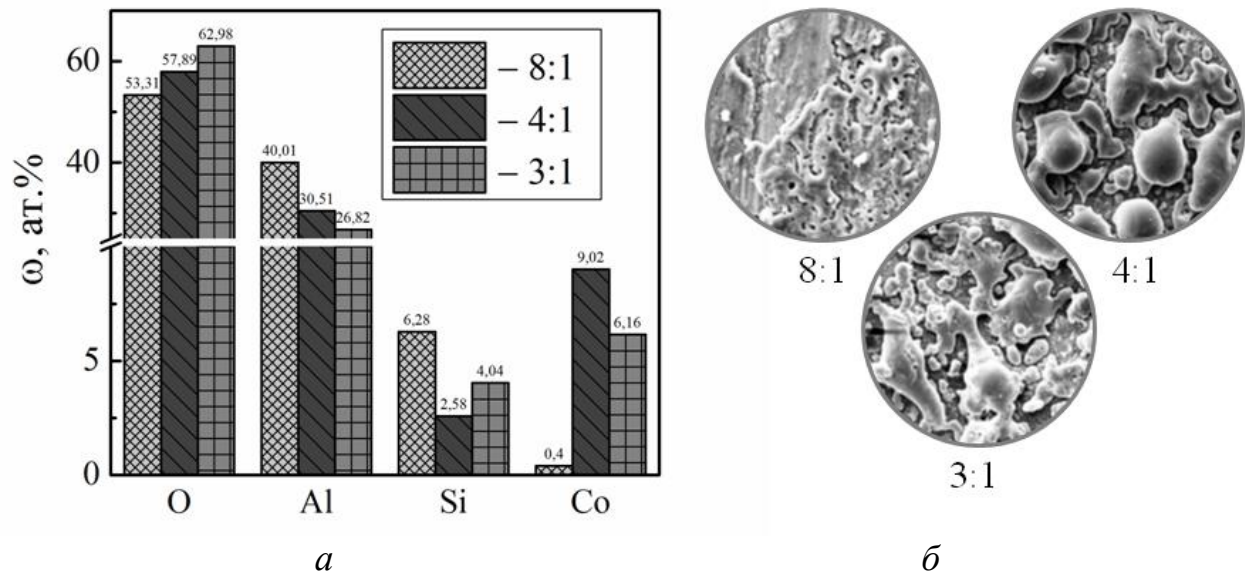


Рис. 1. Хімічний склад (а) та морфологія (б) поверхні оксидних покривів, сформованих на АК12М2МгН із кобальто-дифосфатних електролітів. Співвідношення концентрацій $K_4P_2O_7 : CoSO_4$, моль/дм³.

Напруга іскріння для всіх електролітів становить 115...120 В. Час виходу на режим іскріння подовжується з 2 до 12 хв зі зростанням співвідношення ліганду до катіонів Co^{2+} . Встановлено, що покриття, одержані з електроліту 0,4 М $K_4P_2O_7$ + 0,1 М $CoSO_4$ (співвідношення 4:1), відрізняються найбільшим вмістом кобальту при нівелюванні концентрації кремнію. Максимальна напруга формовки цієї системи 150...160 В, вихід на режим іскріння 5 хв. Тому цей електроліт був обраний для опрацювання режимів ПЕО сплаву АК12М2МгН при одержанні кобальтовмісних покривів.

Тестування змішаних оксидних систем в реакціях окиснення токсичних компонентів свідчить про перспективність використання у внутрішньоциліндровому каталізі [2].

[1] Ved' M. V. Synthesis of Catalytic Cobalt-Containing Coatings on Alloy Al25 Surface by Plasma Electrolytic Oxidation / M. V. Ved', A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A.S. Gorohivskiy // Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2017, Vol. 82, No. 1, pp. 73–79. doi: 10.15407/hftp08.01.073

[2] Парсаданов І.В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів / І. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, В. О. Хижняк, Г. В. Каракуркчі // Двигатели внутреннего сгорания, 2016, №2, с. 63–67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12

ELECTROCHEMICAL INSERTION OF LITHIUM INTO BINARY PHASES WITH TiAl_3 -TYPE STRUCTURE

*Kordan V. M.*¹, *Zhyshkovych O. R.*¹, *Davydyuk N. M.*¹, *Zelinska O. Ya.*¹,
*Pavlyuk V. V.*¹, *Serkiz R. Ya.*²

¹ Ivan Franko National University of Lviv

² Scientific-Technical and Educational Centre of Low Temperature Studies,
Ivan Franko National University of Lviv

kordan50@gmail.com

Intermetallic compounds on the basis of *p*-elements are potential candidates for electrode materials in Li-ion batteries. During electrochemical intercalation of Li into the structure of Sn-contained phases recently we observed high reversible capacity and formation of $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ phase as a by-product. The purpose of this research is to study the behavior of aluminum-containing alloys with TiAl_3 -type structure as anode materials in the Li-ion batteries. The synthesis of $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{V}_{25}\text{Al}_{75}$ alloys was carried out by arc melting of pure components and annealing the samples at 600 °C for one month with final quenching in cold water. The X-ray powder diffraction of the samples was carried out using diffractometer DRON-2.0M (Fe $K\alpha$ -radiation). The results of the X-ray phase analysis are listed in table.

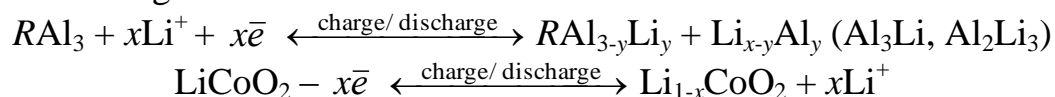
Table. Phase analysis and lattice parameters of the observed phases

Before intercalation of Li	After intercalation of Li	$\Delta V/V$, %	Li/f.u.
TiAl_3 $a = 3.8466(4) \text{ \AA}$, $c = 8.578(1) \text{ \AA}$, $V = 126.93(3) \text{ \AA}^3$	$\text{TiAl}_{3-x}\text{Li}_x$ $a = 3.8499(7) \text{ \AA}$, $c = 8.591(3) \text{ \AA}$, $V = 127.34(5) \text{ \AA}^3$; Al_2Li_3^* $a = 4.5228(7) \text{ \AA}$, $c = 14.236(8) \text{ \AA}$, $V = 252.2(1) \text{ \AA}^3$; Al_3Li^* $a = 4.0222(6) \text{ \AA}$, $V = 65.07(3) \text{ \AA}^3$	0.32	~0.062
VAl_3 $a = 3.7594(3) \text{ \AA}$, $c = 8.257(1) \text{ \AA}$, $V = 116.71(2) \text{ \AA}^3$; $(\text{V}_x\text{Al}_{1-x})$ $a = 3.0644(2) \text{ \AA}$, $V = 28.778(5) \text{ \AA}^3$	$\text{VAl}_{3-x}\text{Li}_x$ $a = 3.7750(3) \text{ \AA}$, $c = 8.272(1) \text{ \AA}$, $V = 117.89(2) \text{ \AA}^3$ $(\text{V}_x\text{Al}_{1-x}\text{Li}_y)$ $a = 3.0771(3) \text{ \AA}$, $V = 29.138(8) \text{ \AA}^3$; Al_3Li^* $a = 4.0224(4) \text{ \AA}$, $V = 65.08(2) \text{ \AA}^3$; Al_2Li_3^* $a = 4.5148(5) \text{ \AA}$, $c = 14.257(3) \text{ \AA}$, $V = 251.69(6) \text{ \AA}^3$	1.01 1.25	~0.057
Al $a = 4.0374(2) \text{ \AA}$, $V = 65.81(1) \text{ \AA}^3$	$\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x$ $a = 4.0413 \text{ \AA}$, $V = 66.00(1) \text{ \AA}^3$; Al_2Li_3^* $a = 4.5160(8) \text{ \AA}$, $c = 14.239(9) \text{ \AA}$, $V = 251.4(1) \text{ \AA}^3$; Al_3Li^* $a = 4.0222(4) \text{ \AA}$, $V = 65.07(2) \text{ \AA}^3$	0.29	~0.011

The phase analysis of $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$ alloy revealed the existence of one phase TiAl_3 while $\text{V}_{25}\text{Al}_{75}$ alloy revealed besides the main phase VAl_3 (structure type TiAl_3 , space group $I4/mmm$) the trace amount of the solid solution of substitution on the basis of

vanadium (V_xAl_{1-x}) that crystallizes in the W-type structure (space group $Im\bar{3}m$). The unit cell volume for this solution is larger than for pure vanadium ($r_{Al} = 1.43 \text{ \AA}$, $r_V = 1.34 \text{ \AA}$). We compared the electrochemical behavior of the binary phases with the pure aluminum as anode materials. After the intercalation of Li we observed the expansion of the unit cells and the formation of Li-contained binary phases with Al, such as Al_3Li (structure type Cu_3Au , space group $Pm\bar{3}m$), Al_2Li_3 (own structure type, space group $R\bar{3}m$). These Li-contained binary phases also are formed in case of the electrochemical lithiation of binary alloys. We assume that other Al_xLi_y phases can be also formed. After electrochemical lithiation of the binary phases we also observed the expansion of the unit cell that can be explained by partial inclusion of Li-atoms into the initial structures of the compounds and partial substitution of Al-atoms by Li.

Electrochemical investigations were carried out in a Swagelok-type cell using the powders of the studied alloys as negative electrodes and a powder of $LiCoO_2$ (structure type $NaFeO_2$, space group $R\bar{3}m$) as a positive electrode. As electrolyte we used (1M $Li[PF_6]$ in 1:1 ethylenecarbonate / dimethylcarbonate). All electrochemical measurements were carried out at galvanostatic regime (charge at 1.0 mA and discharge at 0.5 mA) over 30 cycles. The electrochemical reactions on the electrodes were the following:



The amount of intercalated lithium at the conditions of the experiment is very small and caused by irreversible processes of substitution, but the effectiveness of reversible lithiation is satisfactory. After the 30-th cycle of charge / discharge the morphology of the electrode materials has changed. The size of the grains has been significantly reduced though the surface area became larger (see figure). EDX microprobe analysis showed that after electrochemical insertion of Li the ratio of the transition metal content (Ti, V) is somewhat higher than Al that can be explained by partial substitution of aluminium atoms by lithium in the structure of the materials.

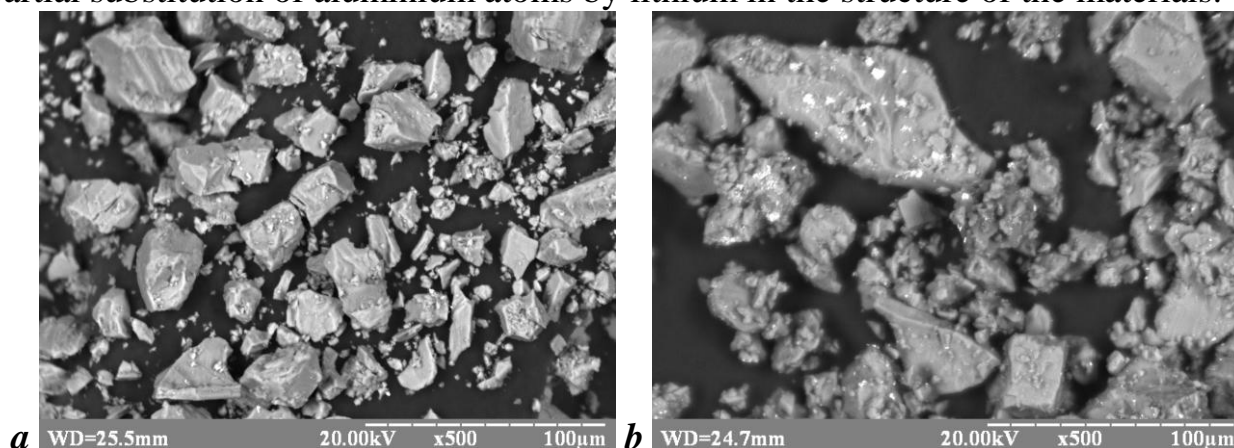


Fig. 1. SEM images of the anode material before (*a* – $Ti_{23.51}Al_{76.49}$) and after (*b* – $Ti_{25.03}Al_{74.97}$) electrochemical intercalation of Li.

СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ПОЛІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ 2Co-Ni З МОНОЕТАНОЛАМІНОМ

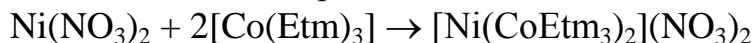
Кузеванова І. С., Зульфїгаров А. О., Андрійко О. О., Потаскалов В. А.

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

Tapinambyr2009@ukr.net

Відомо, що гетерометалічні комплексні сполуки 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів (зокрема моноетаноламінових) та продукти їх піролізу використовуються для модифікації поверхні вуглецевих наноматеріалів з метою подальшого покращення їх електрохімічних характеристик [1, 2]. Однак актуальним залишається вивчення процесу утворення $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в спиртових розчинах, з яких надалі відбувається процес модифікації поверхні вуглецевих зразків. Тому вивчення поетапного отримання гетероядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) з моноетаноламіном в ультрафіолетовій та видимій частині спектру є метою нашого дослідження.

Синтез поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном проводили в два етапи. Спочатку отримували внутрішньоконкомплексну сполуку Co(III) з HEtm за методикою [3], після чого синтезували поліядерний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіновим лігандамом за реакцією:



На рис. 1 наведені електронні спектри поглинання вищевказаного комплексу кобальту (III) у порівнянні з ЕСП спиртових розчинів нітрату $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та моноетаноламіну, що використовувалися як прекурсори в процесі синтезу $\text{Co}(\text{Etm})_3$.

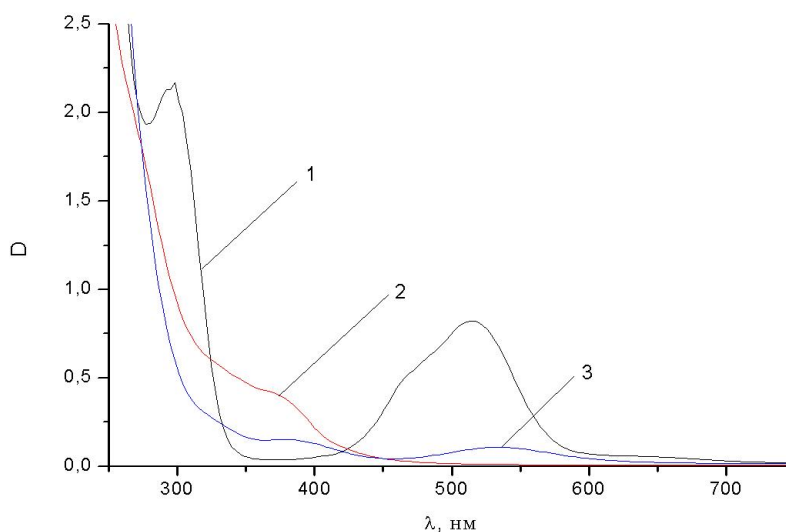


Рис. 1. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Co}(\text{Etm})_3$ та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III)

- 1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) (концентрація $\text{Co}(\text{II})$ $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- 2 – метанольний розчин моноетаноламіну (концентрація HEtm $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- 3 – метанольний розчин $\text{Co}(\text{Etm})_3$ (концентрація $\text{Co}(\text{III})$ $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Згідно отриманих результатів, спостерігається батохромне зміщення максимумів d-d смуг поглинання, притаманних спектру $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на спектрі ВКС $\text{Co}(\text{III})$ з 298 та 514 нм до 376 та 535 нм відповідно.

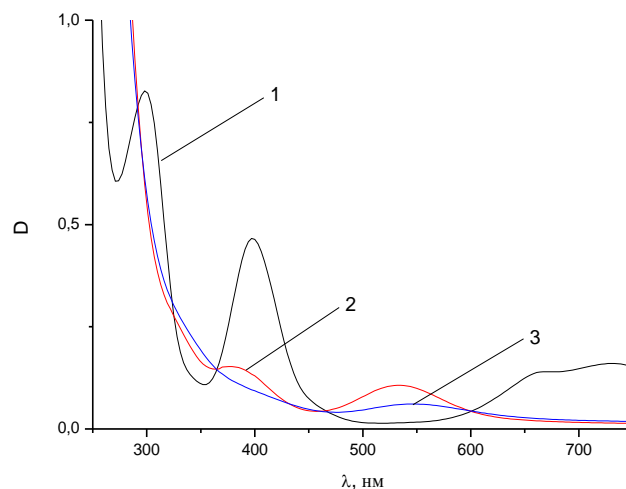


Рис. 2. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном
 1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація $\text{Ni}(\text{II})$ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л);
 2 – метанольний розчин $\text{Co}(\text{Etm})_3$ (концентрація $\text{Co}(\text{III})$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 3 – метанольний розчин $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ (концентрації $\text{Co}(\text{III})$ $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Ni}(\text{II})$ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

На Рис.2 наведені ЕСП $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ в порівнянні з електронними спектрами ВКС кобальту(III) з моноетаноламіном та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі триядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

Згідно отриманих результатів, у спектрі поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) відсутні смуги d-d переходів з максимумами при 298 нм и 397 нм, які характерні для нітрату нікелю(II). Водночас, аналізуюючи спектр $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$, можна відмітити зникнення максимуму при 376 нм та батохромне зміщення в область менших енергій смуги з максимумом 535 нм до 547 нм, що були наявні в спектрі ВКС кобальту(III). Крім того, характер спектральної кривої внутрішньокомплексної сполуки кобальту(III) у порівнянні з кривою триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном дещо змінюється. Зміщення смуг кобальту в область більш високих енергій вказує на протікання процесу комплексоутворення та є якісним підтвердженням утворення $\text{Co}(\text{Etm})_3$ та $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$.

[1] А.А. Андрійко, Н.И. Глоба, А.О. Зульфигаров и др. Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. - №4(1). – с. 28-31.

[2] А.О. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.P. Pomytkin, A.A. Andriiko et al. Electrochemical synthesis of lithium fullerenes // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. - #6. – p.40-42.

[3] Удовенко В. В., Герасенкова А.Н. Комплексные соединения кобальта с моноэтанололамином // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13, № 11. – С. 3012-3013.

О ЗАМЕНЕ КОНЦЕПЦИИ «СТОКСОВСКОГО» РАДИУСА НА ДЛИНУ ТРАНСЛЯЦИОННОГО СМЕЩЕНИЯ ИОНА

Лазарева Я. И.¹, Вьюнник И. Н.¹, Булавин В. И.²

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Laz.yaroslava@gmail.com

На протяжении многих лет при описании явлений переноса в растворах электролитов используются уравнения гидродинамики, основанные на законе Стокса. Как известно, закон Стокса устанавливает связь между макроскопическими свойствами растворителя (η_0), иона (λ_0 , D_i^0) и микроскопическим параметром размера (\bar{d}), известным под названием радиуса Стокса. Считается, что закон Стокса качественно правильно выполняется только для ионов с большими радиусами. Введение гидродинамических радиусов для ионов с высокой плотностью заряда способствовало расширению возможностей гидродинамики. Увеличение у таких ионов размеров в сравнении с кристаллографическими радиусами объяснялось образованием ими устойчивых сольватных оболочек. Однако, в концепцию «стоксовских» радиусов не вписывались ионы средних размеров с низкой плотностью заряда. Именно эти ионы и были предметом многочисленных дискуссий. Обобщение результатов многолетних исследований и дискуссий выполнено в недавно опубликованной работе Маркуса [1]. Основным выводом этой работы является необходимость смены концепции «стоксовского» радиуса.

Ранее [2-4] нами был проведен детальный сравнительный анализ параметра \bar{d} , рассчитанного из справочных данных для 19 однозарядных ионов различного строения и природы в водных и спиртовых растворах. Именно в гидроксилсодержащих растворителях наблюдались, в наибольшей степени, случаи уменьшения «стоксовского» радиуса по сравнению со структурным.

На основании проведенного анализа установлен ряд интересных закономерностей:

1) Параметр \bar{d} оказался чувствительным к размеру иона, к изменению температуры, к изменению растворителя;

2) Величина изменения \bar{d} относительно структурного радиуса ($\bar{d}-r_i$) или (\bar{d}/r_i) коррелирует с сольватируемостью ионов по Самойлову, что позволяет использовать этот факт для количественной характеристики ближней сольватации. В случае отрицательной сольватации, выполняется неравенство: (\bar{d}/r_i)<1, ($\bar{d}-r_i$)<0, а в случае положительной сольватации - ($\bar{d}-r_i$)>0, (\bar{d}/r_i)>1.

3) Наиболее интересным фактом, вытекающим из нашего исследования, являются построенные в координатах ($\bar{d}-r_i$) – 1/ r_i изотермы для однозарядных ионов в воде и н-спиртах от метанола до н- бутанола, которые характеризуются

кривими с минимумом, а в воде еще и качественно правильно повторяют изотерму в координатах $\Delta E_i - 1/r_i$, полученную Самойловым [5]. Факт прохождения изотермы $\Delta E_i - 1/r_i$ через минимум описан и объяснен Самойловым, как переход от преимущественно сольвофильной к преимущественно сольвофобной сольватации ионов, а факт совпадения изотерм свидетельствует о том, что величина \bar{d} является реальным динамическим параметром отклика жидкой ион-молекулярной системы на структурные и энергетические изменения в ней. Величина \bar{d} ничего общего не имеет с реальным радиусом иона r_i . Она может быть больше радиуса, меньше и равной ему. При этом, в случае отрицательной сольватации величина \bar{d} с ростом температуры растет и для ряда ионов в воде может достигать величины r_i уже при относительно невысоких температурах.

4) Положение минимума на изотерме $(\bar{d}-r_i) - 1/r_i$ зависит от растворителя. В наиболее структурированной воде минимальное значение $(\bar{d}-r_i)$ наблюдается у катиона Cs^+ , в то время как при переходе к н-спиртам точка минимума смещается в сторону катиона $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ с большим радиусом. При этом его глубина с ростом числа атомов углерода в молекуле н-спирта уменьшается.

5) Учитывая связь между \bar{d} и r_i , изменение \bar{d} с температурой и при замене растворителя, а также корреляцию между $(\bar{d}-r_i)$ и сольватируемостью ионов по Самойлову, нами была заменена концепция «стоксовского» радиуса на длину дискретного трансляционного смещения иона за характерное для него время τ . Концепция диффузионного смещения может быть распространена и на положительно, и на отрицательно сольватированные ионы. При этом величину $(\bar{d}-r_i)$, называемую для положительно сольватированных ионов толщиной сольватной обложки, следует рассматривать как отклонение от закона Стокса, учитывающего только вязкостное торможение. При интерпретации результатов использовали основное положение кинетической теории сольватации Самойлова [5], согласно которому ближняя сольватация определяется энергетической разностью ион-молекулярных (И-М) и межмолекулярных (М-М) короткодействующих взаимодействий в растворе.

[1] Marcus Y. N. Are Ionic Stokes Radii of Any Use. J Solution Chem (2012)

[2] Лазарева Я. И., Вьюнник И. Н., Панченко В. Г. Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», Харків, 2015, с. 35 – 36.

[3] Лазарева Я. И., Вьюнник И. Н., Булавин В. И. Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016», Харків, 2016, с. 29 – 30.

[4] Abstracts Physicsog Liquid Matter: Modern Problems. PLMMP 2016

[5] Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд. А.Н. СССР. – 1957. – 179 с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}\text{--TlPb}_2\text{BrI}_4$ *Левковець С. І., Левковець В. І., Олексеюк І. Д., Піскач Л. В.*

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ya.hhhggg@yandex.ua

Плюмбум (ІІ) бромід в кристалічному стані прозорий в дальній частині спектра ІЧ-області (більше 20 мкм), що зумовлює можливість його використання в ІЧ-оптиці. Кристали PbI_2 застосовують для записування оптичної інформації, у пристроях нелінійної оптики, детекторах Х- і γ -випромінювань. Талій (І) бромід широко використовується для виготовлення оптично прозорих вікон в діапазоні довжин хвиль від 0,46–45 мм і є перспективним матеріалом для напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання, котрі працюють при кімнатній температурі. Дослідження перетину $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}\text{--TlPb}_2\text{BrI}_4$ квазіпотрійної взаємної системи $2\text{TlBr} + \text{PbI}_2 \leftrightarrow 2\text{TlI} + \text{PbBr}_2$ є цікавим в плані пошуку більш складних фаз із новим набором параметрів.

Метою роботи є вивчення фізико-хімічної взаємодії на перетині $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}\text{--TlPb}_2\text{BrI}_4$.

Сполука $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}$ утворюються в системі $\text{PbI}_2\text{--PbBr}_2$, конгруентно за температури 639 К [1, 2]. $\text{PbBr}_{1,17}\text{I}_{0,83}$ кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ Pbnm , $a=1,0452(1)$, $b=0,8639(1)$, $c=0,4427(1)$ нм [2]. Сполука $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ утворюються на неквазібінарному перетині $\text{TlPb}_2\text{BrI}_5\text{--“TlPb}_2\text{I}_5”$. Вона плавиться конгруентно за температури 625 К та кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ I4/mcm , $a=0,87039(3)$, $c=1,52692(6)$ нм) [3].

Для дослідження перетину $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}\text{--TlPb}_2\text{BrI}_4$ синтезували 6 зразків в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для приготування сплавів слугували попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні броміди та йодиди. Максимальна температура синтезу становила 873 К. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (20 К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4–13 (CuK_α -випромінювання, зйомка по точках, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці – 5 с) (рис. 1). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

За даними РФА, на основі вихідних сполук існують тверді розчини. Зі сторони $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ протяжність твердого розчину перевищує 10 мол. %, зі сторони $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}$ є незначною.

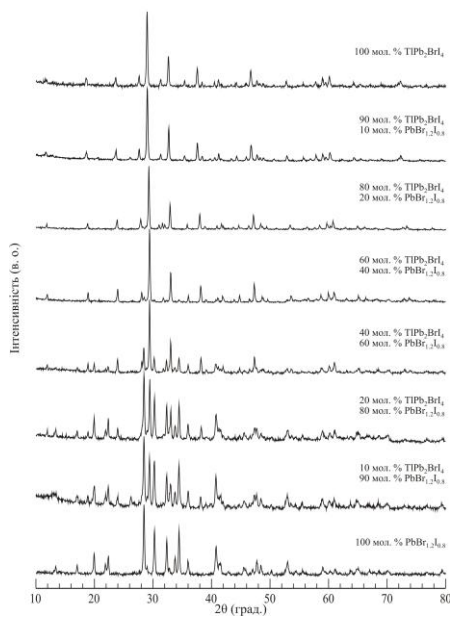


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків перетину $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}-\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$

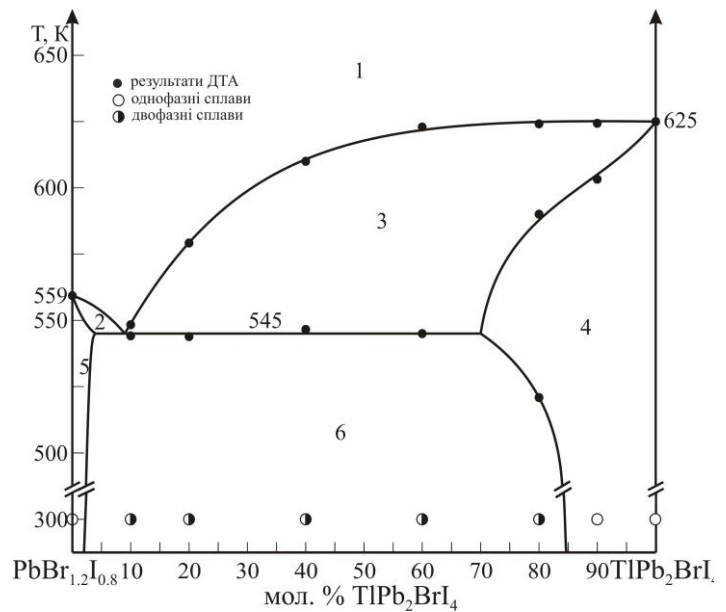


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}-\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$:
1–L, 2–L+ α , 3–L+ β , 4– β , 5– α , 6– α + β

Уточнено кристалічну структуру тернарної сполуки $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}$ методом порошку. Вона кристалізується в орторомбічній сингонії (ПГ $Pnma$, $a=0,86332(5)$, $b=0,44236(3)$, $c=1,04508(7)$ нм). Побудовано діаграму стану системи $\text{PbBr}_{1,2}\text{I}_{0,8}-\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ (рис. 2), котра належить до V типу за Розебомом (евтектична взаємодія). Координати евтектичної точки: 9 мол. % $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$, 545 К.

- [1] Delgery I. Sels mixtes des chlorure, bromure et iodure de plomb / I. Delgery // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. – 1946. – V. 222. – P. 886–888.
- [2] Brixner L. H. X-ray study of the $\text{PbCl}_{2-x}\text{I}_x$ and $\text{PbBr}_{2-x}\text{I}_x$ systems / L. H. Brixner, H. Y. Chen, C. M. Foris // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 40. – P. 336–343.
- [3] Одержання і властивості $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ / [Левковець С. І., Фочук П. М., Піасецькі М. та ін.] // Eighth International workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials” (RNAOPM’2016, Lutsk-Lake “Svityaz”, Ukraine, June 01–04, 2016). – Луцьк: “Вежа-Друк”, 2016. – P. 132–134.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Ce}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$ *Мельничук Х. О.¹, Марчук О. В.¹, Гулай Л. Д., Дашкевич М.²*¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки² Інститут низьких температур та структурних досліджень
імені В. Тшебятівського*Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua*

Халькогеніди РЗМ, завдяки своїм специфічним термічним, електричним та магнітним характеристикам, систематично вивчаються протягом останніх десятиліть [1], [2] і ін. Тому можна з впевненістю стверджувати, що цілеспрямований пошук та синтез нових напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідних РЗМ-вмісних сполук є необхідним для успішного розвитку сучасної матеріалознавчої науки та кристалохімії загалом.

Зразок складу $\text{Ce}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$ готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованому до залишкового тиску ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) кварцевому контейнері. Загальна маса вихідної шихти становила 0,8 г. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Для встановлення рівноважного стану синтезованого сплаву проводили гомогенізуючий відпал за температури 770 К тривалістю 500 годин. Після закінчення відпалу проводили гартування сплаву у воду кімнатної температури.

Із синтезованого сплаву було відібрано монокристал відповідної якості. Дослідження структури монокристалу проводили використовуючи монокристальний дифрактометр КМ-4, обладнаний камерою CCD (MoK α - випромінювання). Розрахунок кристалічної структури проводили використовуючи програму SHELX-97 [3].

Комплекс проведених розрахунків дозволив встановити кристалічну структуру нової тетрарної сполуки. Сполука $\text{Ce}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$ є представником структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ (ПГ $P6_3$), що кристалізується з параметрами елементарної комірки $a = 1,01708(8)$ нм та $c = 0,59837(6)$ нм.

[1]. Lytovchenko V. G. 100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution / V. G. Lytovchenko, M. V. Strikha // Europhysics News – 2014. – V.45(1) – P.15-18.

[2]. Gulay L. D. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_2$ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, O. V. Marchuk // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2015. – V.48. – P.109-162.

[3]. Sheldrick G. M. SHELXS-97 and SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures / G. M. Sheldrick. – University of Göttingen, Germany, 1997.

ГАЗОВЕ ГІДРУВАННЯ СПЛАВУ $\text{Li}_{12}\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}$

Павлюк Н.¹, Дмитрів Г.¹, Кордан В.¹, Ковальчик Г.²

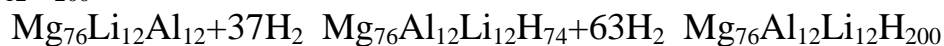
¹ Львівський національний Університет ім. Івана Франка

² Академія ім. Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща

nazar.pavlyuk@gmail.com

Гідриди магнію вивчаються в якості елементів для збереження водню вже доволі довгий період часу. Комплексні гідриди магнію (гідриди сплавів магнію) з такими легкими металами як от літій (MgLiH_3) та алюміній ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$) зазвичай мають вищий ваговий відсоток водню, а ніж гідриди магнію (8.82 ваг. % водню для MgLiH_3 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ - 9.34 ваг. % водню, в той час як для MgH_2 - 7.3 ваг. % водню). Також попередні дослідження гідридів $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$ показали, що вони володіють меншою ентальпією і енергією де/сорбції, аніж чистий магній. Сплав $\text{Li}_{12}\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}$ вивчався в якості матеріалу для ефективного накопичення водню, було припущено його хороші властивості як накопичувача і віддавача водню. Сплав було приготовлено з таких складових: Mg 99.99% чистоти, Li і Al – 99.9% чистоти. Компоненти були взяті в стехіометричних кількостях, перетерті в порошок, спресовані в таблетки, які ми помістили в танталові тиглі в аргонівій атмосфері у так званому “glow box”. Сплав плавився в індукційній пічці протягом 10 хв при температурі 700 °С. Це є сплав з тернарною структурою. Попереднє його дослідження проводилося методом рентенографії і мікроструктурного аналізу. Дифрактометром виступав URD-6.

Методом газового гідрування при тиску в 60 бар і в діапазоні температур в 350-450°C двохстадійним процесом ми змогли отримати гідрид складу $\text{Li}_{12}\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{H}_{200}$.



Ваговий процент водню в даному гідриді становить 8.2 %, що вказує на велику сорбційну ємність матеріалу. Після першої стадії гідрування ми отримуємо продукт з гексагональною симетрією, а після другої - гідрид з орторомбічною структурою.

РС-ізотерми для процесу гідрування/дегідрування при температурах у 350°C, 400 °С, 450 °С наведені у нижче приведеному рисунку. Дані ізотерми не ілюструють картину, типову для систем типу інтерметалід-водень. Основною відмінністю виступає рівноважне плато при вмісті водню у гідриді в 2 ваг. % (для кривої при 350 °С), 3 ваг. % (для кривої при 350 °С) і 3 ваг. % (для кривої при 350 °С), що зазвичай вказує на наявність стійкої метал-гідридної фази у досліджуваному зразку.

Важливо зазначити, що ріст температури десорбції з 350 °С до 450 °С вказує на ріст рівноважного тиску ($P_{\text{рівн.}} \approx 3.7$ бар при 350 °С, $P_{\text{рівн.}} \approx 15.7$ бар при 400 °С і $P_{\text{рівн.}} \approx 46.0$ бар при 450 °С) і скорочення ширини плато, що вказує на зменшення об'ємної ємності водню. Залежність $\ln P_{\text{рівн.}}$ від $1000/T$ для трьох температур наведено у нижче приведеному рисунку (Рис.2). Ентальпія

десорбції водню з гідрогенізованого $Mg_{76}Al_{12}Li_{12}$ сплаву складає $|\Delta H| = 94,51$ кДж / (моль H_2) і є вищою від ентальпії десорбції водню з чистого MgH_2 ($|\Delta H| = 76$ кДж / (моль H_2)), але є майже в два рази меншою, ніж ентальпії десорбції водню з чистого LiH (190 кДж / (моль H_2)). Це відображає міцність зв'язку метал-водень в гідридній фазі ввиду $Mg_{76}Al_{12}Li_{12}H_x$ ($74 < x < 200$).

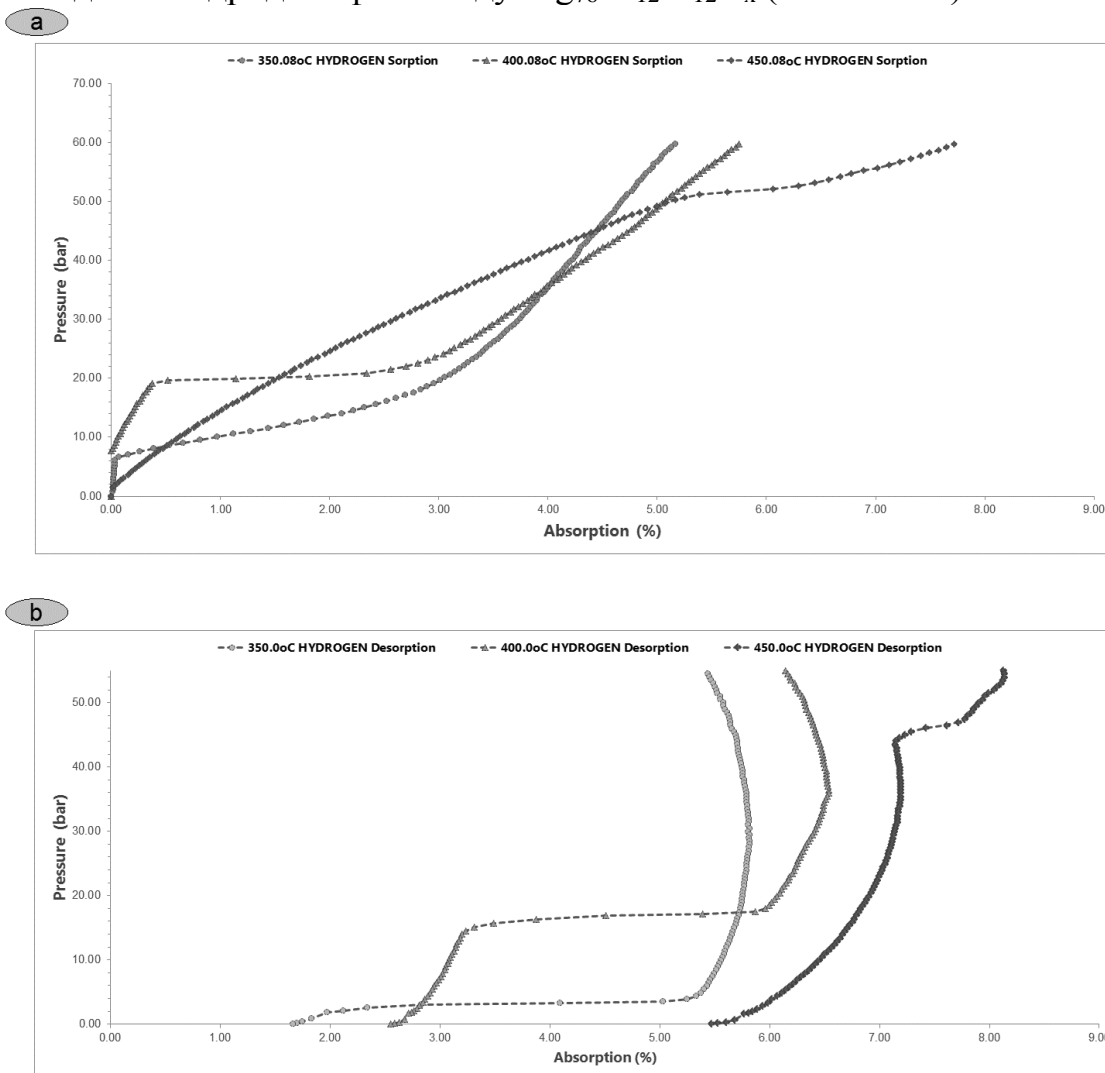


Рис. 1. РС-ізотерми для процесу гідрування/дегідрування при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С.

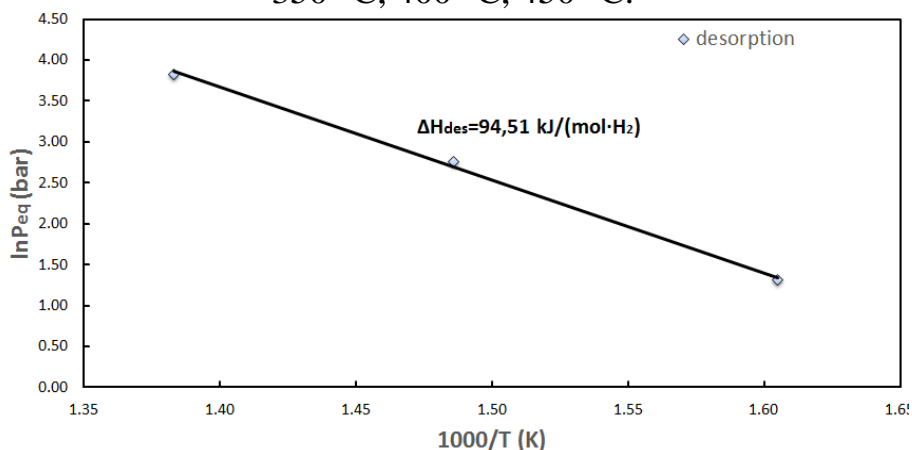


Рис. 2. Залежність $\ln P_{рівн.}$ від $1000/T$ для температур 350 °С, 400 °С, 450 °С

ПЕРСПЕКТИВНІ ПРОТИКОРОЗІЙНІ ПІГМЕНТИ НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ЗАЛІЗА ТА БЕНТОНІТУ

Пархоменко М. О., Толмачев Д. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

gigurina@ukr.net

Актуальною задачею сучасної технології полімерних композиційних матеріалів є розширення асортименту нових екологічно безпечних, ефективних протикорозійних пігментів замість хроматів цинку, стронцію, кальцію, основних хроматів свинцю, які заборонені для виробництва та використання нормативними документами Європейського парламенту.

У даній роботі показана можливість одержання перспективного протикорозійного пігменту шляхом модифікації природнього бентоніту для протикорозійних лакофарбових матеріалів – емалей, ґрунтівок та ґрунт-емалей.

Синтез протикорозійного пігменту здійснено шляхом модифікації бентоніту фосфатовмісними розчинами внаслідок паралельно перебігаючих процесів осадження фосфатів заліза, інтеркаляції у міжшарові проміжки монтморилоніту продуктів осадження та їх нейтралізації амінами різної природи. Нейтралізацію здійснювали аміачною водою, розчинами гексаметилендіаміну та поліетиленполіаміну до рН=5.5-8.

Досліджені процеси взаємодії катіонів заліза, що містяться у складі монтморилоніту з фосфатмодифікуючими розчинами методами спектроскопії у видимій області спектру у діапазоні 400-720 нм, інфрачервоної спектроскопії за змінами положення смуг поглинання $\nu(\text{SiO})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$.

Методом рентгенофазового аналізу вивчено процес інтеркаляції та зафіксовано збільшення величини міжшарових відстаней або параметру «с» кристалічної решітки монтморилоніта, що є свідченням перебігання процесу інтеркаляції.

Проведений аналіз хімічного складу пігментів та визначені їх брутто формули. Вміст азоту визначали методом Кьельдаля, вміст заліза – перманганатометричним методом. Встановлена форма часток пігменту за допомогою методу електронної мікроскопії та показано, що первинні частки пігментів мають пластинчасту форму.

Визначені технічні характеристики синтезованих пігментів: маслоємність, рН водної витяжки, вміст водорозчинних речовин, укривістість.

Здійснено покращення властивостей залізофосфатмодифікованих бентонітів шляхом механохвильової обробки систем бентоніт-фосфатмодифікуючі домішки-вода на ультразвуковому диспергаторі внаслідок ексfolіації бентоніту, що супроводжує інтеркаляцію у неорганічну матрицю шаруватої структури.

Одержані пігментовані протикорозійні гліфталеві та пентафталеві матеріали з підвищеними протикорозійними властивостями.

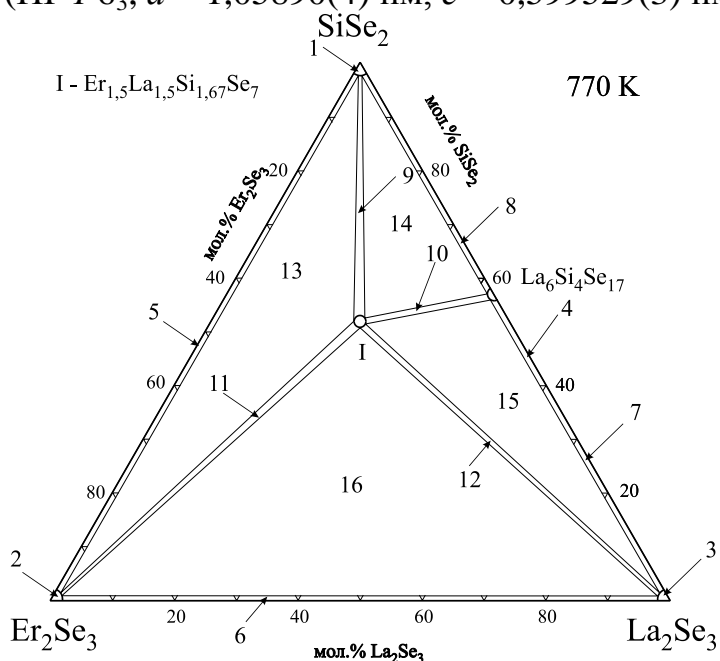
СИСТЕМА $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Смітюх О. В., Харкевич Л. М., Марчук О. В., Олексеюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Представлена робота є одним із етапів систематичного дослідження квазіпотрійних систем $\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{X}_2 - \text{R}_2\text{X}_3 - \text{R}'_2\text{X}_3$ ($\text{R}, \text{R}' - \text{PЗМ}, \text{X} - \text{S}, \text{Se}$) [1], [2] і ін. У роботі представлено результати дослідження системи $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$ (рис. 1) за температури 770 К з метою пошуку нових матеріалів. В обмежуючій квазібінарній системі $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ підтверджено існування тернарної сполуки $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ (ПГ $P\bar{1}$) [3]. У дослідженій квазіпотрійній системі вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$, $a = 1,05890(4)$ нм, $c = 0,599529(3)$ нм).



- 1 – SiSe_2 ; 2 – Er_2Se_3 ; 3 – La_2Se_3 ;
 4 – $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$; 5 – $\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2$;
 6 – $\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$;
 8 – $\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$;
 9 – $\text{SiSe}_2 + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 10 – $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 11 – $\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 12 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 13 – $\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2 + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 14 – $\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 15 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$;
 16 – $\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$.

Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$.

[1]. Кристалічна структура сполук $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ та $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$ / [Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О.] // Науковий вісник Ужгородського університету, серія "Хімія". – 2016. – Вип. № 2(36). – С.18-21.

[2]. The $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system at 770 K / [Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D.] // J. Alloys and compounds. – 2017. – V.698. – P.739-742.

[3] Crystal structure and magnetic properties of the $\text{R}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ ($\text{R} = \text{La}$ and Ce) compounds / [Marchuk O. V., Daszkiewicz M., Gulay L. D., Kaczorowski D.] // Journal of Alloys Compd. – 2012. – V.528. – P.99-102.

ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

*Созанський М. А., Стаднік В. Є., Ковальський Я. П.,
Шаповал П. Й., Ятчинин Й. Й.*

Національний університет «Львівська політехніка»

sozanskyi.m@gmail.com

Для синтезу плівок на основі тернарної сполуки ртуті йодид-селеніду ($\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$) методом хімічного осадження використовували свіжоприготовані розчини ртуті нітрату ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), калій йодиду (KI), як комплексуючого і галогенізуючого реагента та натрій селеносульфату (Na_2SeSO_3), як халькогенізуючого реагента. Молярна концентрація ртуті-вмісної солі у робочому розчині становила 0,007 М, калій йодиду – 0,03 М, натрій селеносульфату – 0,025 М, тривалість синтезу – 48 год, температура – 20 °С. Осадження проводили на попередньо підготовлені скляні підкладки площею 3,24 см², які були занурені в робочий розчин.

Проведений рентгенофазовий аналіз зразка плівки (ДРОН-3.0, CoK_α -випромінювання) показав, що основною фазою в плівках є $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ та незначний вміст ртуті селеніду (HgSe) (рис. 1). Їхні кристалографічні характеристики наведено в табл. 1 (Використано метод Рітвельда, в пакеті програм FullProf [1]).

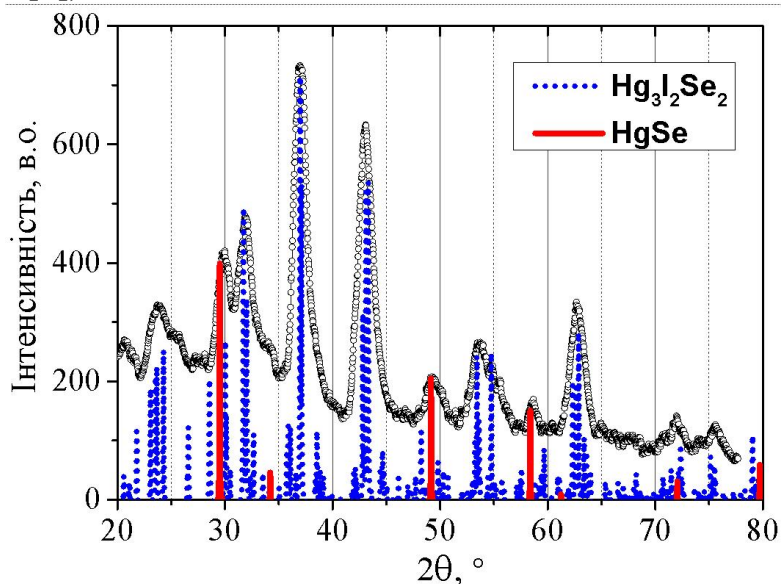
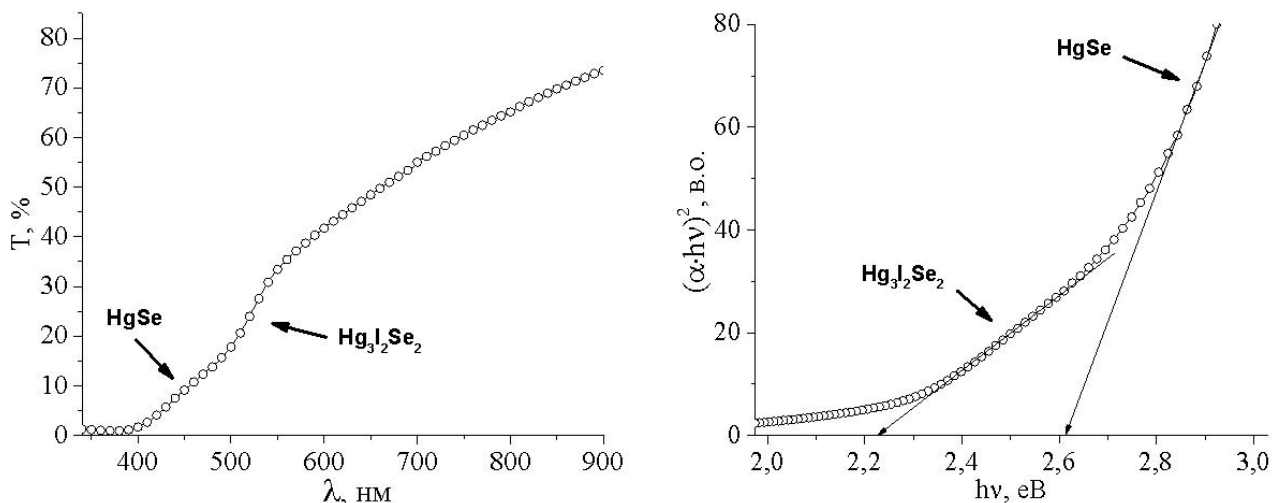


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки на основі $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$, та її порівняння з лініями теоретичних дифрактограм $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ і HgSe .

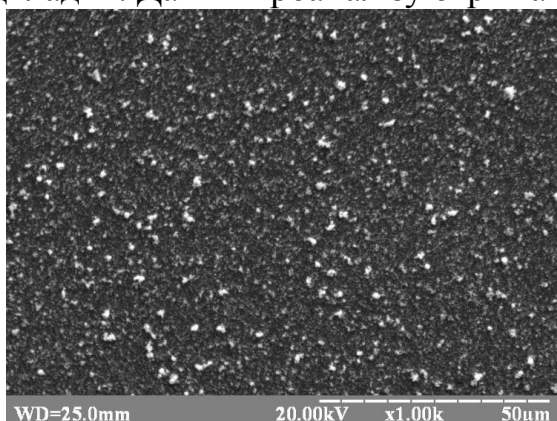
Для зразка плівки ртуті йодид-селеніду отриманий оптичний спектр світлопропускання (Xion 500 «Dr. Lange») має два краї поглинання (рис. 2), що підтверджує двофазний склад зразка. Перший, в районі 400 нм, відповідає HgSe , другий – біля 500 нм, належить $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$. Оптичні ширини заборонених зон при цьому становлять 2,61 і 2,23 еВ, відповідно.

Табл. 1. Кристалографічні характеристики фаз в зразку плівки.

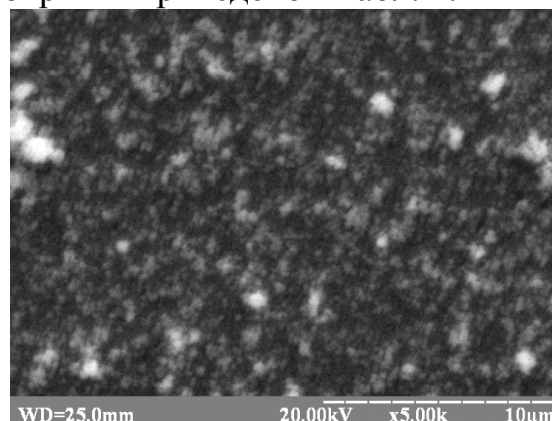
Фаза у плівці	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки			
				a , нм	b , нм	c , нм	β , °
$\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$	$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$	mS56	C12/m1	1,9374(4)	0,9654(3)	1,0933(4)	116,67(2)
HgSe	ZnS	cF8	$F-43m$	0,60523(16)	–	–	–

Рис. 2. Спектри оптичного пропускання T - λ (зліва) та поглинання в координатах $(\alpha \cdot hv)^2$ - $h\nu$ (справа) плівки на основі $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$.

З результатів досліджень морфології поверхонь плівки на основі $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$ (рис. 3) на растровому електронному мікроскопі (РЕМ-106И, «Селмі») видно, що вони є однорідними, суцільними та повністю покривають поверхню підкладки. Дані мікροаналізу отриманого покриття приведено в табл. 2.



Збільшення x1000



Збільшення x5000

Рис. 3. Морфологія поверхні плівки на основі $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$.Табл. 2. Елементний склад зразка плівки на основі $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{Se}_2$.

Елемент	Вагові %	Атомні %
Hg	61,08	42,90
I	18,30	20,32
Se	20,62	36,78

[1] Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF, Toulouse, France, 1990, P. 127.

ДИФФУЗИЯ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛИНЫ, ВРЕМЕНИ И СКОРОСТИ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Станиславская И. Б., Вьюнник И. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

stanislavskaya.i.b@mail.ru

Ранее из данных о коэффициентах диффузии, найденных по данным о предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) однозарядных ионов в воде по описанной в работе [1] методике, были рассчитаны микроскопические характеристики длины, времени и скорости трансляционного смещения (\bar{d} , τ , V) и установлена их корреляция с сольватируемостью ионов по Самойлову [2].

В качестве количественной характеристики ближней сольватации в работе [1] предложена разность ($\bar{d} - r_i$) или отношение \bar{d}/r_i , где r_i - структурный радиус иона. В работе [1] установлено, что критериями являются для положительно и отрицательно гидратированных ионов неравенства соответственно ($\bar{d} - r_i$) > 0 или $\bar{d}/r_i > 1$; ($\bar{d} - r_i$) < 0 или $\bar{d}/r_i < 1$.

В настоящей работе по методике [1] были определены аналогичные характеристики для 18-ти двухзарядных ионов (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) в воде при 298,15 К, а для ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} в интервале температур 273,15-473,15 К по литературным данным [3,4] о ПМЭП (λ_i^0). По полученным данным построены изотермы ($\bar{d} - r_i$) - z/r_i и политермы ($\bar{d} - r_i$) - T . На изотерму ($\bar{d} - r_i$) - z/r_i нанесены ранее полученные в работе [1] данные для однозарядных ионов. Величины ($\bar{d} - r_i$) для ионов второй группы Периодической системы хорошо укладываются на изотерму для однозарядных ионов, логически её продолжая в область положительно гидратированных ионов с высокой плотностью заряда.

Политермы ($\bar{d} - r_i$) - T для ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} описываются кривыми с максимумом. В изученном диапазоне температур катионы гидратированы положительно. Ион SO_4^{2-} гидратирован при низких температурах отрицательно, а при высоких - положительно. Переход от отрицательной гидратации к положительной наблюдается при температуре ~300 К.

Согласно критериям сольватируемости ($\bar{d} - r_i$) > 0 или $\bar{d}/r_i > 1$ двухзарядные катионы d -элементов 4-го периода Mn^{2+} - Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} сольватированы сольвофильно положительно, как и катионы Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+} d -элементов II В подгруппы. При этом зависимости ($\bar{d} - r_i$) - z/r_i в обоих

случаях описываются не совсем монотонными кривыми в соответствие с характером изменения радиусов ионов.

Таким образом, критерий отнесения ионов к положительно или отрицательно сольватируемым выполняется и для двухзарядных ионов.

[1] Лазарева Я.И., Вьюнник И.Н., Панченко В.Г. Диффузия однозарядных ионов и микроскопические характеристики длины, времени и скорости их переноса в водных растворах. Тези доповіді VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», с. 35-36.

[2] Самойлов О.Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М. Изд. АНССР, 1957. – 179с.

[3] Добош Д., Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.Мир. – 1980 – 365с.

[4] Смоляков Б.С., Предельная эквивалентная электропроводность ионов в воде при температуре до 200 °С. Вестник Харьк. ун-та №139. Вопросы электрохимии. – Харьков. Изд. при ХГУ – 1976. – с.37-39.

МОНО- И БИМЕТАЛЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ БЕНТОНИТЕ, В ПРОЦЕССЕ ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ВОЗДУХА

Тимуш Т. М., Киосе Т. А., Ракитская Т. Л., Гайдаржи М. И.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

kiose79@mai.ru

В работе представлены результаты исследования моно- и биметалльных композиций на основе природного бентонита (П-Бент) Дашуковского месторождения (Украина) в реакции окисления SO_2 кислородом воздуха. Композиции получали методом пропитки бентонита по влагоемкости водно-спиртовыми раствором одной из солей (FeCl_3 , CuCl_2) или хлоридного комплекса K_2PdCl_4 , (монометалльные композиции) или одной из пар этих соединений (биметалльные композиции) при заданных концентрациях компонентов с последующими стадиями "созревания" в течение 20 часов и сушки при 110°C до постоянной массы. Кроме вышеназванных, применялись биметалльные композиции с добавлением хлорид-ионов. Образцы природного бентонита, моно- и биметалльных композиций тестировали, пропуская через неподвижный слой образца газоздушную смесь (ГВС) с концентрацией SO_2 150 мг/м^3 . Образцы исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ДТА-ДТГ, адсорбции-десорбции паров воды, pH-метрии. Кинетические кривые 1-8, представленные на рис а-б, характеризуют изменение конечной концентрации диоксида серы ($C_{\text{SO}_2}^k$) во времени при прохождении газоздушной смеси через неподвижный слой исследуемых образцов. Природный бентонит полностью поглощает диоксид серы в течение 10 минут, после чего концентрация SO_2 на выходе из реактора через 15 минут становится равной предельно-допустимой (ПДК = 10 мг/м^3), а через 170 минут – начальной концентрации. Композиции CuCl_2 /П-Бент (2), FeCl_3 /П-Бент (3) с очень низким содержанием солей демонстрируют аналогичную кинетику, однако время достижения ПДК ($\tau_{\text{ПДК}}$) увеличивается до 25 и 30 мин соответственно, тогда как для композиции K_2PdCl_4 /П-Бент (6) оно уменьшается и составляет 5 мин (табл). Количество поглощенного SO_2 ($Q_{\text{экср}}$) для монометалльных композиций K_2PdCl_4 /П-Бент, CuCl_2 /П-Бент и FeCl_3 /П-Бент составляет $0,77 \cdot 10^{-4}$, $1,21 \cdot 10^{-4}$ и $1,58 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2 , соответственно, тогда как для биметалльных композиций CuCl_2 - FeCl_3 /П-Бент (4) и K_2PdCl_4 - CuCl_2 /Бент оно многократно возрастает и составляет $10,2 \cdot 10^{-4}$ и $12,3 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2 , т.е. наблюдается явный синергизм действия этих металлов ($\tau_{\text{ПДК}}$ и $Q_{\text{экср}}$ для биметалльных композиций выше, чем сумма этих показателей для монометалльных композиций).

Процесс переходит в истинно каталитический (устанавливается стационарный режим, $C_{\text{SO}_2}^k = \text{const}$) в случае биметалльной композиции с

дополнительными хлорид-ионами $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент (5). При этом опыт прекращали через 800 мин, хотя $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ оставалась постоянной и была намного ниже 150 мг/м^3 . В присутствии биметаллической палладий-медной композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент (7) процесс изначально был истинно каталитическим, однако степень окисления SO_2 в стационарном режиме ($\eta_{\text{ст}}$) уменьшалась при введении дополнительных хлорид-ионов (8) и составляла 37% (табл. 1).

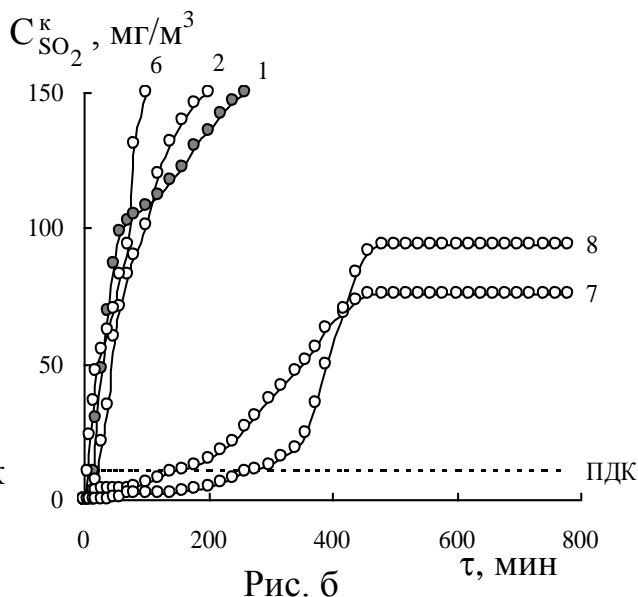
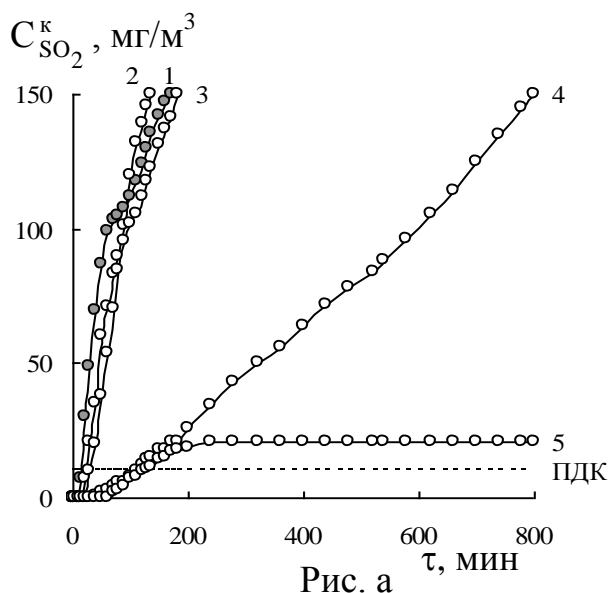


Рис а-б. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени в процессе хемосорбционно-каталитической очистки воздуха от SO_2 природным бентонитом (1) и закрепленными на нем композициями: CuCl_2 /П-Бент (2), FeCl_3 /П-Бент (3), $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ /П-Бент (4), $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент (5), K_2PdCl_4 /П-Бент (6), $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент (7), $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl}$ /П-Бент (8)
 $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$; $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г, $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150 \text{ мг/м}^3$.

Таблица. Параметры процесса улавливания диоксида серы из ГВС природным бентонитом и композициями на его основе

$c_{\text{Pd(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150 \text{ мг/м}^3$

Композиция	τ_0 , мин	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	$Q_{\text{эксп}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м ³	$\eta_{\text{ст}}$, %
П-Бент	10	15	1,11	150	-
K_2PdCl_4 /П-Бент	1	5	0,77	150	-
CuCl_2 /П-Бент	15	25	1,20	150	-
FeCl_3 /П-Бент	25	30	1,57	150	-
$\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ /П-Бент	30	110	10,20	150	-
$\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент	60	120	16,30*	21	86
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент	5	140	12,30*	76	49
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl}$ /П-Бент	40	260	12,10*	94	37

* – рассчитано на момент прекращения опыта

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ КАЛЬЦІЙФОСФАТОСИЛІКАТНИХ ПОКРИТТІВ ПІСЛЯ ВИТРИМКИ В SBF

Фесенко О. І., Саввова О. В., Бабіч О. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

fesenco_alex@ukr.net

При розробці біосумісних кальційфосфатних матеріалів та покриттів обов'язковим етапом є вивчення їх розчинності в рідинах, які імітують середовище організму (*in vitro*). Дослідження зміни хімічного складу поверхневого шару покриттів, зокрема співвідношення Ca / P, після витримки в SBF (simulated body fluid) дає можливість встановити динаміку формування апатитоподібного шару на поверхні зразків та рівень їх біоактивності.

Мета даної роботи – дослідження особливостей формування апатитоподібного шару на поверхні кальційфосфатосилікатних покриттів *in vitro*.

Для одержання склокристалічних кальційфосфатосилікатних покриттів для дентальної імплантології було обрано вихідну систему $R_2O - RO - CaF_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, K_2O, Li_2O$; $RO - CaO, ZnO, R_2O_3 - B_2O_3, Al_2O_3$.

Стекляні зразки були зварені в шамотних тиглях у силітній печі при $1200 \div 1250$ °C з наступним охолодженням на металевому листі. Помел фрити проводили в шаровому млині впродовж двох годин до залишку на ситі $0,065$ мм – 9 мас. %.

Покриття на основі розроблених стекел були отримані за шлікерною технологією методом занурення на біоінертному титановому сплаві BT1-00, після піскоструменевої обробки. Зразки з нанесеними покриттями висушували при температурах $80 \div 120$ °C та випалювали при температурі $750 \div 850$ °C впродовж 1 хв. Після випалу покриття характеризувалися наявністю гідроксиапатиту (ГАП) та фторапатиту (ФАП) у загальній кількості $35 \div 50$ об. %.

На основі даних рентгенофазового, градієнто-термічного аналізів та дослідження розчинності склокристалічних покриттів у дистильованій воді для проведення оцінки зміни хімічного складу поверхневого шару покриттів до та після витримки *in vitro* обрано, як оптимальний, зразок FAR 5.3 з вмістом ГАП+ФАП 40 мас. % і, для порівняння, зразки FAR 2 й FAR 5 (ГАП+ФАП 35 й 40 мас. %). Концентраційне розподілення елементів було досліджено з використанням хвиледисперсійного рентгенофлуоресцентного та рентгеноспектрального аналізів на поверхні матеріалів до та після витримки в SBF, впродовж 1, 7, 14, 21, 28 та 35 діб, оцінено за зміною інтенсивності ліній довжин хвиль елементів (I) в імп/сек відносно вихідного матеріалу.

Встановлено, що концентрації елементів калію, алюмінію та цинку в поверхневих шарах дослідних покриттів незначно збільшується на 10 добу витримки і на 30 добу має мінімальні значення, що є важливим для забезпечення нетоксичності матеріалу.

Наявність силіцію в поверхневому шарі дослідних покриттів створює умови для утворення на їх поверхні силанольних груп, які є необхідними для нуклеації

ГАП [1]. Для дослідних покриттів концентрація силіцію значно підвищується на 7 добу, що свідчить про формування кремнегелевого шару на його поверхні. Найвища концентрація силіцію для покриття FAR 2 може призвести до блокування дифузійної рухливості катіонів-модифікаторів, а значний вихід іонів кальцію на першу добу інгібує процес розчинення фосфатної склофази. Після витримки впродовж 14, 21 діб концентрація силіцію, для всіх зразків, поступово зменшується і на 28 добу наближається до мінімальних значень.

Встановлено, що на поверхні дослідних покриттів на 7 добу спостерігається приріст концентрації кальцію та фосфору з мінімальними значеннями для зразку FAR 2. Подібна тенденція спостерігається і на 14 добу, що свідчить про формування одночасно силікагелю та кальційфосфатного шару на поверхні дослідних склокристалічних покриттів з різним співвідношенням складових. На 14 добу витримки приріст концентрації фосфору є максимальним, з найвищим показником для покриття FAR 5.3. На 21, 28 та 35 добу витримки незначно знижується для усіх покриттів. Для кальцію, навпаки, спостерігається значне зменшення інтенсивності як на 14 добу так і при подальшій витримці в SBF на 21, 28 та 35 добу, що вказує на можливість активного протікання процесу апатитоутворення на їх поверхні *in vivo* через появу прекурсорів.

Значення співвідношення Ca / P для дослідних покриттів до витримки відповідає співвідношенню даних елементів у складі вихідного покриття (табл.1). Після витримки SBF впродовж 7 та 14 діб даний показник значно знижується для усіх дослідних покриттів. Однак значний вихід іонів кальцію для покриття FAR 2 позначається на зниженні інтенсивності процесу формування апатитоподібного шару. На 21 добу наближення співвідношення Ca / P до 1,58 для FAR 5.3 вказує на можливість формування ОГА на поверхні зразку та після 21 діб декілька зростає і на 28 добу складає 1,65. Даний факт вказує на те, що кристалізація гідроксиapatиту відбувається не безпосередньо, а через стадії осадження проміжних фаз – прекурсорів АФК (Ca / P = 1,0), ОКФ (Ca / P = 1,33) та ОГА (нГАП), який має співвідношення Ca / P \leq 1,67.

