

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**ДВНЗ “УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”**



**МАТЕРІАЛИ
І МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

**“Теоретичні та експериментальні аспекти
сучасної хімії та матеріалів”**

*присвячена 100-річчю Дніпровського державного
аграрно-економічного університету*

20 травня 2022 р.

**Дніпро
“Середняк Т.К.”
2022**

УДК 54(062.552)

Ч 34

Рекомендовано до друку вченою радою агрономічного факультету Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 10 від 10.05.2022 р.)

Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022: Матеріали I Міжнародної наукової конференції, що присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету. 20 травня 2022 р., м. Дніпро. – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2022. – 290 с.

ISBN 978-617-8010-96-6

У збірнику представлені тези доповідей учасників заочної конференції у авторській редакції за тематиками: полімерне матеріалознавство; хімія та технологія композиційних наноматеріалів; аналітична хімія навколишнього середовища та продуктів агровиробництва; інноваційні технології харчової промисловості; актуальні проблеми синтезу, структури та реакційної здатності органічних та елементоорганічних сполук; електроосадження металічних і полімерних покриттів; захист від корозійного руйнування; лакофарбові та захисні покриття.

Матеріали можуть бути корисними для викладачів, науковців, аспірантів, студентів та фахівців у галузі хімії, хімічної технології та агровиробництва.

ISBN 978-617-8010-96-6

Секція 1

*Полімерне матеріалознавство
Хімія та технологія
композиційних наноматеріалів*

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ
МЕТАЛОНАПОВНЕНОГО ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ**

Місюра А.І.¹, Мамуня Є.П.², Пилипенко А.М.²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

пр. Глушкова 4, 03022, м. Київ

andrii_misiura@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе 48, 02160, м. Київ

utamunya@ukr.net

Вивчення полімерних композитів проводиться вже не один десяток років, але інтерес до цього виду матеріалів не зменшується, оскільки їх властивості постійно покращуються, а сфера застосування розширюється. Одним із важливих напрямків досліджень є вивчення полімерних композитів, наповнених металевими частинками, оскільки такі матеріали поєднують в собі властивості полімеру і металу: вони є електропровідними, мають розширений діапазон теплофізичних і механічних характеристик, а їх параметрами переробки близькі до ненаповнених полімерів. Проте, отримання композиту з високим рівнем електропровідності вимагає значної кількості наповнювача при його рівномірному розподілі, що може негативно вплинути на параметри переробки та механічних характеристики кінцевого продукту.

Можливим напрямом до вирішення даної проблеми є виготовлення композитних матеріалів з особливим типом упорядкування наповнювача. Наприклад, створення композитів на основі полімерної суміші, в якій наповнювач локалізується тільки в одному з полімерів.

Досліджувані композити, виготовлені на основі суміші незмішуваних полімерів, а саме поліпропілену (ПП) і кополіаміду (КПА), які наповнювач використано дисперсне залізо (Fe). Виготовлення композиту відбувалося в дві стадії: першочергово отримано композит КПА-Fe з 40 об.% наповнювача,

розподіл якого є випадковим, потім отриманий концентрат розбавляли ненаповненим ПП для отримання певного концентраційного ряду зразків.

Структура композитів ПП/КПА-Fe з різною концентрацією наповнювача представлена на рис. 1.

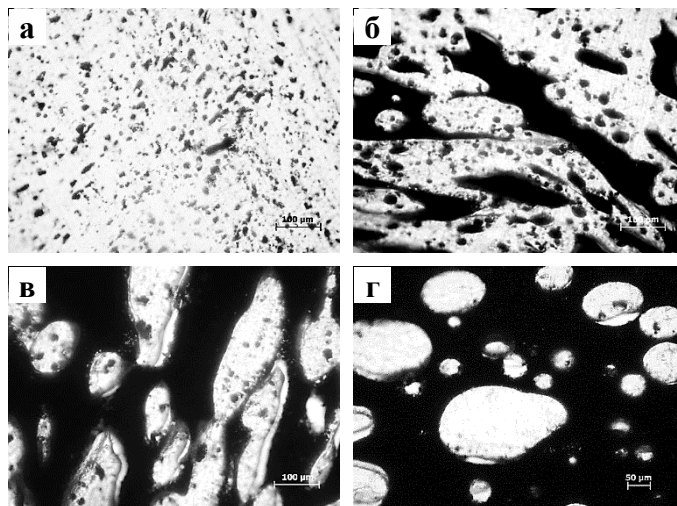


Рис. 1. Оптичні знімки структури композитів ПП/КПА-Fe з різною концентрацією наповнювача: (а) – 3 об.%, (б) – 10 об.%, (в) – 18 об.%, (г) – 28 об.%. Світлі області відповідають ПП, темні – КПА-Fe

Із рис. 1а видно, що за малих концентрацій Fe включення фази КПА-Fe (темні області на знімках) розподілені випадковим чином по об'єму ПП, який є матрицею матеріалу. При збільшенні концентрації Fe до 10 об.% (відповідно співвідношення ПП/КПА як 75/15) структура змінюється та утворюються дві взаємопроникні фази: ПП і КПА-Fe (рис. 1б). Це відповідає області інверсії фаз, де відбувається перехід від структури полімер1 (матриця) – полімер2 (включення) до структури полімер2 (матриця) – полімер1 (включення) [1]. Подальше зростання вмісту Fe до 18 об.%, (ПП/КПА = 55/27) призводить до руйнування неперервності фази ПП, яка тепер має вигляд великих включень в матриці КПА-Fe (рис. 1в). Якщо концентрація Fe і далі зростає, розміри включень фази ПП зменшуються, що добре видно з рис. 1г.

Отже, в широкому концентраційному інтервалі можна видокремити три області з різною морфологічною картиною. Область низьких концентрацій до 7-10 об.% Fe, де матрицею є ПП, що містить окремі включення концентрату КПА-Fe. Друга область від 7-10 до 18 об.% Fe, де фази ПП та КПА-Fe утворю-

ють взаємнопроникну структуру, тобто область інверсії фаз. При вмісті дисперсного заліза вище 18 об.%, фаза КПА-Fe стає матрицею композиту, а ПП має вигляд статистично розподілених включень. Наведені морфологічні перетворення будуть відображатися на властивостях композиту.

Залежність електропровідності від вмісту дисперсного заліза для композиту на основі суміші двох полімерів ПП/КПА наведена рис. 2. Вона складається з двох ділянок, які характеризуються різким зростанням електропровідності, такий ефект названий двоступеневою перколяцією [2]. Для опису кожної ділянки такої залежності використано перколяційне рівняння:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

де σ – провідність композиту, σ_0 – параметр, що визначає провідність дисперсного наповнювача, φ – концентрація наповнювача в композиті, φ_c – концентрація, яка відповідає порогу перколяції; t – значення критичного індексу.

