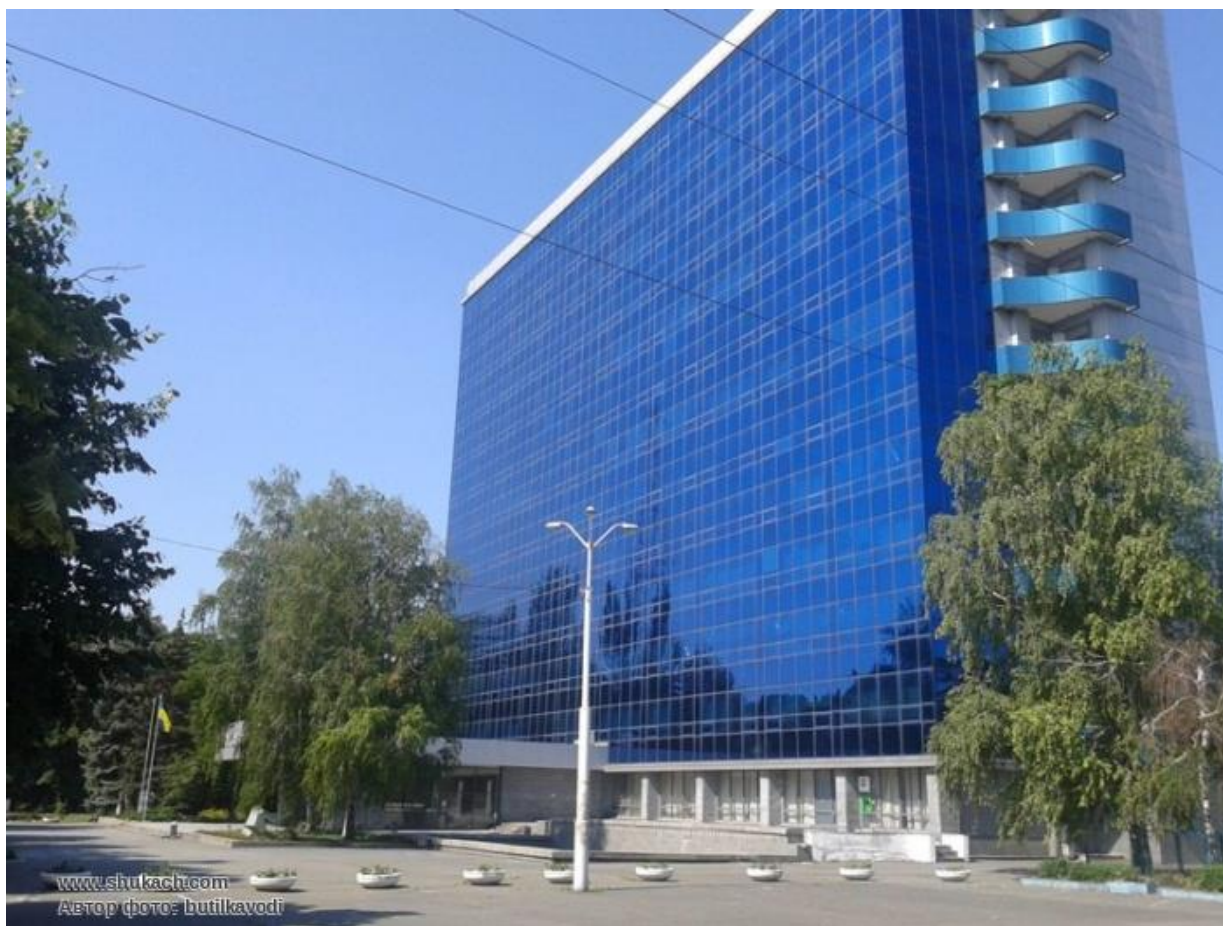


XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії
НАН України**

XVIII ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
молодих вчених та студентів
з актуальних питань сучасної хімії



МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Дніпро
18-21 травня 2020 р.

XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії
НАН України**

XVIII ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ
з актуальних питань сучасної хімії



Дніпро
18-21 травня 2020 р.

XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

ПРОГРАМНИЙ ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Голова - *Варгалюк Віктор Федорович*, декан хімічного факультету ДНУ, д-р хім. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Відповідальний секретар – *Маторіна Катерина Вячеславівна*, доцент кафедри аналітичної хімії, канд. хім. наук, доцент

Шермолівч Юрій Григорович, заступник директора ІОХ НАН України, д-р хім. наук, професор

Оковитий Сергій Іванович, проректор з наукової роботи ДНУ, д-р хім. наук, професор

Вишнікін Андрій Борисович, зав. каф. аналітичної хімії ДНУ, д-р хім. наук, професор

Стець Надія Вікторівна, зав. каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Варлан Костянтин Єлисейович, зав. каф. хімії та хімічної технології ВМС ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Кондратюк Наталія Вячеславівна, заступник декана з наукової роботи, зав. каф. харчових технологій ДНУ, канд. тех. наук, доцент

Петко Кирило Ігорович, с.н.с. ІОХ НАН України, канд. хім. наук

Матюшок Віктор Іванович, директор Науково-сервісної фірми «ОТАВА» (м. Київ)

Аніщенко Андрій Олександрович, доцент каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Пальчиков Віталій Олександрович, зав. НДЛ каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, ст. наук. співр.

Борщевич Лариса Вікторівна, доцент каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

АДРЕСА ОРГКОМІТЕТУ:

Хімічний факультет (16 корпус),

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

вул. Козакова, 22

Дніпро, 49010, Україна

XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

УДК 54(063)

ББК 24я431

Т 67

ISBN

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Інститут органічної хімії НАН України

Голова оргкомітету

Варгальок Віктор Федорович, декан хімічного факультету ДНУ, д-р хім. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Т67 «XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» Дніпро, 2020. - 135 с.

ISBN

УДК 54(063)

ББК 24я431

Т 67

СЕКЦІЯ АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Керівник: Вишнікін Андрій Борисович, зав. каф. аналітичної хімії ДНУ,
д-р хім. наук, професор

Секретар: Сидорова Лариса Петрівна, доц. каф. аналітичної хімії ДНУ,
канд. хім. наук, доц.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІ(III) ПРИ ВИКОРИСТАННІ ІОННОГО АСОЦІАТУ З ТЕТРАІОДОБІСМУТАТОМ

Скок А.Є., Вишнікін А.Б., Хеджазі М.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49000, Дніпро, проспект Гагаріна, 72

Завдяки своїм унікальним властивостям Бісмут застосовують в багатьох сферах промисловості: хімічній та фармацевтичній промисловості, металургії, електроніці та ядерній техніці. Зважаючи на широке застосування цього елемента, контроль його вмісту у всіх сферах його застосування є дуже важливим.

Більшість відомих спектрофотометричних та люмінесцентних методик аналізу, що використовуються для визначення бісмуту у бісмутовмісних рудах і концентратах, характеризуються недостатньо високою чутливістю та селективністю, є трудомісткими, тому ця проблема є досі актуальною. Слід відмітити, що в останні роки для флуоресцентного визначення Бісмуту запропоновано дуже мало методів.

Розроблений флуоресцентний метод визначення Ві(III), який ґрунтується на утворенні іонного асоціату (ІА) Родаміну В з йодидним комплексом Ві(III). В ході реакції утворюється малорозчинна сполука ІА.

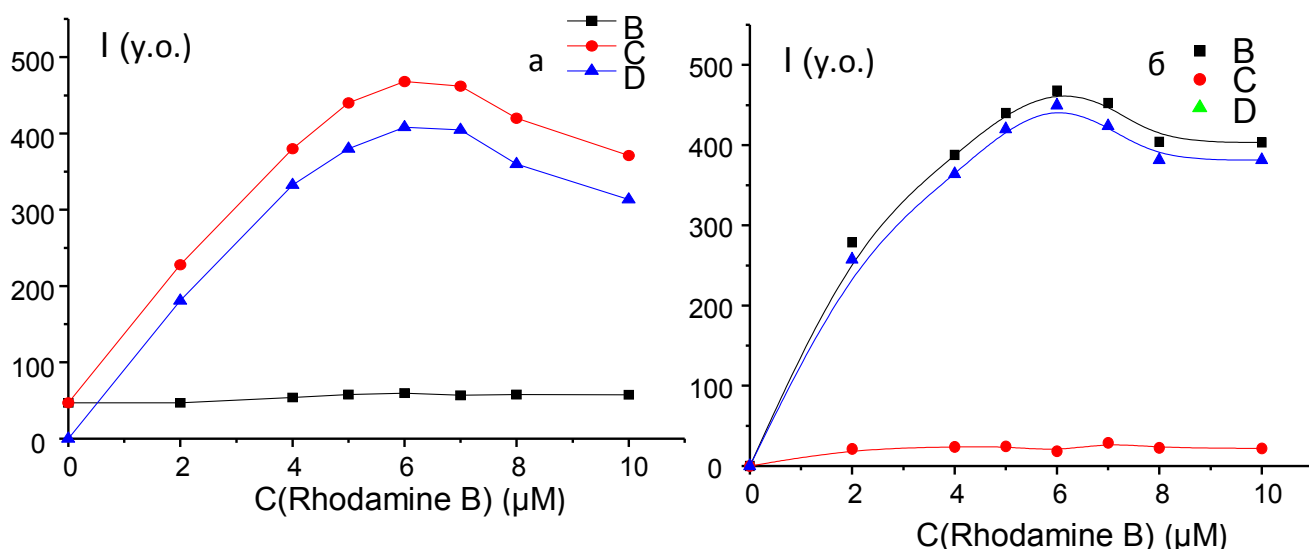


Рис. 1. Вплив концентрації Родаміну В на інтенсивність резонансного розсіювання світла (а) та флуоресценцію розчину (б). В – контрольний розчин, С – ІА родаміну В з $[\text{BiI}_4^-]$, D – різниця С – В. $C_{\text{KI}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ M}$, $C_{\text{Bi(III)}} = 2 \mu\text{M}$. $\lambda = 555 \text{ nm}$ (а), $\lambda = 580 \text{ nm}$ (б).

Утворення йодидного комплексу бісмуту і паралельно з цим ІА тетрайодобісмутату з родаміном В приводить до зниження флуоресценції та зростанню резонансного розсіювання світла. При утворенні малорозчинного ІА іони барвника зближуються, що сприяє π - π дисперсійній взаємодії ароматичних систем барвника і утворенню агрегатів. Як відомо утворення агрегатів є причиною тушіння люмінесценції, що ми і спостерігаємо у досліджуваній системі. Розмір частинок осаду ІА коливається в межах від 200 до 1000 нм. У разі якщо розміри частинок і довжини хвилі близькі може спостерігатися різке збільшення інтенсивності розсіяного світла (резонанс). Це є поясненням збільшення інтенсивності смуги РРС при збільшенні концентрації ІА.

В результаті дослідження були встановлені оптимальні умови проведення реакції. Оптимальна довжина хвилі збудження – 555,79 нм. Найбільша інтенсивність сигналу флуоресценції та РРС Родаміну В була отримана для концентрації 6 μ М барвника (рис. 1).

Після цього сигнал поступово знижується. З кривої рис. 1а для залежності інтенсивності флуоресценції від концентрації барвника видно, що після концентрації 6 μ М сигнал починає зменшуватися. Це є типовим для поведінки барвників і пояснюється концентраційним тушінням флуоресценції. На щастя, оптимальна концентрація барвника, яка необхідна для повного отримання ІА, є близькою до цієї концентрації.

Як видно з кривої В на рис. 2б, після концентрації КІ 0,008 М відбувається тушіння люмінесценції. Причина цього достеменно невідома. Можливим поясненням є утворення ІА з трийодидом.

Відомо, що в розчинах КІ завжди є невелика кількість елементного йоду. Він утворює трийодид і далі ІА з барвником. Ця паралельна реакція може бути також причиною зниження інтенсивності розсіяного світла вище концентрації КІ 0,01 М (рис. 2а). Отже для подальших експериментів використовували 0,01 М КІ.

Не менш важливим є вибір оптимальної кислотності при проведенні реакції. Максимальний сигнал РРС для реакції ІА йодидного комплексу Ві(III) з Родаміном В був отриманий для діапазону кислотності від 0,02 М до 0,08 М НСІ (рис. 3), значення інтенсивності флуоресценції для контрольного дослідження майже не змінювалися в цьому діапазоні, отже для подальшого дослідження була обрана концентрація кислоти 0,02 М.

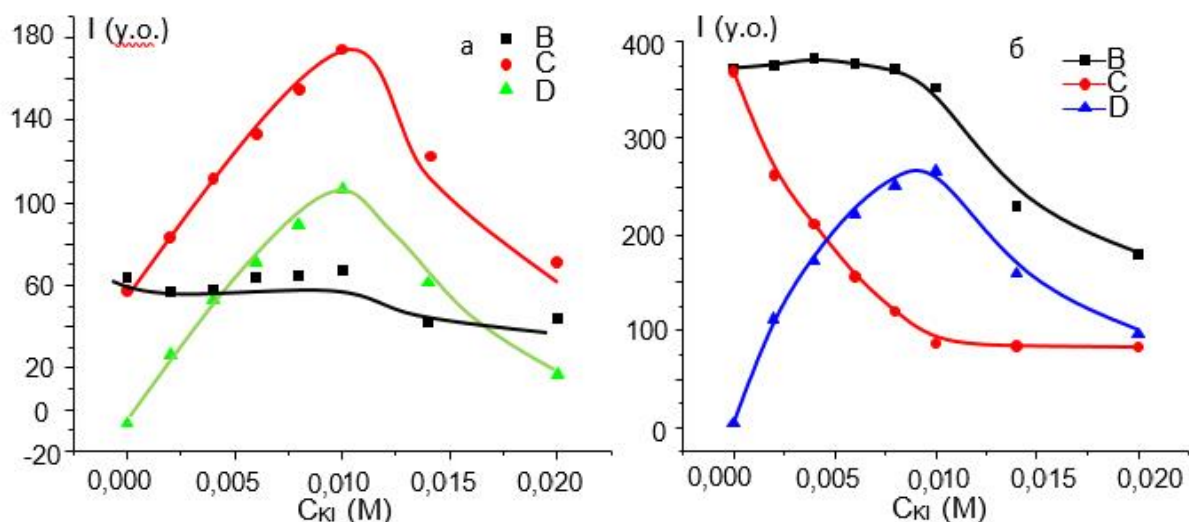


Рис. 2. Вплив концентрації калій йодиду на інтенсивність резонансного розсіювання світла (а) та флуоресценцію розчину (б). В – контрольний розчин, С – ІА родаміну В з $[BiI_4^-]$, D – різниця С – В. $C_{\text{род В}} = 4 \mu\text{M}$, $C_{HCl} = 0,02 \text{ M}$, $C_{Bi(III)} = 2 \mu\text{M}$. $\lambda = 555 \text{ nm}$ (а), $\lambda = 580 \text{ nm}$ (б).

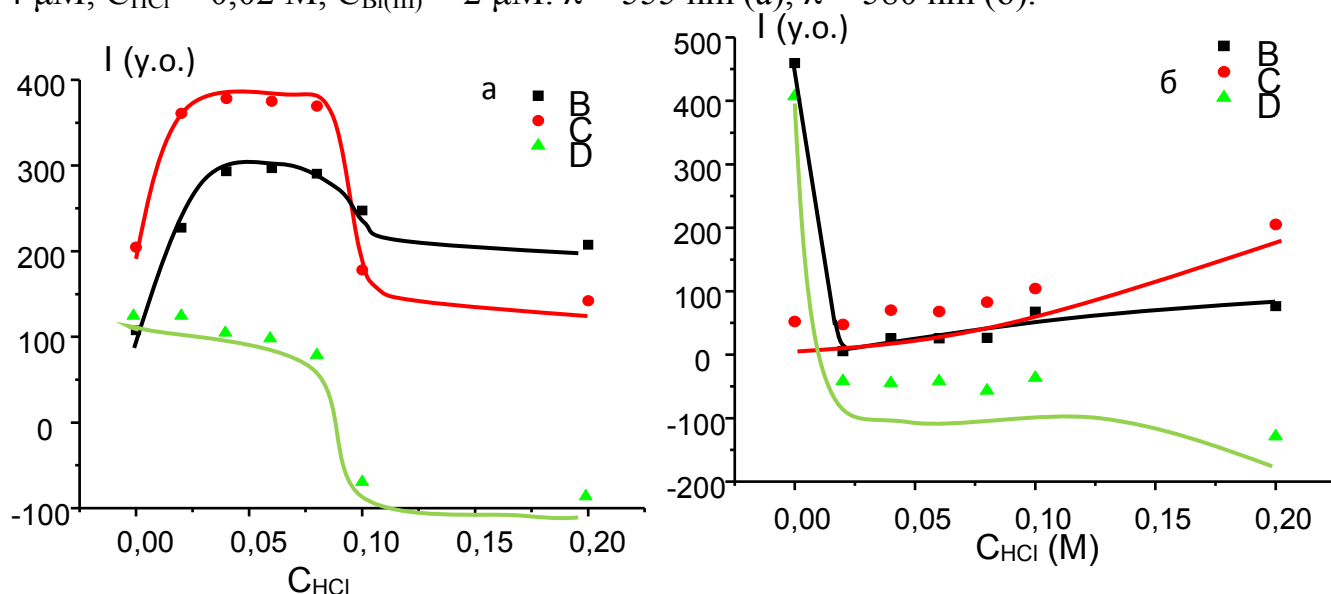


Рис. 3. Вплив концентрації соляної кислоти на інтенсивність резонансного розсіювання світла (а) та флуоресценцію розчину (б). В – контрольний розчин, С – ІА родаміну В з $[BiI_4^-]$, D – різниця С – В. $C_{\text{род В}} = 4 \mu\text{M}$, $C_{KI} = 0,01 \text{ M}$, $C_{Bi(III)} = 2 \mu\text{M}$. $\lambda = 555 \text{ nm}$ (а), $\lambda = 580 \text{ nm}$ (б).

Визначенню $Bi(III)$ не заважають: $5 \times 10^{-5} \text{ M Mn}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Ni}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Co}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Al}^{3+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Pb}^{2+}$, 10^{-4} M Br^- , $10^{-4} \text{ M Mg}^{2+}$, $10^{-4} \text{ M Ba}^{2+}$, $10^{-4} \text{ M Sr}^{2+}$, $10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$, $10^{-4} \text{ M Zn}^{2+}$, 10^{-3} M Cl^- . Градувальні графіки є лінійними в діапазоні концентрацій бісмуту(III) від $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ до $6 \times 10^{-7} \text{ M Bi(III)}$. Межа виявлення становить $8 \times 10^{-8} \text{ M}$ (16 мкг/л) для методу з вимірюванням сигналу РРС та $1,2 \times 10^{-8} \text{ M}$ (24 мкг/л) при вимірюванні гасіння флуоресценції, $R^2 = 0,991$ та $0,987$ відповідно.

**ПОВЕДІНКА ХЛОРФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО
ЗА НАЯВНОСТІ ФЛОКУЛЯНТУ FO 4800**

Бондаренко Л.С., Жук Л.П., Чернявська А.Ю.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 72

lilyaforward@gmail.com

Висока ефективність флокулянтів сприяє поширенню їх застосування у процесі водопідготовки, для очищення стічних вод і в технологіях промислового виробництва. Дієвість сучасних флокулянтів більшістю визначається наявністю четвертинних амонієвих груп. Із них найбільш розповсюджені флокулянти на основі поліакриламідів. Тому пошук шляхів простого кількісного визначення флокулянтів у воді залишається актуальним.

Тим не менше, методики, за допомогою яких можна достовірно і селективно визначати полімерні флокулянти на рівні їх ГДК, на сьогодні обмежені. Зазвичай такі визначення здійснюють шляхом колоїдного або турбідиметричного титрування, обмеженням застосування яких є наявність високої густини заряду на полііонах.

Достовірні результати отримані для сильнозаряджених поліелектролітів (ПЕ) з молярною масою не вище 10^7 .

Для визначення флокулянтів більш перспективними і доступними щодо селективності вважаються спектрофотометричні методики з застосуванням різноманітних органічних реагентів (ОР), які засновані на утворенні асоціатів ОР – полімер.

Вивчено спектральні характеристики кислотно-основного індикатора трифенілметанового ряду хлорфенолового червоного (ХФЧ) в присутності полімерного флокулянту FO4800 – катіонного поліелектроліту

політриметиламонійетилакрилату. Найбільше відхилення поглинання ХФЧ в присутності FO4800 спостерігається в області рН 4,5-6,2 (рис.1).

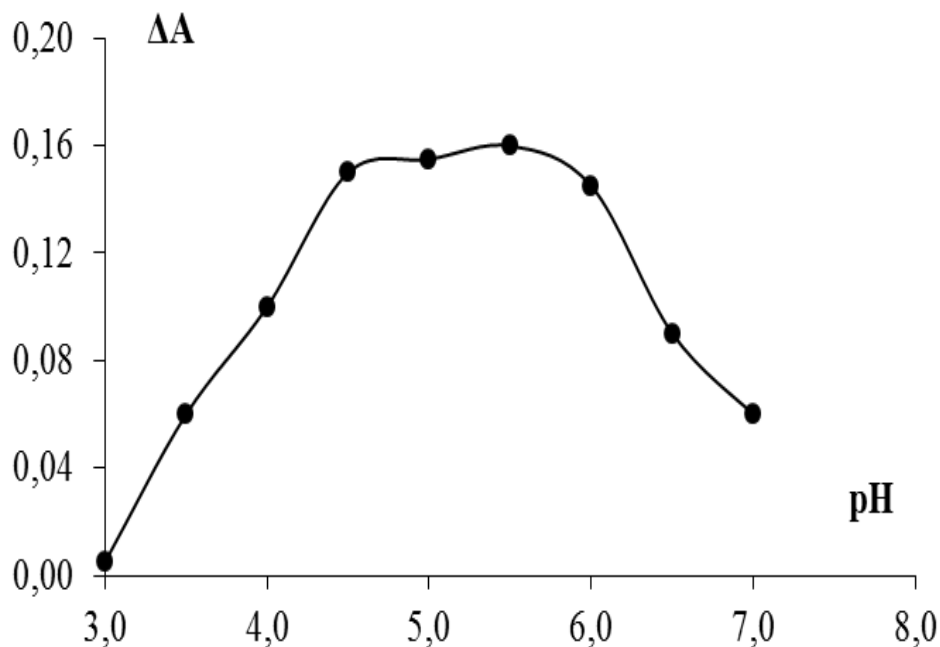


Рисунок 1 – Залежність ΔA від рН середовища розчинів ХФЧ-FO 4800; розчин порівняння ХФЧ. $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{FO4800}} = 20$ мг/л; $C_{\text{Ф-26}}; l=2,0$ см, $\lambda = 570$ нм.

При рН 5 барвник в розчині переважно існує у формі моноаніону HR^- з $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм (рис.2, крива 1). В присутності флокулянту в цих умовах з'являється смуга двократноіонізованої форми з максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм (рис.2, крива 2).

Зазначені зміни обумовлені зміщенням кислотно-основної рівноваги, яка обумовлена утворенням іонного асоціату (ІА) барвника з полімером.

Знайдені значення pK барвника та $pH_{1/2}$ іонного асоціата з FO4800. В присутності поліелектроліта утворення ІА відбувається в значно кислішому середовищі ($\Delta pH_{1/2} = 1,50$): $pK=6,70$, $pH_{1/2} = 5,20$.

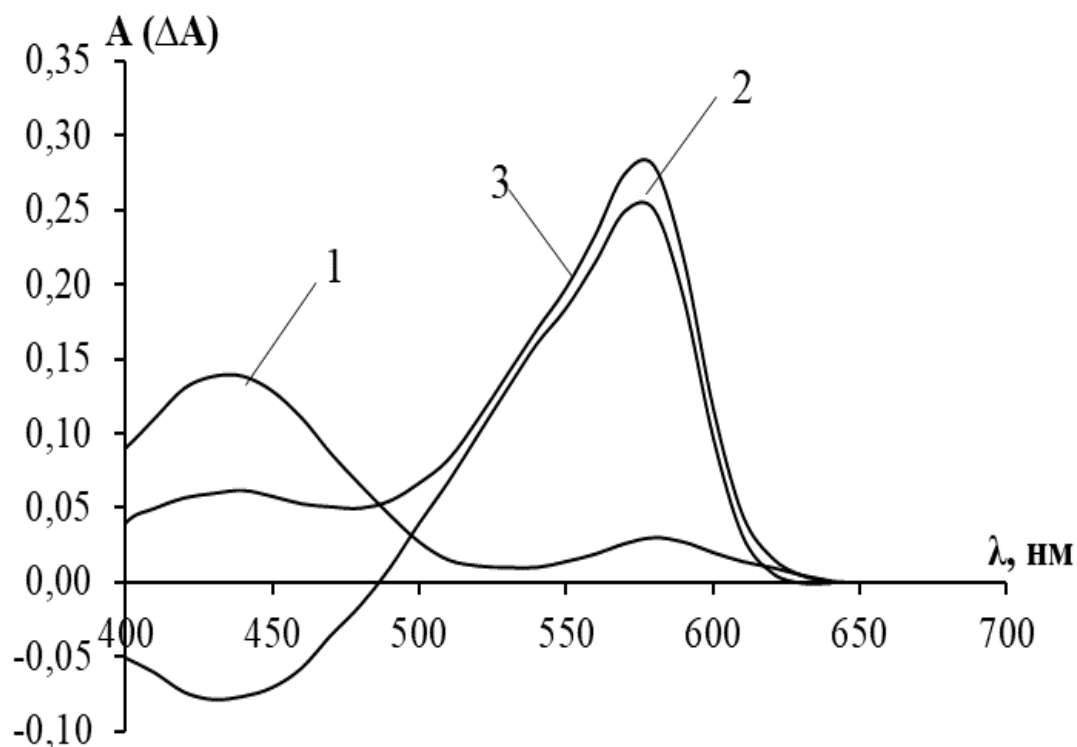


Рисунок 2 – Спектри поглинання розчинів ХФЧ (1), ІА ХФЧ-FO4800 (2) та відхилення від адитивності (ΔA) (3) при рН 5. $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{FO4800}} = 20$ мг/л; СФ-26; $l = 2,0$ см.

Вибране оптимальне значення кислотності середовища утворення ІА (рН=5) створювали застосуванням ацетатного буферного розчину. Розвиток забарвлення ІА відбувається одразу і залишається незмінним протягом доби. В оптимальних умовах вивчена залежність оптичної густини від концентрації FO4800, лінійна в інтервалі концентрацій полімеру від 0,5 до 14,0 мг/л та побудовано градувальний графік (рис. 3).

Обчислене рівняння градувального графіку $A = 0,0273C + 0,009$ має коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9975$.

Утворювані ІА використані для розробки спектрофотометричної методики визначення кількісного вмісту флокулянту. Правильність методики перевірена методом введено-знайдено на модельних розчинах (таблиця).

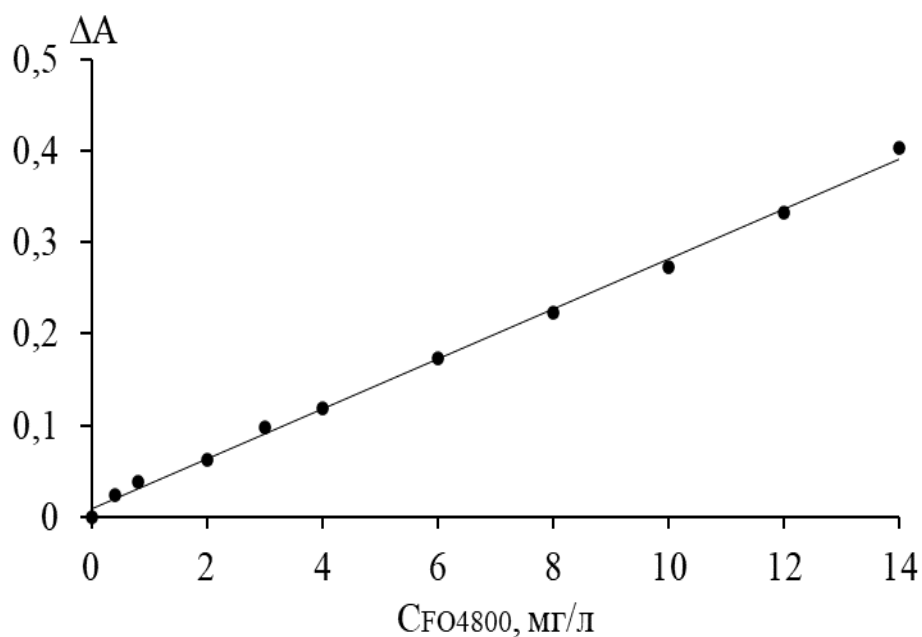


Рисунок 3 – Градувальний графік для визначення концентрації ФО 4800. рН 5; $C_{ХФЧ} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; СФ-26; $l=2,0$ см, $\lambda = 570$ нм.

Таблиця – Результати визначення флокулянту ФО4800 в модельних розчинах методом введено-знайдено

Введено, C_{FO4800} мг/л	Знайдено, C_{FO4800} мг/л	$(C \pm \Delta x)$ мг/л	S_r
2	2,07; 2,65; 2,26	$2,33 \pm 0,74$	0,13
4	4,02; 4,1; 4,22	$4,11 \pm 0,24$	0,02
8	8,12; 8,30; 7,34	$7,93 \pm 1,28$	0,06

Отримані результати вказують необхідність підвищення надійності визначень низьких концентрацій флокулянту та можуть бути використані для розробки простої спектрофотометричної методики визначення флокулянту ФО 4800 у воді різного призначення.

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ НА ВЗАЄМОДІЮ ФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО З FO 4800

Голуб Є.Р., Жук Л.П., Чернявська А.Ю.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

golub0208@gmail.com

Ефективність модифікації властивостей органічних реагентів, як відомого шляху зміни їх реакційної здатності, залежить не тільки від природи модифікуючого агента, але й від його концентрації. Систематичні дослідження впливу полімерних речовин на хіміко-аналітичні властивості органічних реагентів дають можливість вивчити їх стан у розчинах – визначити структури форм кислотно-основної рівноваги, інтервали рН їх індивідуального існування й співіснування з іншими формами і має важливе аналітичне значення, оскільки результати таких досліджень дозволяють створити форму, у якій модифікований реагент буде максимально взаємодіяти з іонами металів та органічними речовинами, вибрати оптимальні умови зв'язування і прогнозувати ефекти. Це обумовлює актуальність дослідження для цілеспрямованості дій і покращення метрологічних характеристик кількісного аналізу.

Спектрофотометрично досліджено властивості поліелектроліту політриметиламонійетилакрилату з достатньо високою щільністю заряду (FO4800). Для отримання забарвленої системи використано сульфоталеїновий барвник феноловий червоний (ФЧ). В присутності FO4800 у розчинах ФЧ змінюються спектри поглинання барвника в усьому вивченому інтервалі рН (рис.1).

1. За умов існування однозарядної форми барвника (рис. 1 кр. 2, 3) при додаванні полімеру з'являється смуга поглинання

двохкратноіонізованої форми барвника ($\lambda_{\max}=560$ нм) з достатньо високим виходом (рис. 1 кр. 2' та 3'). Відзначається одночасне зростання оптичної густини в максимумах смуг поглинання обох іонних форм. максимуми смуг поглинання (R^{2-})-форми в присутності полімерної речовини з'являються в більш кислому середовищі в порівнянні з чистим барвником. Прискорення процесу утворення аддуктів з дианіонною формою ФЧ (R^{2-}) супроводжується переважним зв'язуванням з моноаніоном барвника, що може бути пов'язано з утворенням ІА за рахунок зсуву кислотно-основної рівноваги і утворення агрегатів одночасно.

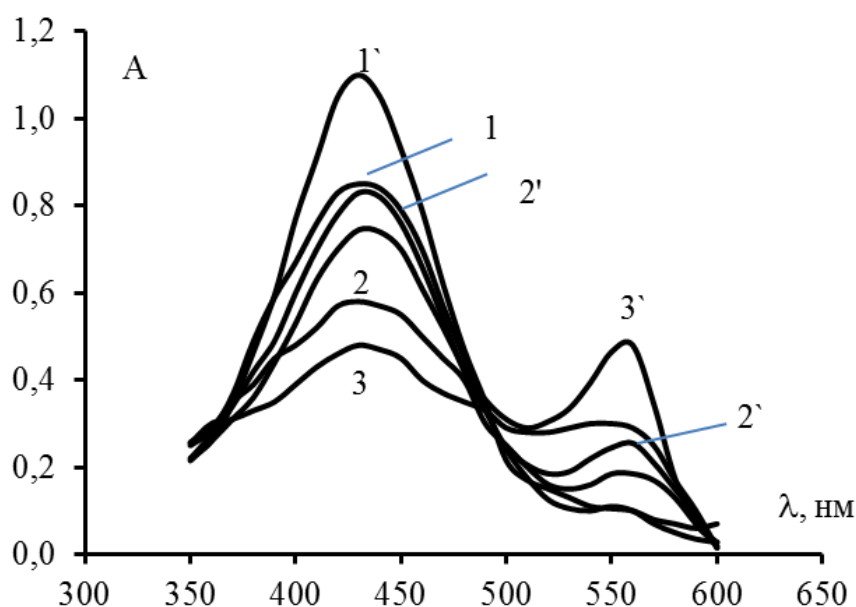


Рисунок 1 – Спектри поглинання ФЧ у відсутності (1-3) та присутності ФО 4800 (1' – 3') при рН: 6,0 (1'1), 7,0 (2'2), 8 (3'3). $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{полім.}} = 4$ мг/л, $l = 1$ см, СФ-26

Найбільша зміна в спектрах поглинання барвника в присутності полімеру спостерігається в області рН 7-8.

Показано залежність інтенсивності поглинання ФЧ від концентрації ФО4800 (рис. 2, 3).

Максимальний модифікуючий вплив на спектральні властивості барвника досягається при концентрації флокулянта 8 мг/л, що може бути використано для отримання нових аналітичних форм.

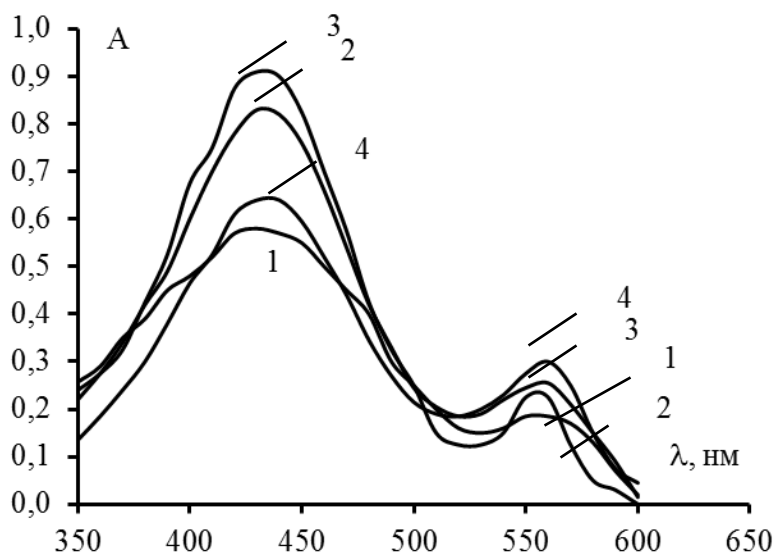


Рисунок 2 – Спектри поглинання розчинів ФЧ при рН 7 і концентрації ФО 4800, мг/л: 0 (1); 4 (2); 8 (3); 16 (4). $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, СФ-26.

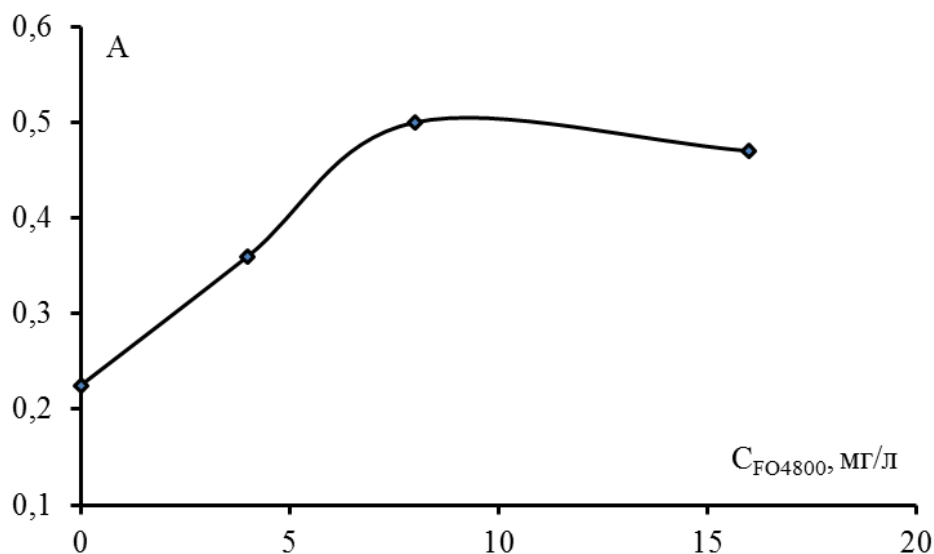


Рисунок 3 – Залежність оптичної густини розчинів ІА ФЧ – ФО 4880 від концентрації ФО4800 (мг/л) при рН 7,5. $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 560$ нм; $l = 1,0$ см; СФ-26.

Співставлення даних вказує на зміни спектральних властивостей барвника за низьких концентрацій ФО 4880, що може бути корисним для створення методики контролю залишкового вмісту флокулянту в воді.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ
ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ
ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ З ФО 4800**

Пащенко Н.О., Йорш Г.П., Притика Д.В., Сидорова Л.П.,

Чернявська А.Ю., Вишнікін А.Б.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, Дніпро, вул. Козакова, 22

nataliiap31@gmail.com

Катіонні поліакриламідні – сополімери акриламідів та хлорметильованого полімеру – широко використовуються для обробки стічних і органічних стічних вод, очищення води, як флокулянт, при нафтовидобутку. При цьому необхідний моніторинг вмісту полімеру як при контролі технологічного процесу, так і з точки зору охорони навколишнього середовища.

Допустима концентрація для флокулянтів такого типу у воді становить 0,4-2 мг/л, вміст акриламідів в питній воді не повинен перевищувати 0,1 мг/л [1].

Одним з кращих і найбільш поширених в даний час є метод, який заснований на взаємодії полімерних флокулянтів з трифенілметановими та ксантеновими барвниками. Така взаємодія призводить до зсуву, або перерозподілу інтенсивності смуг барвника, що покладено в основу визначення полімерних флокулянтів. Присутність солей ряду металів призводить до впливу на аналітичний сигнал, тому необхідно це враховувати при визначенні флокулянтів [2].

Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ М розчини барвників готувалися розчиненням точної наважки реактиву ч.д.а.. Вихідний розчин ФО4800 (0,1 г/л) готувався за день до застосування по точній наважці флокулянта. Для створення і підтримки рН використовувався ацетатний буферний розчин. Вимірювання сумішей проводилися на спектрофотометрі СФ-26, в скляних кюветах (1 та 2 см) відносно дистильованої води. Контролювали рН на універсальному іонімірі - ЕВ-74 з індикаторним скляним електродом та хлоридсрібним електродом порівняння. Статистичну обробку результатів проводили з використанням програми Microsoft Office Excel 2010.

Для вибору робочих довжин хвиль готували два розчини (з полімером та без), за допомогою хлоридної кислоти встановлювали рН=3,5.

Зі спектрів на рис. 1 було визначено, що максимум світлопоглинання барвника еритрозину при рН=3,5 знаходиться при $\lambda_{\max}=510$ нм, а максимум іонного асоціату барвника з полімером знаходиться при $\lambda_{\max} = 540$ нм.