Таблиця 1. Зміна співвідношення Ca / P після витримки у МРО

Маркування	Співвідношення Ca / P на різних етапах витримки у МРО					
	0 діб	7 діб	14 діб	21 доба	28 діб	35 діб
FAR 2	4,62	3,31	3,04	3,02	2,97	2,98
FAR 5	3,84	2,58	2,22	2,19	2,21	2,19
FAR 5.3	4,57	2,17	1,63	1,58	1,65	1,68

За результатами проведених досліджень встановлено зміну концентрації елементів силіцію, кальцію та фосфору, що характеризують формування апатитоподібного шару на поверхні дослідних покриттів після витримки в SBF вже після 20 доби, через утворення прекурсорів, та нетоксичність зразків.

[1] Саввова О. В. Свойства поверхности биосовместимых кальцийсиликофосфатных стеклокристаллических материалов и покрытий / [О.В. Саввова, Л.Л. Брагина, Г.Н. Шадрин и др.] // Стекло и керамика.– 2016.– № 1.– С. 33-38.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Tl₂Se–Ga₂Se₃–GeSe₂

Цісар О. В., Піскач Л. В., Алексеюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

oksana_tsisar@i.ua

Складні талійвмісні халькогеніди є перспективними як матеріали для використання у пристроях обчислювальної техніки, оптичного запису та збереження інформації, нелінійній оптиці тощо. Представлені результати стосуються встановлення фазових рівноваг та склоутворення у системі Tl₂Se–GeSe₂–Ga₂Se₃.

В обмежувчій бінарній системі Tl₂Se–GeSe₂ утворюються три сполуки: Tl₄GeSe₄ і Tl₂GeSe₃ плавляться конгруентно при 661 К і 706 К відповідно і Tl₂Ge₂Se₅ – інконгруентно при 778 К [1]. В системі Tl₂Se–Ga₂Se₃ при еквімолярному співвідношенні компонентів утворюється сполука TlGaSe₂, яка плавиться конгруентно при 1073 К [2]. Рентгенографічний аналіз вказує на приналежність її до моноклінної сингонії (ПГ Cc) [3]. В системі Tl₂Se–GeSe₂–Ga₂Se₃ на перерізі TlGaSe₂–GeSe₂ виявлено сполуки: Tl₃Ga₃GeSe₈ утворюється за перитектичною реакцією L+α↔Tl₃Ga₃GeSe₈ при 1019 К, TlGaGeSe₄, TlGaGe₃S₈ – конгруентно при 1025 К та 1015 К відповідно [4].

Зразки для фазового аналізу досліджуваної системи нагрівали до температури 1220 К зі швидкістю 30 К/год. При максимальній температурі розплави витримували 5 год. Охолоджували зразки з швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізаційний відпал проводили за температури 520 К протягом 240 год. Після відпалу сплави загартувували у 25 % розчин NaCl. Для встановлення області склоутворення в цій системі проводився нагрів зразків із швидкістю 20–30 К/год до 1300 К. Витримування при максимальній температурі становило 6 год, після чого проводилося загартування в холодну воду. Для запобігання розбризгування розплаву в процесі гартування, а також для зменшення втрат на конденсацію парової фази стінками ампули використовували термостатування останньої шнуровим азбестом.

Використовуючи літературні дані щодо систем Tl₂Se–GeSe₂, Tl₂Se–Ga₂Se₃, GeSe₂–Ga₂Se₃, TlGaSe₂–GeSe₂ та власні дослідження побудовано ізотермічний переріз системи Tl₂Se–GeSe₂–Ga₂Se₃ при 520 К. Встановлено існування 11 однофазних, 23 двофазних та 13 трифазних полів. В обмежувчій бінарній системі Tl₂S–GeS₂ підтверджено існування трьох тернарних сполук: Tl₄GeSe₄, Tl₂GeSe₃ і Tl₂Ge₂Se₅. На перерізі TlGaSe₂–GeSe₂ підтверджено існування тетравної сполуки TlGaGeS₄ і заперечено наявність сполук Tl₃Ga₃GeSe₈ та TlGaGe₃S₈. Також на даному перерізі встановлено існування нових сполук складів Tl₂Ga₂Ge₃Se₁₀ і TlGaGe₂Se₆ при вмісті GeSe₂ 60 і 66,7 мол. % відповідно. При температурі відпалу по перерізу TlGaSe₂–GeSe₂ на складі 25 мол. % GeSe₂ проявляється тетрагональна модифікація TlGaSe₂. В середині

концентраційного трикутника системи $Tl_2Se-GeSe_2-Ga_2Se_3$ в області $Tl_2Se-Tl_4GeSe_4-TlGaSe_2$ поблизу сполуки Tl_4GeSe_4 знайдена нова фаза. Ізотермічний переріз характеризується незначною розчинністю на основі бінарних сполук системи.

В режимі загартування розплавів від 1300 К встановлено область існування стекел у системі $Tl_2Se-GeSe_2-Ga_2Se_3$. На стороні $Tl_2Se-GeSe_2$ у склоподібному стані отримуються сплави із максимальним вмістом Tl_2Se 45 мол. %. Існує вузька неперервна смуга склоутворення від 13 до 33 мол. % Ga_2Se_3 , яка перетинає весь концентраційний трикутник. По променю із $GeSe_2$ на сторону $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ (75 мол. % Tl_2Se) область простягається до 35 мол. % $GeSe_2$. По променю із $GeSe_2$ на сторону $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ (50 мол. % Tl_2Se) в область вдалося ввести 10 мол. % Tl_2Se . По променю із $GeSe_2$ на сторону $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ (25 мол. % Tl_2Se) максимальний вміст Ga_2Se_3 становить 33 мол. %, що є більше ніж у системі $Ga_2Se_3-GeSe_2$. Отримані стекла є злитками чорного кольору з характерним блиском. Встановлено основні термічні характеристики склоподібних сплавів.

[1] Formation of ternary compounds in the $Tl_2Se-GeSe_2$ system / [O. S. Glukh, M. Y. Sabov, I. E. Barchii etc.]. // *Inorg. Mater.* – 2009. – V. 45, № 10. – P. 1092–1096.

[2] Система $Tl_2Se - Ga_2Se_3$ / О. В. Цісар, І. Д. Олексеюк, Л. В. Піскач, О. В. Парасюк // *Наук. вісн. СХУ ім. Лесі Українки.* – 2014. – № 20 (297). – С. 26–28.

[3] Сложные халькогениды и халькогалогениды (получения и свойства) / [Д. М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В. Ю. Сливка, И. Д. Туряница] – Львов: Вища школа, 1983. – 184 с.

[4] Мозолюк М. Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ і $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$ ($B^{II} - Hg, Pb$; $C^{III} - Ga, In$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$): Дис. канд. хім. наук. – Луцьк. – 2013. – 169 с.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИМОЛОВОГО СИНЕГО В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И NaCl

Андріяшкіна Ю. В., Решетняк Е. А., Камнева Н. Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

ni2@mail.ru

Индикаторные реагенты являются инструментами для исследования дифференцирующего действия среды [1], что необходимо для контроля кислотности как гетерогенных, так и гомогенных систем.

Кислотно-основные свойства тимолового синего были изучены в 50 масс. % водно-этанольном растворителе с добавкой соли тетрабутиламмоний хлорида. Ионная сила была равна $I = 0.05$ моль/л (NaCl).

Измерения спектров индикаторного красителя проводили при помощи спектрофотометра Hitachi U-2001. Значения pH определяли потенциометрически с поправкой 0.2 ед. при переходе от водных буферных растворов к смешанным водно-этанольным. Расчет pK_{a2} проводили по уравнению (1) при λ_{\max} депротонированной формы равной 604 нм. На рисунке 1 представлены спектры поглощения тимолового синего и кривая титрования. Значение pK_{a2} в данной системе равно 10.50 ± 0.02 .

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

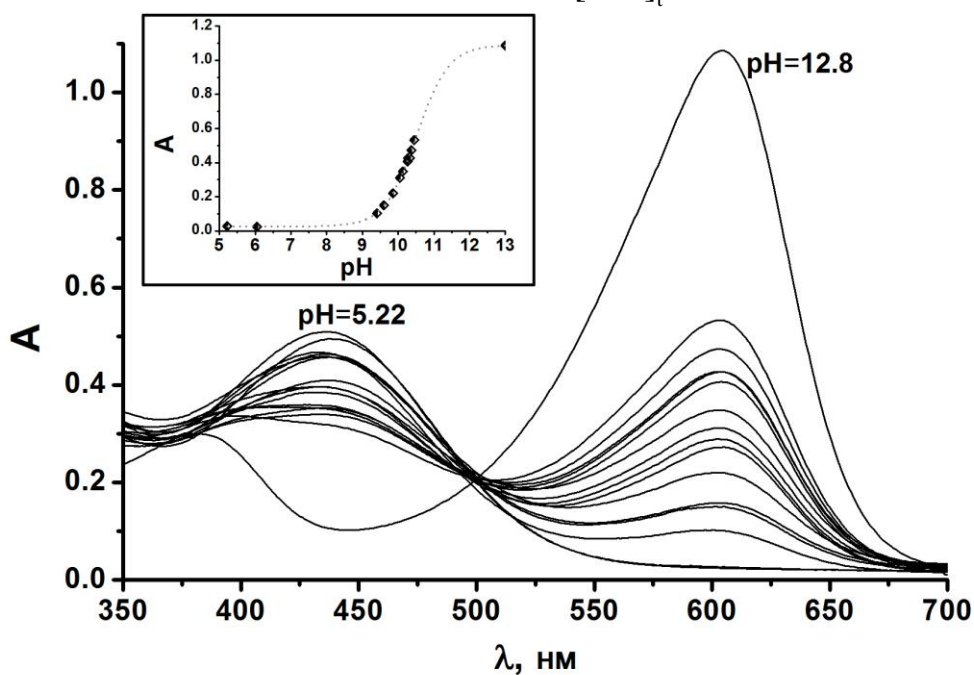


Рис. 1 Спектры поглощения тимолового синего при разных значениях pH в водно-этанольных растворах, содержащих, 0.01 моль/л тетрабутиламмоний хлорида с добавками NaCl ($I = 0.05$ моль/л); вставка – кривая титрования.

Для растворов, содержащих 0.01 моль/л тетрабутиламмоний бромид, значение $pK_{a2} = 10.59 \pm 0.06$. Вследствие близости значений pK_{a2} и перекрывания их интервалов неопределенностей дальнейшее изучение можно проводить как с тетрабутиламмоний бромидом, так и с хлоридом.

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

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА В ПРЕПАРАТЕ «ЛИПОФЛАВОН, ЛИОФИЛИЗАТ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЛАЗНЫХ КАПЕЛЬ»

Бидя Д. С., Юрченко О. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

darya.bida@yandex.ru

Валидация аналитической методики – это установленный процесс проверки характеристик аналитического метода на соответствие своего предназначения, проводимый в лабораторных условиях или, экспериментальное доказательство того, что методика пригодна для решения поставленных задач. В соответствии с требованиями ДФУ 2.0 (Державна фармакопея України) для валидации методики количественного определения в лекарственных формах следует оценить следующие характеристики: правильность, точность, которая включает в себя сходимость, и внутрिलाбораторную точность, селективность (специфичность), линейность, диапазон применения, робастность (устойчивость методики к проведению в других лабораториях на другом оборудовании).

Методика количественного определения фосфатидилхолина представляет собой процесс высокоэффективной жидкостной хроматографии в градиентном потоке с использованием LT-ELSD-детектора. В методике используются условия и параметры хроматографирования, взятые из методики количественного определения яичных фосфолипидов, изложенной в монографии фармакопеи США (USP38–NF33, Official Monographs / Egg Phospholipids).

На первом этапе работы была доказана пригодность хроматографической системы: относительное стандартное отклонение для пика фосфатидилхолина в хроматограммах растворов сравнения 0,32% для 3 параллельных измерений, коэффициент асимметрии, рассчитанный по пику фосфатидилхолина из хроматограмм растворов сравнения, 0,804, число теоретических тарелок – 20182,173 (Рис.1).

Следующим этапом работы была оценка селективности методики: в условиях данной методики проведения ВЭЖХ пик фосфатидилхолина отделяется от пика другого компонента препарата – лактозы, компоненты имеют различные времена удерживания, степень разделения (R_s) между пиками – 13,31. Кверцетин, находящийся в пробе в этой концентрации (0,3 мкг в пробе), на детекторе LT-ELSD не определяется.

Правильность методики была проверена путем соответствия между известным истинным значением (стандарт производителя LIPOID) и найденным значением (среднее значение), полученным с использованием данной методики в нескольких параллельных измерениях. Полученный результат (100,29±0,28)% не превышает погрешность методики, которая

определена в аналитической документации в диапазоне применения на препарат «Липофлавон-нано» как $100 \pm 10\%$.

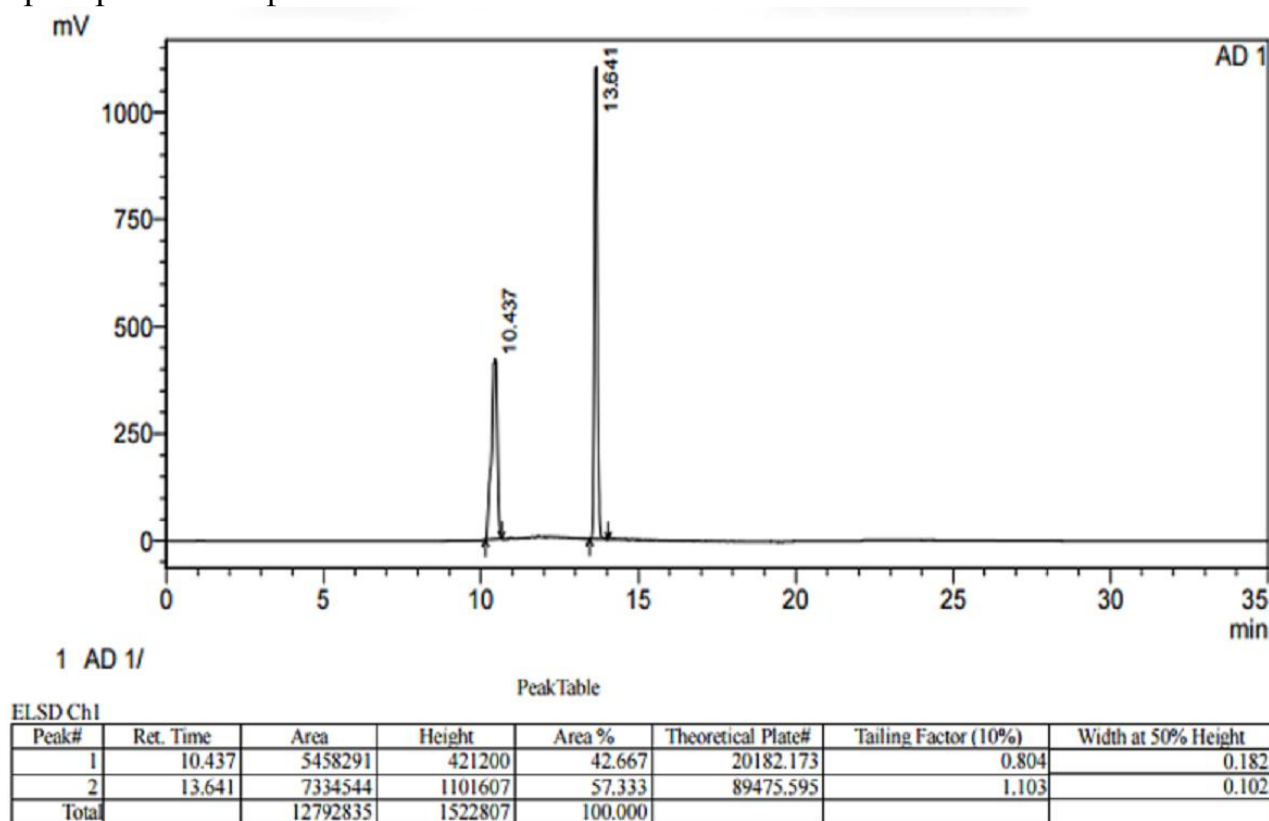


Рис. 1. Отчет по хроматографии испытуемого раствора; 10,437 мин – фосфатидилхолин, 13,641 мин – лактоза.

Для доказательства линейной зависимости площади пика от концентрации фосфатидилхолина в растворе готовили 5 растворов с концентрациями 0,324 мг/мл, 0,342 мг/мл, 0,36 мг/мл, 0,378 мг/мл, 0,396 мг/мл путем разведения раствора А (1 мг/мл фосфатидилхолина). Каждый раствор анализировали трижды и определяли коэффициенты линейной регрессии. Коэффициент корреляции составил 0,9955. Средние показатели площадей изменяются прямо пропорционально изменениям концентрации фосфатидилхолина в растворе.

Диапазон применения методики количественного определения в лекарственных препаратах может составлять от 80 до 120% от номинального содержания действующего вещества. В нормативной документации препарата (МКЯ) содержание фосфатидилхолина находится в пределах от 24,75 до 30,25 мг во флаконе, т.е. $27,5 \text{ мг} \pm 10\%$ ($100\% \pm 10\%$), что в пределах требований к диапазону применения для лекарственных средств.

При оценке точности метода количественного определения, 5 раз хроматографировали испытуемый раствор (0,36 мг/мл) по данной методике в течение одного дня. Критерий данного показателя – относительное стандартное отклонение. Относительное стандартное отклонение $Sr, \% = 0,145$. В данном пункте валидации определена внутрिलाбораторная точность на данном

оборудовании и в существующих лабораторных условиях (климат, аналитики, реактивы и т.д.).

Для определения сходимости результатов анализа (как показатель стабильности применяемого метода ВЭЖХ) хроматографировали 3 раствора по 2 параллели препарата с концентрациями ФХ в диапазоне от 80 до 120%. Среднее относительное стандартное отклонение площадей пиков – 0,603%.

Для проверки робастности для хроматографической методики следует определять стабильность растворов во времени, влияние субъективного фактора (разные аналитики). Влияние субъективного фактора не подтверждается результатами исследования в ходе определения внутрिलाбораторной точности. При обработке результатов содержания фосфатидилхолина во флаконе, полученных разными аналитиками на одном и том же оборудовании, величина относительного стандартного отклонения (RSD, %) составила 3,56 %.

С помощью разработанной нами программы “ChemCalck” была произведена теоретическая обработка первичных данных анализа препарата Липофлавон-нано. Произведен расчет относительного стандартного отклонения для стандартного образца – 0,23%, и для испытуемого образца – 0,22%, что соответствует требованиям пригодности системы, согласно данной методике. Полученное значение содержания фосфатидилхолина яичного в образце составило 30,05 мг, что соответствует требованиям нормативной документации. Результат внесен в базу данных и сформирован соответствующий протокол со всеми данными по текущему анализу.

Таким образом, проведена валидация методики количественного определения фосфатидилхолина в препарате «Липофлавон-нано, лиофилизат для приготовления глазных капель». Показано, что данная методика пригодна для дальнейшего использования.

НОВИЙ КІНЕТИКО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ХОЛІНЕСТЕРАЗИ З ВИКОРИСТАННЯМ N-ФЕНЕТИДИНУ

Блажеєвський М. Є., Ковальська О. В.

Національний фармацевтичний університет, Харків

olena_kovalska@mail.ru

Відомий в теперішній час прямий метод визначення активності сироваткової холінестерази (ChE) - УФ-метод Kalow - характеризується вузьким концентраційним інтервалом лінійності, що обумовлено заважаючим впливом компонентів плазми чи сироватки, а застосування класичного непрямого гідроксаматного методу Хестрина, в якому визначення активності ХЕ здійснюють за непрореагованою частиною субстрата ензимної реакції - ацетилхоліну (ACh) - в клінічній практиці зараз вельми обмежене. Це обумовлено, перш за все, порівняно невисокою точністю методу та складністю виконання аналізу [1-3].

Нами запропоновано здійснювати оцінювання активності холінестераз за залишком ацетилхоліну в ензимній реакції з використанням системи двох спряжених реакцій: пергідролізу ацетилхоліну (реакція з надлишком гідроген пероксиду) та індукованої нею реакції пероксикислотного окиснення індикаторної речовини п-фенетидину (ПФ), утвореною надацетатною кислотою в середовищі фосфатного буферу при рН 8,3. Швидкість індикаторної реакції вимірюють за тангенсом кута нахилу лінійної ділянки кінетичної кривої залежності світлопоглинання від часу ($A-t$) за довжини хвилі 358 нм (Рис.).

Використовуваний як індикаторна речовина п-фенетидин, – не токсичний та водночас достатньо стійкий у розчинах при зберіганні в присутності кисню повітря та застосуванні; у порівнянні з іншими відомими аналогічними реагентами такими, як бензидин чи о-діанізидин, – дозволяє створити безпечні умови праці та отримувати більш достовірні результати.

Як стандарт використовують очищений препарат ензиму холінестерази сироватки коня К.Ф. 3.1.1.8 (VI клас) з питомою активністю 28 АО/мг (за сертифікатом). Розчин робочого стандартного зразка (РСЗ): точну наважку порошку холінестерази (80 мг) розчиняють у 20,0 мл двічі дистильованої води при помірному нагріванні. Розчин випробуваного зразка: точну наважку порошку холінестерази (80 мг) розчиняють у 20,0 мл двічі дистильованої води при помірному нагріванні. Розчин гідроген пероксиду виготовляють з 50% розчину о.с.ч. шляхом відповідного розбавлення двічі дистильованою водою. Світлопоглинання вимірюють на спектрофотометрі СФ-26 ($\lambda=358$ нм, $l=1$ см).

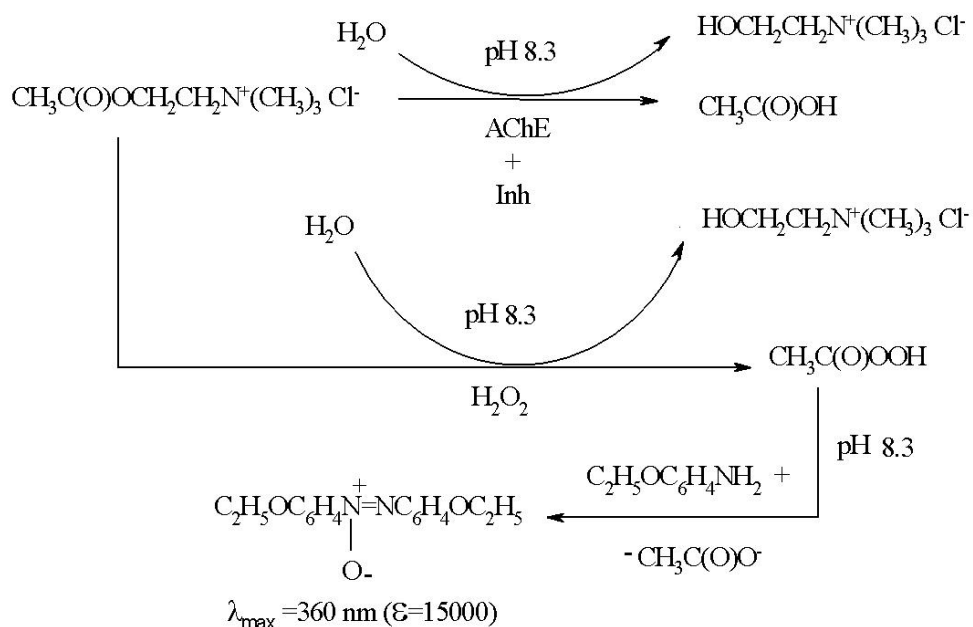


Рис.1. Схема визначення активності холінестераз за реакціями пергідролізу та пероксикислотного окиснення з використанням як індикаторної речовини *p*-фенетидину

Лінійна залежність умовної швидкості реакції ($\text{tg}\alpha$) від концентрації ферменту спостерігається в інтервалі концентрацій 0,12–0,36 мг/мл. Питому активність випробуваного зразка ензиму (U) розраховували за формулою: $U = C \times 16,6 \times 20 \times 0,35 = 27,9 \text{ АО/мг}$; де C – усереднене значення вмісту ензиму у розчині, знайдене за градууювальним графіком, у мг/мл; 16,6 – загальний об'єм розчину, мл; 20 – коефіцієнт розбавлення; 0,35 – перерахунок питомої активності ензиму у міжнародні одиниці. Під час виконання аналізу модельних розчинів відомого складу $\text{RSD} < 2,0\%$ ($n=5-7$; $P=0.95$), правильність 0,4%.

Отже, запропоновано принципово новий метод визначення активності ензиму холінестерази, котрий дозволяє отримувати достовірні результати та створює безпечні умови праці під час виконанні аналізу.

[1] Старостина В.К. Диагностическое значение и методы анализа / В.К. Старостина, С.А. Дегтева // Поликлиника.– 2010. - №3. – С.26-29.

[2] Бовтюшко В.Г. Оценка методов медико-биологического контроля активности холинестераз крови / В. Г. Бовтюшко, Б.А. Маркин, В.Э. Фельд // РЖХ. – 1994, Т. 38. - № 2. – С. 96-99.

[3] Решетникова М.А. Методы определения активности ацетилхолинестераз в сыворотке крови [Электронный ресурс]: материалы VI Международная студенческая электронная научная конференция ["Студенческий научный форум 2014"], (Курськ, 15 февраля – 31 марта 2014г.) /Курский государственный мед. унив. – Курск.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Бунина З. Ю.^{1,2}, Брылева Е. Ю.^{1,2}, Беликов К. Н.^{1,2}

¹ Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

bunina@isc.kharkov.com

Благодаря своим уникальным свойствам, редкоземельные элементы (РЗЭ) широко применяются в различных областях материаловедения – для получения магнитов, сплавов, люминесцентных материалов, катализаторов и др. [1]. Поэтому перед аналитическими лабораториями нередко стоит задача определения содержания редкоземельных элементов в различных материалах, часто на фоне сложных матриц или больших количеств других РЗЭ.

Для решения таких аналитических задач в большинстве случаев требуется отделение РЗЭ от матрицы и их концентрирование. Традиционные методы извлечения и концентрирования РЗЭ включают соосаждение, жидкостную экстракцию и ионный обмен [2]. Однако, они обладают существенными недостатками: требуют использования больших количеств растворителей, энергозатратны, а также характеризуются низкой селективностью. Одним из альтернативных подходов является использование сорбционных материалов, так как адсорбция характеризуется высокой эффективностью, простотой осуществления, экспрессностью, доступностью и разнообразием сорбентов, а также дешевизной.

Среди многообразия сорбционных материалов следует особо выделить синтетические ион-импринтированные полимеры. Они получают в результате сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии ионов целевого металла (шаблона). Импринтируемые ионы образуют комплексы с функциональным мономером, которые фиксируются в структуре полимера в процессе синтеза. После извлечения этих ионов в полимере остаются полости, чётко соответствующие по размеру импринтированному иону и координационной геометрии комплекса, что позволяет таким материалам селективно связывать целевые катионы в присутствии различных сопутствующих ионов [3].

Неотъемлемой частью любого эксперимента по импринтингу является синтез т. н. холостого полимера, который получают в аналогичных условиях, но без добавления целевого иона. Такие полимеры всегда исследуют в качестве полимеров сравнения и не рассматривают как самостоятельные сорбенты. Тем не менее, уникальная структура этих материалов открывает широкий простор для исследования возможности их использования в качестве эффективных сорбентов.

В данной работе по методу радикальной сополимеризации метакриловой кислоты и этиленгликольдиметакрилата были синтезированы ион-импринтированные и неимпринтированные полимеры с различной степенью сшивки для связывания ионов РЗЭ. В качестве комплексообразователя был выбран Ализариновый красный С, импринтируемого иона – гадолиний. Были исследованы сорбционные свойства полученных материалов. Показано, что эти полимеры применимы для селективного извлечения ионов РЗЭ из водных растворов.

- [1] R.A. Scott, D.A. Atwood, T.P. Hanusa et. al., *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 629 (2012).
- [2] V.S. Sastri, J.-C. Bunzli, V.R. Rao et al., *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Amsterdam: Elsevier, 989 (2003).
- [3] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, *React. Funct. Polym.* 73, 859-875 (2013).

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ, КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Волкова А. С.¹, Юрченко О. И.¹, Титова Н. П.¹, Губский С. М.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский государственный университет питания и торговли

nasty.volkova.chemistry@mail.ru

При переработке молока в процессе производства сыров, творога и казеина в качестве побочного продукта получается молочная сыворотка, соответственно подсырная, творожная или казеиновая. Являясь энергетически ценным молочным продуктом, она имеет богатый химический состав, в котором содержится 50% сухих веществ молока, до 200 различных соединений [1]. Среди последних следует отметить минеральные соли, лактозу, а также витамины, ферменты, органические кислоты. Наряду с питательной ценностью, молочная сыворотка и продукты, получаемые из нее, имеют диетическое и лечебное значение. В связи с широким распространением мембранных методов (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ) появилась возможность более глубокой переработки молочной сыворотки с получением сухих концентратов, к которым относится сухая молочная сыворотка деминерализованная (СМСД) [2]. Технологический процесс производства СМСД является многоэтапным с постепенным уменьшением концентрации минеральных веществ до необходимого уровня, определяемого техническими условиями производства. Величина минерализации является важным фактором на стадии сушки, который влияет на состояние вакуум-выпарного и сушильного оборудования. С другой стороны, эффективность разделения многокомпонентной системы, какой является молочная сыворотка, на составляющие, требует разработки и валидации методик контроля содержания этих составляющих на всех стадиях производства.

Цель данной работы состояла в разработке методики контроля содержания натрия, калия, кальция и магния, составляющих основу минеральной части, в исходном, промежуточных (ретентат, пермеат) и конечном продукте процесса переработки молочной сыворотки подсырной в СМСД. Образцы были отобраны с производственной линии по выпуску СМСД подсырная с уровнем деминерализации 40% (ДП «Милкиленд-Украина»). В качестве методов исследования содержания магния и кальция в образцах были выбраны атомно-абсорбционный (ААС); калия и натрия - атомно-эмиссионный (АЭС) и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Достоинства данных методов количественного химического анализа заключается в возможности одновременного определения макро- и микроколичеств элементов, экспрессности измерений, простоте градуировки, высокой стабильности аналитического сигнала и относительно слабых матричных эффектах. Измерения содержания натрия и калия в образцах

проводили на атомно-эмисионном спектрофотометре «Сатурн» и ICP-AES-спектрометре «TRACE SCAN Thermo Jarrell Ach.» (США); кальция и магния - на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1.

Градуировочные растворы натрия, калия, кальция и магния готовили в диапазоне концентраций моль/л путем разбавления исходного раствора соответствующего металла с концентрацией 0,1 г/л.

Растворы молочной сыворотки, ретентата и пермеата разбавляли бидистиллированной водой с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) в 100, 1000 или 10000 раз (в зависимости от того, какой элемент определяли). Точную навеску СМСД растворяли в мерной колбе вместимостью 100 см³. В качестве ПАВ использовали водные растворы Тритон Х-100. Показано, что при пробоподготовке применение Тритон Х-100 позволяет получить однородные и устойчивые растворы, стабилизированные дополнительной ультразвуковой обработкой.

Результаты определения аналитов в исследуемых образцах, полученные в серии из шести параллельных измерений на уровне одной концентрации, приведены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты определения натрия, калия, магния и кальция в молочной сыворотке и продуктах ее переработки

Образец	Содержание Na, г/л	Содержание K, г/л	Содержание Ca, мг/л	Содержание Mg, г/л
Сыворотка	0,14 ± 0,01	1,37 ± 0,01	1,75 ± 0,05	0,19 ± 0,01
Ретентат	0,74 ± 0,03	2,24 ± 0,03	3,16 ± 0,04	0,45 ± 0,01
Пермеат	0,30 ± 0,01	1,07 ± 0,02	0,45 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	Содержание Na, г/кг	Содержание K, г/кг	Содержание Ca, мг/кг	Содержание Mg, г/кг
Сухое вещество	5,63 ± 0,06	15,5 ± 0,2	83,14 ± 1,51	2,76 ± 0,06

Оценена правильность результатов атомно-абсорбционного определения содержания натрия, калия, кальция и магния методом «введено-найдено».

Проведено сопоставление результатов AES и ICP-AES определения натрия и калия в молочной сыворотке и продуктах ее переработки. Показано, что полученные результаты не содержат значительных систематических погрешностей.

[1] Храмцов А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки /А.Г. Храмцов, П.Г. Нестеренко. - М.: ДеЛипринт, 2003. - 587 с.

[2] Кунижев С.М. Новые технологии в производстве молочных продуктов/С.М. Кунижев, В.А. Шуваев. - М.: ДеЛипринт, 2004. - 203 с.

ІОНОМЕТРІЯ БЕТАЇНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ В КОСМЕТИЧНІЙ ПРОДУКЦІЇ

Дорошенко Р. Є., Медяна Д. В., Мироняк М. О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

mari_mir@i.ua

Бетаїн належить до класу амінокислот та володіє широким спектром дії, зокрема активно зволожує, кондиціонує, знімає подразнення шкіри, захищає мембрани клітин. Завдяки його властивості покращувати (кондиціонувати) зовнішній вигляд шкіри та текучість косметичних формул, бетаїн є ідеальним компонентом для широкого діапазону косметичних засобів. Останні дослідження осмотичної стратегії бетаїну в клітинах людини підтримують провідну роль бетаїну в максимальному зволоженні шкіри. Ця сполука також підвищує водну розчинність активних компонентів. Тести підтверджують, що при додаванні до поверхнево-активних речовин бетаїн помітно знижує подразнюючу дію останніх, а також збільшує об'єм та стабільність піни, підсилює дію кондиціонерів. Враховуючи унікальні властивості бетаїну по зволоженню шкіри, найбільш виправданим є його використання у різноманітних зволожуючих флюїдах та кремах, засобах догляду за волоссям та декоративній косметиці, яка повинна не тільки маскувати недоліки, а й надавати шкірі доглянутого вигляду, зокрема в тональних основах та засобах для губ (помади, блиски, бальзами).

Похідні бетаїну (зокрема, кокамідопропілбетаїн (КПБ)) в косметичних засобах виступають в ролі амфотерних поверхнево-активних речовин. Основними технологічними властивостями КПБ є піноутворення, підсилення піни, емульгування, загущення, антистатичний ефект. [1] Тому ця речовина входить до складу багатьох сучасних косметичних засобів – шампуней, рідких мил, зубних паст, кондиціонерів та бальзамів для волосся, гелів для вмивання, піноміючих засобів для дітей, тощо. В миючих засобах КПБ може використовуватись не лише як основна поверхнево-активна речовина (ПАР), але в якості синергіста інших ПАР для покращення характеристик косметичного продукту.

Зростаюче використання КПБ в новітніх косметичних засобах пов'язане із тим, що він може мати властивості аніоноактивної речовини, тобто добре очищувати, але при цьому не чинити негативного впливу на організм, як інші відомі аніонні ПАР. Чи не єдиною вадою КПБ є можливі алергічні реакції на засоби з ним, тому, не зважаючи на його м'який вплив на людський організм, тому важливою аналітичною проблемою є контроль кількісного вмісту даної ПАР в косметичній продукції.

Враховуючи широке застосування цих речовин, виникає необхідність у простих та експресних методиках визначення їх кількісного вмісту в різних типах промислової продукції.

Попередньо проведені експериментальні дослідження можливості використання прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів для визначення кількісного вмісту бетаїну в косметичній продукції (блиску для губ), показали непогані результати, що свідчить про можливість використання даного методу і для визначення КПБ у різних типах косметичних засобів.

В якості протиіону для отримання електродно-активної речовини (ЕАР) за результатами дослідів із аніонами різних гетерополікислот було обрано аніон 12-молібдофосфатної гетерополікислоти (МФК) [2]. Спектрофотометрично було досліджено реакцію взаємодії КПБ та МФК в залежності від рН, що дозволило обрати оптимальні умови проведення аналізу. Методом насичення встановлено склад отриманого іонного асоціату.

Оскільки отриманий іонний асоціат є малорозчинною речовиною, можливим стає використання його в якості електродноактивної речовини (ЕАР) для іон-селективних електродів, оборотних до кокамідопропілбетаїну. Як розчинники для мембран плівкових електродів було використано похідні фталевої кислоти – дибутилфталат та діоктилфталат. Синтез пластифікованих полівінілхлоридних мембран на основі різних мембранних розчинників-пластифікаторів для іон-селективних електродів проводили за стандартною методикою.

Також було досліджено вплив різних чинників на характеристики розроблених іон-селективних електродів: величина рН розчину, що досліджується, природа розчинника-пластифікатора мембрани, природа електродноактивної речовини, кількісний вміст ЕАР у мембрані. В результаті проведених експериментальних досліджень було обрано оптимальні умови роботи іон-селективного електроду, що є можливість в подальшому розробити іонометричну методику визначення КПБ в промисловій продукції.

В якості промислового косметичного зразка для апробації розробленої іонометричної методики визначення вмісту кокамідопропілбетаїну було обрано зубну пасту марки «Colgate Optic White». КПБ в даному косметичному засобі виконує функцію додаткової ПАР для кращого очищення поверхні зубів від залишків їжі та зубного нальоту. Окрім КПБ даний косметичний засіб містить діоксид кремнію, сорбітол, гліцерин, ПЕГ, фосфати натрію та калію, лаурил сульфат натрію, натрій КМЦ, сахарин натрію, ксантанову камедь, гідроксид натрію, фторид натрію, віддушку. Як свідчить попередній аналіз властивостей, наведені компоненти не повинні впливати на результати визначення КПБ запропонованою іонометричною методикою, оскільки не вступають в хімічну реакцію з вихідними речовинами – КПБ та МФК, а також продуктом їх взаємодії – іонним асоціатом.

[1] С. Файнгольд, А.Кууск, Х. Кийк Химия анионных и амфолитных азотсодержащих ПАВ. – Таллинн, 1984, с.205 – 214.

[2] Lutsenko N., Mironyak M., Panchenko Ju., Tkach V., Chemistry & Chemical Technology, 2016, Vol.10(1), P.73 - 80.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕТАЦИЗИНУ В ПІГУЛКАХ У ВИГЛЯДІ СУЛЬФОНУ МЕТОДОМ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРІЇ

Євтухов В. О.¹, Дорошенко А. О.¹, Блажесєвський М. Є.²

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Національний фармацевтичний університет

vlad.e.06.95@gmail.com

Етацизин – 2-карбетоксіаміно-10(3-діетиламінопропіоніл)-фентіазину гідрохлорид (ЕТ) – належить до 10-ацилпохідних фентіазину і застосовується в медицині як аритмічний препарат. Незважаючи на широке вживання ЕТ у медичній практиці, методи кількісного визначення цього препарату опрацьовані недостатньо. Для кількісного визначення ЕТ у лікарських препаратах та біологічних рідинах запропонований метод ВЕРХ, прямої УФ-спектрофотометрії, фотоелектроколориметрії у вигляді продукту S-окиснення киснем повітря та гідролізу в середовищі сульфатної кислоти, а також вольтамперометрії. Крім того, в доступній нам літературі була виявлена низка оригінальних статей, в яких описані високочутливі спектрофлуориметричні методики кількісного визначення похідних фентіазину в об'єктах фармацевтичної галузі. Однак, флуоресцентні характеристики етацизину раніше не вивчалися, а методики виявилися відсутніми.

Мета роботи – детально дослідити спектри флуоресценції етацизину та його продуктів окиснення з метою опрацювання уніфікованої високочутливої та вибіркової методики кількісного визначення ЕТ в складі лікарського препарату.

Методом відбору проб за витратою KHSO_5 (йодометричне титрування залишку окисника) та спектрофлуориметрично за утвореним ETO_2 вивчена кінетика реакції S-оксидації ЕТ. При $c(\text{KHSO}_5)=1,77 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{ЕТ})=4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л реакція перебігає кількісно і стехіометрично з утворенням відповідно сульфоксидного (ЕТО) та сульфонового (ETO_2) похідного етацизину; в кислому середовищі на 1 моль ЕТ витрачається 1 моль KHSO_5 (утворення ЕТО), а в лужному (рН 8,5-9,2) – 2 моль KHSO_5 (утворення ETO_2).

Стехіометричне утворення ЕТО досягається практично миттєво (час спостереження 1хв); ETO_2 утворюється кількісно за час, що не перевищує 10 хв. Встановлено, що реакція окиснення ЕТО у ETO_2 є бімолекулярною, першого порядку за обома реагентами. В умовах псевдопершого порядку перебігу реакції (надлишок KHSO_5) розраховані $k_{\text{еф}}$. Виведене кінетичне рівняння хімічної реакції окиснення ЕТ KHSO_5 : якщо, - $d[\text{ЕТ}]/dt = k_1[\text{ЕТО}]$, $d[\text{ЕТО}]/dt = k_1[\text{ЕТ}] - k_2[\text{ЕТО}]$, $d[\text{ETO}_2]/dt = -k_2[\text{ЕТО}]$, $k_1 \gg k_2$, то $d[\text{ETO}_2]/dt = -k_2[\text{ЕТО}]$. Концентрації препарату становили від 1 до 10 мкг/мл.

Записували спектри флуоресценції ЕТ та ЕТО і ETO_2 , добутих за спеціально опрацьованою методикою з використанням як окисника KHSO_5 . Спектри збудження та флуоресценції записували при 20 °С на

флуоресцентному спектрофотометрі MPF-4 «Hitachi», оснащеним спеціалізованим комп'ютером MPF (модель 612-0655). Калібровку та запис спектрів флуоресценції досліджуваних похідних ЕТ здійснювали не менше 5 разів, усереднювали та віднімали усереднений спектр фонового розчину (без визначуваного похідного: 0,02 моль/л фосфатна буферна суміш та KHSO_5 з урахуванням стехіометрії реакції окиснення).

Спектр люмінесценції окисненого похідного ETO_2 при рН 9 характеризувався смугою з максимумом при 392 нм ($\lambda_{36} = 270$ нм), яка була нами обрана як аналітична. Інтенсивність флуоресценції ETO_2 на порядок перевищувала таку ЕТ та ЕТО. За отриманими результатами опрацьована нова методика кількісного визначення ЕТ у пігулках по 50 мг (Олайнфарм, Латвія) у вигляді відповідного сульфонового похідного методом спектрофлуориметрії (метод стандарту). Лінійна концентраційна залежність зберігалася в інтервалі концентрацій $(1-8) \cdot 10^{-6}$ моль/л ЕТ, $\lg I = 97047c - 0,003$ ($r=0,999$). Показано, що при визначенні ЕТ в пігулках по 50 мг виробництва Олайнфарм опрацьованим методом $\text{RSD} \leq 2\%$ (правильність, $\delta < \text{RSD}$).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ АНСАМБЛІ КАТІОННИХ КАЛІКСАРЕНІВ ДЛЯ ЦІЛЬОВОГО ТРАНСФЕРУ ПРОТЕЇНІВ

Зимогляд А. Г., Старова В. С., Запорожець О. А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

anna-zimoglyad@ukr.net

Розробка нових наносистем для цільової доставки біологічно-активних молекул є актуальним завданням сьогодення [1]. Супрамолекулярні ансамблі на основі макромолекул з високою агрегаційною здатністю та солюбілізаційною ємністю вбачаються перспективними капсулами для трансферу великих за розмірами білкових молекул [2]. Відомо, що синтезовані авторами [3] катіонні каліксарени, модифіковані четвертинними амонійними солями (СХ), характеризуються високою розчинністю у воді, низькими значеннями критичної концентрації агрегації (ККА), проявляють здатність до взаємодії з різними органічними субстратами [4] та до самоагрегації [5]. Мета роботи – з'ясувати особливості взаємодії агрегатів таких каліксаренів з протеїнами.

Спектри збудження та флуоресценції каліксаренів, модифікованих четвертинними амонійними солями, із різною довжиною алкільного ланцюга у нижньому ободі молекули характеризуються двома смугами з максимумами при 225 нм, 279 нм та 320 нм, 445 нм, відповідно. Примітно, що смуги при $\lambda_{\text{ex}} = 279$ нм та $\lambda_{\text{em}} = 320$ нм з'являються на спектрах лише за умови розчинення каліксаренів у розчинниках, здатних формувати водневі зв'язки. Збільшення діелектричної провідності розчинників призводить до зростання інтенсивності флуоресценції каліксаренів. Такі сольватохромні ефекти можуть бути обумовлені існуванням двох таутомерних форм каліксарену у розчині.

Встановлено, що при додаванні агрегатів каліксарену ($C_{\text{CX}} > \text{ККА}$) до розчину бичачого сироваткового альбуміну (БСА) спостерігається невеликий гіпсхромний зсув максимуму флуоресценції суміші протеїн-каліксарен відносно спектру БСА ($\Delta\lambda \approx 6$ нм). Внаслідок солюбілізації БСА агрегатами каліксарену відбувається зменшення інтенсивності спектрів збудження та флуоресценції протеїну. З іншого боку спектри флуоресценції овальбуміну та желатину практично не змінюються у присутності добавок каліксарену. Ці явища свідчать про здатність агрегатів каліксаренів солюбілізувати лише оптимальні за розміром та ліпофільністю молекули протеїнів.

Для встановлення впливу каліксарену на ефективність трансферу протеїну у мембрану клітини в роботі дослідили розподіл БСА в екстракційній системі вода-октанол при $C_{\text{CX}} > \text{ККА}$ та за умов відсутності каліксарену у водному розчині. Показано, що за відсутності каліксарену, в октанол вилучається 48% БСА, а у присутності супрамолекулярних ансамблів каліксарену, ступінь вилучення становить 91,2%. З іншого боку, молекули каліксаренів ($C_{\text{CX}} < \text{ККА}$) не поліпшують проникність протеїнів в органічну фазу ($R=49,5\%$).

Таким чином одержані результати свідчать про здатність супрамолекулярних ансамблів каліксаренів солюбілізувати молекули протеїнів і покращувати їх проникність у ліпідну мембрану клітини.

- [1] Rodik R. V., Boyko V. I., Kalchenko V. I. Calixarenes in bio-medical researches // *Current Medicinal Chem.* – 2009. – 16 (13). – P. 1630–1655
- [2] Francesco Sansone, Laura Baldini, Alessandro Casnati and Rocco Ungaro. Calixarenes: from biomimetic receptors to multivalent ligands for biomolecular recognition. // *New J. Chem.* – 2010, – Vol. 34. – P. 2715–2728.
- [3] Ludwig R. *Microchim. Acta*, 2005, 152, P. 1–19.
- [4] Mammen, M., Choi, S.-K., Whitesides G. M. Polyvalent interactions in biological systems: implications for design and use of multivalent ligands and inhibitors. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1998, – Vol. 37. – P. 2755–2794.
- [5] Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. Tailor-making of desired assemblies from well-designed monomers: use of calix[4]arene conformers as building blocks // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 1993. – P. 887–889.

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

Калинин Д. В., Коновалова О. Ю., Дояренко М. Н., Вирченко К. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

deniskakalinin31@gmail.com

Жирные кислоты содержатся во многих продуктах питания и являются компонентами лекарственных препаратов. В настоящее время существует ряд методик контроля содержания жирных кислот методами газовой и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Недостатками данных методик являются необходимость применения или дорогостоящего оборудования, или токсичных и летучих органических растворителей. Применение растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) дает возможность отказаться от применения подвижных фаз (ПФ) на основе органических растворителей, а так же применять более дешевые нормально-фазовые пластинки.

В данной работе хроматографирование проводили на нормально-фазовых пластинках «Sorbfil-УФ-254». Объектами исследования были ненасыщенная (олеиновая, $C_{17}H_{33}COOH$) и предельная (стеариновая, $C_{17}H_{35}COOH$) жирные кислоты. Для нахождения оптимальных условий их разделения изучали влияние следующих факторов: концентрации и типа ПАВ (анионного додецилсульфата натрия (ДСН), катионного цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), неионогенного Twin 80), предварительной модификации поверхности силикагеля молекулами ПАВ, кислотности среды, добавок модификатора (изопропилового спирта).

Только в боратном буферном растворе с рН 8.5 наблюдалось смещение пятен обеих кислот на 1.5 см от линии старта. Введение в ПФ ДСН или Twin 80 не приводило к смещению кислот от линии старта. При использовании ПФ на основе ЦПХ перемещение олеиновой кислоты наблюдалось на всем изученном интервале концентраций ПАВ, охватывающем домицеллярную и мицеллярную области. Лучшие результаты были получены с ПФ, содержащей $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦПХ. Однако и в этом случае полного отрыва пятна олеиновой кислоты от линии старта не наблюдалось. Стеариновая кислота во всех случаях оставалась на линии старта. Добавки изопропилового спирта в концентрациях меньше 10 % по объему в подвижную фазу на основе ЦПХ не влияли на разделение. При больших концентрациях модификатора пятна перемещались от линии старта на меньшие расстояния, чем без добавки спирта, однако были более компактны.

Предварительная модификация ТСХ-пластинок в растворах ДСН либо ЦПХ в статическом режиме не приводила к улучшению разделения.

В смешанных ПФ на основе ЦПХ и Twin 80 наибольшее смещение олеиновой кислоты наблюдалось при их концентрациях 0.1 моль/л и

0.01 моль/л соответственно. Однако и в этом случае пятно сильно размывалось по направлению движения элюента от линии старта до 1.83 см от нее. Стеариновая кислота оставалась на линии старта. Во всех случаях причиной такого поведения кислот являются сильные гидрофобные взаимодействия длинных гидрофобных «хвостов» олеиновой и стеариновой кислот с модифицированной молекулами ПАВ поверхностью силикагеля. Действительно, при ТСХ-хроматографировании в такой смешанной ПФ алифатических карбоновых кислот с более короткой углеводородной цепью (муравьиной (HCOOH), уксусной (CH_3COOH), пропионовой ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), гексановой ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$) и миристиновой ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$)) все кислоты, кроме последней, сместились от линии старта на 1.15 см. Причем пятна кислот имели компактную и правильную форму. Пятно же миристиновой кислоты растянулось на расстояние 0.38 см от линии старта подобно олеиновой кислоте.

Разделения олеиновой и стеариновой кислот методом нормально-фазовой ТСХ с ПФ на основе ПАВ достичь не удалось.

ВИБІР ОРГАНІЧНОГО АНАЛІТИЧНОГО РЕАГЕНТУ ДЛЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ПЛЮМБУМУ У ФАЗУ НПАР

Кловак В. О., Лелюшок С. О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

vikaklovak@ukr.net

Кількісні параметри екстракції внутрішньо-комплексних сполук залежать як від гідрофобності ліганду, так і самого комплексу. Підвищення гідрофобності ліганду підвищує ефективність міцелярно-екстракційного вилучення металокомплексу. Для екстракційного концентрування та визначення свинцю у літературі запропонована велика кількість органічних аналітичних реагентів. Найбільш широкоживаними серед них є ксиленоловий оранжевий, сульфарсазен, 8-оксихінолін, дитизон, 4-(2-тіазолілазо)-резорцин, енантова кислота, бромпірогалоловий червоний, диетилдитіокарбамінат.

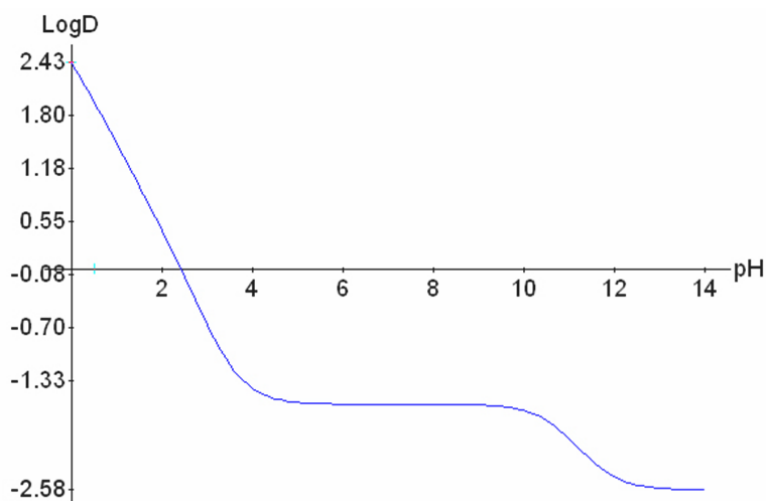
На першому етапі роботи було оцінено гідрофобність запропонованих у літературі реагентів, котра передається через коефіцієнт розподілу речовини у системі «вода-октанол» ($\log P$) (табл. 1).

Табл. 1. Коефіцієнти розподілу деяких органічних аналітичних реагентів у системі «вода-октанол»

Реагент	log P
Ксиленоловий оранжевий	0,74
8-оксихінолін	1,87
Енантова кислота	2,37
Сульфарсазен	3,42
Дитизон	4,01

За допомогою програми ACD Labs v. 4.0 було прослідковано вплив кислотності розчину на гідрофобність сульфарсазену, бромпірогалолового червоного та дитизону. Отримані дані показали, що перспективним для подальшого використання у роботі виявився сульфарсазен, оскільки у молекулярній формі він характеризується достатньо високою гідрофобністю, а у розчині, навіть у сильнокислому середовищі, він існує у іонній формі, яка є гідрофільною (рис. 1). Це дає можливість створювати достатньо концентровані розчини сульфарсазену при використанні розведених розчинів неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР).

Одним із способів підвищення гідрофобності комплексу, що вилучається, є введення в екстракційну систему катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР). Результатом взаємодії між катіонною ПАР та комплексом є утворення гідрофобної сполуки метал-реагент-КПАР.



Log P нейтральної форми:
 $3,42 \pm 1,21$
 Log P (сумарний заряд: -1):
 $-0,08 \pm 1,5$
 Log P (сумарний заряд: -2):
 $-1,08 \pm 1,5$
 Log P (сумарний заряд: -3):
 $-2,58 \pm 1,5$

Рис. 1. Зміна гідрофобності сульфарсазену від кислотності розчину

Спектр поглинання розчину сульфарсазену характеризується максимальним значенням оптичної густини при $\lambda=514$ нм. Введення у цей розчин іонів Pb^{2+} призводить до батохромного зсуву спектру поглинання з $\lambda_{max}=540$ нм, що зумовлено утворенням комплексної сполуки Pb - сульфарсазен. В свою чергу, додавання до цієї системи КПАР цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) призводить до ще більшого зсуву у довгохвильову область з $\lambda_{max}=580$ нм, що підтверджує утворення у розчині гідрофобного трикомпонентного комплексу Pb – сульфарсазен - ЦПХ.

Таким чином, отримані у роботі дані дозволяють проводити міцелярно-екстракційне концентрування Pb у вигляді гідрофобного трикомпонентного комплексу з подальшим атомно-абсорбційним визначенням свинцю.

ОКСИД МАНГАНУ(IV) ЯК МОДИФІКАТОР ПЛАНАРНИХ ЗОЛОТИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Ковалик А. А., Тананайко О. Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

anastasiiakovalyk@ukr.net

Однією з сучасних тенденцій розвитку аналітичної хімії є розробка біосенсорів, для визначення біологічно активних речовин у продуктах харчування і об'єктах довкілля. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття із іммобілізованим ферментом класу оксидаз. Детектування гідроген пероксиду - продукту перетворення субстратів, покладено в основу індикаторних реакцій, що застосовуються в амперометричних біосенсорах. Проблемами вже створених сенсорів, є недостатня чутливість та селективність визначення H_2O_2 . З метою усунення цих недоліків перспективним є застосування біокомпозитних покриттів на основі наночасточок оксидів перехідних металів. Відомо, що часточки MnO_2 проявляють електрокаталітичні властивості при окисненні пероксиду водню. При переході від макро до нано розмірних частинок, їх каталітична активність значно зростає.

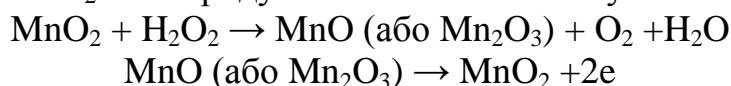
Метою роботи була розробка чутливого елементу амперометричного сенсору, на основі друкованого золотого електроду, модифікованого частинками діоксиду мангану і плівкою оксиду силіцію, для визначення мікрокількостей пероксиду водню у розчині. Часточки діоксиду мангану було одержано двома способами. Перший метод гідролітичного осадження з розчинів $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $MnSO_4$. Осадження проводили шляхом додавання $NaOH$ при нагріванні. Осад фільтрували та прожарювали у муфельній печі. У другому методі частинки MnO_2 осаджувалися з водних розчинів $MnSO_4$ та CH_3COOK на поверхні планарного золотого електроду при накладанні позитивного потенціалу протягом 10 секунд. Дослідження структури одержаних частинок діоксиду мангану проводили методом скануючої електронної мікроскопії. Часточки, отримані за першим методом, мали циліндричну форму, їх середній діаметр становив 50-550 нм, часточки, синтезовані за другим методом, мали форму кулі та середній діаметр 190-250 нм.

Для отримання покриття оксиду силіцію на поверхні планарного золотого електроду використовували метод електрогенерованого каталізатора. У першому випадку на електрод наносили суміш золя SiO_2 та частинок MnO_2 і накладали негативний потенціал. Отримували електрод ($Au-MnO_2, SiO_2$). У другому випадку на електрод, що містив електрохімічно осаджені часточки MnO_2 , наносили золь SiO_2 і також накладали негативний потенціал. Одержували електрод ($Au-MnO_2-SiO_2$).

Модифіковані електроди було досліджено методом циклічної вольтамперометрії у фосфатному буфері за відсутності і присутності пероксиду водню. Про наявність часточок діоксиду мангану на поверхні модифікованих електродів свідчить поява чітких піків окиснення - відновлення Mn(IV)/Mn(II) у розчині електроліту, на відміну від немодифікованого електрода.

За наявності пероксиду водню, сигнал значно зростає. На електроді Au-MnO₂, SiO₂ у присутності H₂O₂ струм анодного окиснення збільшується у 10 разів, та спостерігається поява другої хвилі, яка зсунута в область менших потенціалів. На немодифікованому електроді такого ефекту не спостерігалось.

Згідно [1] каталітичне окиснення- відновлення H₂O₂ на поверхні модифікованого MnO₂ електроду можна описати наступними схемами:



Потенціали окиснення пероксиду водню становлять 0,5 та 0,1 В на немодифікованому та Au-MnO₂,SiO₂ електродах відповідно. Для електроду Au-MnO₂-SiO₂, окрім піків окиснення спостерігається чіткий пік відновлення пероксиду водню.

При збільшенні рН розчину від 4 до 9, на модифікованих електродах, спостерігається зменшення потенціалу окиснення і відновлення пероксиду, та збільшення сили струму, що свідчить про участь OH⁻ іонів у каталітичному процесі окиснення пероксиду. Оптимальним є діапазон рН 7,5- 8.

Лінійний діапазон (ЛД) визначення пероксиду водню на планарному немодифікованому золотому електроді становить 1*10⁻⁵-1*10⁻⁴ М, межа виявлення (МВ) складає 7*10⁻⁵ М, Sr 6 %, для Au-MnO₂,SiO₂ лінійний діапазон 1*10⁻⁵-1*10⁻⁴ М, МВ 7*10⁻⁵М, Sr 1,6%, для Au-MnO₂-SiO₂ ЛД 1*10⁻⁴-1*10⁻³М, МВ 2*10⁻⁴М, Sr 1%.

Досліджено вплив заважаючих речовин, а саме: аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. Визначенню пероксиду водню за допомогою електрода Au-MnO₂,SiO₂ заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти. При зменшенні концентрації аскорбінової кислоти у 10 разів заважаючий вплив зникає.

Зроблено висновки про перспективність застосування планарних золотих електродів модифікованих часточками MnO₂ та плівкою SiO₂ для визначення пероксиду водню. Електроди, Au-MnO₂,SiO₂ демонструють електрокаталітичну активність до пероксиду водню, що супроводжується зниженням потенціалу струму окиснення на 0,4 В порівняно з немодифікованими електродам. На електродах Au-MnO₂-SiO₂, окрім піку окиснення пероксиду водню, спостерігається пік відновлення H₂O₂. Це дозволяє зменшити заважаючий вплив інших відновників на результати визначення H₂O₂ а також покращити відтворюваність аналітичного сигналу. Розроблені методи модифікації – перспективні для отримання чутливих елементів амперометричних сенсорів з використанням іммобілізованих оксидазних ферментів.

[1] L. Feng, R. Wang, Y. Shi, H.Wang, J. Yang, J. Zhu, Y. Chen, N. Yuan, Int. J. //Electrochem. Sci. -2016.- V.11.-P. 5962 – 5972.

МУЛЬТИ-АНАЛІЗ ЗАЛИШКІВ ПЕСТИЦИДІВ В ЯГОДАХ ЗА ДОПОМОГОЮ ГХ-МС ТА МАГНІТНОЇ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ

Коваль Ю. С., Кобилінська Н. Г.

Київський національний університет імені Т.Шевченка

yuliiakoval@ukr.net

Зазвичай пестициди використовуються в сільському господарстві для забезпечення зберігання та вирощування більшості овочів, фруктів та інших пов'язаних з ними культур. В останні роки значна кількість залишків пестицидів в сільськогосподарських продуктах, таких як овочі та фрукти раннього дозрівання, привертає значну увагу громадськості через їх потенційну небезпеку для здоров'я людини, тварин і навколишнього середовища. З цієї причини, залишки пестицидів в овочах та фруктах, а також в інших продуктах харчування слід контролювати для захисту споживачів. Однак, через низьку концентрацію залишків пестицидів в реальних об'єктах та складність матриці, частіше за все виникає необхідність проведення пробопідготовки зразка перед інструментальним аналізом, як правило, хроматографічним. Основним способом пробопідготовки в цьому випадку є рідинно-рідинна екстракція з наступною твердофазною екстракцією або без неї, останнім часом все більшого поширення для визначення слідових кількостей забруднювачів набуває експрес процедура *QuEChERS*.

Метою даної роботи було показати можливість поєднання швидкої, безпечної і спрощеної пробопідготовки *QuEChERS* з доочисткою та сорбційним концентруванням модифікованими магнітними наночастинками (МНЧ) Fe_3O_4 як нового твердо фазного екстрагента, для одночасного визначення ряду пестицидів (гексахлорбензен, делдрін, гексахлоран гептахлор, ліндан, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDD·HCl) в ранніх ягодах з застосування методу газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС). Наночастки Fe_3O_4 використані в даному дослідженні, мали регулярний розмір, близьку до сферичної морфологію і їх середній розмір становив приблизно 10 нм за даними просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 1).

Твердофазне концентрування пестицидів на поверхні МНЧ проводили в статичному режимі. Досліджено вплив на повноту екстракції аналітів кількості розчиннику-диспергатору, мікрохвильової обробки, умов доочистки екстрактів, кількості та природи МНЧ, об'єму та часу контакту фаз.

Розроблену методологію апробовано для визначення пестицидів та їх розділення від інших компонентів матриці за методологією *QuEChERS* на плодах ранньої полуниці. Хроматограми похідних екстрактів з полуниці без додавання твердофазного екстрагента та з ним мають чітко розділені піки всіх досліджених пестицидів. Тривалість хроматографічного аналізу становить 25 хв, а оптимізована тривалість пробопідготовки не перевищує 30 хв. Правильність визначення підтверджували методом введено-знайдено.

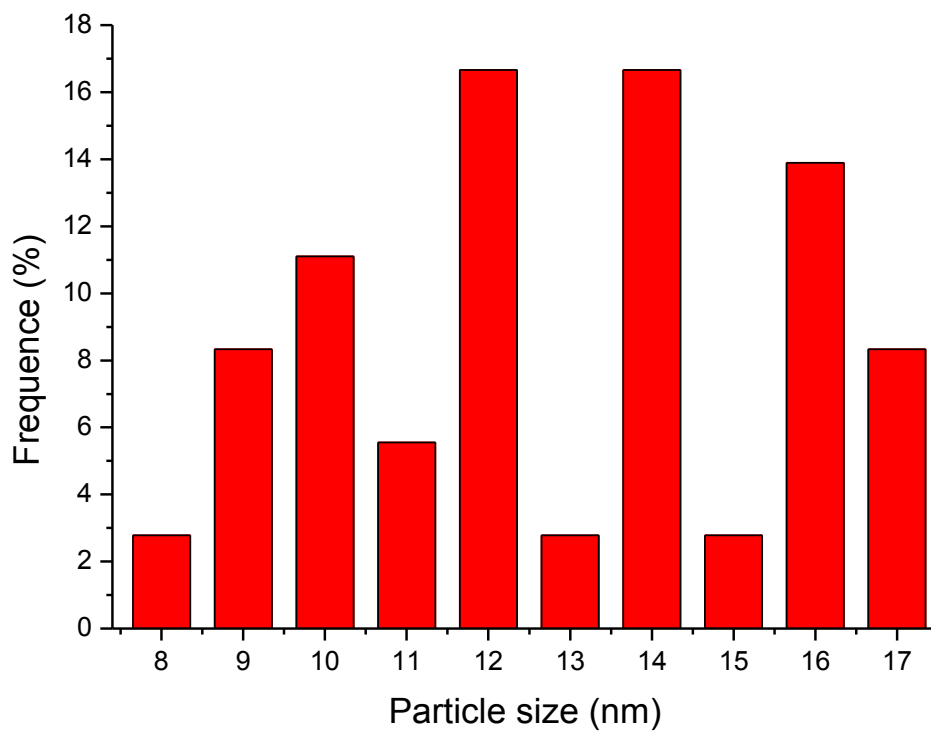
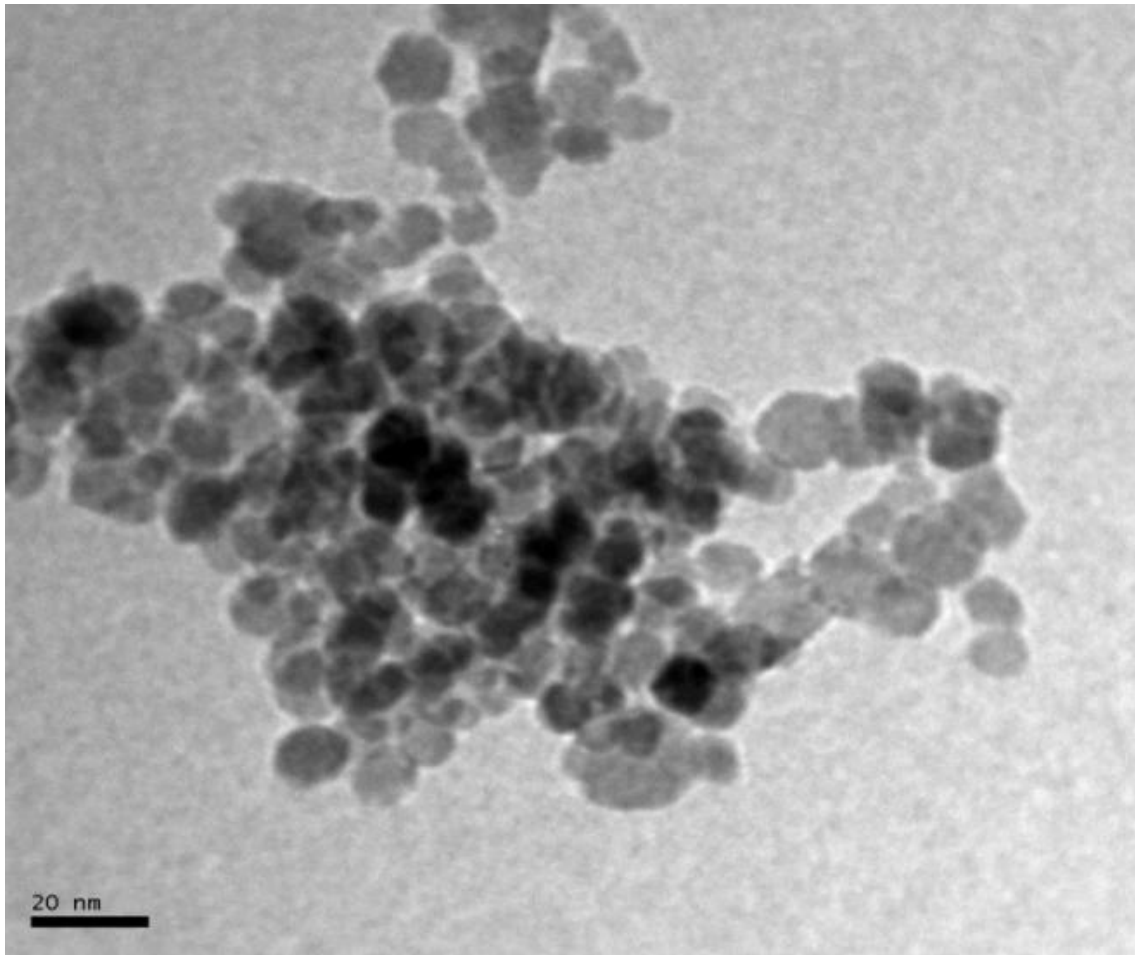


Рис. 1. ПЕМ мікрофотографія та розподіл за розміром наночасток Fe_3O_4 .