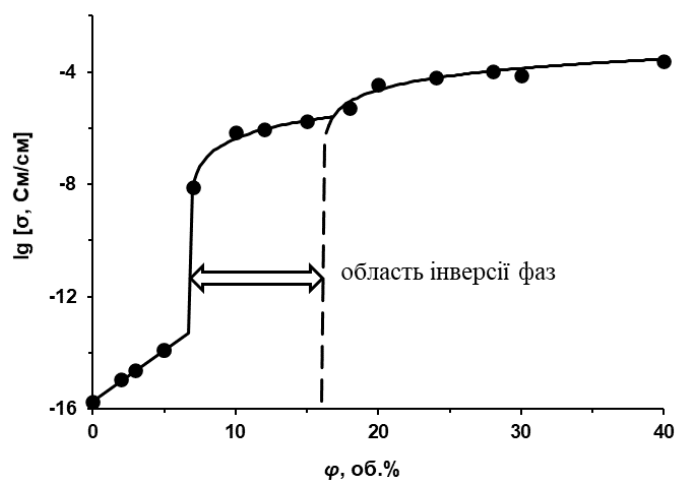


Рис. 2. Концентраційна залежність електропровідності композиту ПП/КПА-Fe. Точки – експериментальні дані, суцільна крива – розрахунок за перколяційним рівнянням (1), пунктирна крива – позначення другого порогу перколяції

Наявність першої перколяційної області пояснюється утворенням провідної фази з частинок концентрату КПА-Fe, що знаходяться в матриці ПП, по мірі збільшення їх вмісту. Перший поріг перколяції $\varphi_{c1} = 7$ об.% Fe, відповідає структурним змінам в об'ємі композиту, які показані на рис. 1а, б. За такої концентрації відбувається перехід фази КПА-Fe від ізольованих включень до непе-

первної структури в об'ємі композиту і утворюються дві неперервні, взаємопроникні фази КПА-Fe та ПП. Утворення неперервної фази КПА-Fe забезпечує виникнення провідності в композиті, яка відповідає першому порогу перколяції. Другий поріг перколяції спостерігається при $\varphi_{c2} = 18$ об.% Fe, він виникає, коли фаза концентрату КПА-Fe стає матрицею, в той час як, фаза ПП перетворюється на окремі ізольовані включення рис. 1в. Для суміші ПП/КПА-Fe область інверсії фаз знаходиться в діапазоні 7-18 об.% Fe, що відповідає значенням інтервалу між значеннями φ_{c1} і φ_{c2} .

Отримане значення критичного показника $t_1 = 1,6$ для композиту ПП/КПА-Fe є досить близьким до теоретичного значенням ($t = 2,0$) при статистичному розподілі наповнювача в об'ємі композиту. Проте другий перколяційні поріг (φ_{c2}) має значення $t_2 = 1,4$, котре менше ніж теоретичне значення. Це можна пояснити тим, що в об'ємі композиту створюється складна структура при переході від області з інверсією фаз до структури, де матрицею є КПА-Fe з включеннями ПП, наявність такої розвинутої структури впливає на перенесення заряду. Як видно з рис. 2, розрахована теоретична крива добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таким чином, на прикладі композиту виготовленого на основі суміші полімерів, де наповнювач локалізується тільки в одному із них, продемонстровано особливості структури та електропровідності матеріалу, а також взаємозв'язок між ними.

Література:

1. Potschke P., Bhattacharyya A.R., Janke A. (2003). Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer*, 44, 8061–8069.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.003>

2. Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jerome R., Deltour R., Brouers F., Teyssie P. (1995). Design of electrical composites: determining the role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. *Macromolecules*, 28, 1559-1566. <https://doi.org/10.1021/ma00109a030>

**ВПЛИВ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НА ФОРМУ
ПОРИСТИХ ЛИТИХ МЕТАЛІВ**

Трофименко В.В.¹, Трофименко А.В.²

¹*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»*

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

ktrofim54@i.ua

²*Дніпровський національний університет ім. Олесья Гончара*

пр. Гагаріна 72, 49050, м. Дніпро

antrof2005@gmail.com

Одержання металів з регульованою пористою структурою та заданими фізико-механічними властивостями реалізується технологіями лиття у вакуумно-компресорних установках з формуванням стовпчастої евтектики, однією з фаз якої є газоподібний водень за умов кристалізації систем метал – водень [1]. Це дозволяє отримувати вироби зі структурою порового простору типу «ідеальне пористе тіло» (рис. 1).

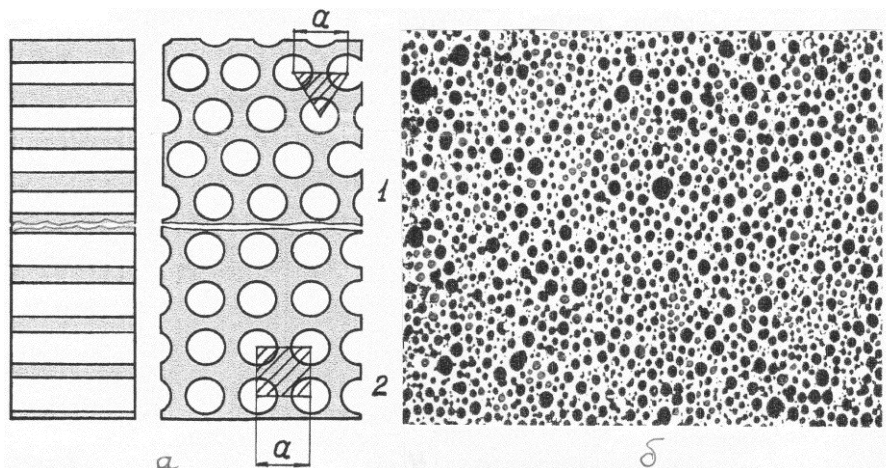


Рис. 1. Макроструктура пористих литих матеріалів: а – теоретична модель «ідеальне пористе тіло»; б – евтектична структура систем метал – водень

У теплообмінних апаратах, зокрема, сонячному повітрянагрівачі [2], робоча поверхня поглинача виконана у вигляді капілярної структури з пористих литих матеріалів (ПЛМ). Поглинач з тупиковими капілярами інтенсифікує як поглинання випромінювання, наближаючи поглинач за характером процесу по-

глинання абсолютно чорному тілу, так і тепловіддачу повітряного потоку за рахунок його турбулізації. Це підвищує ККД повітрянагрівача.

Тому завдання визначення найбільш раціональних геометричних параметрів структурної будови є актуальним та необхідним у застосуванні ПЛМ на металевій основі для теплообмінників [3].