Таким же чином були визначені довжини хвиль для двох інших барвників: для БКП $\lambda_{\max} = 540, 590$, для БФС $\lambda_{\max} = 430, 590$ нм відповідно.

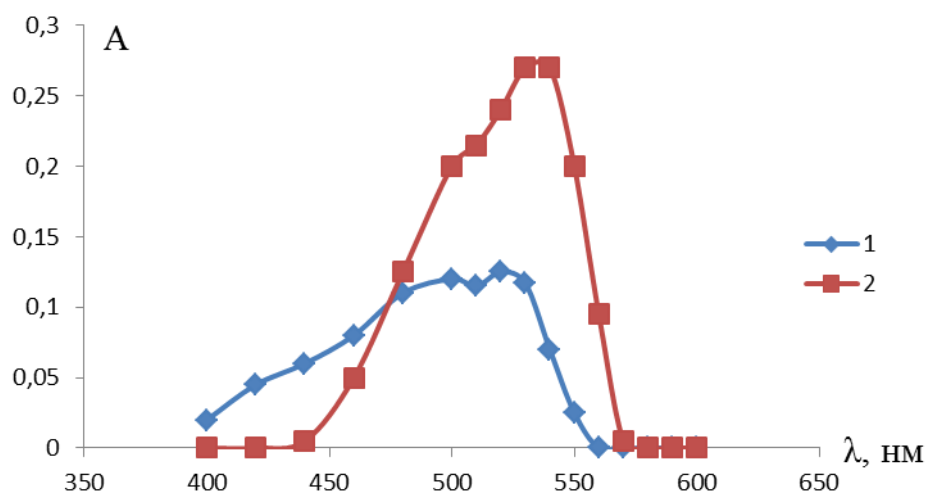


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів при рН = 3,5 еритрозину (1) та іонного асоціату еритрозину з флокулянтом (2) ($C_{EP} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{FO4800} = 0,1$ г/л; $l = 1,0$ см).

Для кожної із систем визначався оптимальний об'єм ацетатного буферного розчину (рис.2).

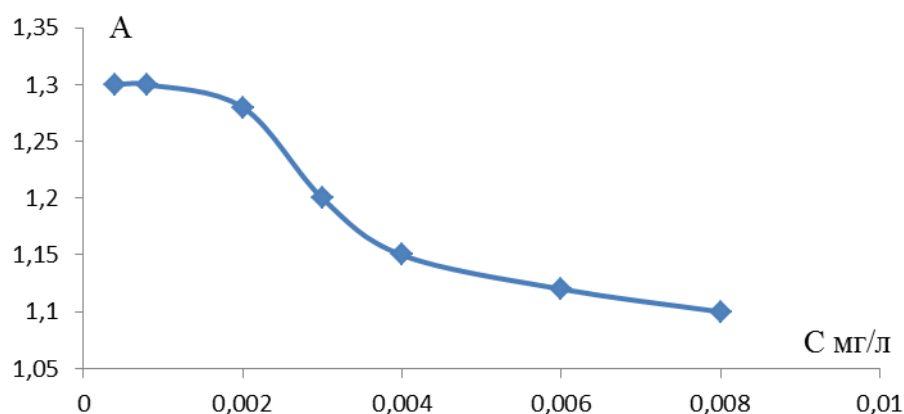


Рис. 2 – Залежність оптичної густини іонного асоціату бромкрезолового пурпурного з флокулянтом при різній концентрації ацетатного буферного розчину ($\lambda = 590$ нм; $C_{БКП} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{FO4800} = 0,1$ г/л; $l = 2$ см)

Неорганічні солі, впливають на аналітичний сигнал асоціатів БКП-ФО та БФС-ФО. Спостерігається руйнування асоціату (рис. 3), що вирогідніше всього обумовлене конформаційними перетвореннями полімеру. Певні джерела пояснюють це тим, що в присутності низькомолекулярних

неорганічних солей полімер згортається в компактний клубок, його реакційні групи стають недоступними для барвника, тому і відбувається руйнування.

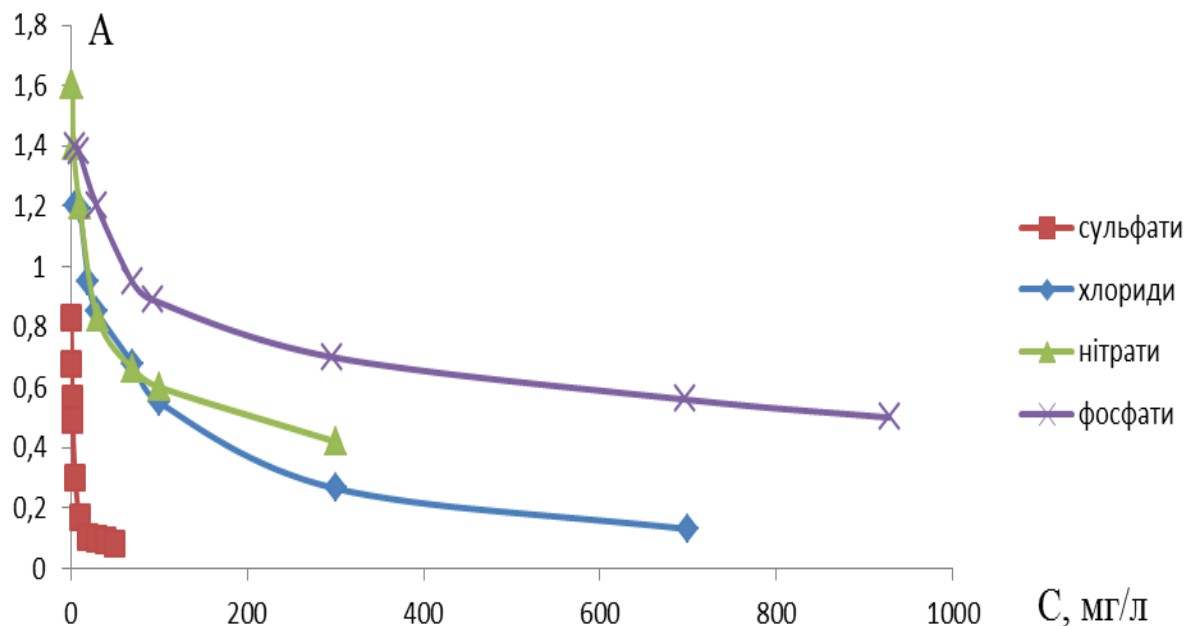


Рис. 2 – Залежність оптичної густини іонного асоціату БКП-FO4800 в присутності неорганічних солей ($\lambda=590$ нм, $l=2$ см, $pH=4,65$, $C_{БКП}=1 \cdot 10^{-3}$)

Розчини солей хлорид-, сульфат- та фосфат-йонів систему EP-FO 4800 не руйнують, а нітрат- та гідрокарбонат-йони починають руйнувати з $C=4$ г/л та $C=2$ г/л відповідно (рис 4).

Вивчено вплив катіонного флокулянта марки FO 4800 на спектральні характеристики бромкрезолового пурпурного, бромфенолового синього та еритрозину. Встановлено, що у присутності неорганічних солей спостерігається часткове руйнування іонного асоціату БКП-FO4800 та БФС-FO4800, на відмінно від комплексу EP-FO 4800 оскільки нітрати і гідрокарбонати впливають при концентраціях більших, ніж ті, що містяться у воді.

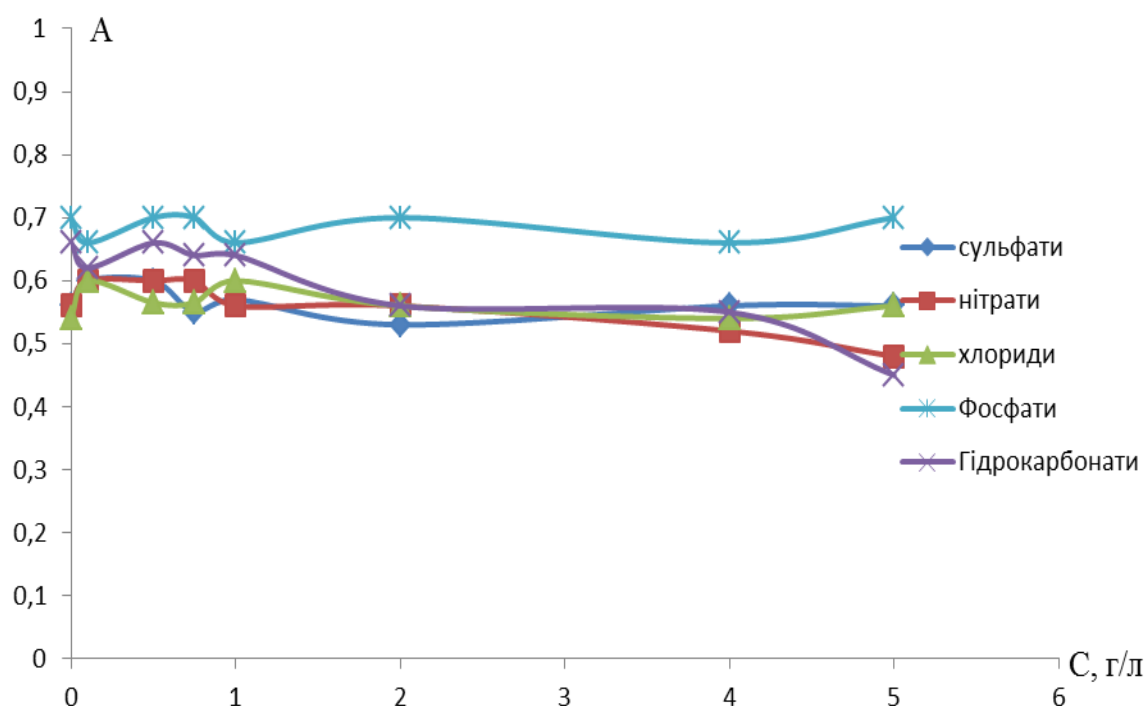


Рис. 4 – Залежність оптичної густини іонного асоціату EP-FO 4800 в присутності неорганічних солей ($\lambda = 540$ нм, $l = 1$ см, $\text{pH} = 3,5$, $C_{\text{EP}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{FO4800}} = 0,1$ г/л)

Список використаних джерел:

1. Вивчення взаємодії органічних барвників з катіонним флокулянтом марки FO 4800 / А.Б. Вишнікін, Л.П. Сидорова, А.Ю. Чернявська, Н.О. Пащенко [та інші] // Abstracts of V International Scientific and Practical Conference, Lviv, Ukraine 2-3 March. – 2020. – 129-132 с.
2. Спектрофотометричне дослідження взаємодії катіонного флокулянта марки FO 4800 з органічними барвниками / А.Б. Вишнікін, Л.П. Сидорова, А.Ю. Чернявська, Н.О. Пащенко [та інші] // Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2020 р., м. Дніпро. – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2020. – 127-129 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ БАРВНИКІВ E110 І E124 У МОДЕЛЬНИХ СУМІШАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМИ МЕТОДАМИ

Протасюк Є.В., Сидорова Л.П.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

eprotasyuk@mail.ru

У складі продукції синтетичні барвники можуть використовуватися як індивідуально, так і у вигляді сумішей, дозволяючи отримувати кольори і відтінки, неможливі при застосуванні натуральних барвників. Найчастіше використовуються двокомпонентні суміші. Відмінною особливістю сумішевих барвників є великий діапазон співвідношення індивідуальних компонентів. Для контролю вмісту синтетичних барвників застосовуються різні методи аналізу, серед яких спектрофотометрія займає одне з провідних місць. Це простий, апаратурно оснащений і економічно доступний метод для визначення як індивідуальних сполук, так і багатокомпонентних сумішей.

Одним з класичних підходів кількісного спектрофотометричного аналізу двокомпонентних сумішей є метод Фірордта. Широке практичне застосування його обмежується складністю вибору аналітичних довжин хвиль при обов'язковому виконанні закону Бугера - Ламберта - Бера і дотриманні принципу адитивності оптичних щільностей компонентів в суміші. Похибка визначення індивідуальних компонентів також залежить і від їх співвідношення.

Одночасне визначення барвників методами Mean Centering та Ratio Difference засновані на використанні відносин спектрів поглинання двох речовин. При розподілі одного спектра на інший отриманий спектр виключає інформацію про речовину В (E124) і є вже функцією тільки концентрації речовини А (E110) [1].

У методі Ratio Difference після поділу спектрів серії градувальних розчинів речовини на спектр речовини В (124) виходить серія спектрів, яка служить для побудови градувальних залежностей. У цьому спектрі вибирають 2 відповідні довжини хвилі, для яких різниця поглинань є найбільшою і будують залежність цієї різниці від концентрації речовини А (E110). При відніманні другий доданок зникає, так як його величина не залежить від довжини хвилі.

Метод Mean Centering схожий на метод Ratio Difference, але віднімання інформації про спектр другої речовини відбувається іншим способом. Для цього після поділу спектрів А (E110) на спектр В (E124) обчислюють для кожного з отриманих спектрів відносин середнє арифметичне з усіх світлопоглинань. Потім вираховують із кожного відношення оптичної густини спектра середнє арифметичне.

Отриманий в результаті спектр вже автоматично містить і віднімає інформацію про речовину В (E124) і залежить тільки від концентрації речовини А (E110). Для побудови градувального графіка вибирають довжину хвилі, для якої амплітуда (висота піку або аналітичного сигналу) максимальна.

У роботі використовувались синтетичні харчові барвники: жовтий «сонячний захід» (E110) та Понсо 4R (E 124). Стандартні розчини барвників з концентрацією 0,1 г/л готували розчиненням наважки у дистильованій воді. Модельні суміші готували методом розведення. Вихідний розчин з концентрацією 100 мкг/мл, відбирали піпеткою, та доводили до мітки у колбі на 25 мл. Було приготовлено 5 модельних сумішей. Концентрацію барвників визначали за градувальними графіками. Результати визначення барвників жовтий “Захід сонця”(E110) та Понсо 4R (E124) в модельних сумішах методом Ratio Difference наведені в таблиці 1 [2].

Таблиця 1. – Результати визначення вмісту барвників E110 та E124 у модельних сумішах методом Ratio Difference .

XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

E110 мкг/мл		E124 мкг/мл		Правильність у %	
Введено	Знайдено	Введено	Знайдено	E110	E124
3	2,9	13	12,9	97	97
5	4,8	11	10,7	96	97
7	6,9	9	8,8	99	97
9	8,8	7	7,0	97	100
11	11	5	4,9	100	98

Аналогічно отримано результати визначення вмісту барвників E110 та E124 у модельних сумішах методом Mean Centering. Для визначення вмісту барвників методом Фіордта було приготовлено 5 модельних сумішей з концентраціями: 3, 5, 7, 9, 11 мкг/мл.. Встановлено діапазон концентрацій компонентів, при якому дотримується принцип адитивності оптичних густин. Для реалізації методу Фіордта підібрані довжини хвиль з максимальною відмінністю коефіцієнтів поглинання окремих компонентів. Правильність визначення барвників методом Фіордта варіювала в діапазоні концентрацій від 95% до 106% [3].

Література:

1. А. О. Волобой, П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова. Розрахункові спектрофотометричні методи при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E102 та E110. III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.27.
2. Протасюк Є.В., Сидорова Л.П. Одночасне спектрофотометричне визначення барвників E110 та E124 у напоях методами RatioDifference та MeanCentering. «XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» 20-23 травня 2019 р., м.Дніпро.
3. Протасюк Є.В., Сидорова Л. Визначення суміші барвників E110 та E124 у модельних розчинах спектрофотометричними методами.

**ВЛАСТИВОСТІ КРЕЗОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО
В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ FO 4800**

Желєзняков О. П., Жук Л. П., Чернявська А.Ю.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

zheleznyakovap@gmail.com

Для аналітичної хімії одним з актуальних та перспективних напрямків розвитку та досліджень є збільшення галузей та можливостей застосування відомих органічних реагентів шляхом модифікації їх властивостей. Один з дієвих шляхів модифікації – застосування поліелектролітів, до яких відносять і флокулянти. З іншого боку, важливе питання вирішення проблем гідрохімічного контролю та екологічного моніторингу вмісту флокулянтів.

Флокулянти широко використовують при підготовці води для технічних і побутових потреб, збагачення корисних копалин, в паперовому виробництві, в сільському господарстві (для поліпшення структури ґрунтів), в процесах виділення цінних продуктів з виробничих відходів, знешкодження промислових стічних вод, що спричиняє їх потрапляння в оточуюче середовище. Флокуляція під дією органічних речовин в природних водоймах — важливий фактор їх самоочищення. На даний час методики, що мають достовірну селективність визначення полімерних флокулянти на рівні їх ГДК, є вкрай обмеженими.

Встановлено зміну спектральних характеристик сульфоталеїнового барвника трифенілметанового ряду крезолового червоного (КЧ) в присутності флокулянту FO 4800 – катіонного сополімеру акриламідів та триметиламмонійетилакрилат хлориду, найбільші відмінності відзначені при рН 4 та 9 (рис. 1, 2), що свідчить про їх взаємодію і утворення аддуктів, які

змінюють спектрофотометричні характеристики розчину реагентів, в широкому інтервалі кислотності середовища.

Згідно спектрам поглинання розчинів КЧ (рис. 1, 2) у присутності флокулянту триметиламмонійетилакрилат хлориду (FO 4800) спостерігаємо збільшення оптичної густини суміші (А) у порівнянні з розчинами барвника в усьому вивченому інтервалі рН та незначні зсуви максимумів смуг поглинання (гіпсохромного для однозарядної іонної форми барвника і батохромного для двозарядної форми), що свідчить про зв'язування поліелектроліту з обома іонними формами барвника.

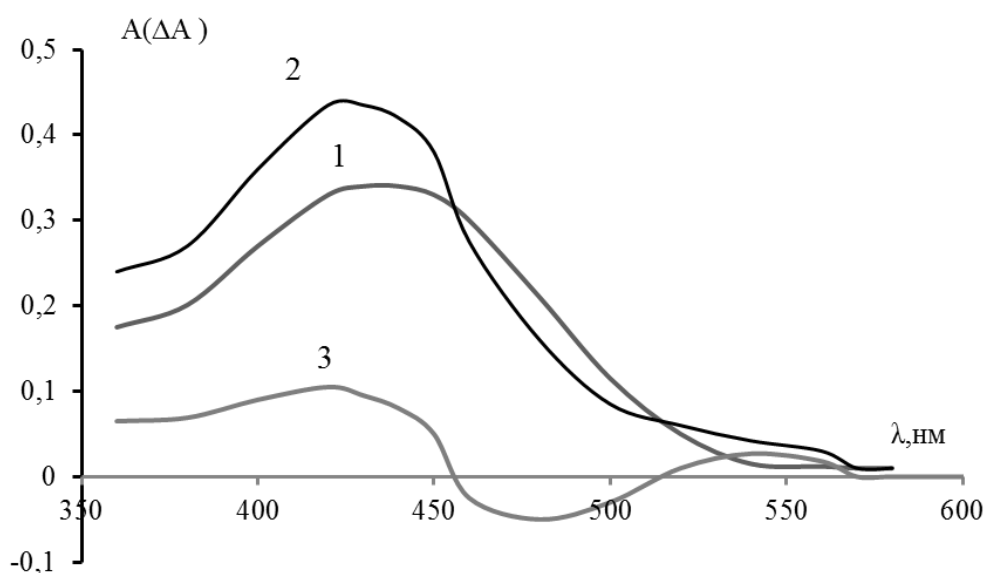


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів КЧ у відсутності (1) і в присутності (2) флокулянту $C_{FO\ 4800}$ та відхилення від адитивності при рН 4. $C_{КЧ} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{FO\ 4800} = 2$ мг/дм³; СФ-26; $l=2,0$ см.

Утворення аддуктів відбувається в більш кислому середовищі (рис. 2, 3), ніж поява відповідних іонних форм барвника, що може бути пояснено електростатичною природою зв'язування і утворенням іонних асоціатів (ІА). В різницевому спектрі (рис.2, кр. 3) з'являється довгохвильова смуга поглинання з максимумом при 630 нм, яку можна пов'язати з утворенням агрегатів за рахунок гідрофобної взаємодії.

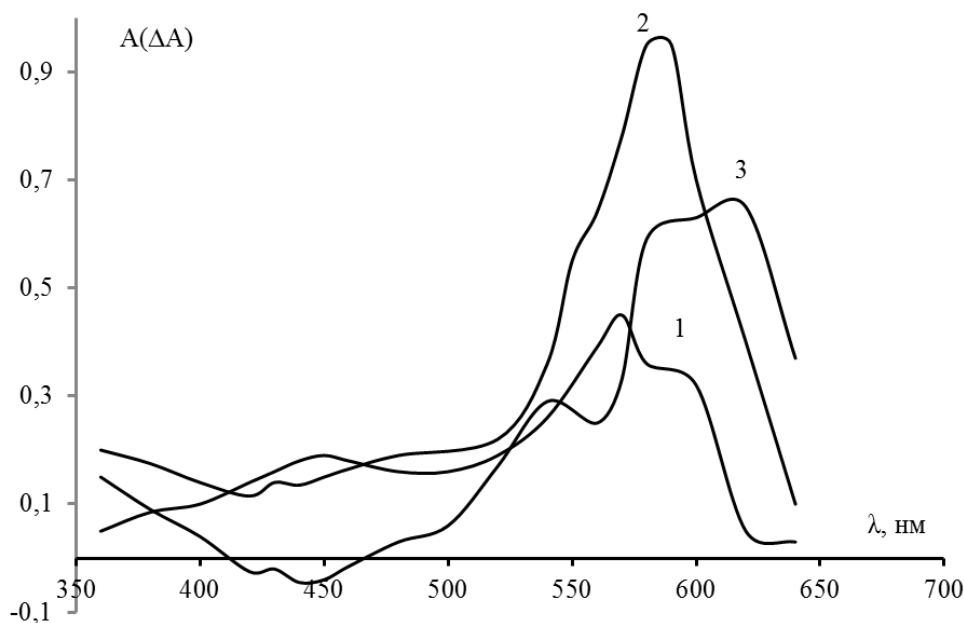


Рис. 2 – Спектри поглинання розчинів КЧ у відсутності (1) і в присутності флокулянту $C_{FO\ 4800}$ (2) та відхилення від адитивності при рН 9. $C_{KCh} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{FO\ 4800} = 2$ мг/дм³; СФ-26; $l=2,0$ см.

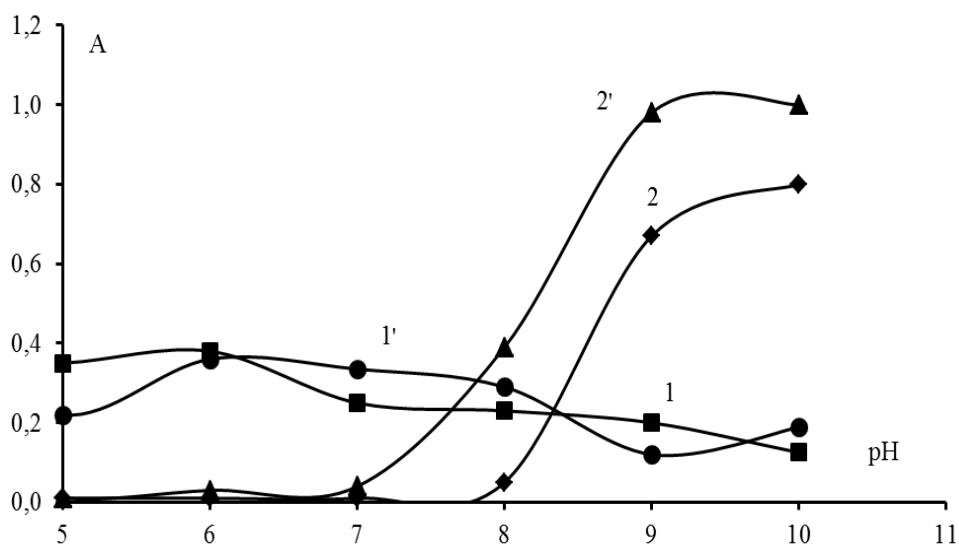


Рис. 3 – Залежність оптичної густини розчинів КЧ (1) та КЧ-FO 4800 (2) від рН при λ_{max} , нм: 440 (1); 430 (1'); 570 (2) та 580 (2'). $C_{KCh} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{FO\ 4800} = 2$ мг/дм³; СФ-26; $l=2,0$ см.

В лужному середовищі при рН 9,0 спостерігали суттєве зростання чутливості реакції. Вивчено вплив природи і об'єму використаного

буферного розчину на утворення ІА і показано, що достатньо $0,5 \text{ см}^3$ амонійної буферної суміші, а при застосуванні 5 см^3 його, руйнування ІА досягає 50 %.

Забарвлення системи розвивається миттєво і залишається сталим до 10 хвилин. Отримані в оптимальних умовах іонні асоціати можна використовувати як реагенти з новими властивостями для проведення аналітичних дослідів, які обумовлюються одночасною присутністю в ІА первинної та четвертинної аміногруп поліелектроліту, та карбонільних і гідроксогруп барвника.

Взаємодія між цими реагентами супроводжується зсувом смуг поглинання та їх рекомбінації інтенсивності в спектрах, що може обумовити зниження чутливості аналітичних реакцій. В присутності полімеру проявляється два типи ефектів: зсув кислотно-основної рівноваги і агрегування барвника.

Виходячи з отриманих результатів можна припустити, що застосування реагента можливе в більших сферах, які були обмежені лише застосуванням кислотно-основних властивостей системи та впливати на результати аналізу.

Одним з варіантів можливого застосування нового реагента – розробка простої і доступної фотометричної методики визначення кількісного вмісту флокулянту для екологічного контролю його в стічних і природних водах, а також у питній воді міського водопостачання.

ВИЗНАЧЕННЯ НОРМОВАНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ КОСМЕТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ

Аношенкова Р.М., Сидорова Л.П.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

вул. Казакова, 22, 49000, м. Дніпро

anoshenkova98@gmail.com

Косметичні препарати – препарати, які використовуються для догляду за шкірою, нігтями, ротовою порожниною, волоссям, тощо, та виконують гігієнічні, профілактичні та естетичні функції. Лосьйони і тоніки відносяться до рідких гомогенних косметичних засобів, які застосовуються для додаткового очищення та тонізування шкіри. Лосьйонами називають препарати, які містять спирт, тоніки, як правило, не містять спирту [1]. Косметичні креми – це форма косметичних препаратів для догляду за тілом та обличчям мазеподібної консистенції з додаванням активnodіючих речовин. Їх поділяють на жирові, емульсійні, суспензійні, комбіновані та безжирові. В даний час для галузі виробництва косметичних препаратів характерні такі основні тенденції: зростання частки синтетичної сировини у виробництві; наближеність сучасного косметичного виробництва до фармацевтичного (асептика на виробництві); тісний зв'язок косметичної галузі з медициною (випробування препаратів на ефективність і фізіологічну нешкідливість, обов'язкова сертифікація органами охорони здоров'я); врахування при розробці косметичних препаратів кліматичних факторів; врахування при розробці косметичних засобів не тільки типів шкіри, але і її вікових, а також статевих особливостей; все більша увага приділяється виробництву так званої “сонцезахисної косметики”; виробництво спеціальної “промислової косметики”, що захищає шкіру від дії хімікатів і інших шкідливих речовин, призначеної для видалення важкорозчинних забруднень [2].

Щодня вітчизняний ринок насичується великою кількістю косметичних препаратів різноманітних брендів і не завжди вони відповідають вимогам САНПІН, іноді виникає небезпека їх використання. Виробники парфумерно-косметичної продукції при розробці технічних умов на нові товари прагнуть зменшити кількість показників якості, що регламентуються, унаслідок чого на ринок поступають фальсифіковані і низькоякісні товари широкого споживання. Причинами незадовільної якості косметичної продукції є низька якість сировини і недотримання правил санітарної підготовки виробництва. Наявність сертифікату системи менеджменту якості, що відповідають

вимогам – це гарантія безпеки здоров'я населення і прямі конкурентні переваги виробника на ринку.

Косметична і парфумована продукція за своїми функціональними застосуваннями ділиться на наступні групи: засоби для догляду за шкірою і тілом; декоративна косметика; парфумерна продукція; засоби для догляду за волоссям; засоби косметичні для гоління; засоби косметичні захисні; засоби для догляду за ротовою порожниною [3].

Безпека косметичної продукції залежить від складу і якості сировини, допоміжних матеріалів, дотримання технологічних параметрів в ході проведення виробничого процесу, умов зберігання, транспортування і реалізації продукції. Номенклатура показників безпеки даної продукції встановлено Державним Стандартом України. Методи контролю якості парфумерно-косметичної продукції можна розділити на об'єктивні і суб'єктивні. До перших відносяться фізико-хімічні, мікробіологічні і токсикологічні методи аналізу. До других – органолептичні, доклінічні і клінічні випробування. Контроль якості і сертифікація проводяться спеціальними випробувальними лабораторіями за нормативними документами (таблиця 1).

Таблиця 1 – види випробувань за нормативними документами.

Види випробувань	Характеристика
Фізико-хімічні	Методи якісного і кількісного аналізу, засновані на вимірюванні різних фізичних величин
Токсикологічні	Засновані на вивченні фізико-хімічних властивостей отрут на живі організми
Мікробіологічні	Засновані на вивченні мікроорганізмів, біохімії, генетики і ролі в круговороті речовин в природі
Клінічні	Засновані на добровільному випробуванні дії на групі волонтерів

При здійсненні інспекційного контролю за продукцією, що сертифікується, перевіряються показники з нормативних документів, використовуваних при обов'язковій сертифікації парфумерно-косметичної продукції [4]. Актуальність теми обумовлена необхідністю проведення хімічної експертизи деяких косметичних засобів для запобігання використання неякісної косметичної продукції. Метою роботи була розробка системи експресних методик визначення основних нормованих показників для лабораторного практикуму з аналізу косметичних препаратів. Об'єктом дослідження є засоби за доглядом шкіри рук, тіла та обличчя. Для аналізу

косметичних препаратів було використано органолептичні, фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи аналізу.

Нами було проаналізовано 2 групи косметичних препаратів. Для аналізу були використані косметичні зразки 6 фірм: Черный жемчуг, Чистая линия, Ziaja, Energy of Vitamins, Бархатные ручки та Green Way. Виявлено органолептичні показники (колір, запах, зовнішній вигляд, мазок, консистенція) та фізико-хімічні (водневий показник рН, кількість вільного та зв'язаного лугу, кислотне число). Всі зразки були однорідними та приємними на запах. Показники рН досліджуваних зразків знаходяться в інтервалі від 4,8 до 7,8, кількість вільного та зв'язаного лугу – від $1,27 \pm 0,01$ до $5,60 \pm 0,01$, кислотне число – від 1,94 до 3,07.

Всі аналізи проводились відповідно до ГОСТів та ДСТУ. Визначено 5 органолептичних та 3 фізико-хімічних показника якості косметичних препаратів. При встановленні зовнішнього вигляду була зменшена маса аналізованого об'єкту в три рази (5 мл) в порівнянні з ГОСТом (15 мл). Внесені зміни не вплинули на якість визначення, але дозволили зменшити кількість реагентів, які були використані для аналізу. За результатами проведених аналізів встановлено, що всі досліджені косметичні зразки відповідають нормам Державного Стандарту України [5].

Література:

1. Р. М. Аношенкова, Л. П. Сидорова / Аналітичний контроль якості деяких косметичних зразків /// IV Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» 10 квітня 2020 р., м. Дніпро. С. 117.
2. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу “Аналітичний контроль якості харчових добавок та косметичних засобів” для студентів у курсу спеціальності 7.091628 «Хімічна технологія харчових добавок та косметичних засобів»/ Укл. А.М. Верб, О.Ю. Вашкевич, Т.О. Бубель. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2009. – 19 с.
3. ДСТУ 2472:2006. Продукція парфумерно-косметична. Терміни та визначення понять.
4. Бабина Е.И. «Разрабтка основных биотехнических процессов производства и системы управления качеством липидных косметических препаратов». Ставрополь, 2004, 128 стр.
5. ДСТУ 5009:2008. Вироби парфумерно-косметичні.

ВПЛИВ ФЛОКУЛЯНТУ FO 4800 НА ВЛАСТИВОСТІ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЬОГО

Ковальський О.С., Жук Л. П., Чернявська А.Ю.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

qwerty1112.gg@gmail.com

На сьогоднішній день реагентний спосіб очистки стічної води за допомогою флокулянтів майже повністю витіснив інші методи, що обумовлено більшою ефективністю при більш низьких матеріальних витратах. Необхідність моніторингу вмісту полімеру на етапах його синтезу та застосування обумовлена вимогами охорони навколишнього середовища. Токсичні продукти розпаду катіонних поліакриламідів з великими молярними масами здатні накопичуватись і збільшувати навантаження на природні екосистеми. Завдяки практичній суті та вартості катіонних флокулянтів важливим питанням є знаходження коректних методик аналізу в технічних розчинах полійонів і визначення їх залишкового вмісту після очистки стічних вод на промислових підприємствах. Такий аналіз є специфічним – він потребує урахування досить великого інтервалу молярних мас та молярно-масового розподілу полійонів. А якщо останні є технічними фракціями, то це ще більше ускладнює вирішення питання їх визначення та аналізу присутністю додаткових сполук. При цьому, гранично допустима концентрація для флокулянтів такого типу у воді становить 0,4 - 2 мг/л, тоді як вміст акриламиду в питній воді не повинен перевищувати 0,1 мг/л.

FO 4800 є достатньо дієвим катіонним флокулянтом, для якого притаманні властивості поліелектролітів. Завдяки унікальним властивостям водних розчинів поліелектролітів, як розчинників з різною полярністю і

поєднанням з високою організацією часток, ПЕ є важливими та перспективними середовищами для проведення досліджень.

Саме за допомогою модифікації поліелектролітами для зміни деяких властивостей органічних речовин досягають отримання нових і ефективних аналітичних систем, тому дослідження актуальне і необхідне.

Методом спектрофотометрії вивчено вплив флокулянту ФО 4800 (триметиламмонійетилакрилат хлориду) на хіміко-аналітичні характеристики найбільш гідрофобного з сульфоталеїнових барвників бромтимолового синього (БТС). Показано зміну спектральних властивостей в діапазоні рН від 5 до 7 при введенні у розчин барвника полімеру, що свідчить про наявність взаємодії між барвником та поліелектролітом (рис. 1, 2, 3).

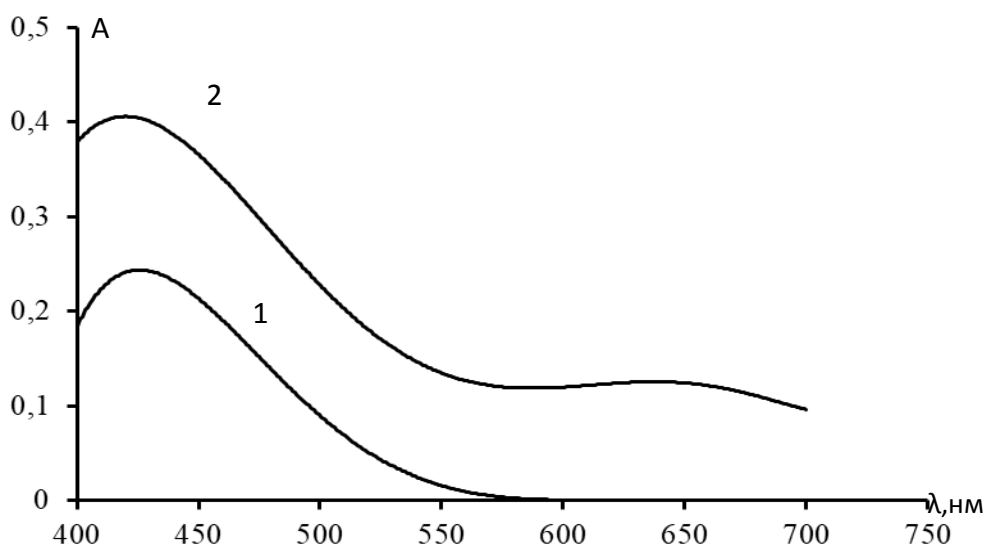


Рис. 1 – Спектри поглинання розчину БТС у відсутності (1) та присутності (2) флокулянту ФО 4800 при рН 5. $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{ФО 4800}} = 2$ мг/дм³, СФ-26; $l = 2,0$ см.

Для йонних форм барвника характерно існування до рН 7,3 форми HR^{1-} ($\lambda = 440$ нм), яка відповідає іонізації сульфогрупи БТС, та при подальшому збільшенні рН розчину відбувається депротонізація гідроксильної групи барвника з утворенням двозарядної аніонної форми R^{2-} ($\lambda = 620$ нм) рис. 1-3).

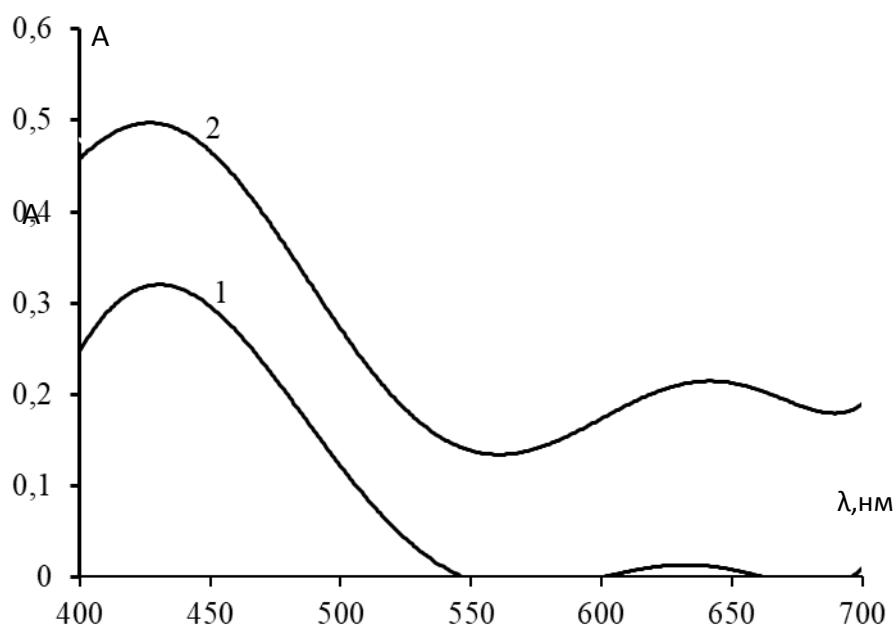


Рис. 2 – Спектри поглинання розчину БТС у відсутності (1) та присутності (2) флокулянту ФО 4800 при рН 6. $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{ФО 4800}} = 2$ мг/дм³, СФ-26; $l = 2,0$ см.

Спектри поглинання барвника БТС при введенні ФО 4800 відрізняються електронними спектрами. В усьому вивченому інтервалі кислотності середовища в присутності модифікуючого агента ФО 4800 спостерігається зростання інтенсивності поглинання усіх спектральних кривих. Це може бути пов'язано з додатковим гідрофобним зв'язуванням метильних груп барвника з полімерним ланцюгом.

Уже при рН 5 в спектрі з'являється довгохвильова смуга, характерна двозарядному аніону. Різницеві спектри (рис. 4) свідчать про відхилення від адитивності в розчинах БТС за наявності ФО 4800. При чому, прискорюється утворення двозарядного аніона барвника. Зазначені зміни свідчать про утворення іонних асоціатів БТС- ФО 4800, що впливає на зсув депротонізації в більш кислу область середовища.