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РОЗДІЛЕННЯ МЕТОДОМ ВЕТШХ РЯДУ КАРДЕНОЛІДІВ

Колісник О. В.^{1,2}, Георгієвський В. П.¹

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
² ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я»

chemiker2010@yandex.ua

Карденоліди – важлива група стероїдних сполук, що виділяють з рослин та мають сильну кардіотонічну дію. Хроматографічна поведінка речовин даного класу в тонкому шарі сорбенту представляє значний інтерес. Це пов'язано з тим, що дані сполуки потрапляють до організму людини не тільки у вигляді ліків (екзогенно), а й, як стало відомо наприкінці ХХ століття, виробляються в ньому – так звані «вічні ліки» (ендогенні карденоліди). Сьогодні достовірно відомо, що до таких сполук відноситься убаїн та ряд інших карденолідів. Показано, що убаїн виділений з плазми крові людей, які ніколи не приймали карденоліди, ідентичний рослинному убаїну [1].

Раніше при розробці методик ідентифікації та кількісної оцінки вмісту карденолідів в субстанції «Корглікон» та ін'єкційних препаратах на його основі нами було підібрано хроматорграфічні параметри для розділення карденолідів методом високоефективної тонкошарової хроматографії (ВЕТШХ) [2]. Під час подальших досліджень щодо оптимізації параметрів розділення був помічений вплив температури на ефективність та розділювальну здатність карденолідів під час їх хроматографування в товщі ВЕТШХ-пластинок.

Крім основних карденолідів сумарного лікарського засобу «Корглікон» (конвалітоксин, дезглюклхейротоксин, конвалітоксол, конвалозид, локунд'езид) для досліджень ми також обрали убаїн та цимарин, що представляють практичний інтерес та хроматографуються в межах хроматографічної пластинки (табл. 1).

Умови хроматографування. Висхідне, одномірне елюювання в насиченій N-камері; час насичення 1.0 год. при температурах 4.0 °C та 24.0 °C.

Нерухома фаза: пластинки НРТLC Silica gel 60 фірми «Merck» (Німеччина), 10x10 см, промиті безпосередньо перед розділенням метанолом, висушені на повітрі протягом 15 хв. та активовані при 130 °C протягом 30 хв. (активовані ВЕТШХ-пластинки зберігали у вакуум-ексикаторі, та захищали від дії атмосферної вологи під час нанесення проб покривним склом).

Нанесення: по 5 мкл смугами 10x0.1 см (бл. 5 мкг кожного карденоліду).

Рухомі фази наведені в табл. 1; фронт елюента 7.0 см, старт на відстані 1.0 см від нижнього краю пластинки; час розділення від 11 до 16 хв.

Візуалізація: оброблену 10% (v/v) розчином сірчаної кислоти ВЕТШХ-пластинку нагрівали при 105 °C протягом 3 – 5 хв. та переглядали при денному світлі та під ультрахеміскопом при довжині хвилі 366 нм.

Було зроблено допущення, що вплив температури на ефективність та розділювальну здатність карденолідів є наслідком різної розчинності

карденолідів в змішаних розчинниках в залежності від температури та зменшенні швидкості переміщення рухомої фази за рахунок зниження температури. Також даний ефект можна пояснити конкуруванням адсорбційного та розподільчого механізмів розділення в тонкому шарі сорбенту. Так, при зниженні температури в хроматографічній камері (ХК) абсолютна вологість не змінюється, але, оскільки насичуюча вологість зменшується, автоматично збільшується відносна. Зворотна картина спостерігається при нагріванні ХК. З літератури відомо, активність шару пластинки, що поміщена в ХК, буде змінюватися залежно від відносної вологості в ХК: при зниженні температури активність шару знижується (рухома фаза містить воду) – переважає розподільчий механізм (ефективність розділення збільшується); при підвищенні температури переважає адсорбційний механізм (ефективність розділення знижується), що було підтверджено експериментальними даними (табл. 1).

Таблиця 1. Хроматографічна поведінка карденолідів

Склад рухомої фази	Карденолід	R _f		Зростання ефективності
		t, 24.0 °C	t, 24.0 °C	
ацетон– метилетилкетон – Н ₂ О (25:25:4)	Цимарин	0.69	0.68	↓
	Дезглюкохейротоксин	0.55	0.54	
	Конвалітоксин	0.50	0.52	
	Конвалітоксол	0.46	0.49	
	Локунд'езид	0.42	0.46	
	Конвалозид	0.27	0.33	
	Убаїн	0.22	0.26	
ацетон – метилетилкетон – Н ₂ О (25:25:3)	Цимарин	0.67	0.66	
	Дезглюкохейротоксин	0.51	0.53	
	Конвалітоксин	0.46	0.49	
	Конвалітоксол	0.41	0.43	
	Локунд'езид	0.36	0.39	
	Конвалозид	0.20	0.21	
	Убаїн	0.16	0.17	
ацетон – метилетилкетон – Н ₂ О (25:25:2)	Цимарин	0.65	0.65	
	Дезглюкохейротоксин	0.48	0.49	
	Конвалітоксин	0.42	0.44	
	Конвалітоксол	0.36	0.37	
	Локунд'езид	0.29	0.30	
	Конвалозид	0.11	0.11	
	Убаїн	0.09	0.09	
ацетон – метилетилкетон – Н ₂ О – 25% р-н аміаку (25:25:4:0.1)	Цимарин	0.69	0.65	
	Дезглюкохейротоксин	0.45	0.46	
	Конвалітоксин	0.40	0.43	
	Конвалітоксол	0.37	0.39	
	Локунд'езид	0.31	0.35	
	Конвалозид	0.15	0.18	
	Убаїн	0.13	0.16	
Ефективність		→		

[1] Эндогенные кардиотонические стероиды: клинические перспективы / О. В. Федорова, Л. С. Коростовцева, Дж. И. Шапиро, А. Я. Багров // Артериальная гипертензия. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 220–232.

[2] Хроматографические методы в аналитическом обеспечении создания и контроля качества лекарственных средств в Украине / В. П. Георгиевский, Г. В. Георгиевский, А. А. Зинченко, А. Ю Куликов, Е. С. Назарова, А. В. Колисник ; под ред. член-кор. НАН Украины В. П. Георгиевского – Х. : «НТМТ», 2016. – 288 с.

СОРБЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ САПОНИТОМ

Крутиенко А. Г.¹, Брылёва Е. Ю.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

krutienko.anastasiya@mail.ru

Уникальные физико-химические свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) определяют возможность их широкого использования в различных областях промышленности. Основными сферами их применения являются изготовление магнитов, производство современных катализаторов для нефтехимии, высококачественной оптики и стекла, а также приборов на их основе. Для извлечения РЗЭ из руд и их разделения используют такие методы, как сорбция, экстракция и осаждение. Групповое извлечение малых содержаний лантаноидов из водных растворов наиболее целесообразно проводить с использованием синтетических или природных сорбционных материалов.

В работе изучена возможность применения для этих целей природного сорбента – сапонита. Известно, что он не токсичен и обладает высокими адсорбционными и ионообменными свойствами [1-3]. Впервые в мировой практике промышленные залежи сапонитовых глин были открыты в Украине.

В работе была изучена зависимость эффективности извлечения ряда лантаноидов натуральным сапонитом от кислотности раствора в диапазоне рН от 1 до 7. Определение содержания лантаноидов в исходных растворах и растворах после сорбции проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Было показано, что степень извлечения лантаноидов из их смеси увеличивается с ростом рН, достигая максимума (45-55 %) при рН 5. Для дальнейших экспериментов по изучению сорбции отдельных лантаноидов были выбраны гадолиний и европий. Гадолиний открывает подгруппу тяжелых лантаноидов, и на него приходится так называемый «гадолиниевый излом». Особый интерес к европию обусловлен тем, что этот элемент является структурным аналогом америция, что часто используют при разработке сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов.

Были получены изотермы сорбции ионов европия и гадолиния на изучаемом сапоните. Показано, что сорбция Eu(III) и Gd(III) описывается уравнением Ленгмюра, что указывает на мономолекулярную адсорбцию. Изотерма принадлежит к первому типу изотерм адсорбции, что характерно для микропористых твёрдых тел. Предельная сорбционная емкость для ионов европия составила 94,34 мг/г, для ионов гадолиния – 57,14 мг/г.

[1] Дмитренко Ю.А. Сорбция соляной кислоты сапонитом / Ю.А. Дмитренко, А.В. Мамченко, – К.: Химия и технология воды, т. 35, №1, 2013, – стр. 29-42

- [2] Дмитренко Ю.А. Оценка сорбционных свойств сапонита по отношению к фторид-ионам / Ю.А. Дмитренко, А.В. Мамченко, Н.И. Шпилевая, – К.: Химия и технология воды, т. 34, №6, 2012, – стр.460-468
- [3] Пшинко Г.Н. Очистка вод, содержащих уран, сапонитовой глиной / Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, А.А. Боголепов, В.В. Гончарук, – К.: Химия и технология воды, т. 32, №1, 2010, – стр. 20-29

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И МЕДИ В ЛЕЧЕБНОЙ ГЛИНЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ И АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИТОН X-100

МанзOLEВСКИЙ В. А., ЮРЧЕНКО О. И., ТИТОВА Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Manzolevskiy@gmail.com

Глина обладает мощнейшей целительной силой — она быстро и эффективно устраняет различные воспаления и снимает боль. С ее помощью лечат мигрень, болезни сердца и сосудов, желудочно-кишечного тракта, мочевыделительной и дыхательной сферы, кожи и прочих органов и систем. Она активизирует иммунную систему, улучшает обмен веществ, ускоряет заживление ран и язв. Глина даже способствует выработке красных кровяных телец в крови (эритроцитов) и с ее помощью можно справиться с анемией. Издревле известно, что умывание глиняной водой улучшает цвет лица и сужает поры.

Среди вредных тяжелых металлов можно выделить медь и свинец. Дети младшего возраста особенно уязвимы к токсичному воздействию свинца, и их здоровье может подвергаться глубоким и постоянным негативным изменениям, в первую очередь влияющим на развитие мозга и нервной системы. Свинец также вызывает долгосрочные последствия у взрослых, включая повышенный риск высокого кровяного давления и повреждение почек. Влияние высокого уровня свинца на беременных женщин может вызывать выкидыши, мертворождения, преждевременные роды и низкий вес при рождении, а также незначительные пороки. Переизбыток содержания меди может вызывать такие симптомы, как депрессия, боли в мышцах и суставах, бессонница или частая раздражимость. Все эти факторы делают актуальными определения содержания этих элементов в данном образце.

Цель работы — определение концентрации свинца и меди в лечебной глине атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методами. В эксперименте использовали Тритон X-100 ($w=4\%$). Градуировочные растворы свинца и меди ($1;3;5;7;10 \cdot 10^{-4}$ г/л) были приготовлены путем разбавления исходного раствора соответствующего металла концентрацией 0,1 г/л.

Пробоподготовка производилась в виде отбора серии навесок и последующем их растворением в концентрированной азотной кислоте. Растворы упаривались, а после фильтровали в колбу. В ходе работы выбрано время обработки УЗ и концентрация Тритона X-100 такие, при которых наблюдается максимальный аналитический сигнал.

Путем варьирования массы навески образца установлено, что данная методика не содержит значительных систематических погрешностей.

Проведено определение содержания свинца и меди методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии. Проведено сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами по Т- и F-критерию. Проверка правильности произведена методом «введено-найдено».

Оценен предел обнаружения металлов. Результаты сопоставлены с литературными данными [1]. Получены значения ниже, чем в источнике. Данная методика является более селективной для определения металлов, чем методика в литературном источнике.

[1] Алемасова А.С. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія: навч. посіб. / А.С. Алемасова, А.М. Рокун, І.О. Шевчук. – Севастополь: Вебер, 2003. – 308с.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

Онижук Н. О., Иванов В. В., Холин Ю. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

foxfifax@mail.ru

Регрессионный анализ является одним из основных инструментов в решении задач физической и аналитической химии. Наиболее распространенным математическим аппаратом при построении регрессионных уравнений является стандартный метод наименьших квадратов (Ordinary Least Squares, OLS).

Геометрический смысл метода OLS и многих его модификаций одинаков – минимизация отклонений зависимой переменной (y) при заданных значениях предикторов (x) (рис. 1, А). Определенной разновидностью метода, в рамках представления рис. 1, А, является метод наименьших модулей (Least Absolute Deviation, LDA), в котором уравнение строится путем минимизации соответствующего модуля отклонений.

С геометрической точки зрения, корректное расстояние от точки до прямой (1) определяется перпендикуляром (рис. 1, В). Метод построения регрессионной прямой ODR (Orthogonal Distance Regression) основан на минимизации суммы квадратов длин перпендикуляров h^2 к регрессионной прямой. Уравнение регрессии можно также построить на основе минимизации суммы модулей расстояний $|h|$. Такой метод (метод наименьших модулей ортогональных расстояний, Least Absolute Deviation of Orthogonal Distances, LADOD) не был описан ранее.

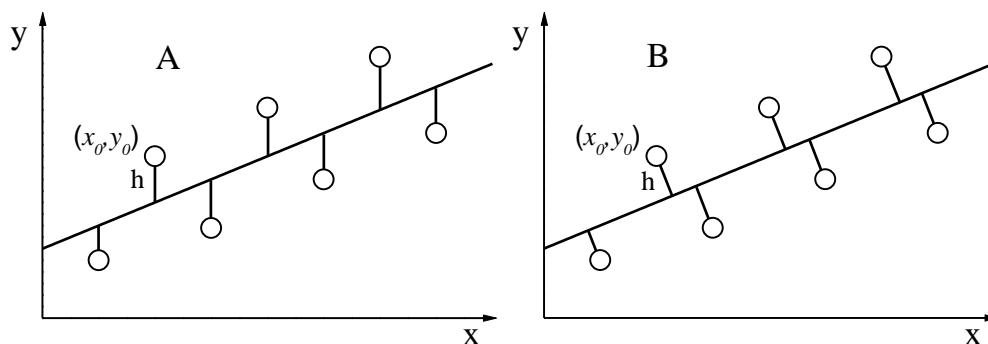


Рис. 1. Графическое представление методов построения регрессионного уравнения OLS и LDA (А) и методов ODR и LADOD (В).

Целью настоящей работы является проведение модельных расчетов, основанных на различных альтернативных способах построения линейной функции.

В таблице 1 указаны минимизируемые функции для каждого метода и вариант расчета регрессионных коэффициентов в случае простейшего регрессионного уравнения $y = \beta_0 + \beta_1 x$.

Таблица 1. Выражения для минимизируемой функции и регрессионных коэффициентов и в различных подходах

Метод	Функция	Коэффициент β_1
OLS	$U(\beta_0, \beta_1) = \sum_i (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2$	$\beta_1 = \frac{s_{xy}}{s_{xx}}$
ODR	$U(\beta_0, \beta_1) = \frac{\sum_i (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2}{1 + \beta_1^2}$	$s_{xy} \beta_1^2 + (s_{xx} - s_{yy}) \beta_1 - s_{xy} = 0$
Коэффициент β_0 : $\beta_0 = \bar{y} - \beta_1 \bar{x}$		
LAD	$U(\beta_0, \beta_1) = \sum_i y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i $	$\beta_1 = \frac{\tilde{s}_{xy}}{\tilde{s}_{xx}}$
LADOD	$U(\beta_0, \beta_1) = \frac{\sum_i y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i }{\sqrt{1 + \beta_1^2}}$	$\tilde{s}_{xx} \beta_1^3 + (2\tilde{s}_{xx} - \tilde{s}_{yy}) \beta_1 - 2\tilde{s}_{xy} = 0$
Коэффициент β_0 : $\beta_0 = \tilde{y} - \beta_1 \tilde{x}$		

В таблице величины, обозначенные как \tilde{a} – взвешенные величины, с весовым множителем $w_i \sim (|y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i| + \varepsilon)^{-1}$, $\varepsilon = 10^{-6}$, \bar{a} – средние значения; s_{xx} , s_{yy} – дисперсии, а s_{xy} – ковариация.

При обработке слабо коррелированных наборов предикторов и зависимых переменных наиболее сильно видно принципиальное различие двух подходов (рис. 2). Причем интуитивно более верным выглядит результат методов ODR и LADOD.

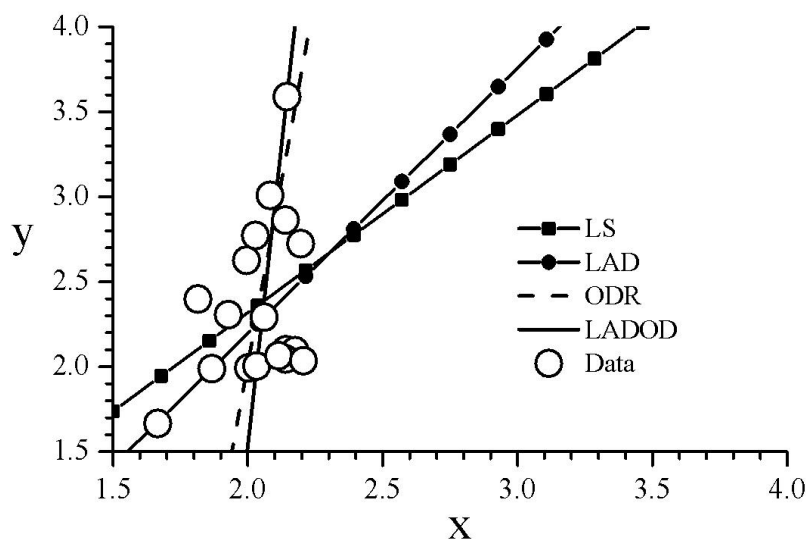


Рис. 2. Аппроксимация слабо коррелированных величин.

В целом метод LAD подтвердил свою робастность в задачах, когда число точек достаточно велико. Но в ситуации, когда число точек мало, а разброс данных велик, LAD-решения могут оказаться неадекватными.

Методы ODR и LADOD в целом ведут себя похожим образом, и в ряде случаев показали хорошие результаты при больших разбросах в исходных данных. Однако их широкое применение все еще остается под вопросом.

СЕНСИБІЛІЗАТОРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПРОТЕЇНІВ НА ОСНОВІ УРАНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ З ПОХІДНИМИ 1,2,4-ТРІАЗОЛУ

Павлівська Ю. А., Ващенко А. В., Старова В. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

yuliyapavlivska@mail.ru

Відомо, що хімічні сполуки, які містять іони уранілу, проявляють мутагенні і токсичні властивості. Іони уранілу викликають розвиток тривалого окиснюваного стресу, що супроводжується пошкодженням білків, ДНК та інших біологічно активних сполук [1]. При з'ясуванні біологічної дії сполук уранілу виникає необхідність контролю за зміною структури та вмісту білків, нуклеотидів, амінокислот та ін. Перспективним методом дослідження ряду клітинних процесів, зокрема міжбілкових взаємодій, в режимі реального часу є сенсibilізована люмінесценція іонів лантанідів та ураніл-іону [2]. Метою роботи було з'ясувати можливість використання біядерних комплексів з ураніл-іоном на основі 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазолу як сенсibilізаторів люмінесценції білків.

Для дослідження було обрано 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазол як полідентатний ліганд H_3L , що характеризується високою гідрофобністю ($\log P = 1,86$) та має слабкі основні властивості ($pK_a = 8,4$). Встановлена здатність даного ліганду формувати біядерну координаційну сполуку уранілу складу $(UO_2)_2(HL)_2$, яка має планарну будову та проявляє флуоресцентні властивості. При цьому, комплексоутворення призводить до батохромного зсуву спектру поглинання ($\Delta\lambda = 44$ нм) відносно спектру ліганду та значного зменшення інтенсивності флуоресценції ($\Delta I_{em} = 41$ у.о.). Примітно, що при додаванні наномолярних кількостей $(UO_2)_2(HL)_2$ до водного розчину овальбуміну відбувається різке зростання інтенсивності флуоресценції білку ($\Delta I^{em} = 189$ у.о.). Таке явище, може бути обумовлено здатністю уранільного комплексу до сенсibilізованої люмінесценції. Доведено, що взаємодія $(UO_2)_2(HL)_2$ з білком відбувається за рахунок утворення стійких іонних асоціатів даного комплексу з молекулами амінокислот. Так, константа стійкості асоціату $(UO_2)_2(HL)_2$ з фенілаланіном становить $2,7 \cdot 10^4$.

Таким чином одержані результати свідчать про можливість біядерного комплексу уранілу з 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазолом взаємодіяти з біомолекулами та сенсibilізувати люмінесценцію білків.

[1] Hartsock W.J., Cohen J.D., Segal D.J. Chem. Res. Toxicol., 2007, v. 20, p. 784–789.

[2] Welch, C. M.; Elliott, H.; Danuser, G.; Hahn, K. M. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2011, 12, 749–756.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ КОСМЕТИЧНИХ МІЮЧИХ ЗАСОБІВ

Пилипенко М. А., Никифорова О. М.

Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна,

maripilipenko1805@gmail.com

У побуті ми практично щоденно зустрічаємося з продуктами хімічної промисловості. Нині побутова хімія — це самостійна галузь промисловості. Це мийні, дезінфікуючі засоби, косметичні миючі засоби, автокосметика тощо. Всі синтетичні миючі засоби є органічними сполуками. Основною складовою частиною СМЗ є органічні поверхнево-активні речовини.

ПАР мають великий спектр застосування: емульгатори і диспергатори, стабілізатори пін, чистячі та миючі добавки. Найпоширенішими ПАР в миючих засобах є лаурил- і лауратсульфати, але існує думка, що вони дуже небезпечні. Тому краще використовувати безсульфатні косметичні миючі засоби, які не мають у своєму складі синтетичних ПАР, а мають тільки натуральні речовини. В даній роботі були проведені дослідження різних косметичних миючих засобів: виміряна область ККМ, виміряні розмір часток та електрокінетичний потенціал, оцінена миюча здатність. Таким чином в роботі розглянуті актуальні питання хімії поверхнево-активних речовин [1].

Мета роботи: дослідження та порівняння властивостей деяких косметичних миючих засобів.

Була оцінена миюча здатність СМЗ, доцільність їх використання.

Об'єктами дослідження були обрані косметичні миючі засоби: шампуні для волосся «Зелёная аптека» та «GARNIER Fructis», міцелярні води «family DOCTOR» та «Чёрный жемчуг».

Предметом дослідження є визначення: області ККМ, рН залежно від концентрації, солюбілізаційної здатності, стійкості пін та розміру часточок.

Задача роботи: оцінити якість засобів за всіма можливими параметрами. Вона оцінена за критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), що визначена методами кондуктометрії, поверхневого натягу та віскозиметрії. Досліджена солюбілізаційна здатність та стійкість пін. Також визначено значення рН розчинів досліджених речовин. Для кількісної оцінки були визначені розміри та електрокінетичний потенціал часточок речовин у складі СМЗ. В таблиці наведені результати деяких досліджень.

Табл.1. Область ККМ для шампунів

Метод дослідження	ККМ, моль/л	
	GARNIER Fructis	Зелёная аптека
Віскозиметрія	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Поверхневий натяг	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Кондуктометрія	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Оцінка миючої здатності СМЗ дає змогу обирати ефективні і водночас економічні засоби, які є найменш шкідливі для людини та довкілля. Тема є досить актуальною, як в побутовому так і в науковому плані, тому що вивчення поверхневої активності речовин дає змогу розробляти нові мийні засоби і покращувати їх мийні властивості.

За результатами досліджень перевага була зроблена на користь шампуню «Зелёная аптека» та міцелярної води «family DOCTOR».

[1] Абрамзон А.А. Поверхностно- активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988.- 200 с.; ил.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И УЛЬТРАЗВУКА НА ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА И ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

Пономарёв В. К., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

vad.ponomarov@gmail.com

Пластовые воды – спутники нефтяных и газовых месторождений. Анализом микроэлементного состава пластовых вод можно определить наличие нефти и газа в различных породах. Содержание меди, железа, свинца, марганца, цинка свидетельствует о том, что данное месторождение богато залежами нефти и газа. Также, тяжелые металлы оказывают серьезное влияние на экологию местности. Эти факторы определяют важность точного определения и контроля над содержанием тяжелых металлов в пластовых водах.

Для определения состава пластовых вод в аналитической химии используют различные физико-химические методы: атомно-абсорбционную спектроскопию, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрию, хроматографию, рентгенофлуоресцентный анализ, спектрофотометрию. Одним из наиболее оптимальных методов анализа является атомно-абсорбционный. Его преимуществами являются высокая точность определения, селективность и хорошая сходимость результатов.

Целью работы является изучение влияния поверхностно-активных веществ и ультразвуковой обработки на предел обнаружения и чувствительность атомно-абсорбционного определения железа, свинца и меди в пластовых водах.

Было исследовано влияние массовой доли добавляемого поверхностно-активного вещества (ТритонХ-100) в процессе пробоподготовки на величину аналитического сигнала. Показано, что при массовой доле ПАВ равной 3 % наблюдается максимальный аналитический сигнал за счет того, что введение ПАВ понижает поверхностное натяжение и вязкость. Также, исследована продолжительность обработки проб ультразвуком. Показано, что максимальная эффективность достигается при обработке в течении 15 мин.

Для результатов атомно-абсорбционного определения аналитов стандартное отклонение не превышает 0,02.

Оценено предел обнаружения аналитов атомно-абсорбционным методом. Показано, что полученные результаты ниже литературных.

Исходя из результатов работы, можно сделать вывод, что поверхностно-активные вещества и обработка ультразвуком повышают аналитический сигнал и понижают предел обнаружения.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ГАЗОКОНДЕНСАТЕ

Стрилец Д. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

striletsdmytro@gmail.com

Немаловажное место в составе нефти и газоконденсата занимают микроэлементы. Данные о микроэлементном составе могут нести в себе геолого-геохимическую информацию, по которым можно определить возраст газового конденсата, пути и направления миграции и скопления.

Кроме того, такие микроэлементы, как железо и медь, содержащиеся в газоконденсате, во время его переработки могут вызывать отравление катализаторов, коррозию оборудования и попадать в значительных количествах в получаемые продукты его переработки. Применение таких продуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием. Использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию активных элементов двигателей. Совокупность вышеперечисленных обстоятельств показывает необходимость и целесообразность изучения микроэлементного состава газового конденсата в интересах целого ряда отраслей.

Для определения микроэлементного состава газоконденсата используются различные методы определения в аналитической химии: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный, хроматографический, масс-спектрометрия. Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой методы являются наиболее подходящими для определения железа и меди, так как позволяют с наибольшей точностью определять концентрацию этих металлов, обладают высокой селективностью и сходимостью результатов.

Целью данной работы является сопоставление результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения железа и меди в газоконденсате.

Объектом исследования является газоконденсат стабильный, добытый из Котелевского газоконденсатного месторождения.

В качестве методов пробоподготовки были выбраны эмульсификация проб и ультразвуковая обработка. Применение водных растворов поверхностно-активных веществ приводят к повышению чувствительности определения металлов за счет уменьшения поверхностного натяжения и вязкости исследуемых растворов. В ходе работы было установлено, что чувствительность атомно-абсорбционного определения железа и меди повысилась с использованием ПАВ Тритон X-100.

Для повышения точности и правильности результатов анализа, в работе использовались стандартные образцы состава металлоорганических соединений. В качестве элементоорганических стандартных образцов были выбраны ацетилацетонат железа(III) и ацетилацетонат меди(II).

Путем варьирования массы навески образца установлено отсутствие систематической погрешности.

Правильность результатов анализа проведено методом «введено-найдено» и сопоставлением результатов, полученных двумя независимыми методами.

Сопоставление результатов, полученных атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами, проведено по критериям Стьюдента и Фишера. Результаты являются равнозначными, разница в воспроизводимости имеет случайный характер, а расхождение средних, полученных двумя независимыми методами, незначимо и оправдано случайным разбросом.

В ходе работы был оценен предел обнаружения железа и меди.

ЗАГАЛЬНИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ АНТИМІКРОБНИХ ПРЕПАРАТІВ В МЕДІ НАТУРАЛЬНОМУ

Терещенко О. В.¹, Бохан Ю. В.¹, Форостовська Т. О.¹, Денисенко Є. П.²

¹ Кіровоградський державний педагогічний університет
ім. Володимира Винниченка, м. Кропивницький

² Випробувальна лабораторія ФОП Кошлатого Я. А., м. Кропивницький

khimiyar@mail.ua

Потенціальні можливості в галузі промислового бджільництва України визначають її місце в першій десятці найбільших світових експортерів меду. Зростання попиту на Європейському ринку на "екологічно чисті" продукти харчування, та високий, порівняно з вітчизняним, рівень їх цін, створює привабливу ситуацію для вітчизняних виробників меду. Але, детальне вивчення даного питання висвітлює ряд реальних перешкод на шляху до європейського ринку. Найбільш важлива з них дотримання належного контролю за безпекою та якістю меду.

Мед, як і інші продукти бджільництва вважається індикатором екологічного стану довкілля, тому в Україні є обов'язковим контроль на дотримання МДР в ньому залишків таких небезпечних речовин, як радіонукліди, токсичні елементи, пестициди, інсектициди та акарициди [1].

Дослідження присвячено висвітленню набагато складнішої ситуації в галузі контролю за вмістом в меді речовин, що застосовують для лікування захворювань бджіл та розплоду, йдеться про залишкові кількості антимікробних препаратів які містять тетрацикліни, стрептоміцин, сульфаніламід, нітрофуран, хлорамфенікол (левоміцетин) та інші, які в Україні досі, не зважаючи на заборону, застосовують в бджільництві для лікування захворювань бджіл на різних етапах їх розвитку.

Для більшості продукції тваринництва вимоги до меж чутливості методів, при визначенні в них небажаних речовин, зокрема залишкових кількостей ветеринарних препаратів та пестицидів, обумовлює наявність затверджених МДР, які встановлюються тільки для речовин, які офіційно зареєстровані в країнах ЄС, і їх дозволено для застосовування в технологіях вирощування сільськогосподарської продукції. Для усіх інших речовин, які належать, або до категорії заборонених, або тих, що незареєстровані для застосування в окремих напрямках сільськогосподарського виробництва, межу встановлює здатність аналітичного методу визначити ту чи іншу речовину.

Необхідно зазначити, що в Україні не зареєстровано жодного препарату для лікування бджіл, який би містив вищезгадані діючі речовини. Наявність залишків згаданих речовин в меді є наслідком несанкціонованого та безконтрольного застосування бджолярами, або медичних препаратів доступних в роздрібних аптеках гуманної медицини, або завезених

контрабандою препаратів для бджільництва зареєстрованих в Російській Федерації.

На теперішній час для визначення залишкових кількостей діючих речовин ветеринарних препаратів в меді світові лабораторії використовують сучасні методи контролю - скринінгові та підтверджуючі (табл.1); в таблиці міститься інформація щодо межі визначення цих методів (LD) та регулятивних вимог законодавства щодо наявності антибіотиків в меді [2-4].

Табл. 1. Порівняльна оцінка чутливості сучасних методів визначення залишкових кількостей антимікробних препаратів в меді

Назва методу аналізу (міжнародна аббревіатура)	Вміст залишків субстанцій/груп антимікробних препаратів в мкг/кг (ppb)											
	хлорамфенікол		нітрофуран		тетрацикліни		стрептоміцин		сульфатіазол		метронідазол	
	LD	вимоги	LD	вимоги	LD	вимоги	LD	вимоги	LD	вимоги	LD	вимоги
радіорецепторний аналіз (RIA/CHARM)	0,3	<0,1	0,3- 0,8	<0,5	10,0 - 20,0	<5,0	10,0	<5,0	20	<2,0	0,3	<2,0- 0,5
імуноферментний аналіз (ELISA)	0,10- 0,15	<0,1	0,2- 0,5	<0,5	5,0- 3,0	<5,0	5,0- 3,0	<5,0	2,0 - 3,0	<2,0	0,10 - 0,15	<2,0- 0,5
біосенсорний імуноферментний аналіз (BAT)	0,14- 0,15	<0,1	0,08- 0,5	<0,5	5,0	<5,0	5,0	<5,0	5,0	<2,0	-	<2,0- 0,5
рідинна хроматографія з МС/МС детектуванням (LC/MS/MS)	0,05- 0,10	<0,1	0,3- 0,5	<0,5	0,05 - 0,10	<5,0	5,0- 10,0	<5,0	1,0 - 3,0	<2,0	0,05 - 0,10	<2,0- 0,5

Перші три методи, що представлені в таблиці належать до скринінгових, які використовуються, щоб виявити наявність субстанції або класу субстанцій нижче регуляторного рівня. Ці методи високопродуктивні і використовуються для випробування великої кількості зразків, щоб виявити потенційно невідповідні результати. Хоча результати одержані цими методами часто добре корелюють з результатами, одержаними підтверджуючими методами, їх відносять до напівкількісних методів.

Дані табл. 1 стверджують, що рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектуванням (LC/MS/MS) є найбільш ефективним методом при визначенні різних типів залишків діючих речовин ветеринарних препаратів, а також пестицидів.

[1] Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. Учебник. 6-е изд., перераб. и доп. М.: МГУ, Наука, 2004. – С. 12-14.

[2] Єгоров А. М., Осипов А. П., Дзантиєв Б. Б., Гаврилова О. М. Теорія і практика імуноферментного аналізу. 1991, Москва: Вища школа. – С. 3-4.

[3] Янович Д. // Журнал “Виробнича лабораторія” – 2014., № 1 – С. 20-23

[4] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Издание второе, переработанное и дополненное. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 704с.

ВАЛИДАЦИЯ ВЭЖХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ РИВАСТИГМИНА ГИДРОТАРТРАТА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ

*Федосенко А. А.², Егорова А. В.¹, Скрипинец Ю. В.¹, Леоненко И. И.¹,
Мальцев Г. В.², Антонович В. П.¹*

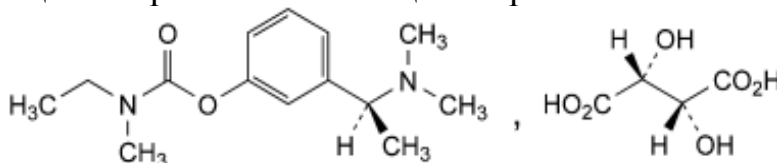
¹ Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
² ОДО «ИНТЕРХИМ»

yegorova@interchem.com.ua

Процедура очистки фармоборудования включает отбор образцов и испытания на допустимые остаточные количества активных фармацевтических ингредиентов на поверхностях во избежание перекрестной контаминации при переходе от одного лекарственного препарата к другому [1, 2].

Предложены высокочувствительные методики хроматографического (ВЭЖХ) и люминесцентного (Люм) определения следовых количеств ривастигмина гидротартрата (РГ) в смывах при очистке фармацевтического оборудования. Разработанные методики валидированы по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения.

Ривастигмина гидротартрат — 3-[(1S)-1-(диметиламино)этил]фенил-N-этил-N-метилкарбамат гидро(2R,3R)-2,3-дигидроксибутандиоат селективно повышает содержание ацетилхолина в коре головного мозга, улучшает когнитивные процессы при болезни Альцгеймера.



Градуировочные графики представлены в интервалах концентраций 0,5–50,0 мкг/мл (ВЭЖХ) и 0,5–20,0 мкг/мл (Люм), пределы обнаружения равны 0,38 мкг/мл и 0,48 мкг/мл, соответственно (рис. 1, 2). Эффективность метода отбора проб составляет около 83 %.

Смывы с поверхности фармоборудования отбирают хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha[®] Sampling Swab марки ТХ 715, смоченными в дистиллированной воде. Аппликатор со смывом с поверхности фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл раствора для пробоподготовки (ВЭЖХ) или 5,0 мл воды (Люм) и проводят десорбцию в течение 10 мин.

Содержание ривастигмина гидротартрата (X), в микрограммах в смыве, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot 5, \quad (1)$$

где: C – концентрация РГ, полученная по соответствующему градуировочному графику, в мкг/мл.

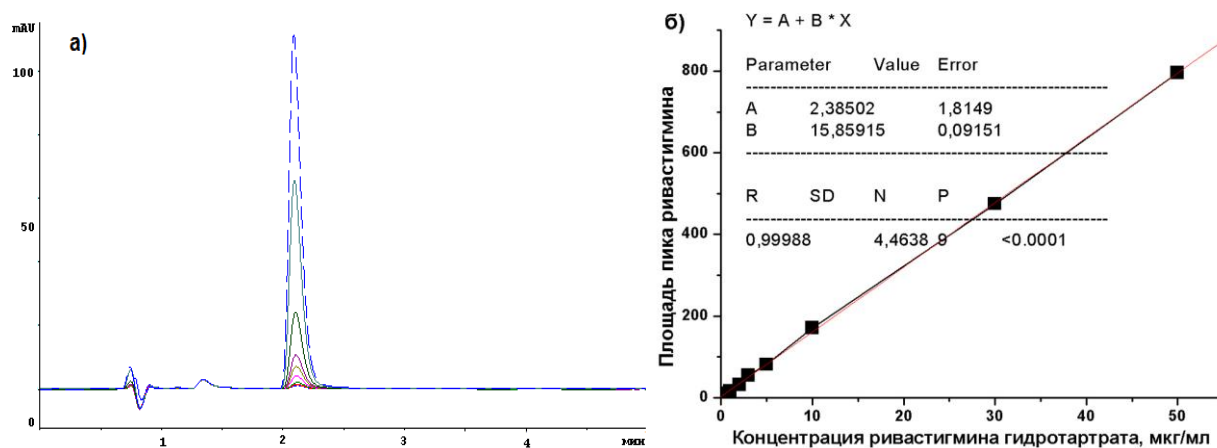


Рис. 1. Хроматограммы модельных растворов ривастигмина гидротартрата (а) и градуировочный график (б) для его определения

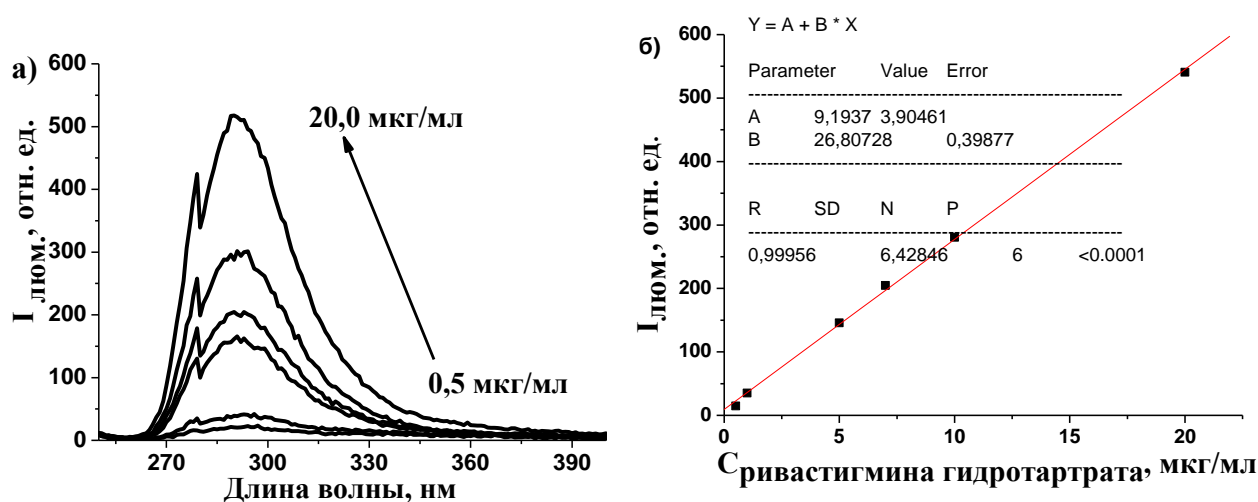


Рис. 2. Спектры собственной люминесценции РГ (а); градуировочный график для люминесцентного определения РГ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 262$ нм; усиление 560).

Установлено, что данные методики позволяют получать сопоставимые результаты. Люминесцентная методика по сравнению с ВЭЖХ обладает рядом преимуществ: меньшая трудоемкость, экспрессность и меньший расход реагентов.

Проведено определение остаточных количеств РГ на поверхностях оборудования предприятия ОДО «ИНТЕРХИМ». Полученные результаты подтвердили удовлетворительное качество очистки.

[1] McCormick P.Y., Cullen L.F., "Cleaning Validation," in Pharmaceutical Process Validation, edited by Berry R.I., Nash R.A., second edition, Marcel Dekker, Inc., New York, P. 319-341.

[2] А.В. Егорова, А.А. Федосенко, Г.В. Мальцев, В.П. Антонович. Аналитика и контроль, 2015, Т. 19, № 4. С. 387-392.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Чередниченко Е. В.

Одесская национальная академия пищевых технологий

cherednychenko.liza@gmail.com

Хмель применяется в медицине, используется в пищевой и пивоваренной промышленности, в пекарном производстве, в фармацевтической промышленности, в производстве биологически активных добавок. Содержания α -горьких кислот и общее содержание горьких веществ являются главными факторами при оценке качества хмеля в пивоварении. А полифенолы хмеля – одной из основных групп биологически активных веществ, определяющих его лечебные свойства.

В настоящей работе исследована возможность применения сенсibilизированной люминесценции лантанидов в оценке качества хмеля. Разработаны методики люминесцентного определения α -горьких кислот, общего содержания горьких веществ с использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III), а также суммы флавоноидов хмеля, с использованием в качестве аналитического сигнала люминесцентных свойств комплексных соединений флавоноидов с ионами иттрия (III) и цитрат-ионом в присутствии бычьего сывороточного альбумина.

Установлено, что наиболее высокую интенсивность люминесценции флавоноиды имеют при комплексообразовании с ионами иттрия (III). В качестве полифенольного стандарта согласно литературным данным использовали рутин, с помощью которого были выбраны оптимальные условия проведения анализа. Интенсивность люминесценции рутина в растворе невелика, она растет при комплексообразовании с ионами иттрия (III) и цитрат-ионами, о чем свидетельствует смещение максимума люминесценции в коротковолновую область спектра ($\lambda_{\text{изл.}} = 522 \text{ нм}$) по сравнению с комплексом иттрий (III) - рутин ($\lambda_{\text{изл.}} = 570$). Интенсивность люминесценции комплекса также увеличивается в присутствии бычьего сывороточного альбумина (БСА), который относится к глобулярным белкам. Интенсивность люминесценции комплекса иттрий(III)-рутин-цитрат в присутствии БСА зависит от pH раствора, максимум люминесценции наблюдается при pH 6,5-7,5. Для создания необходимого значения pH в растворе использовали уротропин. Интенсивность люминесценции комплекса оптимальна при концентрации иттрия (III) - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рутин - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, цитрата - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Этанольные растворы флавоноидов хмеля взаимодействуют подобно рутину с ионами иттрия (III), цитрат-ионами, их интенсивность увеличивается в присутствии БСА. Экстракцию флавоноидов из хмеля проводили по известной методике [2]. Определение осуществляли методом добавок.

Спектры поглощения α -горьких кислот и горьких веществ имеют в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения с максимумами при 275 нм и 244,2 нм и 270 нм соответственно, что обуславливает эффективное поглощение световой энергии лигандами. Энергия триплетных уровней лигандов (20500 см^{-1}), найденная из спектров флуоресценции, равна или выше энергии возбужденных уровней ионов Eu(III) (17300 см^{-1}) и Tb(III) (20500 см^{-1}), что делает возможным эффективное поглощение и последующий перенос энергии возбуждения от лигандов на резонансные уровни этих ионов. В присутствии горьких веществ указанные ионы проявляют интенсивную люминесценцию. Наиболее интенсивна люминесценция иона Tb(III) , который выбран нами для дальнейших исследований.

$I_{\text{люм.}}$ комплексов зависит от природы растворителя. Наибольшая $I_{\text{люм.}}$ обнаруживается в водно-этанольном растворе при содержании этанола 60%. Люминесценция комплексов наблюдается при pH 3,0 – 9,0 с максимумом люминесценции – при pH 5,8-6,1. Для создания необходимого значения pH в растворе использовали раствор уротропина. Интенсивность люминесценции тербия в растворе оптимальна при содержании ионов тербия $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Определение осуществляли методом добавок. Проверку правильности полученных результатов проводили методом «введено-найдено».

На основании проведенных исследований разработаны методики люминесцентного определения α -горьких кислот и горьких веществ в хмеле, методика определения суммы флавоноидов в хмеле.

[1] Алексеева М.А., Эллер К.И., Арзамасцев А.П. Определение полифенольных компонентов хмеля с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ. Хим.-фарм. журн., 2004, 38(12), 39-4.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛОФАЗЫ В ОГНЕУПОРАХ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ZrO_2 НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ

Шшиковский Д. А.

ПАО «УКРНИИ огнеупоров имени. А. С. Бережного»

shishkovskiydima@mail.ru

В ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для применения в футеровке камер горения высокотемпературных агрегатов, разработано и освоено производство набивных масс на фосфатной связке из стабилизированного диоксида циркония, обеспечивающих температуру службы более 2000 °С.

При изучении структуры и фазового состава этих огнеупоров, в зависимости от температуры их термообработки при 800-2200 °С, было установлено наличие в них стеклофазы в количестве ~1-8 % образование которой оказывает существенное влияние на термо-механические и эксплуатационные свойства вышеуказанных огнеупоров.

В связи с этим представляло интерес подробно изучить химический состав и количество стеклофазы, образующейся в образцах из диоксидциркониевой набивной массы, после их термообработки в диапазоне температур 800-2200 °С. Однако, до настоящего времени метод выделения стеклофазы и определения ее количества, с последующим определением химического состава по аттестованным методикам, в диоксидциркониевых огнеупорах не был разработан. Целью проведенной работы была разработка и аттестация такой методики химического анализа диоксидциркониевых огнеупоров на фосфатной связке.

Стеклообразующим компонентом при образовании стеклофазы в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке является оксид фосфора. Кроме того, в ее состав входят другие компоненты, которые взаимодействуют с фосфатной связкой при термообработке, а именно: ZrO_2 и оксиды, входящие в твердый раствор плавного стабилизированного диоксида циркония.

Суть теоретической и экспериментальной работы, при разработке данной методики, состояла в том, чтобы подобрать реагенты, их концентрацию и время выдержки в них анализируемого материала, при которых в течение короткого промежутка времени растворялись бы все компоненты стеклофазы но при этом не растворялись кристаллические фазы слагающие огнеупор.

В результате выполненных экспериментов были подобраны метод химического анализа, реагент и параметры для дальнейшей разработки методики выделения фосфатной стеклофазы:

- метод количественного химического анализа – гравиметрический;

— реактив для количественного выделения стеклофазы из пробы — смесь фтороводородной и хлороводородной кислот с концентрацией 0,5 % + 0,5%;

— время обработки пробы смесью кислот — 20 минут.

С использованием выбранных метода, реагента и параметров была выполнена серия определений массовой доли стеклофазы в одной пробе, проведена статистическая обработка полученных результатов, рассчитаны нормы погрешности измерений и метрологические характеристики, подлежащие контролю при аттестации данной методики количественного химического анализа.

В результате проведенной работы разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой доли (в диапазоне от 1 до 10 %) и химического состава стеклофазы в диоксидциркониевых огнеупорах на фосфатной связке. Расчеты, проведенные по экспериментальным данным, показали, что характеристики погрешности удовлетворяют требованиям нормативной документации и разработанная методика может быть рекомендована к применению для исследований диоксидциркониевых огнеупоров на фосфатной связке.

РАЗРАБОТКА УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕКНИДАЗОЛА

Шовковая О. В., Щетко А. Д., Клименко Л. Ю.

Национальный фармацевтический университет

lynnne2@ukr.net

Производные 5-нитроимидазола представляют собой группу антипротозойных лекарственных средств, широко используемых для лечения инфекционных заболеваний, вызываемых трихомонадами, лямблиями, лейшманиями, амебами и пр., а также в комплексной терапии язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, связанной с *Helicobacter pylori*. Секнидазол – лекарственный препарат из группы 5-нитроимидазолов, характеризующийся длительным периодом полувыведения из организма [1, 2].

Для определения секнидазола широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, обеспечивающий высокую селективность и чувствительность анализа [3, 4]. Для медицинских целей секнидазол применяется в высоких концентрациях; однократная пероральная доза составляет 1 – 2 г [1, 2]. Таким образом, мы можем использовать для его определения менее чувствительные методы анализа, такие как спектрофотометрия.

Целью нашей работы является разработка серии УФ-спектрофотометрических методик количественного определения секнидазола.

Исходя из химической структуры секнидазола можно предположить для него ряд превращений при изменении pH среды (рис. 1).

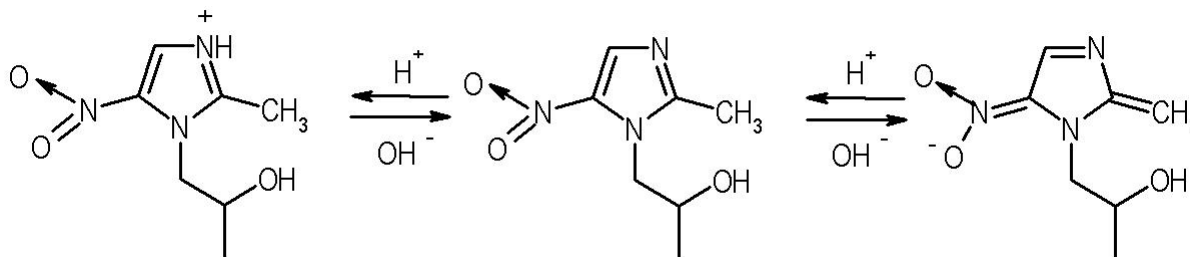


Рис. 1. Схема превращений секнидазола при изменении pH среды

Наличие такого рода превращений подтверждается данными УФ-спектрофотометрии (рис. 2): нами были получены УФ-спектры секнидазола в 0,1 М растворе хлористоводородной кислоты (А), 96% этаноле (В), 0,1 М метанольном растворе калия гидроксида (С), 0,1 М растворе натрия гидроксида (D) и показано, что при увеличении значения pH наблюдается пошаговое смещение максимума поглощения вещества вправо (277 нм → 310 нм → 314 нм → 319 нм). Для каждого максимума поглощения и растворителя соответственно рассчитаны значения удельного показателя поглощения в диапазоне концентраций 5 – 35 мкг/мл.

С использованием полученных данных относительно максимумов поглощения секнидазола в УФ-области спектра разработаны методики его количественного определения с применением соответствующих растворителей.

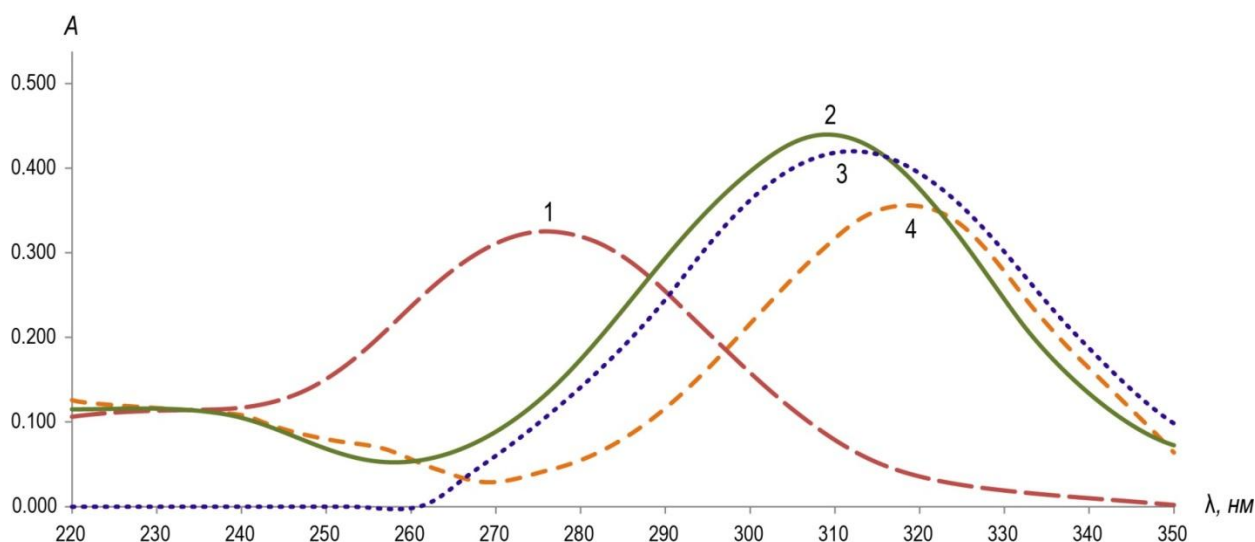


Рис. 2. УФ-спектри секнідазола ($l = 10$ мм; концентрація 10 мкг/мл):

1 – 0,1 М розв'язок кислоти хлористоводородної, $\lambda_{\max} = 277$ нм ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 321$);

2 – 96% етанол, $\lambda_{\max} = 310$ нм ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 432$);

3 – 0,1 М метанольний розв'язок калія гідроксиду, $\lambda_{\max} = 314$ нм ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 418$);

4 – 0,1 М розв'язок натрія гідроксиду, $\lambda_{\max} = 319$ нм ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 362$)

Проведена валідація розроблених методик по таким параметрам, як стабільність, лінійність, правильність і прецизійність в варіантах методу калібровочного графіка і методу стандарту для двох діапазонів застосування – 5 – 25 (30, 35) мкг/мл і 10 – 50 (60, 70) мкг/мл. Процедури А, В і D кількісного визначення секнідазола придатні для застосування.

Лучші показателі лінійності, правильності і прецизійності були зафіксовані для методики В в варіанті методу калібровочного графіка ($RSD_0^{model} = 0,290$, $R_c^{model} = 1,0000$, $\delta^{model} = 0,02\%$, $\Delta_{RR}^{model} = 0,69\%$) і для методики D в варіанті методу стандарту для діапазону застосування 5 – 25 мкг/мл ($RSD_0^{model} = 0,989$, $R_c^{model} = 0,9998$, $\delta^{model} = 0,71\%$, $\Delta_Z^{model} = 3,77\%$).

[1] Brook, I. (2016). Spectrum and treatment of anaerobic infections. J. Infect. Chemother., 22 (1), 1 – 13.

[2] Gillis, J. C., Wiseman, L. R. (1996). Secnidazole. A review of its antimicrobial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use in the management of protozoal infections and bacterial vaginosis. Drugs, 51 (4), 621 – 638.

[3] Li, X., Sun, J., Wang, G., Zheng, Y., Yan, B., Xie, H., Gu, Y., Ren, H. (2007). Determination of secnidazole in human plasma by high-performance liquid chromatography with UV detection and its application to the bioequivalence studies. Biomed. Chromatogr., 21 (3), 304 – 309.

[4] Ravi, S. K., Naidu, M. U., Sekhar, E. C., Rao, T. R., Shobha, J. C., Rani, P. U., Surya, K. J. (1997). Rapid and selective analysis of secnidazole in human plasma using high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl., 691 (1), 208 – 211.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ КОНДЕНСОВАНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ НА ОСНОВІ 5-АЛІЛ-4-АЛКІЛ-2-ТІОПРИМІДИН-6(1H)-ОНУ

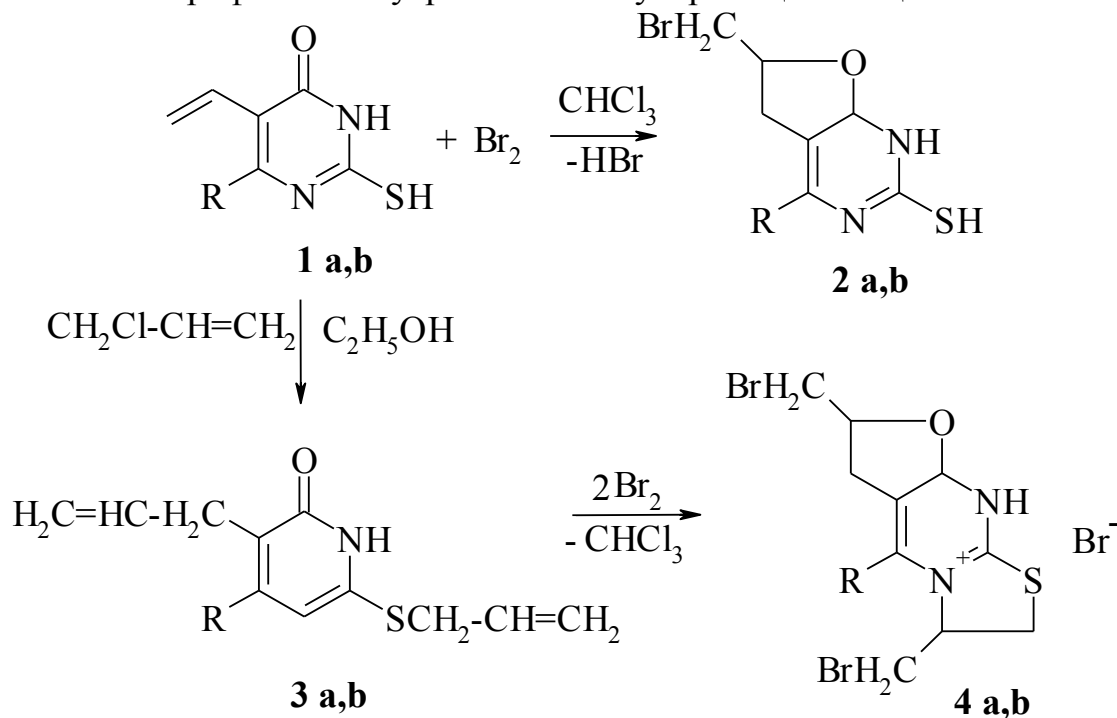
Андрусик І. А., Сливка Н. Ю.

Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки

slyvkas@mail.ru

Завдяки своїй високій біологічній активності, похідні 5-аліл-4-алкіл-2-тіопіримідин-6(1H)-ону є досить перспективними сполуками у синтезі нових високоєфективних речовин.

У даному повідомленні показана можливість використання похідних 5-аліл-4-алкіл-2-тіопіримідин-6(1H)-ону як перспективних субстратів для подальшої електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації.



$\text{R} = -\text{CH}_3$ (a); $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ (b)

Електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація 5-аліл-4-алкіл-2-тіопіримідин-6(1H)-онів 1 a,b, одержаних конденсацією алкіл-2-ціано-4-пентеноату з тіосечовиною, під дією бромю приводить до успішного отримання оксоланопіримідинонів 2 a,b. Паралельно, реакцією алкілювання вихідних сполук по атому Сульфуру одержано похідні 3 a,b з двома алільними замісниками в піримідиновому циклі, подальша циклізація яких під дією бромю приводить до успішного синтезу конденсованих сполук з досить цікавою і перспективною для подальших перетворень будовою.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ МЕТОДОМ КЛИК-ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕГИДРОХАЛКОНА КАК ПРЕКУРСОРА

Батов В. В.¹, Звягин Е. Н.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

vadimbatov@gmail.com

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами является актуальной экологической проблемой. К современным методам решения можно отнести использование органических комплексонов для эффективного извлечения загрязнителей из технических и природных сред. Перспективными веществами, которые обладают необходимыми свойствами, являются замещенные 1,2,3-триазолы, и потому разработке методик их синтеза посвящено большое внимание [1].

Сегодня все большую популярность набирают так называемые «клик-реакции». Такие реакции обычно характеризуются высокой скоростью, малым числом побочных продуктов и количественными выходами. К такому типу реакций относят, в частности, 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов к алкинам, которое позволяет получать двух- и трехзамещенные триазолы (рис.1). Клик-реакции с использованием нетерминальных алкинов в качестве прекурсоров проходят в присутствии дорогостоящих катализаторов, и потому поиск альтернативных условий этих реакций является актуальной проблемой органического синтеза.

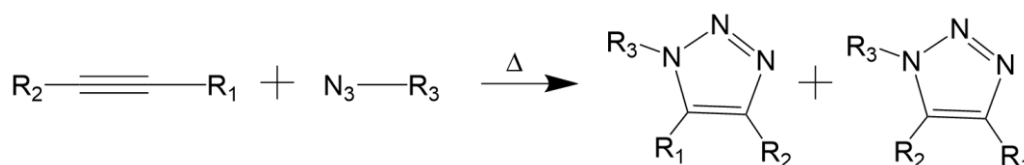


Рис. 1 Схема азид-алкинового присоединения.

В ходе исследований нам удалось получить смесь изомерных триазолов 3 с небольшой конверсией исходных веществ и, как следствие, малым выходом (рис. 2). Текущей целью является более подробное изучение условий взаимодействия алкина 2 и азидов для повышения выхода триазолов.

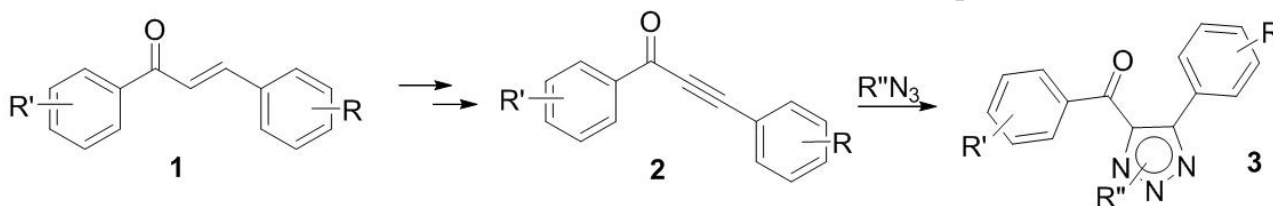


Рис.2 Схема получения 1,2,3-трехзамещенных триазолов

[1] Paul I. P. Elliott, *Organometallic Chemistry*, Vol. 39, 2014, 39, 1-25

СИНТЕЗ НОВИХ (*E*)-1-[4-МЕТИЛ-2-(2-ПІРИДИЛАМІНО)-ТІАЗОЛ-5-ІЛ]- 3-АРИЛ-2-ПРОПЕН-1-ОНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК

Войтура М. Н.

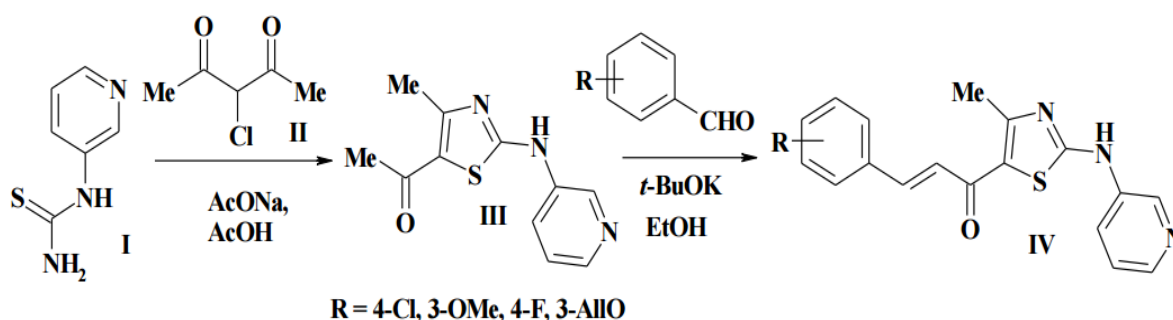
Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

madzia_ustka@interia.pl

Тіазольний та піридиновий гетероцикли є відомими фармакоформними фрагментами, що володіють широкими можливостями в плані хімічної модифікації та встановленим різностороннім фармакологічним потенціалом. Поєднання наведених гетероциклічних фрагментів в одній молекулі може супроводжувалось виникненням синергічного ефекту і приводити до підсилення відомого чи досягнення нового фармакологічного профілю. Враховуючи наведене, метою нашої роботи був дизайн тіазол-піридинових гібридних молекул як потенційних біологічно активних сполук.

[2+3]-Циклоконденсацією 3-піридинтіосечовини (I) з 3-хлороацетилацетоном (II) в оцтовій кислоті одержано відповідний 1-[4-метил-2-(піридин-3-іламіно)-тіазол-5-іл]етанон (III). Зазначену сполуку вводили в реакцію альдольно-кратонової конденсації (реакція Кляйзена–Шмідта) з різноманітними ароматичними альдегідами, що дозволило синтезувати цільові арилідензаміщені (IV).

Структура синтезованих сполук підтверджена методами спектроскопії ЯМР та хромато-мас-спектрометрії.



Проводиться первинний фармакологічний скринінг протипухлинної, протимікробної і протитрипаносомної активності, а також гострої токсичності синтезованих похідних тіазолу з піридиновим фрагментом у молекулах.

СИНТЕЗ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 5-МЕТИЛТЕТРАЗОЛА

Гюок В. Н.¹, Гладков Е. С.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

aldimir994@gmail.com

Тетразолы являются важным классом гетероциклических соединений, которые представляют большой интерес как с точки зрения решения теоретических вопросов химии азолов, так и для синтеза новых производных тетразола, в том числе билдинг-блоков. Кроме того, тетразолы являются перспективными реагентами для медицинской химии как синтетические биоизостеры различных функциональных групп в биологически активных веществах.

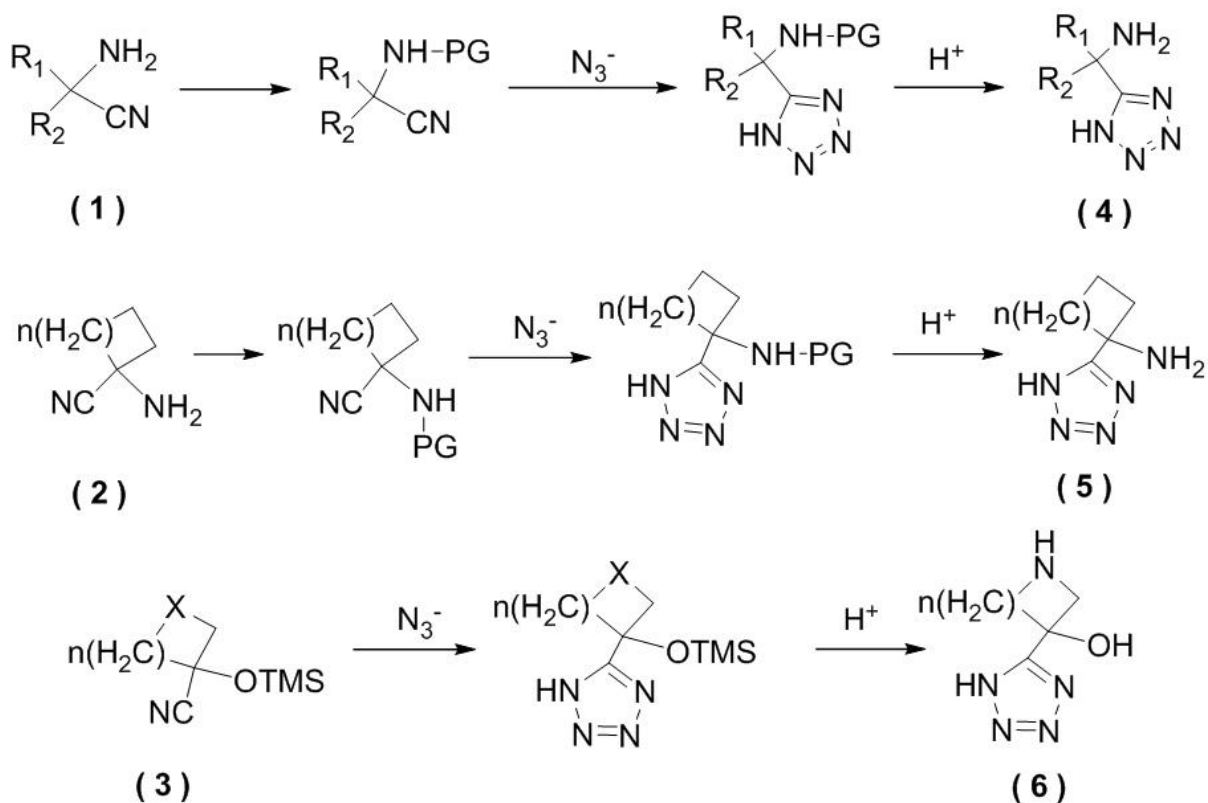
Заслуживают внимания относительно малоисследованные аминопроизводные тетразола содержащие первичную либо вторичную аминогруппы, не связанные непосредственно с азольным циклом. В ряду таких соединений, например, известны высокоэффективные лекарственные средства, ставшие объектами промышленного производства (например, лозартан, Dur-753) [1].

Нами был оптимизирован метод синтеза аминопроизводных 5-метилтетразола исходя из амино- либо гидроксинитрилов (1-3) [2]. В результате проведенной работы синтезирован ряд производных 5-метилтетразола, содержащих как первичную (4, 5), так и вторичную аминогруппы (6). Кроме того, были получены несколько гидроксипроизводных аминометилтетразола (6) (рис. 1).

Аминонитрилы (1-3) получали из соответствующих карбонильных соединений с использованием модифицированных реакций Штрекера.

5-Замещенные тетразолы (4-6), в свою очередь, являются продуктом взаимодействия нитрилов с азидом в присутствии соли цинка с последующим снятием защитной группы с аминогруппы.