Як модельний матеріал для дослідження обрані литі пористі прутки з міді з спрямованими циліндричними порами. Діапазон її зміни становив 1...45%. Діаметр пор і товщину міжпорових перегородок визначали з зламів за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-9 і по фрактографіях, знятих на електронному мікроскопі РЕМ-1061

Результати експериментів показали, що зі збільшенням ступеня деформації пористість ПЛМ монотонно знижується (рис. 2). Причому при прокатці спостерігається інтенсивніше зниження пористості, ніж при волоченні.

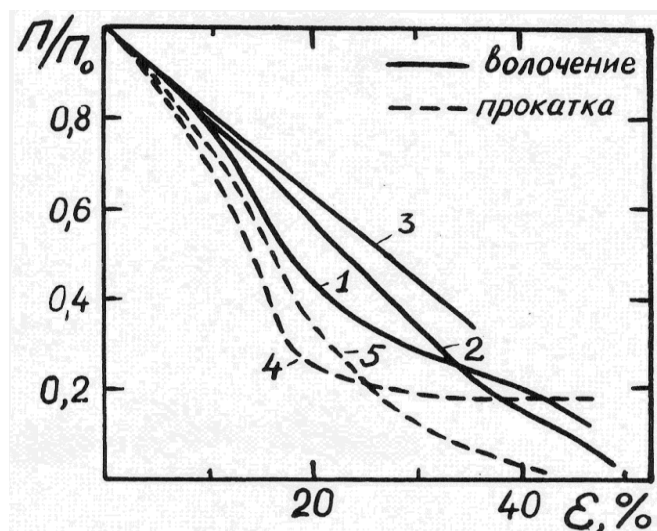


Рис. 2. Залежність пористості П від рівня деформації ПЛМ:

1 і 4 – П = 14%; 2 та 5 – П = 28%; 3 – П = 45%.

Зі зростанням ступеня деформації ПЛМ відбувається монотонне зменшення діаметра пір інтенсивніше, ніж при волоченні.

При волоченні мідних прутків з вихідною пористістю 45% спостерігалось потовщення міжпорових перегородок, а при волоченні прутків з пористістю 28 і 14% спочатку потовщення, а потім потоншення. При прокатці мідних прутків з вихідною пористістю 28 і 14% – також відбувається потовщення, а потім потоншення міжпорових перегородок.

Результати експериментів показали, що відношення товщини міжпорових перегородок S до діаметру пори D одиничного осередку газарів з різною пористістю зі збільшенням ступеня деформації монотонно зростає. Дослідження процесу вільної прокатки газарів з пористістю 28% і 14% показало, що при $S/D < 0,4$ відбувається потовщення міжпорової перегородки, а при $S/D > 0,4$ – потоншення.

Можна припустити, що зміна товщини міжпорових перегородок газарів у процесі деформації відбувається аналогічно до зміни товщини стінки трубки при редукуванні.

Дослідження процесу волочіння газарів показали, що потоншення міжпорових перегородок спостерігається при $S/D > 0,34-0,36$, а при $S/D < 0,34-0,36$ відбувається потовщення міжпорових перегородок. Так, при волоченні мідного прутка з вихідною пористістю 45% товщина міжпорових перегородок монотонно зростає, тобто величина S/D не досягає критичного значення.

Експериментально встановлено, що при однаковому обтисненні діаметра витяжка при волоченні більша, ніж при прокатці. Використання запропонованої методики розрахунку зміни товщини міжпорових перегородок дає можливість прогнозувати зміну діаметра та протяжності пор, пористості газарів, а також вибирати найбільш раціональні режими деформації для отримання виробів із заданими параметрами порової структури.

Література:

1. Шаповалов В.И. Легирование водородом: Монография. / В.И. Шаповалов. – Днепропетровск: Журфонд. 2013. – 385 с.
2. А.С. № 1495595 Солнечный воздухонагреватель / Трофименко А.А., Трофименко В.В.. опубл. 23.07.1989. Бюл.№ 27. МКИ F 24 J 2/28.
3. Трофименко В.В., Трофименко А.В. Зміна форми пористих литих металів при пластичній деформації // Вісник Придніпровської держ. академії будівн. та архітектури. Дніпро, 2019. – №6. – С. 77-84.

УДК 541.541.41 + 544.146.5

**ОДЕРЖАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ**

Дутка В.С., Ковальський Я.П., Хамар О.О., Галечко Г.М.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Львівський національний університет ім. Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005, м. Львів

vdutka@ukr.net

Полімер-полімерні композити (ППК), які містять електропровідний компонент – поліанілін (ПАНІ) та водорозчинні полімери, які здатні формувати плівки, що мають унікальні властивості. Такі ППК можна використовувати для формування електропровідних плівок на різноманітних поверхнях та застосовувати їх для одержання хемо- та біосенсорів.

Для отримання ППК використовували механо-хімічний метод, змішуючи розраховані кількості ПАНІ та водорозчинного полімеру. Як водорозчинні полімери використовували полівініловий спирт (ПВС) та поліметакрилову кислоту (ПМАК). Після змішування до одержаної суміші додавали невелику кількість води та обробляли ультразвуком на протязі 30 хвилин. Одержані ППК висушували у вакуумі до постійної маси та досліджували їхні фізико-хімічні властивості. Іншим методом одержання ППК було проведення окиснення аніліну пероксиди сульфатом амонію за наявності ПВС або ПМАК. В ході окиснення аніліну формуються макромолекули ПАНІ у матриці водорозчинного полімеру. Після виділення отриманих ППК їх висушували та досліджували.

Для вивчення властивостей отриманих ППК використовували різні сучасні методи дослідження. Рентгенівські спектри для вихідних компонентів та композитів з визначеним вмістом компонентів наведено на рис. 1.

Отримані дані свідчать про те, що між компонентами ППК – поліметакриловою кислотою та електропровідним полімером ПАНІ існує міжмолекулярна взаємодія. Рентгенівські спектри композитів на основі ПВС та ПАНІ мають подібний характер. Таким чином, між компонентами ППК поліаніліном та ПМАК чи ПВС існує взаємодія за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків [1].