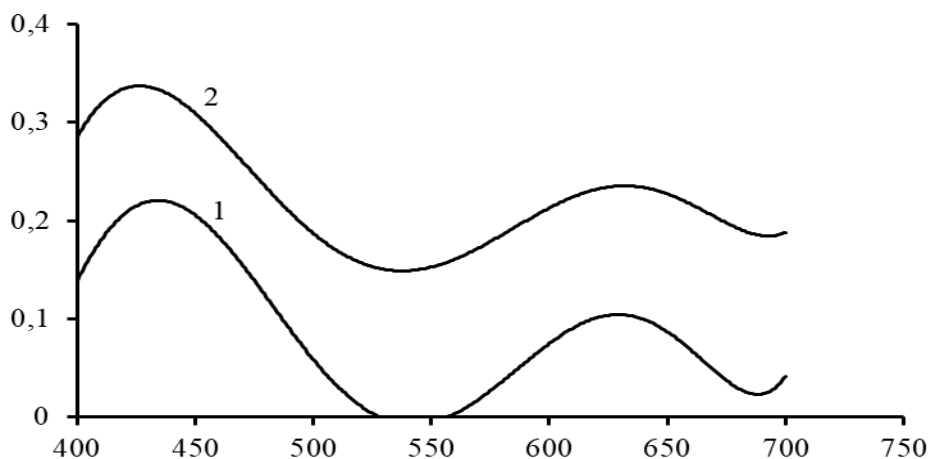


Рис. 3 – Спектри поглинання розчину БТС у відсутності (1) та присутності (2) флокулянту FO 4800 при рН 7. $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{FO 4800}} = 2$ мг/дм³, СФ-26; $l = 2,0$ см.

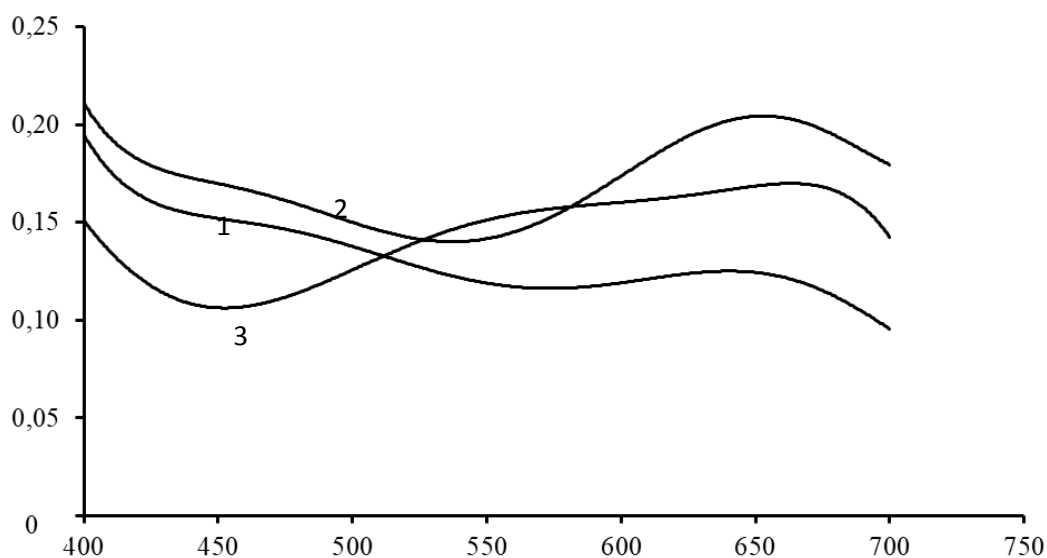


Рис. 4 – Різницеві спектри поглинання розчинів БТС-FO 4800 при рН: 5 (1), 6 (2), 7 (3). $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{FO 4800}} = 2$ мг/дм³, СФ-26; $l = 2,0$ см.

Цікаві сфери застосування БТС можуть бути розширені завдяки набуттю нових властивостей і нових реакційних центрів.

**ВПЛИВ НА ВЗАЄМОДІЮ НАТАМІЦИНУ З
КРЕЗОЛОВИМ ЧЕРВОНИМ ФЛОКУЛЯНТУ ФО 4800**

Баланенко А.Д., Головка О.Є., Жук Л.П.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 72

hanna.balanenko@ukr.net

Натаміцин є природним консервантом антимікотичної дії. Основною сферою його застосування є медицина та обробка продуктів харчування, схильних до впливу цвілі і дріжджів. У цілому препарат вважають нетоксичним.

Однак, за останніми дослідженнями доведено його мутагенну дію. Отже, вміст натаміцину, як у лікарських засобах, так і у харчових продуктах, як добавки E235, потребує суворого обмеження і контролю через властивість антиміотиків вбивати не тільки шкідливі грибки і бактерії, але й мікроорганізми, що беруть участь у процесах життєдіяльності організму людини. Тому важливість розробки простої та зручної методики контролю наявності та кількісного вмісту натаміцину в лікарських засобах та продуктах харчування безперечна.

Спектрофотометрично досліджено вплив поліелектроліту ФО 4800 (сополімер акриламід у триметилмоніетилакрилат хлориду) та натаміцину на барвник сульфоталеїнового ряду – крезоловий червоний (КЧ).

Експериментально визначено, що барвник змінює забарвлення з жовтого на пурпурне в інтервалі рН від 7,5 до 10,0 що відповідає процесу дисоціації і утворенню двозарядного аніону. Знайдене значення рК КЧ лежить в області 8,90.

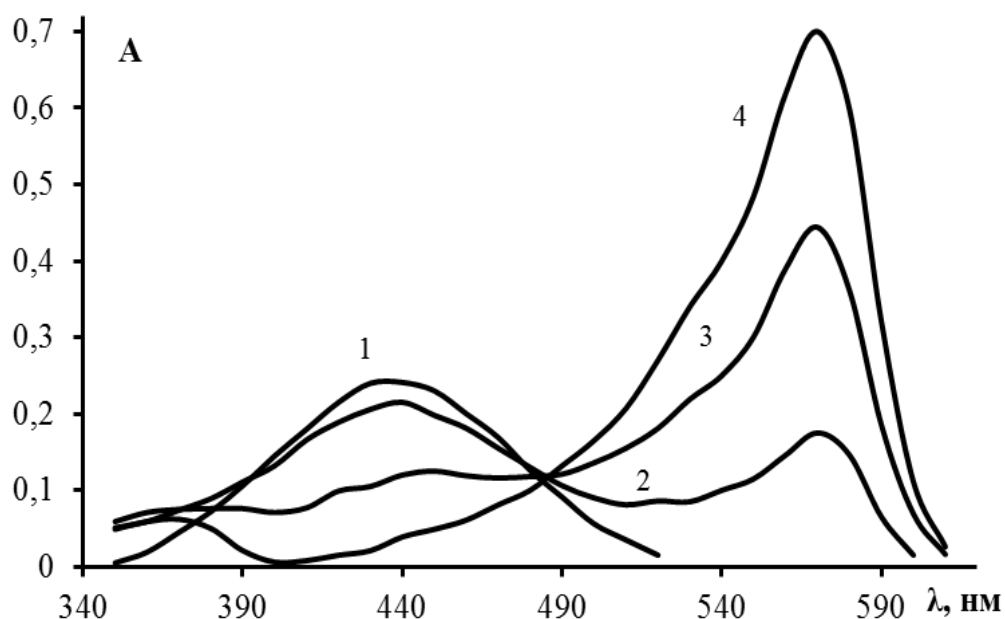
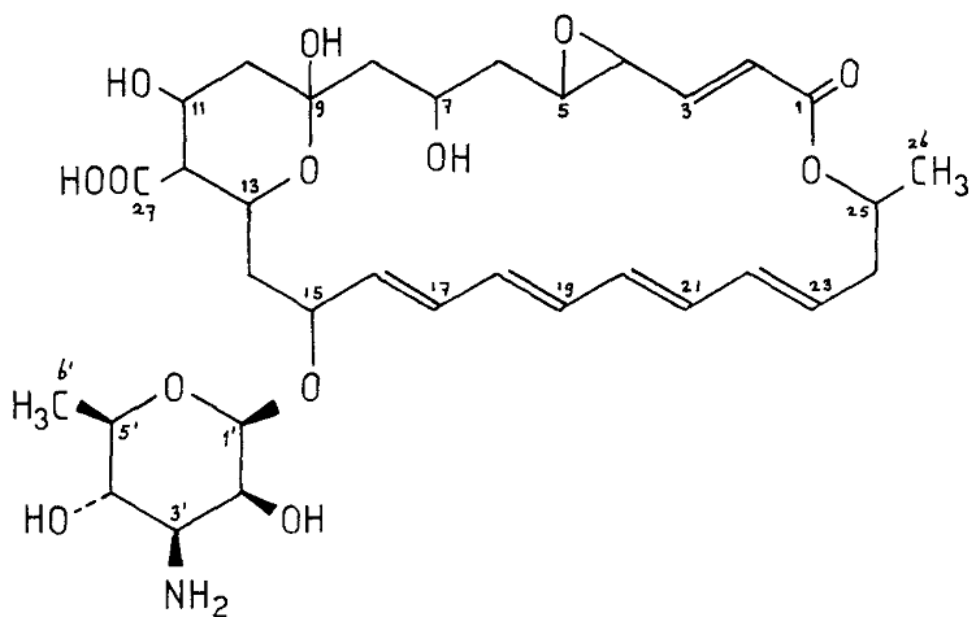
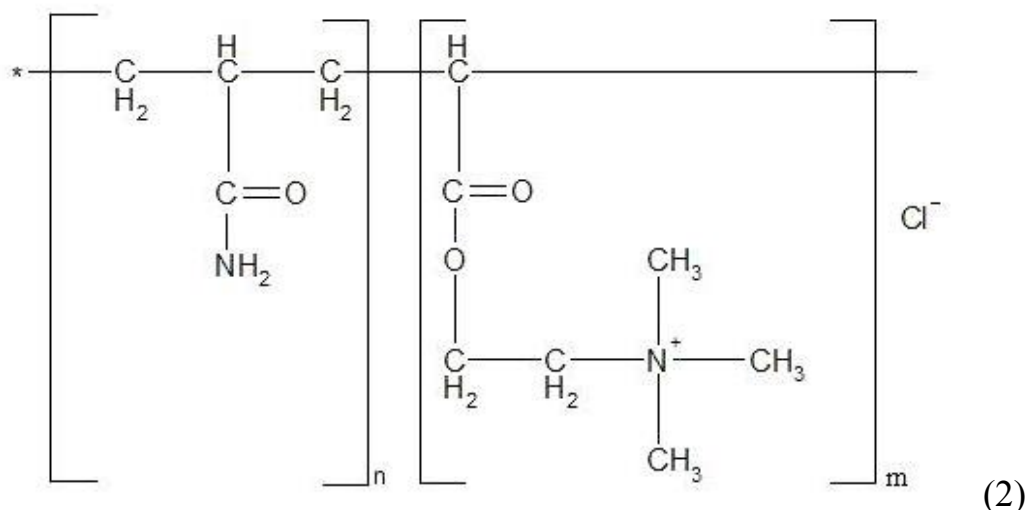


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів КЧ при рН: 3 (кр. 1), 8 (2), 9 (3) та 10 (4). $C_{\text{КЧ}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, СФ-26; $l = 2,0$ см

При рН 8 (рис.1) КЧ знаходиться в аніонній формі: 94 % у вигляді однозарядної, 6 % – двозарядної, і може найбільш ефективно взаємодіяти з катіонними сполуками натаміцином (1) та поліелектролітом (2), тому подальші дослідження доцільно проводити саме за таких умов.



(1)



Визначено, що при введенні в розчини КЧ як поліелектроліту, так і натаміцину спостерігається зміна спектральних властивостей барвника (рис. 2).

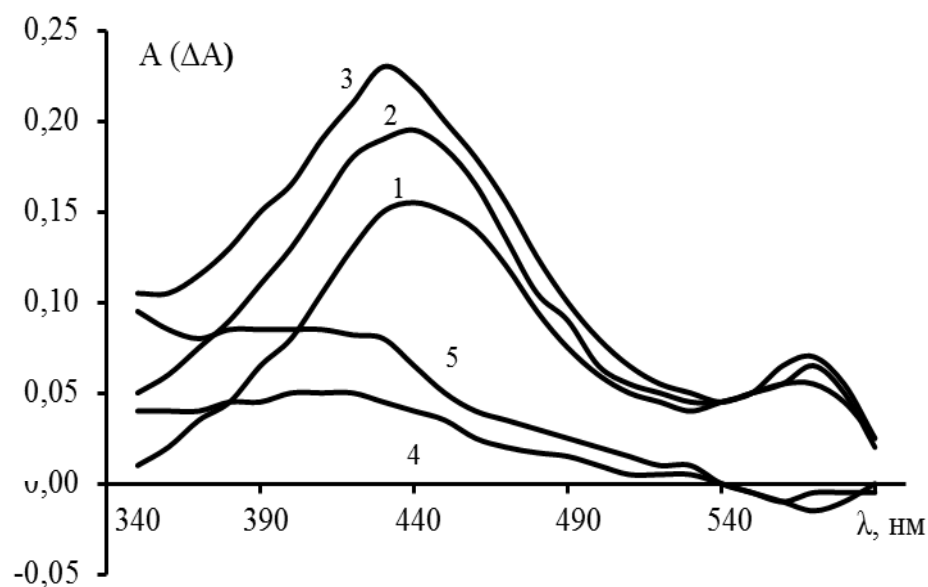


Рис. 2 – Спектри поглинання розчинів КЧ (1), КЧ- натаміцин (2), КЧ-FO 4800 (3) та відхилення від адитивності: натаміцин (4) і поліелектроліт (5) при рН 8. $C_{\text{КЧ}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{FO 4800}} = 4 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, $C_{\text{натаміцину}} = 2,46 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ СФ-26; $l = 2,0$ см

При додаванні до розчинів КЧ сополімеру акриламід у триметиламонійетилакрилат хлоридом або натаміцину спостерігається зростання оптичної густини в області поглинання моноаніона барвника і зменшення в області поглинання дианіона при невеликому гіпсохромному зміщенні максимумів спектрів поглинання. Зростання оптичної густини на 30 % у випадку натаміцину та на 50 % у випадку FO 4800, наявність однієї ізобестичної точки можна було б пов'язати з гальмуванням процесу йонізації барвника. Проте широкі короткохвильові смуги в різницевих спектрах свідчать про відхилення від адитивності, тобто на наявність взаємодії між компонентами, більше виражену у випадку поліелектроліту, що може бути пов'язано з більшим внеском у зв'язування гідрофобних взаємодій. Це вказує на утворення «специфічних» йонних асоціатів між аніонною формою барвника та як поліелектролітом, так і натаміцином.

Аддукт КЧ з натаміцином дає менше виражений аналітичний сигнал, ніж з FO 4880, але поява короткохвильового плеча в його спектрі з максимумом при 420 нм може сприяти збільшенню чутливості реакції, сталість його в спектрі відхилення від адитивності, – не тільки зростанню надійності результатів вимірювань, а і можливості проведення фотометричних визначень.

Наявність в молекулі натаміцину карбоксильної і гідроксогруп можуть стати джерелом взаємодії з катіонами поліелектроліту. Можна припустити утворення трикомпонентної системи барвник- FO 4880-натаміцин, що сприятиме певному синергічному ефекту. Тому доцільно та перспективно дослідження модифікуючого впливу поліелектроліту на взаємодію КЧ з натаміцином, що буде сприяти розробці простої та ефективної спектрофотометричної методики кількісного визначення вмісту натаміцину.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
НІТРОГЕНОВМІСНИХ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН З
ВИКОРИСТАННЯМ АНІОННИХ БАРВНИКІВ**

Ромашко А.Ю., Хеджазі М., Вишнікін А.Б.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, Україна

e-mail: annaromashko98@gmail.com

Серед численних органічних реагентів вигідно виділяються флуоресцеїнові барвники, які здатні утворювати інтенсивно забарвлені продукти в реакціях з багатьма лікарськими речовинами, оскільки вони мають дуже високий до 10^5 молярний коефіцієнт світлопоглинання.

У цій роботі для визначення мебеверину описаний простий, чутливий та точний спектрофотометричний метод. За основу взято реакцію іоно-асоціативної взаємодії протонованої групи в мебеверині з аніонними барвниками. Досліджено реакцію МГХ з представником флуоресцеїнових барвників еритрозином.

Спектри поглинання вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 в інтервалі довжин хвиль 350-700 нм в кюветі з довжиною поглинаючого шару $l=1$ см. Для вибору аналітичних довжин хвиль готували декілька розчинів, які містили мебеверин ($1,08 \times 10^{-5}$ М), барвник (1×10^{-5} М), ацетатний буферний розчин. Додаванням хлоридної кислоти встановлювали $pH = 3,5$. Зі спектрів на рис. 1 визначили, що максимум у спектрі поглинання еритрозина знаходиться при 525 нм, а максимум у різницевому спектрі розчину іонного асоціату МГХ з еритрозином при 550 нм. За аналітичну довжину хвилі приймають таку довжину хвилі, при якій спектр поглинання комплексу аналіту з реагентом максимально сильно відрізняється від спектру поглинання реагенту. У подальшому як аналітичну довжину хвилі використовували 550 нм.

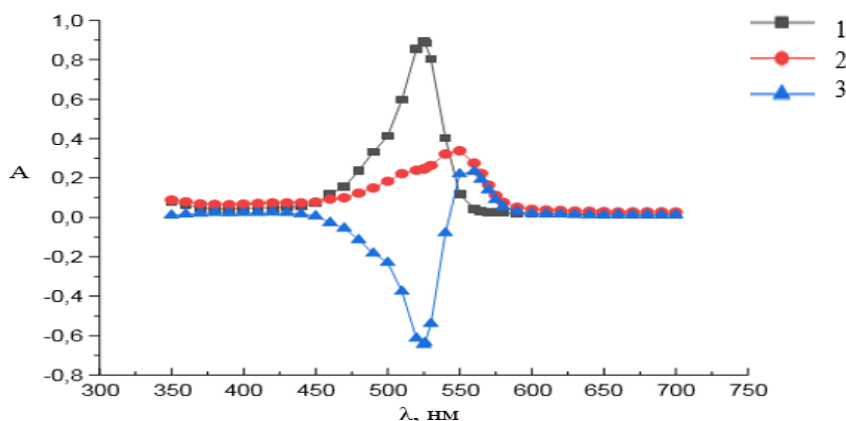


Рис. 1- Спектри поглинання: Еритрози́ну (1×10^{-5} М) (1), іонного асоціату МБГ з еритрози́ном (2), різнице́вий спектр (3). рН = 3.5, l=1 см, $\varepsilon = 82500$

Мебеверин має третинну аміногрупу, яка легко протонується в кислому середовищі, утворюючи позитивно заряджений катіон. Іонно-асоціативний комплекс утворюється при взаємодії протонованої третинної аміногрупи мебеверину з іонізованою групою еритрози́ну через електростатичне притягання та гідрофобну взаємодію. Запропонована структура іонного асоціату показана на рис. 2.

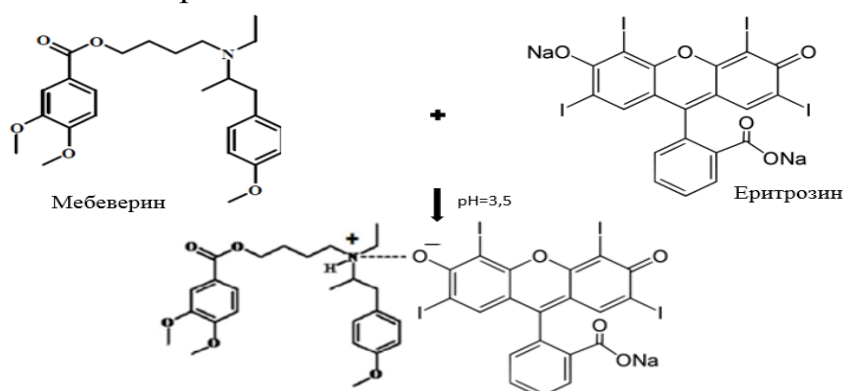


Рис. 2 – Схема утворення іонного асоціату між МБГ та еритрози́ном

Розглянуто утворення іонно-асоціативного комплексу і показано, що при введенні у розчин барвника мебеверину спостерігається зміна спектральних властивостей, що свідчить про взаємодію між барвником та мебеверину. Задовільна чутливість та простота перспективна для розробки методики визначення мебеверину в лікарських препаратах.

ЕЛЕКТРОДНО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ, СЕЛЕКТИВНИХ ДО ВІТАМІНУ РР

Гончаров Т.А., Маторіна К.В.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

0959398707taras@gmail.com

Нікотинова кислота та нікотинамід, який має назву вітаміну РР (РР) широко застосовуються у складі лікарських препаратів та харчових добавок, вони займають провідне місце у профілактичній медичній практиці, а також у харчовій промисловості при створенні продуктів спеціального призначення. Саме тому вміст вітаміна РР у продуктах харчування і фармацевтичних препаратах суворо регламентується. Відомо, що для живого організму шкідливими є як його недостача, яка викликає пелагру, так і надлишок, який викликає біль у м'язах, сухість шкіри, свербіж, нудоту, блювоту, діарею, порушення ритму серця, гіперглікемію та гіперурикемію.

Актуальність досліджень обумовлена потребами аналітичного контролю, а саме необхідністю визначення кількісного вмісту нікотинової кислоти у харчових добавках, лікарських препаратах і сільськогосподарській продукції (тваринного та рослинного походження) через зростаюче число фактів їх фальсифікації. У зв'язку з цим необхідні пошук і розробка нових експресних, достатньо чутливих та простих у виконанні методик визначення нікотинової кислоти та нікотинамиду.

Відомо багато методів для визначення вітаміну РР, найбільш вживаними з яких є хроматографія ($C_{\min}=6$ мг/л), полярографія, колориметрія ($C_{\min}=1-5$ мкг/мл) та йодометрія. Частіше всього вміст РР визначають у зразках молочних та хлібобулочних продуктів, медикаментів та м'яса. На жаль, недоліком відомих методів визначення є використання складного

апаратного оформлення, його висока вартість, тривала та складна пробопідготовка, необхідність застосування токсичних органічних реагентів.

Цікавою з точки зору аналітичних та метрологічних характеристик є розробка сенсорів з потенціометричною реєстрацією аналітичного сигналу. Розповсюдженими є пластифіковані полівінілхлоридні мембрани, в які імплантують електродно-активну речовину (ЕАР). Як правило, це малорозчинний йонний асоціат, до складу якого входить визначуваний йон або компонент.

Мета роботи – конструювання потенціометричного РР-селективного сенсору та розробка чутливої, експресної та простої у виконанні потенціометричної методики визначення РР у водних розчинах.

Попередньо проведені спектрофотометричні дослідження водних розчинів асоціатів вітаміну РР з алізариновим червоним (АЧ), молібдофосфорною кислотою (МФК) та сіллю CrCl_3 в інтервалі рН 2,0-9,0, розчин порівняння – дистильована вода. Спектри поглинання розчинів виміряні на спектрофотометрі СФ-26.

Встановлено утворення малорозчинних асоціатів вітаміну РР з МФК та CrCl_3 , завдяки чому вони успішно були використані у якості ЕАР полівінілхлоридних мембран, пластифікованих дибутилфталатом. Синтез чутливої полімерної мембрани здійснювали за стандартною методикою з використанням дибутилфталату та циклогексанону.

Отримали електродну функцію сенсорів у водних розчинах вітаміну РР в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для отримання найкращих електродно-аналітичних характеристик обирали концентрацію внутрішнього розчину, оптимальною є концентрація $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, приготованого на фоні 1 М розчину KSCN. Вимірювання проведені за допомогою йономеру універсальний ЕВ-74.

Встановлені електродно-аналітичні характеристики узагальнені у таблиці 1.

Таблиця 1 Електродно-аналітичні характеристики, сконструйованих сенсорів, селективних до вітаміну РР

ЕАР	S, мВ/рС	рС	Час відгуку, хв
РР-МФК	63	2,0 – 5,3	2
РР- CrCl ₃	55	2,0 – 5,0	2

З таблиці 1 видно, що сконструйовані РР-сенсори мають крутизну електродної функції, яка відповідає нахилу для однозарядних йонів. Більш чутливим до вмісту нікотинової кислоти є потенціометричний сенсор на основі асоціату РР-МФК, для якого крутизна електродної функції вище та робочий діапазон ширший. Дрейф потенціалу електродної функції в області низьких концентрацій визначуваної речовини не перевищує 5 мВ/рС.

Сконструйовані РР-сенсори апробовані на модельних водних розчинах вітаміну РР ($P=0,95$; $n=5$) в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, відносне стандартне відхилення не перевищує 6%.

Встановлено, що синтезовані платифіковані мембрани зберігають свої електродно-аналітичні характеристики при зберіганні у ексікаторі протягом 10 місяців з моменту виготовлення.

Таким чином, встановлені електродно-аналітичні характеристики РР-сенсорів на основі РР-МФК та РР- CrCl₃, які можуть бути використані для розробки потенціометричної методики визначення нікотинової кислоти у лікарських препаратах та продуктах харчування рослинного та тваринного походження.

**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ,
СЕЛЕКТИВНІ ДО ВІТАМІНУ В₆
Висоцький О. Д., Маторіна К.В.**

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

matorina_katerina@ukr.net

Для визначення піридоксину (вітамін В₆) (ПГ) серед оптичних методів найбільш популярними є спектрофотометрія (регресія часткових найменших квадратів, першої похідної) та флуоресценція (синхронізована, затухання та пряма з оптосенсором); метод хемілюмінесценції з введенням потоку [10-11], розроблені методики визначення за допомогою метода Вієродта, методу стандартного додавання Н-точки та спектрофотометрії другої похідної.

Для аналізу об'єктів зі складною матрицею зазвичай використовують хроматографічні методи аналізу з попередньою пробопідготовкою, наприклад: діодо-матричну вискоєфективну рідинну хроматографію (ВЕРХ), ВЕРХ, ВЕРХ із зворотною фазою, ультравискоєфективну рідинну хроматографію (УЕРХ), вискоєфективну тонкошарову рідинну хроматографію, при цьому визначення проводять за допомогою УФ-детектування для ВЕРХ, для рідинної хроматографії використовують мас-спектроскопію, для ВЕРХ і УЕРХ - флуоресценцію.

В сучасній аналітичній практиці дуже поширеними є гібридні методи визначення аналітів, наприклад для вітаміну В₆ це: флуориметричний метод з твердофазною екстракцією, метод газової хроматографії з мас-спектроскопією та метод ВЕРХ з мас-спектроскопією.

Серед електрохімічних методів визначення піридоксину поширеним є потенціометричний метод, метод капілярного електрофорезу та вольтамперометричний метод (циклічна та квадратично-хвильова, циклiчна і диференційно-пульсова, лінійна та квадратично-хвильова, сучасні розробки

присвячені амперометричному методу з потоком вприскування та електрохемілюмінесцентному.

За допомогою електрохімічних методів визначають піридоксин гідрохлорид у фармацевтичних препаратах, харчових зразках, зразках сечі, крові і рослин. Майже у всіх випадках піридоксин визначають у суміші з іншими вітамінами. Найпоширенішими електрохімічними методами визначення B_6 є диференційно-пульсова вольтамперометрія, найчутливішим методом – електрохемілюмінесцентний ($4,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л).

Мета роботи – конструювання потенціометричного піридоксин-селективного сенсору та розробка чутливої, експресної та простої у виконанні потенціометричної методики визначення ПГ у водних розчинах.

У якості електродно-активної речовини (ЕАР) полімерної мембрани використаний асоціат ПГ з алізариновим червоним (АЧ) – АЧ – B_6 . Синтез чутливої полімерної мембрани здійснювали за стандартною методикою з використанням дибутилфталату та циклогексанону.

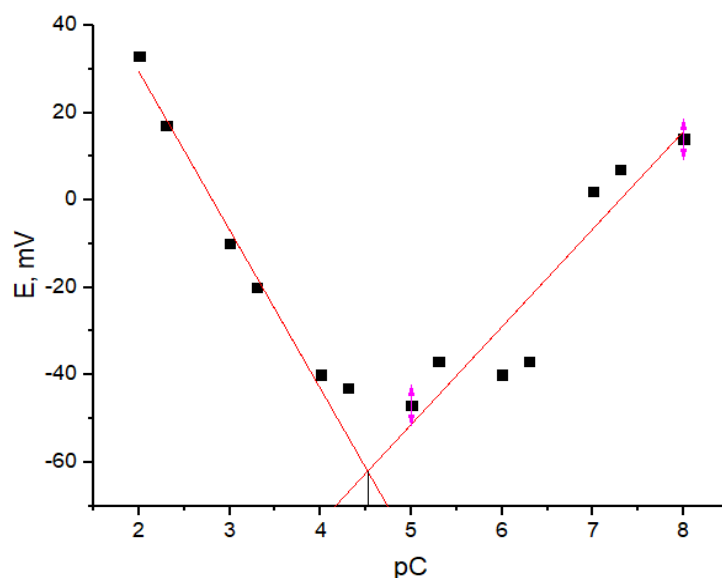


Рис. 1 Залежність потенціалу сенсору з ЕАР: ПГ-АЧ від концентрації вітаміну B_6 (концентрація внутрішнього розчину вітаміну B_6 $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.).

Отримана електродна функція сконструйованого сенсору на основі асоціату АЧ – B_6 у водних розчинах в інтервалі концентрацій піридоксину 10^{-}

⁸ до 10^{-2} моль/л (рис.1). Як видно з залежності, сенсор має дві області концентрації: $S = 36,3$ мВ/рС (рС 2-4), $R^2 = 0,98$ та $S = 22,4$ мВ/рС (5-8), $R^2 = 0,84$. При рС = 4,56 електродна функція змінює свій знак на протилежний.

Для вибору оптимальних умов визначення чутливу мембрану сконструйованого піридоксин-селективний сенсор кондиціонування у розчині визначуваного компонента ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) протягом 1 та 3 діб. Отримані електродні функції піридоксин-селективного сенсору за умов кондиціонування наведені на рис. 2 та рис.3.

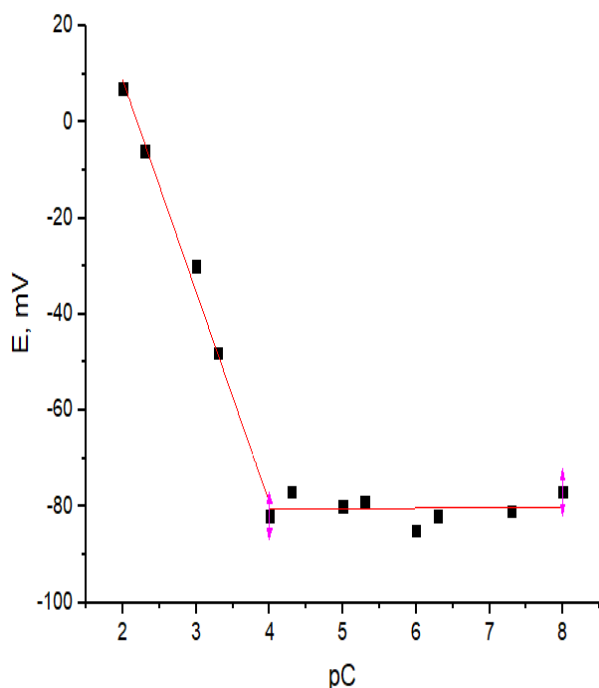


Рис.2 Залежність потенціалу сенсору з ЕАР: ПГ-АЧ від концентрації вітаміну В₆ при кондиціонуванні протягом 3 діб.

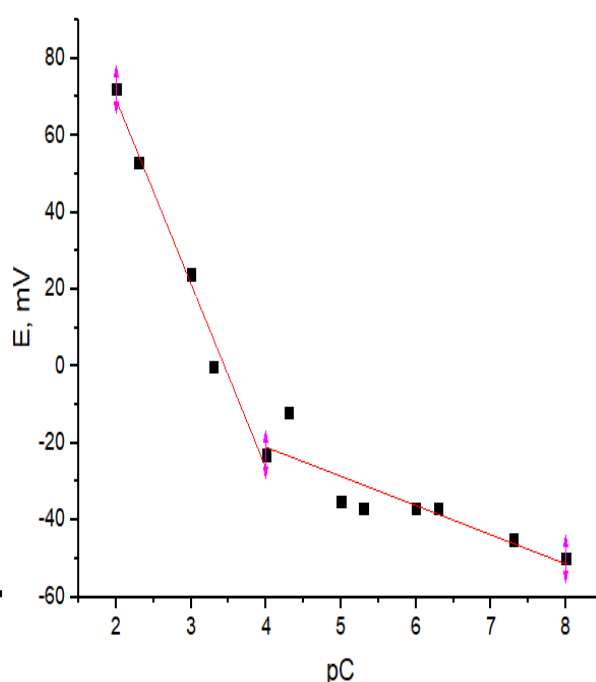


Рис.3 Залежність потенціалу сенсору з ЕАР: ПГ-АЧ від концентрації вітаміну В₆ при кондиціонуванні протягом 1 доби.

У випадку кондиціонування протягом трьох діб сенсор має крутизну електродної функції $S = 43,9$ мВ/рС при рС 2-4, $R = 0,99$; а у випадку витримки чутливої полімерної мембрани протягом 1 доби у розчині ПГ з концентрацією $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л - $S = 47,9$ мВ/рС, $R = 0,98$ у тому ж робочому інтервалі сенсору. Тобто кондиціонування синтезованої мембрани не є доцільним в цьому випадку, так як зникає можливість визначення

піридоксину в області низьких концентрацій. При цьому дрейф потенціалу складає лише 2 мВ/добу.

Узагальнені електродно-аналітичні характеристики сконструйованого піридоксин-селективного сенсору узагальнені у таблиці 1.

Таблиця 1 Електродно-аналітичні характеристики, сконструйованого піридоксин-селективного сенсору

Умови визначення	S, мВ/рС	рС	Час відгуку, хв	Дрейф потенціалу, мВ/добу
без кондиціонування	36	2,0 – 4,0	1	3
	22	5,0-8,0	2	4
кондиціонування протягом 1 доби	44	2,0 – 4,0	1	2
кондиціонування протягом 3 діб	48	2,0 – 4,0	1	2

Сконструйований піридоксин-селективний сенсор апробований на модельних водних розчинах вітаміну В₆ (P=0,95; n=5) в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, відносне стандартне відхилення не перевищує 4,3 %.

Запропонований піридоксин-селективний сенсор на основі ЕАР: ПГ-АЧ можна використовувати для визначення вітаміну В₆ у водних розчинах.

РОЗРОБКА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРУ, ЧУТЛИВОГО ДО РИБОФЛАВІНУ

Рузієва Є.Ю., Маторіна К. В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпро, пр. Гагаріна 72*

Вітамін В₂ (рибофлавін, лактофлавін) - один з найбільш важливих водорозчинних вітамінів завдяки його біологічній ролі, яка полягає в тому, що він входить до складу великого числа найважливіших окиснювально-відновних ферментів та регулює окисні процеси у клітинах. Згідно літературних даних його добова норма в середньому складає 1,3 мг. Рибофлавін (РФ) називають «вітаміном краси», тому що від нормальної концентрації цієї речовини у нашому організмі залежить стан шкіри, нігтів та волосся. Нестача цього вітаміну в організмі людини проявляється візуально у вигляді ураження слизової оболонки губ, язви у кутках роту, себореюного дерматиту на носогубній складці, крилах носу, вухах, повіках; також розвиваються зміни в органах зору.

Джерелом вітамінів для організму людини переважно є харчові продукти, але за певних умов можливим є розвиток як авітамінозу, так й гіповітамінозу. Одним зі шляхів подолання яких, є певна дієта та прийом вітамінних препаратів. Зниженню рівня РФ в організмі сприяють: погодні умови, великі психологічні та фізичні навантаження, погана робота щитовидної залози та надмірне споживання алкоголю.

Актуальним є контроль вмісту РФ у вітамінних препаратах експресним та чутливими методиками. Найбільше цим вимогам задовільняють потенціометричні методики визначення біологічно-активних речовин.

Мета роботи – конструювання потенціометричного сенсору, чутливого до вмісту рибофлавіну у водному розчині.

Попередньо проведені спектрофотометричні дослідження у видимій області спектру для встановлення оптимального співвідношення компонентів в асоціатах алізаринового червоного (АЗ) та акридинового жовтого (АК) в інтервалі рН 1,0-10,0, розчин порівняння – дистильована вода. Спектри поглинання розчинів виміряні на спектрофотометрі СФ-26.

Асоціати АЗ-РФ та АК-РФ були використанні у якості ЕАР полівінілхлоридних мембран, пластифікованих дибутилфталатом. Синтез чутливої полімерної мембрани здійснювали за стандартною методикою з використанням дибутилфталату та циклогексанону.

Отримали електродну функцію сконструйованих сенсорів у водних розчинах вітаміну В₂ в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для отримання найкращих електродно-аналітичних характеристик обирали концентрацію внутрішнього розчину, оптимальною є концентрація $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, приготованого на фоні 1 М розчину KSCN. Вимірювання проведені за допомогою йономеру універсальний ЕВ-74. Встановлені електродно-аналітичні характеристики узагальнені у таблиці 1.

Таблиця 1 Електродно-аналітичні характеристики, сконструйованих сенсорів, селективних до вітаміну В₂

ЕАР	S, мВ/рС	рС	Час відгуку, хв
АЗ-РФ	58	3,0 – 5,3	2
АК-РФ	55	2,5– 5,0	3

Таким чином, сконструйовані сенсори, селективні до вітаміну В₂, можуть бути використані для його кількісного визначення у водних розчинах.

СЕКЦІЯ

ОРГАНІЧНА ТА ФАРМАЦЕВТИЧНА ХІМІЯ

Керівник: Аніщенко Андрій Олександрович, доц. каф. фізичної,
органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Секретар: Гапонов Олександр Олексійович, ст. наук. спів.

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ АЦИЛЮВАННЯ ФЕРОЦЕНУ

Борисенко І.О., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

e-mail: borysenkoir@gmail.com

Структура та реакційна здатність металоценів протягом багатьох років були предметом численних теоретичних та експериментальних досліджень. Стабільні металоцени легко вступають у реакції електрофільного заміщення, що дозволяє безпосередньо вводити у молекули різноманітні функціональні групи. Практично реакції Фріделя-Крафта стали важливим методом модифікації циклопентадієнільних лігандів після того як Вудвард та колеги отримали перші дизаміщені похідні фероцену за допомогою ацилювання за Фриделем-Крафтсом [1].

Розенблум та ін. [2] та Кеннінгем [3-5], експериментально вивчали реакції електрофільного заміщення (протонування, ацилювання, меркурування), і зробили висновок, що жорсткі електрофіли проявляють екзо атаку (див. рис. 1), м'які електрофіли – ендо атаку. Теоретичне дослідження механізму реакції електрофільного заміщення фероцену з двома жорсткими електрофілами (протонування та ацилювання) та одним м'яким електрофілом (меркурування) за допомогою теорії функціоналу густини методами LDA та B-PW91 з використанням базисного набору triple- ξ -STO [6] дало результати, що узгоджуються з експериментом.