Полнота прохождения реакции контролировалось методом тонкослойной хроматографии. Структуры целевых и промежуточных соединений подтверждены данными ¹N и ¹³C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



1,4: **a:** $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; **b:** $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; **c:** $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$.

2: **a:** $n = 1$; **b:** $n = 2$; **c:** $n = 3$; **d:** $n = 4$.

5: **a:** $n = 1$; **b:** $n = 2$; **d:** $n = 4$.

3,6: **a:** $\text{X} = \text{N-Вос}$, $n = 1$; **b:** $\text{X} = \text{N-Вос}$, $n = 4$.

Рис. 1. Общая схема получения аминопроводных 5-метилтетразола

[1] Зубарев В. Ю. Методы синтеза моно- и полиядерных NH-тетразолов (обзор) / В. Ю. Зубарев, В. А. Островский // Химия гетероциклических соединений. – 2000. – № 7. – С. 867–884.

[2] An Improved Protocol for the Preparation of 5-Substituted Tetrazoles from Organic Thiocyanates and Nitriles / S. Vorona, T. Artamonova, Y. Zevatskii, L. Myznikov // Synthesis. – 2014. – № 46. – P. 781–786.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ГІДРАЗИДУ 2-КАРБОКСИОКСАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ

Голуб І. В., Янченко В. О., Демченко А. М.

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка.

ira.golub.1819@gmail.com

Гідразид 2-карбоксиоксанілової кислоти, як біфункціональна сполука, не перестає привертати увагу як основа для синтезу нових біологічно активних сполук. Метою дослідження був синтез нових N-заміщених похідних гідразиду 2-карбоксиоксанілової кислоти та вивчення їх властивостей. Гідразид 2-карбоксиоксанілової кислоти було введено в реакцію з ароматичними і гетероциклічними альдегідами та кетонами, циклічними кетонами, хлорангідами та діючою речовиною пестициду Лінурон, який є аналогом 3,4-дихлорофенілізоціанату.

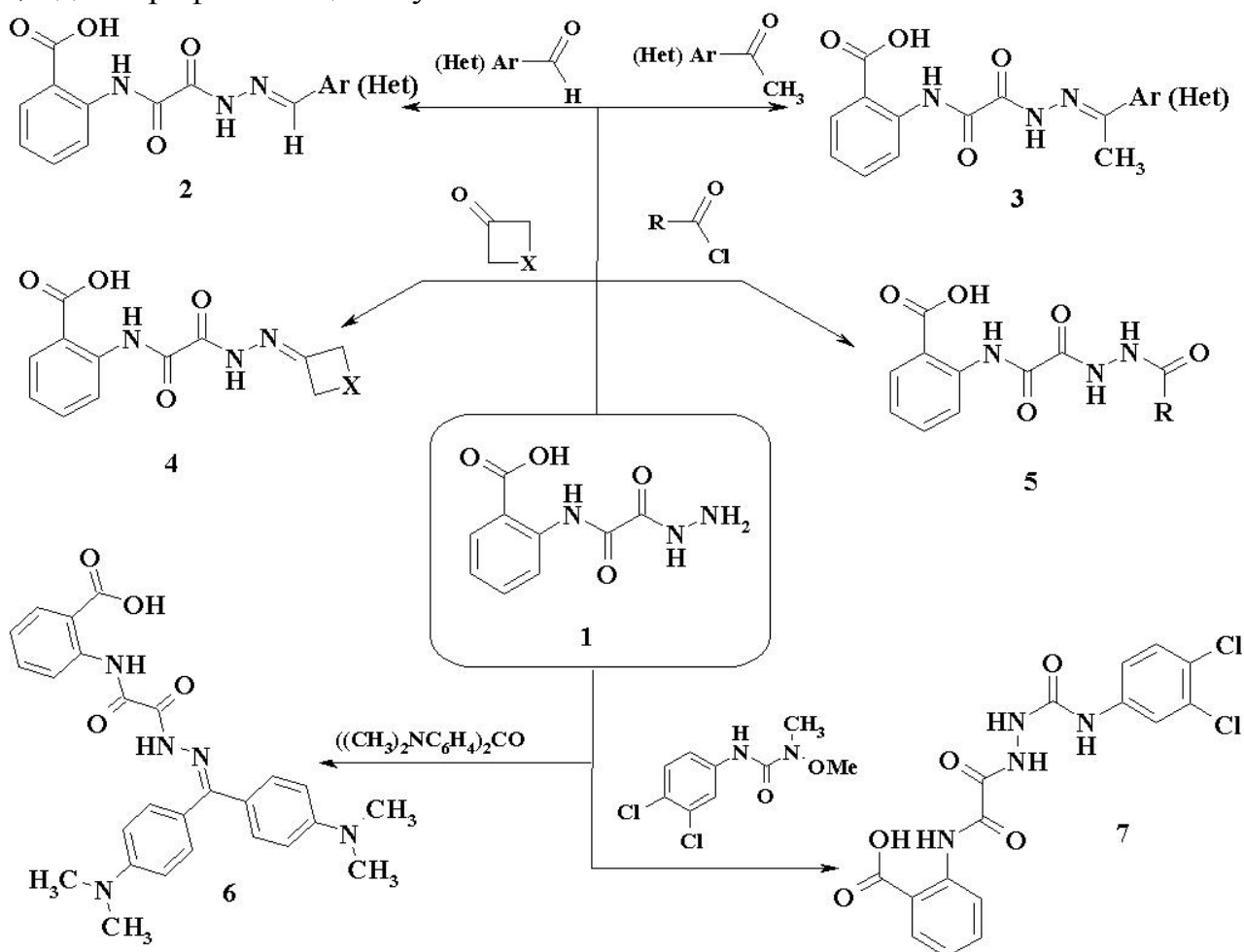


Рис. 1. Синтез похідних гідразиду 2-карбоксиоксанілової кислоти 2-7

Будова отриманих сполук підтверджена даними ПМР- спектроскопії.

В умовах *in silico* для синтезованих сполук розраховано величини ЛД50 для щурів за чотирма типами введення (пероральний, внутрішньовенний, внутрішньочеревний та підшкірний). Встановлено, що досліджувані сполуки відносяться до 3-5 класів токсичності.

СИНТЕЗ 2-АМІНО-4H-ПІРАНО[3,2-С][1,2]БЕНЗОКСАТІЇН-3-КАРБОНІТРИЛ 5,5-ДІОКСИДІВ СПІРОСПОЛУЧЕНИХ З ЯДРОМ 2-ОКСІНДОЛУ

Григорів Г. В., Лега Д. О., Черних В. П., Шемчук Л. А.

Національний фармацевтичний університет

galkagrigoriv@gmail.com

1,2-Бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксид є структурним аналогом 1,3-дикарбонільних сполук, що робить його перспективним синтоном для побудови на його основі нових конденсованих гетероциклічних систем. На даний час відомо лише декілька робіт, в яких запропоновано підходи до синтезу похідних 1,2-бензоксатіїну, конденсованих з ядрами піразолу, піримідину та піридину [1–3]. Проте, як не дивно, дані підходи засновані на багатостадійних процесах, що зменшує їх привабливість для створення комбінаторних бібліотек сполук. Зважаючи на це, нами вперше було досліджено хімічну поведінку 1,2-бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксиду у багатокомпонентних взаємодіях, зокрема у трикомпонентній взаємодії з карбонільними сполуками та метиленактивними нітрилами. 1,2-Бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксид виступає у даній реакції як енолнуклеофіл. Такий тип взаємодій дозволяє побудувати похідні 2-аміно-4H-пірану. Застосування в даних реакціях ізатинів як карбонільної компоненти дозволяє конструювати 2-аміно-4H-пірани спіроконденсовані за положенням 4 з ядром 2-оксіндолу.

Синтез цільових сполук здійснювали відповідно до перетворень, наведених на Рис. 1. Трикомпонентна взаємодія еквімолярних кількостей 1,2-бензоксатіїн-4(3H)-он 2,2-діоксиду (1), малондинітрилу (2) та ізатинів (3) проводилася у присутності триетаноламіну як каталізатора при кип'ятінні в середовищі етанолу протягом 1 години. Цільові сполуки (4) утворювалися з виходами 53-84% у вигляді кристалічних осадів, які не потребували додаткової очистки. Структуру синтезованих сполук було підтверджено за допомогою методу ¹H ЯМР спектроскопії.

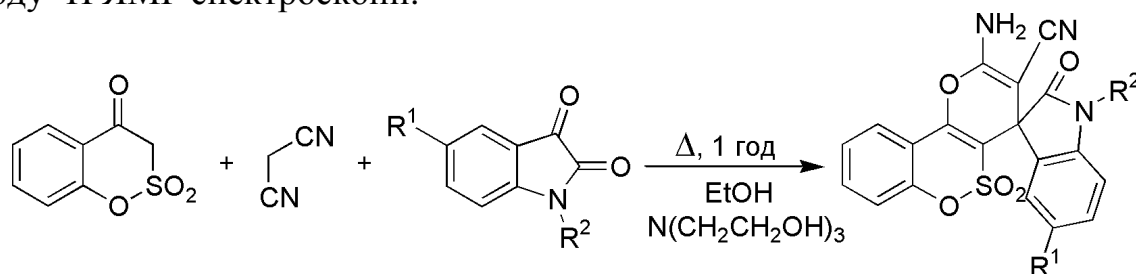


Рис. 1. Синтез 2-аміно-4H-пірано[3,2-с][1,2]бензоксатіїн-3-карбонітрил 5,5-діоксидів спіросполучених з ядром 2-оксіндолу

- [1] W. Lowe, C. Müller-Menke / Arch. Pharm. – 1985. – №318. – С. 954–956.
 [2] W. Lowe, C. Müller-Menke / Arch. Pharm. – 1988. – №321. – С. 755–756.
 [3] W. Lowe, P. Jeske, Ann. Kradepohl / J. Heterocyclic Chem. – 1988. – №25. – С. 699–701.

СИНТЕЗ ТА ДЕЯКІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 7-ГІДРОКСИ-6,7-ДИГІДРОПІРАЗОЛО[1,5-*a*]ПІРАЗИН-4(5*H*)-ОНІВ

*Гринишин Є. В.*¹, *Цизорик Н. М.*², *Большбут А. В.*², *Вовк М. В.*²

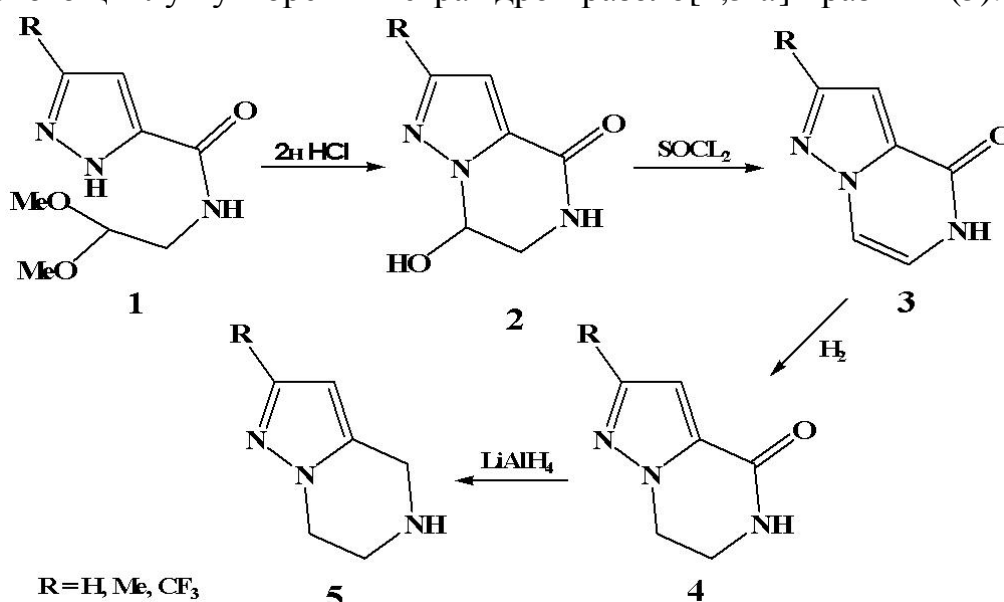
¹ Національний університет «Києво-Могилянська академія»

² Інститут органічної хімії НАН України

tsnazar@mail.ru

Синтетичний потенціал піразолопіразинових платформ досліджений у недостатній мірі. Разом з тим, такого типу системи в останні роки привертають увагу науковців в галузі органічної та медичної хімії, що пов'язано із їх застосуванням при лікуванні діабету, неврологічних і психічних захворювань. При цьому, описані в літературі методи одержання такого типу біциклічних структур, як правило, багатостадійні і вимагають спеціальних реагентів та умов.

Нами запропоновано зручний підхід до синтезу 7-гідрокси-6,7-дигідропіразоло[1,5-*a*]піразин-4(5*H*)-онів (2) – ключових синтонів для побудови різноманітних функціональних похідних. Він передбачає взаємодію доступних 3-заміщених етил піразоло-5-карбоксилатів із 2,2-диметоксиетанаміном з утворенням відповідних амідів (1), гетероциклізація яких приводить до цільових продуктів (2). Останні при обробці SOCl₂ легко перетворюються у ненасичені похідні (3). Їх селективне відновлення воднем на Pd/C дає гідровані похідні (4). Реакція останніх із LiAlH₄ приводить до повного відновлення піразинового циклу і утворення тетрагідропіразоло[1,5-*a*]піразинів (5).



Будова синтезованих сполук надійно доведена методами ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопії та хроматомас спектрометрії.

РІСТ РЕГУЛЮЮЧА АКТИВНІСТЬ НОВИХ ПОХІДНИХ ПІРИДИНОВИХ СОЛЕЙ З ФТАЛІМІД-N-ОКСИЛОМ

Грищенко Г. О.¹, Крамарьов С. М.²

¹ Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

² Дніпропетровський державний агро-економічний університет

anna-hryshchenko@mail.ru

Відомо, що хімічна модифікація гетероциклічних похідних піридинових солей нікотинаміду є досить перспективним методом виготовлення рецисивних медикаментозних засобів, зважаючи на їх широкий спектр біологічного впливу. Речовини піридинового ряду входять до складу вітамінів, ферментів та лікарських препаратів.

Арсенал активності піридинового класу дуже великий, який цікавить немало науковців, тому вперше нами було виконано дослідження нових синтезованих солей піридинію з фталімід-N-оксидом в сфері аграрної промисловості на зернових культурах.

Нами було досліджено нову синтезовану сполуку N-бензилпіридиній 3-карбоксамід фталімід-N-оксид [1-3] на ріст регулюючу активність. Для досліду брали тестову культуру – ячмінь ярий сорту Донецький 12.

Нову органічну речовину похідних N-заміщених піридинових солей N-бензилпіридинію 3-карбоксамід фталімід-N-оксиду було вивчено в різних водних концентраціях (0,001; 0,002; 0,004). Данні концентрації були застосовані для інкрустації насіння ячменю ярого сорту Донецький 12.

Встановлено, що фітогормональна дія нової сполуки спостерігається тільки при 0,001 % водному розчині. Дана активність почала просліджуватися з проростання тестового насіння і розлягалася лише в першій фазі онтогенезу проростів цієї речовини.

Зі зростанням концентрації водного розчину (0,002 %) ріст регулююча активність синтезованого нового похідного піридинових солей поступово зменшувалась.

З'ясовано, що N-бензилпіридиній 3-карбоксамід фталімід-N-оксид за концентрацією водного розчину 0,001 % проявляє тенденцію до ріст регулюючої активності ростових процесів. Дана властивість була виявлена тільки на початкових етапах розвитку рослин ярого ячменю.

[1] Грищенко Г.О. Солі піридинію з N-оксидфталімід аніоном / Г.О. Грищенко, О.С. Діденко, Т.Ю. Смольникова, О.Ю. Нестерова, М.О. Компанець // XVIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». – 2016. – Дніпропетровськ, Україна. – С. 150.

[2] Грищенко Г. Похідні піридинових солей дилактону з фталімід-N-оксильним аніоном / Г. Грищенко, О. Діденко, Т. Смольникова, О. Нестерова // XII

Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – Харків: Ексклюзив, 2016. – С. 8.

[3] Грищенко Г.О. Реакції 1-N-заміщених піридинових солей з фталімід-N-оксильними солями / Г.О. Грищенко // Сучасні тенденції розвитку науки в Україні: матеріали міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених. – Рівне, 2016. – С. 171.

ЦИКЛОСУЛЬФЕНІЛЮВАННЯ N-НАФТИЛАМІДІВ СТИРИЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

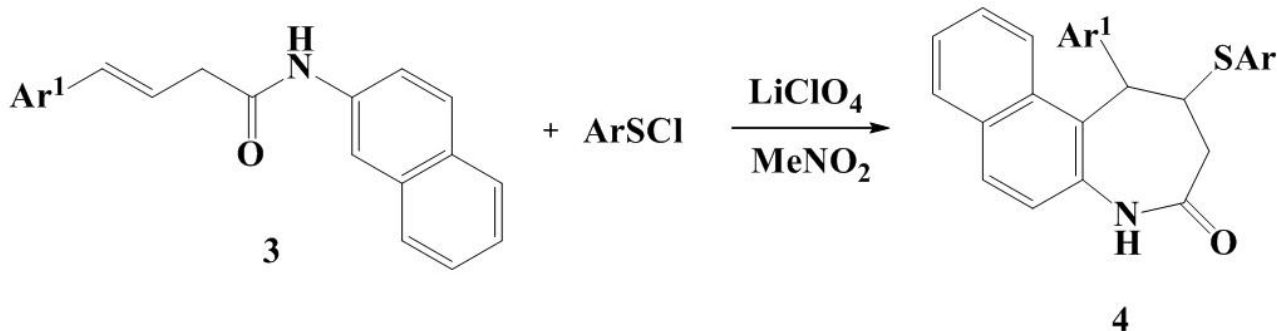
Данилюк І. Ю.¹, Васькевич Р. І.¹, Васькевич А. І.², Зародюк А. В.², Вовк М. В.¹

¹ Інститут органічної хімії Національної академії наук України

² Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

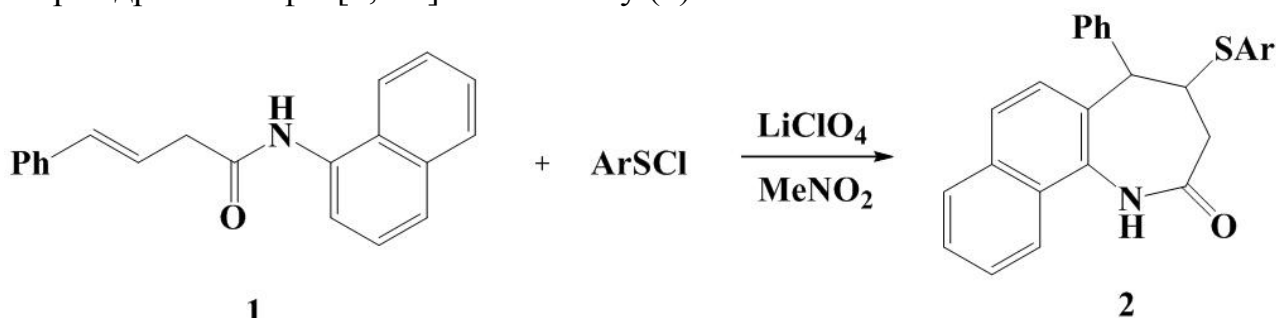
ivanna.danylyuk@yandex.ua

Досліджено реакцію циклосульфенілювання N-нафтиламідів стирилоцтових кислот (1,3), в середовищі високополярного нітродметану в присутності еквімолярної кількості перхлорату літію. Встановлено, що такого роду замісники скеровують перебіг процесу циклосульфенілювання на ароматичне ядро. У випадку N-(1-нафтиламід) (1) така реакція реалізується по положенню 2 нафталінового ядра і приводить до утворення нафтоазепінонів (2) із високими виходами.



Ar=Ph, 4-Me-C₆H₄

N-(2-Нафтиламід) стирилоцтових кислот (3) при дії арилсульфенілхлоридів реагують по α-положенню нафтильного ядра і зазнають циклізації із утворенням похідних нової гетероциклічної системи – 1,2,3,5-тетрагідро-4Н-нафто[2,1-*b*]азепін-2-ону (4).



Ar¹=Ph, 4-F-C₆H₄, 4-Me-C₆H₄

Формування азепінового циклу сполук (2,4) надійно підтверджено спектрами ЯМР ¹H, ¹³C із використанням методики COSY та NOESY.

СИНТЕЗ НОВОГО 1,6-ДИАМІНО-2-ІМІНОПРИМІДИН-4(1H)-ОНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ

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

¹ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

zhelavsky97@gmail.com

Важко переоцінити важливість похідних піримідину – урацил, тимін та цитозин є трьома з п'яти азотистих основ, які містяться в ДНК та РНК. Оскільки ці основи характерні не тільки для вищих живих істот, але також і для вірусів та бактерій, похідні піримідину можна використовувати як діючі речовини для лікування різноманітних хвороб, зокрема СНІД, раку та інших. На сьогодні молекулярне різноманіття похідних піримідину сягнуло значних висот, розроблено безліч методів їх синтезу та модифікації [1].

Новітній представник цього класу органічних сполук – 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-он (рис. 1) – було синтезовано нами вперше. Дана сполука може проявляти властивості моно-, 1,3- та 1,4-бінуклеофілу (рис. 2). Вивченню хімічні властивості нової сполуки у багатьох дво- та трикомпонентних реакціях та показано, що її реакційна здатність є значно нижчою, ніж у відомих найближчих структурних аналогів: нам не вдалося виділити продуктів при взаємодії з більшістю використаних нами алкілюючих та ацилюючих агентів, іншими електрофілами. Виключенням стала реакція з ариліденпіровиноградними кислотами, що привела до 1-аміно-5-арил-2-іміно-4-оксо-1,2,3,4,5,8-гексагідропіримідо[2,3-d]піридин-7-карбонових кислот. Тим не менше, за методикою, розробленою раніше [2], нами було синтезовано 1-аміно-5-арил-2-іміно-8,8-диметил-2,3,5,8,9,10-гексагідропіримідо[4,5-b]хінолін-4,6(1H,7H)-діони та інші продукти трикомпонентної гетероциклізації за участі нового триаміну, ароматичних аледегідів та циклічних 1,3-дикетонів.

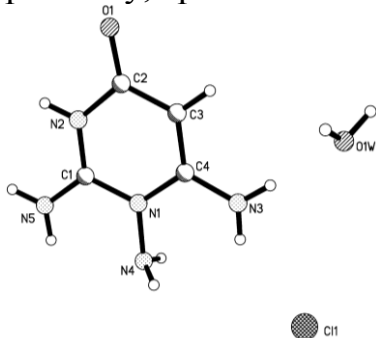


Рис. 1. Структура 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-ону за даним РСД.

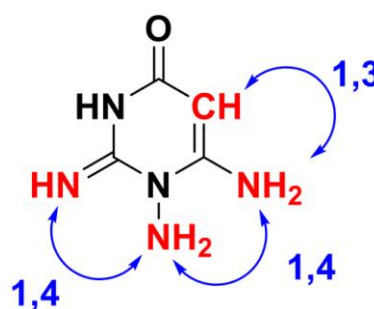


Рис. 2. Реакційні центри 1,6-діаміно-2-іміно-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-ону

[1] Ibrahim, D. A.; Ismail, N. S. M. *Eur. J. Med. Chem.* 2011, 46, 5825.

[2] V. E. Saraev, I. M. Zviagin, R. G. Melik-Oganjanyan, Y. V. Sen'ko, S. M. Desenko, V. A. Chebanov, *J. Heterocyclic Chem.* 2017, 54, 318–324.

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ БЕНЗОПИРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИН ГИДРАТА

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

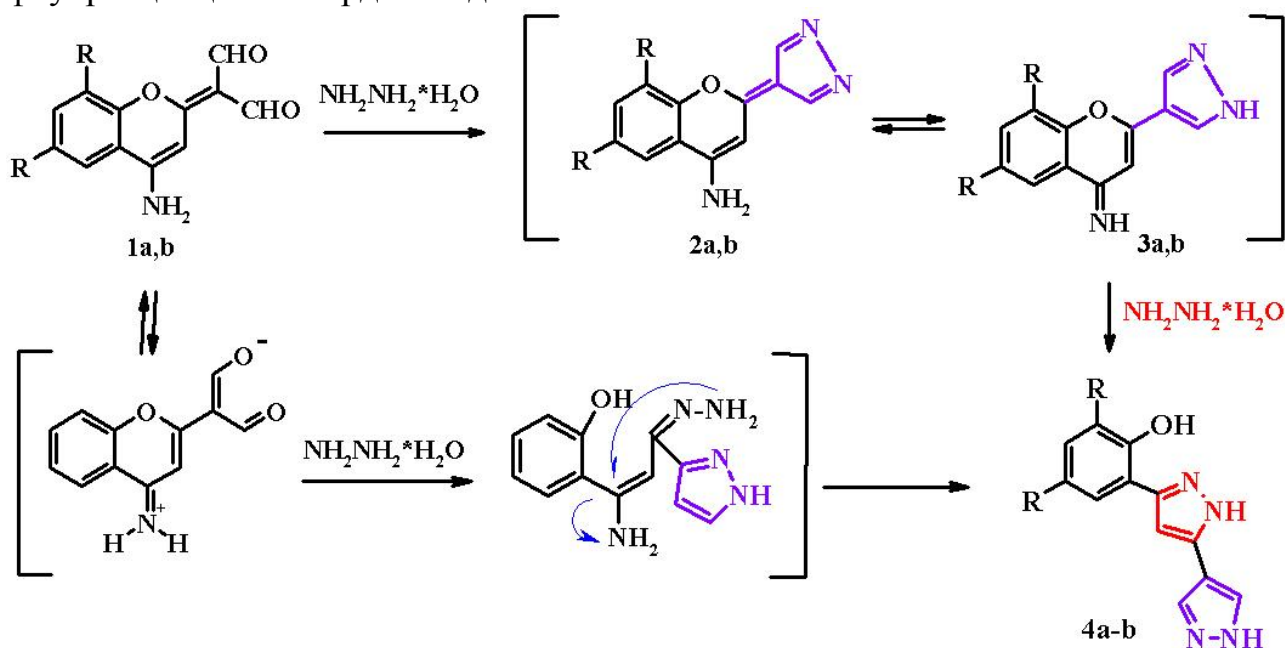
¹ ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

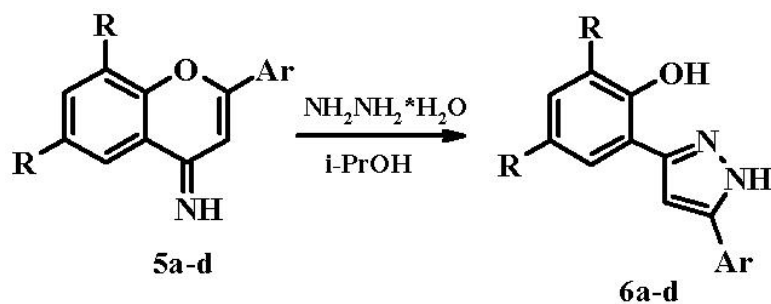
9727378@gmail.com

Бензопираны 1a,b, полученные благодаря новой домино-реакции геминальных оксазинов [1], обладают люминесценцией в твердом виде с аномально большим Стоксовым сдвигом (181 и 197 нм, соответственно). Для дальнейшего исследования оптических свойств соединений 1a,b представляло интерес получить производные с более удлиненной цепью сопряжения.

Но при взаимодействии бензопиранов 1a,b с гидразин гидратом вместо ожидаемой структуры 2a,b получены производные 2-(1*H*,2*H*-3,4'-бипиразол-5-ил)фенолов 4a,b (схема 1). У продукта 4a сохраняется способность к флуоресценции в твердом виде.



Возможны два пути прохождения данной рециклизации, но ключевым моментом, по-нашему мнению, является высокая поляризация двойной связи, что позволяет рассматривать структуры 1a,b или 3a,b как акцепторы Михаэля. Для доказательства этого предположения исследовано взаимодействие модельных соединений с гидразин гидратом – иминов 5a-d, в которых также присутствует активная двойная связь, сопряженная с акцептором. Взаимодействие приводит к образованию ожидаемых производных 1*H*-пиразолов-3-ил-фенолов 6a-d (схема 2).



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

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании анализа данных ИК, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

[1] Farat O.K., Markov V.I., Varenichenko S.A., Dotsenko V.V., Mazepa A.V. // Tetrahedron – 2015.– № 71. – P.5554-5561.

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНЕ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИН-4-ОНУ ПІД ДІЄЮ КИСЛОТНИХ РЕАГЕНТІВ

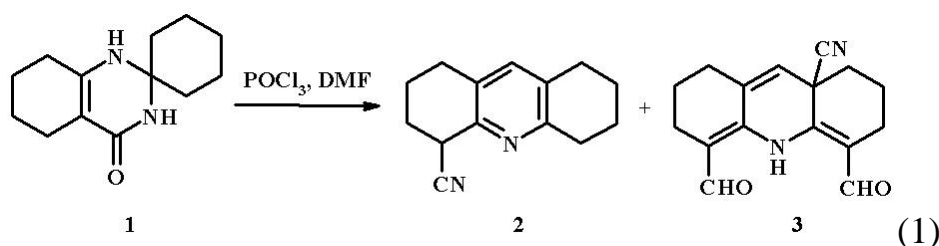
Залізна К. В.¹, Варениченко С. А.¹, Фарат О. К.², Марков В. І.¹

¹ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

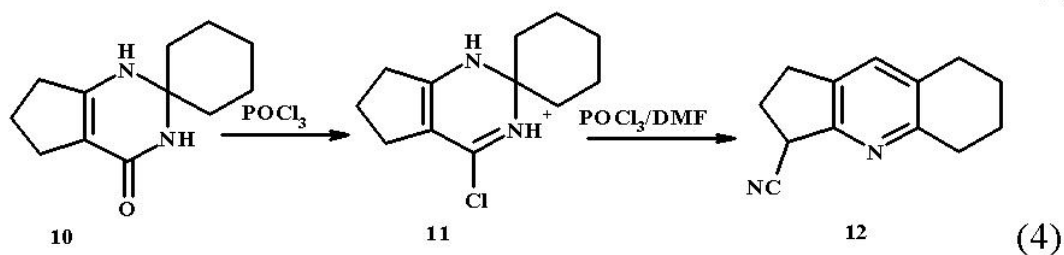
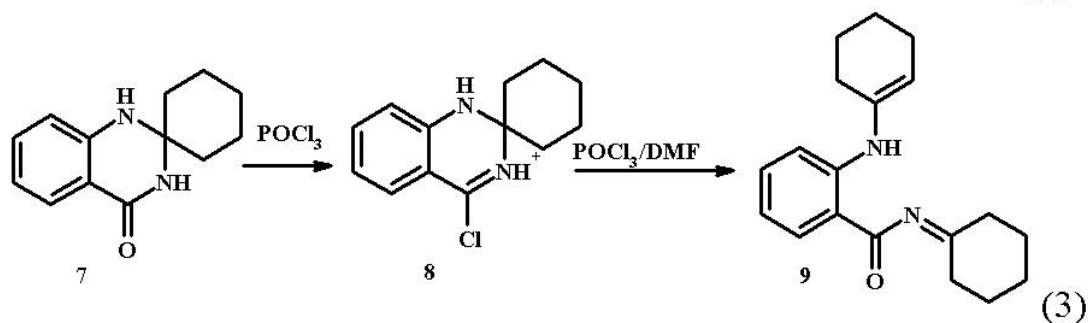
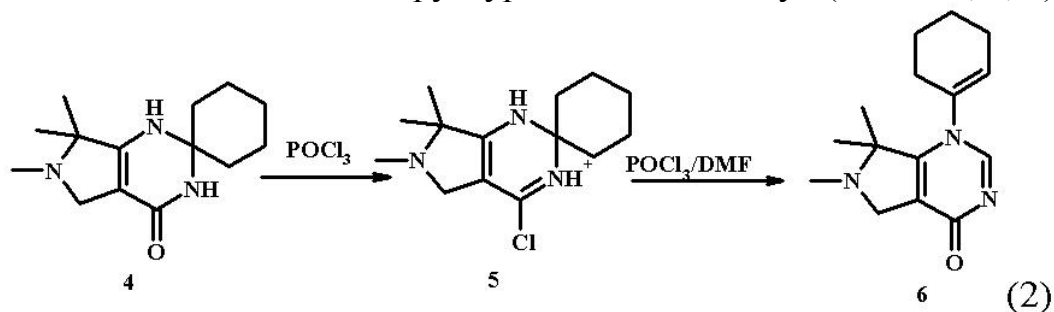
² Московський державний університет ім. М.В. Ломоносова

katyusha1989@mail.ru

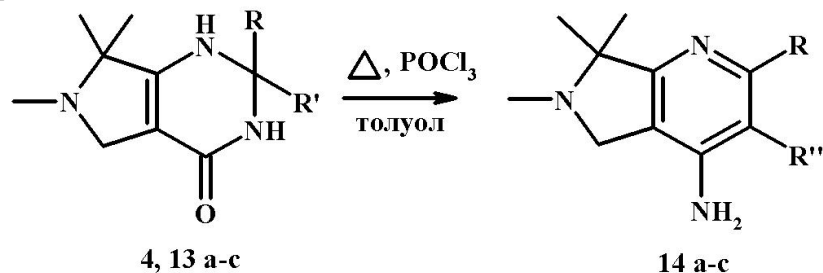
Для дослідження закономірностей нової доміно-реакції заміщених піримідин-4-онів під впливом реагенту Вільсмайера-Хаака[1] (схема 1), нами було розширено область застосування цієї реакції на інших модельних сполуках.



При вивченні взаємодії субстратів 4,7, 10 з формілюючим агентом встановлено, що першою спільною стадією перегрупування є приєднання електрофільного реагенту з утворенням відповідних імідоїлхлоридів. Далі внаслідок рециклізації карбонового скелету слідує утворення продуктів 6, 9, 12 в залежності від особливостей структури вихідних сполук (Схеми 2, 3, 4).



При взаємодії похідних піримідин-4-онів 4, 13а-с з хлорокисом фосфору отримано перспективні поліфункціональні похідні амінопіридину (Схема 5). Сполуки 14а-с представляють практичний інтерес, через подібність до таких інгібіторів ацетилхолінестерази як такрин та аміридин, які застосовуються для лікування хвороби Альцгеймера [2].



де 4) $R+R'=(\text{CH}_2)_5$; 13а) $R=R'=\text{CH}_3$; 13b) $R=\text{CH}_3$ $R'=\text{Et}$; 13с) $R=\text{CH}_3$ $R'=\text{Bu}$
 14а) $R+R''=(\text{CH}_2)_4$; 14b) $R=\text{CH}_3$; 14с) $R=R''=\text{CH}_3$

Результати доклінічних випробувань на щурах виявили, що сполука 14а проявляє нейротропну активність.

[1] Markov V.I., Farat O.K., Varenichenko S.A., Velikaya E.V. Mendeleev Commun., 2012, 22, 101-102.

[2] Boulebd, H. [Text] / H. Boulebd, L. Ismaili at all. // Molecules. – 2016. – 21. – P.400.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ 6-МЕТИЛ-2-ХЛОРПИРИДИНА ПИПЕРИДИНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

*Иванченко А. Г.^{1,2}, Горобец Н. Ю.², Едаменко Д. В.²,
Власенко А. С.², Жикол О. А.², Нечаев М. А.³*

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

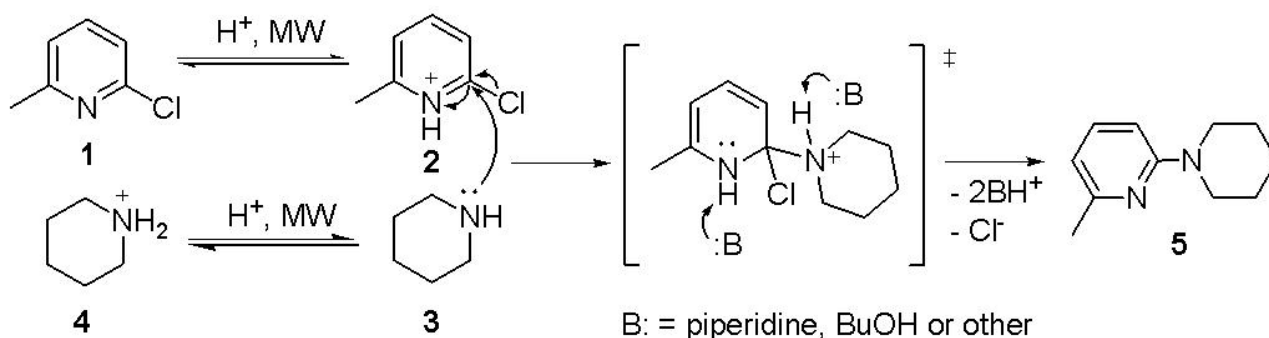
² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

³ ТОВ «НВП «СНАМІН»

mr.ivanchenko.a.g@gmail.com

Известные методы активации для реакций нуклеофильного замещения гетероароматических соединений с алифатическими аминами включают в себя введение электроноакцепторных групп и катализ соединениями переходных металлов, такие реакции часто проводят в основной среде, чтобы связывать выделяющуюся кислоту (чаще всего галогеноводородную), способную протонировать амин, тем самым дезактивируя нуклеофил. Однако, есть еще один путь проведения реакции, а именно, кислотный катализ, в случае если гетероароматический субстрат содержит подходящий основной центр, протонирование которого может активировать процесс нуклеофильного замещения.

В данной работе было показано, что реакция нуклеофильного замещения идет с высоким выходом в условиях кислой среды и микроволновой активацией, это объяснялось более быстрым падением константы протонирования для нуклеофила **3** в сравнении с субстратом **1**, при повышении температуры. Причем протонированный нуклеофил **4** является неактивным для реакции а протонированный субстрат **2**, обладает повышенной реакционной способностью, как предполагалось нами ранее [1].



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

Реакция проводилась в условиях микроволновой активации при температуре 175 °С в растворителе *n*-бутанол. В этих условиях скорость реакции была оптимальной для проведения кинетических измерений.

Были посчитаны частные порядки реакции по компонентам, исследована зависимость константы скорости реакции от количества кислоты в системе, и также проведен сравнительный эксперимент с третичным амином, не активного в самой реакции нуклеофильного замещения, чтобы проследить влияние повышения основности среды на константу реакции.

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

Были посчитаны оптимальные геометрии для переходных состояний, энергии активации для предполагаемых механизмов реакций и сравнены с экспериментальными данными.

[1] M. Nechayev, N. Gorobets, S. Shishkina, O. Shishkin, S. Kovalenko Microwave-assisted acid-catalyzed nucleophilic heteroaromatic substitution: the synthesis of 7-amino-6-azaindoles *Tetrahedron* 71 (2015) 1311-1321

ПРОБЛЕМИ МОДИФІКАТИВ КРОХМАЛЮ АМІНОКИСЛОТАМИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНОГО НАПОВНЮВАЧА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПРЕПАРАТИВ

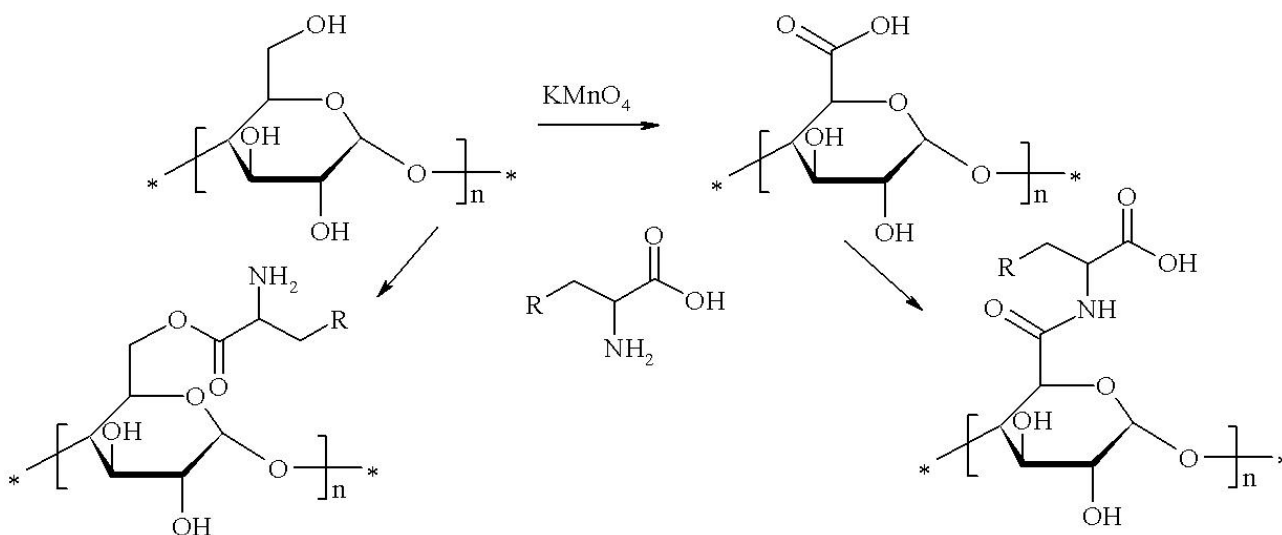
Ищенко А. А.¹, Юзефович Р. В.², Голодаєва О. А.¹

¹ Донецький національний медичний університет

² Кіровоградський медичний коледж імені Єфрема Йосиповича Мухіна

russikjuzja@gmail.com

Модифікації амілопектину крохмалю представляє собою перспективний метод синтезу похідних вуглеводів з широким спектром фізичних та фізико-хімічних властивостей, що дозволяє їх використовувати як у фармакологічній та харчовій промисловості, так і в будівництві. Крім того модифікати представляють собою біодеструктні полімери, що значно збільшує їх екологічну безпеку під час експлуатації, збереження та переробки. Нажаль, проблеми модифікації крохмалю пов'язані з рядом проблем - ректрограцією нативного крохмалю, гідролізом макромолекули, низькою реакційною здатністю гідроксилу, що пов'язана із стеричним завантаженням групи. Вирішенням цієї проблеми стало попереднє окиснення крохмалю з утворенням карбоксильної групи, що на кілька порядків збільшило швидкість нуклеофільного заміщення з амінооцтовою кислотою.



Реакцію проводили в широкому діапазоні температури між 50 до 120 °С і рН 5-10. Оптимальним режимом, як з'ясувалося, є межі температур 70-80 °С, та рН=7-8. Збільшення кислотності середовища збільшувало швидкість процесів зшивання та ступеня полімеризації. Наявність каталізатору солей амонію в усіх випадках сприяла збільшенню швидкості основної реакції.

В результаті експерименту з'ясовано, що продукти модифікації проявляли більш високий ступінь кристалізації і менший ступінь набухання та

ретроградації у порівнянні з нативним крохмалем. Це дозволило зменшити втрати під час процесів очищення, виділення та ідентифікації кінцевого продукту. Навпаки, зшиті амілопектини виявили здатність до утворення стійких плівок, але не здатні були розчинятися взагалі. Для попередження ретроградації в реакційну суміш додавали антиретрогради (CaCl_2 , NaCl), йони яких ідентифікували в плівках.

THE EFFECT OF BENZOANNELATION AND NH/O-SUBSTITUTION ON THE SPECTRAL PROPERTIES OF TETRAAZA- AND TETRAOXA[8]CIRCULENES

*Karaush N. N.*¹, *Baryshnikov G. V.*^{1,2}, *Minaev B. F.*¹

¹ Bogdan Khmelnsky National University, Cherkasy, Ukraine

² KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

karaush22@ukr.net

The molecular structures of the tetrabenzotetraoxa[8]circulene (TBTOC) and tetrabenzotetraaza[8]circulene (TBTAC) (Fig. 1) have been optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level of the density functional theory (DFT) with the control of possible symmetry constrains using the Gaussian09 software package. The energy of the S_1 and T_1 energy levels have been calculated in the vertical approximation within the time-dependent density functional theory (TD DFT) formalism with the same method using the polarizable continuum solvation model (PCM).

Both studied tetrabenzotetraoxa[8]circulene and tetrabenzotetraaza[8]circulene are absolutely planar and belong to the D_{4h} symmetry point group. It is well known that the simplest analogue – tetraoxa[8]circulene (TOC) possesses the same D_{4h} molecular symmetry and for this compound the $S_0 \rightarrow S_1$ transition ($X^1A_{1g} \rightarrow 1^1A_{2g}$) is symmetry forbidden [1, 2]. The same prohibition occurs also for the $S_0 \rightarrow S_1$ transition of the «hypothetical» tetraaza[8]circulene (TAC). Therefore, the fluorescence for both TOC and TAC compounds is symmetry forbidden and only the doubly degenerated S_2 state of E_u symmetry is able to light emission, providing the very weak fluorescence ($\Phi_f = 0.09$ for the TOC). In great contrast to the non-annelated tetraoxa- and tetraaza[8]circulenes, both tetrabenzoannelated heterocirculenes TBTOC and TBTAC demonstrate good fluorescence with quantum yields 0.16 and 0.55 in THF. A comparatively lower quantum yield for TBTOC is caused by the strong stacking aggregation of TBTOC molecules [3].

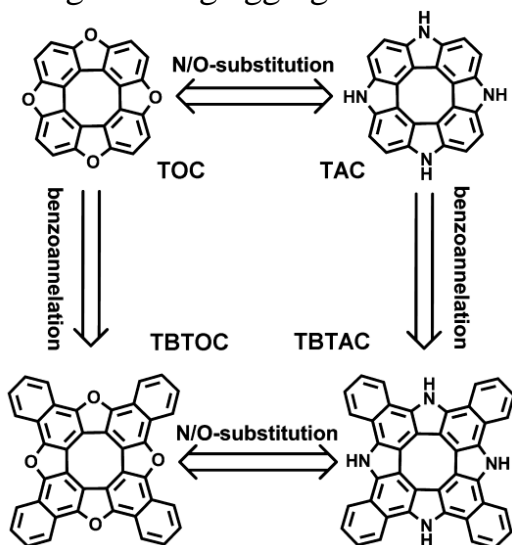


Fig. 1. The studied structures of the non-annelated and tetrabenzoannelated heterocirculenes.

In both cases we suggest that benzoannelation of initial circulenes TOC and TAC leads to significant changes of the energy levels distribution of the frontier molecular orbitals and therefore the symmetry allowed E_u states become the most low-lying levels for the TBTOC and TBTAC molecules. As a result, the first «dark» singlet excited state of both circulenes TOC and TAC ($^1A_{1g}$ and $^1A_{2g}$, respectively) becomes more high-lying for the TBTAC and TBTOC species than the lowest lying doubly degenerate S_1 state of E_u symmetry (Table 1) which is responsible for the well observable

fluorescence of TBTAC and TBTOC.

Table 1. The spectroscopic data for the S_0 – S_1 doubly degenerated electronic transition of TBTOC and TBTAC

	State ^{a,b}	$\lambda_{\text{vert}}/\lambda_{0-0}$, ^a nm	λ , ^b nm	f^a	f^b	λ_{exp} , nm	Assignment ^{a,b}
TBTOC	$S_1(\times 2)$	376 / 405	385	0.276	0.61	411	HOMO→LUMO (1^1E_u) HOMO-1→LUMO (2^1E_u)
TBTAC	$S_1(\times 2)$	399 / 415	417	0.219	0.48	414	HOMO→LUMO (1^1E_u) HOMO-1→LUMO (2^1E_u)

^a calculations at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p) level;

^b calculations at the XMC-QDPT2/6-311(d,p) level. The S_1 state is doubly degenerate ($\times 2$).

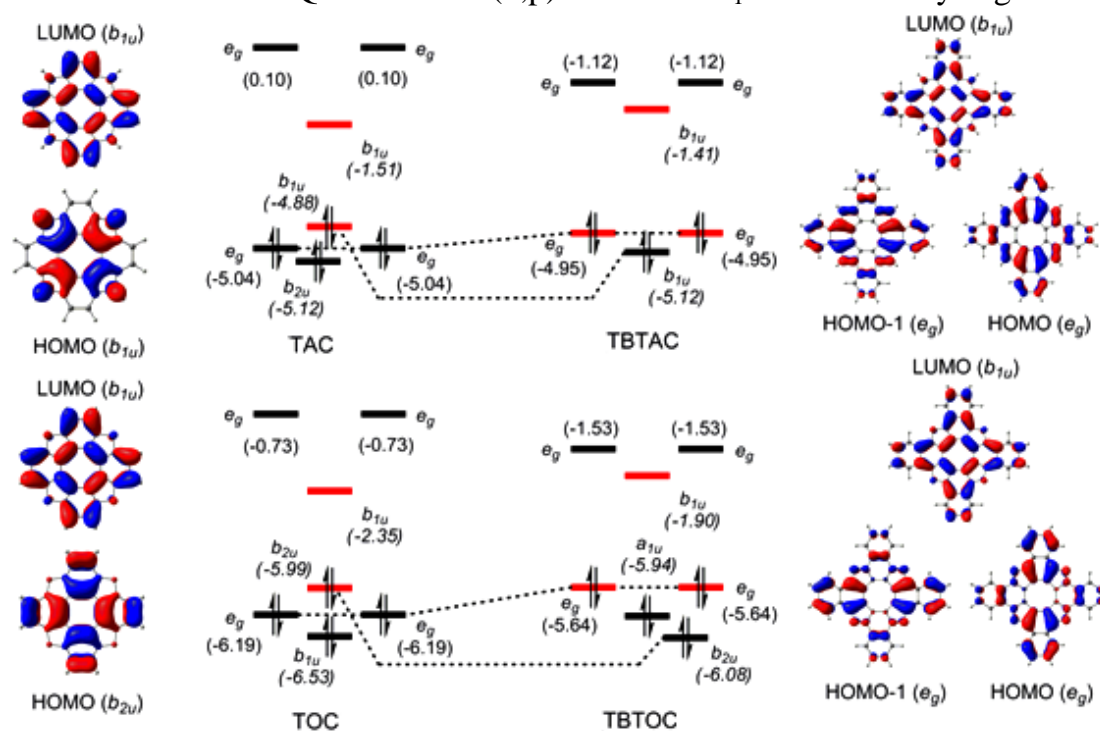


Fig. 2. Molecular orbital energy diagram for the non-annelated and tetrabenzoannelated tetraaza- and tetraoxa[8]circulenes.

As one can see from Fig 2 the molecular orbital energies for the aza[8]circulenes TAC and TBTAC are significantly higher than the corresponding levels for the oxa[8]circulenes TOC and TBTOC due to the donating effect of the NH groups. Therefore, the ionization potentials and electron affinities of aza[8]circulenes are significantly lower than the corresponding values for the oxa[8]circulenes. It is general tendency for other related heterocirculenes.

[1] G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev and V. A. Minaeva, Russ. Chem. Rev. 84, 455 (2015).

[2] N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, H. Ågren, B. F. Minaev, Mol. Phys. (2017). doi.org/10.1080/00268976.2017.1287438

[3] G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, A. N. Sinelnikov, Stephan K. Pedersen, M. Pittelkow, B. F. Minaev and H. Ågren, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 28040 (2016).

ВИКОРИСТАННЯ CuAAC [3+2] АЗИД-АЛКІНОВОГО ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ДЛЯ СИНТЕЗУ ЕСТЕРІВ 1-R-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Кордубайло М. В., Нікішин О. О., Коваленко С. М.

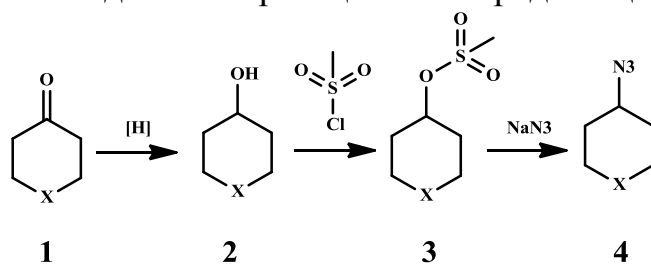
Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

kord2104@rambler.ru

Перспективним класом гетероциклічних сполук для пошуку нових біологічно активних речовин (БАР) є 1,2,3-триаколи, яким притаманна антимікробна [1], протитуберкульозна та інші види активності [2].

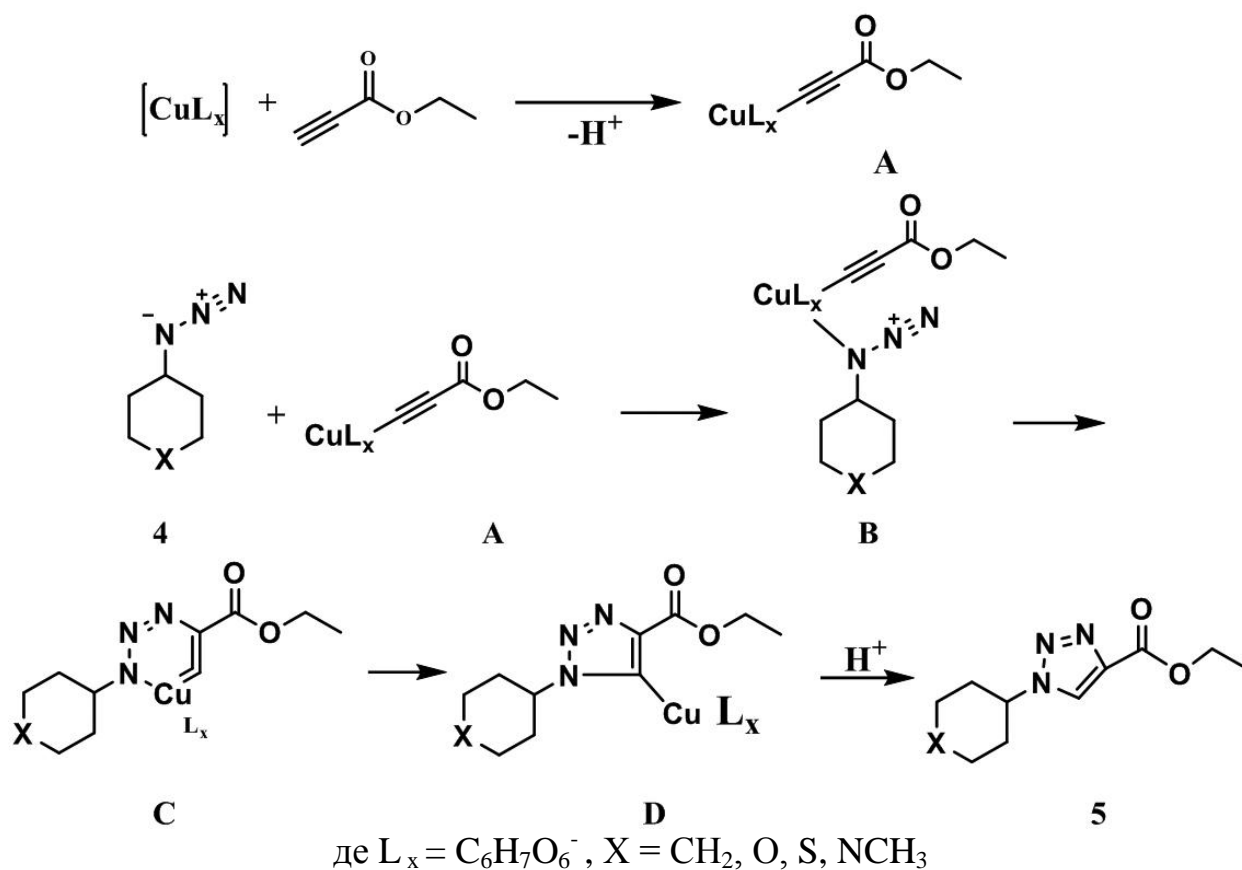
Метою роботи був синтез систематичного ряду естерів 1,2,3-триакол-4-карбонних кислот, що мають у положенні 1 циклогексильний замісник або його гетероциклічні аналоги.

Як вихідні сполуки були використані циклічні неароматичні азиди. Це нестійкі сполуки, які зазвичай не можна довго зберігати, тому вони використовувались без виділення з реакційного середовища (схема 1):



де X = CH₂, O, S, NCH₃

Для синтезу азидів використовувались відповідні кетони (1), які шляхом відновлення боргідридом натрію перетворювалися на спирти (2). Обробкою останніх мезилхлоридом отримували відповідні мезилпохідні (3), на які діяли азидом натрію. Отримані азиди (4) далі вводилися в реакцію купрокаталітичного [3+2] циклоприєднання з термінальним алкіном - етиловим естером пропаргілової кислоти. Процес здійснювали у водному середовищі, як джерело іонів Cu⁺ використовувалась система CuSO₄ - аскорбат натрію в співвідношенні 1:2. Згідно із літературними джерелами [3], купрокаталітичне циклоприєднання азидної групи до алкінів є регіоселективним і зазвичай дає 1,4-дизаміщені 1,2,3-триаколи як єдині продукти реакції. З'ясовано, що реакція перебігає через проміжне утворення ацетиленідів купруму А, що зумовлює високу реакційну здатність тільки термінальних алкінів. Водночас купрум активує азидогрупу шляхом його координації із утворенням проміжного комплексу В, що визначає регіоселективність реакції. Після цього відбувається формування шестичленного металоциклу С, який зазнає відновного елімінування з утворенням купрум-триазолільних похідних D. Гідроліз останніх приводить до цільових сполук (5)(схема 2):



Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами (ЯМР 1H , мас-спектроскопія).

Таким чином, реакція $CuAAC$ [3+2] азид-алкінового циклоприєднання до термінальних алкінів є препаративно зручним методом синтезу естерів 1-R-1,2,3-триазол-4-карбонових кислот. Подальша модифікація цих сполук, дозволяє отримати велику кількість біологічно активних речовин, які у подальшому можуть бути використані як потенційні лікарські засоби.

[1] Folkert Reck. Identification of 4-Substituted 1,2,3-Triazoles as Novel Oxazolidinone Antibacterial Agents with Reduced Activity against Monoamine Oxidase A / Folkert Reck, Fei Zhou, Marc Girardot // *J. Med. Chem.* 2005, 48, 499-506.

[2] Sandip G. Agalave. Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores / Sandip G. Agalave, Suleman R. Maujan, and Vandana S. Pore // *Chem. Asian J.* 2011, 6, 2696 – 2718.

[3] Wu P. Catalytic Azide-Alkyne Cycloaddition: Reactivity and Applications / P.Wu, V.V.Fokin // *Aldrichimica Acta.* – 2007. – Vol.40, - №1.-P. 7-17.

ДІАЗОНІЄВІ СОЛІ НА ОСНОВІ 3(5) АМІНОПІРАЗОЛІВ – СИНТЕЗ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ

Кравець М. І., Остап'юк Ю. В., Обушак М. Д.

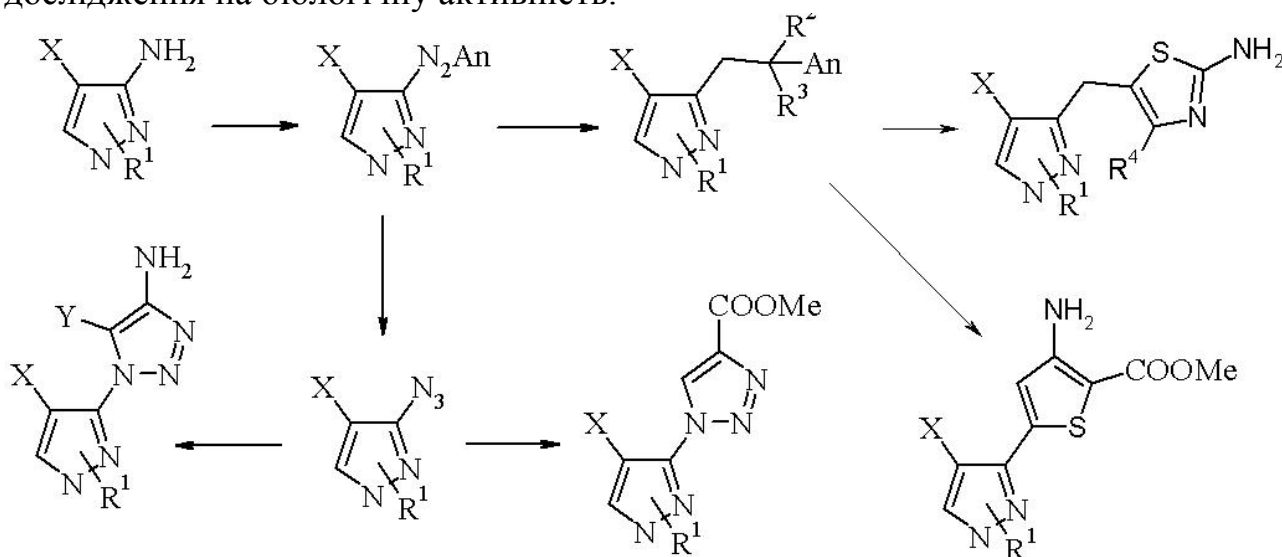
Львівський національний університет імені Івана Франка

mykola.kravets.lnu@gmail.com

Значний інтерес до хімії похідних піразолу обумовлений, зокрема, широким спектром біологічної активності сполук цього класу. Вони виявляють анальгетичну та жарознижуючу дію, протипухлинну та седативну активність. Чимало лікарських препаратів, що містять ядро піразолу, використовують у терапевтичній практиці, а нові похідні піразолу тестують на біоактивність [1-3].

Ароматичні діазонієві солі є зручним інструментом для синтезу ациклічних біфункційних попередників гетероциклів [4] а також для їхньої модифікації.

Ми дослідили умови отримання діазонієвих солей на основі 3- та 5-амінопіразолів, а також виявили можливості їхнього застосування у реакціях Зандмейєра та аніонарилювання функціоналізованих олефінів. Синтезовано низку сполук з новими ансамблями гетероциклів, перспективних для дослідження на біологічну активність:



Деякі з цих сполук відібрано Національним інститутом раку (США) для досліджень на протиракову активність.

- [1] Helal K., Maher H., Amira E. *Molecules*. 2011. Vol. 16. P. 52–73.
 [2] Fawzia A-Q., Faisal M., Mervat M-A. *Molecules*. 2009. Vol. 14. P. 78–88.
 [3] Adel S., Bondock S., Etman H-A. *Eur. J. Med. Chem.* 2012. Vol. 48. P. 192–199.
 [4] Matyichuk V.S., Obushak N.D., Pidlypnyi N.I., Ostapiuk Yu.V., Voloshchuk R.M. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2010. Vol. 46, № 4. P. 495–499; Matyichuk V.S., Martyak R.L., Obushak M.D., Ostapiuk Yu.V., Pidlypnyi N.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004. Vol. 40, № 9. P. 1218–1219.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ИМИНОКУМАРИНОВ ТЕРМОГРАВИТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лавров И. В.¹, Жук І. С.¹, Лисецкий Л. Н.², Коваленко С. Н.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

² Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков

LavrIg95@gmail.com

Ранее в работах кафедры органической химии были описаны результаты исследования взаимодействия 2-иминокумаринов с электрофильными и нуклеофильными реагентами и показана возможность рециклизационных превращений 2-иминокумаринового цикла под действием N-нуклеофильных реагентов [1,2].

Целью данного исследования было изучение данной реакции на примере термолитического превращения N-замещенного 2-иминокумарина (1) в 3-(1,3,4-оксадиазол-5-ил)кумарин (2) термогравиметрическим методом:

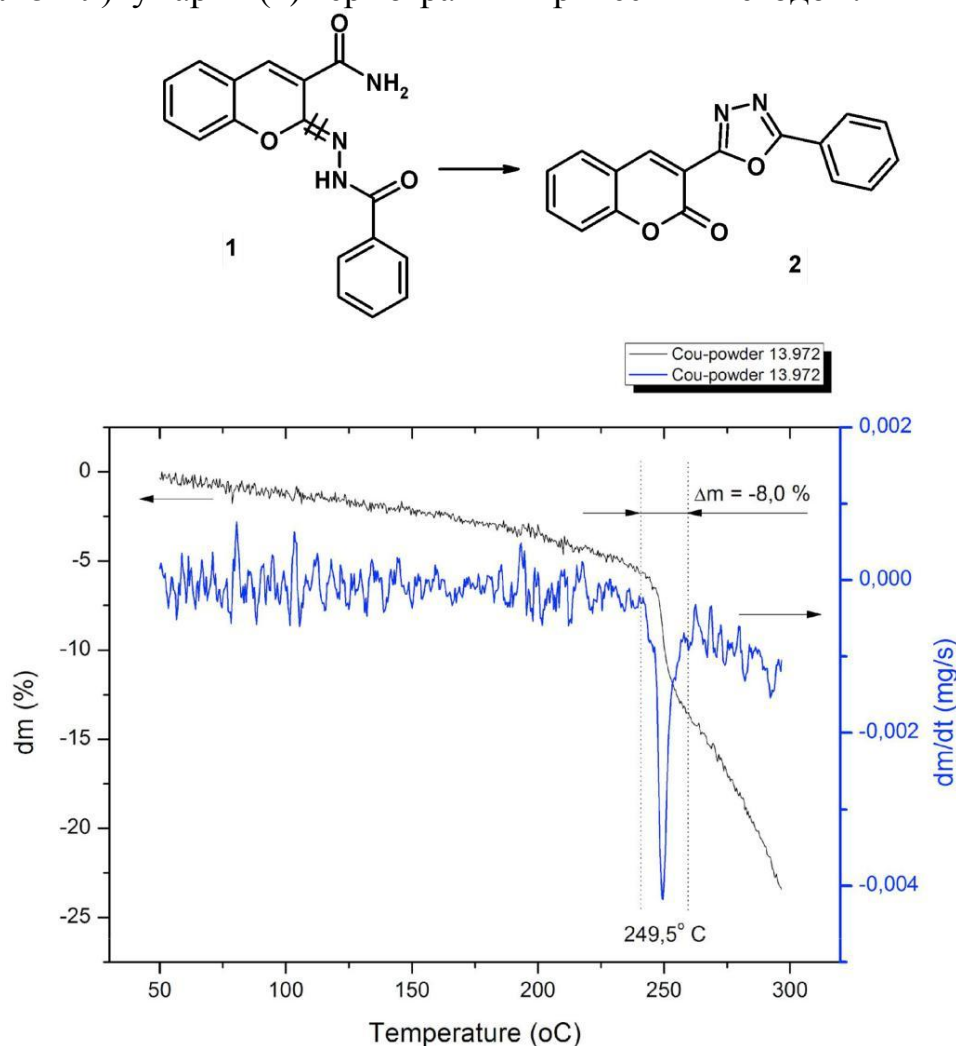


Рис. 1. Относительная убыль массы образца замещенного 2-иминокумарина (порошок) при нагревании. Скорость сканирования 5К/мин; тигли объёмом 40 мкл, не запечатанные; атмосферный газ.

При нагревании до 200°C наблюдалась убыль массы образца до 4 %. При последующем охлаждении масса образца восстановилась почти до исходного значения: $m_{\text{нач}} = 4,23$ мг, $m_{\text{кон}} = 4,21$ мг (30°C). При нагревании выше ~ 225°C наблюдается резкая убыль массы образца. Минимум dm/dt (T) при 249,5°C (рис.1).

Для синтеза 3-(1,3,4-оксадиазол-5-ил)кумаринов используют стандартную методику рециклизации N-замещенных 2-иминокумаринов: навеску N-замещенного 2-иминокумарина размещают в термостойкую колбу, добавляют минимальное количество нитробензола или другого высококипящего растворителя и нагревают с обратным холодильником при перемешивании. Выдерживают раствор при температуре кипения растворителя в течении полчаса, затем медленно охлаждают. В процессе охлаждения выпадает осадок, который кристаллизуют из подходящего растворителя.

Однако выбор растворителя для рециклизации и подбор оптимальной температуры для рециклизационного процесса является довольно трудоемкой задачей. Использование термогравиметрического метода анализа позволяет четко определить нужную температуру реакционной среды и таким образом избежать перегрева реакционной массы и осмоления продукта реакции.

Так в случае рециклизации N-замещенного 2-иминокумарина (**1**) (рис.1) максимум выделения аммиака из реакционной среды происходит при 249,5°C, что позволяет однозначно определить при какой температуре нужно проводить данную реакцию.

Таким образом, использование термогравиметрического метода анализа для изучения протекания рециклизации N-замещенных 2-иминокумаринов дает возможность облегчить подбор условий проведения данной реакции, оптимизировать время проведения и повысить выход конечного продукта. Кроме того, предварительный термогравиметрический анализ, который требует миллиграммовых количеств вещества, может позволить расширить границы использования рециклизации 2-иминокумаринов, и таким образом позволит получать новые сложные полициклические системы и ансамбли гетероциклов.

[1] Рециклизация 2-имино-2H-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.

[2] One-pot Microwave-Assisted Synthesis of a Benzopyrano[2,3-c] pyrazol-3H(2H)-one Library/ A.V. Borisov, N.Yu. Gorobets, S.A. Yermolayev, I.O. Zhuravel, S.M. Kovalenko, S.M.Desenko // J. Comb. Chem. 2007, 9, p. 909-911.