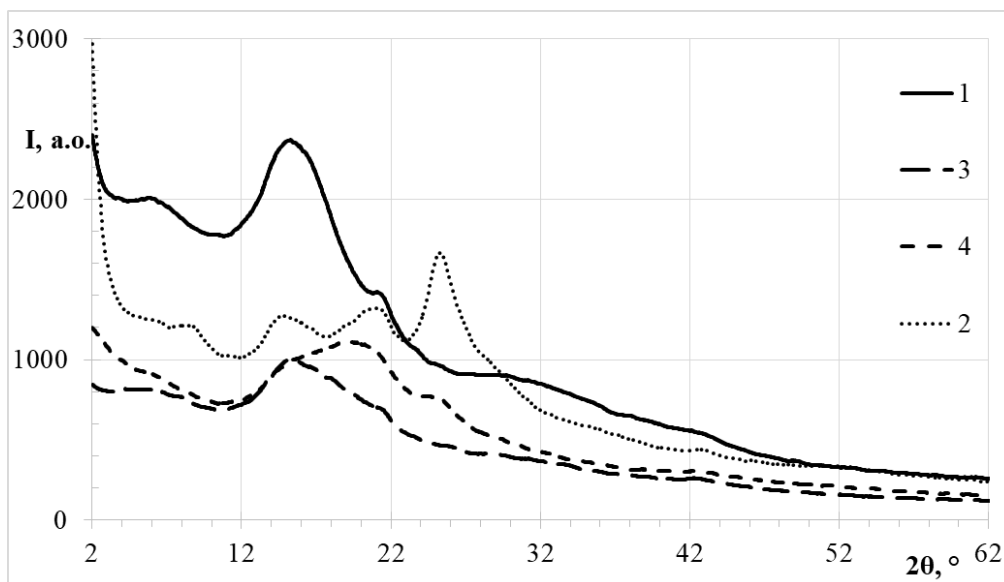


Рис. 1. Рентгенівські спектри ПМАК (1), ПАНІ (2) та композитів на їх основі з вмістом 20 мас. % ПАНІ (3) та з вмістом 70 мас. % ПАНІ (4)

Вивчення термомеханічних властивостей композитів на основі ПВС та ПАНІ також вказують на взаємодію між макромолекулами різної природи в ППК [1]. Вивчення електропровідності отриманих композитів вказує, що збільшення вмісту ПАНІ приводить до зростання електропровідності. Причому при вмісті ПАНІ в матриці ПВС чи ПМАК менше 10 % , електропровідність композиту невелика, а при збільшенні ПАНІ до 20 – 80 % приводить до суттєвого її зростання. Вивчення впливу температури на електропровідність досліджуваних композитів дозволило визначити енергію активації процесу перенесення заряду в ППК. Дані з вивчення електропровідності у ППК вказують на вплив матриці вінілових мономерів на фізико-хімічні властивості композитів.

Дериватографічні дослідження також вказують на взаємодію між макромолекулами, які входять до складу ППК. Криві терморозкладу вихідних полімерів суттєво відрізняються від кривих зміни маси ППК.

Квантово-хімічні розрахунки вказують, що макромолекули ПАНІ можуть мати багато різних конформаційних станів [2]. Макромолекули ПМАК чи ПВС існують у розчинах у вигляді компактних полімерних клубків.

Варто зазначити, що під час формування макромолекул ПАНІ, можуть утворюватись міжмолекулярних комплексів з ПМАК або ПВС. Розрахунок термодинамічних параметрів макромолекул ПМАК, ПАНІ та їх композиту наведені в таблиці 1. Теплота утворення ($\Delta_f H^\circ$) для фрагменту з 8 ланок ПМАК

є від'ємна, тоді як для фрагменту з 4 ланок ПАНІ має позитивне значення. У всіх випадках зростання температури приводить до незначного зростання ΔH° . Сума величин ΔH° для відповідних значень ПМАК та ПАНІ – від'ємна. Розраховані значення ΔH° для композита менші від суми відповідних значень фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії ΔH° пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПМАК та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями ΔH° становить близько 40 кДж/моль, що відповідає утворенню приблизно 3–4 міжмолекулярних водневих зв'язків.

Таблиця 1. Теплоти утворення (ΔH° , кДж/моль) ПМАК, ПАНІ, ППК та їх математична сума для різних температур

Т, К	ПМАК	ПАНІ	Сума	ППК
298	-3598,7	1373,6	-2225,1	-2263,3
290	-3605,7	1370,5	-2235,2	-2273,5
300	-3597,0	1374,4	-2222,5	-2260,7
310	-3588,0	1378,5	-2209,5	-2247,6
320	-3578,9	1382,7	-2196,1	-2234,1
330	-3569,5	1387,1	-2182,4	-2220,3

На основі квантово-хімічних розрахунків було визначено енергії міжмолекулярних водневих зв'язків та їх довжини.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна стверджувати, що між макромолекулами ПАНІ та вінілового водорозчинного полімеру (ПВС чи ПМАК) існують міжмолекулярні водневі зв'язки.

Література:

1. Дутка В., Аксіментьєва О., Ковальський Я., Галечко Г. Молекулярне моделювання електронних властивостей та структури молекул поліаніліну. *Вісник Львівського ун-ту. Сер. Хімічна*. 2018. Вип.59. ч.2. 444–449.

<https://doi:10.39070/vch.5902.444>.

2. Дутка В., Ковальський Я., Аксіментьєва О., Качмарик В. Молекулярне моделювання міжмолекулярної взаємодії між макромолекулами полівінілового спирту та поліаніліну у полімерному композиті. *Вісник Львівського ун-ту. Серія хімічна*. 2021, Вип.62. 291–296. <https://doi:10.30970/vch.6201.291>

УДК 678.742.046:541.14

**МЕХАНО-ХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ
ПОЛІЕТИЛЕНУ І ДОМІШОК НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Мустяца О.Н., Шуляк О.І., Пархоменко Н.Г.

*Національний транспортний університет
вул. Михайла Омеляновича-Павленка, 1, 010010, м. Київ
oleg.mustyatsa@gmail.com*

Останнім часом все більша увага приділяється дослідженням композиційних полімерних матеріалів, основу яких складають термопласти. До таких матеріалів в першу чергу відносяться полімери, що містять дисперсні наповнювачі неорганічної природи, в тому числі нанорозмірні добавки. Інтерес до композиційних матеріалів на основі термопластів обумовлений, головним чином, легкістю їх переробки у виробі всіма відомими способами.

Найбільш поширеними термопластами є поліолефіни, більшість яких належить до типових полімерів, що кристалізуються. Завдяки доступності сировинної бази, поліолефіни займають провідне місце в світовому виробництві полімерних матеріалів. Поліолефіни мають ряд цінних властивостей, таких, як низьке значення щільності, вологопоглинання і газопроникність, високі діелектричні показники і хімічна стійкість, що дозволяє використовувати вироби з цих полімерів в електротехнічній, радіотехнічній та хімічній промисловості, медицині і ряді інших областей техніки, а також в авто- і авіабудуванні. Однак, як матеріали конструкційного призначення поліолефіни мають обмежене застосування внаслідок невисоких фізико-механічних характеристик (твердості, міцності, зносостійкості і т. ін.).