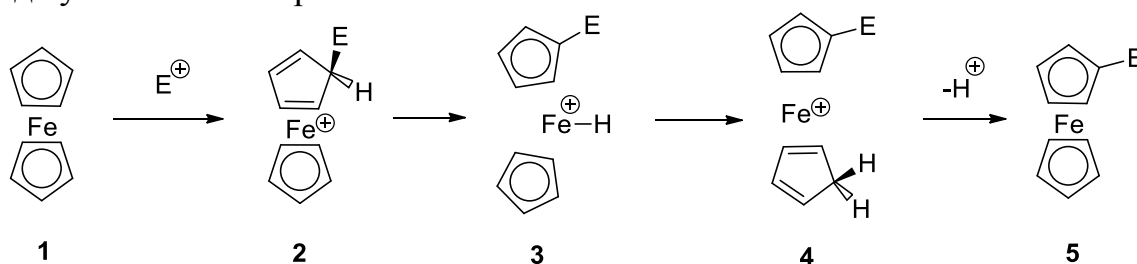
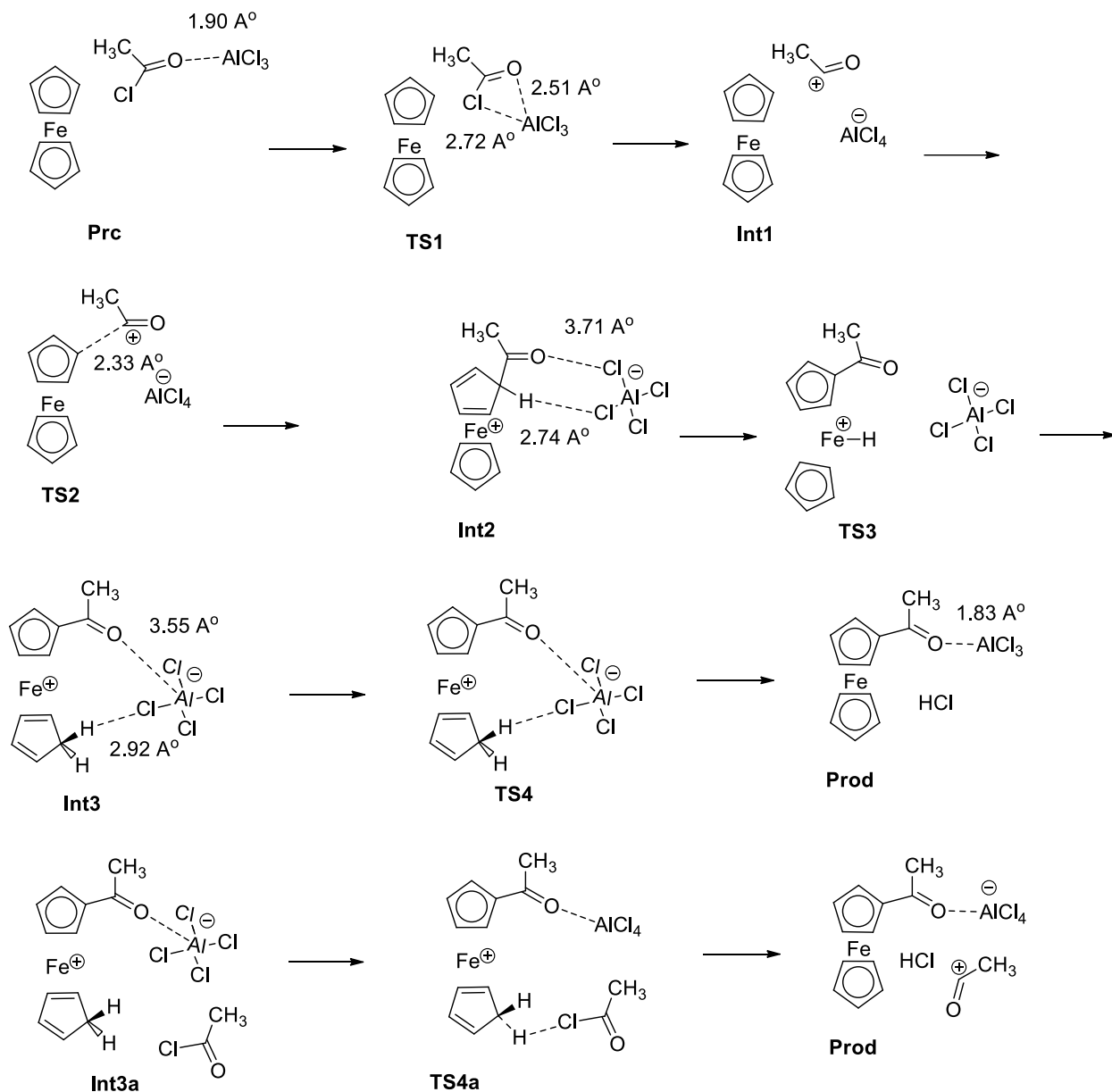


Рис.1 Загальний механізм електрофільного заміщення фероцену (екзо атака жорсткого електрофілу).

Метою данної роботи є квантово-хімічне дослідження реакції ацилювання фероцену за участь алюміній хлориду як каталізатора процесу. Для розрахунків був обраний метод функціоналу густини B3LYP та базисні набори 6-31G* для атомів C, H, O, Cl та LANL2DZ для атомів Fe і Al. Усі розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету GAUSSIAN 16, ефекти розчинника (дихлорметан) враховувалися в межах континуальної сольватної моделі SMD.

Як передреакційний комплекс рис.2 Prc розглядався комплекс ацетилхлориду з алюміній хлоридом, в якому карбонільний Оксиген групи MeCOCl зв'язаний з атомом алюмінію в AlCl_3 координаційним зв'язком.



У структурі перехідного стану **TS1** відбувається одночасний розрив зв'язку $\text{Al}-\text{O}$ та утворення $\text{Al}-\text{Cl}$. Це приводить до проміжного комплексу **Int1**, що включає іон ацилію ($\text{Me}-\text{CO}^+$) стабілізований за рахунок атомів Карбону та Хлору. Стадія утворення електрофільного агенту є лімітуючою стадією всього процесу ацилювання $\Delta E_{\text{акт}}$ становить $19,7$ ккал/моль. Процес приєднання ацилію до фероцену характеризує перехідний стан **TS2** та отриманий аддукт **Int2**. Далі відбувається координація протону за атомом Fe та перенос цього протону на друге циклопентадієнове кільце фероцену, що

підтверджено локалізованими перехідним станом TS3 та інтермедіатом Int3. Утворення продукту реакції ацилфероцену може відбуватися за рахунок відщеплення протону з ендо положення (Int3, TS4) за участю молекули алюміній хлориду або з екзо положення (Int3a, TS4a) як результат генерації електрофілу з другої молекули ацетилхлориду.

Література:

[1] Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. A new aromatic system. *Journal of the American Chemical Society* 1952, 74(13), pp 3458–3459. doi:10.1021/ja01133a543

[2] Rosenblum, M.; Santer, J. O.; Howells, W. G. The Chemistry and Structure of Ferrocene. VIII. Interannular Resonance and the Mechanism of Electrophilic Substitution. *Journal of the American Chemical Society* 1963, 85(10), pp1450–1458. doi:10.1021/ja00893a015

[3] Cunningham, A. F. Friedel-Crafts acetylation of bis(trimethylsilyl)- and bis(tributylstannyl)ferrocene: implications on the mechanisms of acylation and proton exchange of ferrocene derivatives. *Journal of the American Chemical Society* 1991, 113(13), pp 4864–4870. doi:10.1021/ja00013a023

[4] Cunningham, A. F. Sequential Friedel-Crafts Diacetylation of Ferrocene: Interannular Proton Transfers as a Mechanistic Probe. *Organometallics* 1994, 13(6), pp 2480–2485. doi:10.1021/om00018a047

[5] Allan, F.; Cunningham, Jr. Mechanism of Mercuration of Ferrocene: General Treatment of Electrophilic Substitution of Ferrocene Derivatives. *Organometallics* 1997, 16, pp 1114-1122. doi:10.1021/om960815

[6] Mayor-López, M. J.; Weber, J.; Mannfors, B.; Cunningham, A. F. Density Functional Study of Protonated, Acetylated, and Mercured Derivatives of Ferrocene: Mechanism of the Electrophilic Substitution Reaction. *Organometallics* 1998, 17(23), pp 4983–4991. doi:10.1021/om980218i

**МЕХАНІЗМ РОЗКРИТТЯ ЕПОКСИДНОГО ЦИКЛУ,
КАТАЛІЗОВАНОГО ЛІМОНЕН-1,2 ЕПОКСИДГІДРОЛАЗОЮ.
ДОСЛІДЖЕННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ RM7
Олешко Л. В., Борисенко І.О., Оковитий С.І.**

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72

E-mail: lo3781900@gmail.com

Використання методів обчислювальної хімії для дослідження механізмів реакцій каталізованих ферментами є важливим і водночас складним завданням. У загальному випадку для відображення механізму необхідно визначити геометричні та енергетичні параметри всіх стабільних проміжних сполук та перехідних станів, що беруть участь в каталітичному циклі. На сьогодні для моделювання ферментативних процесів застосовують квантово-хімічні (QM) методи, або комбінований підхід з використанням методів квантової механіки та молекулярної механіки (QM/MM). Протягом останніх десятиліть зросла точність напівемпіричних методів для моделювання слабких взаємодій, таких як водневі зв'язки і взаємодії Ван-дер-Ваальсового типу [1, 2], що дозволяє ефективно використовувати ці методи для розрахунку комплексів субстрат-фермент [3].

Метою даної роботи є квантово-хімічне моделювання механізму реакції розкриття епоксидного циклу, каталізованого лімонен-1,2-епоксидгідролазою. Розрахунки проводилися напівемпіричним методом RM7, за алгоритмами розробленими та реалізованими в програмі Морас2016 для моделювання великих органічних молекул, а саме ферментів. В якості ліганда досліджено (3R,6S)-1-метил-3-(проп-1-ен-2-іл)-7-оксабіцикло[4.1.0]гептан (сильвестрен оксид).

Епоксидгідролази – це клас ферментів, які каталізують розкриття епоксидного циклу молекулами води. У природі ці ензими виконують три основні функціональні ролі: детоксикація, синтез сигнальних молекул та метаболізм, що дозволяє деяким бактеріям використовувати епоксиди або їх попередники алкени як джерела вуглецю. Через високу енантіо- і регіоселективність епоксидні гідролази використовуються в прикладних цілях для тонкого органічного синтезу. Механізм каталітичної дії лімонен-1,2-епоксидгідролази був запропонований на основі експериментальних даних Арандом [4], і підтверджений теоретичними дослідженнями з використанням кластерного підходу [5] і QM/MM [6], та використовується як основа для багатьох теоретичних досліджень каталітичних процесів за участю епоксидгідролаз. Згідно з [4] утворення діолу з епоксиду відбувається за одностадійним push-pull механізмом, який включає протонування епоксиду залишком Asp101, нуклеофільну атаку молекулою води одного з атомів вуглецю в циклі, та перенос протону від молекули води до Asp132.

В даній роботі для побудови структури протеїн-лігандного комплексу була обрана трьохмірна структура фермента з Protein Data Bank (PDB ID: 1NU3) з природним інгібітором вальпромідом. При заміні ліганду припускалося, що вальпромід пов'язується у положенні, подібному до субстратів лімонен-1,2-епоксидгідролази. Оскільки карбонільна група вальпроміду знаходиться у кристалічній структурі на відстані водневого зв'язку до Asp101, за результатами проведеного молекулярного докінгу за допомогою програми AutoDock Vina, був обраний протеїн-лігандний комплекс (рис. 1), в якому епоксидний фрагмент молекули ліганду був найбільш наближений до залишку Asp101 каталітичної тріади ферменту Asp101–Arg99–Asp132.)

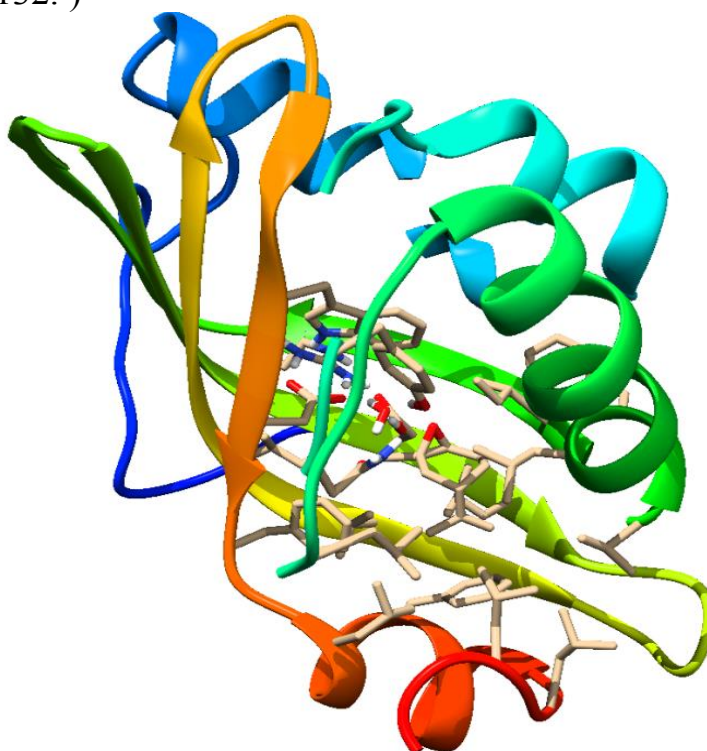
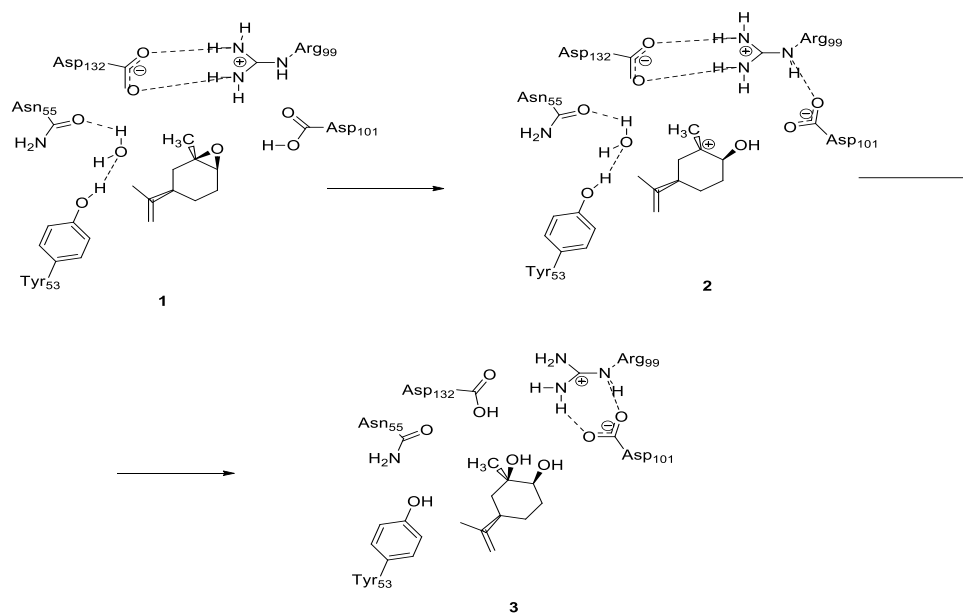


Рис. 1. Структура протеїн-лігандного комплексу лімонен-1,2-епоксидгідролази з (3R,6S)-1-метил-3-(проп-1-ен-2-іл)-7-оксабіцикло[4.1.0]гептаном, отримана за результатами молекулярного докінгу

За результатами квантово-хімічного розрахунку механізм каталітичного розкриття епоксидного циклу (3R,6S)-1-метил-3-(проп-1-ен-2-іл)-7-оксабіцикло[4.1.0]гептану (сильвестрен оксиду) лімонен-1,2-епоксидгідролазою відбувається у дві стадії і може бути представлений наступною схемою:



У вихідному комплексі (1) молекула води утримується в активному центрі й активується водневими зв'язками із залишками Asp132, Asn55 і Tyr53. На першій стадії Asp101 шляхом кислотного каталізу активує епоксидний цикл з утворенням проміжного комплексу (2). На другій стадії активована молекула води розкриває епоксидний цикл шляхом нуклеофільної атаки за одним з атомів вуглецю C₁ епоксидного циклу, що приводить до утворення продукту цис-діолу (2S,5R)-1-метил-5-(проп-1-ен-2-іл)циклогексан-1,2-діол. Після цього етапу Asp132 повинен перебувати в протонованому стані, а Asp101 – в депротонованому, стабілізований водневими зв'язками з Arg99.

Література:

- [1] Stewart, J.J. A method for predicting individual residue contributions to enzyme specificity and binding-site energies, and its application to MTH1. *J Mol Model* 2016, 22(11), pp 259.
- [2] Ryan, H.; Carter, M.; Stenmark, P.; Stewart, J.P.; Braun-sand, S.B. A comparison of X-ray and calculated structures of the enzyme MTH1. *J Mol Modeling* 2016. doi:10.1007/s00894-016-3025-x
- [3] Stewart, J. P. An investigation into the applicability of the semiempirical method PM7 for modeling the catalytic mechanism in the enzyme chymotrypsin. *J Mol Model* 2017, 23, pp 154. DOI 10.1007/s00894-017-3326-8
- [4] Hopmann, K. H.; Hallberg, B. M.; Himo, F.; Catalytic Mechanism of Limonene Epoxide Hydrolase, a Theoretical Study. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(41), pp 14339–14347. doi:10.1021/ja050940p
- [5] Lind, M. E. S.; Himo, F. Quantum Chemistry as a Tool in Asymmetric Biocatalysis: Limonene Epoxide Hydrolase Test Case. *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52 (17), pp 4563–4567. doi:10.1002/anie.201300594

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ ГІДРОКСИУРЕТАНІВ В РЕАКЦІЇ ЦИКЛОКАРБОНАТІВ З ВТОРИННИМИ АМІНАМИ

Боїнчук В.С., Борисенко І.О., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

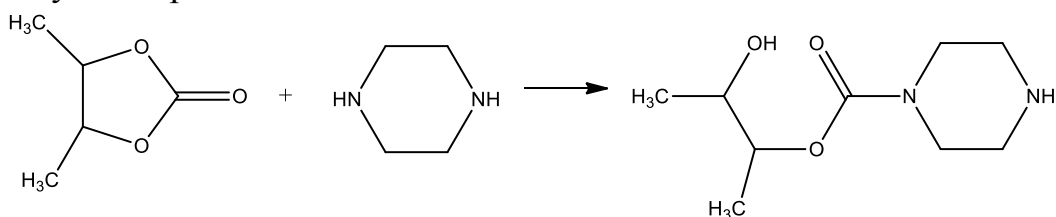
49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

e-mail: djekki2006@gmail.com

На сьогоднішній день більшість поліуретанів синтезується за реакцією між поліолами та діізоціанатами. Цей метод пов'язаний з використанням таких отруйні та сильнодіючих речовин як фосген та ізоціанати, крім того під час деградації поліуретани вивільняють токсичні речовини. Тому виникла необхідність пошуку альтернативних методів синтезу поліуретанів. Аналіз літературних даних показав такі шляхи синтезу: поліконденсація, перегрупування, поліприєднання та полімеризація з розкриттям циклів. Повному огляду усіх цих методів присвячені роботи [1-6]. Поліприєднання циклічних карбонатів до амінів є одним з найбільш екологічних способів синтезу безізоціанатних поліуретанів оскільки циклічні карбонати не токсичні і при цьому немає необхідності використовувати ізоціанати та фосген.

Шляхом квантово-хімічних розрахунків [7-9] було показано, що приєднання первинних амінів до циклічних карбонатів може здійснюватися за одностадійним та багатастадійним механізмами.

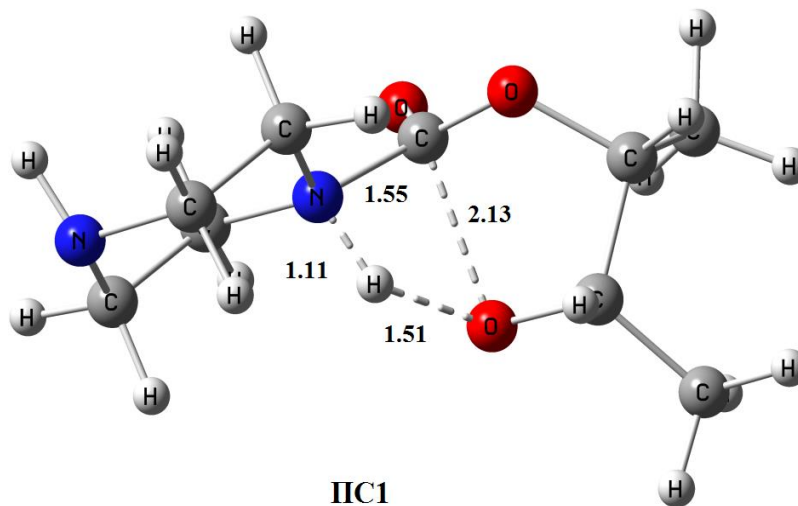
Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження реакції отримання гідроксиуретанів безізоціанатним методом за реакцією цис-2,3-бутилен карбонату з піперазином.



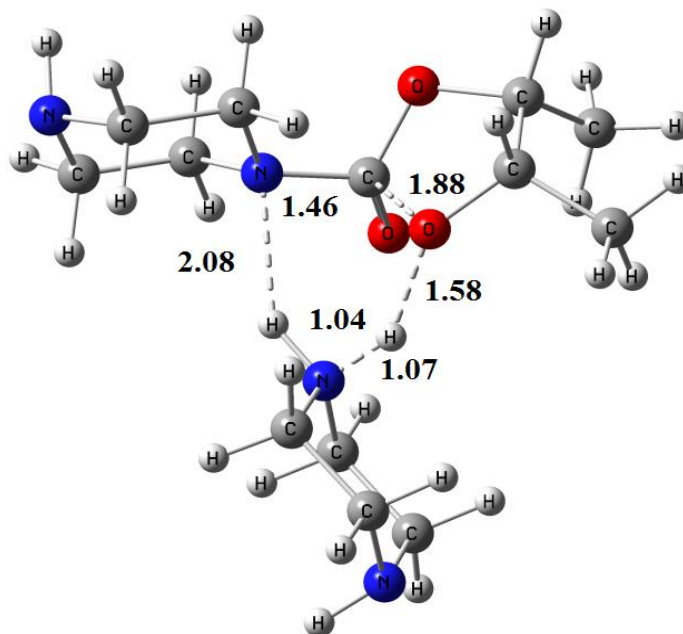
Так як реакції амінів з циклокарбонатами можуть протікати як за першим, так і за другим порядком щодо аміну [10], ми розглянули дві моделі реакції: за участю однієї та двох молекул піперазину.

Усі розрахунки проведені у наближенні B3LYP/6-31G*у програмному пакеті Gaussian16, ефекти розчинника (толуол) враховувалися в межах континуальної сольватної моделі SMD.

Отримані результати показали, що процес проходить за одностадійним механізмом через циклічні перехідні стани (рис. 1): чотиричленний, що включає одну молекулу піперазина (ПС1), і шестичленний з участю двох молекул піперазина (ПС2).



Еакт = 161,8 кДж/моль



Еакт = 118,5 кДж/моль

Рис.1. Структури перехідних станів та енергії активації реакції утворення гідроксиуретану за одностадійним механізмом за участі однієї (ПС1) та двох (ПС2) молекул піперазину, розрахованих у наближенні B3LYP/6-31G*.

Порівняння розрахованих величин енергій активації реакцій свідчить про те, що при врахуванні двох молекул піперазину енергія активації реакції зменшується на 43,3 кДж/моль у порівнянні реакцією з однією молекулою

аміну. Отже можна зробити висновок, що друга молекула піперазину за рахунок утворення водневих зв'язків полегшує перенос протону від піперазину до циклокарбонату через шестичленний циклічний перехідний стан та виконує роль біфункціонального каталізатору.

Література:

[1] Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev.* 2013, 113, pp 80-118.

[2] Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. *RSC Adv.* 2013, 3, pp 4110-4129.

[3] Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. Nonisocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* 2015, 26, pp 707-761.

[4] Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* 2015, 115, pp 12407- 12439.

[5] Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; & Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal* 2017, 201787, pp 535-552.

[6] Kotanen, S.; Laaksonen, T.; Sarlin, E. Feasibility of polyamines and cyclic carbonate terminated prepolymers in polyurethane/polyhydroxyurethane synthesis. *Materials Today Communications* 2020, 23, 100863.

[7] Zabalov, M. V.; Levina, M. A.; Tiger, R. P. Polyurethanes without Isocyanates and Isocyanates without Phosgene as a New Field of Green Chemistry: Mechanism, Catalysis, and Control of Reactivity. *Russian Journal of Physical Chemistry* 2019, 13(5), pp 778-788.

[8] Levina, M. A.; Krashennnikov, V. G.; Zabalov, M. V.; Tiger, R. P. Nonisocyanate polyurethanes from amines and cyclic carbonates: Kinetics and mechanism of a model reaction. *Polymer Science Series B* 2014, 56(2), pp 139–147.

[9] Zabalov, M. V.; Tiger, R. P.; Berlin, A. A. Mechanism of urethane formation from cyclocarbonates and amines: a quantum chemical study. *Russian Chemical Bulletin* 2012, 61(3), pp 518-527.

[10] Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Ya.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy-Amine Compositions. *Dokl. Akad.Nauk* 2003, 393 (1), pp. 61–64.

НОВІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНОВАНИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Гевал Д.В., Гевал М.В., Чобіт М.Р., Панченко Ю.В.

Національний університет „Львівська політехніка”,

Україна, м. Львів, 79013, пл. Св. Юра 3/4

e-mail: maksym.r.chobit@lpnu.ua

У зв'язку з різким погіршенням екологічної ситуації, впливом техногенних факторів на здоров'я і безпеку життєдіяльності людини, особливої актуальності для хімії високомолекулярних сполук набувають дослідження, спрямовані на розробку певного класу речовин (мономерів), які здатні до біологічного розкладу, біосумісні, і водночас є гідрофобними і нетоксичними. Такі мономери використовуються для одержання композитів, покриттів та інших матеріалів, які є малотоксичними і можуть використовуватися для оздоблення інтер'єрів офісів, житлових приміщень тощо.

В цьому плані цікавими є мономери на основі рослинних олій, які мають у своєму складі тригліцериди жирних кислот з певною кількістю ненасичених зв'язків. Функціоналізація рослинних олій, включаючи харчові, неїстівні та відпрацьовані олії до епоксидів, приділяє велику увагу багатьом дослідникам з наукових шкіл та промисловості, оскільки вони є відновлюваними, універсальними, стійкими, нетоксичними, і екологічно чисті, і можуть частково або повністю замінити шкідливі фталатні пластифікатори.

Рослинні олії, що складаються переважно з тригліцеридів, відіграють важливу роль у хімічній промисловості, завдяки притаманній їм біодеградабельності, доступності та різноманітним модифікаціям, а також екологічним проблемам та дефіциту нафтових джерел. За даними Statista, виробництво рослинних олій постійно зростає і становить близько 203,83 млн. тон у всьому світі у 2018–2019 роках.

Рослинні олії також широко використовуються як сировина для виробництва мастильних матеріалів, косметичних засобів, ПАР, фарбувальних складів, покриттів і смол. Відходи рослинних олій, стали перспективною альтернативою використання тригліцеридів, оскільки вони володіють значним потенціалом для задоволення вимог матеріалів з низькою ціною, не потребуючи конкуренції з харчовими культурами.

Крім того, неправильна утилізація відходів рослинних олій призводить до значної витрати кисню, що сильно шкодить водному середовищу. Технологічна валоризація відпрацьованих олій може вирішити таке серйозне екологічне питання. Разом з тим, відповідна система управління збирання та аналіз якості відпрацьованих олій повинні бути виконані для задоволення вимог щодо валоризації.

Використовуючи належні реагенти та каталізатори, рослинні олії можуть бути модифіковані в альтернативні сполуки *за допомогою* різних реакцій, таких як епоксидация, гідроксилування, карбоксилування, галогенізація, гідрування та окислення.

Отже, одночасно вирішуються дві проблеми: утилізація відходів рослинних олій та заміна сировини мінерального походження на рослинне.

Метою даної роботи була розробка методики галогенування олії та перевірка можливостей використання галогенованої олії для одержання полімерних матеріалів.

Для проведення галогенування олії готували водний розчин з іонами Cl^- . Водний розчин складався з: NaCl , NH_4Cl та соляної кислоти. До нього додавали відпрацьовану олію, одержану емульсію інтенсивно перемішували та термостатували при температурі 80°C . одержану галогенізовану олію тричі промивали дистильованою водою та розділяли за допомогою ділильної воронки. В результаті отримали галогеновану олію іонами Cl^- (рис.1).

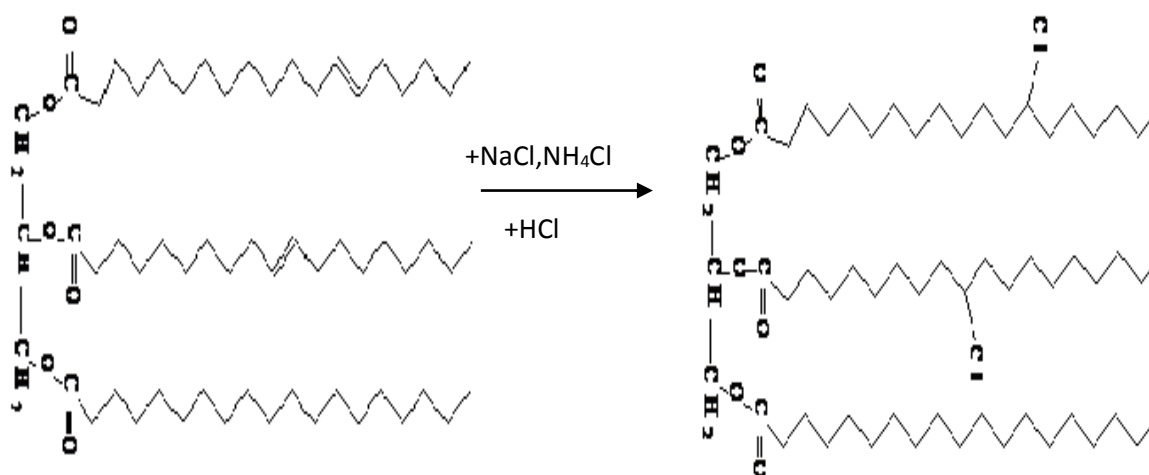


Рис.1. Хлорування олії

Зміни, що відбуваються в олії підтверджуються ІЧ спектральним аналізом. Смуги поглинання в області 3010cm^{-1} та 977cm^{-1} , що свідчить про наявність подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ у вихідній олії. Також присутнє поглинання карбонільної групи (естерної) $\text{C}=\text{O}$ з частотою 1744cm^{-1} .

Після хлорування соняшникової олії на ІЧ спектрі (рис. 2) з'являються нові полоси поглинання. Особливо чітко це видно в області 720cm^{-1} , 704cm^{-1} , що свідчить про наявність $\text{C}-\text{Cl}$ груп та ймовірність проходження реакції приєднання хлору до молекул тригліцеридів.

Одержану галогенізовану олію використовували для реакцій полімеризації з різними за функціональністю сполуками. Такими ко-мономерами були: гліцерин, 1,4-бутандіолдіакрилат, 4,4-діамінодіфеніловий етер.

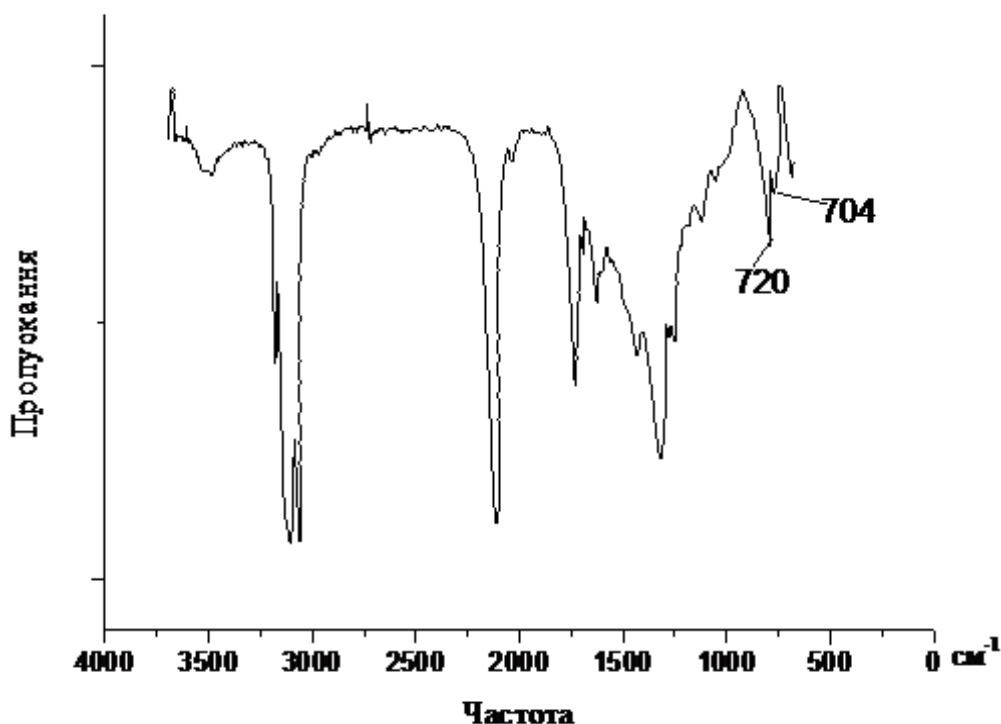


Рис. 2. ІЧ Спектр хлорованої олії

В результаті виконаних досліджень, були проведені реакції одержання та полімеризації галогенізованої рослинної олії з різною за функціональністю сполуками, для одержання полімерних матеріалів. Підтверджена їх структура за допомогою аналізу ІЧ-спектроскопії. Представлені високомолекулярні сполуки використані для одержання полімерних композиційних матеріалів шляхом полімеризації в масі вінілових мономерів (стирол, бутилакрилат).

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ГЛЮКУРОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЦИНІ

Діль К.В., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

E-mail: katerina.vlodimirovna@ukr.net

Глюкуронова кислота присутня в невеликих кількостях в організмі людини, де утворюється при окисненні D-глюкози. Її нормальна концентрація в крові складає 0,02-0,08 ммоль/л [1]. Глюкуронова кислота входить до складу снини, слизу. Є однією з ключових компонентів пігментного обміну в печінці. Властивості глюкуронової кислоти аналогічні до глюкози, але за рахунок наявності в молекулі карбоксильної групи, вона здатна утворювати лактони та солі. Молекулярна маса глюкуронової кислоти варіює в широких межах залежно від виділення. Глюкуронова кислота отримана з природних об'єктів, має молекулярну масу від 5000 до 20 000 000. Середня молекулярна маса макромолекул глюкуронової кислоти, є в синовіальній рідині людини складає 3 140 000 (рис. 1) [3].

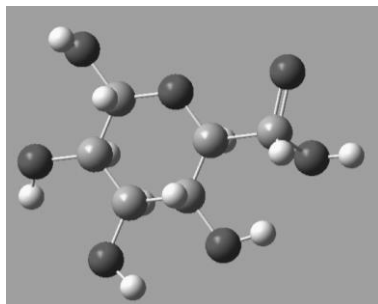


Рис. 1. Молекула глюкуронової кислоти

Розчини глюкуронової кислоти виявляють унікальні реологічні властивості, які дозволяють цьому полімеру вести себе подібно в'язкопружному гелю навіть при низьких концентраціях. Методом світлоросіюванням було показано, що в розчині макромолекула веде себе як звернута, достатньо запакований ланцюг з радіусом гнучкості 200 нм. Мала рухливість ланцюгів глюкуронової кислоти здебільшого обумовлена

наявністю внутрішньоланцюгових водневих зв'язків. Молекула глюкуронової кислоти є енергетично стійкою, за рахунок стереохімії складаючих дисахаридів. Об'ємні замісники піранозного кільця знаходяться в стерично вигідному положенні, тим часом як менші по розміру атоми гідрогену займають менш вигідне положення аксиальних позицій [4, 5].

За рахунок міжмолекулярної взаємодії довгі гнучкі молекули глюкуронової кислоти в водних розчинах здатні утворювати трьохвимірну структуру, яка може відігравати роль молекулярного «сита». Дисперсний матрикс утворює каналці для селективної дифузії водорозчинних молекул. В макромолекулі регулярно повторюється гідрофобні області, які взаємодіють з клітковими мембранами і білками гідрофобного типу. Ця властивість спричинує рухливість клітин. Гідрофільна молекулярна сітка забезпечує умови протікання дифузних процесів, які необхідні для кліткового дихання.

Основні функції глюкуронової кислоти в тканинах: зв'язування води; «буферний обмін» який визначає пружність механічних тканин; рухливість клітин. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям глюкуронова кислота знайшла своє застосування в різних галузях медицини, косметології та ветеринарії. Фактом є те, що глюкуронова кислота входить в склад багатьох тканин та є органоспецифічною, зумовлює її застосування лікуванні захворювань пов'язаними з тканинами. Основні напрямки застосування глюкуронової кислоти в медицині: у офтальмології, хірургія; лікування суглобних захворювань; загоєння ран; в якості ендопротезів синовіальної рідини; препарати для м'якого збільшення тканин та заповнення морщин в косметології.

Модифікація глюкуроної кислоти відповідає ряду вимог технологічного або регламентного типу [35]. Технологічні вимоги включають: високу біозгуртованість; стійкість до ферментних систем, як тканинних так і плазматичних (ін'єкційні композиції) та шлунково-кишкових (пероральні композиції); спосіб формуватися в різні форми (гелі, плівки та ін.);

можливість стерилізації хімічно та фізично без зміни структури продукту. Що стосується регламентних вимог склад різних виробничих партій повинен підтримуватися постійно внутрішнього вузьких границь; це передбачає, що способи виробництва стандартизуються і що основні компоненти мають дуже низьку внутрішню варіацію. Крім того, відомо, що глюкуронова кислота з низькою молекулярною масою або її ліпідні похідні можуть бути використані в якості наповнювача для протипухлинних лікарських засобів. Таким чином, в літературі є достатня кількість числа публікацій, в яких чітко описано унікальні фізико-хімічні та біологічні властивості глюкуронової кислоти, в тому числі біогуртованість і гідрофільність, які дозволяють використовувати глюкуронову кислоту в різних галузях медицини в вигляді гелів, плівок. Розчини глюкуронової кислоти виявляють унікальні реологічні властивості, які дозволяють даному полімеру вести себе подібно до в'язкопружного гелю навіть при низьких концентраціях.

Список використаної літератури

1. В.Ф. Крамаренко. Токсикологическая химия. – К.: Выща шк., 1989. – С.447
2. Понеделькина И. Ю., Хасанов А. Г., Кунафин М. С., Мрих О. В., Башкатов С. А., Джемилев У. М., Тимербулатов В. М., Парфенова Т. И., Суфиярова Р. Ш., Каюмов Ф. А., Фаязов Р. Р., Суфияров И. Ф. Патент РФ №2191782. Способ получения модифицированной глюкуроновой кислоты.
3. Goa K. L., Benfield P. // Drugs. 1994. V. 47. №3. P. 536–566.
4. Lapsik L. Jr., Lapsik L. // Chem. Rew. 1998. V. 98. №8. P. 2663–2684.
5. Гусев Ю. А, Трубилин В. И. // Глаукома. 2004. №3. С. 37–41.

МОДЕЛЮВАННЯ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ПРОТЕЇН-КІНАЗИ СК2 З ПОХІДНИМИ (ТІЄНО[2,3-d]ПІРИМІДИН)КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ. РОЗРАХУНОК МЕТОДОМ PM7

Кирилова Д. В., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72. E-mail: darinakir.dk@gmail.com

Правильне прогнозування біологічної активності сполук є невід'ємною ланкою раціонального дизайну низькомолекулярних органічних інгібіторів ферментів, зокрема протеїн-кіназ. Основними методами, які використовують для визначення енергій протеїн-лігандного зв'язування, є молекулярний докінг, розрахунок комплексів за допомогою напівемпіричних методів та комбінованого методу QM/MM. За допомогою молекулярного докінгу можна добре спрогнозувати просторову будову протеїн-інгібіторного комплексу та положення ліганду в активному сайті протеїну, але метод не дає змоги коректно розрахувати енергії зв'язування. На відміну від докінгу, квантово-хімічні методи дозволяють набагато ефективніше дослідити протеїн-інгібіторний комплекс в цілому з точним описанням різних типів нековалентних взаємодій та коректно розрахувати енергії зв'язування, які добре узгоджуються з експериментом [1].