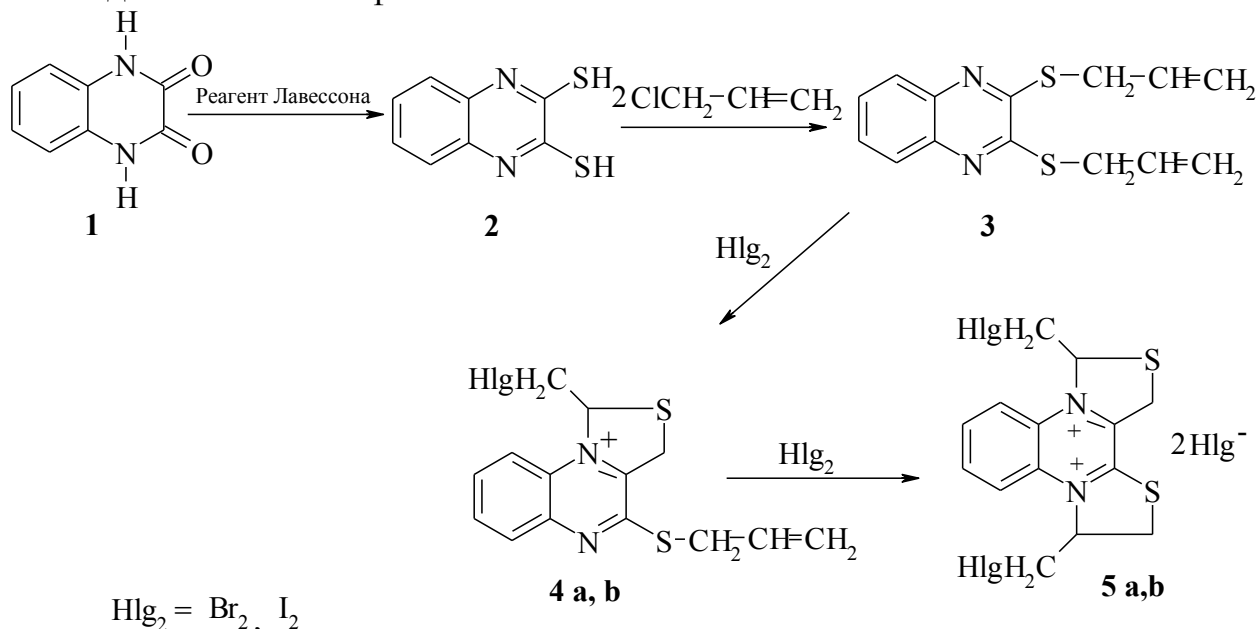
ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ ХІНОКСАЛІНУ ПІД ДІЄЮ ГАЛОГЕНІВ

Лесик І. В., Сливка Н. Ю.

Східноєвропейський національний університет

slyvkas@mail.ru

У даному повідомленні показана можливість використання алкілзаміщених похідних хіноксаліну як перспективних реагентів для подальшої електрофільної циклізації. Актуальність досліджень в цьому напрямку зумовлена пошуком нових, простих шляхів отримання функціонально заміщених гетероциклічних систем для вивчення їх фізіологічної активності.



Реакцією *o*-фенілендіаміну з щавлевою кислотою одержували 1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2,3-діон **1**, який переводили у відповідний **2**, 3-димеркаптохіноксалін **2** кип'ятінням з реагентом Лавессона. Алкілювання дитіолу приводить до моно- або ж диалкільних похідних хіноксаліну **3**, які під дією галогенів зазнають внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням поліциклічних сполук **4 a,b** і **5 a,b**.

Таким чином, показано, що циклізація алкіл- та диалкілзаміщених похідних хіноксаліну під дією електрофільних реагентів відбувається згідно правила Марковнікова і приводить до отримання п'ятичленних (тіазольних) циклів.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ N-АЛІЛТІОАМІДІВ, ОТРИМАНИХ КОНДЕНСАЦІЄЮ АЛІЛІЗОТІОЦІАНАТУ З БАРБІТУРОВИМИ КИСЛОТАМИ

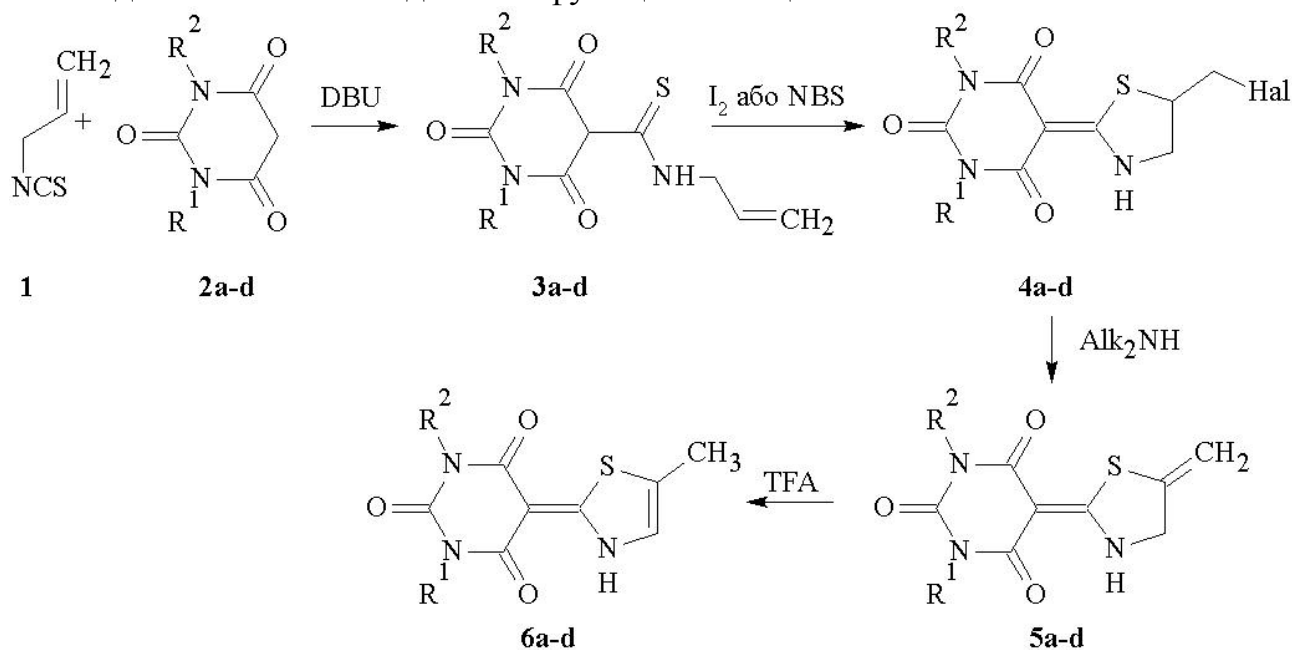
Літвінчук М. Б.¹, Бентя А. В.², Сливка Н. Ю.¹, Вовк М. В.²

¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

² Інститут органічної хімії НАН України

mariia.litvinchuk@gmail.com

Похідні тiazолідинів та барбітурової кислоти завдяки широкому спектру біологічної дії є перспективними попередниками для синтезу нових біоактивних молекул, а поєднання у одній структурі цих двох фрагментів може значно розширити потенціал таких сполук. Нами показана можливість використання N-алілзаміщених тіоамідів, що містять залишок барбітурової кислоти 3a-d в ролі зручних субстратів для синтезу функціоналізованих 1,3-тіазолідинів 4a-d та їх подальшої функціоналізації.



a: $R^1 = R^2 = \text{H}$; b: $R^1 = R^2 = \text{Me}$; c: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$; d: $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Et}$; Hal = Br, I.

Електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація тіоамідів 3a-d, отриманих конденсацією алілізотіоціанату 1 із барбітуровою кислотою та її N-заміщеними похідними 2a-d, під дією N-бромсукциніміду та йоду була успішно використана для отримання функціоналізованих 1,3-тіазолідинів 4a-d. Останні при дії діалкіламінів дають продукти елімінування 5a-d. При обробці сполук 5a-d трифторооцтовою кислотою спостерігається прототропне перегрупування, яке приводить до 2,3-дигідротіазолів 6a-d.

СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖЕЛАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДЕГИДРОЭПИАНДРОСТЕРОНА

Морина Д. А.¹, Семененко А. Н.², Липсон В. В.^{1,2,3}

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

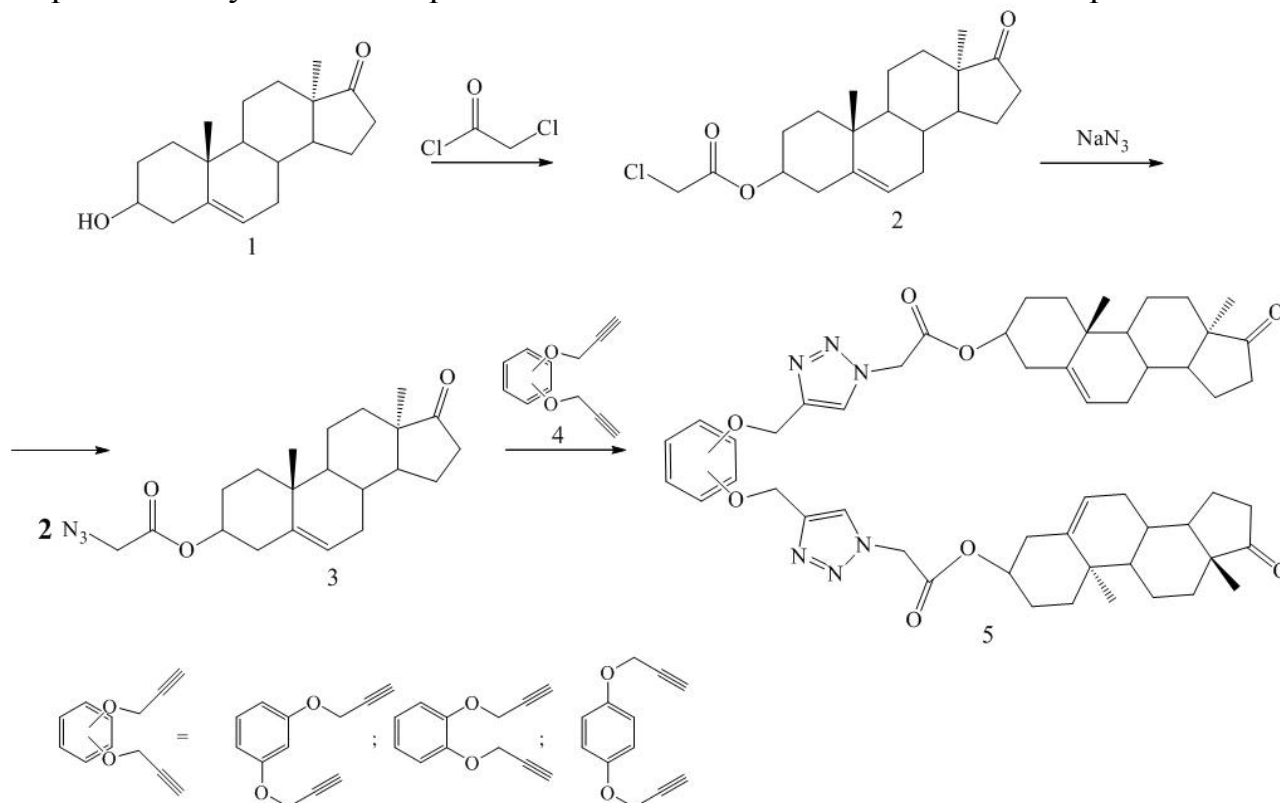
² ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины»

³ ГУ «Институт проблем эндокринной патологии им. В.Я. Данилевского НАН Украины»

darya.morina@mail.ru

Процесс отделения целевого продукта от реакционной смеси является одним из самых важных и трудоемких процессов в современном органическом и неорганическом синтезе, фармацевтическом анализе и материаловедении. На данный момент существует огромное разнообразие методов сепарации веществ, однако, общей проблемой для них является вопрос о степени селективности разделения смеси. Супрамолекулярные желаторы находят применение в качестве селективных координаторов субстанций различной природы.

Целью настоящей работы является синтез гелеобразующих субстратов координирующих неорганические ионы. В качестве гидрофобного остова в таких веществах чаще всего используют стероидные молекулярные платформы. В данной работе синтезированы и изучены желаторы на основе дегидроэпиандростерона на различных спейсерах по приведенной ниже схеме. Строение полученных впервые соединений доказано ЯМР ¹H спектроскопией.



СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 2-ГІДРАЗИНО-6-МЕТИЛПІРИМИДИН-4-ОНУ

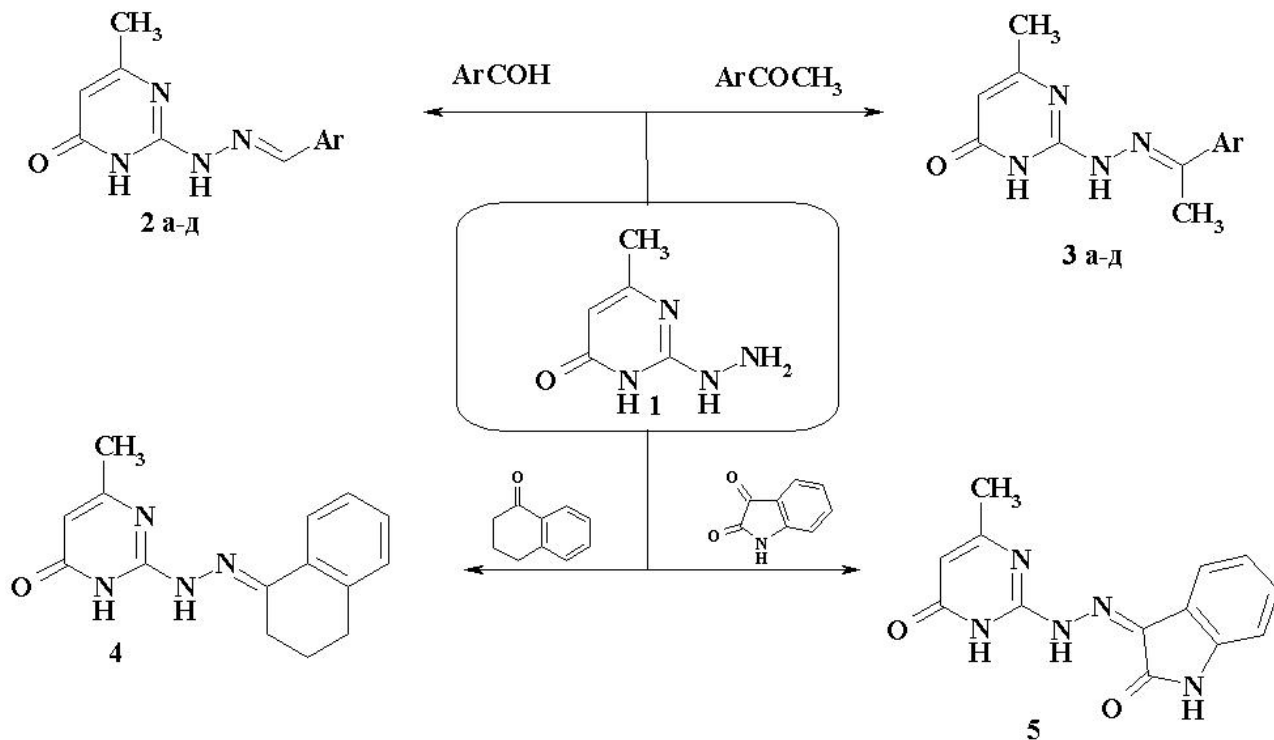
Огородник О. Г., Янченко В. О., Демченко А. М.

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка.

anty666@gmail.com

Похідні піримідину є перспективним класом біологічно активних сполук для подальшого дослідження. Піримідинове ядро є складовою нуклеїнових основ і вітаміну В1 та входить до складу багатьох лікарських препаратів, наприклад, ацикловір, метил урацил, триметоприм, хлоридин, фторафур та ін.

Нами було синтезовано ряд похідних 2-гідразино-6-метилпіримидин-4-ону конденсацією останнього з карбонільними сполуками. 2-Гідразино-6-метилпіримидин-4-ону було введено в реакцію конденсації з ароматичними альдегідами та кетонами, тетралоном та ізатином.



де Ar = а C_6H_5 ; б 4- HOC_6H_4 ; в 3,4- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3$; г 4- BrC_6H_4 ; д 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Рис. 1. Синтез похідних 2-гідразино-6-метилпіримидин-4-ону 2-5

Будова отриманих сполук підтверджена даними ПМР- спектроскопії.

В умовах *in silico* для синтезованих сполук розраховано величини ЛД₅₀ для шурів за чотирма типами введення (пероральний, внутрішньовенний, внутрішньочеревний та підшкірний). Встановлено, що досліджувані сполуки відносяться до 3-5 класів токсичності.

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ЦИАНОЗАМЕЩЁННЫХ АЗИРИДИНИЛАНИЛОВ

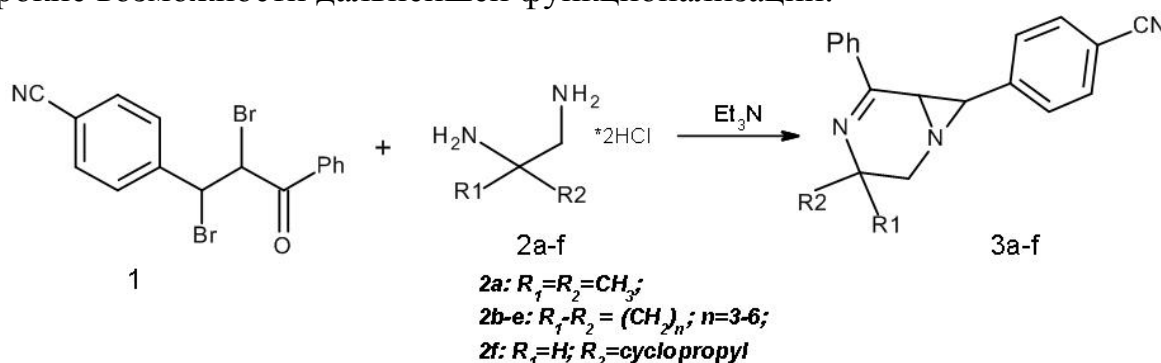
*Педан П. И., Коломойцев А. О., Николаевский Д. В.,
Черненко В. Н., Котляр В. Н., Орлов В. Д.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

vnkotlyar@ukr.net

Ароматические производные аннелированных азиридириланилов выделяются среди твердофазных фотохромов своей высокой fotocувствительностью и достаточной устойчивостью обеих равновесных форм, обратимый переход между которыми индуцируется УФ либо видимым излучением. Раскрытие напряжённого азиридинового цикла под действием излучения приводит к изомеризации молекулы, что выражается в сдвиге максимума поглощения и, следовательно, значительном изменении окраски.

Ранее нами был исследован ряд нитрозамещённых азиридириланилов, демонстрирующих ярко выраженную фотохромиию. Поскольку ключевая роль акцепторного заместителя не вызывает сомнений, в настоящей работе нами были получены производные аналогичного ряда, содержащего другой сильный акцептор – цианогруппу. Нужно отметить, что наличие цианогруппы даёт широкие возможности дальнейшей функционализации.



В качестве исходных соединений были использованы халкондибромид 1 и замещенные этилендиамины (в виде гидрохлоридов) 2a-f. Целевые азиридириланилы синтезированы в среде метанола в присутствии избытка триэтиламина.

В результате нами получен ряд новых азиридириланилов, содержащих цианогруппу в пара-положении арильного заместителя, связанного с азиридиновым циклом. Данные соединения обладают выраженными фотохромными свойствами: при облучении ультрафиолетом они приобретают розовую окраску, а в его отсутствие постепенно устанавливается белая окраска. Интересно, что фотохромия цианозамещённых азиридириланилов существенно отличается от их нитрозамещённых аналогов, что объясняется различным электронным характером данных акцепторных заместителей.

Структура всех полученных соединений установлена с помощью комплекса спектральных методов.

ДОСЛІДЖЕННЯ 7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ В УМОВАХ РЕАКЦІЇ МЕСРВЕЙНА

*Піткович Х. Є.¹, Станіцька М. О.¹, Литвин Р. З.¹,
Grazulevicius J. V.², Обушак М. Д.¹*

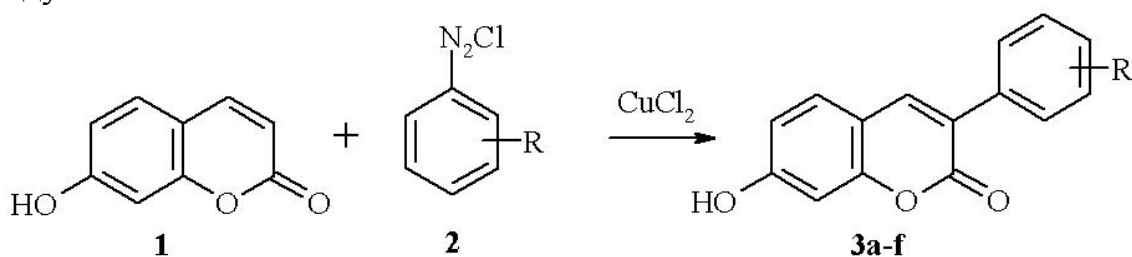
¹Львівський національний університет імені Івана Франка

²Kaunas University of Technology, Lithuania

chrystyna_pitkovych_@ukr.net

Кисневмісні гетероциклічні сполуки знаходять практичне застосування у різних сферах. До таких належать і похідні кумарину, зокрема, 7-гідроксикумарину. Відомо, що сполуки з цим ядром містяться у багатьох рослинах і входять до складу ефірних олій. Їх використовують як харчові ароматизатори, добавки до парфумів, зубних паст, тютюнових виробів. Похідні 7-гідроксикумарину активно досліджують як потенційні протизапальні засоби. Тому розробка синтетичних методів для одержання нових похідних 7-гідроксикумарину є актуальною задачею.

Ми дослідили взаємодію 7-гідроксикумарину (умберліферону) **1** з ароматичними солями діазонію **2** і встановили, що арильний радикал вступає в третє положення кумаринового фрагменту. Реакція проходить у водно-ацетоновому середовищі за наявності каталітичних кількостей купрум(II) хлориду:



R=4-NO₂ (**a**), 3-NO₂ (**b**), 4-Br (**c**), 4-Cl (**d**), 4-Ac (**e**), 3,4-Cl₂ (**f**).

Для отриманих сполук проведені фотофізичні дослідження. Зокрема, встановлено, що розведені розчини кумаринів **3** виявляють сильну флуоресценцію у синій ділянці видимого спектру. Натомість концентровані розчини та порошки сполук **3a-f** є малоємтивними. Такі спостереження можуть бути пояснені сильною агрегаційною взаємодією. Сполука **4c** може бути використана, як флуоресцентний ON/OFF індикатор для детектування іонів Fe(III).

Таким чином, ми розширили межі застосування реакції Меєрвейна та запропонували ще один дієвий метод синтезу 3-арил-7-гідроксикумаринів.

Робота фінансово підтримана Міністерством освіти і науки України (договір М/35-2016) та науково-дослідницькою радою Литви (грант номер TAP LU-2-2016) в рамках двостороннього проекту.

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛМЕТАНСУЛЬФАМИДОВ

Подворотняя А. В., Швец Е. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.

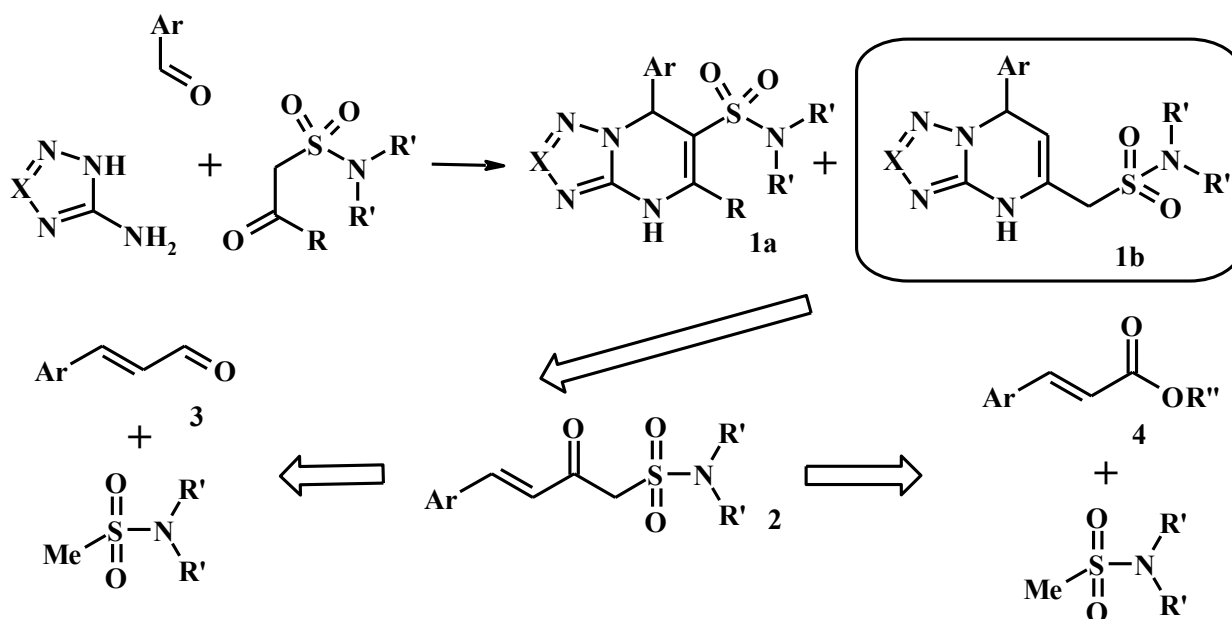
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

anastasiya.podvorotnyaya@gmail.com

Ацилметансульфамиды, прежде всего, привлекают свое внимание в качестве билдинг-блоков. Например, хорошо известны биологически активные вещества, в которых сульфамидный фрагмент присутствует в гетероциклической системе.

Синтез продуктов типа **1a** [1] в условиях трехкомпонентной конденсации аминоазолов, ароматических альдегидов и производных кетосульфамидов часто сопровождается образованием в качестве примеси соединений типа **1b**. Вероятнее всего, соединение **1b** образуется из-за значительной активности метильной группы кетосульфида, а также из-за стерической нагруженности метиленовой группы. То есть, ключевым интермедиатом должны быть соединения типа **2**, которые далее реагирует с аминоазолами.

Целью настоящей являлось получение структуры типа **2** и встречный синтез соединений типа **1b**.



Для синтеза продукта **2**, в первую очередь, мы использовали ранее апробированную методику литирования сульфамидов с последующим действием альдегидов **3** и окислением β -сульфамидоспиртов. Однако из-за того, что окисление полученных аллиловых спиртов проходило неудовлетворительно, для синтеза билдинг-блоков типа **2** была применена конденсация Кляйзена (взаимодействие сульфида и эфира **4** в системе ТГФ–циклогексан, основание – NaH). Данная методика в последствии была успешно применена для взаимодействия различных сложных эфиров сульфамидов [2].

Действительно, оказалось, что полученные вещества типа **2** при взаимодействии с аминазолами образуют продукты типа **1b**, что доказывает исходное предположение о промежуточном формировании веществ типа **2** в реакции кетосульфамидов, альдегидов и аминазолов.

[1] М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2015. – Т. 51. – С. 691–694.

[2] Е. Г. Швец, М. А. Колосов, А. В. Подворотняя, В. Д. Орлов // Вісник Харківського національного університету. – 2014. – Вип. 27 (50). – С. 56–59.

ХІРАЛЬНІ ЛІГАНДИ НА ОСНОВІ 1,2-ДИЗАМІЩЕНИХ ДІАМАНТАНІВ

Радченко Є. Д., Жук Т. С., Пащенко А. Є.

НТУУ «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського»

eug.radchenko@gmail.com

Бідентатні C₂-симетричні ліганди, такі як віцинальні діаміни, мають велике значення в якості хіральних додатків. Однак, конформаційна рухливість та конфігураційна нестабільність лімітують їх застосування. Розроблення більш стійких аналогів є важливою задачею органічної хімії.

Функціоналізовані діамантани володіють комбінацією з цінних властивостей, таких як мультивалентність, хімічна стабільність, постійність форми та розмірів, ліпофільність. Цей клас сполук є перспективним у дизайну жорстких конфігураційно стабільних додатків для енантіоселективного синтезу та органокаталізу.

Існуючі шляхи до функціоналізації діамандоїдів представляють собою реакцію з електрофільними реагентами, в результаті якої, введений замісник дезактивує сусідні положення електронно та стерично. Як результат, віцинальні діамандоїди неможливо отримати реакціями електрофільного дизаміщення.

Нещодавно простий та загальний шлях синтезу віцинальних діамандоїдів був запропонований [1]. Взаємодія 1-гідроксидіамантану (1) з бромом та карбонатом калію у хлороформі проходить з утворенням 2-бром-1-гідроксидіамантану (2) як головного продукту (вихід 63% ізольованого продукту) (Схема 1). Останній був перетворений у віцинальний діамін (3) за кілька стадій. Діамін (3) був розділений на відповідні енантіомери з е.н. більше 97%.

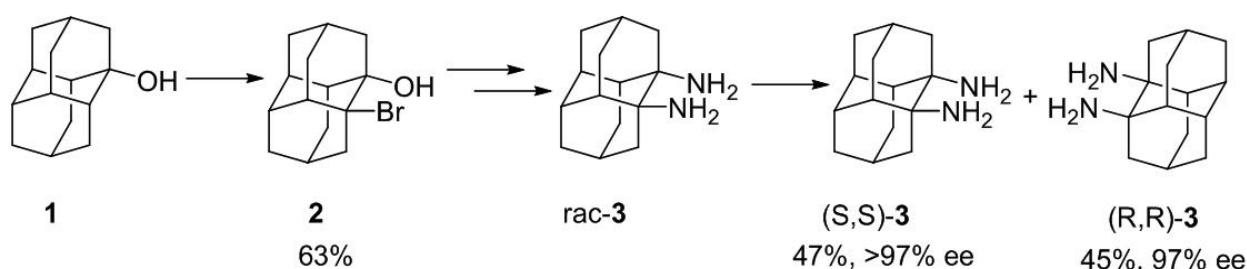


Схема 1. Отримання енантіомерних 1,2-діамінодіамантанів з 1-гідроксидіамантану.

Простий та ефективний шлях синтезу віцинальних похідних діамантану був запропонований. Енантіомерні 1,2-діамінодіамантани, що є більш стійкими аналогами відомих лігандів на основі віцинальних діамінів, були ізольовані.

Отримані результати можуть знайти застосування при розробці хіральних додатків, органокаталізаторів, ліків.

[1] Fokin, A A. et al. Chiral Building Blocks Based on 1,2-Disubstituted Diamantanes. *Synthesis* 2017, 49, A-F.

СИНТЕЗ 2,4-ДІАЛКІЛЗАМІЩЕНИХ ОКСАЗОЛІВ НА ОСНОВІ ХІРАЛЬНОГО ПРОЛІНУ – ПЕРСПЕКТИВНИХ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ ДЛЯ ПОТРЕБ МЕДИЧНОЇ ХІМІЇ

Слободянюк Є. Ю.¹, Артамонов О. С.¹, Григоренко О. О.², Волочнюк Д. М.¹

¹ Інститут органічної хімії Національної академії наук України

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Evgeniy.slobodyanyuk@gmail.com

З часу їх виділення з морських продуктів в пізніх 1980-х, осазоловмісні пептидоміметици широко вивчалися в органічній та медичній хімії. Вважається, що багато з таких природних сполук утворюються за рахунок посттрансляційних модифікацій пептидів, що містять серинові або треонінові фрагменти (Схема 1). Тому не дивно, що 2,4-дизаміщені оксазоли, одержані з α -амінокислот, привернули велику увагу як перспективні будівельні блоки для медичної хімії, синтезу природних сполук, а також як ліганди для енантіоселективного каталізу.

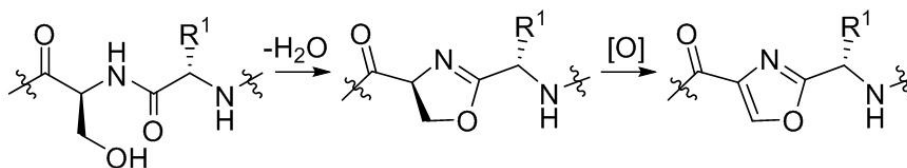


Схема 1.

В зв'язку з тим, що біоміметичний підхід, показаний на Схемі 1, не є ефективним для широкого кола субстратів, а відомі раніше в літературі приклади синтезу не давали можливості одержання мультиграмових кількостей 2,4-дизаміщених оксазолів типу 1 на основі проліну, нами було зроблено альтернативний ретросинтетичний аналіз (Схема 2) та запропоновано шлях синтезу, який вирішив дану проблему, а також дав змогу уникнути рацемізації хірального центру вихідного проліну.

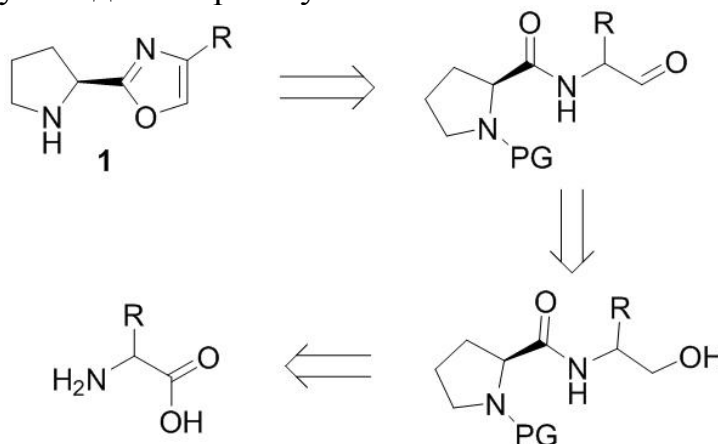


Схема 2.

СИНТЕЗ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 3-(4-ОКСО-2-ТІОКСО-ТІАЗОЛІДИН-5-ІЛ)-1H-ІНДОЛ-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

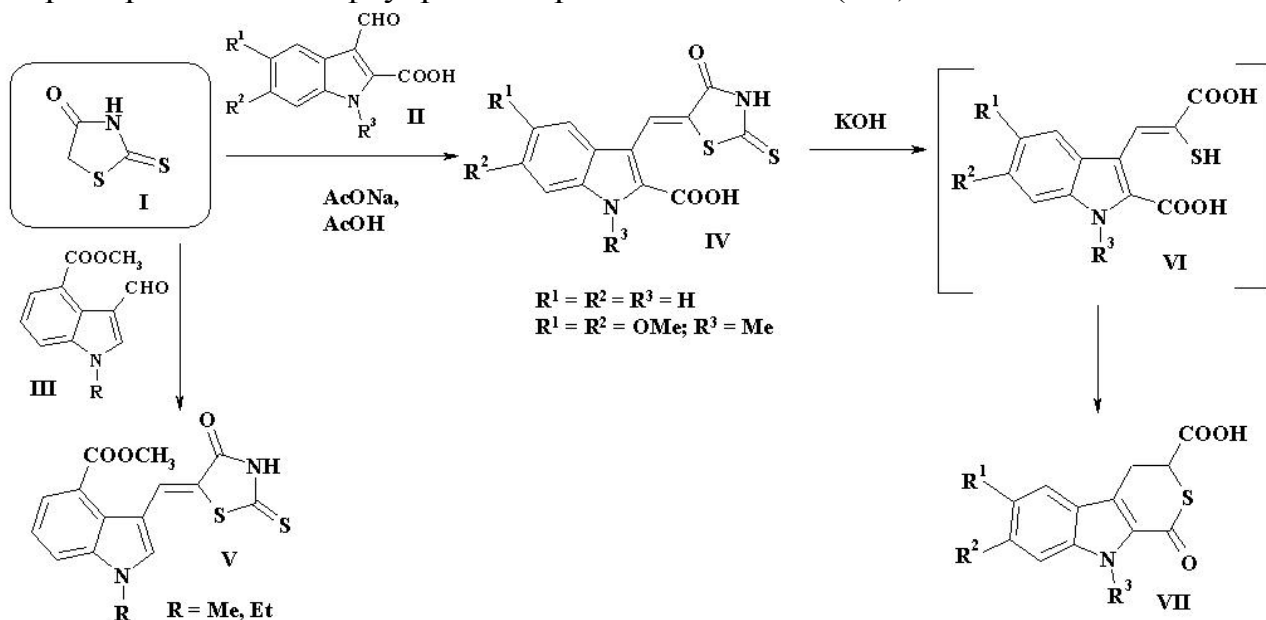
Стецько М.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

martastecko@yahoo.pl

Поєднання тiazолідинового каркасу з іншими гетероциклічними фрагментами є оправданим підходом до створення «лікоподібних» молекул, адже дозволяє досягати нового фармакологічного профілю, потенціювання дії чи зниження токсичності [1]. На нашу думку, для розвитку наведеної тематики достатньо перспективним є поєднання ядра тiazолідину з індольним фрагментом у одній молекулі, враховуючи, на різноманітні модифікації в плані потенціалу протизапальної, антимікробної, протипаразитарної, протипухлинної та інших видів активності.

При взаємодії 2-тіоксо-4-тіазолідинону (роданіну, I) з деякими 3-форміл-1H-індол-карбонowymi кислотами (II, III) в умовах реакції конденсації Кньюенагеля синтезовано відповідні похідні 3-(4-оксо-2-тіоксо-тіазолідин-5-іл)-1H-індол-2-карбоновой кислоти (IV, V). При вивченні особливостей лужного гідролізу гетероциклічних кислот IV встановлено, що проміжні тіоакрилові кислоти (VI) зазнають спонтанної гетероциклізації з утворенням 1-оксо-1,3,4,9-тетрагідро-2-тіа-9-азафлуорен-3-карбонových кислот (VII).



Структура синтезованих похідних підтверджена методами ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії. Проводиться первинний фармакологічний скринінг синтезованих сполук.

[1] D. Havrylyuk, O. Roman, R. Lesyk. Synthetic approaches, structure activity relationship and biological applications for pharmacologically attractive pyrazole/pyrazoline–thiazolidine–based hybrids // Eur. J. Med. Chem. –2016. – Vol.113. –P. 145-166.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ОКСАЛАТНЫЕ СИСТЕМЫ КАК ПЕРВИЧНЫЙ СТАНДАРТ ИЗМЕРЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Абдуллаев К. Х., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

wockeez92@mail.ru

Транспортные характеристики ионов, к которым в первую очередь относятся предельные подвижности ионов, всегда определяются в рамках модельных представлений, выраженных в виде некоторого теоретического уравнения электропроводности. По причине одинакового содержания и идентичного влияния на электропроводность раствора частиц обоих знаков сильных электролитов и слабых электролитов 1-1 валентного типа из данных электропроводности индивидуальные предельные подвижности катиона и аниона не могут быть определены. Проявление сильно выраженной линейной корреляции делает проблему расчета индивидуальных характеристик ионов решаемой только по известным значениям чисел переноса. В течение многих десятилетий для водных растворов эта проблема была решена в широком интервале температур. Такой путь определения транспортных характеристик индивидуальных ионов, оказавшийся приемлемым для одного самого распространенного растворителя – воды, не может быть приемлем для неисчислимого количества неводных растворов. Поэтому применение теоретических уравнений электропроводности, включающих параметры отдельных ионов, в неводных средах ограничено. Оценка подвижностей ионов по правилу Писсаржевского-Вальдена весьма приближенна.

В данном исследовании использован ранее предложен подход [1], основанный на изучении электропроводности несимметричных слабых электролитов, например, двухосновных слабых кислот. За счет проявления соотношений закона действующих масс для ступенчатой диссоциации, математически вносится нелинейность в соотношения между заряженными частицами, в роли которых выступают однозарядные ион водорода и протонированный анион и двухзарядный анион кислоты. Если в растворе присутствует еще и основная соль этой кислоты, смещающая равновесия диссоциации в зависимости от концентрации добавки соли, дополнительно проявится влияние соотношения концентраций соли и кислоты. Таким образом, переходя от растворов чистой кислоты к растворам соли через смеси с различным соотношением компонентов раствора электропроводность изменяется не пропорционально концентрации каждого иона, а в соответствии с проявлениями законов равновесий. Очевидно, что можно подобрать такие растворы, в которых каждая из проводящих частиц будет в максимально возможной степени влиять на общую измеренную электропроводность раствора. Адекватное описание общей электропроводности таких растворов

может быть реализовано только при единственно верном сочетании истинных констант равновесий, индивидуальных подвижностей ионов и размеров частиц.

Удобной системой для реализации экспериментальной проверки является щавелевая кислота в смеси с ее солью, так как из всех двухосновных кислот она наиболее сильная, что обеспечивает необходимое присутствие и влияние на электропроводность раствора всех частиц, присутствующих в растворе. Удачной моделью электропроводности для описания смешанных растворов является уравнение Ли-Уитона [2], которое в данном случае требует не менее семи параметров $\theta^T = (pK_1, pK_2, \lambda_i^0, \dots, R)$ – констант равновесий (pK), подвижностей ионов (λ_i^0) и эффективного размеров ионов (R) соответственно.

Для водных оксалатных растворов в литературе известны все из перечисленных выше параметров поэтому данная система может служить в качестве теста на предлагаемую методику. Нами измерены электропроводности растворов щавелевой кислоты, оксалата калия и их смесей в различном соотношении. По результатам эксперимента проведена оптимизация параметров минимизацией остаточной суммы квадратов отклонений

$$S = \sum_k \varepsilon_k^2 = \sum_k (\lambda_k^{эксн} - \lambda(\theta)_k)^2. \text{ Минимизация проводилась методами [3, 4].}$$

Показано, что для адекватного описания необходимо учесть образование ионных пар ионов калия с оксалат ионом, а размеры частиц можно представить обобщенным единым параметром.

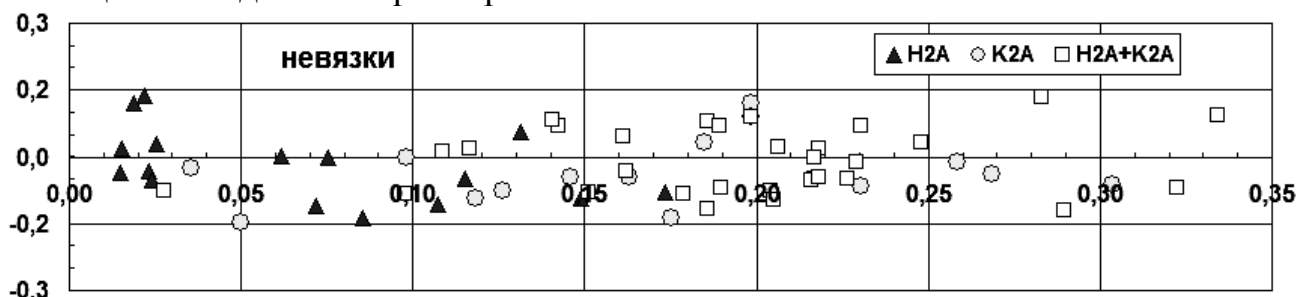


Рис. 1. Распределение невязок решения относительно ионной силы растворов

Существенно, что найденные параметры дают одинаково удовлетворительное описание экспериментальных данных как для растворов кислот, так и для растворов солей и смешанных растворов электролитов, что делает количественные характеристики самосогласованными и позволяет рекомендовать метод для определения транспортных параметров индивидуальных ионов в любых средах.

[1] Рубцов В.И., Большаков Д.Н. // Вестник Харьковского ун-та. Химия. – 2010. № 895, Вып. 18(41). с. 175–181.

[2] Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans II. – 1978. –Vol.74. – P. 743–766, 1456–1482.

[3] Numerical Recipes in C // W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et. al. –2-nd ed. – New York : Cambridge U. Press, – 1992. – 995 p.

[4] Byrd R.H., Lu P., Nocedal J. // SIAM. – 1995. –Vol. 16. – P. 1190-1208.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ ЕПОКСИДУВАННЯ ГЕРАНІОЛУ ТА ЛИМОНЕНУ НАДКИСЛОТАМИ

Агафонов О. М.¹, Оковитий С. І.², Блажеєвський М. Є.³

¹ Донецький медичний університет

² Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

³ Національний фармацевтичний університет

blazejowski@ukr.net

Вивчення механізму реакцій перетворень монотерпенів набуває все більшого значення як серед теоретиків, так і серед хіміків-експериментаторів. Шляхом квантово-хімічних розрахунків можна передбачити природу, характер взаємодії, енергетичні та геометричні параметри перехідного стану та кінцевих продуктів реакції. Зокрема цікаво перебігають реакції епоксидування монотерпеноїдів з алільною алкоголевою функцією, таких як Гераніол, за участю органічних пероксикислот. При взаємодії з мета-хлорнадбензойною кислотою (МХНК) Гераніол переважно епоксидується за 6,7-подвійним зв'язком; в той час, як у присутності емульгатора епоксидування Гераніолу відбувається вибірково за алільною системою, що, вочевидь, спричинене різними механізмами взаємодії [1,2]. Особливу увагу також привертає питання відносної реакційної здатності двох олефінових фрагментів, екзо-циклічного та ендо-циклічного, у терпеноїді ментенового ряду Лимонені. У більшості випадках реакції електрофільного приєднання реалізуються легко за обома π -зв'язками, тому найчастіше всього ізолюються біс-продукти. У тих випадках, коли вдається зупинити процес на стадії утворення адукту 1:1, зазвичай знаходять продукт приєднання за екзо-циклічним подвійним зв'язком.

Метою роботи було з'ясування механізму реакції епоксидування терпеноїдів Гераніолу та Лимонену надацетатною та надбензойною кислотами за результатами квантово-хімічного дослідження.

Для розрахунку використовували метод функціоналу густини (наближення UBH&HLYP/6-31G(d)) використанням програмі Gaussian 09.

У результаті квантово-хімічного дослідження реакції епоксидування терпеноїдів Гераніолу та Лимонену з використанням наближення UBH&HLYP/6-31G(d) встановлено що, епоксидування Гераніолу відбувається швидше за подвійним зв'язком $C_6=C_7$ завдяки стабілізації відповідного перехідного стану за рахунок водневого зв'язку між Гідрогеном гідроксильної групи алільної системи та атомом Оксигену пероксикислоти. Епоксидування ж Лимонену надацетатною та надбензойною кислотами відбувається за циклічним подвійним зв'язком і характеризується найменшим активаційним бар'єром. Для прикладу, структура, геометричні параметри (Å, град.) та величини спінової густини на деяких атомах перехідних станів епоксидування Гераніолу надацетатною (1) та Лимонену надбензойною (2) кислотами наведені на рис 1.

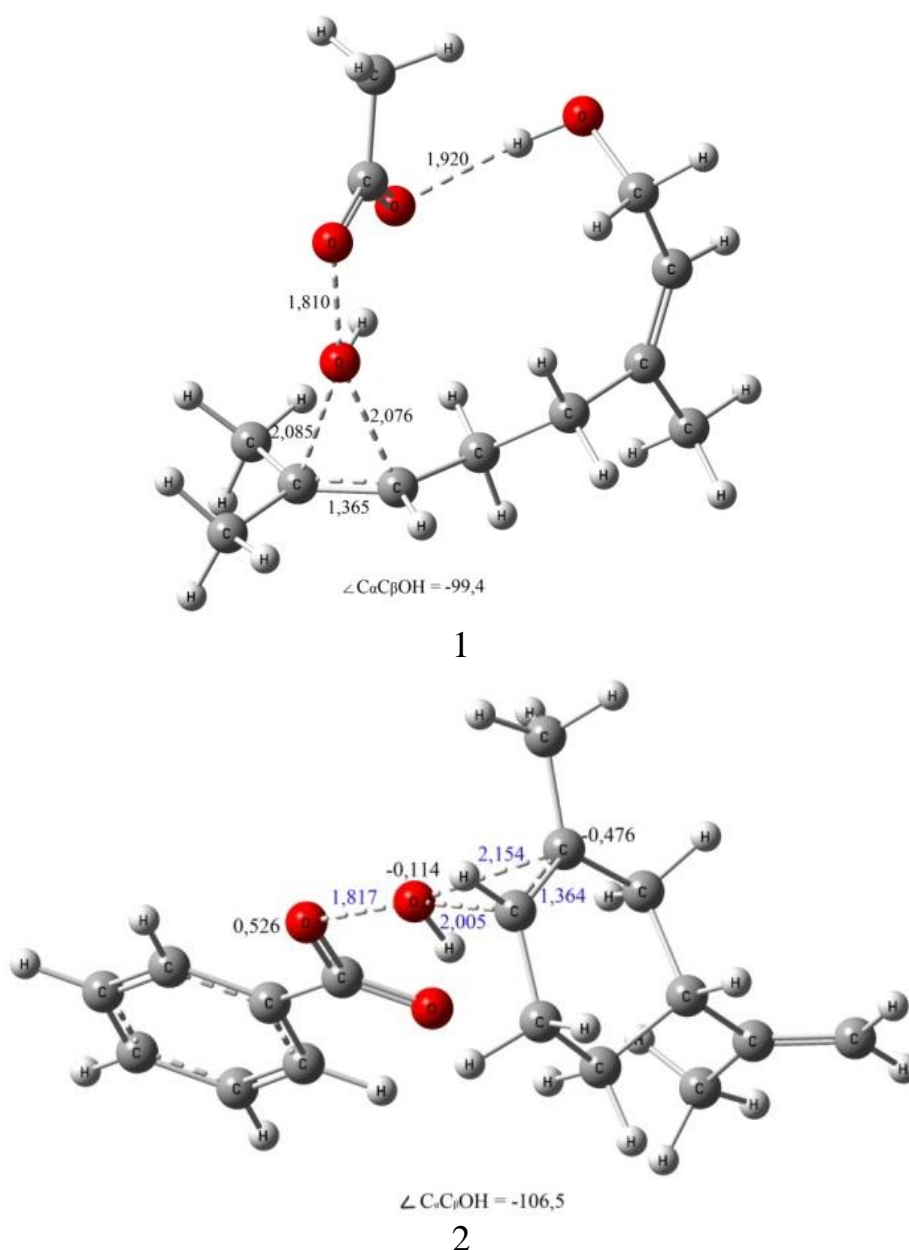


Рис. 1. Структура, геометричні параметри (Å, град.) та величини спінової густини на деяких атомах перехідних станів епоксидування Гераніолу надацетатною (1) та Лимонену надбензойною (2) кислотами

Отримані результати узгоджуються з експериментальними даними, що підтверджує коректність використання наближення UBH&HLYP/6-31G(d) для вивчення регіохімічних особливостей епоксидування алкенів з декількома ізольованими подвійними зв'язками.

- [1]. Fringuelli F. pH-controlled Regioselectivity of the Epoxidation of Geraniol in Water/ F. Fringuelli, F. Pizzo, R. Germani// *Synlett.* – 1991. Jul. – P. 475-476.
 [2] Fringuelli F. Regioselective Epoxidation of Allylic Alcohols with Monoperoxyphthalic Acid in Water/ F. Fringuelli, R. Germani, F. Pizzo, F. Santinelli, G. Savelli// *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57, № 4. – P. 1198-1202.

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ КОМПЛЕКСУ Cu(I) З 3-ПІРИДИН-2-ІЛ-5-(4-ФЕНІЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Баршнікова А. Т., Мінаєв Б. П.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

pidgorna_alina@ukr.net

У даному повідомленні нами представлені результати квантово-хімічного дослідження будови та електронних спектрів поглинання гетеролігандного комплексу Купруму (I) з 3-піридин-2-іл-5-(4-феніл)-1Н-1,2,4-триазолом (L), трифенілфосфіном (PPh₃) та йодид-аніоном. Загальна формула комплексу – [CuIL(PPh₃)]. Досліджуваний комплекс був отриманий шляхом взаємодії Купрум (I) йодиду в суміші розчинників CH₂Cl₂–CH₃OH з PPh₃ та відповідним триазольним лігандом (L). Просторова будова комплексу [CuIL(PPh₃)] встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу, згідно якого комплекс має моноядерну будову з координаційним поліедром у формі деформованого тетраедра в оточенні атомів Фосфору, Йоду, а також атомів Нітрогену триазольного та піримідинового кілець органічного ліганду (рис. 1).

Оптимізація рівноважних геометричних параметрів основного синглетного (S₀), першого синглетного (S₁) та першого триплетного (T₁) була виконана на рівні теорії функціоналу густини (DFT) з використанням дисперсійно-корректного функціоналу wB97XD та повноелектронного базису атомних орбіталей DGDZVP. Всі розрахунки виконані в рамках програмного комплексу Gaussian 09 (Revision D.01). Оптимізована просторова конфігурація комплексу повністю відповідає даним PCA, а довжини координаційних зв'язків малопомітно відрізняються від результатів PCA [1].

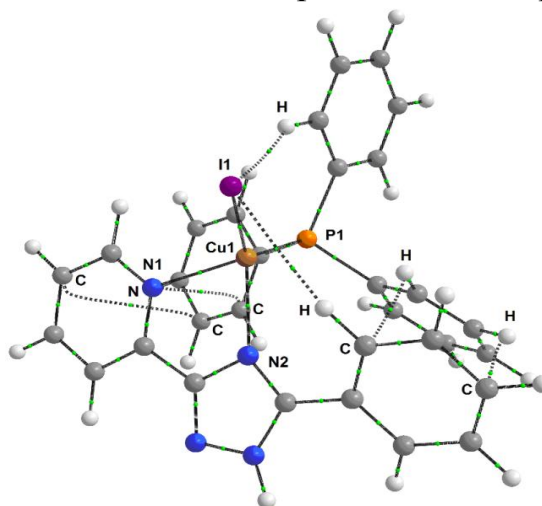


Рис. 1. Будова комплексу [CuI(L)PPh₃] за результатами оптимізації методом wB97XD/DGDZVP (відповідає даними PCA). Пунктиром показані невалентні взаємодії, знайдені за допомогою методу QTAIM.

У спектрах поглинання досліджуваного комплексу за кімнатної температури спостерігається дві інтенсивні смуги з максимумами при 240 та

281 нм (рис. 2), віднесені до $\pi\text{-}\pi^*$ переходів в піридилтриазольних лігандах на основі розрахунків TD DFT. У спектрі також спостерігається широке, слабе плече в діапазоні 300-540 нм, що визначає світло-жовте забарвлення сполук. Воно обумовлено серією $n\pi^*$ переходів з квазівироджених $5p$ -орбіталей йоду на піридилтриазольні ліганди з домішками $\sigma\text{-}\pi^*$ збуджень. Згідно з TD DFT розрахунками (табл. 1) перший синглет-синглетний $S_0 \rightarrow S_1$ перехід (348 нм) має силу осцилятора $f = 0.011$, далі S_2 та S_3 (330 та 311 нм) з силами осциляторів 0.004 та 0.01. Вся серія низьколежащих $S_0 \rightarrow S_n$ електронних переходів представлена щільною смугою поглинання до S_6 стану (287 нм, $f = 0.039$) [2] та відповідає $d+p \rightarrow \pi^*$ переходам з перенесенням заряду від фрагменту CuI до триазольного ліганду (Таблиця 1).

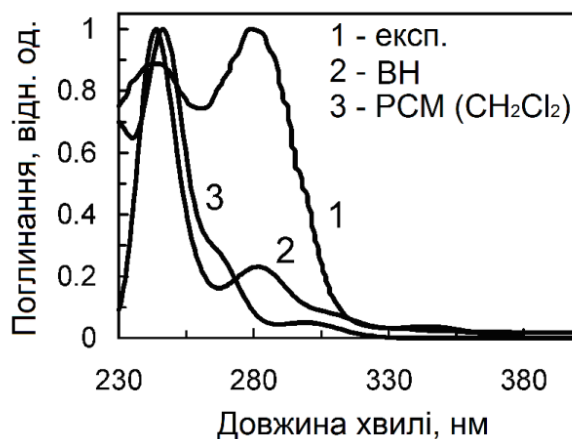


Рис. 2. Спектр поглинання комплексу $[\text{CuI}(\text{L1})\text{PPh}_3]$ за даними розрахунку методом $w\text{B97XD}/\text{DGDZVP}$ у вакуумному наближенні (ВН) та в рамках РСМ моделі.

Табл. 1. Розраховані параметри двох нижчих синглетних електронних станів комплексу $[\text{CuI}(\text{L1})\text{PPh}_3]$

Стан	$\lambda_{\text{ВН}}/\lambda_{\text{РСМ}}$, нм	$f_{\text{ВН}}/f_{\text{РСМ}}$	Віднесення/Природа
S_1	348/304	0.011/0.021	НОМО \rightarrow LUMO (64%) / $d_{xy}+p_y \rightarrow \pi^*$
S_2	330/291	0.004/0.014	НОМО-1 \rightarrow LUMO (46%) / $d_{xz}+p_z \rightarrow \pi^*$

Цікаво, що незважаючи на слабку інтенсивність $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, квантовий вихід флуоресценції комплексу складає 57%, що очевидно обумовлено додатковим залученням T_1 стану до випромінювального процесу за рахунок реверсивної інтеркомбінаційної конверсії (РІКК) між T_1 і S_1 станами. Кінетичні вимірювання процесу загасання флуоресценції доводять це припущення [1]. Енергетична щілина між T_1 і S_1 станами, розрахована в адіабатичному наближенні, складає 2670 см^{-1} (0.33 eV), чого достатньо для термічної активації РІКК за умови ненульової спин-орбітальної взаємодії (СОВ) між T_1 і S_1 станами. Дані показники дозволяють рекомендувати описаний комплекс як новий люмінесцентних матеріалів, що володіє ефектом уповільненої флуоресценції.

[1] Барышнікова А. Т., Минаев Б. Ф., Барышніков Г. В., Сун В.-Х. // Ж. Неорг. Хим. 2016. 61. С. 616.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МЕЖИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Батрак А. С., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

a.s.batrak.khnu@gmail.com

Среди всего многообразия существующих функциональных материалов в последние годы большое внимание к себе приковал новый класс соединений с отличительными свойствами (почти отсутствующее давление насыщенных паров, невоспламеняемость, термическая стабильность, нетоксичность, широкое электрохимическое окно), который в силу природы своих “представителей” и жидкого агрегатного состояния при комнатной температуре получил название ионных жидкостей (ИЖ). На сегодняшний день набор этих уникальных свойств ИЖ открывает широкий ряд перспектив их применения: в научной литературе описано использование ИЖ в электрохимии, органическом синтезе, аналитических методах, переработке древесины и пр. Несмотря на широкое применение ИЖ и их водных растворов, состояние ионной подсистемы в таких системах изучено недостаточно.

Для исследования межйонной ассоциации в разбавленных водных растворах 3-метил-N-бутилпиридиний дицианамид [3Me-C₄Py][N(CN)₂], 1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид [C₄₁Pyrr][N(CN)₂], 1-этил-3-метилимидазолий трифторометансульфоната [C₂mim][CF₃SO₃] и 1-бутил-3-метилимидазолий трицианометанида [C₄mim][C(CN)₃] (рис. 1) при температурах 298.15, 308.15, 318.15, 328.15 К была экспериментально определена концентрационная зависимость ($c = 1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) электропроводности этих растворов.

В качестве теоретической модели концентрационной зависимости электрической проводимости водных растворов использовали уравнение Ли-Уитона [1]. Обработку этих данных проводили в рамках двух моделей: частичной ассоциация противоионов и их полной диссоциация.

Предельные молярные электрические проводимости Λ_0 и логарифмы констант ассоциации $\log K_a$ для водных растворов исследованных ИЖ были определены минимизацией суммы квадратов отклонений:

$$Q = \sum_{k=1}^K [A_k^{\text{exp}} - A_k^{\text{theor}}(c_k^{\text{st}}, A)]^2 \Rightarrow \min \quad (1)$$

В табл. 1 приведены результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных при температуре 298.15 К.

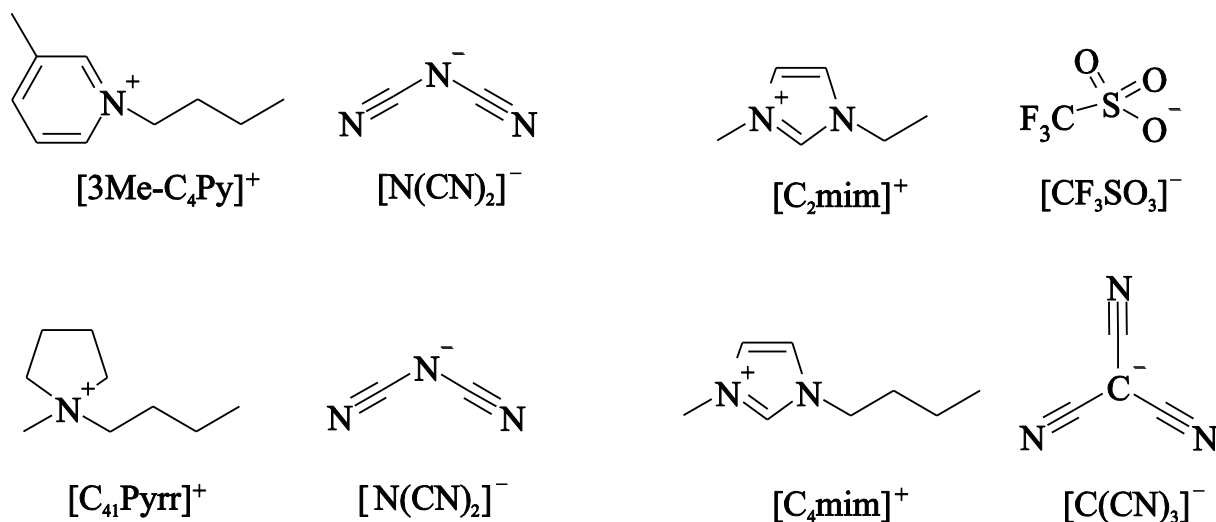


Рис. 1. Структуры катионов и анионов исследованных ионных жидкостей

Табл. 1 Предельные молярные электрические проводимости Λ_0 ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) и логарифмы констант ассоциации $\log K_a$ дисперсия аппроксимации σ_A ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) в водных растворах ИЖ при 298.15 К, полученных в рамках модели, допускающей ассоциацию, и модели сильного электролита соответственно

ИЖ	Λ_0	$\log K_a$	σ_A
$[\text{3Me-C}_4\text{Py}][\text{N}(\text{CN})_2]$	84.7 ± 0.9	0.2 ± 1.2	1.5
	84.5 ± 0.5	-	1.4
$[\text{C}_{41}\text{Pyrr}][\text{N}(\text{CN})_2]$	85.3 ± 0.8	0.6 ± 0.4	1.1
	84.5 ± 0.4	-	1.1
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	80.8 ± 0.7	0.7 ± 0.2	0.6
	79.4 ± 0.3	-	0.7
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{C}(\text{CN})_3]$	77.5 ± 0.5	0.9 ± 0.1	0.9
	75.6 ± 0.3	-	1.2

Величины полученных значений логарифмов констант ассоциации $\log K_a$, и то обстоятельство, что значения предельных молярных электрических проводимостей, полученных для разных моделей, заметно не отличаются, а также независимость дисперсии аппроксимации от варианта расчета позволяют сделать заключение, что исследованные ИЖ слабо ассоциированы в разбавленных водных растворах.

[1] Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. Part 2†. – Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation / W.H. Lee, R.J. Wheaton // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1978. – Vol. 2, N 74. – P. 1456-1482.

RELIABILITY OF THE LENNARD-JONES 12-6 PAIR POTENTIAL IN CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF SHARP-EDGED SILVER NANOSTRUCTURES

Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N.

V. N. Karazin Kharkiv National University

blazhynska@gmail.com

Sharp-edged silver nanoparticles have promising perspectives in a broad range of applications, such as localized surface plasmon resonance, surface-enhanced Raman scattering, and metal-enhanced fluorescence [1, 2]. Periodic arrays of silver nanocrystals deposited at an absorber interface can serve as plasmonic concentrators in a photovoltaic device and two-dimensional arrays of nanoscale resonators. Classical molecular dynamics (MD) simulation has become a powerful tool for understanding the formation and stability of quasi-spherical silver nanocrystals at the atomic level [3, 4]. Taking into account a growing number of practical applications in silver nanotechnology, there is a need for critical tests of a classical MD approach for modelling of non-spherical nanoparticles with sharp edges and corners, such as cubes, pyramids, octahedrons, and rods.

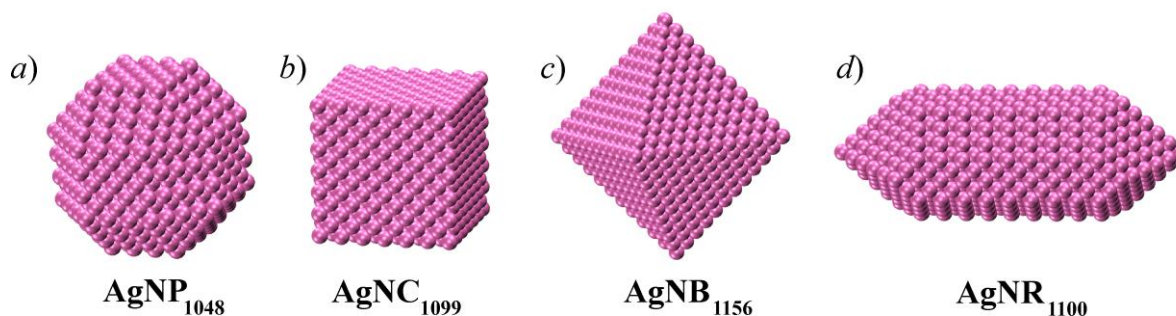


Fig. 1. Silver nanostructures: (a) – truncated polyhedron (AgNP), (b) cube (AgNC), (c) bipyramid (AgNB), and (d) rod (AgNR).

The goal of our study is to benchmark the reliability of the classical MD simulations to reproduce morphological stability, crystalline structure and the perfect face-centered cubic (*fcc*) atom packing in the sharp-edged silver nanostructures. Series of preformed silver nanocrystals of different shapes (Fig. 1) and sizes varying from $N=44$ up to 1156 atoms were considered in vacuum at $T=303$ K.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

The repulsion and dispersion terms of nonbonded interactions between silver atoms were computed by using the Lennard-Jones (LJ) 12–6 potential energy function (Eq. 1), which describes the dependence of the potential energy of interaction of two silver atoms as a function of the interatomic distance, where $\sigma=0.2995$ nm and $\epsilon=19.05865$ kJ/mol [3, 4]. Silver atoms were modeled as neutral,

non-polarizable LJ beads with the zero charge. All MD simulations were carried out using the GROMACS set of programs, version 4.6.5.

Our MD simulations reveal that the morphological stability of the preformed silver *fcc*-nanocrystals is size- and shape-dependent. The results demonstrate that when the size of quasi-spherical truncated polyhedrons and bipyramids is larger than approximately 100 atoms, the perfect bulklike *fcc* crystalline structures are still retained. In cases of nanocubes, the perfect crystal shape is stable for $N > 256$; however, the rapid crossover from *fcc*-nanocubes into disordered structures occurs for $N = 63-256$ atoms. The morphology of silver nanorods ($N = 488-1100$) with the long-axis size of 6.1 nm is found to be critically dependent on the aspect ratio of its length and width. The perfect nanorod is observed for $N > 576$ and the width beyond 1.6 nm, whereas the decrease in the width up to 0.8-1.2 nm leads to the formation of distorted and twinned *fcc*-structures consisting of numerous defects. Finally, the role of the aqueous environment and stabilizing organic agents in the shape control and stability of silver nanoparticles in solution is outlined.

We demonstrate that the silver nanostructures reported in this work can serve as excellent models to gain a better understanding of the detailed atomic-scale features of silver nanocrystals with sharp edges and corners. These findings can have promising perspectives in rational design of hybrid organic/inorganic silver nanostructures with precise morphologies.

[1] Rycenga M., Cobley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D. and Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev.* — 2011. — V. 111, № 6. — P. 3669-3712.

[2] Zhou S., Li J., Gilroy K. D., Tao J., Zhu C., Yang X., Sun X. and Xia Y. Facile synthesis of silver nanocubes with sharp corners and edges in an aqueous solution // *ACS Nano* — 2016. — V. 10, № 11. — P. 9861-9870.

[3] Kyrychenko A., Korsun O. M., Gubin I. I., Kovalenko S. M. and Kalugin O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length // *J. Phys. Chem. C* — 2015. — V. 119, № 14. — P. 7888-7899.

[4] Kyrychenko A., Pasko D. A. and Kalugin O. N. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: The role of polymer size and structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — V. 19, № 13. — P. 8742-8756.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

Блинков Н. А., Булавин В. И., Рыщенко И. М.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

nikolayblinkov@yahoo.com

Большинство неэлектролитов в воде нерастворимы, в связи с тем, что являются неполярными веществами, например – углеводороды. Их ионизация в связи с низкой разницей электроотрицательности ($\Delta\text{ЭО}$) между углеродом и водородом ничтожно мала, а дипольный момент равен нулю.

Вода же является полярным веществом, в которой $\Delta(\text{ЭО})$, исходя из шкалы Полинга, = 1,3 (при 3,5 у О и 2,2 у Н). Исходя из этого, связи в воде на 29% имеют ионный характер, и только остальные имеют ковалентный характер, что и отражает способность воды к растворению соединений с преимущественно ионной связью (например – солей щелочных и других металлических элементов) [1].