Ефективними способами модифікування поліолефінів є: введення наповнювачів неорганічної природи, особливо домішок нанорозмірних розмірів, і створення сітчастої (зшитої) структури композиційних матеріалів. Введення нанорозмірних домішок неорганічної природи в термопластичні полімери може бути здійснено, в основному, методом прямого змішування домішок з розпла-

вом полімеру або механо-хімічно шляхом спільного диспергування компонентів з подальшою переробкою наповненого розплаву.

Одним з найбільш перспективних аспектів механо-хімічного впливу на термопластичні матеріали, що містять домішки неорганічної природи, слід вважати зміну структури і властивостей отриманих композиційних матеріалів. Найбільш ефективно таке модифікування відбувається при вальцюванні і вібропомелі термопластичних систем [1].

У більш ранніх роботах [2] було встановлено, що при вібраційному подрібненні ряду неорганічних речовин в присутності деяких мономерів відбувається їх полімеризація. При цьому здійснюється хімічне щеплення макромолекул на поверхні дисперсних частинок неорганічних субстратів [2, 3]. Така взаємодія можлива внаслідок утворення макрорадикалів при механічній деструкції компонентів системи: полімер-неорганічна домішка [4, 5].

Об'єктом дослідження служив порошкоподібний поліетилен високої щільності (ПЕВЩ) (середньов'язкісна молекулярна маса $9,5 \times 10^4$, ступінь кристалічності 54 %). Як домішки (0,2-7,0 об.%) використано дисперсні карбіди Si, Ti і Mo (розмір часток 3-10 мкм, питома поверхня $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$) і для порівняння – нанорозмірний SiC. Спільне диспергування ПЕВЩ і всіх зазначених карбідів здійснювали за допомогою лабораторного ексцентрикового вібротолу (рис. 1) при кімнатній температурі за методикою, викладеною в роботах [2, 6].

З композицій, отриманих спільним диспергуванням і гомогенізацією розплаву полімеру з домішками карбідів в пластографі Брабендера (40 хв. при 453 К), методом гарячого пресування (тиск 35 МПа; $T = 443 \text{ К}$; протягом 20 хв.) виготовлено зразки товщиною $1 \pm 0,05 \text{ мм}$ і $3 \pm 0,1 \text{ мм}$. За аналогічним режимом оброблявся полімер, який не містить домішок карбідів. Визначення вмісту гел-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на частинках карбідів проводилося шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ і вільних частинок карбідів киплячим толуолом до постійної ваги залишку таким же чином, як це виконувалось в роботі [7]. Рентгенографічне дослідження кри-

талічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності і висота складки кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3.

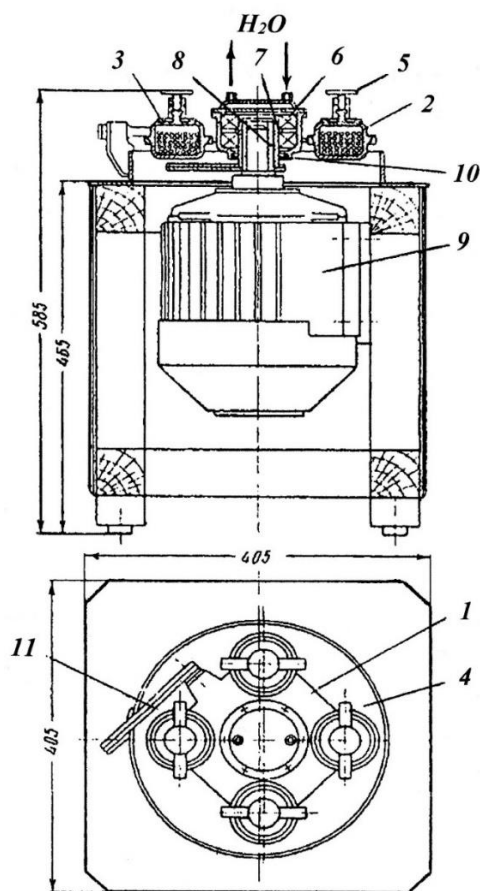


Рис. 1. Лабораторний ексцентриковий вібратор: 1 – зварний корпус, 2 – знімні помельні барабани, 3 – кришка, 4 – відкидні скоби, 5 – гвинт, 6 – кулькові підшипники, 7,8 – ексцентричні втулки - противаги, 9 – електродвигун, 10 – сальник, 11 – гумова стрічка

Вплив домішок карбідів на знос ПЕВЩ добре узгоджується зі змінами в структурі полімеру, твердістю і коефіцієнтом тертя матеріалів. Високодисперсні частки карбідів роблять помітний вплив на зміну молекулярної і надмолекулярної структури лінійного ПЕВЩ. Особливо слід відзначити можливість хімічної взаємодії на границі розділу ПЕВЩ-карбіди при внесенні домішок в полімер внаслідок механо-хімічних процесів. Щеплення макромолекул на твердій поверхні карбідів супроводжується сприятливими умовами кристалізації ПЕВЩ, що призводить до підвищення твердості термопластичних матеріалів і в результаті до позитивної зміни його зносостійкості і коефіцієнта тертя. Мініма-

льний знос і коефіцієнт тертя полімерних матеріалів відповідають максимальному підвищенню їх твердості.

Враховуючи важливість міцного зв'язку на границі розділу полімер – неорганічна домішка при створенні полімерних композиційних матеріалів, результати даної роботи слід використовувати при розробці антифрикційних матеріалів на основі термопластів, що кристалізуються. Найбільш ефективною зміною структури термопластичних матеріалів при спільному диспергуванні компонентів є утворення «монолітних композитів», які базуються на утворенні своєрідних «мінерально-органічних кополімерів». Такі гібридні нанокompозити мають унікальні властивості і, відповідно, перспективи широкого застосування.

Література:

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. – 384 с.
2. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. Полимеризация некоторых мономеров при диспергировании неорганических веществ // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 11. – С. 1713-1720.
3. Каргин В.А., Платэ Н.А. О химической прививке на кристаллических поверхностях // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 2. – С. 330-331.
4. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 6. – С. 865-868.
5. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. – 264 с.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Журавлева В.Г., Шибает В.П. О структуре и свойствах продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи // Высокомолекулярные соединения. – 1961. – № 4. – С. 650-654.
7. Гордиенко В.П., Касперский А.В., Ковалёва Г.Н. Структура и физико-механические свойства композиционных материалов на основе линейного полиэтилена и наноразмерных карбидов // Пластические массы. – 2014. – № 9-10. – С. 7-10.