У даній роботі було проведено молекулярний докінг похідних (тієно[2,3-d]піримідин-4-ілтіо)карбонОВОЇ кислоти та (тієно[2,3-d]піримідин-4-іламіно)карбонОВОЇ кислоти з протеїнкіназою СК2 за допомогою програми AutoDock Vina (рис. 1, 2) та проведено розрахунки енергій зв'язування за допомогою програми MORAC 2016 з повною оптимізацією геометрії структур напівемпіричним квантово-хімічним методом PM7. Запроваджений в цій програмі алгоритм лінійного масштабування MOZYME забезпечує виконання оптимізації геометрії великих біохімічних систем, що дозволяє досліджувати протеїн-лігандні комплекси [2]. Врахування розчинника (води) виконувалось за допомогою методики COSMO [3].

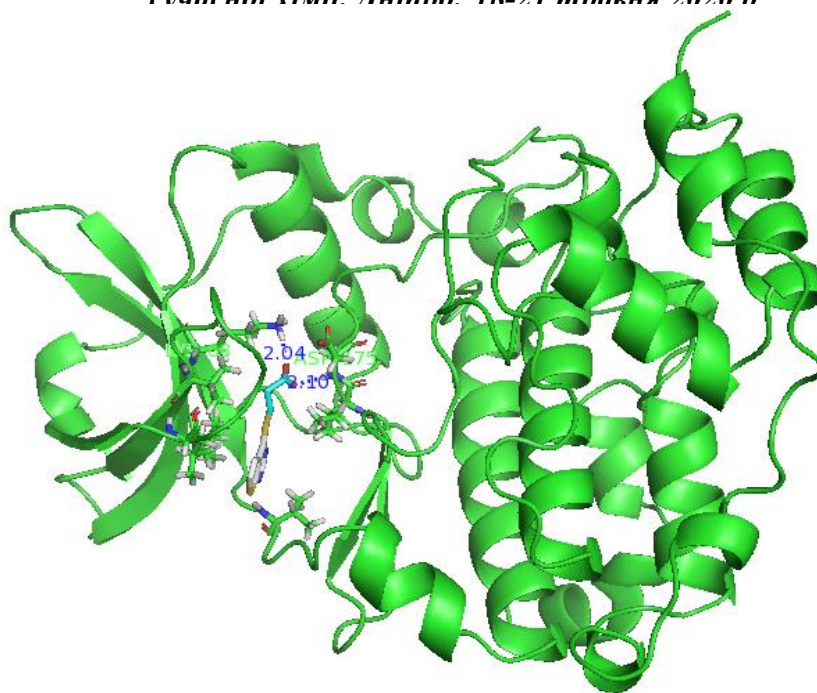


Рис. 1. Структура протеїн-лігандного комплексу протеїн кінази СК2 з похідним тієно[2,3-d]піримідин-4-ілтію)карбонової кислоти, отримана за результатами молекулярного докінгу

Даний клас сполук було обрано на основі досліджень Ярмолюка С.М.

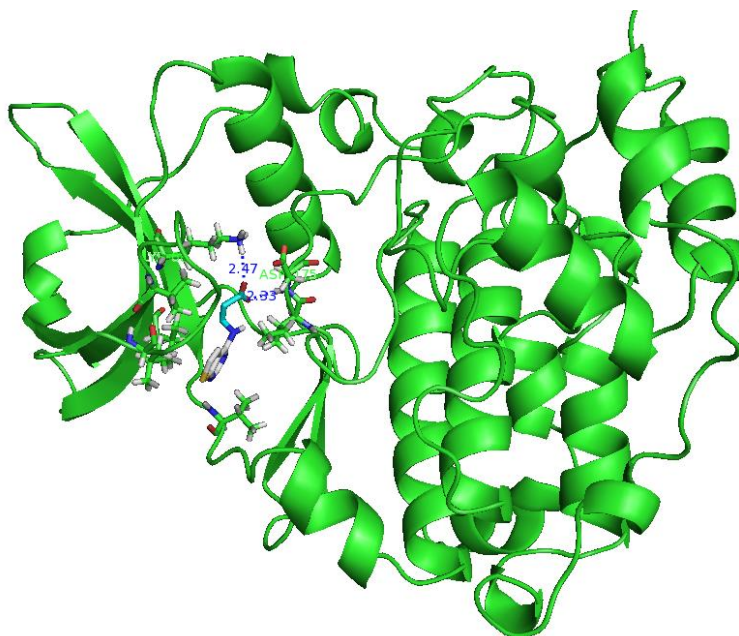


Рис. 2. Структура протеїн-лігандного комплексу протеїн кінази СК2 з похідним тієно[2,3-d]піримідин-4-іламіно)карбонової кислоти, отримана за результатами молекулярного докінгу

та ін., авторами було встановлено експериментально, що ряд похідних (тієно[2,3-d]піримідин-4-ілтіо)карбонової кислоти та деякі похідні (тієно[2,3-d]піримідин-4-іламіно)карбонової кислоти пригнічують ензиматичну активність протеїнкінази CK2 [4; 5].

Вихідна геометрія комплексів створювались на основі кристалічної структури «CK2 α - 4'-карбокси-6,8-дибромофлавонол» (PDB ID: 4UBA).

Величини ентальпій зв'язування інгібіторів з CK2 розраховували як різницю ентальпій утворення протеїн-лігандних комплексів та вихідних структур інгібітору та протеїнкінази.

Розраховані величини ентальпій зв'язування показали добре узгодження з даними біохімічного тестування *in vitro*.

Перелік літературних посилань

1. Cristensen, A.S., Kubar T., Cui Q., Elstner M. Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 5301-5337.
2. Stewart, J.J.P. MOZYME and Excited States. *Stewart Computational Chemistry*. Colorado Springs. 2016. URL: http://openmopac.net/Discussions/MOZYME_and_excited_states.html
3. Pecina A., Meier, R., Fanfrlik, J., Lepsik, M., Rezac, J., Hobza, P., Baldauf, C., The SQM/COSMO filter: reliable native pose identification based on the quantuv-mechanical description of protein-ligand interactions and implicit COSMO solvation. *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 3312-3315.
4. Niefind, K., Bischoff, N., Golub, A.G., Bdzhola, V.G., Balanda, A.O., Prykhod'ko, A.O., Yarmoluk, S.M. Structural Hupervariability of the Two Human Protein Kinase CK2 Catalytic Subunit Paralogs Revealed by Complex Structures with a Flavonol- and a Thieno[2.3-d]pyrimidine-Based Inhibitor. *Pharmaceuticals*. 2017. Vol. 10. P.1-16.
5. Golub A.G., Bdzhola V.G., Briukhovetska N.V., Balanda A.O., Kukharenko O.P., Kotey I.M., Ostrynska O.V., Yarmoluk S.M. Synthesis and biological evaluation of substituted (thieno[2,3-d] pyrimidin-4-ylthio)carboxylic acids as inhibitors of human protein kinase CK2. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2010. Vol. 46. P. 870–876.

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАЗИНОЛІЗУ 2,3-ДИГІДРО-2Н-1,5-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНУ

Мондрусова М.С., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр.

Гагаріна, 72, м. Дніпро, Україна

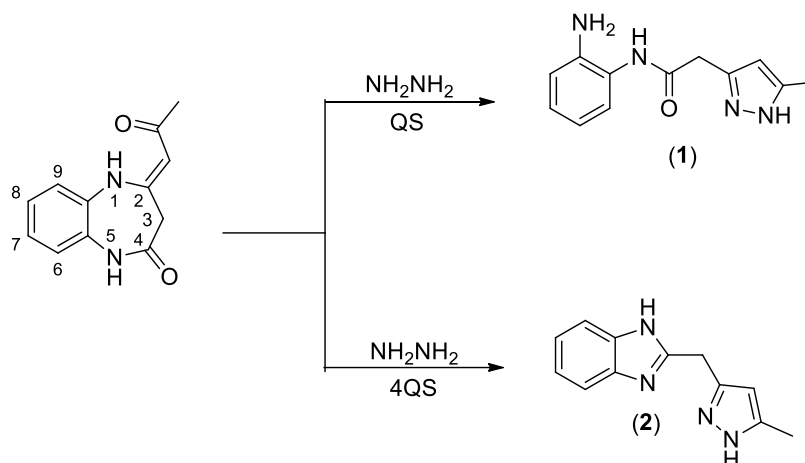
e-mail: beflecktbbv@gmail.com

Рециклізація гетероциклічних сполук у реакціях з гідразином та його похідними широко вивчалася експериментально і була показана як дуже важлива в органічному синтезі. Значний прогрес, досягнутий за останні роки у розвитку хімії 1,5-бензодіазепінів, обумовлений перш за все відкриттям їх цінних фармакологічних властивостей. Серед представників цього класу знайдені речовини, що мають седативну, анальгетичну, антиконвульсивну, протизапальну і протипухлинну дію [1]. Показана можливість використання 1,5-бензодіазепінів в якості агоністів і антагоністів рецепторів холецистокініну А і Б. Похідні 1,5-бензодіазепінів використовуються в якості активного компонента у складі лікарських засобів для лікування депресії, шизофренії, гастритів, холециститів.

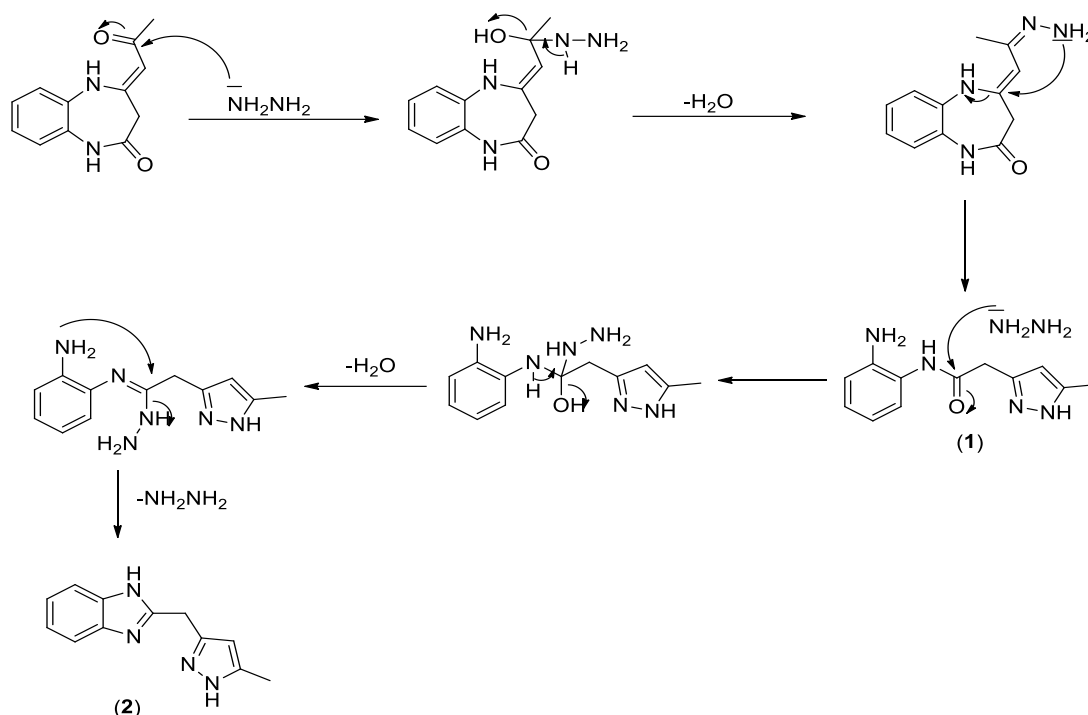
Можливе застосування 1,5-бензодіазепінів для лікування хвороби Альцгеймера. Ряд сполук цього класу пригнічує секрецію шлункової кислоти, що дозволяє використовувати їх для лікування виразкових хвороб травного тракту. У порівнянні з 1,4-бензодіазепін-2-онами, 1,5-бензодіазепін-2-он досліджені значно менше. 1,5-бензодіазепін-2-он є перспективною базовою сполукою для приєднання різних функціональних груп для отримання кінцевих сполук з потрібною біологічною активністю, в тому числі в якості інгібітора інтерлейкіну-1 β -перетворюючого ферменту (каспази-1) та в якості блокаторів калієвих каналів уповільненого внутрішнього випрямлення [2].

Деякі з них вже клінічно досліджувалися як анксиолітичні або антисекреторні засоби, такі як лофендазам і телензепін відповідно [3]. Наявність в молекулах 1,5-бензодіазепінонів кількох реакційних центрів

зумовлює різноманітність напрямів реакцій з електрофільними і нуклеофільними реагентами різних типів [4 – 6]. Нами проведено квантово-хімічне моделювання механізму реакції гідразінолізу (Z)-4-(2-оксопропіліден)-4,5-дигідро-1H-бензо[1,5-b]-діазепін-2(3H)-ону.



Вказана реакція протікає за наступними стадіями: приєднання молекули гідразину до карбонільної групи, відщеплення молекули води, циклізації, розкриття семичленного кільця за $\text{C}_2\text{-N}_1$ зв'язком з утворенням сполуки 1, яка при надлишку реагенту може приєднати другу молекулу гідразину за другою карбонільною групою і після відщеплення молекул води та гідразину утворити сполуку 2 за рахунок утворення п'ятичленного кільця. Розрахунки були проведені у програмному середовищі Gaussian 16. Геометрія структур реакційних комплексів, інтермедіатів, перехідних станів та продуктів була оптимізована із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP у поєднанні з базисним набором 6-31G(d). Специфічна сольватація враховувалася за рахунок введення в систему молекул етанолу. Поляризуючий вплив розчинника було додатково враховано методом самоузгодженого реакційного поля (SCRF) на основі моделі поляризованого континууму (PCM).



ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Claramunt R. M. A theoretical study of the conformation and dynamic properties of 1,5-benzodiazepines and their derivatives / R. M. Claramunt, I. Alkorta, J. Elguero. // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2013. – №1019. – P. 108–115.
2. DFT Study on Tautomerism of Dihydro-2H-1,5-benzodiazepin-2-ones and Dihydro-2H-1,5-benzodiazepine-2-thiones / [S. I. Okovytyy, L. K. Sviatenko, A. A. Gaponov et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – №2010. – P. 280–291.
3. Novel Approach to 1,5-Benzodiazepine-2-ones Containing Peptoid Backbone via One-Pot Diketene-Based Ugi-4CR / N.Zohreh, A. Alizadeh, H. Bijanzadeh, L. Zhu. // *J. Comb. Chem.* – 2010. – №12. – P. 497–502.
4. Гапонов О. О. Хімічні властивості похідних 2,3-дигідро-1H-1,5-бензодіазепінону-2 – огляд літератури / О. О. Гапонов, А. О. Аніщенко. // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Хімія»*. – 2013. – Вип. 20. – С. 59–78.
5. Sergeieva T. Yu. Hydrazinolysis of 3-R-[1,2,4]Triazino[2,3-c]quinazolin-2-ones. Synthetic and Theoretical Aspects / T. Yu. Sergeieva, O. Yu. Voskoboynik, S. I. Okovytyy. // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – №118. – P. 1895–1905.
6. Okovytyy S. I. Comprehensive DFT and MP2 Level Investigations of Reaction of 2,3-Dihydro-1,5-benzodiazepine-2-thiones with Hydrazine / S. I. Okovytyy, L. K. Sviatenko, A. K. Gaponov. // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – №113. – P. 11376–11381.

**КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ПОХІДНИХ 1,2,4-ОКСАДІАЗОЛУ
І 1,2,4-ТІАДІАЗОЛУ**

Пилипенко О. О., Оковитий С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72. E-mail: pilipenkoolena1@gmail.com

Пятичленні гетероциклічні сполуки з кількома гетероатомами привертають увагу науковців завдяки застосуванням їх у різних галузях промисловості і органічному синтезі. Варіювання замісників у гетероциклічній системі дозволяє одержувати сполуки з потрібними властивостями. Тому дослідження взаємозв'язку між структурою та властивостями сполук є важливим для прогнозу області їх застосування та реакційної здатності. У даній роботі проведено квантово-хімічний розрахунок структури та енергетичних характеристик 3-(бензофур-2-ил)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-оксадіазолу (**1**) та 3-(бензотіофен-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-тіадіазолу (**2**) методом теорії функціонала густини у наближенні M06-2X/6-311++G(d,p) за допомогою програми Gaussian 09.

Сполуки **1** і **2** мають по чотири конформери, структуру яких наведено на рис.1. Розраховані відносні вільні енергії Гіббса та заселеність конформерів **1A-1D** і **2A-2D** подано у табл. 1. Аналіз одержаних даних свідчить про переважне існування сполук **1** і **2** у вигляді конформерів **A** і **B**. Причому конформер **A** має найбільшу заселеність.

Для найбільш стабільних конформерів **A** і **B** було розраховано електронні спектри (рис.2). В УФ-спектрі сполуки **1** наявні дві смуги з максимумами біля 229 і 267 нм для конформеру **1A**, та біля 226 і 263 нм для **1B**. Спектр сполуки **2** містить одну смугу біля 268 нм для конформеру **2A**, та біля 280 нм для **2B**. Аналіз одержаних результатів показав близькі значення

максимумів поглинання для конформерів **A** і **B**, та наявність додаткової короткохвильової смуги у спектрі сполуки **1** у порівнянні зі сполукою **2**.

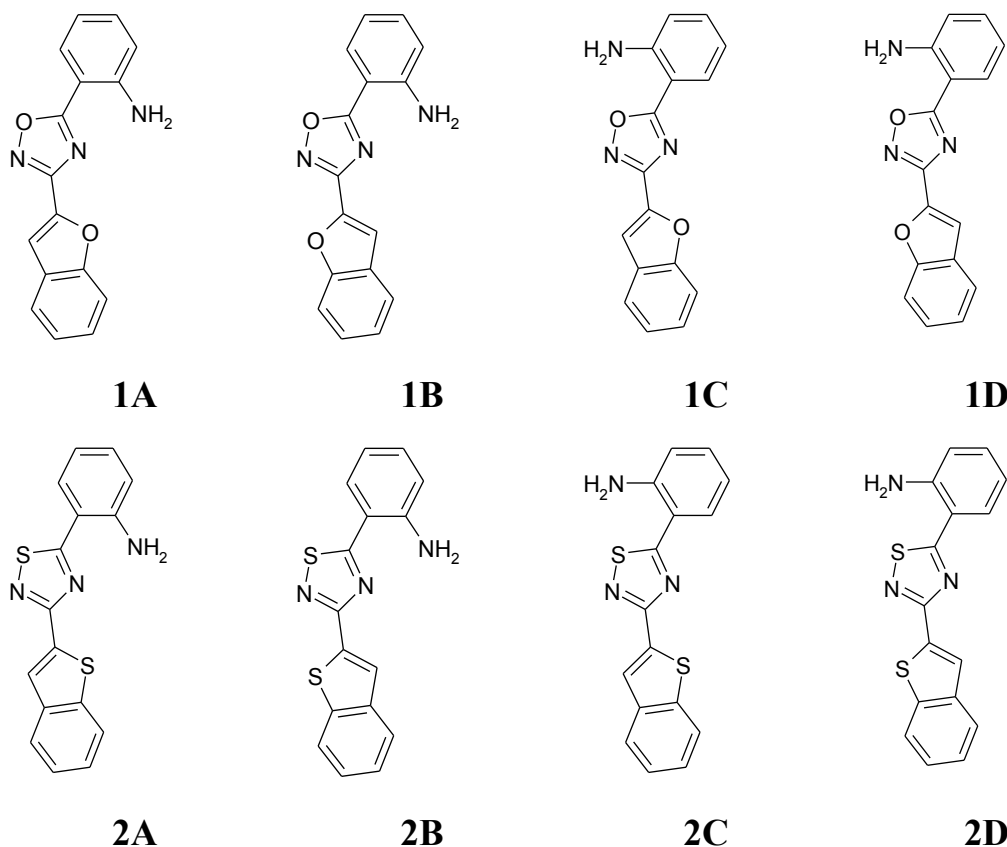


Рис. 1. Структура конформерів 3-(бензофур-2-ил)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-оксадіазолу (**1**) та 3-(бензотіофен-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-тіадіазолу (**2**)

Таблиця 1

Розраховані відносні вільні енергії Гіббса та заселеність
конформерів **1A-1D** і **2A-2D**

Конформери	1A	1B	1C	1D
Е _{відн.} , ккал/моль	0,00	0,32	3,28	2,63
Заселеність, %	62,67	36,35	0,24	0,74
Конформери	2A	2B	2C	2D
Е _{відн.} , ккал/моль	0,00	0,28	4,43	4,43
Заселеність, %	61,66	38,27	0,03	0,03

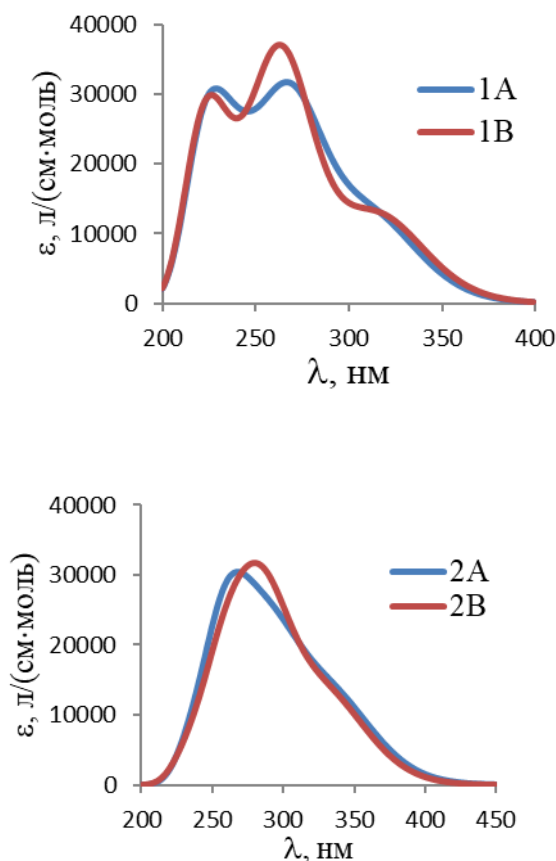


Рис.2. Розраховані УФ-спектри конформерів 3-(бензофур-2-ил)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-оксадіазолу (**1**) та 3-(бензотіофен-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-тіадіазолу (**2**)

Розраховані поверхні вищої занятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) наведені на рис.3. Відповідні значення енергій орбіталей містяться у табл.2. Аналіз одержаних результатів свідчить, що ВЗМО локалізована на фенільному ядрі і оксадіазоловому або тіадіазоловому циклі, і величини її енергії близькі між собою для всіх конформерів. НВМО розповсюджена по всій структурі, крім аміногрупи. Порівняльний аналіз величин різниці в енергіях ВЗМО та НВМО (ΔE), електронегативності, хімічної м'якості та індекса електрофільності дозволяє прогнозувати більшу реакційну здатність сполуки **2**, ніж сполуки **1**.

1A

1B

2A

2B

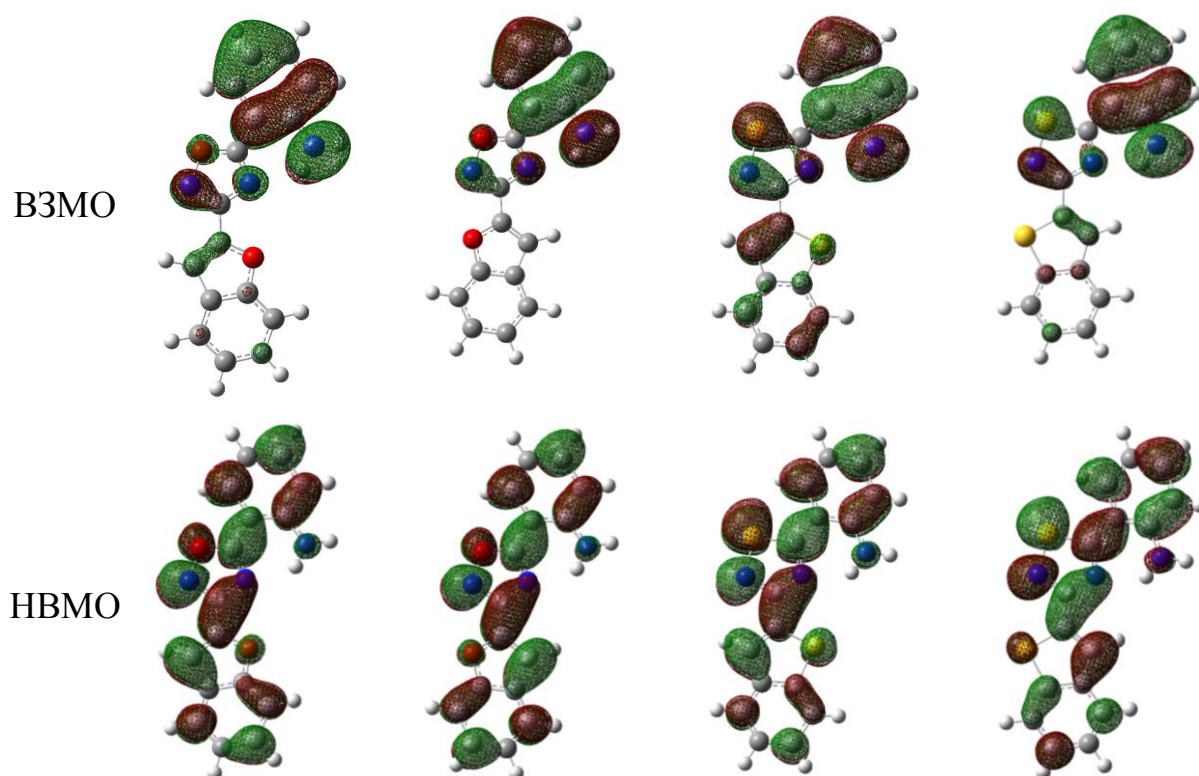


Рис.3. Розраховані поверхні ВЗМО та НВМО сполук **1** і **2**

Таблиця 2

Розраховані характеристики конформерів сполук **1** і **2**

	1A	1B	2A	2B
Е _{ВЗМО} , eV	-7,20	-7,22	-7,08	-7,13
Е _{НВМО} , eV	-1,09	-1,07	-1,38	-1,34
ΔЕ, eV	6,11	6,15	5,70	5,79
Дипольний момент, Д	3,31	5,81	2,15	5,34
Електронегативність, χ	4,15	4,14	4,23	4,23
Хімічна м'якість, S	0,33	0,33	0,35	0,35
Індекс електрофільності, ω	2,81	2,79	3,14	3,10

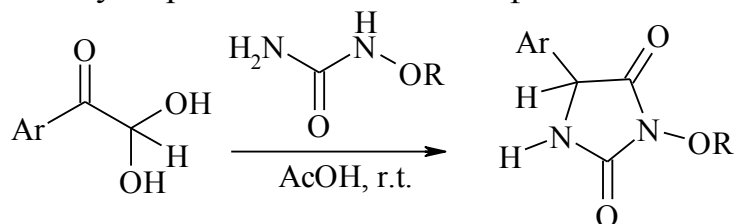
ВПЛИВ РІЗНОМАНІТНИХ ЧИННИКІВ НА НАПРЯМОК ВЗАЄМОДІЇ АРИЛГЛЮКСАЛІВ З ЗАМІЩЕНИМИ СЕЧОВИНАМИ

Пирогова А.Г., Аніщенко А.О.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара; 49010,

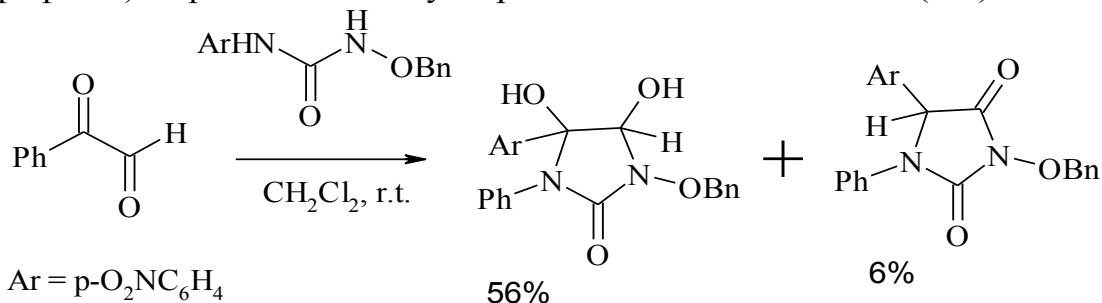
Дніпро, просп. Гагаріна 72

В середовищі оцтової кислоти арилглюксали реагують з *N*-алкоксисечовинами з утворенням 3-алкокси-5-фенілгідантоїнів.

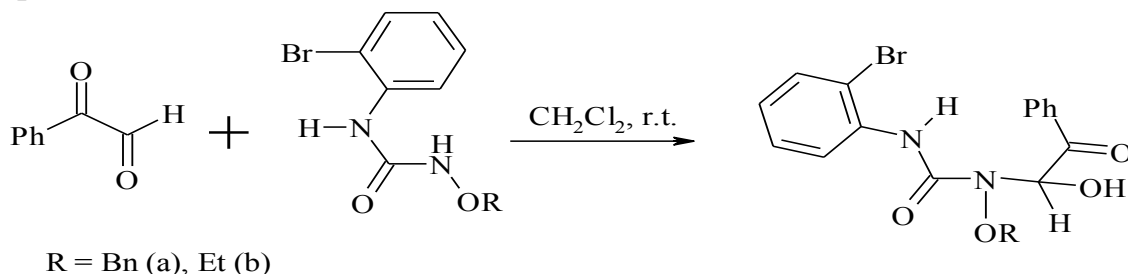


Ar = p-XC₆H₄, X = H (a), F(b), Cl(c), Br(d), thienyl (e)

В той час *N*-бензілокси-*N'*-(4-нітрофеніл)сечовина реагує з фенілглюксалем в середовищі (CH₂Cl₂, 20°C) утворюючи 3-бензілокси-4,5-дигідрокси-1-(4-нітрофеніл)-5-фенілїмідозолідин-2-он (56%) і 3-бензілокси-1-(4-нітрофеніл)-5-фенілгідантоїн утворюється лише як домішка (6%).



Але реакція арилглюксала з *N*-бензілокси-*N'*-(2-бромфеніл)сечовиною та *N*-етокси-*N'*-(2-бромфеніл)сечовиною (CH₂Cl₂, 20°C) приводить лише до утворення ациклічних сечовин.



**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ**

Слободянюк А.С., Чобіт М.Р., Васильєв В.П.

Національний університет „Львівська політехніка”,

Україна, м. Львів, 79013, пл. Св. Юра 3/4.

e-mail: maksym.r.chobit@lpnu.ua

У харчовій промисловості та закладах громадського харчування України утворюється досить велика кількість олії, яка використовувалась під час обсмажування різноманітної харчової сировини та приготування страв, наприклад овочів та риби під час виготовлення консервів, приготування картоплі фрі, пампуків, чебуреків тощо. За рахунок протікання в олії при високій температурі під час контакту із харчовою сировиною, процесів термічного розкладу, окиснення, полімеризації тощо, в олії накопичуються шкідливі для людини речовини. Олія при цьому стає непридатною для подальшого харчового використання. В той же час, сучасна промисловість потребує розроблення нових полімерних композиційних матеріалів, для створення яких необхідні наповнювачі, у тому числі і мінеральні із модифікованою поверхнею. Перспективною представляється спроба одночасного комплексного вирішення цих двох проблем одночасно.

Метою роботи є перевірка можливості використання великої кількості (по відношенню до маси наповнювача) відходів харчової промисловості для модифікації мінеральних наповнювачів та пластифікації полімерів, їх подальшого використання для одержання наповнених полімерних композитів, а також визначення впливу модифікованого наповнювача на фізико-механічні властивості полімерних композитів.

Для модифікації використовували крейду. В якості модифікатора застосовували пересмажену соняшникову олію, яка використовувалась у закладах громадського харчування. Як полімерну матрицю використовували

поліетилен низького тиску (ПЕНТ), а також поліефірну смолу КОРЕЗИНПОЛ 220 PTLI.

Модифікація мінеральних наповнювачів проходила за наступною методикою. У стакан об'ємом 250мл. поміщали мінеральний наповнювач та відпрацьовану олію у співвідношенні 20:1, а також дистильовану воду у співвідношенні 10:1 до наповнювача. Суспензію при постійному перемішуванні магнітною мішалкою витримували протягом 1-1,5 год. Одержану суміш фільтрували за допомогою фільтрувального паперу та висушували в сушильній шафі при температурі 60°C до постійної маси. Можна припустити, що на поверхні наповнювача утримуються як молекули тригліцеридів, за рахунок фізичної сорбції, так і молекули жирних кислот, які утворились під час зберігання та смаження олії, що прищепились шляхом процесу хемосорбції. Модифікацію проводили у водному та безводному середовищах. За другою методикою безпосередньо змішували олію з наповнювачем, шляхом механічного перемішування компонентів. Така методика модифікування дозволить спростити технологічний процес та економити затрати на водопостачанні та водоочистці. Аналогічно проводили досліди для одержання модифікованого мінерального наповнювача з вмістом олії 10%, 15%, 20%, 40%, тобто при співвідношенні крейди та олії – 10:1, 10:1,5, 10:2, 10:4 відповідно.

Схема модифікації мінерального наповнювача наведена на рисунку. Можна зробити припущення, що на поверхні мінерального наповнювача утримуються молекули вихідних тригліцеридів внаслідок фізичної сорбції, а також молекули жирних кислот завдяки хемосорбційному процесу.

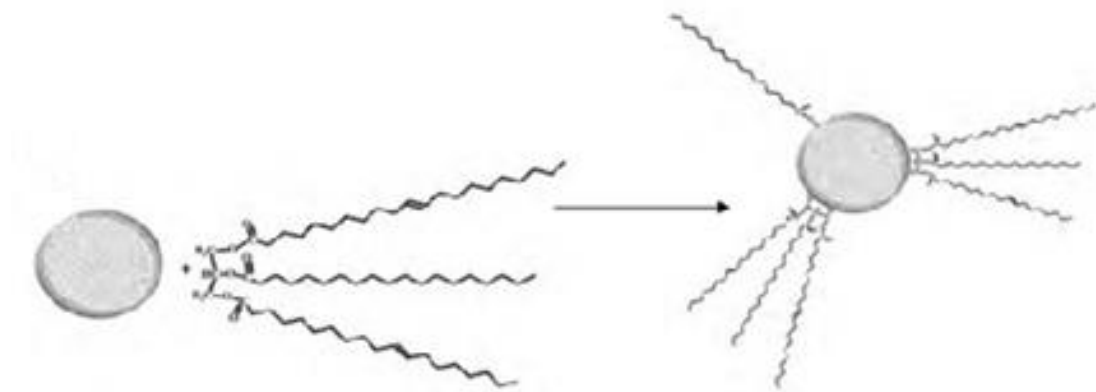


Рис. Схема модифікації мінерального наповнювача

Для одержання наповненого композиту змішували мінеральний наповнювач із полімерним матеріалом у співвідношенні 40% мінерального наповнювача та 60% полімерної матриці.

За результатами досліджень, показано, що введення в полімерний композит на основі полівінілхлориду крейди модифікованої відпрацьованою соняшниковою олією в кількості 15% практично не впливає на показники міцності на розрив композиту, але при цьому дещо збільшуються показники відносного видовження порівняно з композитом наповненим немодифікованою крейдою. Для полімерних композитів на основі поліетилену низької щільності показано, що збільшення кількості введеної олії в складі композитів призводить до зменшення показників міцності на розрив композитів при одночасному збільшенні відносного видовження. Для полімерних композицій на основі поліефірної смоли показано, що збільшення кількості введеної олії в складі композитів призводить до суттєвого збільшення ударної в'язкості.

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ АЛКІЛПОХІДНИХ ДИГІДРОКСИВІОЛАНТРОНУ

Климець О.М., Мироненко Л.С., Фалалєєва Т.В., Дістанов В.Б.
Національний технічний університет «Харківський політехнічний
інститут», вул. Кирпичова 2, м. Харків, 61002

Міжфазний каталіз (МФК), або в англійській термінології Phase Transfer Catalysis (PTC), відноситься деякими експертами до відкриттів в області експериментальної органічної хімії. Цьому відкриттю передували окремі дослідження, автори яких (М. Жарусс, 1951; А. Бабаян; М. Гам-барян, 1953) спостерігали прискорення деяких гетерогенних процесів під дією четвертинних амонієвих солей, таких як галогеніди тетрабутиламонію. Роботи, які заклали фундамент МФК, були виконані у середині 60-х років співробітниками промислових лабораторій Ч. Старксом ("Continental Oil", США), А. Бренстремом ("AB Hassle", Швеція) и М. Макошем (Варшавський технологічний університет) майже одночасно сформулювали основні принципи міжфазного каталізу і на численних прикладах показали його унікальні можливості. З публікацій цих авторів почалося широке використання МФК в органічному синтезі [1].

Міжфазним каталізом називають прискорення реакцій між хімічними сполуками, які знаходяться в різних фазах. Як правило, це реакції між солями розчиненими в воді і речовинами розчиненими в органічній фазі. При відсутності каталізатора такі реакції зазвичай йдуть повільно та неефективно, або не йдуть зовсім. Традиційна методика проведення реакцій включає в себе розчинення реагентів в гомогенному середовищі. Якщо використовується розчинник, що містить у своєму складі гідроксильні групи, то реакція сповільнюється через сильну сольватацію аніону. Ще більший вплив мають побічні реакції з розчинником. Часто гарний результат дає використання полярних апротонних розчинників. Але зазвичай такі розчинники дорогі, важко відділяються після реакції і можуть призвести до виникнення

екологічних проблем при широко-масштабному використанні. До того ж в деяких випадках при О-алкілюванні аніонів, через утворення небажаних продуктів, можуть сповільнювати, а не прискорювати реакцію.

Порівняно зі звичайними загальноприйнятими методами синтезу, міжфазний каталіз має ряд значущих переваг:

- не потребує дорогих безводних або апротонних розчинників;
- забезпечує більш високі швидкості реакцій або знижує температуру проведення реакцій;
- при МФК використовується більш просте обладнання;
- замість алкоголятів, амідів натрію, гідриду натрію або металічного натрію можна використовувати водні розчини гідроксидів лужних металів;
- можливість здійснення реакцій які не ідуть в інших умовах;
- зміна селективності;
- зміна співвідношення продуктів;
- більш високі виходи цільового продукту внаслідок інгібування побічних реакцій [2].

Діалкоксивіолантрони знайшли широке використання в якості світлостійких барвників для забарвлення текстильних і полімерних матеріалів, складових лакофарбових матеріалів для автомобільної промисловості. Завдяки люмінесцентним властивостям використовуються при розробці матеріалів на основі полімерів для кодування інформації тощо [3-6].

На даний момент відомо декілька методів отримання діалкоксивіолантронів (в першу чергу диметоксипохідного) – алкілювання 16,17-дигідроксивіолантронів диметилсульфатом в лужному середовищі, реакцією з формаліном в 1,3,5-трихлорбензолі в присутності їдкого калі, взаємодією галогеналканів в присутності карбонату калію, взаємодією з алкілбромідами в диметилформаміді при 100°C на протязі 12 годин отримані діалкоксивіолантрони (C₆-C₈) та інші [2, 7].

Недоліком цих методів є значна тривалість процесу і не дуже високий вихід кінцевого продукту. Окрім цього 16,17-диметокси-віолантрон має незначну розчинність в розчинниках різної природи і полімерних матеріалах.

Метою даної роботи являється розробка більш ефективного способу отримання похідних діалкоксивіолантронів в умовах міжфазного каталізу та дослідження їх фізико-хімічних і люмінесцентних властивостей.