Некоторые неэлектролиты, однако, в воде могут быть хорошо растворимы за счет механизмов, которые объединяют их с водой, например – водородных связей. Примером таких соединений являются низшие одноатомные и многоатомные спирты. Другие же неэлектролиты (альдегиды, кетоны) не смогут обладать возможностью взаимодействовать с электролитами, поскольку в них отсутствует возможность диссоциации с электролитом.

Такие свойства спиртов связаны со свойствами их общей формулой в R-OH , где R – углеводородный радикал. Это позволяет их классифицировать как основания Бренстеда, а в качестве примеров их солей можно представить дисульфозтан, бромэтан, нитроэтан, где спирт выступает в качестве основания.

В качестве полярных растворителей низшие спирты подобны воде, только их способность к растворению полярных веществ менее выражена, как и их кислотные свойства, что и приводит к тому, их соли – алкоголяты, необратимо гидролизуются в воде.

Особенностью растворения в водно-спиртовой смеси ионного электролита является то, что в молекуле любого спирта атом кислорода имеет менее эффективный отрицательный заряд, чем в воде, что связано с электроакцепторностью углеводородных радикалов по сравнению с атомом водорода, поскольку С имеет $\text{ЭО} = 2,5$. Это приводит к тому, что атом водорода становится менее подвижным, и смещается в сторону кислорода, о чем и свидетельствуют данные по расстоянию в молекулах спиртов, а также расчеты по эффективному заряду атомов кислорода и водорода в гидроксильной группе $-\text{OH}$, и совпадает с фактом понижения их кислотных свойств. Данные об эффективных зарядах в воде и спиртах были получены

путем моделирования с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 в рамках теории функциональной плотности на уровне B3LYP/6-31+G (d,p) [2].

Таблица 1. Сравнение экспериментальных длин связи О-Н в воде, метаноле, этаноле и пропаноле-1, и их первых энергий ионизации (I_1 , эВ)

Вещество	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
длина связи О – Н (пм)	97,4	95,6	96,0	96,3
I_1 (эВ)	12,62	10,85	10,47	10,15

Таблица 2. Эффективные заряды атома кислорода и валентного атома водорода в воде, метаноле, этаноле и пропаноле-1.

Заряд	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
Q, Кл (О)	-0,84	-0,62	-0,71	-0,76
Q, Кл (Н)	0,46	0,45	0,46	0,53

Следовательно, более энергетически выгодным для катионов ионных соединений является образование сольватов с водой, нежели со спиртами. Однако экспериментальные данные показывают, что для катионов Li⁺ и Be²⁺ энергия сольватации в спиртах даже выше, чем в воде, а их соединения демонстрируют аномально высокую растворимость в них.

Причиной является большая электродонорность углеводородного радикала, за счет которой делается возможным снижение расстояния донорно-акцепторной связи между ионом [Meⁿ⁺] (где Me – Li, Be, а n – равняется 1 и 2 соответственно) и молекулами спирта в составе сольватированного катиона по сравнению с гидратированным катионом. В водно-алкогольной смеси сольватированный катион будет неустойчив и вода будет замещать молекулы спирта в связи с более эффективным отрицательным зарядом, и обладая более сильными кислотными свойствами.

Как следствие, молекулы спирта смогут служить катализатором перехода Li⁺ и Be²⁺ в состав гидратированного катиона, чему благоприятствует нахождения этих двух металлических элементов в одном, втором периоде с кислородом, поскольку отсутствует надобность перехода электронов по донорно-акцепторной связи на более высокий энергетический уровень. Поэтому адсорбенты на основе этих элементов смогут обладать значительными преимуществами при селективном удалении воды из подобных смесей [3].

[1]. Помазанов В.В. Вода + алкоголь. / В.В. Помазов, С.Г. Марданлы, И.В. Болдырев. Владимир-Электргорск, 2015.

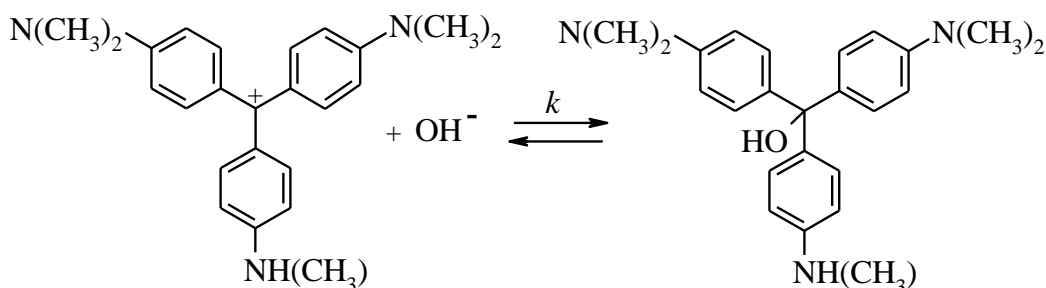
[2]. Булавин В.И. Ближняя сольватация и подвижность ионов в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах галогенводородов. / В.И. Булавин, И.Н. Вьюник. Укр. хим. журнал. - № 7/8. – С. 82-91.

[3]. Бацанов С.С. Структурная химия (факты и зависимости). / С.С. Бацанов, М.: Диалог – МГУ, 2000.

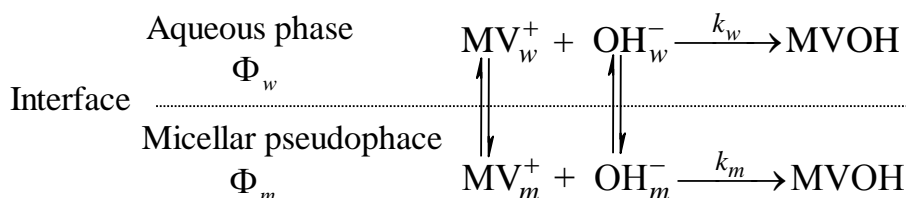
КИНЕТИКА ЩЕЛОЧНОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ МЕТИЛОВОГО ФИОЛЕТОВОГО В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Васильева О. С., Парецкая М. Ю., Лагута А. Н., Ельцов С. В.
 Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
laguta-anna22@yandex.ru

В продолжение исследования мицеллярных эффектов в кинетике реакций нуклеофильного присоединения к красителям трифенилметанового ряда, было проведено определение влияния мицелл ПАВ различного типа на константу скорости реакции между метиловым фиолетовым (МФ) и гидроксид ионом.



Установленные зависимости по влиянию мицелл ПАВ различного зарядного типа на скорость реакции подчиняются установленным ранее факторам влияния мицелл, и тем самым подтверждают их. Таким образом, можно утверждать, что изменение константы скорости в присутствии мицелл ПАВ является следствием связывания реагентов мицеллярной псевдофазой, а не изменением свойств объемной (водной) фазы.



где k – константа скорости; индексы w и m указывают на водную фазу и мицеллярную псевдофазу, соответственно.

Однако вопрос о количественной обработке мицеллярных эффектов остается по-прежнему открытым и актуальным. Согласно приведенной схеме наблюдаемая скорость образования продукта реакции будет определяться уравнением:

$$v = \frac{d[\dot{I} \text{ VOH}]}{dt} = k_w [\dot{I} \text{ V}^+]_w [\text{OH}^-]_w + k_m [\dot{I} \text{ V}^+]_m [\text{OH}^-]_m = k_{obs} [\dot{I} \text{ V}^+]_t [\text{OH}^-]_t, \quad (1)$$

где k_{obs} – наблюдаемая экспериментально константа скорости; $[\dot{I} \text{ V}^+]_t$ и $[\text{OH}^-]_t$ – общие концентрации МФ и щелочи в растворе, соответственно.

Расчет константы скорости в мицеллярной псевдофазе (k_m) проведен на основе различных моделей: Березина, Пишкевича, псевдофазной ионообменной модели и др. Представляет интерес рассмотреть применимость подобных моделей для исследованной реакции, с целью выявления более универсальной.

КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖИОННЫХ И ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ [Bmim][BF₄] – АЦЕТОНИТРИЛ

Головизнина Е. В., Батрак А. С., Рябчунова А. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

kate.goloviznina@gmail.com

Исследование растворов ионных жидкостей (ИЖ) является перспективным в настоящее время, так как данные соединения проявляют уникальные и неповторимые свойства. ИЖ и их растворы могут быть использованы в солнечных ячейках, химических сенсорах и в аналитической практике.

В данной работе была исследована система [Bmim][BF₄] – AN (рис. 1) с мольными долями ионной жидкости 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 и 1.0 методом ИК-спектроскопии. Целью работы являлось исследование конкуренции аниона [BF₄]⁻ и молекул ацетонитрила за образование межмолекулярных водородных связей с катионом [Bmim]⁺.

По результатам ЯМР-спектроскопии ранее было показано, что координация аниона проходит по положению 2, 4, 5 в молекуле катиона с образованием слабой водородной связи F···N. Аналогичным образом должны располагаться молекулы ацетонитрила, образуя более слабую N···N связь. Данное предположение являлось базисом для дальнейшего выбора полос для анализа.

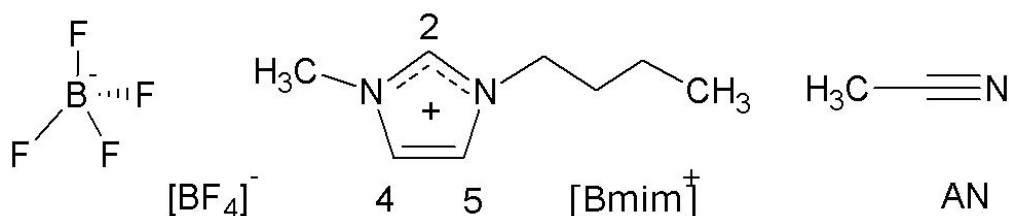


Рис. 1. Молекулярные структуры [Bmim][BF₄] и AN

На рис. 2 приведен спектр раствора [Bmim][BF₄] в AN с равными мольными долями ионной жидкости и растворителя. Как можно видеть из рис. 2, в области меньше 1600 см⁻¹ наблюдается значительное перекрытие полос, однако, несмотря на это существенный интерес представляют полосы валентных колебаний B-F тетрафтороборат аниона ($\nu = 1024 \text{ см}^{-1}$) и C-C связи ацетонитрила ($\nu = 918 \text{ см}^{-1}$).

Полосы валентных колебаний X-F могут быть чувствительными к межмолекулярному взаимодействию. Однако анализ экспериментальных спектров показал, что относительная интенсивность и положение полосы валентных колебаний B-F не меняется с изменением соотношения [Bmim][BF₄] и

растворителя. Данный факт можно объяснить малой длиной и высокой жесткостью связи В-Ф.

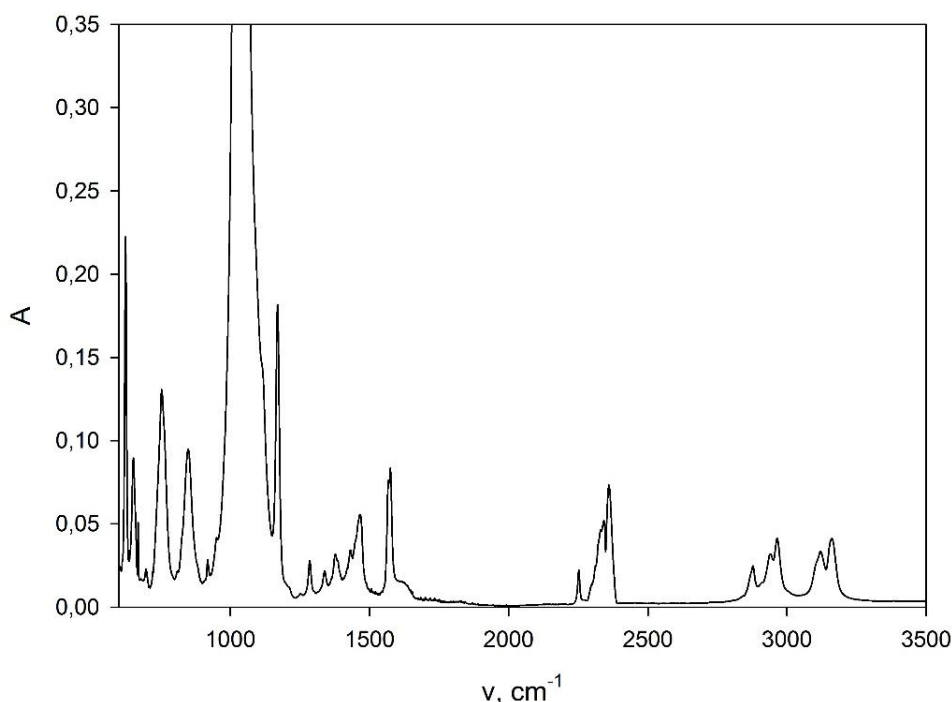


Рис. 2. ИК-спектр раствора $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ в АН с мольной долей ИЖ 50%

Отдельно следует отметить полосы в области $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$, которые являются сложными для интерпретации. Так, с увеличением концентрации ионной жидкости происходит появление новой полосы ($\nu = 1019 \text{ см}^{-1}$), обусловленной асимметричными колебаниями В-Ф в анионе, связанном водородной связью с катионом; это можно объяснить конкуренцией между анионом и растворителем за катион, которая особенно сильно выражена в разбавленных растворах, что приводит к малой интенсивности данной полосы.

В области $1600 - 2600 \text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивной является полоса валентных колебаний CN-группы ацетонитрила ($\nu = 2253 \text{ см}^{-1}$). Установлено, что положение данной полосы практически не меняется: на жесткую тройную связь образование водородной связи с протонами H^2 , H^4 , H^5 $[\text{Bmim}]$ -катиона не оказывает существенного воздействия.

В области колебаний $3080-3200 \text{ см}^{-1}$ наибольший интерес представляют полосы валентных колебаний атомов водорода имидазольного кольца 3122 см^{-1} (H^2) и 3162 см^{-1} (H^4 , H^5). Наблюдается значительное падение относительных интенсивностей данных полос с увеличением мольной доли $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$. Очевидно, более сильные водородные связи между катионом и анионом заменяются на более слабые между катионом и молекулой ацетонитрила.

Таким образом, было показано, что молекулы ацетонитрила слабо взаимодействуют с катионом $[\text{Bmim}]^+$ по сравнению с $[\text{BF}_4]^-$ анионом, поэтому в данной системе межкатионные взаимодействия преобладают над ион-молекулярными.

ОПТИЧНІ СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

Демко Х. Р., Стеців Ю. А., Яцишин М. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

yulya_hnisdyuch@ukr.net

Виявлення і кількісне визначення хімічних речовин мають велике значення в багатьох галузях, зокрема в медицині, аналізі харчових продуктів, а також для моніторингу навколишнього середовища. Електропровідні полімери, і поліанілін (ПАН) зокрема, є перспективними матеріалами для конструювання різноманітних сенсорів завдяки простоті синтезу, низькій вартості реагентів, стабільності, залежності оптичних, електричних властивостей полімеру від зміни його хімічної структури. Зокрема, ПАН можна використовувати для конструювання оптичних сенсорних пристроїв [1, 2], оскільки в допованому стані ПАН (у формі емеральдинової солі (ЕмС)) може слугувати як оптичний сенсор для основ, а в дедопованому стані (у формі емеральдинової основи (ЕмО)) – для виявлення кислот.

Для виготовлення чутливого елемента сенсора плівку ПАН наносили на поверхню поліетилентерефталатного (ПЕТФ) субстрату методом хімічної полімеризації аніліну *in situ* в середовищі 0,5 М цитратної кислоти (ЦК). Морфологію плівки ПАН на ПЕТФ субстраті досліджували за допомогою польового емісійного мікроскопу (FEI NovaNanoSEM 230 FE-SEM). Для дослідження оптичних властивостей плівки ПАН на ПЕТФ субстраті, зразки обробляли парами NH_3 різних концентрацій (20–600 ppm) впродовж 30 с. Оптичні спектри фіксували за допомогою однопроменевого спектрофотометру УФ–видимого діапазону (Uv-mini-1240).

У результаті синтезу підкладка з ПЕТФ вкривалась нанорозмірною плівкою ПАН з характерним зеленим забарвленням. Для спектрів поглинання властиві три характеристичні піки (рис. 1, а, крива 1) при ~340, 420, 830 нм [3], які засвідчують про утворення ЕмС поліаніліну.

Після обробки зразків газоподібним NH_3 колір плівки ПАН змінювався на синій, а на УФ-В спектрах (рис. 1, а, крива 2) простежувалися два піки при 340 і 620 нм, вказуючи на утворення ЕмО поліаніліну.

Аналіз СЕМ зображень (рис. 1, б) синтезованих плівок ПАН, осаджених *in situ* на ПЕТФ, показує, що морфологія плівок, головню, має наноструктурований і розвинутий характер. Така морфологія плівок ПАН на ПЕТФ підкладках є корисною для їхнього застосування в оптичних сенсорах, що робить її дуже чутливою для малих кількостей аналіту завдяки легкому і швидкому проникненню іонів чи молекул аналітів в об'єм чутливого шару активного матеріалу.

Найчутливішою до дії парів NH_3 виявилась смуга з максимумом при $\lambda = 420$ нм, інтенсивність якої при обробці плівок ПАН парами NH_3 за низьких його

концентрацій зменшується (рис. 2, *a*), а за вищих – зникає, що зумовлено зміною форми ПАН з ЕмС в ЕмО [3].

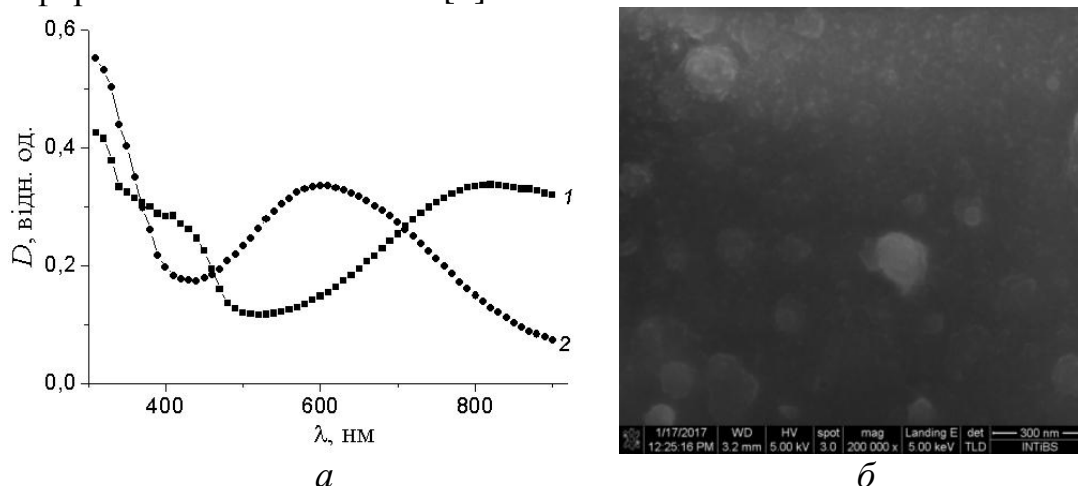


Рис. 1. УФ-В спектри зразків ПЕТФ/ПАН (*a*). 1 – після синтезу; 2 – дедопованих парами NH_3 . СЕМ зображення плівки ПЕТФ/ПАН (*б*), $\times 200\,000$

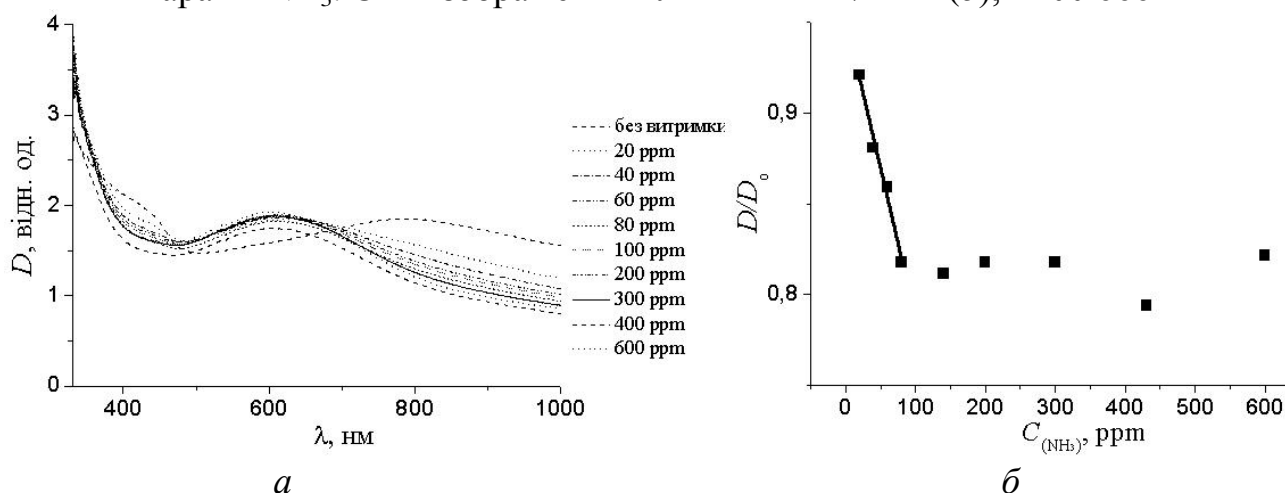


Рис. 2. – УФ-В спектри плівок ПЕТФ/ПАН (*a*), витриманих впродовж 30 с у парах NH_3 за різних його концентрацій та оптична чутливість плівки ПАН до дії парів різних концентрацій NH_3 при $\lambda = 420$ нм (*б*)

Лінійність калібрувальної кривої (рис. 2, *б*) полегшує кількісне визначення NH_3 в діапазоні низьких концентрацій (20–100 ppm), а коефіцієнт кореляції становить 0,981. Як видно з рис. 2, *б*, при концентраціях парів NH_3 в діапазоні 400–600 ppm нахил кривої оптичної чутливості практично не змінюється, що очевидно, засвідчує про адсорбційне насичення плівки ПАН аміаком.

Синтезовані плівки ПЕТФ/ПАН є чутливими для низьких концентрацій газоподібного аміаку.

[1] Stamenov P., Madathil R., Coey J.M.D. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2012. – Vol. 161, Is. 1. – P. 989–999.

[2] Shkirskaya S., Kolechko M., Kononenko N. // *Curr. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 15, Is. 15. – P. 1587–1592.

[3] Duboriz I., Pud A. // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2014. – Vol. 190. – P. 398–407.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ПРИНЯТИИ РЕШЕНИЙ И ОПТИМИЗАЦИИ УПРАВЛЕНИЯ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ

Дречевич И. Р., Груздева Е. В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»

irinka-drechevich@yandex.ru

Наличие пресной чистой воды – необходимое условие существования всех живых организмов на планете. На долю пресной воды, пригодной к употреблению, приходится всего 3 % от общего ее количества. Несмотря на это, человек в процессе своей деятельности нещадно загрязняет ее. Таким образом, очень большой объем пресных вод сейчас стал совершенно непригодным. Резкое ухудшение качества пресной воды произошло в результате загрязнения ее химическими и радиоактивными веществами, ядохимикатами, синтетическими удобрениями и канализационными стоками и это уже глобальная экологическая проблема современности. В силу указанных проблем использование водных ресурсов и процессы водоснабжения-водоотведения становятся сложными задачами, решение которых требует сложной организации. Таким образом, обеспечение населения питьевой водой гарантированного качества возможно лишь путем внедрения современных технологий (программного обеспечения), современных методов расчетов и оптимизация процессов, сооружений, реагентов, материалов и оборудования, а также восстановлением систем распределения питьевой воды.

Одно из перспективных направлений решения и оптимизации управления водными ресурсами – компьютерная программа (WEAP), представленная в рамках проекта «Водная гармония-2» в рамках Международного проекта СРЕА-2011/10002 «Водная Гармония – Интеграция Образования, Исследований, Инновации и Предпринимательства». «Система водоснабжения, оценки и планирования (WEAP)» представляет собой компьютерную систему, ориентированную на широкий круг пользователей и использует интегрированный подход планирования водных ресурсов.

Система расчета и планирования водных ресурсов WEAP позволяет составить простую модель для планирования интегрированного управления водными ресурсами и воплотить её на практике в Украине.

Программа WEAP может использоваться как:

- как база данных – обеспечивает систему для поддержания спроса о воде и предоставляет определенное количество информации об объекте;
- как инструмент прогнозирования – имитирует спрос на водные ресурсы, снабжение, потоки, а также генерирование загрязнений, очистки и сброса;
- как инструмент анализа – оценивает полный спектр развития водных ресурсов и вариантов управления ими.

WEAP позволяет:

1. применить интегрированный подход для осуществления мероприятий по управлению водными ресурсами;

2. создавать и использовать базу данных (БД) для обеспечения водобалансовых расчетов, поддерживать баланс массы при расчете перемещения воды от источников к потребителям по связям-дугам в архитектуре речной сети;

3. производить вычисления: потребности воды, поступлений воды в речную сеть, движения воды, фильтрации воды, мелиоративных норм под конкретные культуры, расходования воды и ее накопление, образования загрязнения, очистки, изменения качества воды при различных гидрологических сценариях и политики в управлении водой;

4. составлять различные сценарии, учитывая полный спектр возможностей в управлении водой и многоцелевое использование воды.

WEAP имеет:

1. дружелюбный графический интерфейс с опцией "drag-and-drop", имитирующий геоинформационные системы (ГИС), позволяющий легко создавать модели, изменять модели и входные данные, получать результаты в виде карт, графиков и таблиц;

2. возможность интегрировать данные из других программных продуктов: QUAL2K, MODFLOW, MODPATH, PEST, Excel и GAMS.

3. открытую, прозрачную и понятную структуру программного обеспечения.

Действуя по основному принципу водного баланса, WEAP применима в муниципальных и сельскохозяйственных системах, отдельных водосборных или сложных трансграничных речных системах. Кроме того, WEAP может охватывать широкий круг вопросов, например, анализ секторального спроса, сохранение водных ресурсов, права на водные ресурсы и приоритеты распределения водных ресурсов, работы водохранилищ, гидроэнергетики, отслеживать загрязнение окружающей среды, учитывать изменения экосистем водных объектов, проводить оценку уязвимости водных ресурсов по различным сценариям.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА НАТРИЯ В ДИМЕТОКСИЭТАНЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278-318 К

Друганова О. Ю., Панченко В. Г., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

druganova11@gmail.com

Диметоксиэтан – инертный, апротонный растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, который обладает свойствами простых эфиров, не подвергается действию щелочей и кислот, хорошо координируется металлами посредством атома кислорода. Диметоксиэтан находит широкое применение в химической промышленности для проведения многих химических реакций, как растворитель силиконовых каучуков, как азеотропообразователь. В фармацевтической промышленности он используется как реакционная среда. В электрохимии диметоксиэтан используют как компонент электролитных систем в химических источниках тока.

В данной работе представлены результаты исследования электрической проводимости и ассоциации тетрафенилбората натрия в диметоксиэтаноле при температурах 278,15 - 318,15 К с шагом 10 К.

По экспериментальным кондуктометрическим данным, полученным ранее на кафедре неорганической химии с использованием совокупного метода обработки экспериментальных данных [1], программного пакета LOPT и концентрационной зависимости электрической проводимости Ли-Уитона [2] были рассчитаны предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации NaBPh_4 в диметоксиэтаноле при температурах 278,15–318,15 К. При расчетах использовали модель равновесия



Параметр наибольшего сближения ионов задавали по модели Бартеля [3] как сумму радиусов катиона (r_+), аниона (r_-) и диаметра молекулы растворителя (d_s), полученного с данных по плотности растворителя [4]

$$R = r_+ + r_- + nd_s.$$

где n - число молекул растворителя (для NaBPh_4 $n=1$).

При расчетах коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая - Хюккеля

$$\ln y_{\pm} = -\frac{1}{2} l\kappa / (1 + \kappa R).$$

Необходимые для расчетов данные по физико-химическим свойствам растворителя брали из [4, 5].

Предельная молярная электрическая проводимость NaBPh_4 в диметоксиэтаноле увеличивается с ростом температуры. Произведение Писаржевского-Вальдена с ростом температуры не остается постоянным, что свидетельствует об изменении ион-молекулярных взаимодействий (рис. 1).

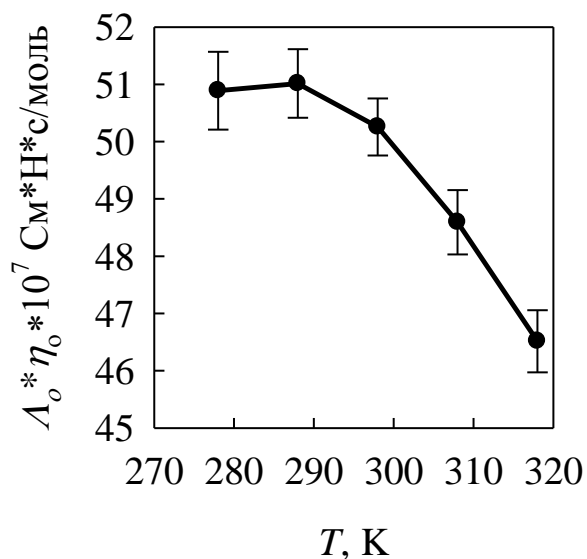


Рис. 1. Политерма произведения Писаржевского-Вальдена NaBPh_4 в диметоксиэтано

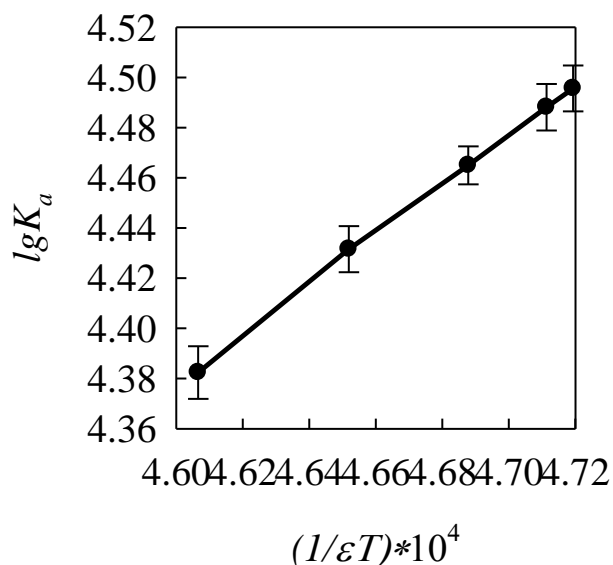


Рис. 2. Зависимость констант ассоциации NaBPh_4 в диметоксиэтано от обратной величины произведения диэлектрической проницаемости и температуры

Значения констант ассоциации ионов для NaBPh_4 в диметоксиэтано достаточно высокие ($\lg K_a$ изменяются от 4.38 до 4.50) и увеличиваются с ростом температуры. Зависимость $\lg K_a$ от обратной величины произведения диэлектрической проницаемости растворителя и температуры ($1/\epsilon T$) близка к линейной, что свидетельствует о преобладании кулоновских межмолекулярных взаимодействий в процессе ассоциации.

- [1] Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Журн. общ. химии.- 1990.- Т.60.- Вып.6.- Р.1213-1216.
- [2] Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. - 1978. - V. 74, №8. - P. 1456-1482.
- [3] Barthel J.U. Electrolytes in Non-Aqueous Solvents // Pure and Appl. Chem. - 1979. - V.51. - P. 2093-2124.
- [4] Cheng P., Meng X., Wu J., Liu Zh. // Int. J. Thermophys. - 2008. - Vol. 29. - P. 1244-1256.
- [5] Barthel J. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. - 1986. Bd. 148. - S. 157-170.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Дударев Д. С.¹, Колесник Я. В.¹, Коверга В. А.^{1,2}, Калугин О. Н.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

² University of Lille 1 Sciences and Technologies

dimadudariiev@gmail.com

С учетом широкого использования бинарных систем на основе ионных жидкостей и апротонных диполярных растворителей в электрохимической практике актуальной является задача исследования ионной ассоциации в таких растворах.

В настоящей работе выполнено молекулярно-динамическое моделирование (МДМ) бесконечно разбавленного раствора тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия $[Bmim][BF_4]$ в пропиленкарбонате (ПК) в виде одной ионной пары и 215 молекул растворителя.

Силовые поля для аниона тетрафторобората (BF_4^-) и катиона ($Bmim^+$) были взяты из [1,2], для ПК – по авторским разработкам. Все МДМ расчеты проводили в *NPT* ансамбле ($T=298.15$ К, $P=1$ атм.) при помощи программного пакета GROMACS [3].

Для оценки количественных характеристик ионной ассоциации были проанализированы функция радиального распределения (ФРР) (рис. 1) и потенциал средней силы (ПСС) (рис. 2) как функции межатомного расстояния для пары атомов В–С₃ (рис. 3).

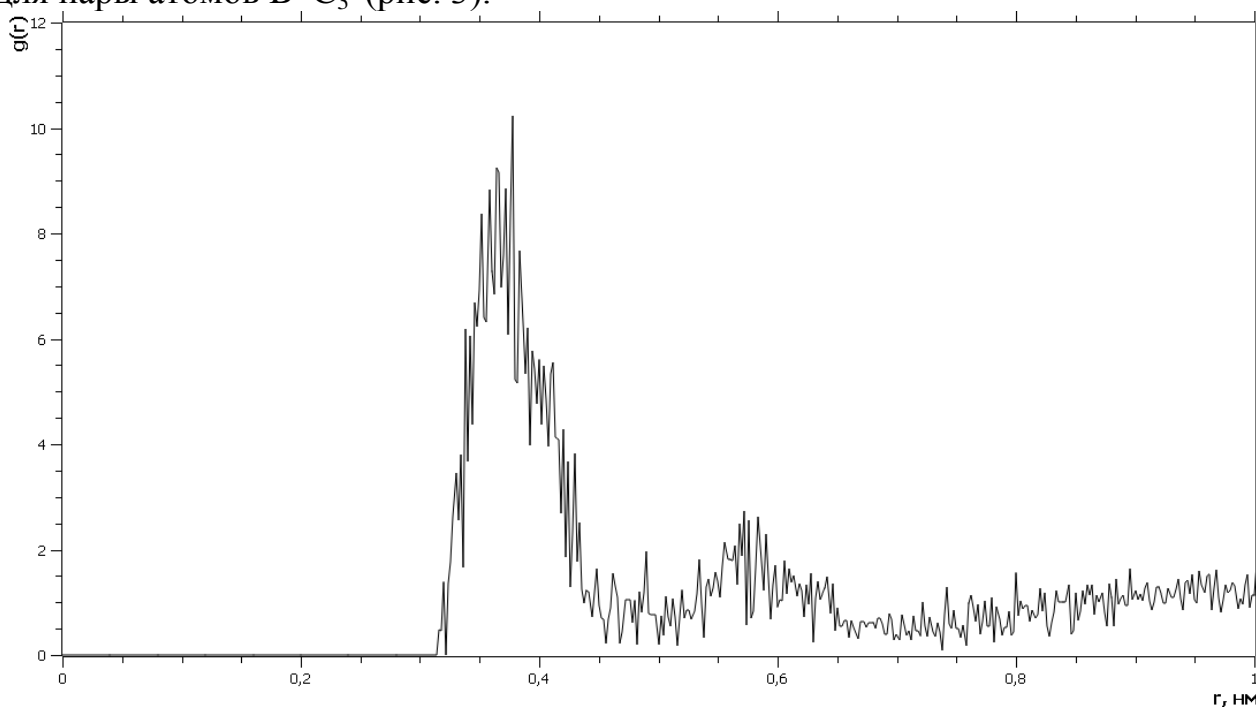


Рис. 1. Функция радиального распределения для $[Bmim][BF_4]$ в ПК.

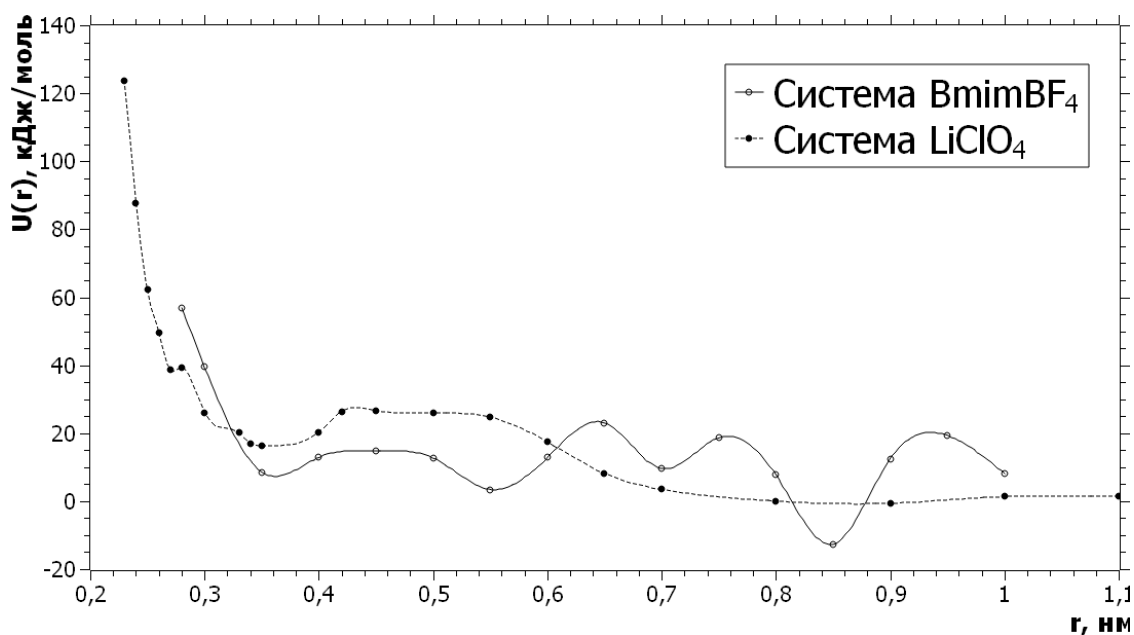


Рис. 2. Потенциал средней силы для систем VmimBF_4 и LiClO_4 в РС

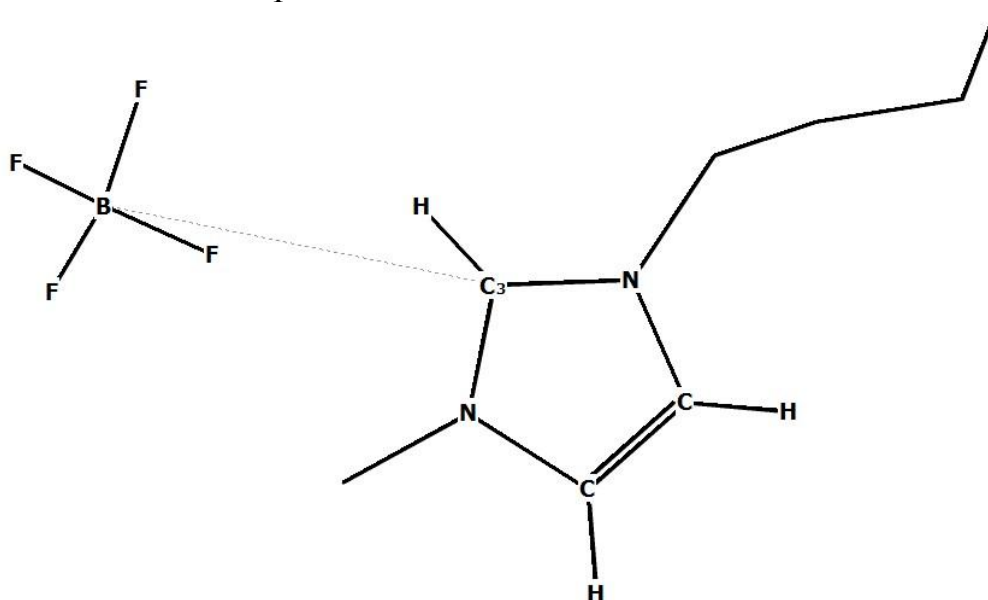


Рис. 3. Взаимное расположение атомов в ионной паре $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$

На рис. 2 для сравнения приведен также ПСС для системы $\text{LiClO}_4 + 215$ РС. В случае ионной пары LiClO_4 наблюдается сильное отталкивание на расстоянии до ~ 0.6 нм, обусловленное прочной сольватной оболочкой катиона Li^+ . Как видно из рис. 2, для $[\text{Vmim}][\text{BF}_4]$ такой эффект не наблюдается.

Из ФРП для ионной пары (рис. 1) можно заключить, что наиболее вероятное расстояние в контактной ионной паре между атомами В и C_3 составляет 0.375 нм.

Интегрированием ФРП произведена оценка константы межйонной ассоциации, которая составила $K_a = 0.702$ дм³/моль.

[1] T.V. Chernozhuk, O.N. Kalugin, Ya.V. Kolesnik, Kharkov University Bulletin., 1085, p. 25-38 (2013).

[2] Mondal, A.; Balasubramanian, S. J. Phys. Chem. B, 118, p. 3409-3422 (2014).

[3] www.gromacs.org

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГУ КОАГУЛЯЦІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ДЕТОНАЦІЙНОГО НАНОДІАМАНТУ

Єрмоленко Г. Ю., Камнева Н. М.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

ni2@mail.ru

Колоїдні розчини нанодіамантів представляють інтерес завдяки їх особливим властивостям, які обумовлені досить вузьким діапазоном розмірів: 2–10 нм.

В залежності від способу їх виготовлення та обробки поверхневий заряд може бути як позитивним, так і негативним. Наприклад, у гідрозолях детонаційних нанодіамантів (ДНД) з поверхневими –COOH групами дзета-потенціал (ζ) має негативний заряд. У разі частинок, які мають $\zeta > 0$, можлива наявність протонуваних амінокислот, ефірів чи гідратованих протонів на поверхні нанодіамантів.

Досліджуваний зразок гідрозолу нанодіаманту з концентрацією 5 г / 100 мл був виготовлений в науково-дослідному інституті Nanocarbon Research (Японія). Розмір досліджуваних частинок був визначений методом динамічного світлорозсіювання (Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments). Середній розмір частинок у 0,01%-му (мас./об.) гідрозолі становить 48 ± 4 нм (розподіл частинок за інтенсивністю). Значення дзета-потенціалу коливаються в діапазоні $+(30-40)$ мВ.

Коагуляція неорганічними солями відбувається у відповідності з правилом Шульце–Гарді.

Поріг швидкої коагуляції при додаванні розчину NaCl був визначений методом динамічного розсіювання світла в умовах стрімкого зростання розміру частинок. Часові залежності значення розміру частинок 0,01% гідрозолу ДНД при додаванні розчинів NaCl наведені на рис. 1.

Виходячи з рис. 1, значення порогу швидкої коагуляції становить 2 ммоль/л.

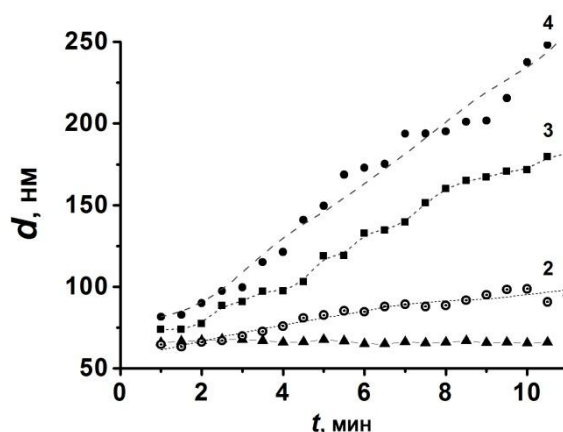


Рис. 1 Залежності розміру частинок ДНД від часу для 0.01% гідрозолу: 1 – без додавання NaCl, 2 – з додаванням 1 ммоль/л NaCl, 3 – 3 ммоль/л, 4 – 4 ммоль/л.

РАЗВЕДОЧНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ НАТРИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ STATISTICA 10

Ершов С. Н., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

ershov_95.ersh.ru@mail.ru

При взаимодействии растворителя и растворяемого вещества в растворе протекает множество различных физико-химических процессов, таких как диссоциация, ассоциация и комплексообразование. Между этими процессами и свойствами среды (диэлектрическая проницаемость, параметры полярности растворителя, плотность энергии когезии и т.п.) существует сложная зависимость, для выявления которой в работе использованы методы многомерного статистического анализа (разведочный анализ).

Методы разведочного статистического анализа позволяют выбирать среди большого количества статистических моделей ту, которая выявляет оптимальную взаимосвязь между свойствами среды (дескрипторами) и константой химического равновесия.

В данной работе методы многомерного разведочного анализа данных (факторный, кластерный, дискриминантный, канонический, метод анализа главных компонент, а также построение деревьев классификации) были применены для исследования влияния свойств водно-органических растворителей различного состава (H_2O - MeOH , H_2O - PrOH -2, H_2O - AN) на устойчивость коронатов натрия ($18\text{K}6\text{Na}^+$).

Для реализации этих методов с целью выбора статистически значимых предикторов (свойств водно-органических растворителей) для прогнозирования устойчивости коронатов натрия использовалась статистическая среда STATISTICA 10.

С помощью факторного анализа были выявлены латентные факторы, описывающие закономерности связи между свойствами водно-органических растворителей и логарифмами констант устойчивости комплексов $18\text{K}6\text{Na}^+$.

Классификация устойчивости коронатов натрия на устойчивые, слабоустойчивые и умеренно устойчивые проведена по результатам кластерного (метод k-средних) и дискриминантного анализа. В данных методах анализа кластеризация проведена исходя из набора параметров (свойств водно-органических растворителей) для каждой из констант устойчивости короната натрия (всего 31 константа устойчивости). Прогнозирование устойчивости комплексов в дискриминантном анализе осуществлялось за счет одновременной регрессии логарифмов констант устойчивости на четыре предикторные переменные.

При построении дерева классификации (решающего правила) прогнозирование осуществлялось поэтапным введением независимых переменных (свойств растворителя) для выявления влияния свойств среды на логарифм константы равновесия (устойчивость короната натрия).

ВПЛИВ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ Co-Ni/Al₂O₃ СИСТЕМ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Жлуденко М. Г., Беда О. А., Дяченко А. Г., Гайдай С. В., Іщенко О. В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

zhlunik@mail.ru

Сучасні і майбутні масштаби енергоспоживання ставлять складні задачі в галузі виявлення, підготовки і використання енергетичних ресурсів. Цікавим і привабливим методом вирішення цих задач є перетворення двоокису вуглецю в додатковий вид палива - штучно генерований газ метан. Синтез каталізаторів для такого перетворення залишається актуальним напрямком наукових досліджень. Метою роботи було вивчення каталітичної активності Co-Ni системи, отриманої різними методами та нанесеної на Al₂O₃, у реакції метанування CO₂.

Синтез каталізаторів. Кількість активної фази становить 5 мас.% для серій одержаних за другою і третьою методиками, і 20 мас.% для першої серії зразків (для компенсації ефекту спікання частинок при розкладанні нітратів металів). Кожна серія містить по 5 зразків з вмістом нікелю 0, 20, 40, 80, 100 % мас. відносно активної фази. В якості носія використовувався Al₂O₃ (розмір часток 75-100 μм, площа питомої поверхні 50 м²/г).

1. Розкладання суміші нітратів металів. Розрахованими кількостями розчинів нітратів металів просочували Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 350°C в атмосфері аргону. Отримані оксиди металів відновлювали в газовій суміші 50 об.% H₂, 50 об.% He при атмосферному тиску протягом 2 годин при тій же температурі.

2. Розкладання суміші цитратів металів. Водним розчином суміші цитратів просочували задану кількість Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 215°C в атмосфері аргону з отриманням частинок металу.

3. Реакція в емульсії. Частинки металів одержували відновленням суміші солей металів у толуолі гідразином. У якості сурфактанта використовували цетилтриметиламонію бромід. До реакційної суміші додавали задану кількість Al₂O₃ та за допомогою етанолу осаджували часточки металів.

Дослідження каталізаторів. Каталітична активність зразків досліджувалася в проточному реакторі. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC 2014).

На рис. 1 представлені залежності виходів метану від температури. Для всіх зразків підвищення температури відбувалося лінійно до моменту реєстрації виходу метану близького до 100% або до температури 425°C для уникнення спікання частинок. За міру активності каталізатора приймалася температура 100% виходу метану. З рис.1,а можна побачити, що зразки 3, 4 та 5 мають різкий підйом в області низьких температур і приблизно однакову температуру

100% перетворення на метан (близько 300°C), у той час як зразки з високою концентрацією нікелю (криві 1, 2) досягаючи 50% виходу, виходять на пологую поличку в області високих температур. Найактивнішим у цій серії виявився зразок з вмістом нікелю 20% (крива 4), найменш активний – індивідуальний нікель (крива 1). Треба відмітити, що зі зменшенням концентрації нікелю у зразках їх активність зростає.

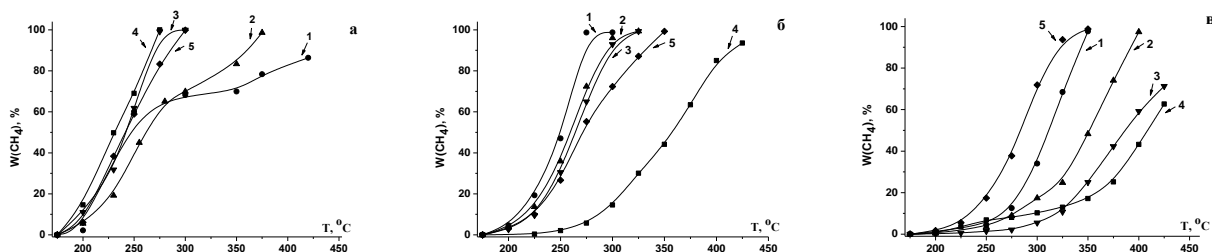


Рис.1 Залежності виходу метану від температури для зразків отриманих методом: розкладання нітратів (а), розкладання цитратів (б), відновлення в емульсії(в): 1 - Ni₁₀₀, 2 – Co₂₀Ni₈₀, 3 – Co₆₀Ni₄₀, 4 – Co₈₀Ni₂₀, 5 – Co₁₀₀

Протилежна картина спостерігається у каталізаторів, отриманих розкладанням цитратів (рис.1,б). Зразок із вмістом нікелю 20% (крива 4) показав найменшу активність. Для нього спостерігається полого крива з поступовим рівномірним зростанням кількості метану. Інші зразки цієї серії мають приблизно однакову активність.

Для каталізаторів одержаних методом відновлення в емульсії (рис.1,в) характерні пологі криві зі значними виходами метану лише в області високих температур. Зразки, що містять індивідуальні метали (криві 1 та 5) є найбільш активними, хоча температури 100% перетворення дещо вищі, ніж у зразків отриманих іншими методами. Зразок з вмістом нікелю 80% показує повне перетворення вуглекислого газу на метан лише за температури близько 400°C.

В цілому варто зазначити, що для нітратної серії спостерігаються вищі виходи метану за нижчих температур, у той час як каталізатори отримані методом відновлення в емульсії показують найгірші результати.

Рентгенофазовий аналіз зразків Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ та Co₆₀Ni₄₀/Al₂O₃ показав наявність у зразку фаз носія: корунду Al₂O₃, домішок боєміту AlO(OH) та кубічного γ-Al₂O₃ (рефлекси від останнього є широкими, що свідчить про малий розмір кристалітів та може свідчити про формування його в процесі приготування зразку), фази шпінелі та кубічної ГЦК-фази металу. При цьому рефлекси від шпінелі є широкими і малоінтенсивними, що свідчить про її нанорозмірність, а рефлекси від металу – вузькими та інтенсивними, що свідчить про великий розмір кристалітів металу. Можна припустити, що високодисперсна шпінель утворюється при розкладі нітратних прекурсорів, а метал утворюється відновленням шпінелі із паралельним спіканням наночастинок.

Таким чином, найвищу активність показали каталізатори, отримані розкладанням нітратів. Зразки, збагачені кобальтом: Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀ та Co₁₀₀; перетворюють CO₂ на 100% до CH₄ до 300°C.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Катрук Д. С., Бораковська О. М., Левицький В. Є.
Національний університет «Львівська політехніка»
SamoiliukD@gmail.com

Ненасичені поліестерні смоли є основою для створення перспективних полімерних матеріалів різноманітного призначення. Модифікування поліестерних олігомерів на стадії їх тверднення додатками різної природи дає можливість одержати нові композиційні матеріали з необхідним комплексом технологічних і експлуатаційних характеристик.

Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли (НПС) марки Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02. Як полімерний модифікатор використовувався полівінілхлорид марки Lacovyl PB1156. Тверднення поліестерної смоли проводили у присутності ініціатора пероксиду метилетилкетону в диметилфталаті та прискорювача кобальту нафтенату за кімнатної температури.

Вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) на процес структурування ненасичених поліестерних смол було виявлено на підставі віскозиметричних та спектроскопічних досліджень.

Встановлено, що кінетична константа наростання в'язкості для композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-01 зменшується зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора. Однак, для поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02 спостерігається дещо інша залежність – зі збільшенням вмісту ПВХ константа наростання в'язкості дещо зростає. Такі закономірності, очевидно, обумовлені як природою олігомерів, так і перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі за активної участі полімерного модифікатора, що позначається на кінетичних особливостях структурування в досліджуваних системах. Введення ПВХ в кількості 2-5 мас.ч. у композиції на основі НПС марок Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02 пришвидшує процес гелеутворення в системі.

Слід відзначити, що тверднення поліестерних модифікованих матеріалів відбувається неоднорідно через стадію мікрогелеутворення та характеризується зростанням скейлінгового коефіцієнту як для НПС марки Estromal 11LM-01, так і для Estromal 11LM-02. Введення 2-5 мас.ч. полівінілхлориду в поліестерну композицію призводить до зменшення часу мікрогелеутворення в досліджуваних системах.

На підставі проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень виявлено, що введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання функційних груп олігомерів, їх перерозподілу та виникнення нових між компонентами реакційної системи, що свідчить про вплив полімерного модифікатора на процес структурування поліестерних олігомерів та про виникнення активних взаємодій, очевидно, гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ЖИДКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Киселёва А. В., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@karazin.ua

Исследование транспортных свойств жидких систем играет важнейшую роль в различных аспектах химии, биохимии, фармакологии, материаловедения и промышленных технологий. Особую роль играет процесс диффузии. Среди определяемых феноменологических коэффициентов диффузии значительный интерес представляют величины при бесконечном разведении и коэффициенты самодиффузии неэлектролитов. Значения коэффициентов диффузии несут важную информацию о специфике межчастичных взаимодействий. Однако, экспериментальное определение этих параметров представляет сложную техническую задачу. Поэтому актуальным остается теоретическое описание процесса диффузии на молекулярном уровне. Несмотря на то, что существует большое число теоретических уравнений коэффициентов диффузии, во многих подходах используются подгоночные, эмпирические и недостаточно теоретически обоснованные параметры уравнений.

В данной работе по литературным данным коэффициентов диффузии при бесконечном разведении и коэффициентов самодиффузии при соответствующих температурах рассчитаны относительные коэффициенты диффузии вида

$$D_r\left(\frac{AB}{CD}\right) = \frac{D_{AB}}{D_{CD}}, \quad (1)$$

где первый индекс коэффициента диффузии соответствует растворителю, второй растворенному веществу. Рассмотрены ряды: $D_r\left(\frac{XA}{XB}\right)$, $D_r\left(\frac{AX}{BX}\right)$, $D_r\left(\frac{AX}{AA}\right)$, $D_r\left(\frac{XA}{XX}\right)$, где X варьируемый растворитель. Проанализированы корреляции D_r с известными параметрами полярности и физико-химическими свойствами растворителей. Показано, что сами величины D_r могут выступать в качестве эмпирических параметров полярности растворителей.

Рассмотрено использование бинарного перекрестного коэффициента относительной диффузии

$$D_c(AB) = \frac{D_{AB} \cdot D_{BA}}{D_{AA} \cdot D_{BB}} = D_r\left(\frac{AB}{AA}\right) \cdot D_r\left(\frac{BA}{BB}\right) = D_r\left(\frac{AB}{BB}\right) \cdot D_r\left(\frac{BA}{AA}\right) \quad (2)$$

Коэффициент D_c «симметричен» относительно растворителей и учитывает их как континуальные, так и молекулярные свойства.

Сравнение рассчитанных из эксперимента и теоретических относительных коэффициентов диффузии может служить простым тестом применимости теоретических предпосылок.

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА КИСЛОТНОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОДНООСНОВНЫХ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Клочанюк О. Р., Чейнеш Т. А., Харченко А. Ю.

ХНУ им. В. Н. Каразина

triumfaria12@mail.ru

В последнее время все большую популярность в новых научных исследованиях приобретают новые аллотропные модификации углерода, такие как нанотрубки, наноалмазы, а также фуллерены. Последних существует огромное множество, с количеством атомов углерода вплоть до 200. Данная работа посвящена исследованию коллоидных растворов фуллерена C₆₀ в воде. Фуллерен это соединение, молекула которого имеет форму близкую к сферической и состоит из 12 пентагонов и 20 гексагонов.

Фуллерен C₆₀ хорошо растворим в производных бензола и нафталина. В «плохих» же полярных растворителях, к числу которых относится в первую очередь вода, фуллерен образует коллоидные растворы, которые в данной работе были получены диспергационным методом по известной методике [1]. В качестве стабилизатора выступал раствор *n*-додецилсульфата натрия (ДСН), исходная концентрация которого составляла 0,04 моль/л). Для характеристики полученных систем применялся метод динамического светорассеяния проводившегося на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (табл. 1).

Табл. 1 Характеристика полученных систем по данным динамического светорассеяния

Параметры Раствор	Диаметр, нм			Индекс полидисперсности	ζ-потенциал, мВ
	По интенсивности	По объёму	По количеству частиц		
Свежий	143	135	96	0,21	-61,3
Через 5 дней	139	107	133	0,22	-62,0

Были определены границы устойчивости полученных систем. Оказалось, что системы сохраняют устойчивость к действию электролитов до концентраций 750 ммоль/л и 50 ммоль/л NaCl и HCl соответственно.

Также было произведено измерение ζ-потенциала. Его величина составила от -49 до -62 мВ. Таким образом, было подтверждено, что для поверхности коллоидных частиц C₆₀ в воде характерен отрицательный заряд.

Наличие такового можно связать с наличием адсорбированных анионов ПАВ. Присутствие отрицательного заряда на поверхности делает возможным связывание ею катионных молекул, в частности красителей.

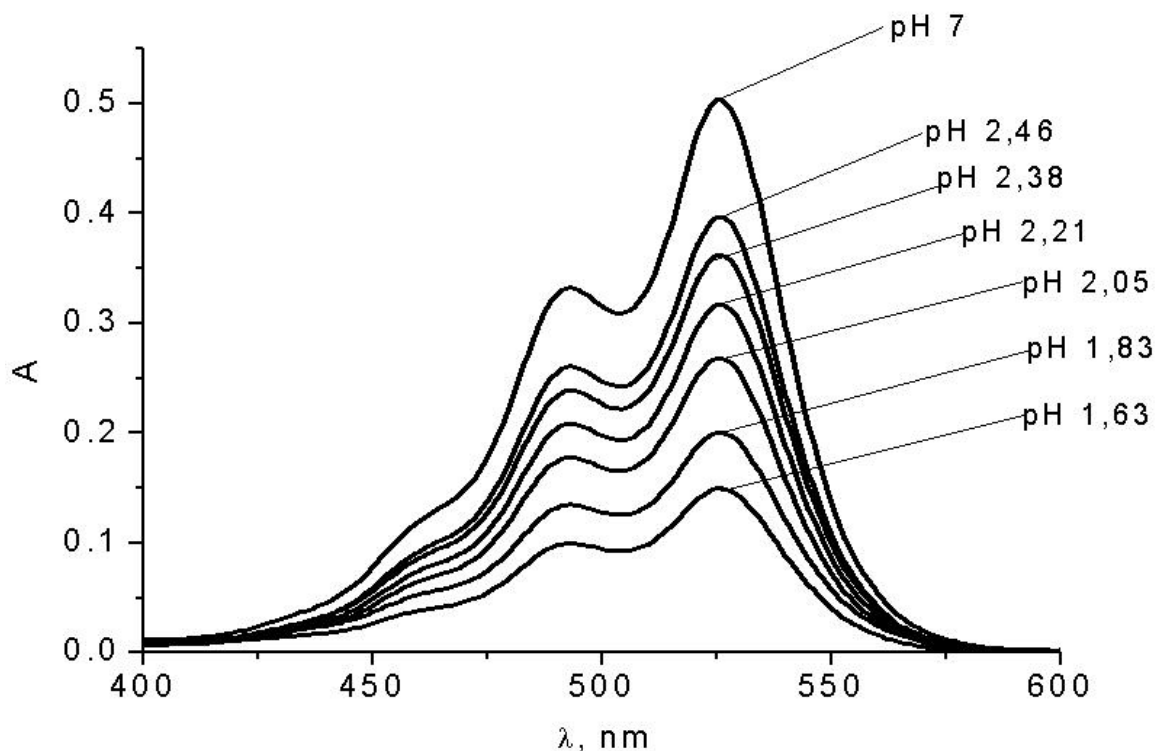


Рис. 2 Спектры поглощения растворов ПИЦ в присутствии C_{60} ($C=0,48$ мг/л), $I=0,3$ М при различной кислотности среды.

В качестве катионных красителей были выбраны нейтральный красный (3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина гидрохлорид, далее НК) и псевдоизоцианин (1,1-диэтил-2,2-цианин иодид, далее ПИЦ). Обнаружено, что даже при концентрации C_{60} 0,048 мг/л в водном растворе наблюдается сдвиг максимума поглощения красителей: гипсохромный для кислой формы НК и батохромный для щелочной псевдоизоцианина ПИЦ.

Для исследуемых красителей при помощи спектрофотометрического метода был получен ряд показателей констант кислотности при различных концентрациях C_{60} . Наличие агрегатов фуллерена C_{60} приводит к небольшому увеличению кислотности индикаторов. Так, при введении коллоидных частиц фуллерена с концентрацией C_{60} 0,048 мг/л показатель константы снижается от 3,74 до 3,4. Если повысить концентрацию C_{60} в 10 раз, то показатель константы будет составлять 3,3. При повышении ионной силы до 0,3 М показатели констант для соответствующих концентраций C_{60} падают с 4,58 до 3,96 и 1,97. Это может свидетельствовать об изменении степени гидратированности микроокружения красителей.

[1] Facile Generation of Fullerene Nanoparticles by Hand-Grinding / S. Deguchi, S. Mukai, M. Tsudome, and K. Horikoshi // *Advanced materials* - 2006, 18, 729-732.

НЕЙРОСЕТЕВОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Козлов Д. А., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

dkozlov.kh@gmail.com

Машинное обучение – методы анализа данных, основанные на построении алгоритмов, способных обучаться, самостоятельно или с «учителем». Это интенсивно развивающаяся область знаний, находящаяся на стыке математической статистики и методов оптимизации, дает нам множество уникальных методов для построения регрессионных моделей, решения задач классификации, кластеризации, распознавания образов и т.п.

Нейросетевой метод анализа данных использует алгоритмы машинного обучения для построения нейронных сетей – моделей, отдаленно имитирующих работу мозга. Нейронные сети основаны на принципе коннективизма – в них соединяется большое количество относительно простых элементов, а обучение сводится к построению оптимальной структуры связей и настройке параметров связей. Один из видов нейронных сетей – многослойных перцептрон – используют для создания многомерной регрессионной модели и выделения факторов, имеющих наибольшее влияние на рассматриваемое явление.

Объединяясь в сети, нейроны образуют системы обработки информации, которые обеспечивают эффективную адаптацию модели к постоянным изменениям со стороны внешней среды. В процессе функционирования сети происходит преобразование входного вектора сигналов в выходной. Конкретный вид преобразования определяется как архитектурой нейросети так и характеристиками нейронных элементов, средствами управления и синхронизацией информационных потоков между нейронами. Важным фактором эффективности сети является установление оптимального количества нейронов и типов связей между ними [1].

Основная цель данного исследования заключалась в демонстрации возможностей нейросетевого метода для выбора оптимального набора наиболее значимых дескрипторов свойств среды и реагентов, а также его эффективности в задачах предсказания стойкости коронатов щелочных и щелочноземельных металлов в различных растворителях, в том числе еще не изученных [2].

Проведен предварительный статистический анализ набора дескрипторов – массива термодинамических, электрических, структурных и т.п. свойств коронатов, катионов и растворителей, взятых из литературы и рассчитанных с помощью специальных программ. Продемонстрирован метод оценки значимости дескрипторов и формирования их оптимального набора при помощи измерения изменения матрицы весовых коэффициентов сети. Рассмотрены различные архитектуры сетей с позиции их эффективности и

обучаемости на массиве литературных данных о стойкости коронатов в различных растворителях. Показана предсказательная способность обученных сетей.

Результатом проведенной работы является набор предикторов, имеющих наибольшее влияние на стойкость коронатов в различных средах, доступный для дальнейшего анализа и объяснения взаимосвязи; обученные нейронные сети, способные в режиме «черного ящика» прогнозировать устойчивость коронатов щелочных и щелочноземельных металлов в зависимости от предикторов – свойств короната, металла и среды, что позволяет подбирать оптимальные условия получения коронатов с заданной устойчивостью без проведения предварительных экспериментов.

[1] David Kriesel A Brief Introduction to Neural Networks. 2007. 286 p.
<http://www.dkriesel.com>

[2] Бондарев Н.В. Термодинамика равновесий. Эффекты среды и нейросетевой анализ. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 380 с.

ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА РОЗСІЯННЯ СВІТЛА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ВУГЛЕВОДІВ

Кормілиця А. О., Григоренко М. С., Клименко І. М., Марченко Л. В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

nastyakormilitsina96@gmail.com

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до явищ ефектів коливання світлорозсіяння у водних розчинах білків, амінокислот, простих вуглеводнів [1,2]. Багато дослідників пов'язують ефекти із утворенням у розчинах агрегатів розміри яких наближаються до довжини хвилі із діапазону видимого спектру (сотень нанометрів). Більш детальні дослідження цих явищ дуже важливо для розуміння природи структури води як розчинника [3,4]. Попередні експерименти впевнено демонструють вплив активації води (наприклад, шляхом електролізу) на швидкість мутаротації (зміни оптичної активності розчину з часом в процесі розчинення глюкози у воді) [5].

В представлений роботі ми досліджували розсіяння світла в області малих кутів (від 1° до 3°), а також під кутом 90° до вісі пучка. Для тих же умов спостереження ми виміряли розсіяння при наявності постійного магнітного поля. Як фотодетектор використовували цифрову фотокамеру із наступною обробкою результатів за допомогою програми ORIGIN.

[1] Черников Ф.Р. «Колебания интенсивности светорассеяния в водных растворах белков. Биофизика». 1986. т.31. №4. с.596-600.

[2] Черников Ф.Р. «Сверхмедленные колебания светорассеяния в жидкостях разного типа. Биофизика». 1990. т.35. №5 с.717-721.

[3] Коваленко В.Ф. Левченко П.Г. Шутов С.В. «Кластерная природа светорассеяния воды. Биомедицинская радиоэлектроника», «Крупномасштабные кластеры в водных растворах глюкозы». Коллоидный журнал. 2015. т.77., № 3, с. 278–283

[5] О. Слободянюк, д-р фіз.-мат. наук, проф., Ю. Мягченко, к-д фіз.-мат. наук, доц., О. Головій, асп. Н. Кравець, «Дослідження електроактивованої води методом динамічної спектрополяриметрії» .Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. 2011. с.25-26.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ИЗОМЕРИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПИНОВЫХ ЦЕПОЧЕК, СОСТОЯЩИХ ИЗ ТРЕХЦЕНТРОВЫХ СЕГМЕНТОВ

Кравцева А. В., Черановский В. О.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

kravtsevanastia@gmail.com

Низкоразмерные магнитные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов представляют большой интерес для нанoeлектроники. Электрические и магнитные свойства таких материалов могут значительно отличаться от свойств обычных объемных магнетиков вследствие квантовых эффектов. Для описания этих свойств обычно используется спиновая модель Гейзенберга. Однако, точные термодинамические расчеты в рамках гейзенберговской модели обычно могут быть проведены только для сравнительно небольших решеточных фрагментов и однородной спиновой цепочки.

В настоящей работе рассмотрены две модельные спиновые системы, представляющие собой модель Изинга на одномерных решетках, образованных набором взаимодействующих трехцентровых сегментов (Рис. 1).