**БІОСУМІСНІ АНИБАКТЕРІАЛЬНІ ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ,
НАПОВНЕНІ СРІБЛОВМІСНИМИ
КРЕМНЕЗЕМНИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ**

Віслогузова Т.В., Рожнова Р.А., Наражайко Л.Ф.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

rudenchuk@gmail.com

Сучасні хірургія, урологія та гінекологія потребують розробки нових біологічно активних полімерних плівкоутворювальних матеріалів зі стійкими антимікробними властивостями для виготовлення катетерів, дренажів і різноманітних плівкових покриттів, що будуть забезпечувати пригнічення інфекції в самому виробу та осередку запалення.

Для вирішення цієї задачі на основі поліуретансечовин (ПУС) з фрагментами кополімеру полі(вінілбутираль-вінілацетат-вініловий спирт) та подовжувача макроланцюга 1,6-гексаметилендіаміну у структурі отримано плівкові матеріали, які містять у своєму складі срібловмісні кремнеземні наноккомпозити різного складу (02AgCu; AgCu; 01Ag). Наповнення здійснювали у кількості 0,1, 0,5 та 1 мас. % [1].

Срібловмісні кремнеземні наноккомпозити – композити, отримані механохімічною модифікацією поверхні пірогенного кремнезему сполуками Ag та Cu (нітратом Ag та ацетатом Cu) за методикою [2]. Синтезовані наноккомпозити з різними концентраціями Ag та Cu на 1г SiO₂, містять оксиди металів і наночастинки металічного срібла, які проявляють антимікробну дію.

Метою роботи є дослідження бактерицидної активності та біосумісності плівкових матеріалів на основі поліуретансечовин наповнених срібловмісними кремнеземними наноккомпозитами.

Дослідження бактерицидної активності полімерних матеріалів проведені щодо найбільш поширених грампозитивних і грамнегативних бактерій. Як контроль використовували ПУС, які не містять у своєму складі срібловмісних кре-

мнеземних нанокompозитів. Встановлено, що полімерна плівка без наповнювача не впливає на проліферацію бактерій. Всі наповнені плівкові матеріали мають антибактеріальні властивості, що проявляються утворенням зон затримки росту бактерій діаметром (14-31) мм. Найбільш ефективним у складі плівкових матеріалів є кремнеземний наповнювач складу $02AgCu$.

Проведені дослідження по вивченню цитотоксичності композиційних матеріалів наповнених нанокompозитами складу $02AgCu$ (у кількості 1 % мас.) на культурі тканин підшкірно-жирової клітковини безпородних білих пацюків. Як контроль використовували флакони з експлантатами підшкірно-жирової клітковини без додавання полімерних зразків. За результатами досліджень культура фібробластів, як у контролі так і в дослідних зразках (зразок ненаповненого ПУС та ПУС наповненого нанокompозитом) перебуває в стадії стабільного росту. Згідно отриманих результатів полімерна матриця є біосумісною.

Таким чином, досліджувані плівкові матеріали наповнені срібловмісними кремнеземними нанокompозитами є біосумісними та проявляють антибактеріальні властивості, тому можуть бути використані в медичній практиці, зокрема як антибактеріальні плівкові матеріали.

Література:

1. Vislohuzova T.V., Rozhnova R.A., Bogatyrov V.M. Film materials filled with biocidal silver-containing silica nanocomposites. Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface", October 21-23, 2020, Kyiv, P. 190.

2. Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V., Oranska O.I., Petryk I.S., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya. I., Chobotarov A.Yu., Rudenychuk T.V., Rozhnova R.A., Galatenko N.A. (2019). The effect of photoactivated transformations of Ag^+ and Ag^0 in silica fillers on their biocidal activity. Research on Chemical Intermediates. 45, № 8, 3985-4001. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03885-2>

ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ПРОНИКНІСТЬ ПОЛІІМІДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ПРИ ФІЗИЧНОМУ СТАРІННІ

Козак Н.В., Шанталій Т.А

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02155, м. Київ

shantaliitiana@gmail.com

Необхідність встановити як зберігаються в часі властивості полімерних матеріалів, в яких не відбувається хімічних перетворень, обумовила постійний інтерес до вивчення процесів їхнього фізичного старіння з використанням різних методів.

Нами досліджено вплив теплової релаксації за температури значно нижчої температури склування (фізичного старіння) для поліімідних наноккомпозитів, одержаних золь-гель методом на основі полііміду (ПІ) з кардовими замісниками [1] та вмістом ТЕОС 5%, 20% та 50 %. Синтезовані зразки наноккомпозитів у 2011 р. було досліджено методом ЕПР з використанням парамагнітного зонда (пмз)) 2,2,6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО), який вводили у плівки масою 50 мг двома способами: дифузією з розчину у дихлорометані та з насиченої пари ТЕМПО.

В табл. 1 наведено характеристики вихідних та зістарених зразків, в які ТЕМПО вводився різними способами, з урахуванням того факту, що одержані спектри зістарених зразків демонструють значне зростання асиметрії та ширини спектрів, що призводить у більшості випадків до ускладнення розрахунку ефективного часу кореляції пмз. Як видно з даних ЕПР, для зразків, в які ТЕМПО вводився з розчину, введення ТЕОС у композит супроводжується зменшенням рухливості зонда для всіх зразків. Збільшенню частки неорганічної компоненти відповідає більше зростання загальмованості обертальної дифузії зонда. Проникність зонда у композит зменшується зі зростанням вмісту ТЕОС як для вихідних, так і для зістарених зразків. Проникність пмз у вихідні композити з вмі-

стом ТЕОС 5, 20 та 50% практично лінійно зменшується зі збільшення вмісту ТЕОС у реакційній суміші.

Таблиця 1. Характеристики нанокompозитів

Вміст ТЕОС, %	Вихідні зразки				Зістарені на повітрі		
	ТЕМПО з розчину		ТЕМПО з пари		ТЕМПО з розчину	ТЕМПО з пари	
	$\tau \times 10^{10}, \text{с}$	I^*	$\tau \times 10^9, \text{с}$	I^*	I^{**}	$\tau \times 10^9, \text{с}$	I^{**}
0	77	1	39	1	1	79	1
5	266	0,392	46	0,48	0,787	–	1,19
20	351	0,287	36	0,42	0,488	175	0,12
50	426	0,095	60	1,09	0,439	–	0,25

* – вихідний ПІ обраний як матриця порівняння;

** – зістарений ПІ обраний як матриця порівняння

На відміну від початкових зразків, зменшення відносної проникності зістарених нанокompозитів при збільшенні частки неорганічної складової у порівнянні з чистим зістареним ПІ не корелює з вмістом ТЕОС на відміну від вихідних нанокompозитів того ж складу [2]. Це значною мірою може бути пов'язане з тим, що у процесі фізичного старіння макромолекули ПІ, хімічно зв'язані з неорганічною нанофазою, мають нижчу можливість реалізації оптимальної конформації при пакуванні макроланцюгів ніж у чистому ПІ.