Для запобігання побічних процесів дигідроксивіолантрон очищували лужно-кислотним методом.

Як показали наші попередні дослідження, кращою органічною фазою виявилась сольвент-нафта. Цей розчинник більш доступний і дешевий та не підпадає під список прекурсорів.

В якості каталізаторів міжфазового переносу в наших умовах більш ефективними виявились ТЕБАХ (бензилтріетиламонію хлорид) і ПЕГ (поліетиленгліколь) [8-10].

Реакція відбувалась за наступною схемою (Рис. 1) при інтенсивному перемішуванні суспензії дигідроксивіолантронів в сольвент-нафті з водним розчином каталізатору при на протязі 4 годин. Слід зазначити, що вихід кінцевого продукту при використанні ПЕГ на 10-12 % більше.

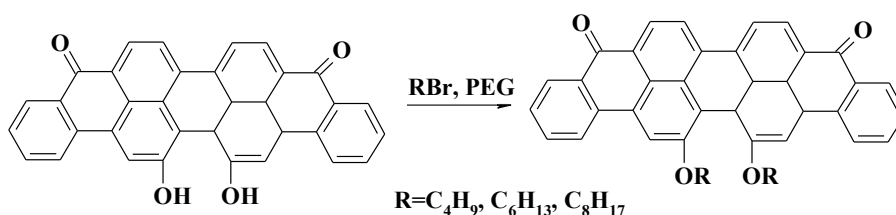
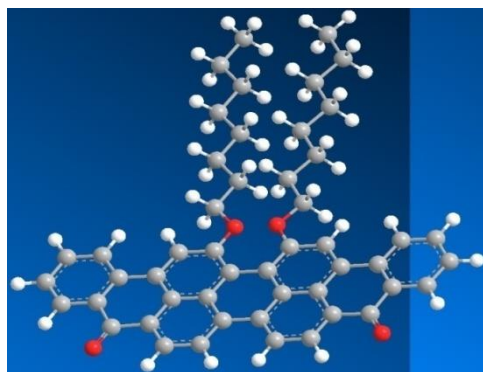


Рис. 1- Схема синтезу діалкоксивіолантронів

Як відомо, дві метоксигрупи не знаходяться в одній площині з фрагментом віолантрону із-за стеричних факторів. Це в якійсь мірі підвищує розчинність диметоксिवіолантрону в порівнянні з дигідроксильним похідним. Тому для підвищення розчинності діалкоксивіолантрону ми розрахували геометрію 16,17-діоктил-оксивіолантрону. Як виявилось, ця сполука, формула якої наведена нижче (див. Рис. 2), ще менш планарна ніж диметоксипохідна. Наші сподівання виправдались. Розчинність синтезованих

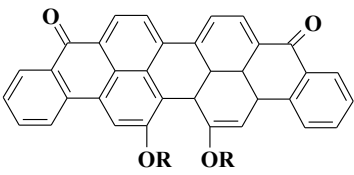


сполук значно підвищилась, а це дає можливість використати їх більш широко.

Рис. 2 – Просторова будова молекули 16,17-діоктилоксивіолантрону

Враховуючи тенденції сучасного розвитку науки, коли виникає проблема синтезу доступних органічних люмінофорів, які мають більш довгохвильову люмінесценцію, були виміряні спектральні характеристики цих сполук. Дані дослідження наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Спектральні характеристики похідних віолантрону

	Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі			
	Поглинання		Люмінесценція	
	λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max} , нм	$\eta_{\text{кв}}$
R				
-CH ₃	635	3.56	710	0.45
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	640	3.81	710	0.45
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	645	3.88	715	0.45
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	645	4.12	715	0.50

Як видно з таблиці 1, максимум люмінесценції по відношенню до 16,17-диметоксивіолантрону знаходиться в більш довгохвильовій області.

При цьому збільшується інтенсивність поглинання, що призводить до збільшення квантового виходу люмінесценції.

Висновки. При виконанні даної роботи був розроблений новий підхід до О-алкілювання ароматичних гідроксизаміщених сполук. Розроблена методика отримання 16,17-діалкоксипохідних віолантронів з підвищеними люмінесцентними характеристиками і розчинністю.

Список використаних джерел

1. Демлов, Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М: Мир, 1987. – С. 12-13.
2. К. Венкатараман Химия синтетических красителей / К. Венката-раман. – Ленинградское отделение «Химия», 1977. – Т. 5. – С. 171-176.
3. Б. И. Степанов Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1971. – С. 90-94.
4. Б. М. Красовицкий Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 239 с.
5. Distanov V. B. An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres / Distanov V. B., Berdanova V. F., Gurkalenko Yu. A., Prezhdo V. V. // Dyes and Pigments – 2001. – Vol. 48. – P. 159-163.
6. G. Seybold New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors / G. Seybold, G. Wagenblast // Dyes and Pigments – 1989. – Vol. 11. – P. 303-317.
7. Minmin Shi Effect of substituents on the aggregate structure and photovoltaic property of violanthrone derivatives / Minmin Shi, Feng Hao, Lijian Zuo, Yi Chen, Yaxiong Nan, Hongzheng Chen // Dyes and Pigments – 2012. – Vol. 95. – P. 377-383.
8. Я. М. Сатановский Алкилирование диимида перилентетракарбоновой кислоты в условиях межфазного катализа / Я. М. Сатановский, В. Б. Дистанов, Б. В. Успенский, Е. А. Посохов // Тези доповідей X Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів. НТУ «ХПІ», Харків. – 2016. Ч. 3. – С. 13-14.
9. Дістанов В. Б. Дослідження нових підходів до отримання імідів перидикарбонових кислот / Дістанов В. Б., Успенський Б. В., Сатановський Я. М. // Тези доповідей XXIV міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». Харків. 2016. Ч. II. С. 254.
10. Дістанов В. Б. Синтез та дослідження алкілпхідних N-гідроксietiламіду нафтален-1,8-дикарбонової кислоти / Дістанов В. Б., Успенський Б. В., Посохов Є. О., Климець О. М. // Матеріали XXIV Української конференції з органічної хімії. Полтава. – 2016. – С. 111.

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ 3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО 2-МЕТАЛІЛТІОХІНОЛІНУ

Запотоцький М.А., Сабо Т.Ш., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.,

Балог І.М., Лендел В.Г.

Державний вищий навчальний заклад

«Ужгородський національний університет»

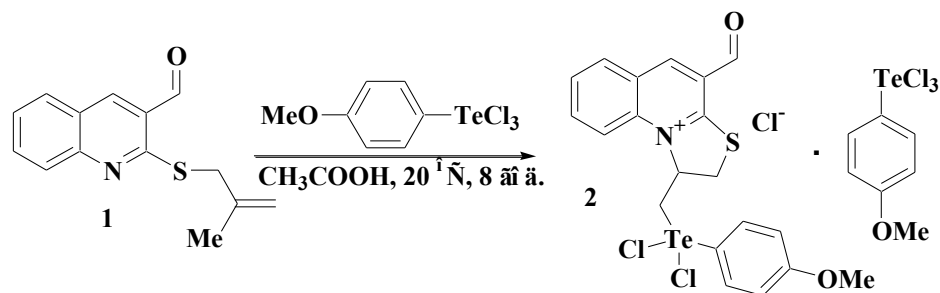
kutmykola@ukr.net

Багато сполук серед похідних хіноліну виявляють біологічну активність. Їх використовують як лікарські засоби, а також як реагенти в органічному синтезі. Аелювання нітрогеновмісних гетероциклів до остова хіноліну розширює можливості пошуку біоактивних сполук у цьому ряду. Зручним та ефективним методом аелювання азольного та азинового циклів є електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація з використанням різних електрофільних агентів. Тому синтез конденсованих похідних з остовом хіноліну є актуальною проблемою.

В літературі відомі реакції електрофільної циклізації ненасичених тіоетерів хінолін-3-карбальдегіду галогенами та тетрагалогенідами халькогенідів [1-4], де підтверджено аелювання додаткового циклу із залученням ендоециклічного атома нітрогену хінолінового ядра. Використання арилтелуртрихлоридів в реакціях з ненасиченими тіоетерами хінолін-3-карбальдегіду ще не описане. Тому метою даного дослідження є розробка препаративних методів одержання нових функціональних поліциклічних систем на основі хіноліну.

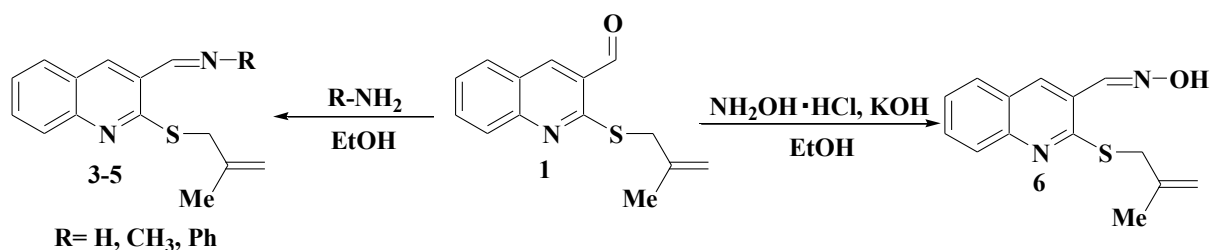
Встановлено, що взаємодія синтетично доступного металільного тіоетеру хіноліну **1** з *n*-метоксифенілтелуртрихлоридом в льодяній оцтовій кислоті приводить до регіоселективного аелювання тіазольного циклу до остова хіноліну з утворенням трициклічного тіазолохіноліну **2** ангулярної будови, який містить екзоциклічну арилтелурометиленову групу. Утворення

комплексу **2** тiazолінохіноліну з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом доведено елементним аналізом та спектрально.

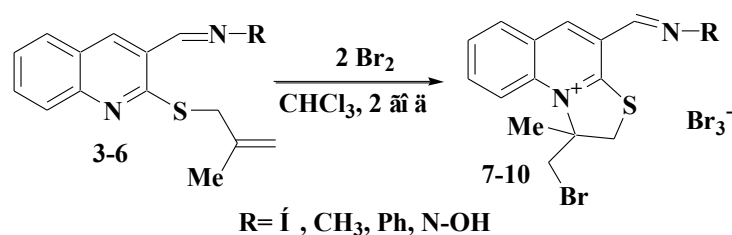


Комплекси тiazолінодіазинів (піримідинонів, хіназолонів, тієно[2.3-d]піримідинонів, піразоло[3.4-d]піримідинонів) з арилтелуртригалогенідами відомі і утворюються при арилтелурогалогенуванні алкенілтїо(селено)діазинів незалежно від співвідношення реагентів [5-8].

Хінолін-3-карбальдегід ефективно функціоналізується амінами по альдегідній групі з утворенням біоперспективних 2-заміщених хінолін-3-імінів [9]. Для такої функціоналізації металільного тіоестеру хінолін-3-карбальдегіду **1** проведено його конденсацію з амінами, в результаті чого одержано 2-металілтїохінолініміни **3-6** з високими виходами.



Для досліджень регіохімії електрофільної циклізації алкенільних тіоестерів хінолін-3-карбальдегіду в реакції з бромом використано хінолініміни **3-6**. Наявність ще одного нуклеофільного центру в імінах може змінити напрямок електрофільної циклізації. Виявлено, що в результаті бромовання металільних хінолінімінів **3-6** двократним надлишком броду в хлороформі одержано триброміди ангулярної будови **7-10**, як і при використанні металільних хінолінальдегідів.



Таким чином, вперше досліджено арилтелуроохлорювання металільного тіоетеру хінолін-3-карбальдегіду, одержано нові 2-металілтїохінолін-3-іміни, бромованням яких отримано ряд біоперспективних конденсованих тіазолінохінолінів ангулярної будови.

Список використаних джерел

1. І.О. Філак. Халькогеногалогенування 2-алкенілтїохінолін-3-карбальдегіду / І.О. Філак, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2011. – №2 (26). – С.74-77.
2. І.О. Філак. Синтез та гетероциклізація 2-(3-метилбут-2-ен-1-ілтїо)-хінолінкарбальдегіду / І.О. Філак, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2014. – №2 (32). – С. 53-54.
3. I. Filak. Halogenoheterocyclization of 2-(allylthio)-quinolin-3-carbaldehyde and 2-(propargylthio)-quinolin-3-carbaldehyde./ M. Onysko, I. Filak, V. Lendel / Heterocyclic Communications. – 2016. – 22(5). – P. 295–299.
4. I. Filak. Halogenoheterocyclization of terminallysubstituted 2-allylthio(seleno)quinolin-3-carbaldehydes./ M. Onysko, I. Filak, V. Lendel / Heterocyclic Communications. – 2017. – 23(4). – P. 309–312.
5. М.М. Кут. Дослідження взаємодії арилтелуртрихлоридів з 2-S-алкенільними похідними хіназолону / М.М. Кут, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2019. – №1 (41). – С. 86-89.
6. М.М. Кут. Електрофільна циклізація 6-металілтїо-5-феніл-1,5-дигідро-4H-піразоло[3,4-d]піримідин-4-ону n-метоксифенілтелуртрихлоридом / М.М. Кут, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2019. – №1 (41). – С. 90-93.
7. М.М. Кут. Електрофільна циклізація N(S, Se)-алкенільних похідних піримідину n-метоксифенілтелуртрихлоридом / М.М. Кут, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2019. – №2 (42). – С. 63-72.
8. М.М. Кут. Телуроциклізація конденсованих S-алкенільних похідних 4-оксопіримідин-2-тіону / М.М. Кут, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2017. – №1 (37). – С. 86-88.
9. М.М. Кут. Довголанцюгові основи Шиффа на основі хіноліну/ М.М. Кут, М.Ю. Онисько, В.Г. Лендел / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2019. – №2 (42). – С. 56-62.

**МЕТОД CASE – STUDY ПРИ ВИКЛАДАННІ
ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ У ЗАКЛАДАХ ВИЩОЇ ОСВІТИ**

Циба А. А., Сачек К.С., Коптєва С.Д.

Дніпроовський національний університет ім. Олесь Гончара

49010, Дніпро, пр. Гагаріна 72

Не підлягає сумніву твердження, що реформа освітньої галузі є надзвичайно важливою. Як зауважено в роботі [1] сьогодні українська освіта не відповідає ані сучасним запитам з боку особистості та суспільства, ані потребам економіки, ані світовим тенденціям. Саме тому розпочато системну трансформацію сфери, головна мета якої – нова висока якість освіти на всіх рівнях: від початкової школи – до закладів вищої освіти.

У науковій сфері реформа покликана зупинити ізоляцію і стагнацію у сфері досліджень, сформулювати запит на якісну підготовку дослідників та якісні розробки в галузі фундаментальних і прикладних наук, скоротити розрив між дослідженнями та впровадженням їх результатів, інтегрувати вищу освіту й науку України в освітній та дослідницький простір Європейського Союзу.

Для досягнення означених цілей одним з першочергових завдань є підготовка фахівців здатних вирішувати складні завдання не лише у стандартних умовах, а й швидко та ефективно реагувати на виклики часу. Саме тому формування навичок дослідницької роботи потрібно починати якомога раніше.

Використання інтерактивних технологій навчання дозволяє значно підвищити його ефективність. На підставі систематизації методів викладання за проектом Тюнінг В.Луговий [2] визначає, що основним методом викладання має бути не лекція, а індивідуальна, дослідницька, проектна робота, яка доповнюється самостійною (контрольованою), груповою дослідницькою роботою, семінаром та практикою. З цим важко не погодитись. Одним із методів інтерактивного навчання який може поєднати перелічені вище позиції є метод кейсів (метод конкретних ситуацій). Мета кейс-методу – поставити студентів у таку ситуацію, коли їм необхідно буде прийняти рішення, тому кейси зазвичай ґрунтуються на реальному фактичному матеріалі.

Саме тому, ми вважали за доцільне, перевірити доцільність використання методу case – study при вивченні органічної хімії. На нашу думку, при викладанні органічної хімії будь яку лабораторну роботу можна перетворити у невеличке дослідження.

На підтвердження цієї тези було розроблено та впроваджено в освітній методичний матеріал до теми «Гідроксильна функціональна група. Властивості та стратегії синтезу» з використанням компетентнісного

підходу та методу кейс-ситуації. Зокрема студентам (які працювали в парах) було запропоновано, проаналізувавши літературні джерела, запропонувати власну методику синтезу певного естеру (обирався жеребкуванням), аргументувати свій вибір, синтезувати та очистити естер довести його будову та оцінити економічну доцільність запропонованого синтезу.

В ході виконання завдання, в межах часу відведеного на виконання лише однієї лабораторної роботи, студентами, невеликої за чисельністю академічної групи, було синтезовано бібліотеку, що налічувала понад 10 естерів. Слід відзначити, що завдання викликало значну зацікавленість у всіх студентів, незалежно від рівня їх успішності. Проведення анонімного анкетування серед студентів показало, що найважливішим фактором, який мотивував їх до дії була можливість реалізувати власний творчий підхід, а зовсім не кількість балів відведена за цю роботу. Також в ході лабораторної роботи студенти жваво обговорювали проблеми які виникали під час виконання синтезів, давали один одному поради, та цікавились особливостями процесу естерифікації ароматичних та аліфатичних кислот. В ході виконання цієї лабораторної роботи вони познайомилися з різним хімічним обладнанням та різними методиками виділення, очистки та ідентифікації отриманих естерів.

В ході наукового семінару присвяченого результатам експерименту, спираючись на власний досвід, студенти самостійно, в ході дискусії, дійшли висновків про вплив будови кислоти та спирту на швидкість реакції естерифікації, ефективність застосування тих чи інших каталізаторів та їх вплив на процес естерифікації; розробили власні рекомендації до методики синтезу, які дозволять підвищити вихід цільового продукту та зменшити витрати часу. Тобто студенти рухались від практики до теорії, та робили висновки спираючись на власний досвід, а не просто завчали матеріал підручника чи лекції. На нашу думку власне дослідження на лабораторних заняттях, найкраще підходить для ефективного сприйняття матеріалу та розвитку як Hard Skills так і Soft Skills.

Також слід відзначити, що така форма проведення занять вимагає від студента значної самостійної роботи з першоджерелами, а від викладача – досконалого володіння теоретичним матеріалом та навичками синтетика-дослідника; вміння швидко приймати рішення в ході заняття та реагувати на неочікувані ситуації. Такий підхід до проведення лабораторного заняття передбачає ретельну підготовку та планування заняття, зокрема викладач повинен передбачити вихід з будь-якої ситуації, наприклад, якщо студент не виконав підготовчий етап роботи.

Проаналізувавши результати поточного та семестрового контролю, слід відзначити, що рівень знань з цієї теми виявився досить високим: зокрема за підсумками контрольної роботи абсолютна успішність склала 80%, якість успішності – 40%, натомість за результатами екзамену (за цією темою) абсолютна успішність склала 93%, якість успішності – 60%. Ці дані показують ефективність запропонованої методики. Зокрема підвищення

показників на екзамені свідчить про стійкість отриманих результатів навчання. Таким чином запропонована нами методика дозволяє формувати не лише фахові компетентності, а й навички Soft skills, які є досить важливими для особистісного зростання та успіху.

Література:

1. Реформа освіти в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/diyalnist/reformi/rozvitok-lyudskogo-kapitalu/reforma-osviti>
2. Луговий В.І. Управління якістю викладання у вищій школі: теоретико-методологічний і практичний аспекти / В.І.Луговий // Психолого-педагогічні засади проектування інноваційних технологій викладання у вищій школі: монографія / [авт. кол.: В.Луговий, М.Левшин, О.Бондаренко та ін.; за ред. В.П.Андрущенко, В.І. Лугового]. – К.: «Педагогічна думка», 2011. - 260с.

СЕКЦІЯ
ХІМІЯ ТА ХІМТЕХНОЛОГІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ТА
ПРИРОДНИХ СПОЛУК

Керівник: Варлан Константин Єлисейович, зав. каф. високомолекулярних
сполук ДНУ, канд. хім.наук, доц.

Секретар: Косіцина Олена Сергіївна, канд. хім.наук, доц.

ЧЕТВЕРТИННІ АМОНІЄВІ СОЛІ НА ОСНОВІ БІОСИРОВИНИ ЯК АКТИВАТОРИ ТА МОДИФІКАТОРИ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Лупина О.О., Голіков Р.В., Соколова Л.О., Овчаров В.І.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005*

Найпоширенішою системою активаторів сучасних сірчаних вулканізувальних систем еластомерних композицій на основі дієнових каучуків загального призначення є оксид цинку та стеаринова кислота. Але в Україні відсутнє виробництво стеаринової кислоти для гумопереробних виробництв. Тому актуальним є оновлення і розширення асортименту органічних активаторів сірчаної вулканізації шляхом використання катіонактивних ПАР, зокрема, органічних речовин з кватернізованим атомом нітрогену.

В Україні накопичено певний досвід синтезу та застосування у якості органічних активаторів вулканізації гумових сумішей на основі каучуків загального призначення і модифікаторів властивостей гум катіонактивних сполук з кватернізованим атомом нітрогену класу четвертинних амонієвих солей (ЧАС) та їх полімерних аналогів [1, с. 316-328; 2]. На ряду зі світовими лідерами для нашої країни перспективним є пошук напрямків отримання каучуків та інгредієнтів з використанням поновлюваної сировини. Важливими також залишаються подальші дослідження зв'язку між структурою ЧАС та їх активністю як органічних активаторів сірчаної вулканізації полідієнів.

Тому метою даної роботи стали питання визначення кінетичних особливостей сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі бутадієнметилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРКМ-15 за наявності ряду нових ЧАС, отриманих з використанням біосировини; визначення

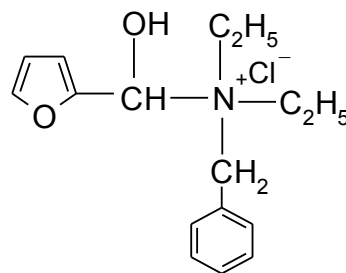
активуючої і модифікуючої дії ЧАС у складі еластомерних композицій брекерного типу на основі ізопренового каучуку марки СКІ-3 для обгумовування металокорду.

Предметом дослідження стали нові сполуки з кватернізованим атомом нітрогену, синтезовані в ІХВС НАН України к.х.н. В.К. Грищенко і к.х.н. А.В. Баранцовою. Для синтезу дослідних сполук (ЧАС) використанні рицинова олія та фурфуріловий спирт, отримані з відходів сільського господарства і деревообробної промисловості.

В результаті досліджень кінетичних особливостей сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРКМ-15 за наявності нових ЧАС встановлено, що:

- за еквімольного вмісту функціонально-активних четвертинних амонієвих груп в структурі досліджених сполук перебіг сірчаної вулканізації відбувається за S-подібними кривими з близьким відносним ступенем зшивання на плато вулканізації; очевидно, що визначальним для утворення вулканізаційних зшивок за участю ЧАС, як органічних активаторів, є наявність та концентрація в них кватернізованого атому нітрогену;
- процес утворення вулканізаційних зшивок близький до реакції першого порядку і його параметри суттєво залежать від структури карбоно-гідрогеновмісних радикалів четвертинної амонієвої солі та кількості кватернізованих атомів нітрогену в молекулі ЧАС;
- в залежності від впливу нових ЧАС на кінетичні параметри вулканізації полідієну сформульовано рекомендації стосовно їх застосування у складах сірчаних вулканізувальних систем гумових сумішей промислового типу.

Додаткове введення 1,0 мас.ч. найменш вулканізаційно-активної з досліджених ЧАС-918 будови:



до складу гумової суміші на основі СКІ-3 для виготовлення брекерів шин приводить до покращення її конфекційної клейкості та когезійної міцності, позитивно впливає на рівномірність розподілу наповнювача, виходячи з рівня показника комплексного динамічного модуля $\Delta G'$ (табл. 1); викликає незначне скорочення тривалості стадій процесу вулканізації з підвищенням швидкості і ступеня поперечного зшивання.

Показано, що зниження пластичності за Каррером, підвищення рівня показника мінімальний момент крутіння на стадії індукційного періоду вулканізації (на 24 %), зниження рівня комплексного динамічного модуля $\Delta G'$ (на 10 %) еластомерної композиції за наявності ЧАС свідчить про модифікуючу дію сполуки ЧАС-918 в результаті гідрофобізації поверхні наповнювачів та покращення їх взаємодії з каучуковою матрицею. Установлено, що введення 1,0 мас.ч. сполуки ЧАС-918, синтезованої з біосировини, в рецептуру серійної гуми для виготовлення шинного брекеру супроводжується підвищенням на 10 % показників напруження при заданому подовженні (поглиблення процесу вулканізації) при збереженні інших фізико-механічних характеристик у межах норм контролю, а також підвищенням міцності зв'язку гуми з латуньованим металокордом марки З Л 30 за різних умов випробувань на 7–13 % (табл. 2).

Тобто, різними незалежними методами випробувань показано, що четвертинна амонієва сіль ЧАС-918 у складі еластомерної композиції брекерного типу не лише ініціює процес сірчаної вулканізації як органічний активатор, а й володіє модифікуючою дією на комплекс властивостей дослідної композиції.

Таблиця 1. Технологічні властивості гумових сумішей для виготовлення шинного брекеру

Показник	Шифр гумової суміші	
	Серійна В-5	Дослідна В-8 (1,0 мас.ч. ЧАС-918)
Пластичність за Каррером	0,33	0,31
Клейкість, МПа:		
через 2 години	0,67	0,80
через 24 години	0,60	0,68
через 48 годин	0,45	0,47
Когезійна міцність, МПа	0,20	0,24
Комплексний динамічний модуль, $\Delta G'$, кПа	2729,94	2449,13

Таблиця 2. Міцність зв'язку брекерної гуми з металокордом марки 3 Л 30, визначена за різних умов випробувань

Умови випробувань за Н-методом, Н	Шифр гумової суміші	
	Серійна В-5	Дослідна В-8 (1,0 мас.ч. ЧАС-918)
за нормальних умов	287	308
після теплового старіння: 100 ⁰ С×24 год	282	288
після пароповітряного старіння: 90 ⁰ С×96 год	247	257
після теплового старіння: 100 ⁰ С×72 год	256	279
після сольового старіння (5% NaCl): 100 ⁰ С×6 год	262	297

Результати досліджень свідчать про те, що вивчені в роботі четвертинні амонієві солі на основі біосировини слід розглядати як перспективні вітчизняні багатоцільові інгредієнти еластомерних композицій на основі каучуків загального призначення, які можуть бути рекомендовані до подальших випробувань в умовах гумопереробних підприємств країни.

ЗАСТОСУВАННЯ У СКЛАДІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПРОДУКТІВ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Малікова Т.Б., Зуєв О.М., Овчаров В.І., Соколова Л.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005

Шкідливість технічного вуглецю як наповнювача еластомерних композицій для людини і навколишнього середовища спонукає до більш широкого використання в їх складах мінеральних наповнювачів. Важливим залишається завдання розширення асортименту мінеральних наповнювачів, джерел їх отримання, включно мінераловмісної вторинної сировини вітчизняних промислових виробництв, наприклад, від виробництва соняшникової олії. Адже Україна як промислово-аграрна країна за даними USDA (United States Department of Agriculture) останні роки має статус світового лідера з експорту соняшникової олії, виробляючи щорічно більше 6 млн. тонн. Але проблемою стає екологічна ситуація з відходами від її виробництва.

Враховуючи це, метою даної роботи став подальший розвиток досліджень мінераловмісного фільтрувального осаду від виробництва соняшникової олії (продукт АС-СО) як наповнювача гумових сумішей та гум різного призначення: вивчення фізико-хімічних характеристик продуктів АС-СОоч. та АС-СОпр.; оцінювання їх дії як наповнювачів модельних еластомерних композицій на основі стереорегулярного за будовою синтетичного ізопренового каучуку марки СКІ-3 та застосування АС-СОоч. та АС-СОпр. в еластомерних композиціях промислового типу.

Методом мікроскопії встановлено, що очищена розчинниками вторинна сировина від виробництва соняшникової олії – продукт АС-СОоч. є гідрофобізованою аморфною мінеральною речовиною на основі діоксиду силіцію у формі пористих уламків твердої піни малої щільності.

Термооброблення продукту АС-СОоч. при 800⁰С суттєво змінює фізико-хімічні характеристики і перетворює його на більш високоструктурний дисперсний порошкоподібний матеріал з розвинутою поверхнею агрегатів (продукт АС-СОпр.).

Показано, що з підвищенням дозування продукту АС-СОоч. від 20,0 до 80,0 мас.ч. як наповнювача еластомерних композицій на основі цис-1,4-поліізопрену марки СКІ-3, на відміну від дії відомого алюмосилікатного наповнювача каоліну, уповільнюється процес сірчаної вулканізації і знижується відносний ступінь зшивання.

Гідрофобізований природними органічними складовими продукт АС-СОоч. суттєво поступається каоліну за посилюючою дією не лише в гумовій суміші, а і в гумах за їх пружньо-міцносними характеристиками.

Встановлено (таблиця), що особливістю гум з продуктом АС-СОоч. є їх більш висока, ніж у гум з каоліном, температуростійкість і стійкість до теплового старіння.

Позитивним співвідношенням кінетичних параметрів вулканізації та ступеню зшивання, оптимальними фізико-механічними властивостями гум за різних умов випробувань володіли еластомерні композиції на основі СКІ-3 за наявності близько 20,0 мас.ч. продукту АС-СОоч. на 100,0 мас.ч. каучукової основи.

Експериментально встановлено, що додатково введені 10,0 мас.ч. дослідних мінераловмісних продуктів на основі вторинної сировини виробництва соняшникової олії позитивно впливають на формування технологічних властивостей гумової суміші на основі дієнових каучуків для виготовлення бігової частини протектора відносно дії промислової кремнекислоти марки Ultrasil VN2GR.

На віміну від дії продукту АС-СОоч. і кремнекислотного наповнювача Ultrasil VN2GR, при введенні термообробленого продукту АС-СОпр. зберігаються збалансовані кінетичні параметри процесу вулканізації та високий рівень зшивання еластомерної композиції протекторного типу (рисунк).

На тлі оптимального дозування посилюючого технічного вуглецю протекторної гуми і відносно вулканізаторів з кремнекислотою Ultrasil VN2GR, дослідні продукти АС-СОоч. і АС-СОпр. не володіють ефектом посилення.

Таблиця. Пружно-міцнісні властивості модельних гум на основі СКІ-3 з різними типами та вмістом мінеральних наповнювачів

Показник	Тип та вміст (мас.ч.) мінерального наповнювача								
	відсут- ній	продукт АС-СОоч.				каолін			
		20	40	60	80	20	40	60	80
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
за нормальних умов									
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа (<i>f</i> ₃₀₀)	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	1,2	1,7	2,7	3,0
Умовна міцність при розтягуванні (<i>f</i> _p), МПа	22,0	17,2	11,0	6,1	3,4	22,1	23,6	22,3	21,6

Продовження таблиці

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	890	880	820	720	680	810	760	660	690
Опір роздиру (B), кН/м	42	32	17	10	8	37	34	32	25
при 100°C									
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	4,8/ 0,22*	5,4/ 0,31*	6,4/ 0,58*	3,3/ 0,54*	1,9/ 0,56*	9,8/ 0,44*	12,2/ 0,52*	8,1/ 0,36*	7,6/ 0,35*
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	740/ 0,83*	980/ 1,11*	1400/ 1,71*	1300/ 1,81*	1200/ 1,76*	920/ 1,14*	960/ 1,26*	720/ 1,09*	780/ 1,13*
Опір роздиру (B), кН/м	26/ 0,62*	15/ 0,47*	10/ 0,59*	9/ 0,90*	9/ 1,13*	16/ 0,43*	15/ 0,44*	14/ 0,44*	17/ 0,68*
після теплового старіння при 100°C×24 год.									
Умовне напруження при подовженні (f_{300}) 300 %, МПа	1,6	5,3	1,5	1,7	1,5	5,0	3,2	3,3	5,0
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	13,7/ -38**	17,3/ 0,6**	13,8/ 25**	8,8/ 44**	5,8/ 71**	13,3/ -40**	12,5/ -47**	21,6/ -3**	18,4/ -15**
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	650/ -27**	770/ -12**	730/ -11**	690/ -4**	690/ 1,5**	670/ -17**	560/ -26**	600/ -9**	560/ -19**
Опір роздиру (B), кН/м	35/ -17*	32/ 0*	21/ 18*	11/ 10*	10/ 25*	25/ -32*	15/ -56*	26/ -19*	24/ -4*
після теплового старіння при 100°C×72 год.									
Умовне напруження при подовженні (f_{300}) 300 %, МПа	-	1,6	1,8	1,8	1,2	-	-	-	9
Умовна міцність при розтягуванні (f_p), МПа	1,6/ -93**	12,4/ -28**	12,6/ 15**	9,7/ 59**	5,0/ 47**	1,8/ -92**	2,0/ -92**	2,9/ -87**	8,3/ -62**
Відносне подовження при розриві (ϵ), %	290/ -67**	620/ -30**	640/ -22**	670/ -7**	600/ -12**	260/ -68**	200/ -74**	160/ -76**	380/ -45**
Опір роздиру (B), кН/м	12/ -71*	22/ -31*	13/ -24*	12/ 20*	11/ 38*	13/ -65*	11/ -68*	12/ -62*	16/ -36*

Примітка: * – значення коефіцієнту температуростійкості показника;

** – значення зміни рівня показника в процесі теплового старіння (%).

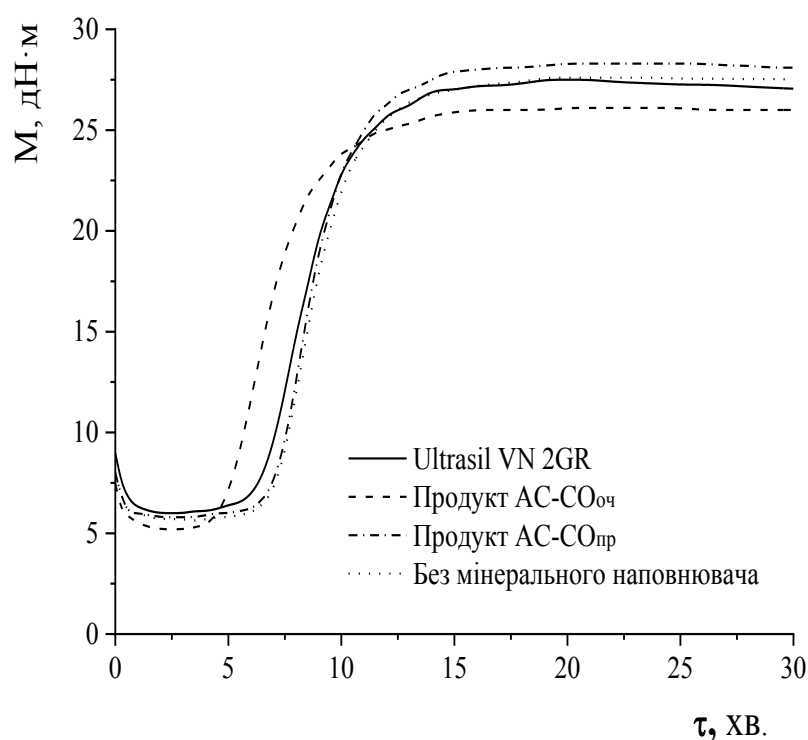


Рисунок. Кінетичні криві сірчаної вулканізації еластомерних композицій протекторного типу за наявності 10,0 мас.ч. мінеральних наповнювачів

Наведено пояснення залежностей змін технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних властивостей еластомерних композицій від введення дослідних мінеральних продуктів на основі вторинної сировини виробництва соняшникової олії як перспективних екологічно безпечних наповнювачів, які дозволяють розширити існуючий асортимент світлих мінеральних наповнювачів для гум.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ НІТРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ПОРОХІВ НА ЇХ ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗРАХУНКОВИМ МЕТОДОМ

Варлан К. Є., Луцкевич А. О.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, Україна, 49010

Енергонасичені матеріали, зокрема порохи та ракетні палива, позначають як вироби спецхімфії. Сектор промисловості, до якого належать підприємства та установи, пов'язані з розробкою і виготовленням продукції спецхімфії, є важливою складовою оборонно-промислового комплексу незалежної держави. Засоби і вироби спецхімфії набувають особливого і незаперечного значення в умовах відбиття та стримування зовнішньої агресії, у яких опинилася Україна. З огляду на геополітичні виклики останніх років, що постали перед державою, суттєво зростає актуальність досліджень, спрямованих на поліпшення технологічних та експлуатаційних характеристик існуючих хімічних засобів спеціального призначення, а також розробку та впровадження нових спецматеріалів та технологій їх виготовлення. Будівництво моводження з порохами і ракетними паливами, зокрема проведення досліджень та випробувань, стикається з об'єктивними складнощами, пов'язаними з вибухонебезпечністю цих матеріалів та їх компонентів. Тому розробка та застосування дослідницьких методик, які дозволяють мінімізувати безпосередній контакт дослідника з вкрай небезпечними речовинами, є цілком доцільними. Зокрема, нами розглянута можливість використання розрахункового методу визначення енергетичних характеристик (ЕХ) для попередньої оптимізації складу дослідних зразків нітратцелюлозних порохів (НЦП) та прогнозування впливу природи і вмісту їх окремих інгредієнтів на властивості. Розрахунки виконувалися для дослідних композицій НЦП, що склалися з наступних інгредієнтів: нітрату целюлози (НЦ) Нітрогену (Н%) від 11,6% до 12,3 нітроестеру (НЕ) (нітрату гліцерину (НГ) та/або нітрату дигліколю (НД)); дибутилфталату (ДБФ) та/або динітротолуолу (ДНТ); централіту-1 (Ц1).

Також з метою визначення адекватності методики виконані розрахунки для складів з відомими енергетичними характеристиками: порохів марок НДТ, ДГ, ДГТ та НДГ. Розрахунки виконувалися з використанням Mathcad і Excel. У якості порівнюваних ЕХ, що розраховувалися, вибрані наступні: теплота горіння Q_r — кількість теплоти, виділеної в результаті згоряння 1 кг пороху в ізохорних умовах, кДж/кг; температура горіння T_i — максимальна температура порохових газів у момент їх утворення, К; питомий об'єм продуктів горіння v_i — об'єм, який

займають продукти горіння 1 кг порошу за нормальних умов, U_3 ; «сила» порошу/— робота розширення продуктів горіння 1 кг порошу до атмосферного тиску і за умови охолодження від T_i до 273 K, кДж/кг.