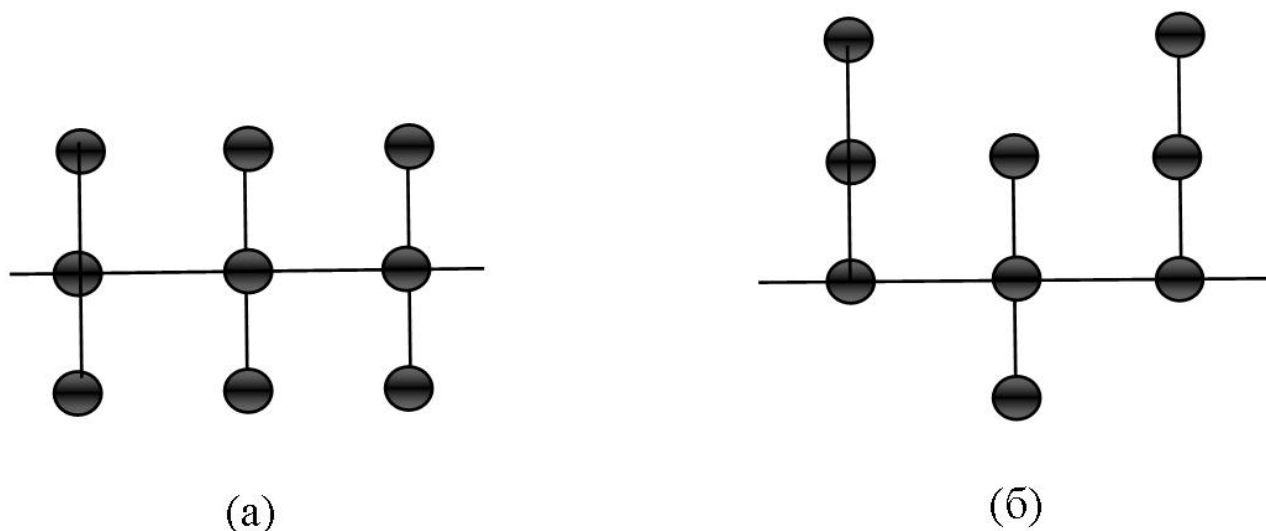


Рис. 1. Фрагменты одномерных подрешеток из трехцентровых сегментов.

Отметим, что решетка (б) может рассматриваться как пространственный изомер решетки (а).

Гамильтонианы модели Изинга для решеток, приведенных выше, имеют вид

$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^N \left[J_1 (\sigma_{1,l} + \sigma_{3,l}) \sigma_{2,l} + J_2 \sigma_{2,l} \sigma_{2,l+1} - h (\sigma_{1,l} + \sigma_{2,l} + \sigma_{3,l}) \right] \quad (1a)$$

$$\mathbf{H} = \sum_{l=1}^N \left[J_1 (\sigma_{1,l-1} + \sigma_{3,l}) \sigma_{2,l} - h (\sigma_{1,l} + \sigma_{2,l} + \sigma_{3,l}) \right] + J_2 \sum_{l=1}^{N/2} \sigma_{2,2k-1} \sigma_{1,2k}, \quad (16)$$

где $\sigma_{i,l}$ - оператор z-проекции электронного спина на i -ом узле l -го сегмента решеток; $J_{1(2)}$ - обменные интегралы, описывающие взаимодействия между соседними узлами решеток; h - напряженность внешнего магнитного поля в энергетических единицах.

Для выше приведенных гамильтонианов с помощью метода трансформации матрицы получены аналитические формулы для статистических сумм. В частности, для гамильтониана (а) эта сумма имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} Z &= N \ln(\lambda_1) = A + (A^2 + 4B)^{1/2} \\ A &= 2 \exp(-\beta J_2) \{ \exp(\beta h) R(-h) + \exp(-\beta h) R(h) \} \\ B &= 8 \sinh(2\beta J_2) R(h) R(-h) \\ R(h) &= \cosh^2 [\beta (J_1 + h)], \quad \beta = (k_B T)^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

где k_B - постоянная Больцмана, T - температура.

На основе полученных формул нами построены температурные зависимости удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости моделей. Показано, что характер этих зависимостей принципиально разный, несмотря на то, что обе модели отличаются только топологией взаимодействий между соседними сегментами (являются пространственными изомерами). В частности, модель (а) ведет себя как антиферромагнетик, а модель (б) - как ферромагнетик. Отметим, что полученные зависимости согласуются с теоремой Либя о спине основного состояния двуподрешеточных магнетиков, описываемых в рамках модели Гейзенберга.

САМОСОГЛАСОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Лисный В. А., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

lisniyvlad@rambler.ru

Двухосновные кислоты, их кислые и основные соли, в том числе и ряда дикарбоновых кислот, нашли широкое применение в качестве компонентов стандартных буферных растворов – среды проведения многих химических и биохимических процессов. Термодинамические характеристики диссоциации кислот по обеим ступеням, отраженные в значениях констант равновесий соответствующих процессов, важны для предсказания свойств растворов с их участием, расчета кислотности, вычисления транспортных характеристик ионов, термодинамических функций сольватации и т. п. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации ряда дикарбоновых кислот изучены сравнительно давно наиболее точным и однозначным в интерпретации измеренной величины методом, ставшим классическим – методом измерения электродвижущих сил гальванических элементов без жидкостного соединения с водородным электродом. Существенным при этом является использование специальным образом подобранных растворов, состав которых предполагает проявление только одной из ступеней диссоциации: первой ступени – в цепях $Pt(H_2) | H_2A, HCl | AgCl, Ag$ или $Pt(H_2) | H_2A, KHA, NaCl | AgCl, Ag$ и второй степени диссоциации – в цепи $Pt(H_2) | K_2A, KHA, NaCl | AgCl, Ag$. Полученные константы ступенчатой диссоциации вошли в справочную литературу и считаются наиболее надежными, несмотря на пренебрежение в расчетах сопряженным равновесием.

Нами проведена проверка согласованности параметров равновесий в растворах на основе двухосновных кислот по имеющимся в литературе экспериментальным данным в их совместном расчете по заявленным количественным оценкам. В результате обнаружено закономерное смещение невязок относительно нулевого математического ожидания. Нами показано, что это является прямым следствием отсутствия учета в каждом отдельном эксперименте одного из равновесных процессов, вследствие чего не наблюдается их самосогласования при проявлении одних и тех же равновесных процессов.

На рисунке (рис. 1) в качестве примера приведены результаты совокупного расчета представленных в литературе данных для водных растворов щавелевой кислоты при 298 К по заявленным в работах [1-3] параметрам при условии учета всех сосуществующих равновесий. Показано, что пренебрежение каким-либо из равновесий в каждом из расчетов компенсируется при графической экстраполяции эмпирическими параметрами

уравнения для коэффициентов активности ионов, давая систематическое смещение при отсутствии существенных случайных погрешностей.

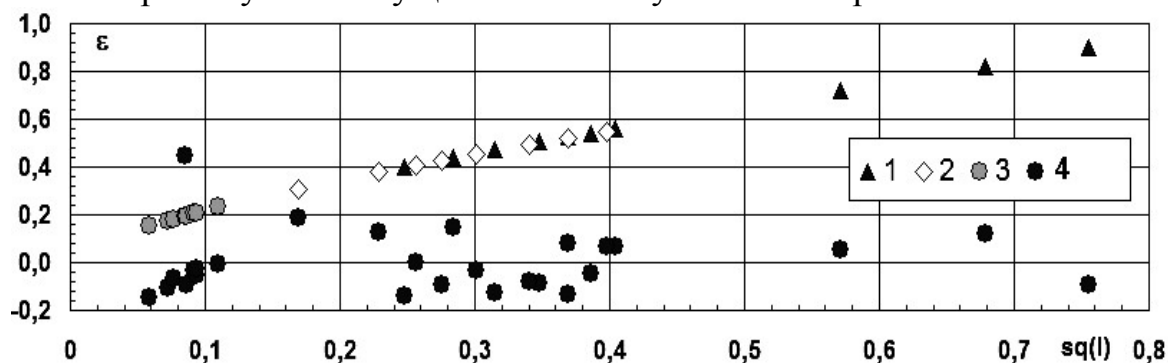


Рис. 1. Распределение невязок при описании данных эксперимента полным набором параметров равновесий 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – оптимизация всех параметров.

Самосогласование обеих констант ступенчатой диссоциации и параметров коэффициентов активности ионов нами достигнуто их математической оптимизацией посредством минимизации остаточной суммы квадратов при совместной обработке всей совокупности опытных данных различных авторов. Для исключения концентрационного тренда невязок в растворах содержащих соли существенным является учет возможности образования ионных пар металлоионов с многозарядными ионами.

Анализ состояния проблемы расчета равновесных характеристик растворов, содержащих многозарядные ионы, приводит к выводу о необходимости существенного пересмотра методов исследования и расчета параметров равновесий, включая константы диссоциации многоосновных кислот. Необходимым является внедрение аналитических методов расчета, учет всех равновесий возможных в системе, включая и равновесия ассоциации с образованием ионных пар даже в водных растворах. Последний аспект особенно важен при изучении растворов многоосновных кислот и их солей в смешанных и неводных средах.

Таким образом, для определения достоверных самосогласованных параметров равновесий в растворах двухосновных кислот необходимо экспериментальное изучение растворов кислот в смеси с солями в широком интервале их соотношений, в которых максимально представлены все возможные частицы, участвующие в равновесных процессах. Параметры равновесий должны определяться совместно совокупной обработкой всего массива данных.

[1] Pinching G.D. Second dissociation constant of oxalic acid from 0° to 50°C, and the pH of certain oxalate buffer solutions / G.D. Pinching, R.G. Bates // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1948, –Vol. 40, – p. 405–416.

[2] Harned H.S. The Second Ionization Constant of Oxalic Acid from 0 to 50° / H.S. Harned, L.D. Fallon // J. Amer. Chem. Soc. –1939, – Vol. 61 (11), – p. 3111–3113.

[3] McAuley A. Thermodynamics of ion association. Part VII. Some transition-metal oxalates / A. McAuley, G.H. Nancollas // J. Chem. Soc., –1961, – p. 2215.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ

Макогон В. М., Максимів Н. І., Яцишин М. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

viktorymakogon@gmail.com

Поліанілін (ПАН) є одним з найбільш перспективних недорогих електропровідних полімерів (ЕПП). В якості типового ЕПП ПАН володіє багатьма корисними властивостями для використання в пристроях нано- і мікроелектроніки. Композити на основі поліаніліну та різних природних мінералів відрізняються відносною простотою синтезу, порівняно низькою собівартістю і цікавими поліфункціональними властивостями [1].

Синтез ПАН та композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) здійснювали окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом у водних розчинах яблучної кислоти (ЯК) за різних її концентрацій (0.1, 0.5 та 1.0 М) та співвідношенні Гл : Ан 1 : 1.

Термічний аналіз отриманих зразків проводили на приладі дериватограф марки Q 1500-D фірми МОМ (Угорщина) у температурному інтервалі 20-750 °С за швидкості нагріву зразків 10 °/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Тиглі корундові – відкриті.

На рис. 1 зображено криві втрати маси (ТГ) зразками ПАН, композитами Гл/ПАН і Гл. Як видно для ТГ кривих властива наявність чотирьох стадій втрати маси. Кінцева втрата маси зразками глауконіту, композитів Гл/ПАН та ПАН простежується в інтервалі температур 610–740 °С. Відмінність у втраті маси простежується в межах температур 100–250 °С, що відповідає втраті маси зумовленої випаровуванням продуктів розкладу допанта – яблучної кислоти.

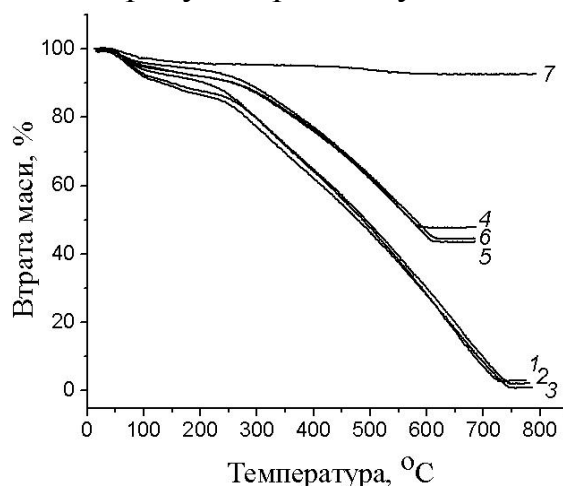


Рис. 1. Термогравіметричні криві досліджених зразків: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1 : 1) за концентрацій ЯК, М: 1, 4 – 0.1; 2, 5 – 0.5; 3, 6 – 1.0; та 7 – Гл.

На сумарну величину втрати маси усіма дослідженими зразками концентрація яблучної кислоти практично не впливає. На кривих диференціального-термічного аналізу (ДТГ) (рис. 2, а, б) також простежується наявність чотирьох стадій втрати маси зразками. Перша стадія простежується в межах $\sim 60 - 150^\circ\text{C}$ для всіх зразків і зумовлена втратою адсорбційної води. Друга стадія починається при $\sim 175^\circ\text{C}$ і пов'язана з виділенням допуючої кислоти і термоокиснювальною деградацією олігомерів ПАН.

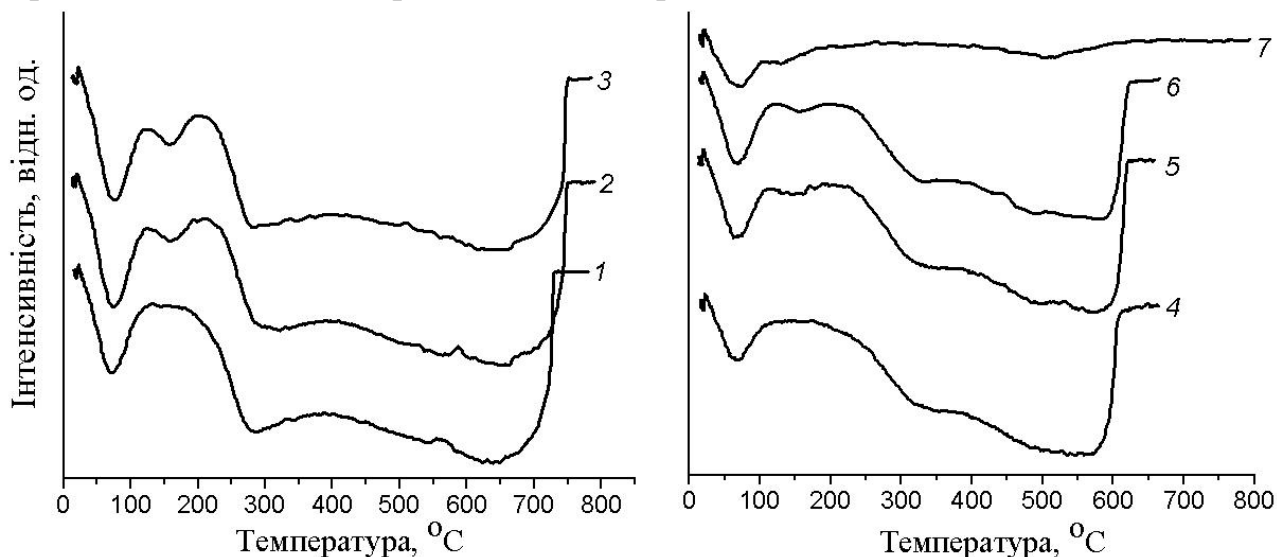


Рис. 2. ДТГ криві досліджених зразків: 1, 2, 3 – ПАН; 4, 5, 6 – Гл/ПАН (1:1) за концентрацій ЯК, М: 1, 4 – 0.1; 2, 5 – 0.5; 3, 6 – 1.0; та 7 – Гл.

Третя стадія починається близько $280-300^\circ\text{C}$ і пов'язана зі структурним перегрупуванням через розриви на кінцях полімерних ланцюгів. Четверта стадія $\sim 450^\circ\text{C}$ пов'язана з термоокиснювальною деградацією макромолекулярних ланцюгів ПАН і продуктів окиснення поліаніліну. Завершення термоокиснювальної деградації ПАН в зразках без Гл відбувається при $730 \pm 1^\circ\text{C}$, тоді як завершення термоокиснювальної деградації ПАН в зразках композитів при $622 \pm 1^\circ\text{C}$. Зниження температури термоокиснювальної деградації ПАН в зразках композитів може бути зумовлено впливом допанта – яблучної кислоти на структуру утвореного поліаніліну.

Як видно з результатів термогравіметричних досліджень на термічні властивості композитів Гл/ПАН впливає вміст мінералу глауконіту [2, 3].

[1] Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // Polymer. –2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957-3972.

[2] Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O., et al. Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // Chem. Chem. Technol. –2016. – № 4. – P. 429–435.

[3] Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // J. Polym. Environm. – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205.

ПОРІВНЯННЯ ЗМІНИ ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОДАМІНУ Б ТА МЕТИЛОВОГО У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПІД ДІЄЮ ПОЛІ (4-СТИРЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ)

Марфунін М. О., Харченко А. Ю.

ХНУ ім. В. Н. Каразіна

marfunin_na@mail.ru

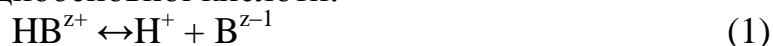
Поліелектролітами (ПЕ) називають полімерні речовини, що мають у своїй структурі функціональні групи, здатні до відщеплення малих іонів. Поліелектроліти здатні до зв'язування низькомолекулярних органічних реагентів, наприклад кислотно-основних індикаторів. Зв'язування може відбуватися за рахунок трьох незалежних механізмів. Перший механізм зв'язування – за рахунок кулонівських взаємодій між зарядженою поверхнею поліелектроліту та іонами індикатора. Другий механізм реалізується за рахунок π -стекінгу. Даний механізм можливий, якщо молекули індикаторного барвника та ПЕ мають ароматичні кільця, здатні до π -стекінгу. Третій можливий механізм – за рахунок гідрофобних взаємодій.

У результаті взаємодії полііон–барвник виникає явище, відоме як «колоїдна помилка», або «білкова помилка». Воно свідчить про зміну протолітичних властивостей індикаторних барвників у колоїдному середовищі (в тому числі, в розчинах ПЕ). Умовами, що впливають на взаємодію між полііонами та барвником, можуть бути співвідношення концентрацій ПЕ та барвника (P : D) та іонна сила розчинів.

Метою даної роботи є встановлення залежності показників «уявних» констант іонізації барвників, здатних до різних типів зв'язування, від співвідношення концентрації поліелектроліту та барвника (P : D) та іонної сили розчинів.

Кількісною характеристикою протолітичних властивостей барвника-кислоти є показник уявної (арреагент) константи дисоціації, pK_a^a . Для дисоціації барвника (рівняння (1)) вираз для pK_a^a можна записати як в загальному вигляді, так і виразивши співвідношення концентрацій форм барвника через поглинання розчинів (формула (2)).

Для процесу дисоціації одноосновної кислоти:



$$pK_a^a = pH + \lg \frac{[HB]}{[B]} = pH + \lg \frac{A_B - A}{A - A_{HB}}, \quad (2)$$

де $[HB]$ та $[B]$ – концентрації протоненованої та депротоненованої форм барвника відповідно, A – світлопоглинання розчину при поточному рН, A_A та A_{HB} – світлопоглинання розчинів депротоненованої та протоненованої форм індикатора.

У роботі використовувався аніонний ПЕ полі (4-стиренсульфонат натрію) (NaПСС, середня молекулярна маса 70 000 г/моль) та катіонні індикатори метиловий жовтий (МЖ) та родамін Б (РБ). Структурні формули речовин наведені на рис.1.

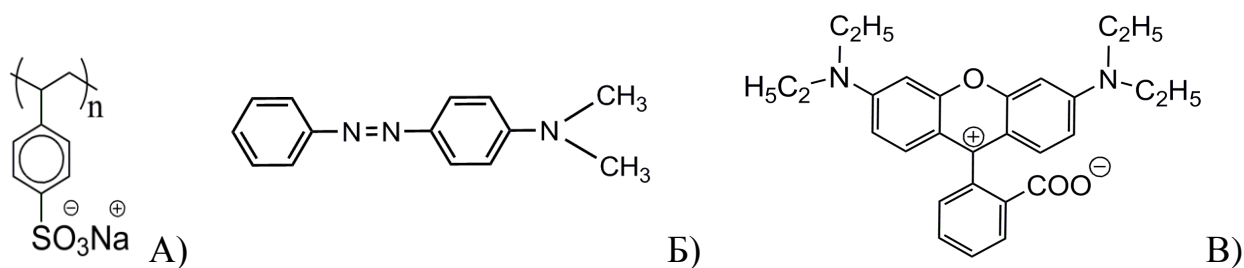
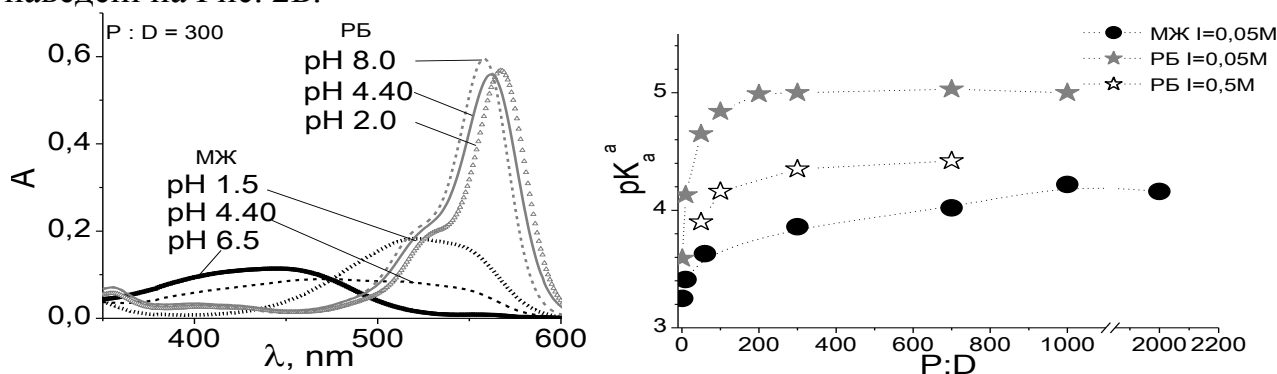


Рис. 1. Структурні формули NaПСС (А); депротоновані форми МЖ (Б) та РБ (В)

РБ має у своїй структурі ароматичне кільце, розташоване під кутом до площини молекули і доступне для π -стекингу (що підтверджено за даними ЯМР-спектроскопії [1]).

При проведенні експерименту були одержані залежності pK_a від $P : D$ для обох барвників. $P : D$ варіювали змінюючи концентрацію c (NaПСС). Іонна сила розчинів підтримувалась за допомогою NaCl. Були одержані залежності для РБ ($I = 0,05$ та $I = 0,50$) та МЖ ($I = 0,05$). Приклади спектрів поглинання РБ та МЖ для $P : D = 100$ наведені на Рис. 2А. Залежності pK_a від $P : D$ для обох барвників наведені на Рис. 2Б.

Рис 2. Приклади спектрів поглинання МЖ та РБ за $P : D = 300$ (А) та залежності показників уявних констант кислотності від $P : D$ для МЖ за іонної сили 0,05М та РБ за іонних сил 0,05 М і 0,5 М (Б).

Здатність до дисоціації індикаторів зменшується на поверхні поліелектроліту. Залежності pK_a від $P : D$ мають різний характер для МЖ та РБ. pK_a РБ при $P : D \geq 200$ майже не змінюються, а для МЖ спостерігається повільне зростання pK_a зі збільшенням $P : D$, починаючи з $P : D = 100$. Це пов'язано з різницею у повноті зв'язування молекул індикатора – МЖ зв'язується лише за рахунок кулонівських сил, а РБ зв'язується за рахунок кулонівських сил та π -стекингу. У випадку РБ при збільшенні іонної сили від 0,05 М до 0,50 М pK_a зменшується (Рис. 2Б).

[1] π -Stacking of rhodamine B onto water-soluble polymers containing aromatic groups / Ignacio Moreno-Villoslada, Marlen Jofre, Victor Miranda [et al.] // Polymer. The International Journal for the Science and Technology of Polymers.- 2006.- Vol. 47.- P. 6496-6500

ВПЛИВ МЕТАЛОВМІСНОГО ПОЛІМЕР-СИЛКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА НА МОРФОЛОГІЮ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКАПРОАМІДУ

Масюк А. С., Левіцький В. Є.

Національний університет «Львівська політехніка»

masyukas@gmail.com

Розроблення нових полімерних композиційних матеріалів на основі термопластичних матриць і неорганічних наповнювачів є однією з найбільш перспективних областей технології полімерних і композиційних матеріалів. Зокрема, актуальним є розроблення конструкційних термопластичних композитів з підвищеними експлуатаційними властивостями. Поряд з цим, для підвищення сумісності між компонентами композитів неорганічні наповнювачі попередньо модифікують функційноактивними високомолекулярними сполуками. У той же час, поширеним термопластичним полімером конструкційного призначення є полікапроамід (ПА-6).

Для створення композитів на основі ПА-6 був використаний Ni-вмісний полімер-силікатний наповнювач, модифікований полівініловим спиртом і полівінілпіролідом, який одержаний сумісним осадженням натрієвого рідкого скла і полівінілового спирту або полівінілпіролідону під дією нікелю хлориду з водного розчину.

На підставі рентгеноструктурних досліджень встановлено вплив полімер-силікатного наповнювача на надмолекулярну структуру ПА-6. Виявлено, що введення наповнювача сприяє збільшенню ступеня кристалічності на 15-20 % та зменшенню усередненого розміру кристалітів на ~15 %, що обумовлено утворенням додаткових центрів кристалізації у системі за безпосередньої участі частинок наповнювача. Найбільші значення ступеня кристалічності полікапроамідних матеріалів спостерігаються для композитів з модифікованим наповнювачем, що пов'язано зі змінами в пакуванні полімерних макроланцюгів внаслідок міжфазних взаємодій полімерна матриця-модифікатор-наповнювач.

Встановлено, що введення модифікованого наповнювача призводить до підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на основі ПА-6. Значення границі міцності під час розривання композитів зростає на 30-35%, модуля пружності – на 30-35 % та поверхневої твердості – на 20-25 % порівняно з ПА-6. Слід відзначити, що введення наповнювача в ПА-6 також сприяє зростанню теплостійкості за Віка на 15-20 К та зменшенню значення коефіцієнта лінійного теплового розширення у 3-4 разів. Найбільше значення теплостійкості виявлено для композиту на основі Ni-вмісного наповнювача модифікованого полівінілпіролідом, а найменше для ненаповненого полімеру.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні, теплофізичні властивості розроблених композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного і теплотехнічного призначення в різноманітних галузях.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ТИАМИНДИФОСФАТА

Мерко М. А.¹, Пинчукова Н. А.², Волошко А. Ю.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковський національний університет імені В.Н.Каразина

² ГНУ «НТК «Інститут монокристаллов» НАН України

mariia.merko@gmail.com

Тиаминдифосфат (кокарбоксилаза) – кофермент, широко применяющийся в медицине в форме кокарбоксилазы гидрохлорида. В ходе производства данного вещества существует проблема его выделения из смеси сложных эфиров тиаминина после проведения синтеза. Для решения этой задачи применяют ионообменное разделение в динамических условиях с использованием катионита КУ-23 4/6 [1], однако этот метод обладает рядом существенных недостатков: длительность процесса, низкая концентрация продукта в элюате, а также значительные энергозатраты на стадии выделения вещества. Все это предопределяет необходимость оптимизации данной стадии производства кокарбоксилазы гидрохлорида.

Целью нашей работы стало исследование возможности интенсификации десорбции кокарбоксилазы с катионита при помощи ультразвукового излучения, положительное влияние которого на прохождение ионного обмена уже было показано в литературе [2], а также подбор условий для этого процесса. Все эксперименты проведены при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 22/44 и ультразвуковой ванны, частота излучения – 22 кГц.

В частности, была изучена кинетика сорбции и десорбции кокарбоксилазы в статическом режиме. Оптимальное время для проведения сорбции составило порядка двух часов (рис.1). При применении ультразвука ионообменное равновесие при десорбции достигается в 3 раза быстрее (рис.2), что может быть объяснено возрастанием скорости диффузии вещества от поверхности катионита в раствор.

Изменение мощности ультразвука и концентрации буферного раствора ацетата аммония, использующегося для десорбции, значительно не влияет на степень извлечения вещества. Кроме того, зависимость между количеством раствора ацетата аммония и степенью извлечения кокарбоксилазы также не была установлена. Однако нами была отмечена зависимость степени извлечения от степени насыщения катионита (рис.3) – отношения сорбированной кокарбоксилазы к максимально возможному количеству, рассчитанному исходя из величины обменной емкости ионита. Примечательно, что с уменьшением степени насыщения катионита степень извлечения вещества возрастает. Можно предположить, что при высоких степенях насыщения катионита вещество проникает глубже в поры смолы, при этом последующий выход вещества будет затруднен, что существенно замедляет процесс диффузии кокарбоксилазы в раствор.

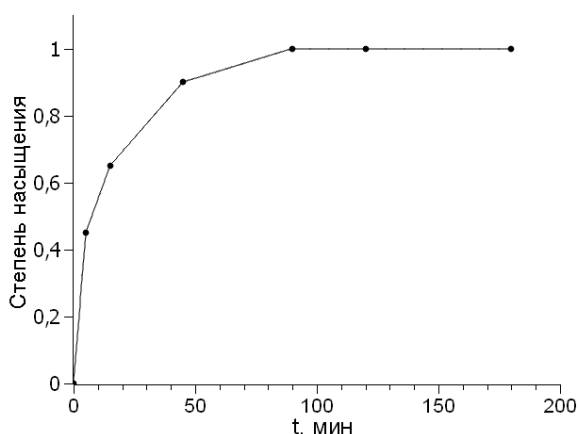


Рис. 1 Кривая насыщения для процесса сорбции КК на катионите

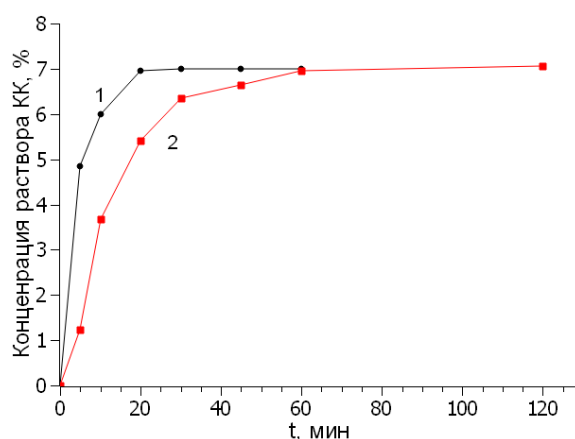


Рис.2 Кинетика десорбции КК с применением УЗ (1) и без применения УЗ (2)

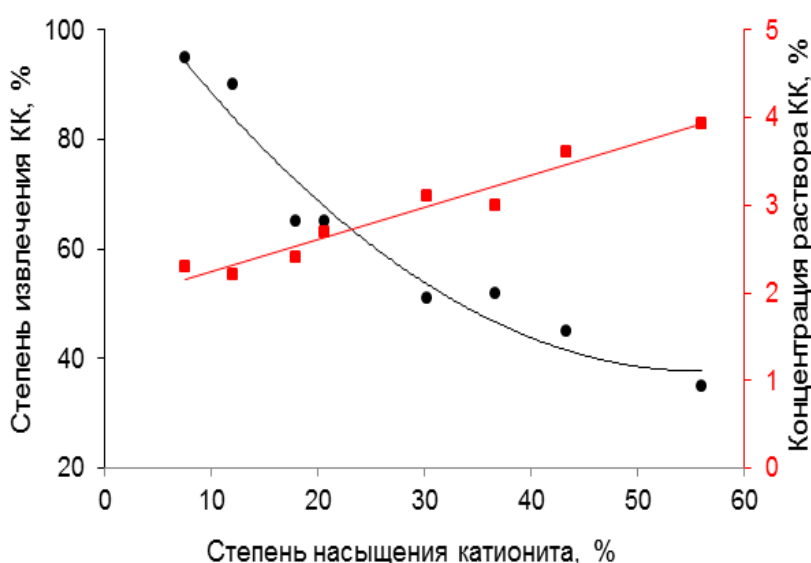


Рис. 3 Зависимость степени извлечения КК и концентрация растворов КК после десорбции с использованием УЗ от степени насыщения катионита

После проведения десорбции средняя концентрация растворов кокарбоксилазы составила 3-4% для высоких степеней насыщения и 2-2,5% – для низких (в промышленности получают растворы с содержанием вещества порядка 0,5%). Соответственно, применение ультразвука на стадии десорбции кокарбоксилазы могло бы существенно сократить затраты на дальнейшее упаривание и концентрирование раствора.

Таким образом, в ходе нашей работы была доказана целесообразность применения ультразвука для интенсификации процесса десорбции кокарбоксилазы, однако следует отметить важность дальнейших исследований для возможной разработки новой технологии ионообменного выделения тиаминдифосфата.

- [1] Синтез кокарбоксилазы / В.М. Березовский, В.Н. Колтунова, Н.Д. Пекель, Е.А. Шлимович // Журнал теоретической химии. – 1963. – Т.33, №1. – С. 49-55
 [2] Feng D. Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication / D. Feng, C. Aldrich // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 55. – P. 201-212.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БРОМИДА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В СРЕДЕ ПОЛИ(4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ)

Москаева Е. Г., Харченко А. Ю.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

HoldHelena@gmail.com

Растворы полиэлектролитов в воде являются термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами, как и мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ [1]. Свойства макроионов зависят от их конформации, на которую, в свою очередь, влияют ионная сила раствора и концентрация полиэлектролита. Известно, что достаточно высокая ионная сила (0,02-0,05 М) поддерживает конформацию постоянной [2].

В примолекулярном пространстве макромолекул анионного полиэлектролита за счет электростатических сил или специфических взаимодействий могут концентрироваться заряженные молекулы (например, тетраалкиламмониевые соли, катионные формы красителей). Протолитические свойства последних изменяются из-за изменения микроокружения и появления электростатического потенциала. Данные эффекты фиксируют с помощью «кажущихся» («apparent») констант ионизации K_a^a . При постоянной концентрации полиэлектролита на значения pK_a^a будет влиять концентрация фоновой соли, за счет экранирования заряда на макромолекуле.

Целью данной работы было изучение влияния добавок бромид тетраэтиламмония (Et_4NBr) на значение pK_a^a нейтрального красного (НК) в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) (NaПСС, $M_w = 70000$ г/моль) Пример полученного спектра поглощения НК в среде NaПСС с добавкой тетраэтиламмониевой соли приведен на Рис.2(а).

Размеры макромолекул, определенные методом динамического рассеяния света при $c(\text{NaPSS}) = 0,001$ М с добавкой NaCl (Рис.1. а) составили 7.9 ± 0.9 нм (по числу) и 19.1 ± 1.8 (по интенсивности), а также с Et_4NBr (Рис.1.б) - 7.9 ± 1.0 нм (по числу) и 34.7 ± 1.5 нм (по интенсивности).

Полученные зависимости $pK_a^a(\text{НК})$ от $\log(I)$ с добавками Et_4NBr и NaCl линейны (в пределах $I = 0.01$ М – 0.50 М) (Рис.2.б). Величины наклонов прямых составили -1.03 и -0.69 соответственно. Аналогично мицеллярным системам [3], можем принять эти значения в качестве степени связывания противоионов коллоидными частицами NaПСС. Отметим, что влияние тетраэтиламмониевой соли на кислотно-основные свойства нейтрального красного сильнее, чем в случае добавок хлорида натрия.

В отличие от хлорида натрия, тетраалкиламмониевые соли имеют гидрофобную часть (углеводородные хвосты), за счет которых могут дополнительно взаимодействовать с макромолекулой полиэлектролита. Из-за

этого электростатический потенциал и микроокружение макроиона изменяются, что сильно влияет на значения pK_a^a .

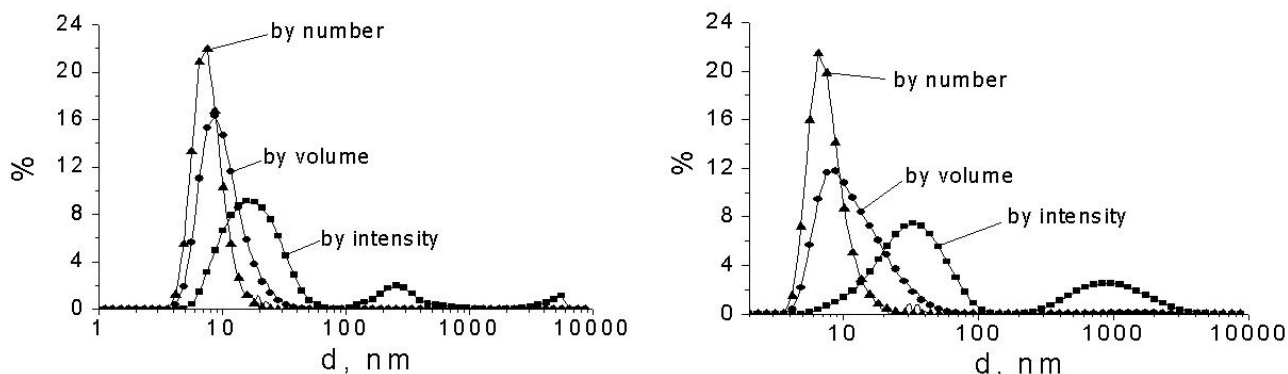


Рис.1. Распределение размеров макромолекул по интенсивности, объему и числу в растворе при $c(\text{NaPСС}) = 0,001\text{M}$. Концентрации добавок составляли: $c(\text{NaCl}) = 0.05\text{ M}$ (слева, а) и $c(\text{Et}_4\text{NBr}) = 0.02\text{ M}$.

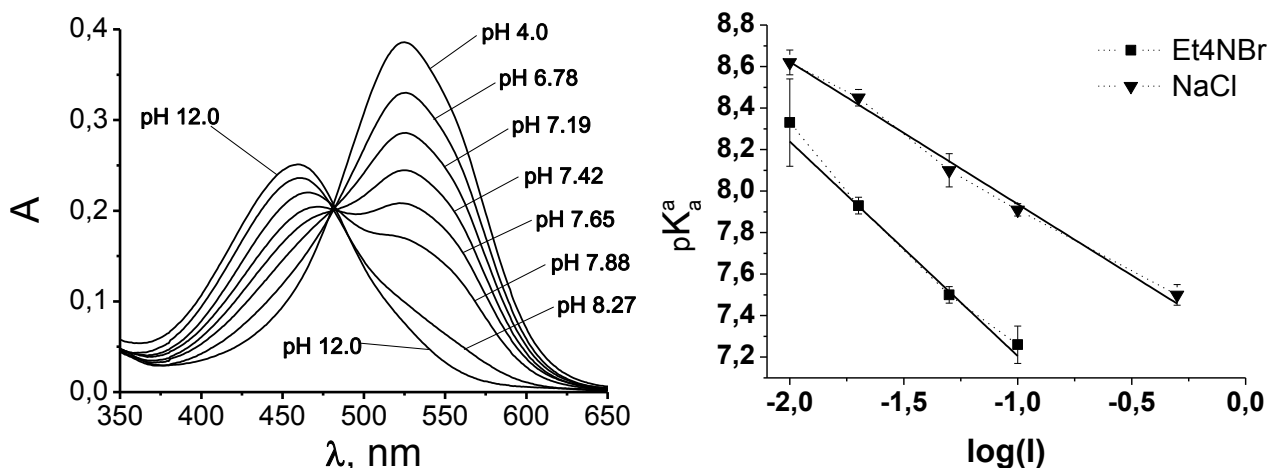


Рис.2. Спектры поглощения НК в среде NaPСС, при $P:D = 100$, $I = 0.05\text{ M}$ (Et_4NBr)(слева, а); зависимость pK_a^a для НК от $\log(I)$ ($P:D = 100$)(справа, б).

- [1] Водолазкая Н. А. Ультрамикрогетерогенные системы / Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 64 с.
- [2] Oosawa F. Polyelectrolytes/ F. Oosawa – J. : Institute of Molecular Biology. – 1971. – P. 168.
- [3] Мчедлов-Петросян Н.О. Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл / Н.О. Мчедлов-Петросян, Л.П. Логинова, В.Н. Клещевникова – Ж: Физической химии. – 1993. – том 67. – 1649-1653с.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕНСИБИЛИЗАТОРА D205 ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Огер А. А.¹, Сморцова Е. Ю.^{1,2}, Мьяне Ф. А.², Идрисси А.², Калугин О. Н.¹

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² University of Lille 1 Sciences and Technologies

hannaohher@gmail.ru

Важнейшей задачей современной энергетики является создание экологичных устройств для конвертации солнечной энергии в электрическую. Одним из технологических решений поставленной задачи стала разработка сенсibilизированных красителем солнечных батарей [1]. В настоящее время в качестве сенсibilизаторов в солнечных батареях применяют рутениевые комплексы с к.п.д. около 13% [2]. Однако высокая стоимость и низкая эффективность таких комплексов ставит на повестку дня поиск альтернативных «ловушек» для солнечных фотонов. В качестве альтернативных многообещающих сенсibilизаторов в последнее время рассматривают красители индолинового ряда, структурная схема которых изображена на рис. 1.

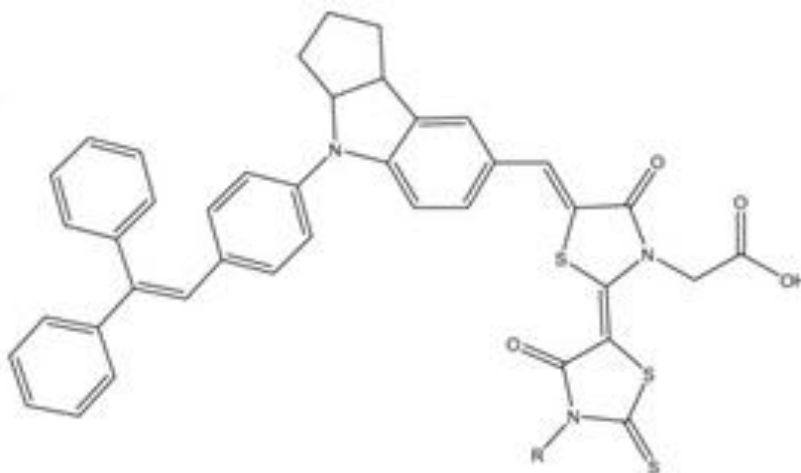


Рис.1. Структура индолиновых производных D149 и D205 (R=C₂H₅ и R=C₈H₁₇-n, соответственно), используемых для разработки сенсibilизированных красителем солнечных батарей третьего поколения.

Анализ одного из представителей индолинового ряда - красителя D205 показал, что он может быть применим в солнечных батареях по ряду определенных параметров, а именно: краситель поглощает во всей видимой области; его коэффициент молярного светопоглощения достаточно высокий; в структуре сенсibilизатора есть якорная группа, которая соединяет краситель с подложкой; он электрохимически, фотохимически и термически стабилен на протяжении длительного времени, а также хорошо растворим в молекулярных растворителях.

В настоящей работе выполнено систематическое исследование красителя D205 методами стационарной УФ и видимой спектроскопии в ряде растворителей, отличающихся полярностью и наличием (отсутствием) межмолекулярных Н-связей: циклогексан, дихлорметан, трихлорметан, метанол, этанол, н-пентанол, ацетонитрил, диметилсульфоксид и пропиленкарбонат.

По результатам исследования установлено, что спектры поглощения красителя D205 содержат два максимума (рис.2). Более интенсивный пик в области 520-550 нм соответствует электронному переходу S_0-S_1 , менее интенсивный пик в области 380 нм – переходу S_0-S_2 . При этом, положение максимумов, а, следовательно, и энергия электронных переходов, существенно зависит от растворителя.

Для установления влияния диэлектрической проницаемости растворителя на энергию соответствующих электронных переходов была проведена серия квантово-химических расчетов электронной структуры и энергий электронных переходов в рамках метода TD-DFT на уровне B3LYP/6-31G(d).

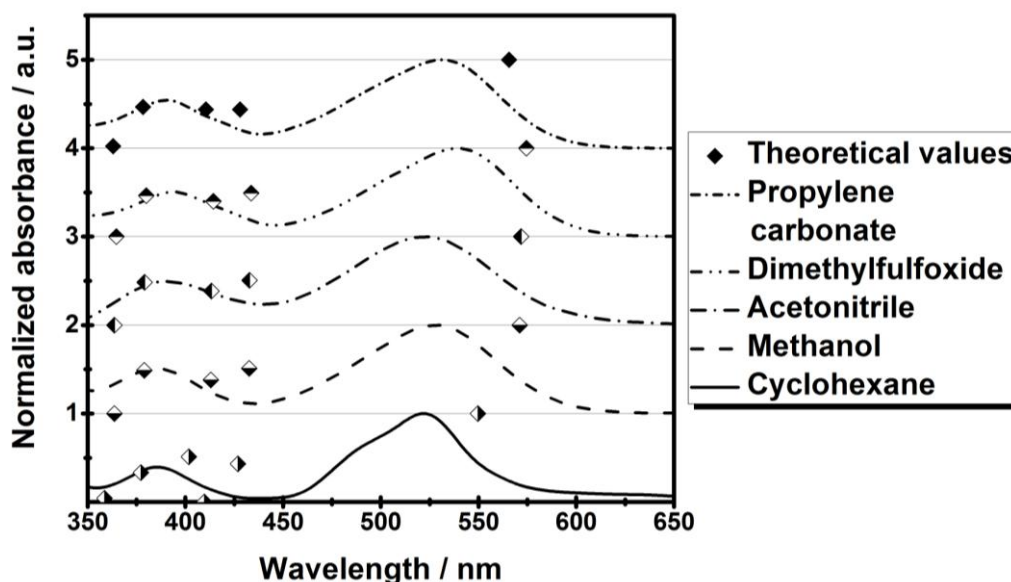


Рис.2. Экспериментальные (кривые) и теоретические (точки) спектры светопоглощения красителя D205 в пяти молекулярных растворителях.

Как видно из рис. 2, величины энергий вертикальных переходов, полученные из квантово-химических расчетов, хорошо согласуются со стационарным экспериментом. По результатам сравнительного анализа расчетных и экспериментальных значений максимумов поглощения показана особая роль специфических взаимодействий «краситель – растворитель».

[1] O'Regan B, Gratzel M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature 353:737-40

[2] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod Basile FE, et al. 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. NatChem 6:242-7

ОЦЕНКИ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Онижук Н. О., Иванов В. В., Холин Ю. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

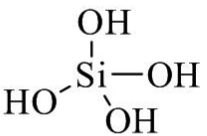
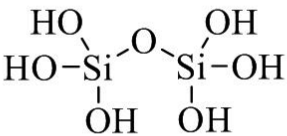
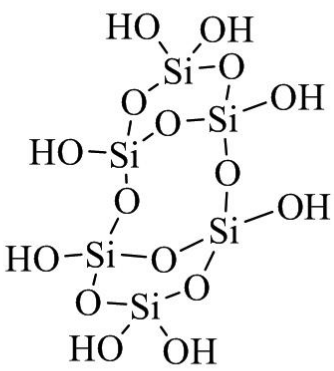
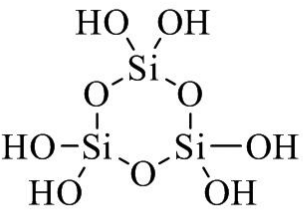
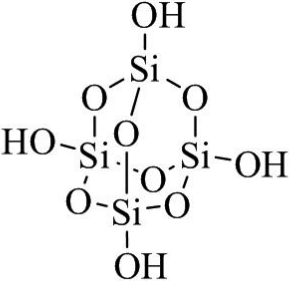
foxfifax@mail.ru

Материалы на основе кремнезема широко применяются в сорбции, хроматографии, при создании оптических и электрохимических сенсоров, твердофазных аналитических реагентов, фотохромных материалов. Для прогнозирования свойств этих материалов и выбора оптимальных условий использования необходима информация о морфологии и топографии поверхности и, в особенности, о полярности и кислотности поверхности. Кислотность поверхности и полярность приповерхностного слоя немодифицированных кремнезёмов определяются, в частности, наличием и структурными особенностями силанольных групп.

pK_a силанольных групп варьируются в широком интервале. В недавнем исследовании, выполненном А. Дарлингтоном и Дж. Гиббс-Девис методом SHG-титрования [1], обнаружено присутствие на поверхности кремнезема трех типов силанольных групп с pK_a 3.8 ± 0.3 , 5.3 ± 0.6 и 9.6 ± 1 , причем доли поверхностных групп с различными pK_a существенно зависят от исходного значения pH.

Для понимания причин неоднородной кислотности логично применить методы квантовой химии. В настоящей работе проведен расчет pK_a некоторых характерных поверхностных силанольных групп с использованием набора модельных соединений (табл. 1) в присутствии дополнительных молекул воды методами B3LYP и M06-2X.

Таблица 1. Структуры модельных соединений.

Si1	Si2	Si6
		
		

Сопоставление значений pK_a силанольных групп структуры Si4 при добавлении в систему разного количества молекул воды (рис. 1) указывает на то, что в зависимости от состояния гидратации силанольные группы демонстрируют различную кислотность.

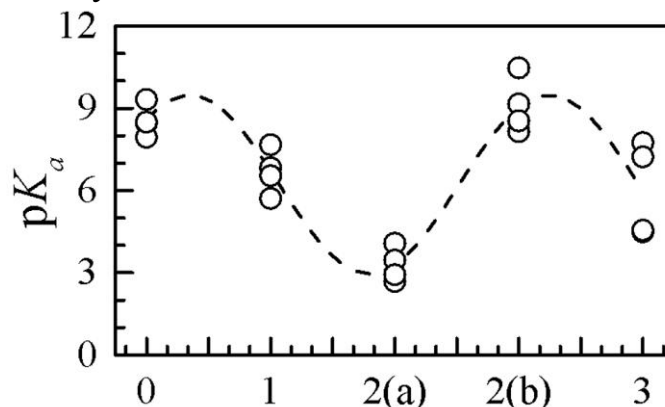


Рис. 1. Значения pK_a силанольных групп структуры **Si4** в зависимости от количества молекул воды в моделируемой системе. Для каждого количества воды указаны различные варианты расчета.

Проведенные нами расчеты pK_a показали существенную зависимость искомых расчетных величин от структуры модельных систем и наличия (количества) явно учтенных молекул воды. Многообразие возможных структур водородосвязанных комплексов с явным учетом нескольких молекул воды — еще один фактор осложняющий описание протолитических равновесий. Оценивая соотношение величин pK_a , полученных в рамках различных приближений, и доступных экспериментальных данных, можно предположить, что наиболее репрезентативными являются структуры типа Si4 и Si6. При этом различные варианты связывания силанольных групп с молекулами воды порождают широкий спектр $pK_a \sim 2.9-8.5$ в методе M06-2X/6-311++G(d,p).

[1] A. M. Darlington and J. M. Gibbs-Davis // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119, № 29. – P. 16560–16567.

THE ADSORPTION OF ACIDIC GASES OVER K₂CO₃-MODIFIED – γ –ALUMINA

Prymyska S.

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

prymyska@ukr.net

Adsorption is of great importance. The unique advantage of adsorption over other separation methods is the higher selectivity that can be achieved by adsorbents. The purpose of this work is the theoretical study of the adsorption of acidic gases over modified zeolite and simulation of these processes in order to conduct further experiments and to reach the industrial level.

γ-Alumina is one of the most frequently used versatile adsorbents because of its low cost, high mechanical strength, and good adsorption ability. γ-Alumina can be alkalized by impregnation with a K₂CO₃ solution. After alkalization, the amount of alkaline active sites increases a lot and c-alumina becomes alkalized alumina. As SO₂, NO_x, and CO₂ are all acidic gases, alkalized alumina may be used to adsorb them [1]. At low temperature, physical adsorption is predominant; the adsorption capacity first decreases as the temperature rises. At a higher temperature, chemical adsorption is enhanced and becomes the main adsorption type so that the adsorption capacity increases.

In isothermal adsorption systems, the equilibrium relationship between the adsorbent and adsorbate can be characterized by single curve or isotherm, where the solid phase solute concentration is a function of the gaseous phase solute concentration characterized by the mass balance in the gas and solid phase [2]. The fixed bed model is derived from the mass balance in gas and solid phase and from the experimental saturation capacities, with the following assumptions: no temperature gradients and no concentration gradients in a bed section is perpendicular to gas flow direction, the regime is isothermal; the temperature gradients are absent; the diffusion of species is negligible, there is no deactivation of the adsorbent during the experiments [3] considering the activity of the adsorbent with respect to the gas by variable coefficients.

$$\frac{dy_{out,i}^{NO}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i}^{NO} - y_{out,i}^{NO}) - k^{NO} \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_{V,i} \cdot q_{0\lambda} \cdot w_i \right] \quad (1)$$

$$\frac{dy_{out,i}^{SO_2}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i}^{SO_2} - y_{out,i}^{SO_2}) - k^{SO_2} \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_{V,i} \cdot q_{0\gamma} \cdot w_i \right], \quad (2)$$

$$\frac{dy_{out,i}^{CO_2}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon V_i P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i}^{CO_2} - y_{out,i}^{CO_2}) - k^{CO_2} \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_{V,i} \cdot q_{0\beta} \cdot w_i \right], \quad (3)$$

$$\theta_{V,i} = \frac{FP_t}{m_{ad}RT} (M^{NO} \cdot y_{in,i}^{NO} \cdot t_s + M^{SO_2} \cdot y_{in,i}^{SO_2} \cdot t_s + M^{CO_2} \cdot y_{in,i}^{CO_2} \cdot t_s -$$

$$- M^{NO} \cdot \sum_0^{t_s} \frac{\bar{y}_i^{NO}}{y_{in,i}^{NO}} dt - M^{SO_2} \cdot \sum_0^{t_s} \frac{\bar{y}_i^{SO_2}}{y_{in,i}^{SO_2}} dt - M^{CO_2} \cdot \sum_0^{t_s} \frac{\bar{y}_i^{CO_2}}{y_{in,i}^{CO_2}} dt),$$

$$i = \overline{1, k}$$
(4)

F – gas flow rate, [l/h], y_{in} , y_{out} – inlet and outlet mole fractions of adsorbate, [–], \bar{y}_i – the average gas mole fraction in the i layer, [–], P_t – total pressure, [Pa], R – ideal gas constant, [Pa·m³/(kmol·K)], T – temperature, [K], V_i , w_i – volume and weight of the layer, [l, kg], k – rate constant, [s⁻¹], α , β , γ – species coefficients, [–], q_0 – saturation amount of gas per kg. [kmol/kg]

A normal linear system of differential equations with variable coefficients was solved by Taylor collocation method. Using the Taylor collocation points, this method transforms the ODE system and the given conditions to matrix equations with unknown Taylor coefficients. By means of the obtained matrix equation, a new system of equations corresponding to the system of linear algebraic equations is obtained.

As a result of the calculation of the model, concentrations of nitrogen monoxide, sulfur dioxide, carbon dioxide in the adsorbent in time for each new calculation, mass adsorbed oxides and the saturation capacity of the adsorbent were obtained. The calculation was performed under the same conditions as in theoretical studies.

The adequacy of the data obtained as a result of the simulation is verified by the Fisher test. As a result, the model is adequate in 90% of cases for the modified zeolite. Thus, there is a great sense to conduct further researches and simulations to reach the industrial level.

[1] Yi, H. Simultaneous Adsorption of SO₂, NO, and CO₂ by K₂CO₃-Modified γ -Alumina [Text] / H. Yi, B. Huang, X. Tang, K. Li, Q. Yuan, R. Lai, P. Wang // Chemical Engineering & Technology. – 2014. – Vol. 37, Issue 6. – P. 1049–1054. doi: 10.1002/ceat.201300749

[2] Prymyska, S. Numerical study of the nitrogen oxides adsorption and storage [Text] / S. Prymyska, Yu. O. Beznosyk, W. Reshetilowski // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2014. – Vol. 2, Issue 6 (68). – P. 46–49. doi: 10.15587/1729-4061.2014.22399

[3] Statyukha G. Studies of carbon dioxide and nitrogen monoxide removal from exhaust gas through adsorption on molecular sieves. CHISA2010 [Text] / G. Statyukha, S. Prymyska, Yu. Beznosyk, W. Reshetilowski. – Prague, Czech Republic, 2010.

ПОЛІТЕРМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ МАГНІЙ ОКСИДУ У РОЗТОПІ K_2SrCl_4

Ребров О. Л.^{1,2}, Чергинець В. Л.^{1,2}, Юрченко О. І.¹, Пономаренко Т. В.²

¹ ХНУ ім. В.Н. Каразіна

² ІСМА НАН України

alrebrov@outlook.com

Останнім часом у якості перспективних матриць для одержання активованих сцинтиляційних монокристалів все частіше випробовуються мішані галогеніди лужних та лужноземельних металів. У зв'язку з цим значний інтерес представляє дослідження хімічних процесів, що перебігають на різних стадіях вирощування таких монокристалів. Одним із найбільш небажаних процесів є взаємодія оксигенвмісних домішок з катіонами активатора (Ce^{3+} , Eu^{2+}) і найбільш кислотними катіонами основи розтопу, що призводить до утворення нерозчинних оксидів і погіршення якості монокристалу.

Робота присвячена дослідженню розчинності магній оксиду у розтопі конгруентної сполуки K_2SrCl_4 для оцінки його кислотних властивостей і перспектив його подальшої очистки від оксигенвмісних домішок.

За допомогою методу потенціометричного титрування були визначені добутки розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4 при температурах 923, 973 та 1023 К. Титрування проводили з використанням мембранного оксигенового електроду $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$.

Було встановлено, що значення показника добутку розчинності MgO ($pK_{S, MgO}$, молярні частки) знижується з підвищенням температури і становлять $(9,92 \pm 0,13)$ при 923 К, $(9,34 \pm 0,11)$ при 973 К і $(9,08 \pm 0,13)$ при 1023 К. Розраховане за рівнянням Шредера-Ле Шательє значення $\Delta H_{топл, MgO}$ 76 кДж/моль, відповідає калориметричному значенню ентальпії топлення MgO – 77 кДж/моль.

Порівняння розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4 з аналогічними даними, отриманими для евтектичних розтопів $CsCl-KCl-NaCl$ (0,455:0,245:0,3) та $KCl-LiCl$ (0,41:0,59) [1] показує, що оксокислотні властивості розтопу K_2SrCl_4 є проміжними між слабкокислими $CsCl-KCl-NaCl$ і кислими $KCl-LiCl$. З підвищенням температури значення індексу оксоосновності (pI_L) розтопу K_2SrCl_4 у дослідженому температурному інтервалі зростає від 2,26 до 2,45.

[1] V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Studies of the relative acidities of some chloride melts, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 25-30.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН-ГИДРОХЛОРИДА И ПОЛИДИЭТИЛЕНАМИНГУАНИДИН-ГИДРОХЛОРИДА НА КИСЛОТНУЮ СИЛУ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ромах М. А., Харченко А. Ю.

ХНУ им. В.Н.Каразина

masha1997romah@gmail.com

Полиэлектролиты – это полимеры, мономерные звенья которых способны к электролитической диссоциации. При этом в растворе образуются макроионы (полианионы или поликатионы) и низкомолекулярные противоионы (катионы или анионы) [1]. В исследовании использовались полигексаметиленгуанидин-гидрохлорид (ПГМГ) и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорид (ПДЭГ), катионные ПЭ. Их средние молекулярные массы составляют 10000 г/моль и 8000 г/моль, соответственно. Эти полиэлектролиты были предоставлены нам Украинским государственным химико-технологическим университетом.

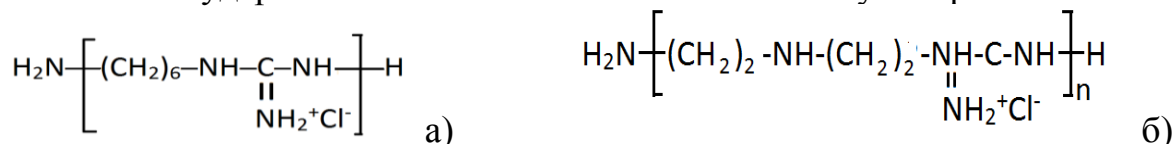


Рис. 1. Структура мономера ПГМГ (а) и ПДЭГ (б)

К природным полиамфолитам относятся два наиболее важных класса биологических полимеров: белки и нуклеиновые кислоты. Это в значительной степени определяет большой интерес к изучению полиэлектролитов всех видов, так как закономерности, установленные на синтетических полимерах, справедливы и для биополимеров [2].

Целью нашей работы является изучение взаимодействия органических реагентов с ПГМГ и ПДЭГ. В качестве таких реагентов были выбраны анионные индикаторные красители бромфеноловый синий (БФС), бромкрезоловый пурпурный (БКП) и метиловый оранжевый (МО) (в случае МО лишь одна из протолитических форм красителя отрицательно заряжена). Взаимодействие красителей с ПЭ можно изучать по изменению спектров поглощения реагентов. Мы постулируем, что оно происходит за счет электростатических сил.

Кислотно-основное равновесие, как и характер изменения спектров поглощения, является важной характеристикой взаимодействия полиэлектролит–краситель и выражается кажущимися константами ионизации, pK_a^a [1]:

$$-\lg K_a^a \equiv pK_a^a = pN_w + \lg \frac{[\text{HR}_m^z]}{[\text{R}_m^{z-1}]} \quad (1)$$

Значение pN_w определялось в объемной фазе потенциометрически, а соотношение концентраций протонированной и депротонированной форм $[\text{HR}_m^z]/[\text{R}_m^{z-1}]$ – по стандартной спектрофотометрической методике.

При определении pK_a^a нежелательно, чтобы молекулы красителя оказывали сильное влияние друг на друга. На Рис. 2а представлены спектры поглощения красителя БФС в растворе ПГМГ; из него видно, что максимальное взаимодействие молекул БФС происходит при $P : D \leq 10$. Аналогичные явления наблюдались при исследовании других систем, а именно, БКП и МО в растворе ПГМГ и БФС в среде ПДЭГ. Поэтому для определения кажущихся констант были выбраны соотношения полиэлектролит : краситель ($P : D$) ≥ 100 .

Для БКП (в водном растворе: $pK_a^w = 6.30$) в растворах ПГМГ и ПДЭГ были определены кажущиеся константы ионизации: 4.92 ± 0.03 и 6.19 ± 0.16 соответственно. При чем значение pK_a^a БКП в среде ПДЭГ уменьшается при переходе от щелочной области pH в кислую. Так, при pH 7 pK_a^a принимает значения, близкие к 6.33, а при pH – к 6.00. Такая реакция на изменение pH раствора объясняется тем, что в щелочной среде ПДЭГ взаимодействует с ионами гидроксила, вследствие чего уменьшается потенциал поверхности, следовательно, изменяются кислотные свойства красителя.

Для БФС ($pK_a^w = 4.20$) в растворах ПГМГ и ПДЭГ получены значения pK_a^a : 2.5 и 3.3. Точное значение здесь получить не удастся из-за появления мелкодисперсного осадка красителя даже при $P : D \geq 100$. Для МО ($pK_a^w = 3.70$) значение pK_a^a в среде ПГМГ было оценено как 2.9.

Определение pK_a^a проводилось при ионной силе $I = 0.05$ М. Для задания pH использовались буферы (ацетатный и фосфатный), HCl и NaOH.

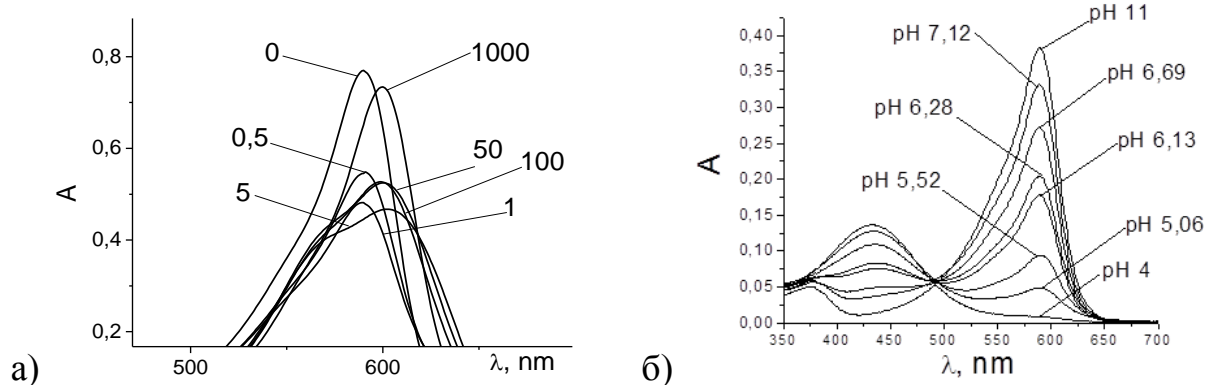


Рис. 2. Спектры БФС в растворе ПГМГ; $P : D = 1$ – агрегация красителя (а) и спектры поглощения БКП в среде ПДЭГ при разных pH, $P : D = 150$ (б).

Полученные данные указывают на значительное усиление полиэлектролитами кислотной диссоциации красителей. При этом ПГМГ оказывает более сильное влияние на положение кислотно-основного равновесия.

[1] Водолазкая Н.А., Исаенко Ю.В., Гога С.Т. Ультрамикрогетерогенные системы. –Учеб.-метод. пособие – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2006.

[2] Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О. Аналітична хімія поліелектролітів та їх застосування в аналізі. Дніпропетровськ: Вид. ДНУ, 2012.

ВПЛИВ ВОДИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИННИКА ETHALINE

Кітик А. А., Рубльова Є. Д., Мазан В. В., Щербакова К. М.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
y.rublova@gmail.com

Низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DES) належать до нового класу іонних рідин, однак в порівнянні з традиційними іонними рідинами ці розчинники володіють масою переваг, таких як низька ціна, доступність, низька токсичність, практично нульовий тиск насиченої пари тощо. Одним з найбільш поширених компонентів, які використовуються при формуванні DES є холін хлорид – дуже дешева, нетоксична четвертинна амонійна сіль, яка в поєднанні з донорами водневих зв'язків (таких як карбамід, карбонові кислоти, поліоли) здатна утворювати низькотемпературні евтектичні суміші. Одним з найрозповсюдженіших DES є Ethaline – евтектична суміш холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні 1 до 2. Слід зазначити, що розчинник Ethaline є досить гігроскопічним, тому з часом може спостерігатися збільшення вмісту води у його складі, що в свою чергу може суттєво вплинути на фізико-хімічні властивості розчинника, однак це питання раніше детально не досліджувалося.

Для дослідження впливу води на фізико-хімічні властивості Ethaline готували серію розчинів з різною об'ємною концентрацією води ($W_{H_2O} = 0-100\%$, з кроком 10%). Густина системи Ethaline- H_2O визначали пікнометричним методом. Динамічну в'язкість – методом капілярного витікання з використанням скляного термостатованого віскозиметра ВПЖ-3. Опір визначали з використанням потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (GamryInstruments, Inc.) і відповідного програмного забезпечення. Поверхневий натяг розчинів встановлювали за допомогою ваг Вільгельмі та платинової пластини з параметрами $59,7 \times 0,3 \times 7,4$ мм. Шляхом випалу пластини забезпечено значення крайового кута змочування 0° .

Збільшення концентрації води в Ethaline суттєво знижує в'язкість розчинника та приводить до лінійного зменшення густини розчинів. Це може бути пов'язано зі зміною сили взаємодії компонентів розчинника Ethaline в присутності води. Слід зазначити, що зі зростом температури внаслідок руйнування водневих зв'язків буде спостерігатися додаткове зниження густини розчинника, при цьому вплив води залишається незмінним, що характеризується сталим кутом нахилу залежності у всьому діапазоні температур ($25-80^\circ C$).

При збільшенні концентрації води спостерігається поступове зростання значення питомої електропровідності, яке при високих концентраціях води знижується. Поверхневий натяг розчину Ethaline зменшується зі збільшенням концентрації води до $75-85\%$, після чого спостерігається різке збільшення значень поверхневого натягу. Така поведінка може свідчити, що при високих концентраціях води в Ethaline руйнуються водневі зв'язки холін-хлориду з етиленгліколем, та утворюються відповідні зв'язки з молекулами води.

ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Лыга Р. И., Михальчук В. М., Сайфутдинова М. В., Мальцева Н. А.

Донецкий национальный университет

sayfutdinovam@list.ru

Полимерные композиционные материалы, полученные путем объединения полимерных смол с армирующими наполнителями, уже давно завоевали интерес исследователей. Использование графита как наполнителя эпоксидной матрицы находит широкое применение в многих отраслях благодаря его высоким механическим и электрическим свойствам, низкой плотности, простоте обработки и низкой стоимости [1]. Графит имеет слоистую структуру, в которой пласты тесно упакованы силами Ван-дер-Ваальса. Для эффективного использования графита в качестве наполнителя в полимерном композите, его слои должны быть отделены для лучшего распределения в полимерной матрице. По сравнению с сырым графитом листы терморасширенного графита (ТРГ) сильно насыщены кислородом в составе различных функциональных групп, что даёт возможность легко диспергировать и включать их в полимерную матрицу [2].

Несмотря на то, что графит широко исследован в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов, терморасширенный графит изучен в меньшей степени. Поэтому целью данной работы было получение эпоксидных композитов, наполненных ТРГ, а также оценка влияния такого наполнителя на морфологическую структуру и термостойкость полимера.