Введення пмз з його насиченої пари дозволяє виключити ефект розчинника як пластифікатора на процес теплового старіння. Згідно даних пмз, введених з парів, проникність є максимальною для зразка з максимальним вмістом ТЕОС (50%) і перевищує такі дані для вихідної поліімідної матриці, при цьому динамічні характеристики є величинами одного порядку і змінюються від $(36 \text{ до } 60) \cdot 10^{-9}$.

При введенні пмз з пари в зістарені зразки відмічається значне зниження сегментальної рухливості всіх досліджених зразків: вдвічі для ПІ матриці, на

порядок для композитів. Значні відносні зміни спостерігаються і для проникності: в розглянутій серії зразків найбільшою проникністю характеризується зразок з найменшим вмістом ТЕОС. Такі особливості у змінах сегментальної рухливості можна пов'язати з ущільненням полімеру в часі. Відсутність кореляції проникності зі складом після старіння вочевидь є наслідком зміни розмірів і характеру розподілу неорганічних мікроагрегатів, що спостерігалось нами раніше на мікрображеннях вихідних і зістарених зразків і відзначалося для таких систем [3].

Таким чином, дослідження фізичного старіння поліімідних нанокомпозитів різного складу, одержаних за золь-гель технологією показало, що за температур значно нижчих температури склування полімеру відбуваються зміни динамічних характеристик макроланцюгів полімеру та його проникності для низькомолекулярного зонда. Завдяки хімічному зв'язуванню неорганічних часток та поліімідної матриці особливості процесу фізичного старіння таких композитів зумовлені взаємним впливом неорганічної та полімерної складової.

Література:

1. Козак Н.В., Шанталій Т.А., Лобко Є.В., Драган К.С., Клепко В.В. Молекулярна рухливість в органо-неорганічних композитах на основі полііміду з кардовими замісниками. *Полімерний журнал*, 2011, Т.33, – №4. – С. 356-360.

2. Козак Н.В., Шанталій Т.А. Вплив будови неорганічної складової на проникність низькомолекулярного зонду в органо-неорганічні поліімідні нанокомпозити на основі тетраетоксисилану та метилтриетоксисилану. *Питання хімії та хімічної технології*, 2020, № 2. – С. 67-72.

<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-67-72>.

3. Козак Н.В., Шанталій Т.А. Фізичне старіння органо-неорганічних нанокомпозитів на основі полііміду з кардовими замісниками. *Полімерний журнал*, 2021. – Т.43. – №4. – С. 295-303.

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОХІМІЧНО АКТИВНИХ
ГІДРОФІЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТИВ, ЩО МІСТЯТЬ
НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ TiO_2 ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
ВІД ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ**

Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02155, м. Київ

a.tolstov@ukr.net

Сучасна хімічна промисловість та великий асортимент матеріалів, які вона виробляє, вимагає розробки способів зменшення кількості супутніх та побічних продуктів, а також знешкодження відходів хімічного виробництва з метою максимального зменшення впливу на навколишнє середовище. Наукова спільнота прикладає великі зусилля на розробку способів видалення забруднень зі стічних вод або шляхом цільового застосування механізмів контрольованої сорбції/десорбції, що є ефективним при видаленні заряджених молекул та іонів за допомогою іонообмінних матеріалів, або видалення сполук певної хімічної будови при застосуванні молекулярно імпринтованих полімерних систем.

В багатьох випадках ці способи не є оптимальним рішенням, оскільки молекули забруднювачів можуть мати різноманітну будову та великий вміст, а також бути незарядженими, що виключає можливість застосування раніше зазначених підходів. В цьому випадку оптимальним рішенням є деструкція та мінералізація розчинених забруднювачів за допомогою низки каталітичних процесів. Одним з найпривабливіших каталітичних методів є використання фотохімічно активних матеріалів, як деякі оксиди та солі перехідних металів, структурно складні комплексні сполуки, сенсibiliзовані композиційні системи, які зазвичай, не вимагають застосування додаткових хімічних реагентів, а фотохімічний процес окиснення органічних речовин відбувається при опроміненні фотокаталізаторів світлом ультрафіолетового або видимого спектрального діапазону. Серед безлічі відомих фотокаталізаторів, найбільш зручним у використанні є титан (IV) оксид, TiO_2 . Це пов'язано з дешевизною вихідної сировини, спрощеною технологією його виготовлення та спрямованого модифікування, низьким рівнем фотоактивованої деградації каталізатору в водних се-

редовищах різної кислотності, високою фоточутливістю та активністю. Але при застосуванні TiO_2 у дрібнодисперсному стані виникають технологічні ускладнення при забезпеченні процесу безперервного очищення стоків. Рішенням даної проблеми є використання додаткового носія фотокаталізатору з достатньою гідрофільністю, задовільними дифузійно-транспортними та фізико-механічними властивостями, стабільністю в умовах застосування (стійкість до водних середовищ, можливих агресивних складових розчинів, коливань рН тощо).

В даній роботі було одержано два типи гідрофільних полімерних композити на основі полівінілового спирта (ПВС) марки Celvol, що містять нанокристалічний TiO_2 . Перший тип композиту одержували диспергуванням нанокристалічного TiO_2 , синтезованого за стандартною методикою шляхом гідролізу TiCl_4 [1] та подальшою високотемпературною кристалізацією частинок TiO_2 мікронного розміру, в розчині ПВС та сушкою дисперсії до утворення плівкового зразка (ПВС- $\text{TiO}_2^{\text{Д}}$). Для надання стабільності та нерозчинності у воді, отриманий зразок нагрівали при $200\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Інший тип композиту (ПВС- $\text{TiO}_2^{\text{Н}}$) синтезували шляхом одержання стабілізованої водно-органічної дисперсії гідратованих наночастинок TiO_2 за методикою [2], модифікованою під власні умови синтезу полімерних систем, та подальшим введенням в розчин ПВС і формуванням плівкового зразка методом поливу. Кристалізацію наночастинок TiO_2 в полімерній матриці та просторову зшивку ПВС було ініційовано термічною обробкою композиту при $200\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Вміст TiO_2 в обох композитах складав 5 %.

Було вивчено теплофізичні, термічні та сорбційні властивості отриманих композиційних матеріалів. Фотохімічні характеристики отриманих систем вивчали на реакції каталітичного окиснення модельного забруднювача – барвника метиленового блакитного (МБ) у водному середовищі в статичних умовах. Концентрація МБ було $5 \cdot 10^{-5}$ М, питома потужність джерела УФ-опромінення становила $12,57\text{ Вт/м}^2$.