Методика передбачає виконання наступних процедур:

1. Визначення коефіцієнтів рівняння хімічної реакції горіння 1 кг композиції, що відбувається за довільної температури T' та має вигляд:

$$C^a H^b O^c N^d + CO_2 + O_2 + CO + H_2O + N_2 \rightarrow$$

де a, b, c і d — кількості грам-атомів відповідного хімічного елемента в 1 кг композиції (індекси умовної формули 1 кг порошу); CO_2, H_2O, N_2 , та N_2 — кількості моль відповідних продуктів реакції горіння 1 кг композиції (шукані коефіцієнти рівняння); 2. Визначення D_v композиції через теплоти утворення складу D_{utv} скл. та продуктів горіння Q_{utv} п. . відповідно до закону Гесса; 3. Розрахунок температури горіння T_i через отриману теплоту горіння і повну середню теплоємність продуктів горіння в інтервалі температур 393 K — T' . Перевірка відповідності попередньо вибраної довільної температури горіння умові $T' + 50 > T_i > T' - 50$. У випадку невідповідності умові — повтор попередніх розрахунків для значення T' , близького до T_i до досягнення задовільного результату. 4. Розрахунок питомого об'єму продуктів горіння та «сили» порошу. Результати розрахунків показали таке. Енергетичні властивості дослідних композицій помірно залежать від $N\%$ в НЦ. Для суміші, складеної з 60% НЦ, 25% НГ, 12% ДБФ та 3% ЦІ збільшення $N\%$ від 11,6% до 12,3% причиняє збільшення Q_r на 9,6% та T_i на 7,7%. Спостерігається майже лінійна залежність E_X від $N\%$ в НЦ. Збільшення $N\%$ і НЦ у межах дослідних значень впливає на решту розраховуваних характеристик несуттєво: W зменшується з 1,08 м³ до 1,06 м³ — на 1,85%, а збільшується з 1069 кДж/кг до 1130 кДж/кг — на 5,7%. Тому можна зробити висновок, що збільшення $N\%$ в колоксилінових НЦ не варто розглядати як ефективний шлях поліпшення характеристик НЦП. Доцільність регулювання енергетичних характеристик зміною співвідношення НЦ / НЕ залежить від природи останніх. Розрахунки E_X дослідних НЦП з (47,5 - 62,5)% НЦ з 12 Н%, (22,5-37,5)% НЕ, 12% ДБФ і 3% ЦІ, за умови незмінності сумарного вмісту НЦ і НЕ — 65% показали, що НЦП на основі НГ мають значно вищі характеристики порівняно з НЦП на основі НД: D_v — на (32,0 -47,6)% та T_i — на (27,1 -41,7)% (рис. 2), а також/ (1070 - 1206) кДж/кг порівняно з (901 = 955) кДж/кг — на (18,8 = 26,3)% і $V(1,15 - 1,16)$ м³ порівняно з (1,07 - 1,03) м³ — на (7,5-12,6)%. Варіювання співвідношень НЦ і НЕ в дослідному інтервалі суттєвіше впливає на E_X композицій на основі НГ: із збільшенням вмісту НГ в НЦП Q_v , i_i і збільшуються відповідно на 20,4%, 16,7% і 12,7% порівняно з 7,7%, 4,7%,

6,0% у випадку НЦП на основі НД. Значення T_v обох випадках змінюються несуттєво — в межах (0,6-0,9)%.

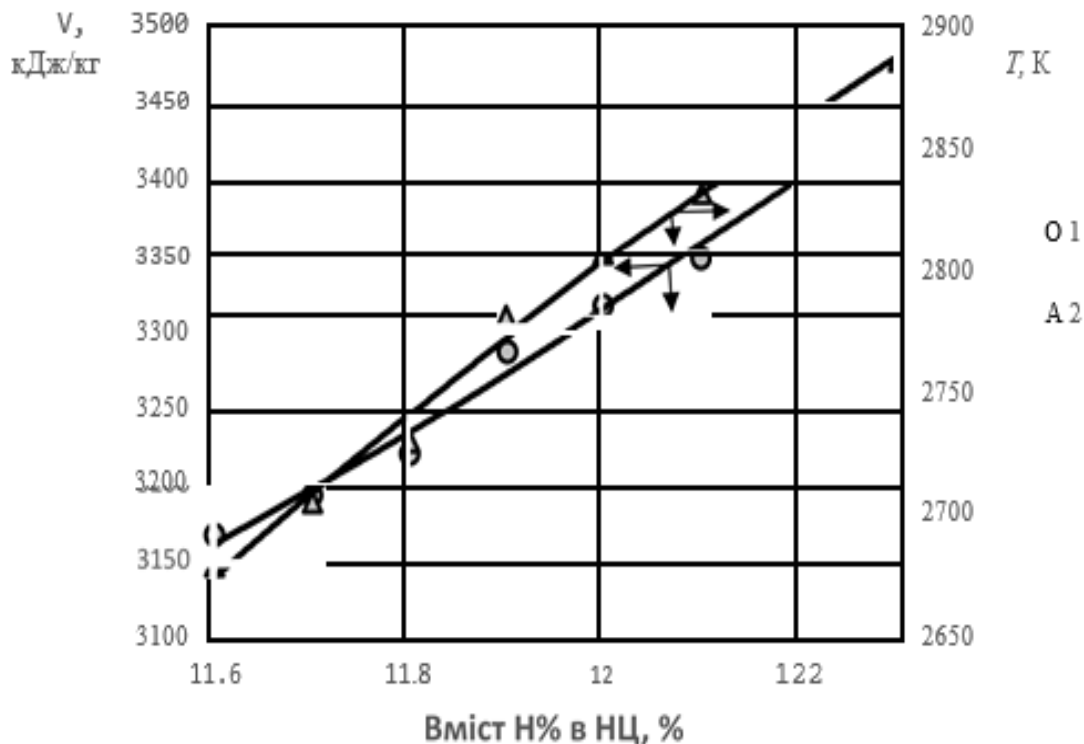


Рис. 1 Залежність O_v (1) і i (2) від вмісту Нітрогену в НЦ

Результати розрахунків показали, що як ефективний спосіб регулювання ЕХ можна розглядати комбінування кількостей невибухових пластифікаторів-гідрофобізаторів в складах НЦП, зокрема широко вживаних ДБФ і ДНТ.

Відповідно до розрахунків, виконаних для НЦП, що містять 60% НЦ з 12 Н%, 25% НГ, 3% Ц1 і 12% суміші ДБФ-ДНТ змінного складу, збільшення кількості ДНТ з 0% до 12% суттєво підвищує ЕХ: Q_v — на 32,8%, G_i — на 32,2% і з 1108 кДж/кг до 1292 кДж/кг — на 16,6%, хоча U зменшується на з 1,06 мЗ до 0,96 мЗ — на 7,6%.

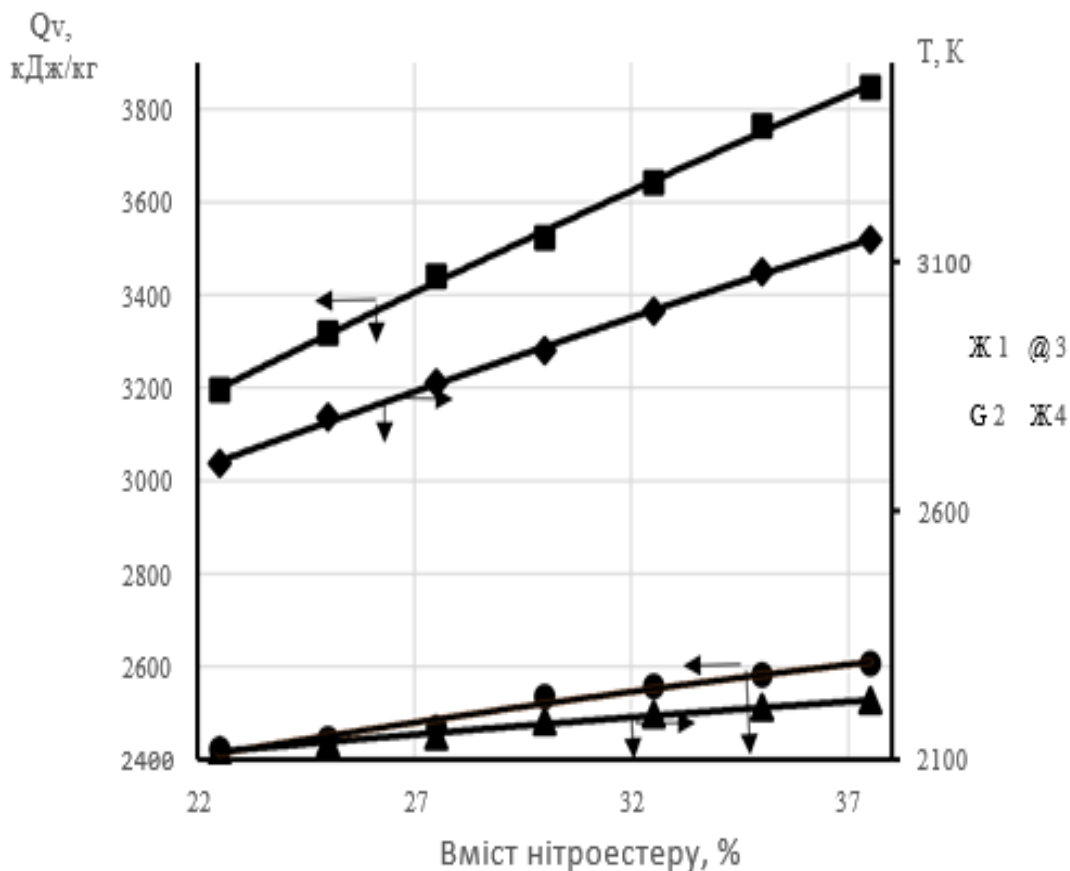


Рис. 2 Залежність Q_v (1, 3) і T (2, 4) НЦП від вмісту НЕ (1, 2 — НГ; 3, 4 — НД)

Результати розрахунків дозволяють зробити висновок, що невибухові пластифікатори-гідрофобізатори, в залежності від їх хімічної природи, можуть виконувати функцію не лише т. зв. «охолоджуючих», але і енергетичних домішок, суттєво підвищуючи ЕХ НЦП.

Розрахунки ЕХ НЦП з відомими величинами ЕХ показали, що значення Q_v перевищують експериментально отримані величини теплот згоряння на (17-18)%, що мабуть пов'язане з втратами теплової енергії на роботу розширення продуктів згоряння в межах об'єму калориметричної бомби тощо.

Але така похибка є цілком прийнятною, якщо розглянутий розрахунковий метод застосовувати для попередньої оцінки очікуваних ЕХ експериментальних енергонасичених композицій.

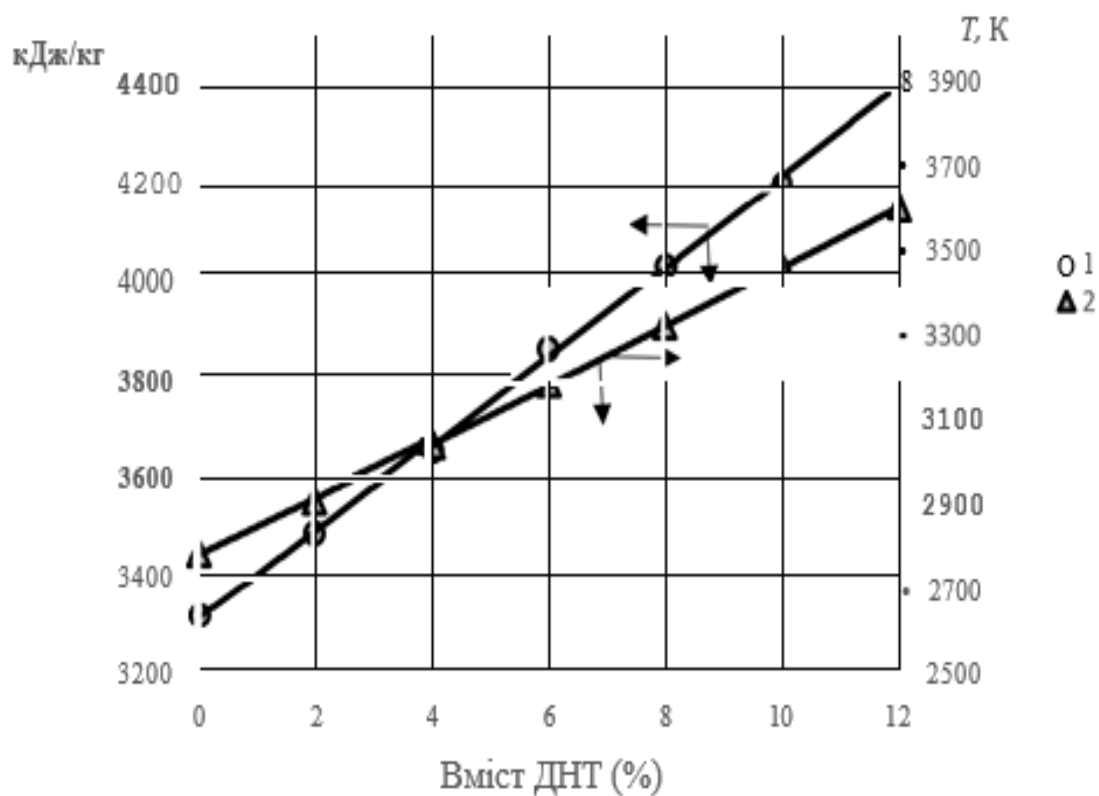


Рис. 3 Залежність Ov (1) і ii (2) НЦП від вмісту ДНТ

СЕКЦІЯ

ФІЗИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Керівник: Стець Надія Вікторівна, зав. каф. органічної, фізичної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доц.

Секретар: Плясовська Катерина Андріївна, доцент каф. органічної, фізичної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доц.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЙОНІВ Cu^{2+} В РОЗЧИНАХ РІЗНОЇ КИСЛОТНОСТІ З ДОДАВАННЯМ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ АЛКЕНІВ

Артюкова Ю. В., Полонський В. А., Стець Н. В.
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, г. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72
e-mail: artyukova@cf.dnu.dp.ua

Попередні дослідження науковців кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ показали, що під час електрохімічного формування мідних осадів з сульфатнокислих розчинів купрум(II) сульфату, що містять органічні речовини з подвійними зв'язками (наприклад, акрилову кислоту чи акриламід) у кількостях, пропорційних вмісту катіонів Cu^{2+} , отриманий катодний осад міді може містити певну кількість електронеактивного компоненту [1]. Також було встановлено, що за рахунок вінільного фрагмента такі органічні речовини утворюють з іонами Cu^+ стійкий π -комплекс $[\text{CuL}]$, який не розпадається і хімічно не змінюється у ході перебігу катодного процесу та вбудовується в структуру кристалів міді під час їх росту. Пізніше, шляхом квантово-хімічних розрахунків були визначені органічні добавки на основі функціонально заміщених алкенів, які були здатні виступати в якості лігандів в процесах комплексоутворення з іонами Купруму в різних ступенях окиснення [2–4].

Проведені нами дослідження були направлені на вивчення електрохімічної поведінки йонів Cu^{2+} в сульфатнокислих розчинах з додаванням функціонально заміщених алкенів, зокрема таких двохосновних кислот, як малеїнова, фумарова та бурштинова. Для проведення досліджень електрохімічної поведінки йонів Cu^{2+} спочатку було визначено значення рН робочого розчину. Базуючись на діаграмі Пурбе, можна стверджувати, що при $\text{pH} > 4$ можуть утворюватися гідроксидні форми сполук Купруму, які є важкорозчинними і можуть блокувати поверхню електроду. Тому було вирішено обрати $\text{pH} = 2,0$. Дослідження проводились з застосуванням двох робочих електродів – мідного, який є однорідним відносно йонів Cu^{2+} та золотого, який є інертним і чужорідним для мідного осаду. Склад електролітів – фоновий (1 М Na_2SO_4) та базовий (1 М Na_2SO_4 + 0,10 М CuSO_4). В попередньо виконаних експериментах [5] для мідного електроду в сульфатнокислому розчині з $\text{pH} = 2$ були отримані поляризаційні залежності з роздвоєнням катодної хвилі. Такий характер дії добавки на електродний процес свідчить про наявність проміжної хімічної реакції комплексоутворення йонів Cu^+ з

дисоційованою формою малеїнової кислоти, що було підтверджено результатами квантово-хімічних розрахунків [2].

Поляризаційні залежності, отримані на мідному робочому електроді у фоновому та базовому електролітах при $\text{pH}=2$ з додаванням малеїнової кислоти, свідчать про те, що пік при $-1,0$ В відповідає відновленню іонів H^+ . Для такого ж складу електролітів на золотому електроді пік електровідновлення іонів Cu^{2+} висотою 25 мА/см^2 спостерігається при більш позитивному потенціалі $-0,4$ В. Згідно з теоретичними положеннями методу вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу [6], залежність висоти піків на вольтамперограмах від швидкості розгортки потенціалу дозволяє визначити декілька критеріїв, що характеризують електродний процес. Нами були розраховані критерії, які дозволили пояснити, яка стадія процесу – дифузії чи адсорбції – контролюють процес електровідновлення іонів Cu^{2+} в присутності малеїнової кислоти. Отримана для базового розчину на мідному електроді величина критерію Семерано дорівнює $0,46$, що свідчить про дифузійний контролюючий фактор процесу розряду.

Експерименти проводились також з ізомером малеїнової кислоти – фумаровою. Поляризаційні залежності і кінетичні характеристики, отримані у базовому розчині з добавкою фумарової кислоти $0,02 \text{ М}$ на мідному електроді показали, що як і для випадку малеїнової кислоти, мають місце два піки, що підтверджує однаковий характер дії добавок.

Експерименти з такою органічною кислотою як бурштинова, довели, що при $\text{pH}=2$ вона практично не дисоціює ($\alpha \approx 0,015$). Отримані вольтамперограми та кінетичні характеристики в базовому розчині з добавкою $0,05 \text{ М}$ бурштинової кислоти на мідному електроді показали, що наявність її у розчині практично не впливає на електродний процес.

Положення і висота єдиного піку аналогічні характеристикам перших піків для інших добавок, другий пік відсутній. Таким чином, за результатами поляризаційних досліджень можна зробити наступні висновки. В присутності ненасичених двоосновних кислот (малеїнова або фумарова) процес електровідновлення іонів Cu^{2+} проходить в дві одноелектронні стадії, розділені проміжною хімічною реакцією комплексоутворення іонів Cu^+ з дисоційованою за першим ступенем формою добавки. При підвищенні концентрації добавки кінетичні характеристики першої стадії, які визначаються висотою та положенням першого піку на вольтамперограмі, не змінюються. Друга стадія ускладнюється адсорбцією добавки. Вказані закономірності не залежать від природи електроду, що вказує на об'ємний характер дії добавок.

Перелік посилань

1. Стець О.С. Електрохімічні властивості комплексів Купруму з акриловою кислотою та її похідними: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.05 «Електрохімія» / О.С. Стець. – Дніпропетровськ, 2013. – 20 с.

2. Осокін Є. С. Квантово-хімічне моделювання електрохімічних процесів за участі йонів Купруму в присутності малеїнової кислоти / Є. С. Осокін, І. А. Щукін, О. С. Крамська // Тез.доп. XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпропетровськ, 2016. – С. 89.

3. Варгалюк В. Ф. Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатних розчинів / В.Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Щукін та ін. // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2012 – Т. 20. – Вип. 18, № 3/1 – С. 15–18.

4. Варгалюк В. Ф. Электроосаждение меди в присутствии π-связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стець, А. І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235.

5. Осокін Є. С. Електровідновлення йонів Cu^{2+} з розчинів різної кислотності в присутності малеїнової кислоти / Є. С. Осокін, Л. О. Бабенкова, В. А. Полонський, Н. В. Стець // XVII Всеукр. конф. мол. вчених та студентів з акт. питань сучасної хімії. 20 – 23 травня 2019 р. – Дніпро, 2019. – С.126–128.

6. Uljanionok J. Spectrophotometric investigation of the formation of Cu(II)-maleic acid complexes / Julija Uljanionok, Aldona Jagminienė, Arvydas Survila // Chemija. – 2009. – Vol. 20, No. 2. – P. 89–92.

**ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОЗРАХУНКІВ
DFT-ФУНКЦІОНАЛІВ B3LYP ТА M06-2X ДЛЯ
 π -КОМПЛЕКСІВ Cu^+ З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, г. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72*

В попередній роботі [1] була проведена оптимізація та розрахунок коливального спектру π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою на рівні DFT з використанням функціоналу B3LYP. В даній роботі було проведено порівняння результатів розрахунку за теорією функціоналу густини між функціоналами B3LYP [2] та M06-2X [3] для π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою. Всі розрахунки виконувались в програмному пакеті Gaussian 09. Водне середовище враховувалось за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM. Для атомів лігандів був використаний базисний набір 6-311G(d, p). Для атомів Купруму був використаний базисний набір Wachters+f. В якості критерію порівняння була обрана сума енергії нульових коливань та повної електронної енергії [4] (далі E). Для можливості порівнювати системи між собою в них підтримувалась стала кількість атомів у вигляді аквакластерів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n - \pi\text{L}](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, де L – малеїнова кислота в молекулярній формі (H_2M) та дисоційована за першим та другим ступенем (HM^- , M^{2-}), відповідно. Розрахунки виконувались в двох режимах: оптимізації (opt) та single point (SPG). В табл.1 наведені величини E отримані в різних режимах для кластеру загального складу $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n - \pi\text{L}](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, де n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері, L – H_2M , HM^- , M^{2-} , при чому значення енергій $E(\text{B3LYP})$ взято з попередньої роботи [1]. Для single point режиму з функціоналом M06-2X (табл. 1, $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$) були використані

геометрії π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою, які попередньо були оптимізовані функціоналом B3LYP. Аналогічним чином виконувався режим оптимізації з функціоналом M06-2X (табл. 1, $E_{\text{opt}}(\text{M06-2X})$).

За табл. 1, видно, що $E(\text{B3LYP})$ та $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$, майже однаково залежать від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Отже функціонал M06-2X доречно використовувати при розрахунках коливального спектру для попередньо оптимізованих π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою функціоналом B3LYP. Але при цьому різниця між $E(\text{B3LYP})$ та $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$ для однієї і тієї ж системи в перерахунку на моль речовини в середньому складає близько 1000 кДж/моль, тобто порівняння таких систем між собою об'єктивне лише в рамках одного обраного функціоналу. В результаті оптимізації π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою функціоналом M06-2X, майже всі π -комплекси перетворювались на σ -комплекси, окрім комплексів $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\pi\text{H}_2\text{M}]$ та $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\pi\text{L}]$, де L – H_2M , HM^- , M^{2-} . При цьому різниця між енергіями $E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$ та $E_{\text{OPT}}(\text{M06-2X})$ в середньому складала лише 12 кДж/моль. Досить часто системи оптимізовані функціоналом M06-2X мали по одній або по дві негативні коливальні частоти, тобто їх геометрія не відповідала глобальному мінімуму системи. В таких випадках геометрію з негативними коливальними частотами оптимізовували повторно з використанням покращених критеріїв конвергенції SCF та алгоритмів оптимізації до тих пір, поки не були знайдені геометрії з усіма позитивними значеннями коливальних частот. Таким чином, проводити оптимізацію з використанням DFT-функціоналу M06-2X для π -комплексів Cu^+ з малеїною кислотою не є доречним. Але при цьому за допомогою M06-2X можна проводити розрахунки в режимі single point для попередньо оптимізованих π -комплексів в функціоналі B3LYP.

Табл. 1 – Електронні енергії для кластерів загального складу
 $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n-\pi\text{L}](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$

Clusters	$E(\text{B3LYP})$, a.u [1]	$E_{\text{SPG}}(\text{M06-2X})$, a.u	$E_{\text{opt}}(\text{M06-2X})$, a.u
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\text{H}_2\text{M}](\text{H}_2\text{O})_2$	-2478,352954	-2477,993539	-2477,998304
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{H}_2\text{M}](\text{H}_2\text{O})_3$	-2478,338777	-2478,009364	-2477,908171
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})-\pi\text{H}_2\text{M}](\text{H}_2\text{O})_4$	-2478,310306	-2478,016088	—
$[\text{Cu}^+-\pi\text{H}_2\text{M}](\text{H}_2\text{O})_5$	-2478,266312	-2478,013205	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\pi\text{HM}^-](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})$	-2478,303397	-2477,947590	-2477,951721
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\pi\text{HM}^-](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_2$	-2478,285798	-2477,963644	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})-\pi\text{HM}^-](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3$	-2478,271989	-2477,980451	—
$[\text{Cu}^+-\pi\text{HM}^-](\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_4$	-2478,234745	-2477,980371	—
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3-\pi\text{M}^{2-}](\text{H}_3\text{O}^+)_2$	-2478,235471	-2477,883267	-2477,887718
$[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\pi\text{M}^{2-}](\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$	-2478,218079	-2477,898214	—

References:

1. Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
2. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5656.
3. Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D. G. Truhlar // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – Vol. 120. – P. 215–241.
4. Ochterski J. W. Thermochemistry in Gaussian / J. W. Ochterski // Gaussian Inc. – 2000. – Vol. 1. – P. 1–19.

**КОРОЗІЙНА І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА
КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ Al–Cu–Co ТА
Al–Co–Ni В РОЗЧИНІ НАТРІЙ ХЛОРИДУ**

Пустільник С.В., Полонський В.А., Сухова О.В., Рябцев С.І.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

49010, г. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

Важливим завданням сучасного матеріалознавства є створення сплавів з покращеними механічними властивостями, здатними до експлуатації в умовах корозійно-активних середовищ. В цьому плані перспективними можуть бути сплави на основі алюмінію, які містять в своїй структурі ділянки квазікристалічних фаз. Їх характерними особливостями є мала питома маса і одночасно високі твердість, зносо- та жаростійкість [1, 2]. Потрібно відзначити, що кількість досліджень корозійної тривкості таких матеріалів мала і вони не мають узагальнюючого характеру [3, 4].

В наших попередніх роботах були вивчені корозійна та електрохімічна поведінка квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe та Al–Ni–Fe в нейтральному і кислому середовищах [5 – 7]. Особливістю даної роботи є наявність у складі сплавів кобальту, що призводить до формування в їх структурі декагональної квазікристалічної D-фази з підвищеною мікротвердістю.

Сплави Al–Cu–Co та Al–Co–Ni отримували сплавленням хімічно чистих елементів (99,99 %) у графітових тиглях. Вони містили 24 ат.% Co, 13 ат.% Cu ($\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$) та 21 ат.% Co, 10 ат.% Ni ($\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$). Швидкість охолодження становила 50 К/с. Для дослідження електрохімічних властивостей зразків використовувався потенціостат ПИ-50-1 з програматором ПР-8 та трьоелектродною коміркою. Робочим

електродом був досліджуваний сплав, а допоміжним електродом слугувала платинова пластина. Використано хлоридсрібний електрод порівняння, всі потенціали приведені відносно цього електрода. Перед вимірами зразки сплавів шліфувались, полірувались, знежирювались спиртом, висушувались та витримувались у робочому розчині для стабілізації величини стаціонарного потенціалу.

Корозійна тривкість зразків сплавів досліджена в 5% нейтральному розчині натрій хлориду. Величина рН контролювалась та корегувалась з допомогою іоніміра EB-74. Масовий показник корозії визначався гравіметричним методом на аналітичних терезах WA-21 після витримки зразків у робочому розчині протягом 1, 2, 3, 4 і 8 діб. Всі дослідження проведені при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

На першому етапі роботи визначались величини стаціонарних потенціалів сплавів ($E_{\text{ст}}$). Як видно з рис.1, встановлені протягом перших 300-500 секунд значення $E_{\text{ст}}$ мало змінюються з часом.

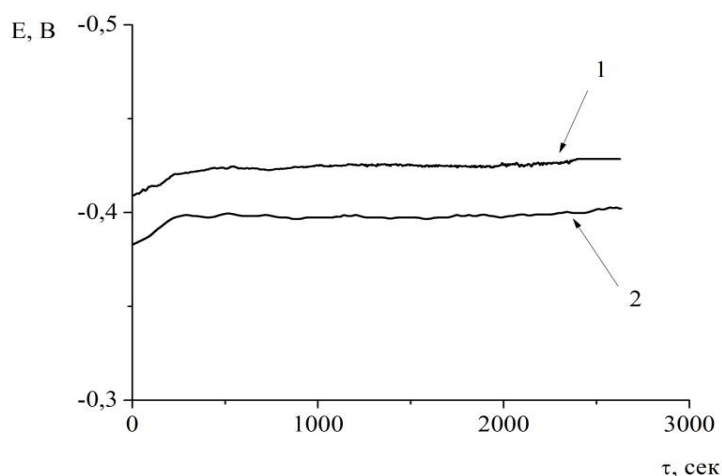


Рис.1 E, τ -залежності для сплавів Al-Cu-Co (1) і Al-Co-Ni (2) у 5% розчині NaCl (pH = 7,0).

Визначено, що для сплаву Al–Cu–Co $E_{\text{ст}} = -0,43$ В, а для сплаву Al–Co–Ni $E_{\text{ст}} = -0,40$ В. Близькі значення стаціонарних потенціалів можуть вказувати на схожість електрохімічної поведінки сплавів. Чим більш позитивна величина $E_{\text{ст}}$, тим більш корозійностійким є досліджуваний сплав. На наступному етапі були проведені поляризаційні вимірювання. При реєстрації вольтамперограм розгортка потенціалу проводилася в кілька кроків зі змінами її напрямку. Як приклад, на рис. 2 наведені поляризаційні залежності, отримані для сплаву Al–Co–Ni. Зразок поляризувалися від значення $E_{\text{ст}}$ у позитивному напрямку до різкого зростання анодної густини струму при потенціалі $-0,10$ В.

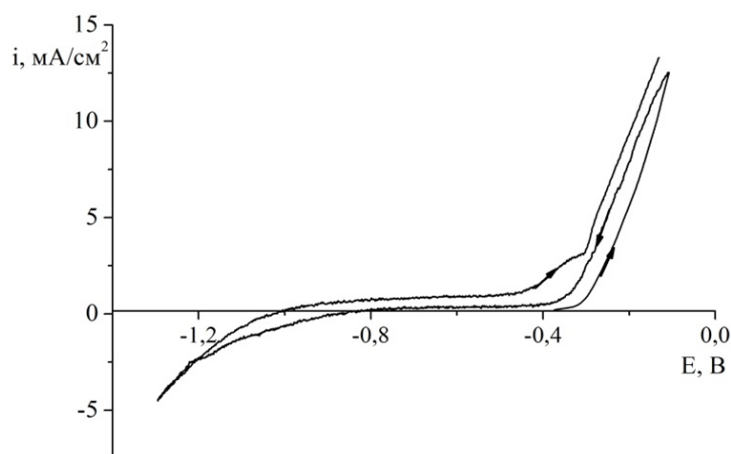


Рис.2 Поляризаційні залежності, отримані для сплаву Al–Co–Ni у 5% розчині NaCl. pH=6,9. $V = 1$ мВ/с

Потім напрямок розгортки потенціалу змінювалась і зразок поляризувався до потенціалу $-1,3$ В, при якому величина катодної густини струму досягала 5 мА/см². Отримана ділянка кривої, на якій густина

струму близька до нуля, є зоною електрохімічної інертності сплаву. Нарешті, зразки знову поляризувались в зворотному напрямку до появи анодного струму.

Як з'ясувалось, зони електрохімічної інертності зразків сплавів Al–Cu–Co та Al–Co–Ni близькі за розмірами і знаходяться у межах від -1,0 В до -0,4 В. З поляризаційних залежностей, побудованих у напівлогарифмічних координатах поблизу значень стаціонарного потенціалу можна визначити величини струмів корозії ($i_{\text{кор}}$). Розраховані значення $i_{\text{кор}}(\text{Al–Cu–Co}) = 0,18 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{кор}}(\text{Al–Co–Ni}) = 0,12 \text{ мА/см}^2$. Корозійна поведінка досліджуваних квазікристалічних сплавів вивчена шляхом проведення модельних експериментів в нейтральному розчині натрій хлориду. Вибір такого середовища пояснюється активною дією на оксидну плівку алюмінію хлорид-йону, результатом чого є пітінгова корозія металу. Результати гравіметричних вимірювань наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Зміна маси (мг/см^2) зразків сплавів Al–Cu–Co та Al–Co–Ni після перебування в 5% розчині NaCl.

Сплав	Тривалість дослід, діб				
	1	2	3	4	8
Al–Cu–Co	0,12	0,48	0,65	0,72	0,80
Al–Co–Ni	0,00	0,12	0,30	0,43	0,43

Маса зразка сплавів при проведенні досліджень поступово зростала і через 4 доби практично стабілізувалась. За цей проміжок часу на поверхні сформувалося досить щільна плівка продуктів корозії, більш товста у випадку сплаву Al–Cu–Co. Формування пасивної плівки на сплавах фіксується візуально у вигляді потемніння поверхні. Отримані результати дозволяють стверджувати, що корозія квазікристалічних сплавів Al–Cu–Co та Al–Co–Ni в нейтральному розчині натрій хлориду проходить по

електрохімічному механізму. Значення величин стаціонарних потенціалів, а також зон електрохімічної інертності обох сплавів вказують на подібність їх електрохімічних властивостей. В ході модельних корозійних випробувань на поверхні зразків утворюється пасивна плівка, що володіє захисними властивостями і блокує її. Кращу корозійну тривкість показав сплав Al–Co–Ni. В цілому обидва досліджені сплави можна вважати достатньо корозійно тривкими і придатними для використання в умовах морської атмосфери.

Список використаних джерел

1. Мільман Ю. В. Квазікристали – нова атомна структура твердого тіла і матеріали з комплексом незвичайних властивостей / Ю. В. Мільман, М. О. Єфімов. // Вісн. НАН України, 2012. – Т. 1. – С. 41–48.
2. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review // Journal Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 363, № 1-2. – P. 150-174.
3. Rudiger A. Corrosion behavior of Al–Cu–Fe quasicrystals / A. Rudiger, U. Koster // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 294-296. – P. 890-893.
4. Huttunen-Saarivirta E. Corrosion behaviour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase / E. Huttunen-Saarivirta, T. Tiainen // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 85, № 2-3. – P. 383-395.
5. Sykhova O. V. Structure formation and corrosion behaviour of quasicrystalline Al–Ni–Fe alloys / O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, K. V. Ustinova // Physics and chemistry of solid state. – 2017. – Vol. 18 – № 2. – P. 222–227.
6. Сухова О. В. Корозійно-електрохімічні властивості квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe–(Si,B) та Al–Ni–Fe у розчині NaCl / О. В. Сухова, В. А. Полонський, К.В. Устінова // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – №.3. – P. 46 – 52. DOI:10.32434/0321-4095-2019-124-3-46-52.

**КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ
КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ КОБАЛЬТУ
З КАРБІДАМИ d-МЕТАЛІВ**

Васюкова А.С., Курасова Ю.Д., Борщевич А.О., Борщевич Л.В.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

e-mail:borshchevich@i.ua

Створення матеріалів, що володіють високою зносостійкістю і низьким коефіцієнтом тертя, приділяється велика увага у зв'язку із швидким розвитком радіоелектроніки, приладобудування та засобів автоматизації. Кобальт є гарним конструкційним матеріалом, і тому на його основі зносостійкі покриття представляють певний практичний інтерес. Останнім часом у гальванотехніці найчастіше використовують композиційні металічні покриття, властивості яких удосконалюють шляхом формування тонкошарових електролітичних сплавів, зокрема використовують карбіди та оксиди d-металів.

Найбільш значущими в практичному відношенні технологічними якостями карбідів вважаються високі показники їх міцності, термостійкості, хімічної інертності. Ось чому їх настільки актуально застосовувати в різних металургійних галузях.

В порошковій металургії пряме використання твердих металів та їх карбідів для безпосереднього виготовлення деталей досить обмежена. Для цієї мети застосовують, головним чином, їх сплави з більш м'якими і пластичними металевими компонентами. В якості такого сполучного компонента в сплавах на карбідній основі зазвичай виступає кобальт, що не виявляє на карбіди руйнівного впливу і не утворює своїх карбідів.

Все вище зазначене визначає актуальність даної науково-дослідної роботи, метою якої є дослідження можливостей електрохімічного осадження композиційних покриттів кобальту з неелектроактивними матеріалами.

Було цікавим дослідити можливість одержання електролітичних осадів кобальту з карбідами деяких d-металів та титан(IV) оксидом. Для цього були обрані препаративні індивідуальні карбіди танталу та гафнію, а також мікропорошки композиційних карбідів титан-вольфрамові та титан-тантал-вольфрамові сплави, склад яких наведений в табл.1.

Таблиця 1 – Склад досліджуваних нанопорошків

№	Масова частка карбідів, %			
	WC	TiC	TaC	Co
1	84%	4%	–	12%
2	85%	5%	3%	7%

Досліджувані мікрокомпозити карбідів одержано з відходів твердих сплавів за спеціальною методикою, однією із стадій якої є застосування автотрофних тіонових бактерій [1].

Для порівняння розмірів мікропорошків карбідів було проведено дисперсійний аналіз індивідуальних препаративних порошків карбідів: гафнію (HfC), танталу (TaC) та композиційних. Результати аналізу наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Розміри частинок мікропорошків карбідів

Склад порошку	$r_{\min}$, МКМ	r_n , МКМ	$r_{\max}$, МКМ
HfC	4,3	11,12	63,6
TaC	3,4	10,7	70,6
WC + TiC + Co	1,2	3,3	15,8
WC + TiC + TaC + Co	1,1	3,7	17,5

Як видно мікропорошки мають менший розмір частинок порівняно з індивідуальними препаративними карбідами.

Кінетичні вимірювання проводили у розчинах, складу 0,1М CoSO₄, 0,3М Na₂SO₄, 4 г/л X, pH=2,5 (X – карбіди та TiO₂). Використовували потенціодинамічний режим ($v = 100$ мВ/с). Потенціал вимірювали відносно хлоридносрібного напівелементу. В якості робочих електродів застосовували мідний, платиновий та золотий електроди, а електроду порівняння – платинову пластинку.

Оскільки електроліти з добавками карбідів перехідних металів та оксиду титану будуть працювати при перемішуванні, то було досліджено вплив перемішування електроліту на кінетичні особливості перебігу

процесу електровідновлення кобальту на різних електродних матеріалах. Як було встановлено, на всіх електродах при перемішуванні електроліту спостерігається зростання густини катодного струму, особливо в області потенціалів, які відповідають відновленню катіонів кобальту(II).

На рис. 1 наведені кінетичні залежності перебігу електровідновлення катіонів кобальту(II) з додаванням титан(IV)оксиду та у його відсутності, виміряні на різних електродах.

Як видно введення електрохімічно неактивного титан(IV) оксиду зменшує висоту катодного піку виділення водню і майже не впливає на характер і висоту піку відновлення катіонів кобальту.

На рис. 2 наведені катодні гілки вольтамперограм в присутності тантал карбїду в порівнянні із залежністю, виміряною в базовому електроліті.