В качестве исходных соединений для формирования полимерной матрицы использовали низковязкую эпоксидную смолу EPONEX 1510, аминный отвердитель ANCAMINE 2579, а также комплекс трифторида бора с бензоламином как катализатор катионной полимеризации. В качестве наполнителя использовали терморасширенный графит марки ГТ-1 (коэффициент терморасширения $357 \text{ см}^3/\text{г}$) в количестве 1 % по отношению к массе смолы. Смешивание компонентов проводили без использования растворителя; при аминном отверждении применяли ручное перемешивание, а при катионной полимеризации пользовались магнитной мешалкой.

Результаты термомеханического анализа полученных полимеров разных способов отверждения и композитов указывают на то, что введение ТРГ не влияет на плотность сшивания эпоксидной полимерной матрицы (температуры стеклования исходных полимеров и композитов одинаковы). При этом изменяется только величина α -релаксационного перехода, т.е. несколько изменяется регулярность в расположении узлов сетки (табл.1). Температура высокоэластичности композита аминного отверждения снижается, а композита катионной полимеризации повышается.

Табл.1. Температура стеклования (T_c) и температура высокоэластичности ($T_{вэ}$) полимеров и композитов на основе эпоксидной смолы и терморасширенного графита

Способ отверждения	Содержание ТРГ, масс. %	T_c , °C	$T_{вэ}$, °C
Аминное отверждение	0	66,2	90,0
	1	66,5	85,5
Катионная полимеризация	0	83,0	93,0
	1	83,0	101,5

Дериватографический анализ показал, что композит аминного отверждения, содержащий терморасширенный графит, является более устойчивым к термоокислительной деградации по сравнению с исходным полимером (рис. 1). В присутствии 1 масс. % ТРГ минимум на кривой DTG, соответствующий окончанию основной стадии деструкции образца, смещается на 23 °C в сторону более высоких температур.

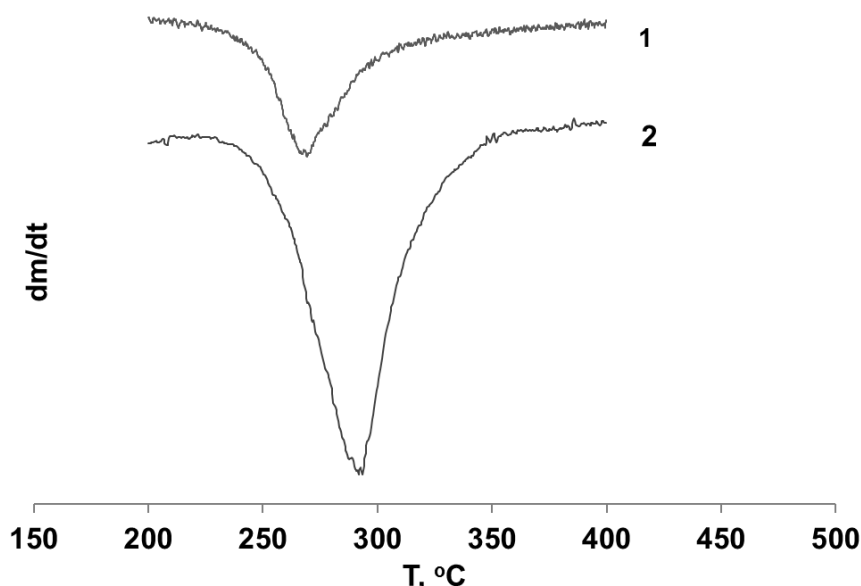


Рис.1. Дериватографические кривые скорости потери массы (DTG) полимера (1) и ТРГ композита (2)

Таким образом, терморасширенный графит хорошо зарекомендовал себя как наполнитель для эпоксидных полимерных матриц разных способов отверждения. Такой наполнитель не ухудшает качество сетки полимера и повышает устойчивость эпоксидных полимеров к термоокислительной деградации.

[1] Prusty, G. Dispersion of expanded graphite as nanoplatelets in a copolymer matrix and its effect on thermal stability, electrical conductivity and permeability [Text] / G. Prusty, S.K. Swain // *New Carbon Materials*, 2012.– № 27.– P. 271-277.

[2] Gantayat, S. Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties [Text] / S. Gantayat, G. Prusty, D.R. Rout, S.K. Swain // *New Carbon Materials*.– 2015.– Vol. 30, № 5.– P. 432-437.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Сергеева Е. А., Куйко С. М., Волканова А. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

evgeniya.sergeeva.95@list.ru

Один из важнейших направлений современной физической химии является разработка сенсорных устройств и молекулярных зондов для исследования тех или иных свойств растворов. К последним относятся так называемые сольватохромные индикаторы, которые благодаря классическим работам Райхардта нашли широкое применение для численной оценки сольватирующей способности растворителей. Среди этих индикаторов особое место занимает бетаиновый краситель Райхардта (Ind 1) и недавно предложенный 4-[[[(2,4-динитрофенил)метилени]имино-2,6-дифенил] фенол (Ind 2) сольватохромные эффекты в которых проявляются в области видимого и ближнего ультрафиолетового спектра от 450 до 925 нм и от 615 до 805 нм, соответственно.

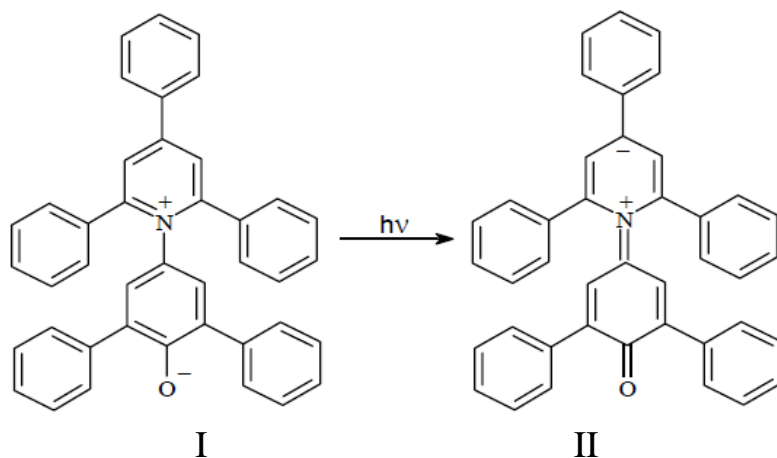


Рис. 1 Основное (I) и возбуждённое (II) состояние Ind 1

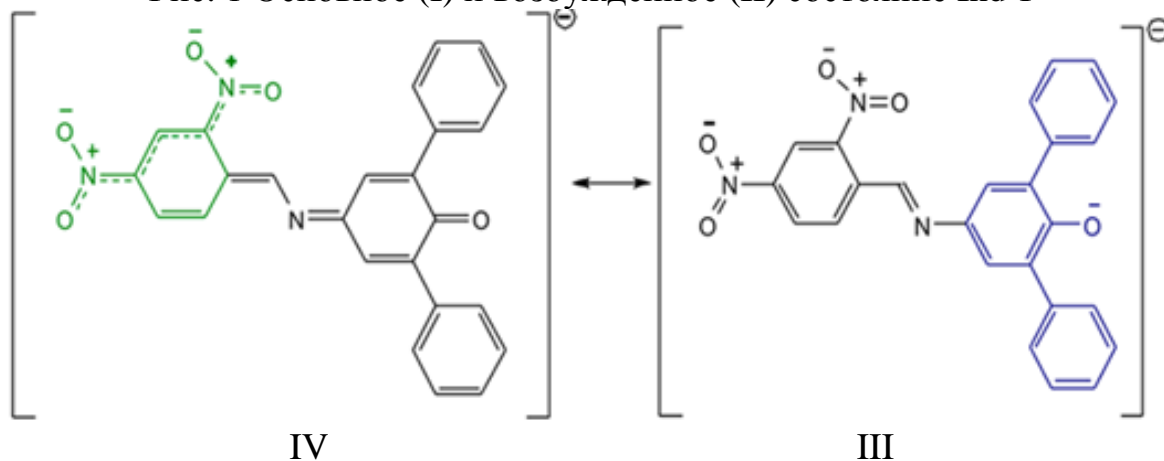


Рис. 2 Основное (III) и возбужденное (IV) состояние Ind 2

Сольватохромия Ind 1 и Ind 2 обусловлена фотоэлектронным переходом из основного в возбужденное состояние (рис.1, 2).

Ослабление или усиление сольватации фенолятного атома кислорода способствует или затрудняет электронный переход из I в II и из III в IV, что в конечном итоге приводит к смещению максимума сольватохромной полосы в спектре в батохромную или гипсохромную область. Для численного описания этого Райхадтом было предложено использовать эмпирический параметр E_t :

$$E_t = h\nu N_0 = \frac{hcN_0}{\lambda_{\max}} = \frac{28590}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Учитывая наличие отрицательного заряда на фенолятном атоме кислорода в I для Ind 1 и в III для Ind 2, можно ожидать хорошей линейной корреляцией между E_{t30} для Ind 1 и E_t для Ind 2 и акцепторным числом растворителя (AN), что наглядно подтверждается рис. 3, 4. Из рис. 4 следует, что вода выпадает из данной корреляции, что может быть обусловлено предпочтительной сольватацией нитрофрагмента Ind 2 в IV, в виду его доступности.

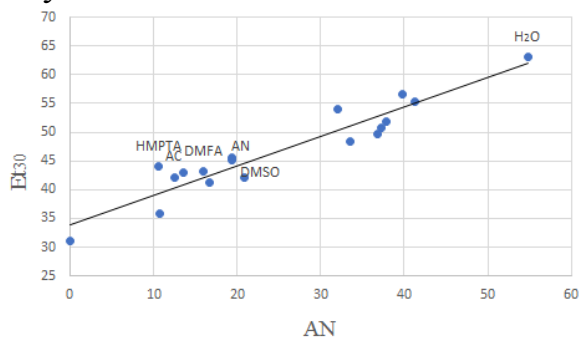


Рис. 3 Зависимость параметра E_{t30} для Ind 1 от акцепторного числа чистого растворителя

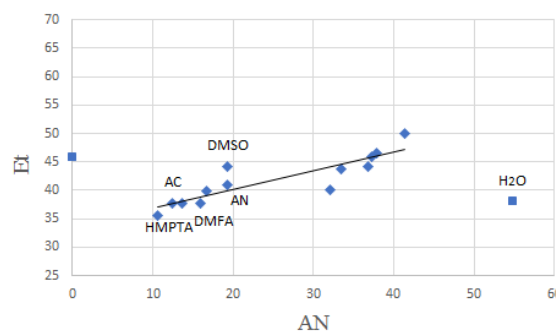


Рис. 4 Зависимость параметра E_t для Ind 2 от акцепторного числа чистого растворителя

При переходе к водно-органическим смешанным растворителям сольватохромные эффекты существенно усложняются из-за проявления возможной конкурентной сольватации индикаторов, молекулами H_2O , L (органический компонент) и их межмолекулярным ассоциатом, который мы условно обозначили - $H_2O \cdot L$. Концентрации последнего в смешанном растворителе зависит от его состава, а, следовательно, и параметры E_t будут сложным образом зависеть от состава растворителя.

Полученные нами данные о сольватохромии в водно-органических растворителях, приведенные на рис. 5,6, наглядно подтверждают это.

Постоянство E_t в смесях с большим содержанием воды и его равенство величине E_t H_2O указывает на тот факт, что Ind 2 сольватируется в этой области составов избирательно молекулами воды по нитросодержащему фрагменту его молекулы.

Интересным является и тот факт, что добавление к L воды с меньшим E_t , чем у L, приводит к плавному росту E_t смеси, то есть к усилению сольватирующей способности смешанного растворителя по сравнению с чистым L. По нашему мнению, это обусловлено сольватацией Ind 2 в этой

области составов не молекулами L или H_2O , а ассоциатом воды с L состава 1:1, свободный атом водорода воды в котором обладает более высокими акцепторными свойствами.

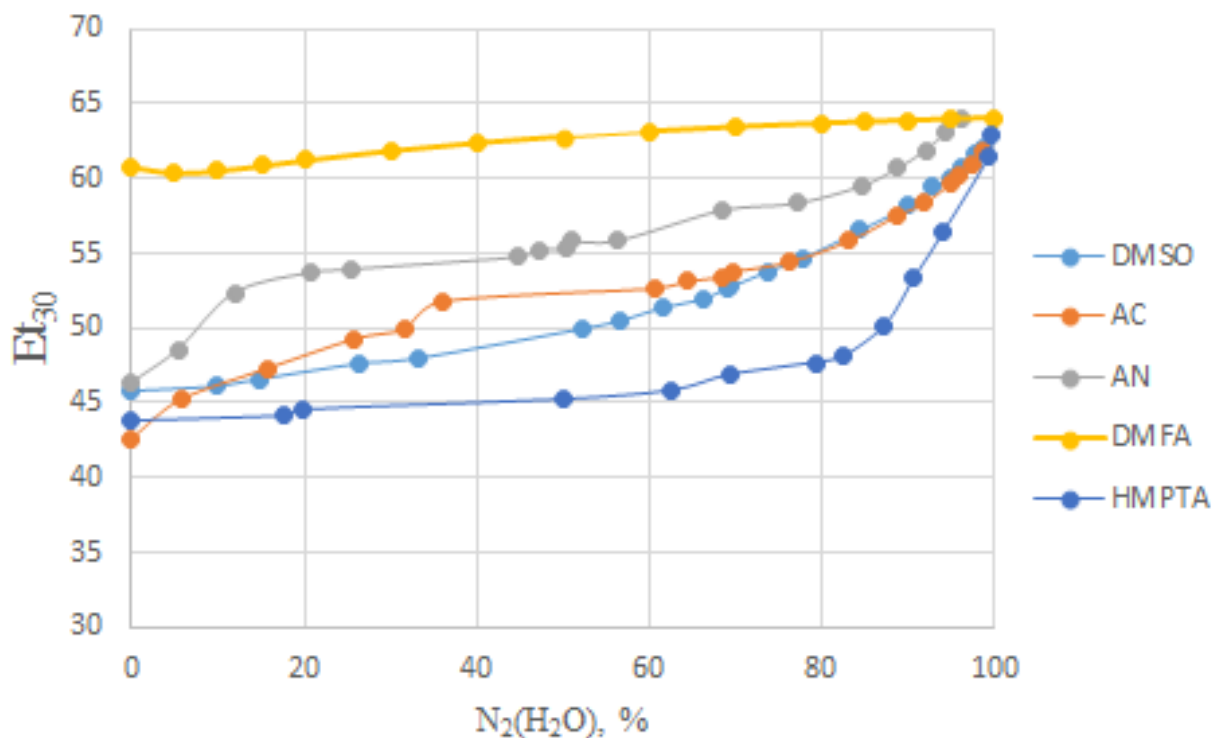


Рис. 5 Зависимости E_{t30} от состава смесей H_2O с DMSO, AN, AC, DMFA, HMPTA для Ind 1

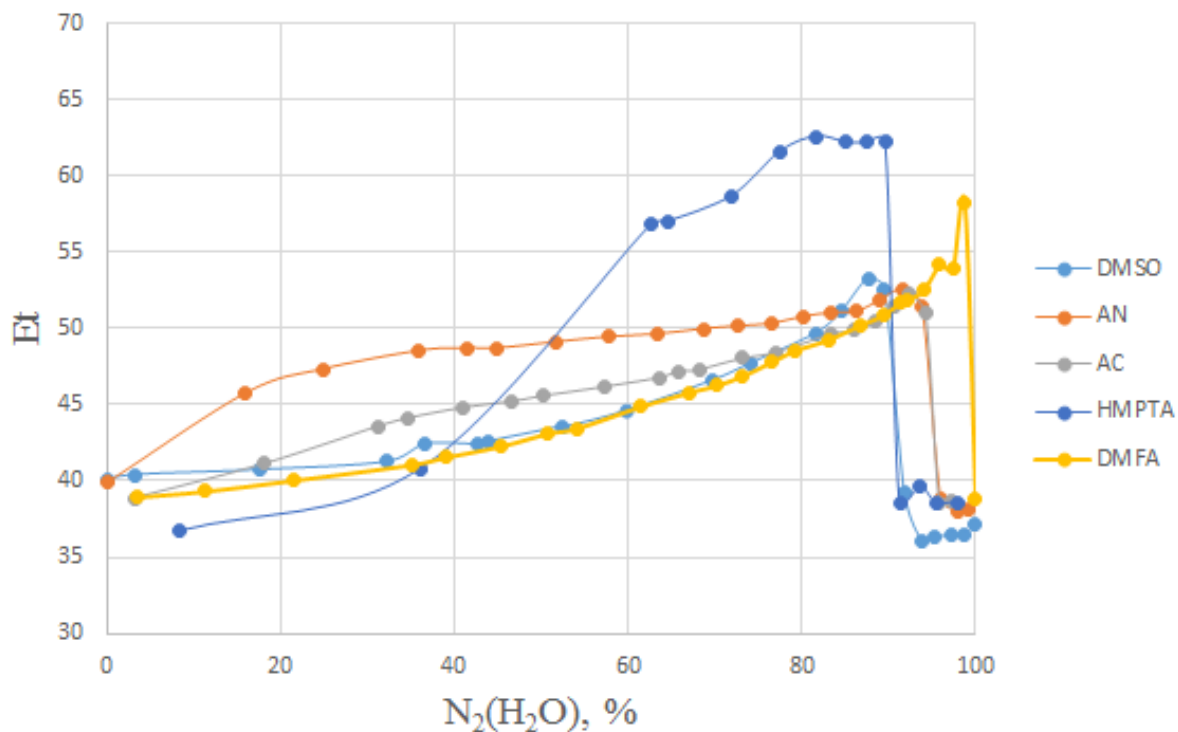


Рис. 6 Зависимости E_t от состава смесей H_2O с DMSO, AN, AC, DMFA, HMPTA для Ind 2

ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ В МАТРИЦЯХ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

*Стасишин Г. І., Галечко Г. М., Білосорочка Е. О., Ткачук Н. А.,
Дутка В. С., Аксіментьева О. І.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

halichkaS@ukr.net

Полімер–полімерні композити мають ряд унікальних властивостей. Одним із методів одержання композитів є проведення окислювальної поліконденсації похідних аніліну в матриці водорозчинного полімеру. Такі композити володіють електропровідністю та здатні формувати плівки на поверхнях різної природи. Регулювати фізико-хімічні властивості електропровідних полімерних композитів можна шляхом створення композитів з високоеластичними або термопластичними полімерами різної природи.

Електропровідні полімерні композити з полівініловим спиртом (ПВС) отримували в умовах окисної полімеризації о-анізидину та о-толуїдину за наявності певної кількості пероксидисульфату амонію (ПДСА). В ході реакції утворювалися полімер-полімерні композити які характеризувались доброю електропровідністю та здатністю утворювати тонкі плівки на поверхні. Заміна ПВС на кополімер стирену-малеїновий ангідрид (СТ-МА) та проведення окислювальної поліконденсації аніліну дозволило отримати композити, які володіють унікальними властивостями. Досліджено кінетику окислювальної поліконденсації похідних аніліну за наявності водорозчинних полімерів. Показано, що полімерна матриця чинить суттєвий вплив на швидкість процесу. Методами віскозиметрії та вимірювання електропровідності вихідних розчинів ПВС та кополімеру СТ-МА з аніліном встановлено, що мономер - анілін взаємодіє з полімерною матрицею. Така взаємодія зменшує швидкість окислювальної поліконденсації. В ході формування поліаніліну в матриці полімеру відзначено реакцію взаємодії ПВС з окисником – ПДСА. Отримані композити мають добру електропровідність еластичність та хорошу адгезію до поверхні. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено взаємодію між макромолекулами ПВС та поліаніліну. Проведені термогравіметричні дослідження отриманих полімер-полімерних композитів.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ СИЛОВОГО ПОЛЯ ИНДОЛИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ D205

Степанюк Д. С.^{1,2}, Коверга В. А.^{1,2}, Идрисси А.², Калугин О. Н.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Университет Лилль -1, Наук и Технологий, Вильнёв д'Аск 59650

d.s.stepaniuk@gmail.com

Индолиновые красители – это класс органических красителей с высокими коэффициентами молярного поглощения, нашедших широкое применение в электрохимии, в частности, в сенсублизованных красителем солнечных элементах (СКСЭ) за счет высокой производительности, экологической безопасности, гибкости и доступности сырья для их производства. В связи с этим важной задачей является теоретическое предсказание спектральных свойств и локальной сольватации индолиновых красителей в электролитных растворах, используемых в СКСЭ, методами молекулярного моделирования.

Целью данной работы является разработка надежного силового поля для полно-атомной модели индолинового красителя D205 (рис. 1) для классического молекулярно-динамического моделирования.

Силовое поле многоатомной молекулы представляет собой математическое выражение, описывающее зависимость внутримолекулярной и межмолекулярной потенциальной энергии системы как функции межатомных расстояний и внутримолекулярных координат:

$$U = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{1}{2} k_\phi (\phi - \phi_0)^2 + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

где первые три члена описывают внутримолекулярные вклады в потенциальную энергию (k_b, k_a, k_ϕ – силовые постоянные, r, θ, ϕ – расстояния, углы и торсионные углы, соответственно), а последние два – межмолекулярные вклады: потенциал Леннарда-Джонса и кулоновские взаимодействия.

Квантово-химическую параметризацию внутримолекулярных потенциалов производили путем оптимизации отдельных фрагментов, входящих в состав красителя, с последующим расчетом силовых постоянных валентных колебаний в рамках концепции сканирования поверхности потенциальной энергии (PES). Оптимизация геометрии D205 была выполнена в рамках теории функционала плотности на уровне M06-2X/6-311+G(d) в программном пакете GAUSSIAN 09. Всего было проанализировано 20 конфигураций молекулы с шагом 0.0005 нм для связей, 0.5° для углов и 0.8° для торсионных углов. Полученные результаты для внутримолекулярных вкладов хорошо описываются в рамках гармонического приближения (ур. (1)).

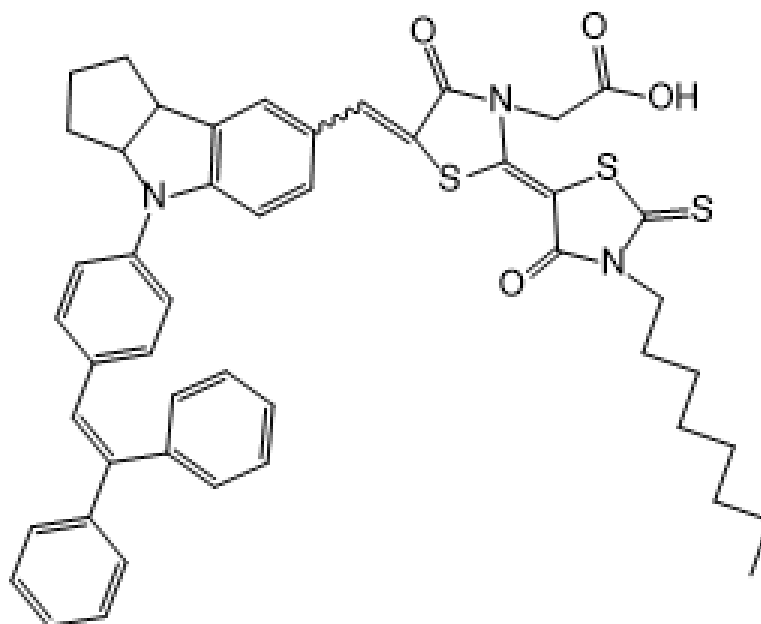


Рис. 1. Структурная формула индолинового красителя D205.

Расчет парциальных зарядов молекулы красителя проводили на уровне M06-2X/6-311G++(d,p) с использованием метода CHelpG в вакууме. Параметры потенциала Леннарда-Джонса были взяты из модели OPLS-AA.

Для тестирования полученной модели было выполнено молекулярно – динамическое моделирование молекулы D205 в чистых ацетонитриле и тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия ($BmimBF_4$), а также в их смесях с мольной долей $BmimBF_4$ 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 и 0.80. Проанализирована микроструктура сольватной оболочки молекулы D205 в терминах пространственных и комбинированных (радиальных и угловых) функций распределения.

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Ткачук Н. А., Дутка В. С.

Львівський національний Університет імені Івана Франка

malenkyjelf@gmail.com

Органічні пероксикислоти – ефективні окиснюючі агенти. Важливою перевагою пероксикислот (ПК) є м'яка окиснююча дія, при цьому швидкість процесу легко контролювати. Поряд з тим, ПК є нестабільними сполуками, оскільки і в чистому стані і в розчині здатні розкладатися часто за декількома механізмами одночасно, що сильно ускладнює аналіз механізмів досліджуваних процесів. Нами вивчено, квантово-хімічними методами, реакції термічного розкладу, процеси гідролізу ПК та окиснення нітрогеновмісних сполук. Квантово-хімічні розрахунки дозволяють теоретично розрахувати теплоти утворення (ΔH_f°), потенціали іонізації (I_x), енергію вищої занятої ($E_{ВЗМО}$) та нижчої вакантної молекулярної орбіталей ($E_{НВМО}$), площу (S) та об'єм (V) молекул та інші параметри. Залежність теплот утворення ПК та відповідних карбонових кислот від кількості атомів карбону в молекулі носить лінійний характер. Слід відзначити, що розраховані різними напівемпіричними методами числові значення ΔH_f° добре відповідають величинам, які знайдені термохімічними методами. За рівнянням Гесса розраховані теплові ефекти реакції термічного розкладу та гідролізу ПК.

Отримані числові значення теплот досліджуваних реакцій відповідають, величинам, які розраховані на основі термохімічних даних. Найкраще відповідають експериментальним даним, числові значення розраховані методами AM1, PM3, PM6 та RM1. Для деяких ПК та КК немає знайдених експериментально величин теплот утворення, тому на основі квантово-хімічних розрахунків можна з високим ступенем достовірності прогнозувати величини ΔH_f° як для карбонових кислот так і пероксикислот. На основі величин ΔH_f° були розраховані за рівнянням Гесса теплоти досліджуваних реакцій. Згідно з отриманими даними величина вуглеводневого радикала пероксикислоти та карбонової кислоти не впливає на числове значення теплового ефекту реакції. Розрахунок теплот процесів окиснення хіноліну, акридину, ізохіноліну, хінальдину та ін. пероксикислотами квантово-хімічними методами також добре відповідає числовим значенням теплових ефектів, які розраховані термохімічними методами.

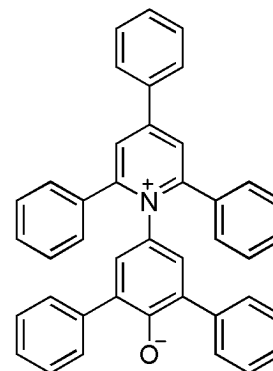
МД МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАНДАРТНОГО ИНДИКАТОРА РАЙХАРДТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Фарафонов В. С., Лебедь А. В.

ХНУ им. В.Н. Каразина

farafonov@karazin.ua

Стандартный сольватохромный бетаиновый индикатор Райхардта широко используется для изучения растворителей и коллоидных систем. С его помощью возможно количественно оценить полярность среды на основании положения максимума в спектре поглощения. Такой подход успешно используется для чистых растворителей, но при изучении коллоидных растворов возникают принципиальные трудности. По причине неоднородности химического состава поверхностного слоя мицелл и размеров молекулы, различия в измеренных параметрах $E_T(30)$ мицеллярных растворов ПАВ могут быть вызваны не только различным содержанием воды в слое Штерна, но и различной ориентацией молекулы в его пределах. На сегодняшний день нет единого мнения по этой проблеме, несмотря на ряд экспериментальных работ [1].



В данной работе мы применили метод молекулярно-динамического моделирования для изучения локализации и ориентации стандартного индикатора Райхардта на мицеллах додецилсульфата натрия (ДСН) и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Использовались потенциальные модели ПАВ и индикатора собственной разработки, подготовленные в силовом поле OPLS-AA [2]. Начальные конфигурации представляли собой заполненные водой ячейки, содержащие мицеллу из 60 (ДСН) или 80 (ЦТАБ) мономеров ПАВ с размещенной внутри нее молекулой красителя.

Результаты моделирования подтвердили локализацию индикатора на поверхностях мицелл ДСН и ЦТАБ. Для описания ориентации молекулы были построены кривые распределения угла θ между векторами 1) центр масс мицеллы — атом N и 2) атом N — атом O (рис. 1).

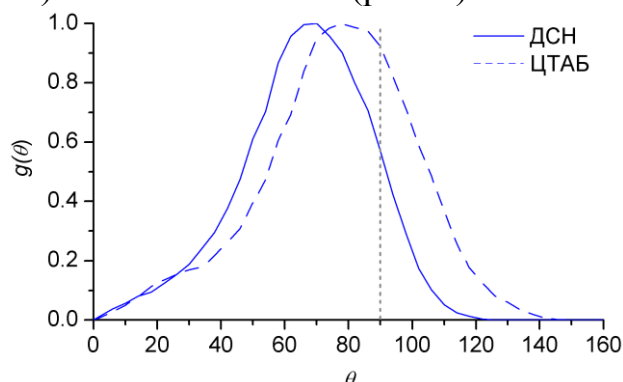


Рис. 1. Распределение угла между векторами ЦМ мицеллы–N и N–O.

В случае ДСН угол θ оказался в среднем более острым, чем в случае ЦТАБ, что говорит о большем выдвигении атома кислорода в сторону водной фазы. Разница средних значений θ составляет 10° , что, учитывая высокую неоднородность химического состава на поверхности мицеллы, может оказывать большое влияние на окружение атома кислорода индикатора.

Для более детальной характеристики положения молекулы индикатора на мицеллах было вычислено среднее количество атомов С и Н, принадлежащих ионам ПАВ и находящихся вблизи различных частей молекулы (не далее 0.5 нм). Для заданного атома эта величина зависит от глубины его погружения в мицеллу, поэтому их совокупность для всех частей характеризует ориентацию молекулы в целом. Расчеты были проведены для атомов О и N и для каждого фенильного заместителя, значения для симметричных заместителей были усреднены. Результаты приведены в табл. 2.

Табл. 1. Число атомов С и Н ионов ПАВ, находящихся вблизи разных частей молекулы.

	Py <i>o</i> -Ph	Py <i>n</i> -Ph	Ph <i>o</i> -Ph	N	O
ДСН	33.6	42.5	24.3	11.4	8.1
ЦТАБ	30.6	28.4	33.5	8.7	20.0

Видно, что для всех групп, кроме *орто*- заместителей при пиридиновом кольце (Py *o*-Ph), значения существенно различаются. При этом для атома кислорода различие особенно велико. Это позволяет утверждать, что разница между измеренными параметрами полярности $E_T(30)$ мицелл ДСН и ЦТАБ в значительной степени вызвана различной ориентацией молекулы индикатора на их поверхностях. Среднее по времени расположение индикатора схематически изображено на рис. 2. Плоскость молекулы в среднем повернута вокруг оси N-O на 35° (ДСН) или 38° (ЦТАБ), но в отдельные моменты времени, как правило, параллельна или практически перпендикулярна поверхности мицеллы.

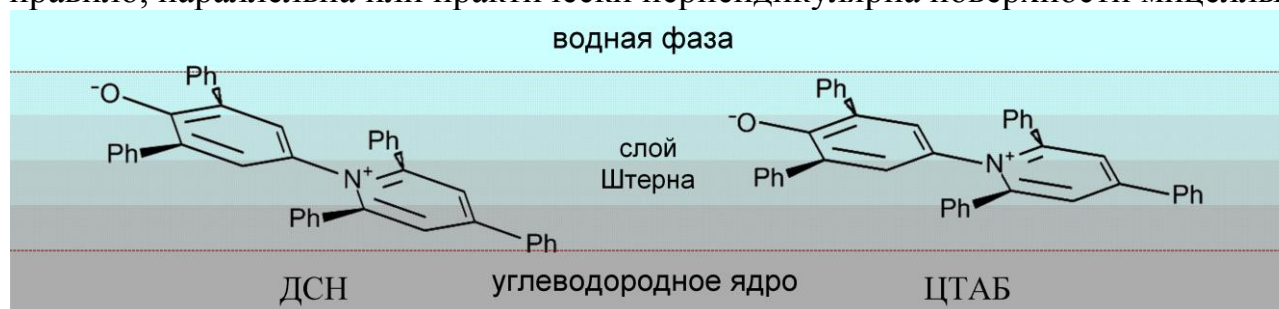


Рис. 2. Схема расположения молекулы индикатора на поверхности мицелл.

[1] Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol.80, No.7. P.1459–1510.

[2] Farafonov V. S., Lebed A. V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. // Kharkov University Bull., Chem. Ser. 2016. Vol.27, No.50. P.25–30.

МИКРОСТРУКТУРА И ДИНАМИКА ГЕКСАФТОРФОСФАТА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Филатов Я. И.¹, Коверга В. А.^{1,2}, Идрисси А.², Калугин О. Н.¹

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² University of Lille 1, Sciences and Technologies

iaroslav647@gmail.com

Бинарные смеси ионных жидкостей (ИЖ) с полярными апротонными растворителями в настоящее время рассматриваются как перспективные электролиты для современных источников, накопителей и преобразователей электрической энергии. Важнейшей задачей современной физикохимии ион-молекулярных систем является установление взаимосвязи между их микроскопической структурой и динамикой с одной стороны, и макроскопическими свойствами с другой.

В настоящей работе с помощью программного пакета GROMACS было выполнено молекулярно-динамическое моделирование структурных и динамических свойств чистой ионной жидкости гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$) (рис. 1).

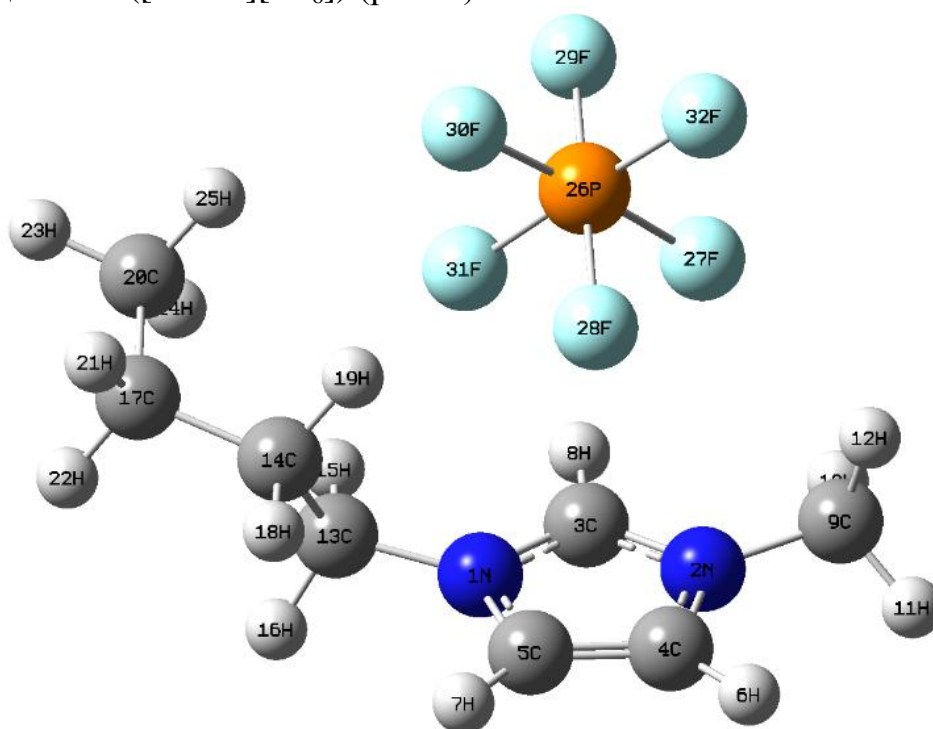


Рис.1. Схема ионной пары $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$

Для анализа микроструктуры $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ были использованы функции радиального распределения (ФРР) между атомами углерода имидазольного кольца и бутильного хвоста с атомами фосфора аниона, а также между атомами

водорода имидазольного кольца и близлежащих атомов водорода метильной и метиленовой групп с атомами фтора аниона.

Диссипация динамической структуры была описана в терминах пространственно-временной корреляционной функции Вант-Гоффа.

С целью описания динамики были использованы автокорреляционные функции линейной скорости центра масс частиц и их среднеквадратичные смещения.

По результатам МД моделирования с использованием ФРР были отобраны наиболее представительные конфигурации ионных пар [Bmim][PF₆], для которых был проведен дополнительный анализ распределение электронной плотности в рамках квантовой теории Бейдера «Атомы в молекулах».

По результатам исследования установлено, что ведущим мотивом микроструктуры [Bmim][PF₆] является ионная пара с анионом, расположенным над/под имидазольным кольцом катиона, при этом слабые водородные связи между атомами водорода имидазольного кольца и атомами фтора аниона обеспечивают дополнительную стабилизацию подобных структурных элементов.

ГАМА-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІОАКТИВНОСТІ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ

Халаїм М. П., Краснопорова А. П., Єфімова Н. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

maks.halaim@gmail.com

Вивчення радіоактивності навколишнього середовища одне з найважливіших завдань радіохімії і радіоекології з двох причин.

По-перше, людина як біологічний об'єкт та його навколишнє біологічне середовище не байдужі до дії ядерних випромінювань. Численні дані свідчать про різноманітні зміни, що протікають у живих організмах у результаті їх впливу. По-друге, ці дослідження служать джерелом відомостей про навколишній світ.

Широке розповсюдження в різних технологічних процесах та медицині набули сорбенти з природних мінералів завдяки низькій вартості та доступності. Але перед тим як їх використовувати важливим є впевнитись в їхній безпеці для організму.

Загрозу для організму природні мінерали можуть нести за рахунок багатьох факторів, одним з яких є природна радіоактивність. Природні мінерали формувались багато років тому і до їх складу входять деякі радіоактивні ізотопи, такі як, Калій-40, Торій-232, Радій-226 та інші.

Відомо, що радіонукліди в об'єктах довкілля містяться в мізерно малих кількостях (субмікрокількостях), тому для визначення їх вмісту розроблені спеціальні методи.

Широке поширення для визначення вмісту радіонуклідів в об'єктах навколишнього середовища отримали два методи радіохімічний і спектрометричний. Для визначення вмісту γ -випромінюючих радіонуклідів в пробах об'єктів довкілля широке застосування знайшов γ -спектрометричний метод аналізу, перевагою якого, в порівнянні з радіохімічним, є менша трудомісткість і експресність. Використання сучасного обладнання дозволяє не тільки якісно, а й кількісно оцінити вміст природних радіонуклідів у вибраних зразках.

Дана робота присвячена дослідженню вмісту природних радіонуклідів в деяких мінералах, таких як шунгіт, цеоліт - кліноптилоліт та глини (біла, червона, голуба кембрійська, зелена яблучна).

В рамках дослідження було отримано γ -спектри радіоактивних ізотопів в природних мінералах, а також визначено кількісний вміст радіонуклідів в усіх вибраних зразках.

Встановлено, що радіонуклідний склад мінералів має широкий розбіг і залежить від багатьох факторів.

В подальшому на основі цих даних планується провести дослідження сорбційних властивостей вже відібраних мінералів.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО ГИДРОЛИЗА ДИАЦЕТИЛФЛУОРЕСЦЕИНА В ВОДНЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Харченко Д. В., Чейнеш Т. А.

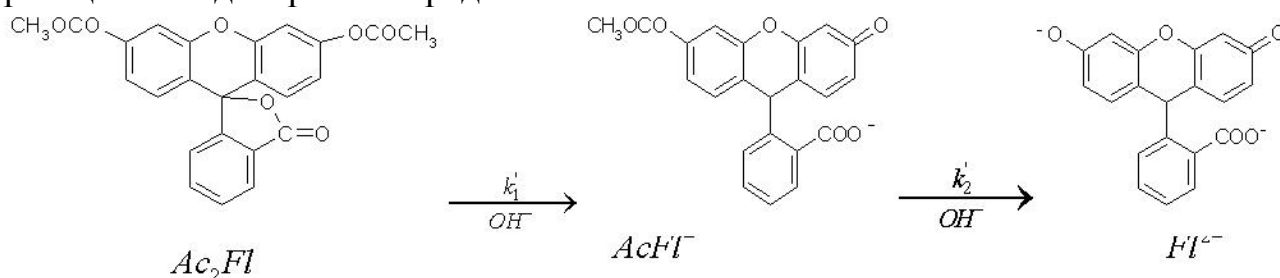
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

darya1kharchenko@gmail.com

Ацилированные производные флуоресцеина, в особенности диацетилфлуоресцеина, часто используются при исследовании активности ферментов в биологических средах. Реакции гидролиза этих веществ применяются также при оценке активности микроорганизмов в различных природных объектах.

В данной работе были определены константы скорости реакции гидролиза диацетилфлуоресцеина в водной и водно-этанольной смеси.

Процесс гидролиза можно представить как две последовательные реакции псевдопервого порядка:



Исходя из того, что реакция гидролиза проходит при избытке щелочи, убылью концентрации OH^- можно пренебречь. В таком случае константы скорости реакции псевдопервого порядке будут связаны с истинными таким соотношением $k' = k \cdot c_{OH^-}$. Отсюда текущие концентрации веществ в реакции выражаются следующими уравнениями:

$$\alpha_{Ac_2Fl} = \frac{[Ac_2Fl]}{c_{Ac_2Fl}^0} = e^{-k_1' t}, \quad (1)$$

$$\alpha_{AcFl^-} = \frac{[AcFl^-]}{c_{Ac_2Fl}^0} = \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}), \quad (2)$$

$$\alpha_{Fl^{2-}} = \frac{[Fl^{2-}]}{c_{Ac_2Fl}^0} = 1 - \frac{k_2'}{k_2' - k_1'} e^{-k_1' t} + \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} e^{-k_2' t} \quad (3)$$

где $c_{Ac_2Fl}^0$ – исходная концентрация вещества, в квадратных скобках даны текущие концентрации частиц.

Имея спектры поглощения растворов, измеренные через разные временные промежутки, можно рассчитать текущие концентрации веществ, используя уравнения:

$$\frac{A_\lambda \varepsilon_{\lambda, Fl^{2-}}}{A_{\lambda, \infty}} = \alpha_{AcFl^-} \varepsilon_{\lambda, AcFl^-} + \alpha_{Fl^{2-}} \varepsilon_{\lambda, AcFl^{2-}} \quad (4)$$

$$\alpha_{Ac_2Fl} + \alpha_{AcFl^-} + \alpha_{Fl^{2-}} = 1 \quad (5)$$

При нормировании спектров поглощения в области максимума (рис. 1) наблюдается изменение соотношения поглощения при длинах волн 440 и 490 с течением реакции, что говорит об образовании аниона моноацетилфлуоресцеина. Используя координаты максимума кривой зависимости мольной доли моноацетилфлуоресцеина от времени, рассчитываем значения k_2' , используя формулы:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2' - \ln k_1'}{k_2' - k_1'}, \quad \alpha_{AcFl}^{\max} = \left(\frac{k_2'}{k_1'} \right)^{\frac{k_2'/k_1'}{1 - k_2'/k_1'}} \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1 и на рис.2.

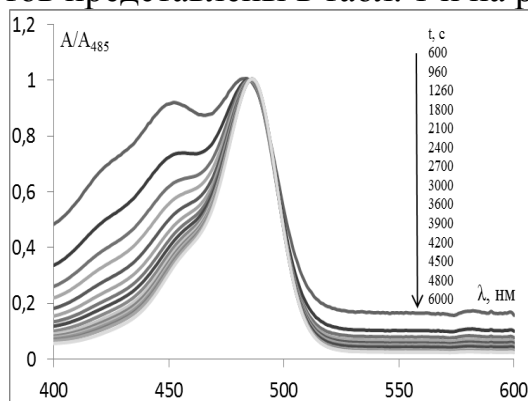


Рис. 1 Нормированные спектры поглощения раствора диацетилфлуоресцеина в ходе реакции гидролиза в воде.

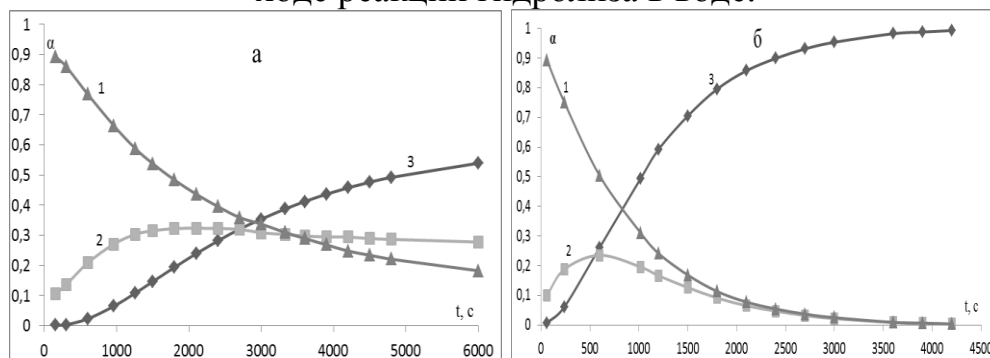


Рис. 2. Зависимость мольной доли диацетилфлуоресцеина Ac_2Fl (1), аниона моноацетилфлуоресцеина $AcFl$ (2) и дианиона флуоресцеина Fl^{2-} (3) от времени в процессе реакции щелочного гидролиза в воде (а) и водно-этанольной смеси (б).

Табл. 1 Константы скорости щелочного гидролиза диацетилфлуоресцеина в различных растворителях.

Среда	pH	k_1', c^{-1}	k_2', c^{-1}
Вода	9.72	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Вода-этанол (50% масс.)	10.72	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$

Как видно, при добавлении органического растворителя мы наблюдаем ускорение реакции как по первой ступени, так и по второй. Максимальный выход промежуточной формы в воде составляет 30% и несколько уменьшается в водно-этанольной среде.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОЇ ДОБАВКИ МАГНЕТИТУ НА ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ

Хоруженко С. В., Цихановська І. В., Александров О. В., Гонтар Т. Б.

Українська інженерно-педагогічна академія, м.Харків

sergo_khoruzhenko@mail.ru

Постановка проблеми у загальному вигляді. В харчових технологіях і харчуванні використовується великий асортимент жирів тваринного, рослинного і штучного походження, які зазнають різні, часом – глибокі, зміни при виробництві різноманітної продукції і в процесі зберігання [1,2].

У зв'язку з цим йде постійний пошук компонентів, що здатні стабілізувати продукт, захистивши його жирові компоненти від окиснення. При цьому споживач отримує якісний продукт, що буде безпечним для здоров'я.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз наукової інформації з питань хімічного складу ліпідів, окислювальних процесів масляно-жирових систем дозволяє зробити висновок, що в природі немає жирів і масел, які б володіли високою стійкістю до окиснення і повністю відповідали б вимогам збалансованого жирно кислотного складу [1,2].

Різнманітність властивостей та наявність Fe (II) дозволяє рекомендувати Fe₃O₄ в якості антиоксидантної біологічно активної добавки в олії, жири і жири – масляні композиції [3].

Мета дослідження. Дослідження впливу антиоксидантної біологічно активної добавки на процеси окиснення жирів та олій.

Викладення основного матеріалу дослідження. Дослідження антиоксидантної активності магнетиту проводилось на наступних ліпідах: олії (нерафіновані та рафіновані дезодоровані) – соняшникова, кукурудзяна, соєва, оливкова, пальмова, рапсова; саломас (нерафінований та рафінований); топлени тваринні жири – свинячий, яловичий; замітник молочного жиру «Жир кулінарний «Віолія – Молжир 3»; жири кондитерські «Віолія» та «Шортенінги» серії «Віолія». Досліджували вплив біологічно активної добавки магнетиту на число омилення (ЧО), анізидинове число (АЧ), дієнову кон'югацію (ДК) при зберіганні масляно-жирових систем при 20 °С протягом 2160 годин.

При тривалому зберіганні жирів та олій в них відбуваються процеси окислювального і мікробіологічного псування. При цьому збільшується АЧ, ЧО та кількість ДК. Збільшення цих показників обумовлено в основному гідролізом три гліцеридів в результаті біологічного окиснення ненасичених жирних кислот гліцеридів під дією ліпоксигеназ.

В пробах з магнетитом АЧ менше (у середньому на 5 – 15 %) та і з плином часу воно збільшується повільніше. Збільшення АЧ зі збільшенням часу збереження пов'язано, найвірогідніше, зі збільшенням кількості стабільних вторинних продуктів окиснення. Введення добавки магнетиту в ліпіди знижує ступінь окиснення.

ЧО характеризує ступінь свіжості олій. Згідно з експериментальними даними значення ЧО відповідають стандарту, але в пробах з магнетитом – ЧО менше (у середньому на 1 - 6 %) та з плином часу воно збільшується повільніше, а потім взагалі зменшується (в середньому на 1 – 2 %), в той час як в пробах без магнетиту – збільшується.

В ході пероксидного окиснення ліпідів (ПОЛ) на стадії утворення вільних радикалів в молекулах ненасичених жирних кислот (НЖК) виникає система сполучених подвійних зв'язків, концентрацію яких визначали при 232 нм. Значення вмісту ДК в ліпідних образках з добавкою магнетиту не стабільне: спочатку зростає у середньому на 1 – 5 нмоль/мг, а потім зменшується – на відміну від без магнетитових проб – там вміст ДК постійно збільшується.

Висновки. 1. Таким чином, введення добавки магнетиту (0,05 мас.%) в жири та олії впливає на процеси окиснення. Проаналізувавши фізико-хімічні характеристики: анізидинове число, число омилення та дієнову кон'югацію відібраних зразків ліпідів з добавкою магнетиту та без добавки Fe_3O_4 , можна сказати, що їх значення відповідають нормативним; добавка магнетиту надає позитивний вплив на збереження якості та продовження строків застосування олій та жирів.

2. Після зберігання ліпідів при 20 °С протягом 2160 годин визначені величини анізидинового, числа, числа омилення та кількість діє нових кон'югатів, які мають значення:

- анізидинове (ум.од.): 4,3 – 6,8 та 3,1 – 4,2 для олій та жирів відповідно без добавки магнетиту і 3,6 – 6,1 та 2,7 – 3,8 для олій та жирів відповідно з добавкою магнетиту;
- число омилення (мг КОН/г): 191,0 – 203,0 та 199,0 – 203,0 для олій та жирів відповідно без добавки магнетиту і 181,0 – 196,0 та 192,0 – 195,0 для олій та жирів відповідно з добавкою магнетиту;
- дієнові кон'югати (нмоль/мг): 79,5 – 84,5 та 72,0 – 77,0 для олій та жирів відповідно без добавки магнетиту і 75,0 – 80,0 та 66,0 – 71,0 для олій та жирів відповідно з добавкою магнетиту.

[1] Тютюнников Б.Н. Химия жиров [Текст]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос. –1992. – 448с.

[2] Демидов І.М. Вплив ступеня не насиченості олій на склад вторинних продуктів їх окиснення [Текст]: тез. доп. Міжнародної науково-технічної конференції «Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, оліє-жирової та молочної галузей» / І.М. Демидов, А.В. Григорова: Україна, м. Київ, 22-23 березня 2012 р. – Київ, 2012 р. – С.12-15

[3] Илюха, Н. Г. Технология производства и показатели качества пищевой добавки на основе магнетита [Текст] / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, В. А. Коваленко, И. В. Цихановская // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — Т. 6, № 10 (48). — С. 32–35.

СТРУКТУРА МЕХАНОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНОГО КОМПОЗИТУ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

Ціко У. В., Яцишин М. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

ulyana.ziko@gmail.com

Поліанілін (ПАН) є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів. Поєднанням властивостей ПАН і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК). Серед використовуваних ПМ найбільш поширеними є монтморилоніти різних торговельних марок. Однак, багато досліджень також проводять із галоїзитом, каоліном, клоїзитом, цеолітом та багатьма іншими мінералами. За результатами досліджень встановлено, що гібридні композиційні матеріали на основі ПАН і ПМ володіють синергічними властивостями, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонента.

Галузями застосування ГК можуть бути суперконденсатори, електромагнітні екрани, акумулятори водню, біосенсори, хемосенсори, електрокаталітичні системи, електрореологічні рідини, компоненти антикорозійних покриттів металів, газорозділювальні і водоочищувальні мембрани, адсорбенти іонів важких металів, галогенід іонів, тощо [1]. Основним з багатьох методів синтезу ПАН і композитів на його основі є хімічне окиснення аніліну (Ан) у водних розчинах різних кислот. Однак, ПАН і композити отримують механохімічним (твердофазовим) синтезом – помелом кристалічних солей Ан, як наприклад анілін сульфату (АнСт) і окисників, як наприклад амоній пероксодисульфату (АПС), а композитів – кристалічних солей Ан, окисників і ПМ [2].

Для механохімічного синтезу ми використовували кристалічні: анілін сульфат ($C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$), амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8$) і цеоліт (Цт).

Синтез здійснювали механічним перетиранням компонентів у фарфоровій ступці впродовж 120 хв. Витримували порошкоподібні зразки 24 год, вносили в 100 мл дистильованої води та перемішували механічною мішалкою впродовж 30 хв. Отриману суспензію піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв. Зразки промивали 400 мл дистильованої води, 100 мл ацетону і 100 мл H_2SO_4 (0,5 М) – умовне позначення ПАН(п) і зразок ПАН(н) – не промивали H_2SO_4 , на паперовому фільтрі, і сушили у вакуумній шафі. Синтез композитів Цт/ПАН проводили подібно синтезу зразка ПАН(н).

Структуру зразків вивчали за дифрактограмами (ДРОН-3, Cu K α , $\lambda = 1,54060$ Å) і інфрачервоними спектрами (NICOLET IS 10), отриманими з порошкоподібних зразків. На рис. 1 зображені дифрактограми досліджуваних зразків. Як видно з рис. 1, дифрактограми зразків ПАН(п) крива 1 і ПАН(н) крива 2, практично не відрізняються. Тоді як ІЧ-ФІ спектри цих зразків є відмінними, зокрема більш інтенсивною є смуга при ~ 1300 cm^{-1} яка є ознакою допованого стану

ПАН (див. рис. 2, *a*). ІЧ-ФП спектри композиту ПАН, Цт/ПАН і каоліну приведені на рис. 2, *б*.

ІЧ-ФП спектри (див. рис. 2) відповідають спектрам ПАН і композиту Цт/ПАН.

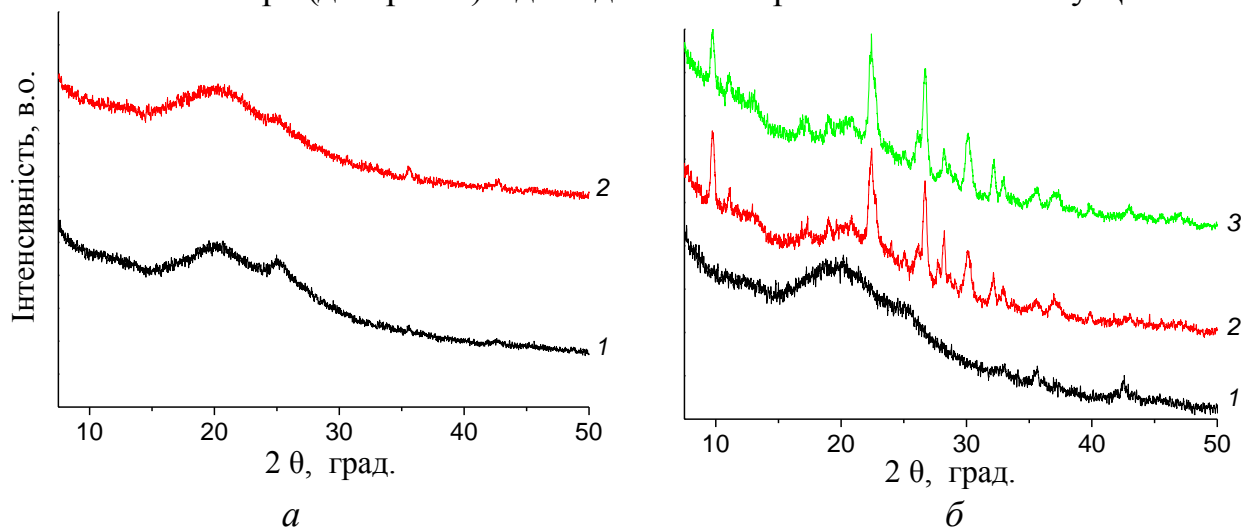


Рис. 1. Дифрактограми зразків: *a* – ПАН(п) (1), ПАН(н) (2). Мольне співвідношення компонентів $n(\text{АН}) : n(\text{АПС}) = 1 : 0,5$. *б* – ПАН (1), Цт/ПАН (2) і Цт (3). Мольне співвідношення $n(\text{АН}) : n(\text{АПС}) = 1 : 1,1$

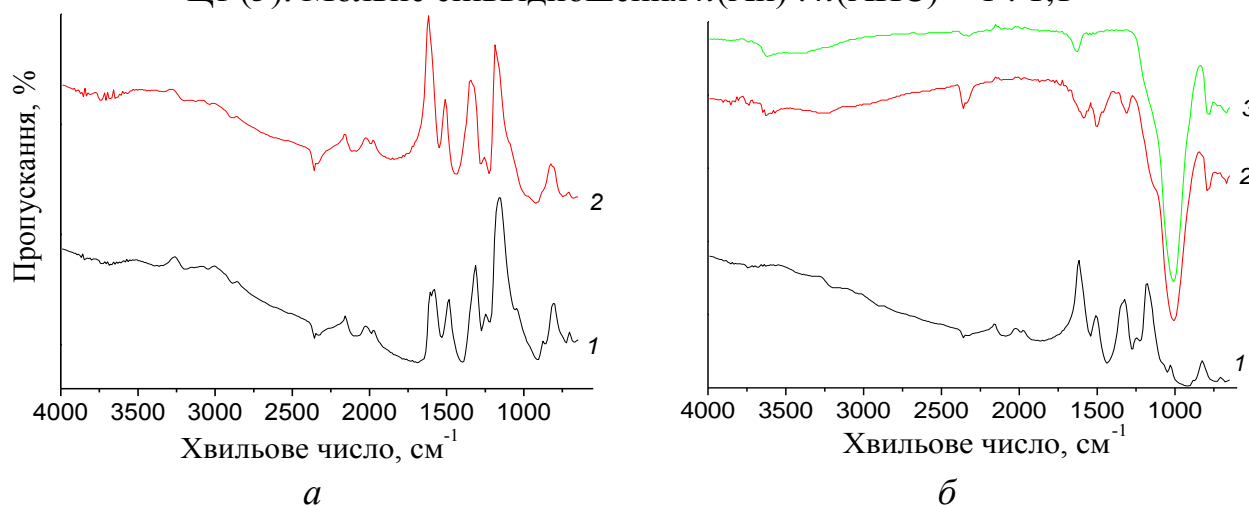


Рис. 2. ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – ПАН(п) (1), ПАН(н) (2). Мольне співвідношення компонентів $n(\text{АН}) : n(\text{АПС}) = 1 : 0,5$. *б* – ПАН (1), Цт/ПАН (2) і Цт (3). Мольне співвідношення $n(\text{АН}) : n(\text{АПС}) = 1 : 1,1$

Дифрактограми і ІЧ-ФП спектри засвідчують про утворення в процесі синтезу ПАН та композитного матеріалу Цт/ПАН. Структура поліаніліну в зразках ПАН є дещо відмінною від його структури в зразку Цт/ПАН, що зумовлено впливом цеоліту.

[1] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.

[2] Яцишин М., Ціко У., Кулик Ю. та ін. Властивості механохімічно і хімічно синтезованих композитів каолін/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 451–461.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Baryshnikov G. V.	112	Васькевич Р. І.	102
Blazhynska M. M.	139	Ващенко А. В.	75
Davydyuk N. M.	18	Ведь М. В.	16
Grazulevicius J. V.	124	Вирченко К. В.	59
Kalugin O. N.	139	Власенко А. С.	108
Karaush N. N.	112	Вовк М. В.	100, 102, 120
Kordan V. M.	18	Войтира М. Н.	94
Kurychenko A. V.	139	Волканова А. А.	190
Minaev B. F.	112	Волкова А. С.	51
Pavlyuk V. V.	18	Волочнюк Д. М.	128
Prymyska S.	182	Волошко А. Ю.	174
Serkiz R. Ya.	18	Вьюнник І. Н.	22, 33
Zelinska O. Ya.	18	Гайдай С. В.	156
Zhyshkovych O. R.	18	Гайдаржи М. І.	35
Абдуллаев К. Х.	131	Галечко Г. М.	193
Агафонов О. М.	133	Георгієвський В. П.	67
Аксіментьева О. І.	193	Герасименко Д. А.	15
Александров О. В.	204	Гиук В. Н.	95
Андрияшкина Ю. В.	42	Гладков Е. С.	95
Андрійко О. О.	20	Головизнина Е. В.	144
Андрусик І. А.	92	Голодаєва О. А.	110
Антонович В. П.	83	Голуб І. В.	97
Артамонов О. С.	128	Гонтар Т. Б.	204
Бабіч О. В.	37	Горобец Н. Ю.	108
Баришнікова А. Т.	135	Горохівський А. С.	16
Батов В. В.	93	Григоренко М. С.	164
Батрак А. С.	137, 144	Григоренко О. О.	128
Беликов К. Н.	49	Григорів Г. В.	98
Бентя А. В.	120	Гринишин Є. В.	100
Беда О. А.	156	Груздева Е. В.	148
Бида Д. С.	44	Губский С. М.	51
Білосорочка Е. О.	193	Гулай Л. Д.	26
Блажеєвський М. Є.	47, 55, 133	Гуріна Г. І.	15, 29
Блашко Н. М.	13	Данилюк І. Ю.	102
Блинков Н. А.	141	Дашкевич М.	26
Больбут А. В.	100	Демко Х. Р.	146
Бондарев Н. В.	155, 162	Демченко А. М.	97, 122
Бораковська О. М.	158	Денисенко Є. П.	81
Бохан Ю. В.	81	Дмитрів Г.	27
Брылева Е. Ю.	49, 69	Дорошенко А. О.	55
Булавин В. І.	22, 141	Дорошенко Р. Є.	53
Бунина З. Ю.	49	Дояренко М. Н.	59
Варениченко С. А.	104, 106	Дречевич І. Р.	148
Васильева О. С.	143	Друганова О. Ю.	150
Васькевич А. І.	102	Дударев Д. С.	152

Дутка В. С.	193, 196	Коваленко С. М.	114
Дяченко А. Г.	156	Коваленко С. Н.	117
Егорова А. В.	83	Ковалик А. А.	63
Едаменко Д. В.	108	Коваль Ю. С.	65
Ельцов С. В.	143	Ковальська О. В.	47
Ершов С. Н.	155	Ковальський Я. П.	31
Ефимов П. В.	159	Ковальчик Г.	27
Євтухов В. О.	55	Коверга В. А.	152, 194, 199
Єрмоленко Г. Ю.	154	Козлов Д. А.	162
Єфімова Н. В.	201	Колесник Я. В.	152
Желавський О. С.	103	Колісник О. В.	67
Жикол О. А.	108	Коломойцев А. О.	123
Жлуденко М. Г.	156	Колосов М. А.	125
Жук І. С.	117	Коновалова О. Ю.	59
Жук Т. С.	127	Кордан В.	27
Загорулько С. П.	104	Кордубайло М. В.	114
Залізна К. В.	106	Корміліцина А. О.	164
Запорожець О. А.	57	Кот А. Г.	15
Зародюк А. В.	102	Котляр В. Н.	123
Звягин Е. Н.	93	Кравець М. І.	116
Звягін Є. М.	103	Кравцева А. В.	165
Зимогляд А. Г.	57	Краснопьорова А. П.	201
Зульфiгаров А. О.	20	Крутиенко А. Г.	69
Іванов В. В.	73, 180	Кузеванова І. С.	20
Іванченко А. Г.	108	Лавров І. В.	117
Ідрисси А.	194, 199, 178	Лагута А. Н.	143
Іщенко А. А.	110	Лазарева Я. І.	22
Іщенко О. В.	156	Лебедь А. В.	197
Калинин Д. В.	59	Левицький В. Є.	158, 173
Калугин О. Н.	137, 144, 150, 152 178, 178, 178, 199	Левковець В. І.	24
Камнева Н. Н.	42	Левковець С. І.	24
Камнева Н. М.	154	Лега Д. О.	98
Каракуркчі Г. В.	16	Лелюшок С. О.	61
Каратєєв А. М.	15, 29	Леоненко І. І.	83
Катрук Д. С.	158	Лесик І. В.	119
Кийко С. М.	190	Липсон В. В.	121
Киосе Т. А.	35	Лисецкий Л. Н.	117
Киселєва А. В.	159	Лисный В. А.	167
Кітик А. А.	187	Литвин Р. З.	124
Клименко І. М.	164	Літвінчук М. Б.	120
Клименко Л. Ю.	89	Лыга Р. И.	188
Кловак В. О.	61	Мазан В. В.	187
Клочанюк О. Р.	160	Макогон В. М.	169
Кобилінська Н. Г.	65	Максимів Н. І.	169
		Мальцев Г. В.	83

Мальцева Н. А.	188	Ракитская Т. Л.	35
Манзюлевский В. А.	71	Ребров О. Л.	184
Марков В. И.	104	Решетняк Е. А.	42
Марков В. І.	106	Ромах М. А.	185
Марфунін М. О.	171	Рубльова Є. Д.	187
Марченко Л. В.	164	Рубцов В. И.	131, 167
Марчук О. В.	13, 26, 30	Рыщенко И. М.	141
Масюк А. С.	173	Рябчунова А. В.	144
Медяна Д. В.	53	Саввова О. В.	37
Мельничук Х. О.	26	Сайфутдинова М. В.	188
Мерко М. А.	174	Сахненко М. Д.	16
Мироняк М. О.	53	Семененко А. Н.	121
Михальчук В. М.	188	Сергеева Е. А.	190
Мінаєв Б. П.	135	Скрипинец Ю. В.	83
Морина Д. А.	121	Сливка Н. Ю.	92, 119, 120
Москаева Е. Г.	176	Слободянюк Є. Ю.	128
Мьяне Ф. А.	178	Смітюх О. В.	30
Нечаев М. А.	108	Сморцова Е. Ю.	178
Никифорова О. М.	76	Созанський М. А.	31
Николаевский Д. В.	123	Стаднік В. Є.	31
Нікішин О. О.	114	Станиславская И. Б.	33
Обушак М. Д.	116, 124	Станіцька М. О.	124
Огер А. А.	178	Старова В. С.	57, 75
Огородник О. Г.	122	Сташишин Г. І.	193
Оковитий С. І.	133	Степанюк Д. С.	194
Олексеюк І. Д.	13, 24, 30, 39	Стеців Ю. А.	146
Онижук Н. О.	73, 180	Стецко М.	129
Орлов В. Д.	123, 125	Стрилец Д. В.	79
Остап'юк Ю. В.	116	Тананайко О. Ю.	63
Павлівська Ю. А.	75	Терещенко О. В.	81
Павлюк Н.	27	Тимуш Т. М.	35
Панченко В. Г.	150	Титова Н. П.	51, 71, 78, 79
Парецкая М. Ю.	143	Ткачук Н. А.	193, 196
Пархоменко М. О.	29	Толмачев Д. В.	29
Пащенко А. Є.	127	Фарат О. К.	104, 106
Педан П. И.	123	Фарафонов В. С.	197
Пилипенко М. А.	76	Федорчук А. О.	13
Пинчукова Н. А.	174	Федосенко А. А.	83
Піскач Л. В.	3, 24	Фесенко О. І.	37
Піткович Х. Є.	124	Филатов Я. И.	199
Подворотняя А. В.	125	Форостовська Т. О.	81
Пономарёв В. К.	78	Халаїм М. П.	201
Пономаренко Т. В.	184	Харкевич Л. М.	30
Потаскалов В. А.	20	Харченко А. Ю.	160, 171, 176, 185
Радченко Є. Д.	127	Харченко Д. В.	202

Холин Ю. В.	73, 180
Хоруженко С. В.	204
Цизорик Н. М.	100
Цихановська І. В.	204
Ціко У. В.	206
Цісар О. В.	3
Чебанов В. А.	93, 95, 103, 174
Чейпеш Т. А.	160, 202
Черановский В. О.	165
Чергинець В. Л.	184
Чередниченко Е. В.	85
Черненко В. Н.	123
Черних В. П.	98
Шаповал П. Й.	31
Швец Е. Г.	125
Шемчук Л. А.	98
Шишковский Д. А.	87
Шовковая О. В.	89
Щербакова К. М.	187
Щетко А. Д.	89
Юзефович Р. В.	110
Юрченко О. И.	44, 51, 71, 78, 79
Юрченко О. І.	184
Янченко В. О.	97, 122
Ярошок Т. С.	16
Ятчишин Й. Й.	31
Яцишин М. М.	146, 169, 206

ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія	12
Аналітична хімія.....	41
Органічна хімія	91
Фізична хімія.....	130
Авторський покажчик	208

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

IX Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2017"
(ХКЧ'17)

Тези доповідей

18–20 квітня 2017 року

Українською, російською, англійською мовами

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*

Підписано до друку 17.02.17
Папір офсетний
Ум. друк. арк – 13.1

Формат 60x84/16
Друк ризограф
Наклад 110 пр.
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