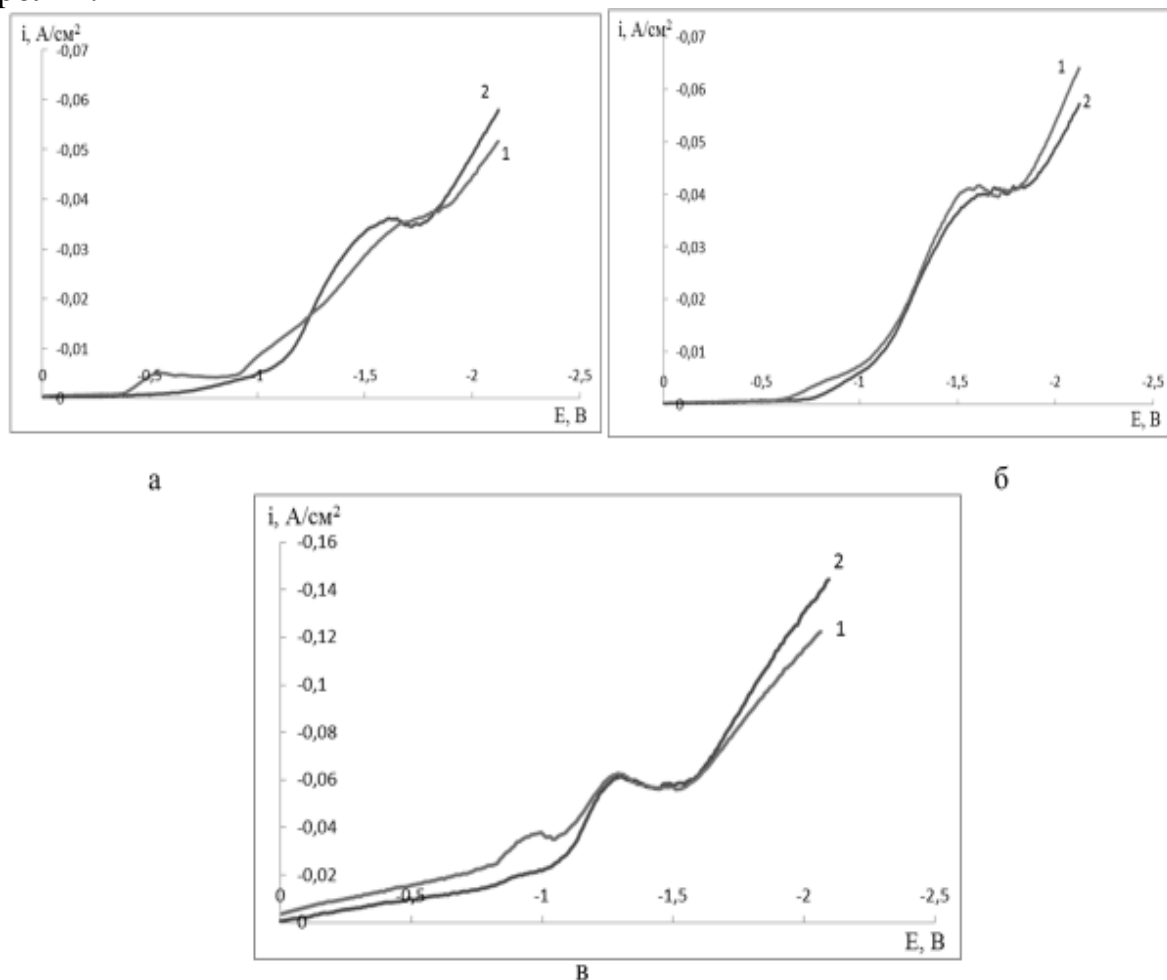


Рисунок 1 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряні на платиновому (а), золотому (б) та мідному (в) катодах, в розчині, що містить: 1) 1M CoSO_4 , 0,3M Na_2SO_4 ; 2) 0,1 M CoSO_4 , 0,3M Na_2SO_4 , 4 г/л TiO_2 ; $v=100$ мВ/с, $\text{pH}=2,5$

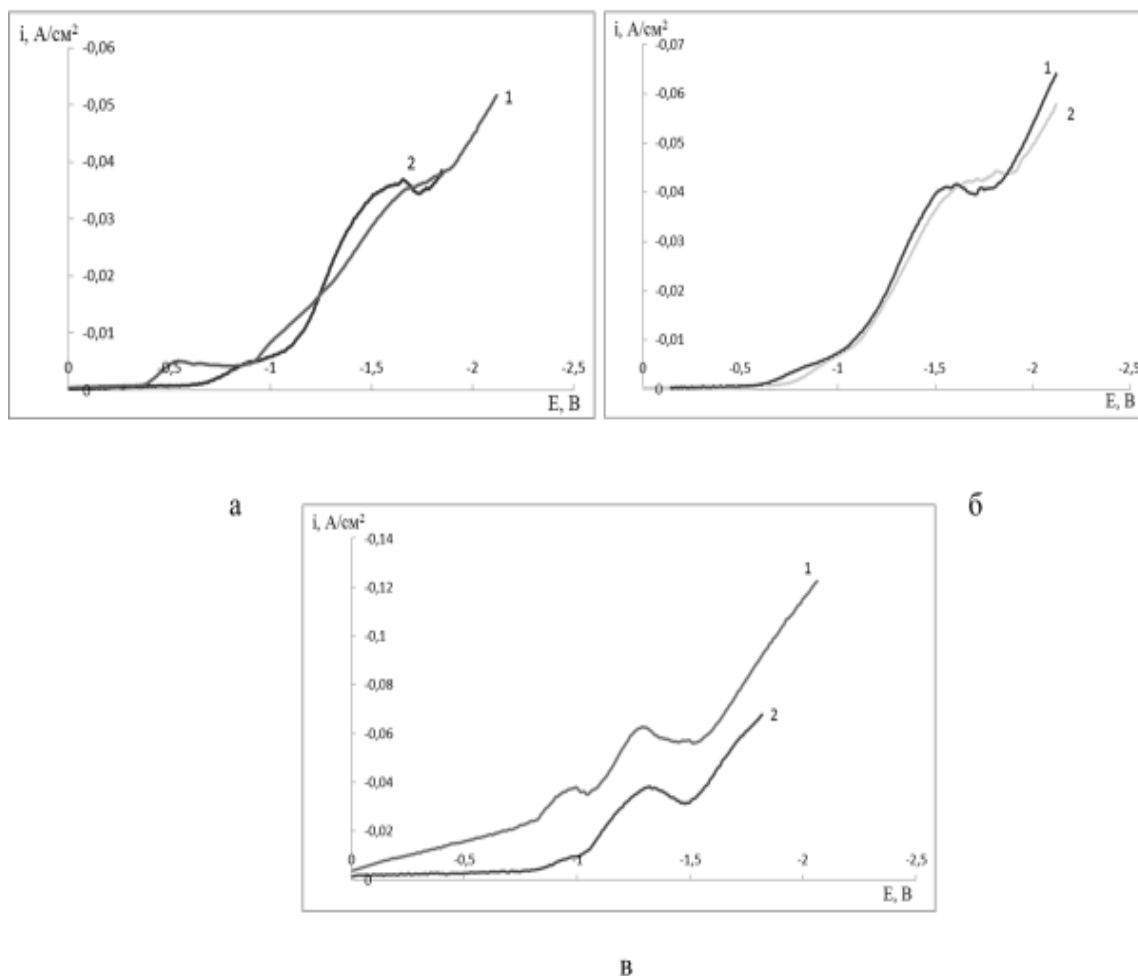


Рисунок 2 – Катодні гілки ВАГ виміряні на платиновому (а), золотому (б) та мідному (в) катодах в розчині, що містить: 1) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 ; 2) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 , 4 г/л HfC ; $v=100$ мВ/с, $\text{pH}=2,5$

Всі залежності мають характерно виражену хвилю електровідновлення кобальту. На підставі аналізу наведених вольтамперограм можна стверджувати, що введення у базовий електроліт тантал карбїду значно впливає на електровідновлення кобальту на мідному електроді і майже не впливає на цей процес на інертних електродах. На електродах із платини та золота спостерігається зменшення струму водневого піку, а величина струму відновлення катіонів кобальту(II) не змінюється. На підставі проведення відповідних кінетичних вимірювань було встановлено, що введення у базовий електроліт гафній карбїду аналогічним чином впливає на електровідновлення кобальту як і тантал карбїду.

Як було вказано раніше (табл. 2), значно менші розміри мають композитні покриття порівняно з карбідами титану та гафнію. Було цікавим дослідити їх вплив на електроосадження кобальту. Був проведений порівняльний аналіз вольтамперограм, виміряних у присутності композитних карбідів та у фоновому електроліті (рис. 3).

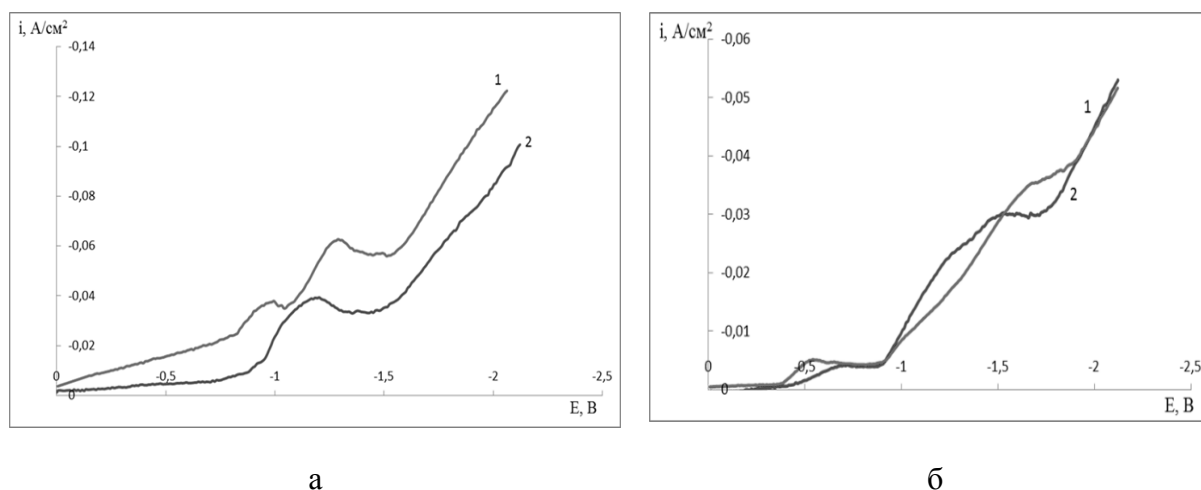


Рисунок 3 – Катодні гілки ВАГ, виміряних на платиновому електроді, у розчинах, що містять: а – 1) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 ; 2) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 , 4 г/л WC + TiC + Co; б – 1) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 ; 2) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 , 4 г/л WC + TiC + TaC + Co; $v=100$ мВ/с, $\text{pH}=2,5$

Як видно на платиновому електроді введення двохкарбідного композиту WC + TiC + Co не змінює висоту та характер кобальтового піку (рис. 3 а). У той час зменшує висоту водневого піку, перетворюючи його на плато. Аналогічний вплив на водневий пік чинить і введення у базовий електроліт трикарбідного композиту WC + TiC + TaC + Co (рис. 3 б).

Крім того останній істотно впливає і на характер піку відновлення катіонів кобальту(II). Він зміщується в анодний бік та висота його зменшується приблизно на $0,08 \text{ A/cm}^2$ порівняно з аналогічним піком, одержаним у базовому електроліті. Слід зазначити, що подібні кінетичні залежності виявлені і на золотому електроді. На рис. 4 наведені катодні гілки вольтамперограм, виміряні на мідному електроді у присутності композитних карбідів. Із наведених вольтамперометричних залежностей видно, що введення композитних карбідів приводить до зникнення водневого піку, який спостерігався у базовому електроліті. Крім того при цьому пік відновлення кобальту з'являється значно раніше ніж у розчині

без композитів. Висота піку відновлення катіонів кобальту значно зменшується. Таким чином введення титан(IV) оксиду та карбідів d-металів не впливає на процес електровідновлення катіонів кобальту(II) на інертних електродах. В той час як на мідному електроді кінетика процесу електровідновлення йонів кобальту значно змінюється під впливом карбідів.

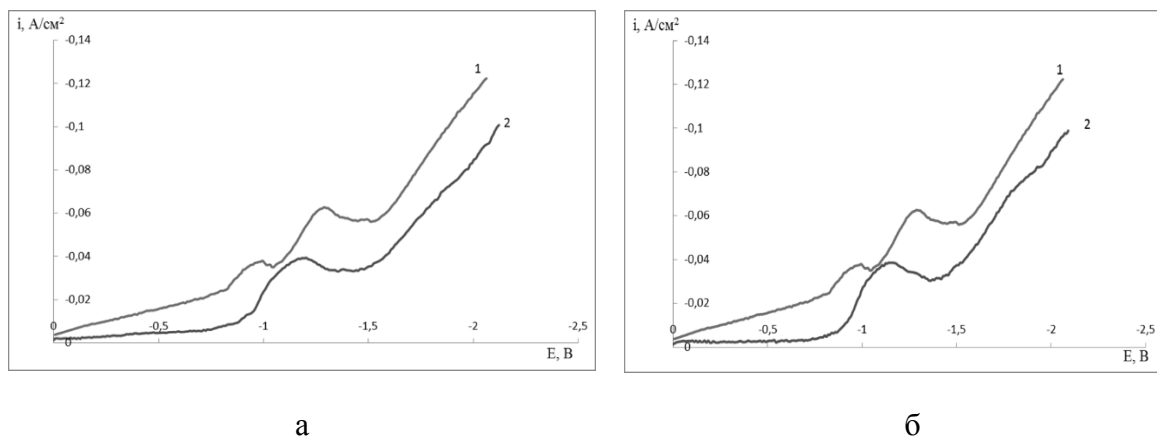


Рисунок 4 – Катодні гілки ВАГ, виміряних на мідному електроді, у розчинах, що містять: а – 1) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 ; 2) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 , 4 г/л WC + TiC + Co; б – 1) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 ; 2) 0,1 М CoSO_4 , 0,3 М Na_2SO_4 , 4 г/л WC + TiC + TaC + Co; $v=100$ мВ/с, pH=2,5

Була досліджена можливість отримання кобальтових покриттів та проаналізована їх якість. Електроосадження композиційних покриттів кобальту проводили у гальваностатичному режимі на мідних пластинах при перемішуванні робочого розчину повітрям. Введення до робочого розчину електроліту титан(IV) оксиду робить покриття більш рівномірним. Карбіди танталу та гафнію викликають появу у композиційному осаді окремих конгломератів сферичної форми. Композитні карбіди збільшують нерівномірність покриття, яке складається з значної кількості невеликих за розмірами, переважно сферичних конгломератів.

Література

1. Пат. 91420 А Україна, МПК С 22 В 34/30, С 22 В 3/00. Спосіб одержання нанорозмірних, мікронних і субмікронних порошків металів та карбідів металів з виробів і відходів твердих сплавів/ Гавриш В. М., Гавриш М. В., Баранов Г. А., Чайка Т. В., Дербасова Н. М. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ «Укр. держ. хім.-техн. ун-т» – № 2002010105; заявл. 03.01.02; опубл. 15.11.02, Бюл. № 13. – 5 с.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПАРАЦЕТАМОЛУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В., Веліченко О.Б.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Україна, Дніпро

Фармацевтичні препарати (ФП) та їх метаболіти - це підкласи органічних речовин, які постійно виявляють у стічних та поверхневих водах у всьому світі. Найбільш розповсюдженими ФП в очищених стічних водах є, як правило, ті, що найчастіше призначаються або купуються без рецепта, до таких відноситься парацетамол, що широко використовується в якості безрецептурного знеболюючого та жарознижуючого препарату. Одним з доступних методів очищення стічних вод є електрохімічне (анодне) окиснення. Головною перевагою методу являється його умовна безреагентність за рахунок утворення під дією електричного струму оксигеновмісних радикалів в якості сильних окисників.

Робота присвячена вивченню закономірностей процесу електрохімічного окиснення парацетамолу на PbO_2 -анодах за різних густин струму. Електроокиснення парацетамолу проводили в комірці з розділеними іонообмінною мембраною анодним і катодним просторами за густинами струму $j_a=50$ та 80 мА/см^2 . Площа електроду складала $2,5 \text{ см}^2$. Конверсію водного розчину парацетамолу проводили у термостатованій комірці ($t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) з електролітом наступного складу: фосфатний буфер ($0,25 \text{ М Na}_2\text{HPO}_4 + 0,1 \text{ М KH}_2\text{PO}_4$) + $0,2 \text{ мМ}$ парацетамолу. Зміну концентрації парацетамолу та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 4 см^3) та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях (область довжин хвиль $200\text{-}570 \text{ нм}$). Спектри поглинання розчинів, що

містять органічні речовини, були отримані за використання спектрофотометра ULAB 108UV.

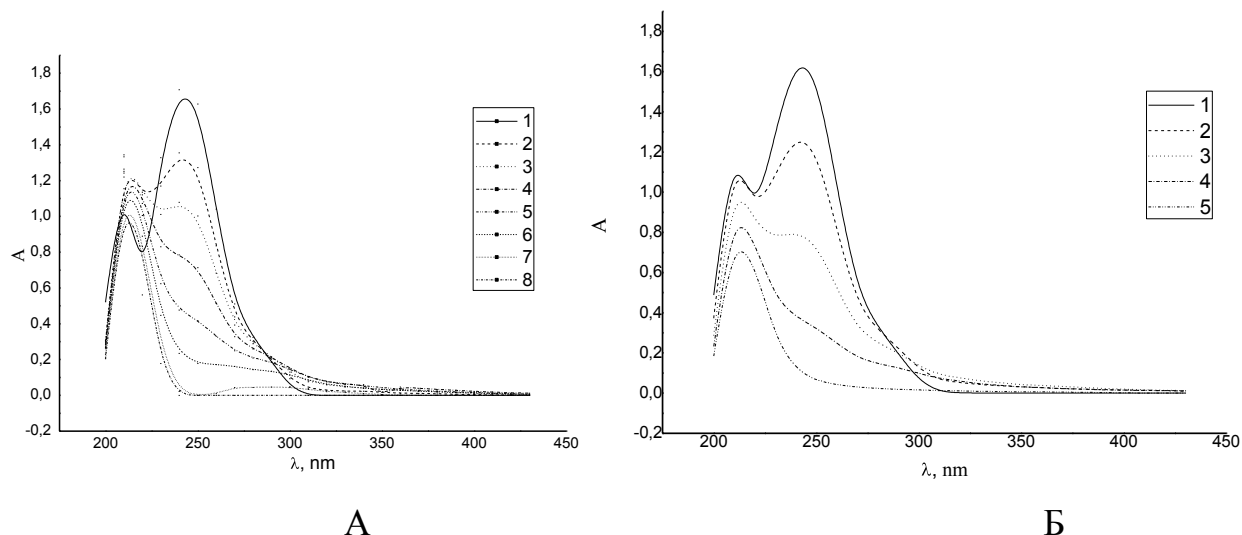


Рис. 1 Спектри поглинання розчинів з початковим вмістом парацетамолу 0,2 мМ впродовж електролізу на PbO₂ - аноді, $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ (мал.А) та 80 mA/cm^2 (мал. Б). Час електролізу, хв: 1 - 0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100; 7-120; 8-140.

Спектральні дані свідчать про те, що повна конверсія парацетамолу до аліфатичних продуктів проходить на діоксидносвинцевих анодах за $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ за 140 хвилин. Збільшення густини струму до 80 mA/cm^2 веде до зменшення часу конверсії ФП, яка завершується через 80 хвилин. Вихідний розчин парацетамолу характеризується основним максимумом поглинання за 240 нм. На початку електролізу спостерігаємо зниження оптичної густини максимума поглинання і утворення проміжного продукту окиснення, про що свідчить поява площадки за 290-300 нм. Необхідний для його накопичення час залежить від густини струму. Так, у разі окиснення парацетамолу на PbO₂-аноді за $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ (Рис 1,А) необхідно 60 хвилин для накопичення проміжного продукту, а у випадку $j_a = 80 \text{ mA/cm}^2$ (Рис. 1,Б) необхідно 40 хвилин. Подальше окиснення

препарату веде до зникнення піків за 240 нм та відсутності поглинання в області 290-300 нм, що свідчить про повну конверсію парацетамолу та ароматичних продуктів його окиснення до аліфатичних кислот через 140-80 хвилин електролізу відповідно.

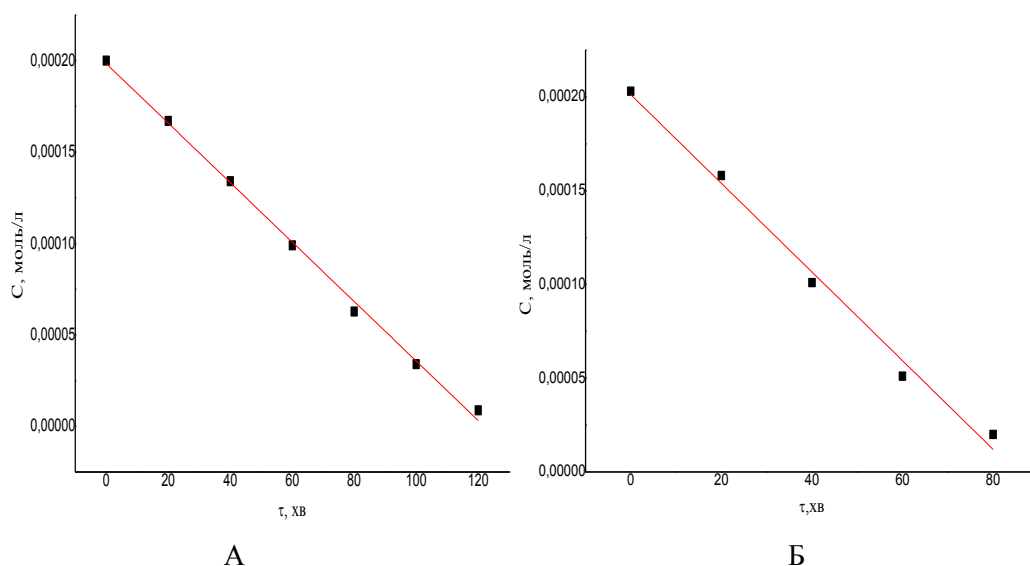


Рис. 2 Залежність концентрації розчину фурациліну від часу електроокиснення за $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ (мал.А) та 80 mA/cm^2 (мал. Б).

Характер залежності концентрації від часу (рис. 2) вказує на нульовий порядок реакції за вихідною речовиною, що свідчить про каталітичну природу процесу руйнування парацетамолу. Було розраховано гетерогенну константу швидкості руйнування фурациліну за $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 2,А) та 80 mA/cm^2 (рис. 2,Б), величина якої становить $1,71 \times 10^{-6}$ та $2,63 \times 10^{-6} \text{ моль л}^{-1} \text{ хв}^{-1}$, відповідно. Аналіз експериментальних даних показав, що процес руйнування парацетамолу до аліфатичних продуктів на PbO_2 -аноді за різних густин струму відбувається якісно однаково. Збільшення анодної густини струму до 80 mA/cm^2 прискорює швидкість руйнації парацетамолу у 1,54 рази, що приводить до зменшення часу конверсії у 1,75 рази.

**ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ПОЛІВ НА ПРОЦЕСИ
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ
«ЖЕЛАТИН – КАТІОН МЕТАЛУ»**

Сидоренко С.С., Саєвич О.В.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72

Процеси комплексоутворення желатину з різноманітними лігандами постійно привертають увагу фахівців в області полімерної і фізичної хімії, біології, медицини. Молекули желатину, містять значну кількість активних функціональних груп (карбоксильні, -аміно-, гуанідинові, імідазольні, гідроксильні, пептидні). Ці групи у бокових ланцюгах амінокислот обумовлюють реакційну здатність желатину при комплексоутворенні з катіонами металів [1,3].

З літератури відомо, що дія фізичних полів, зокрема мікрохвильового, супроводжується структурними перетвореннями у білкових молекулах [2]. Тому метою даної роботи було дослідження впливу дії мікрохвильового поля на ступінь зв'язування желатину з катіонами металів.

Об'єктом дослідження служили модельні системи, отримані змішуванням розчинів 0,25% желатину, 0,1 М купруму (II) сульфату та нікель (II) нітрату. Співвідношення концентрацій білка та катіонів у розчині було вибрано відповідно з літературними даними (табл. 1-2).

Перед змішуванням систем проводили попередню обробку розчинів желатину мікрохвильовим полем. При впливі на розчини білків мікрохвильового випромінювання спостерігається збільшення температур їх розчинів. Було підібрано саме такі параметри мікрохвильової дії (час та

потужність), щоб створювати «м'який» вплив на білкову молекулу, а підвищення температури не перевищувало 60 °С.

Таблиця 1 - Співвідношення концентрацій «желатин-катион Cu^{2+} » у модельних системах

Компонент системи	1	2	3	4	5	6	7
Желатин, 10^{-3} М	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,17	0,2
Cu^{2+} , 10^{-3} М	3,2	2,13	1,6	1,28	1,07	0,91	0,8

Таблиця 2 - Співвідношення концентрацій «желатин-катион Ni^{2+} » у модельних системах

Компонент системи	1	2	3	4	5	6	7
Желатин, 10^{-3} М	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,17	0,2
Ni^{2+} , 10^{-3} М	1,49	1,65	1,13	1,05	0,92	0,82	0,78

Для визначення оптимальних параметрів дії мікрохвильового поля на розчини білків, проводили опромінення розчинів при різному часі. Оптимальні параметри дії мікрохвильового поля наступні: потужність – 320 Вт, час – 1 хв. Наступні дослідження проводили з урахуванням підібраних параметрів обробки. Опроміненні розчини використовували для створення модельних систем. Контрольні системи було створено з неопроміненими розчинами желатину.

Відомо, що важливу роль у процесах комплексоутворення в системах «іон металу–білок» відіграє рН середовища [4]. Зміна рН може призводити до зміни конфірмаційного стану пептидного ланцюга, в результаті якого

потенційне місце приєднання може блокуватися або відкриватися. Тому в роботі було досліджено зміну рН дослідних розчинів білка після опромінення мікрохвилями.

Значення рН розчинів желатину без опромінення складало 6,7. Після опромінення воно незначно змінилося – до 6,85, а через добу дорівнювало 6,5. Опромінення фізичними полями практично не впливає на значення рН модельних систем.

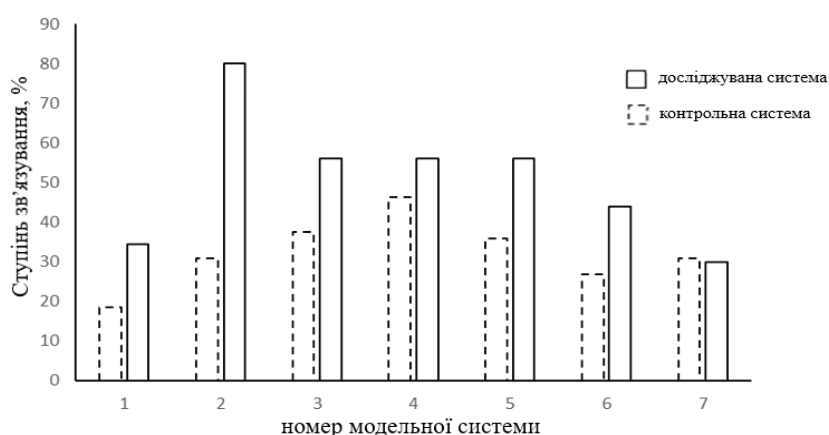


Рис 1. – Залежність ступеня зв'язування катіонів Cu^{2+} у модельних системах (параметри МХВ : час -1 хв, потужність – 320 Вт).

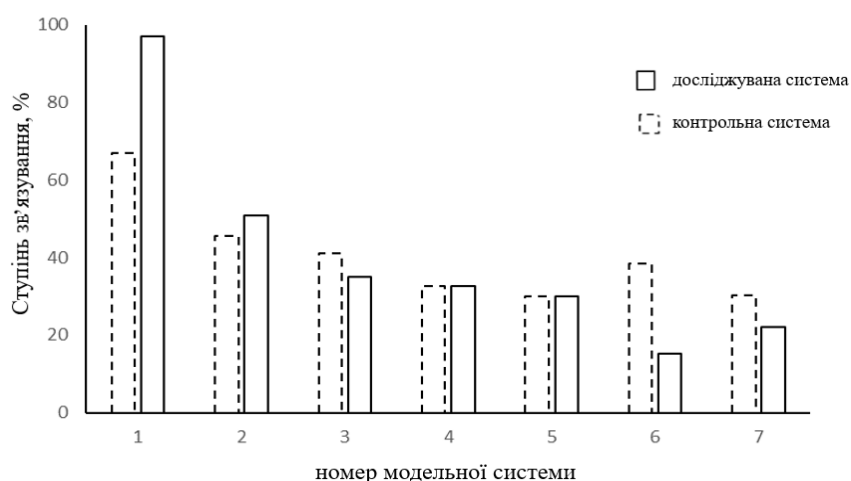


Рис 2. – Залежність ступеня зв'язування катіонів Ni^{2+} у модельних системах (параметри МХВ : час -1 хв, потужність – 320 Вт).

Спектрофотометричним методом вивчено комплексоутворення у модельних системах. На рис. 1 та 2 наведено діаграми зміни ступеня зв'язування катіонів Cu^{2+} та Ni^{2+} у модельних системах залежно від параметрів мікрохвильової дії.

Як видно з наведених даних при попередньому мікрохвильовому опроміненні розчинів желатину мікрохвилями спостерігається зміна ступеня зв'язування у модельних системах «желатин- катіон металу». Найбільш значно обробка мікрохвилями впливає на збільшення ступеня зв'язування у модельних системах «желатин – катіон Cu^{2+} ».

Встановлено, що проведення мікрохвильової обробки розчинів желатину впливає на ступінь зв'язування з катіонами Cu(II) та Ni(II) . Підібрано оптимальні параметри мікрохвильового опромінення – потужність - 320 Вт, час -1 хв. Показано, що проведення мікрохвильової обробки дозволяє підвищити максимальну ступінь зв'язування в модельних системах «катіон металу - білок».

Список літератури

1. Алексеев, Ю.Е. Комплексы природных углеводов с катионами металлов / Ю.Е. Алексеев, А.Д. Гарновский, Ю.А. Жданов // Ж. Успехи химии – 1998. – 67(8) – С. 723-744.
2. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов/ В.Н. Кестельман – М.: Химия, 1980. – 224 с
3. Драббе А. Практическая химия белка/ А. Драббе – М.: Мир, 1989. – 623 с.
4. Вейс. А. Макромолекулярная химия желатина/ Под ред. В. Н. Измайловой. – М.: Пищ. пром-сть, 1971. – 477 с.

**КОРОЗІЙНІ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si ТА
Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si**

Шубін І.В., Полонський В.А., Кушнерьов О.І., Башев В.Ф.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

49010, г. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

e-mail: ilyashubin57@gmail.com

Розвиток сучасних технологій потребує матеріалів з підвищеними показниками механічних, технологічних та спеціальних властивостей. Традиційні сплави вичерпали свій ресурс і не завжди справляються з поставленими завданнями. Тому для вирішення поставлених задач виникає необхідність створення нових матеріалів. У матеріалознавстві одним з перспективних напрямків є застосування високоентропійних сплавів (ВЕС). Їх особливістю є багатоконпонентність та підвищені значення ентропії змішування [1]. Залежно від складу і мікроструктури ВЕС можуть мати такі цінні властивості, таких як висока міцність, зносостійкість, пластичність, жароміцність, висока твердість [2, 3]. Це робить їх потенційно придатними для застосування в якості інструментів, прес-форм, штампів, механічних частин і деталей. ВЕС та покриття ними також можуть бути використані як високоміцні та тривкі матеріали обладнання хімічних заводів та в якості трубопроводів і деталей насосів, що експлуатуються в морській воді. В зв'язку з цим, дослідження корозійних властивостей таких сплавів є актуальним як з наукової, так і прикладної точки зору. Такі роботи поводяться [4, 5], але їх кількість недостатня.

Об'єктом нашого дослідження були високоентропійні сплави на основі заліза, які містили: 50 ат.% Fe, 10 ат.% Cr, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si) та 50 ат.% Fe, 10 ат.% Co,

10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si), отримані методом лиття з великими швидкостями охолодження ($\sim 10^2$ K/c).

Дослідження корозійних та електрохімічних властивостей сплавів проведені в 5% нейтральному розчині натрій хлориду, який імітує умови експлуатації в морській воді. Величина рН контролювалась за допомогою іоніметра ЕВ–74. Температура розчину під час експериментів $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Електрохімічні дослідження виконувались за допомогою потенціостата ПП–50–1 та програматора ПР–8 з використанням трьохелектродної комірки. В якості робочих електродів використовувались зразки досліджуваних сплавів, допоміжним електродом була платинова пластина, електродом порівняння слугував хлоридсрібний на півелемент. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с.

Моделльні корозійні дослідження зразків сплавів була проведені шляхом їх повного занурення у розчин NaCl з періодичним контролем стану поверхні через 1, 2, 4 та 8 діб від початку експерименту. На поверхні зразків сплаву Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si вже через добу випробувань з'являються ділянки, вкриті продуктами корозії у вигляді плям рудого кольору. Через 8 діб випробувань вони повністю вкривають всю поверхню. Зразки сплаву Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si поведуть себе інертно і на їх поверхні лише з'являються тонкі плівки продуктів корозії у вигляді кольорів мінливості.

Величини стаціонарних потенціалів ($E_{\text{ст}}$) сплавів визначались шляхом довготривалої реєстрації E, τ -залежності до отримання незмінного значення потенціалу. Отримані результати наведені на рис.1. Як видно, для сплаву Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si $E_{\text{ст}}$ має більш від'ємне значення ($-0,51$ В), що повинно зумовлювати його більшу корозійну активність. Для сплаву Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si $E_{\text{ст}} = -0,48$ В і він є більш інертним.

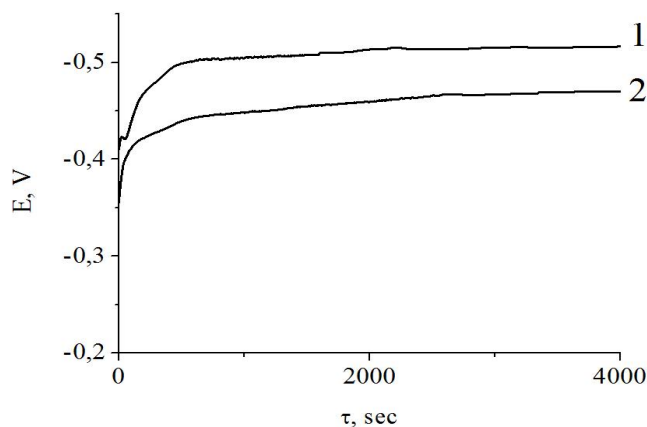


Рис.1 E, τ -залежності сплавів Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si (1) та Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si (2) у 5% розчині NaCl; pH=6,9.

Поляризаційні дослідження виконані з метою визначення зон електрохімічної інертності досліджених зразків сплавів, за межами яких в катодній області відбувається відновлення деполяризатора, яким в нейтральному середовищі є кисень повітря та води з виділенням водню, а в анодній – окиснення сплавів та окиснення води з утворенням кисню.

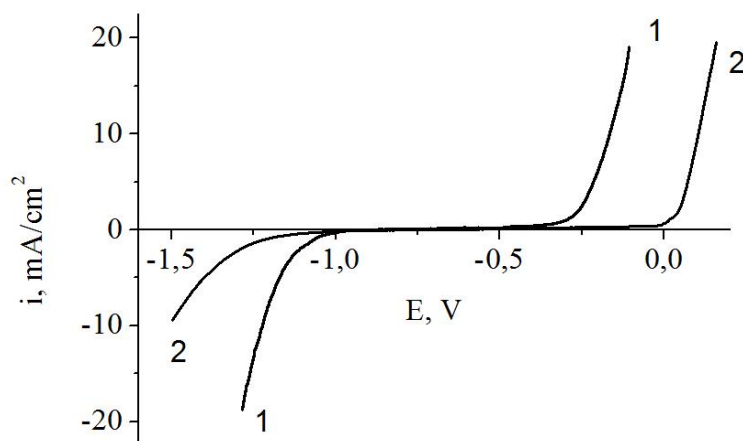


Рис.2 Поляризаційні залежності, отримані для сплавів Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si (1) та Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si (2) у 5% розчині NaCl; pH=6,9.

Аналіз отриманих вольтамперних залежностей показує, що для сплаву Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si зона електрохімічної інертності знаходиться в межах $-1,0 \div -0,3$ В (крива 1), а для сплаву Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si вона має протяжність від $-1,0$ В до $+0,1$ В (крива 2), тобто в порівнянні зі сплавом Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si розширюється в анодну сторону на $0,2$ В.

Кращий показник корозійної тривкості, більш позитивне значення $E_{ст}$ та розширену зону електрохімічної інертності для сплаву Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si можна пояснити заміною в його складі кобальту на хром, який при окисненні утворює сполуки, здатні пасивувати поверхню.

Список використаних джерел

1. Murty B.S. High-Entropy Alloys / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan // Butterworth Heinemann (Elsevier). – 2014. – P. 218.
2. Cantor B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Materials Science and Engineering. – 2004. – V. 375. – P. 213–218.
3. Фирстов С.А. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтروпийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский // Композиты и наноматериалы. – 2011. – №2. – С. 5–20.
4. Y. Qiu. Corrosion of high entropy alloys / Y. Qiu, S. Thomas, M. A. Gibson, H.L. Fraser, N. Birbilis // Materials Degradation. – 2017. – P. 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
5. Dai C. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of Fe Co Cr Ni Mo_x high-entropy alloys / C. Dai, T. Zhao, C. Du, Z. Liu, D. Zhang // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – V. 46. – № 1. – P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.020>.

XVIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 18-21 травня 2020 р.

Аніщенко А.О. 76	Запотоцький М.А. 85	Полонський В.А. 106,109,112,130
Аношенкова Р.М. 27	Зуєв О.М. 96	Притика Д.В. 16
Артюкова Ю.В. 106	Йорш Г.П. 16	Протасюк Є.В. 20
		Пустільник С.В. 112
Баланенко А.Д. 34	Кирилова Д. В. 66	
Балог І.М. 85	Климець О.М. 80	Ромашко А.Ю. 38
Башев В.Ф. 130	Курасова Ю.Д. 117	Рузієва Є.Ю. 47
Боїнчук В.С. 56	Кут Д.Ж. 85	Рябцев С.І. 112
Бондаренко Л.С. 9	Кут М.М. 85	
Борисенко І.О. 50,53,56	Кушнерьов О.І. 130	Сабо Т.Ш. 85
Борщевич А.О. 117	Ковальський О.С. 30	Саєвич О.В. 126
Борщевич Л.В. 117	Коптева С.Д. 88	Сачек К.С. 88
	Курасова Ю.Д. 117	Сидоренко С.С. 126
Васильєв В.П. 77		Сидорова Л.П. 16,20,27
Варгалюк В.Ф. 109	Лендел В.Г. 85	Скок А.Є. 6
Варлан К. Є. 100	Лук'яненко Т.В. 123	Слободянюк А.С. 77
Васюкова А.С. 117	Лупина О.О. 92	Соколова Л.О. 92,96
Веліченко О.Б. 123	Луцкевич А. О. 100	Стець Н.В. 106
Висоцький О.Д. 43		Сухова О.В. 112
Вишнікін А.Б. 6,16,38	Малікова Т.Б. 96	
	Маторіна К.В. 40,43,47	Фалалєєва Т.В. 80
Гевал Д.В. 59	Мироненко Л.С. 80	
Гевал М.В. 59	Мондрусова М. С. 69	Хеджазі М. 6,38
Голіков Р.В. 92		
Головко О. Є. 34	Овчаров В.І. 92,96	Циба А. А. 88
Голуб Є.Р. 13	Олешко Л. В. 53	
Гончаров Т.А. 40	Оковитий С.І. 50,53,56,63,66,69,72	Чернявська А.Ю. 9,13,16,23,30
	Онисько М.Ю. 85	Чобіт М.Р. 59,77
Діль К.В. 63	Осокін Є.С. 109	
Дістанов В.Б. 80		Шмичкова О.Б. 123
	Панченко Ю.В. 59	Шубін І.В. 130
Железняков О. П. 23	Пашенко Н.О. 16, ,	
Жук Л. П. 9,13,23,30,34	Пилипенко О.О. 72	
	Пирогова А.Г. 76	
Загорулько С.Ю. 123		

Науково-сервісна фірма
«ОТАВА» спеціалізується
в галузі наукових
досліджень
на замовлення
для українських
і зарубіжних
підприємств.

Основні напрями діяльності
НСФ «ОТАВА»:

- проведення складного наукового хімічного аналізу, аналізу природної та хімічної сировини, наукового біологічного аналізу
- визначення важких металів
- комплексний еколого-гігієнічний експрес-аналіз
- екологічна експертиза при купівлі житла та офісних приміщень
- визначення якості повітря в приміщенні
- вимірювання електромагнітного випромінювання
- розробка хімічних товарів, виробництво товарів автохімії, агрохімії, побутової хімії та різних технічних рідин на замовлення
- виявлення фальсифікатів і підробок
- синтез пептидів та хімічний синтез на замовлення



ОТАВА – колектив професіоналів, які здатні виконати замовлення будь-якого ступеня складності. Співпрацюючи з нами, Ви отримуєте якість, справедливі ціни та максимально короткі строки виконання замовлення!

Контактна інформація:

Науково-сервісна фірма «ОТАВА»
03680, м. Київ, вул. Акад. Заболотного, 150
Тел.: +38 044 221 72 30
e-mail: info@otava.ua
www.otava.ua