Встановлено, що запропонований метод дозволяє одержати гідрофільні полімерні композити з рівнем набухання у водному середовищі близько 10 % та гарними дифузійно-транспортними властивостями, що забезпечує проникнення молекул розчиненого забруднювача до каталітичних центрів композиту. Крім того, отримані матеріали продемонстрували задовільну фотокаталітичну актив-

ність. Кінетичні криві фотохімічної деструкції МБ в умовах експерименту на зразку каталітично активного композиту ПВС- $\text{TiO}_2^{\text{Д}}$ зображено на рис. 1.

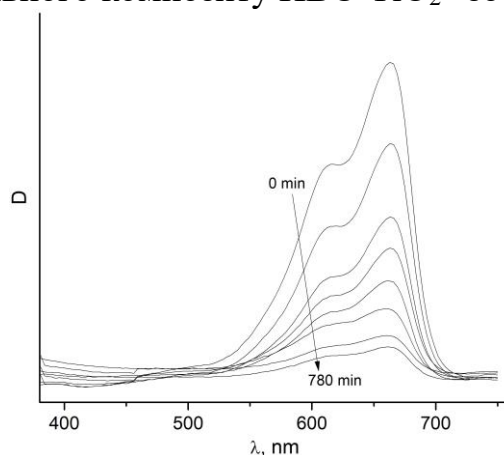


Рис. 1. Кінетичні криві фотохімічної деструкції МБ

Даний композитний аталізатор продемонстрував найкращі результати з фотохімічної деструкції завдяки поєднанню високої сорбційної здатності дисперсного високопористого TiO_2 [3], одержаного за даною методикою, та високої фотохімічної активності при ультрафіолетовому опроміненні. Інший зразок фотокаталітичного композиту ПВС- $\text{TiO}_2^{\text{Н}}$ продемонстрував меншу активність при окиснювальній фотодеструкції. Ґрунтуючись на попередньому досвіді з синтезу та вивчення фотокаталітично активних TiO_2 -вмісних композитів можна зробити припущення, що наночастинки TiO_2 мають низьку здатність до адсорбції органічних молекул, внаслідок чого фотохімічний процес деструкції барвника залежить виключно від кінетичних параметрів молекул МБ та дифузійних характеристик полімерної матриці.

Література:

1. Chen Y., Lin A., Gan F. (2006). Preparation of nano- TiO_2 from TiCl_4 by dialysis hydrolysis. *Powder Technol.*, 167, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.06.015>
2. Chen K.-Y., Chen Y.-W. (2003). Synthesis of Spherical Titanium Dioxide Particles by Homogeneous Precipitation in Acetone Solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27, 111-117. <https://doi.org/10.1023/A:1023738215053>
3. Matyushov V.F., Tolstov A.L., Yaremov P.S., Ilyin V.G. (2013). Structure and Adsorption Properties of Photoactive Mesoporous Titania–Silica Systems Obtained by the Hydrolysis of Titanium Tetrachloride in the Presence of Fine Silica. *Theoret. Experim. Chem.*, 49, 333-339. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9334-6>

УДК 621.762; 541.123.3

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$

Юшкевич С.В., Корнієнко О.А., Биков О.І., Барщевська Г.К.

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

вул. Кржижановського, 3, 03680, м. Київ

kornienkooksana@ukr.net

Незважаючи на те, що лантаноїди дуже мало поширені в земній корі проте вони знайшли значне поширення в промисловості, техніці і металургії [1-2]. Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для створення нових функціональних матеріалів широкого спектру дії, що в свою чергу визначає необхідність дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних оксидних системах.

При дослідженні твердофазної взаємодії оксидів лантану та диспрозію (1100-1500 °С) встановлено, що в подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- La_2O_3 , моноклінної модифікації В- Dy_2O_3 та кубічної модифікації С- Dy_2O_3 які розділені двофазними полями (А + В) та (В + С), відповідно.

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі А- La_2O_3 , визначені складами 35–40, 20–25, 15–20 мол. % Dy_2O_3 при 1500, 1250, 1100 °С, відповідно.

Встановлено, що розчинність Dy_2O_3 в гексагональній модифікації оксиду лантану становить 16 мол. % при 1100 °С, 23 мол. % при 1250 °С та 39 мол. % при 1500 °С. Параметри елементарної комірки гексагональної структури збільшуються від $a = 0.6523$ нм, $b = 0.3855$ нм, для складу 100 мол. % La_2O_3 до $a = 0.6400$ нм, $c = 0.3724$ нм, (1500 °С) для гетерогенного зразка (А+В) складу 60 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}40$ мол. % Dy_2O_3 та до $a = 0.6454$ нм, $c = 0.3758$ нм (1250 °С) для двофазного зразка (А+В) складу 75 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}25$ мол. % Dy_2O_3 , та до $a = 0.6478$ нм, $c = 0.3800$ нм (1100 °С) для граничного складу твердого розчину, що містить 85 мол. % La_2O_3 . Встановлено, що з пониженням температури область гомогенності на основі гексагональної А- модифікації оксиду лантану звужується. За даними РФА в зразках,

що містять від 100 до 40 мол. % La_2O_3 , замість гексагональної фази $\text{A-La}_2\text{O}_3$ утворюється $\text{A-La}(\text{OH})_3$, так як оксид лантану у повітрі швидко гідратує.

Відомо, що моноклінна В-модифікація Dy_2O_3 існує при температурах вище $1800\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Додавання оксиду лантану значно понижує температуру існування твердих розчинів на основі моноклінної модифікації В- Dy_2O_3 . Межі існування твердих розчинів на основі В- Dy_2O_3 визначені складами, що містять 35–40, 65–60 ($1100\text{ }^\circ\text{C}$), 35–30, 55–60 ($1250\text{ }^\circ\text{C}$) 40–45, 70–75 ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) мол. % Dy_2O_3 . Параметри елементарних комірок твердих розчинів на основі В- Dy_2O_3 змінюються від $a = 1.3121\text{ нм}$, $b = 0.3629\text{ нм}$, $c = 0.9058\text{ нм}$, $\beta = 95.44$ для твердого розчину, що містить 65 мол. % La_2O_3 до $a = 1.2992\text{ нм}$, $b = 0.3567\text{ нм}$, $c = 0.8871\text{ нм}$, $\beta = 95.06$ для гетерогенного складу(В+С), що містить 35 мол. % La_2O_3 ($1250\text{ }^\circ\text{C}$).

В дослідженій системі, з пониженням температури від 1500 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається зменшення розчинності La_2O_3 в кристалічній ґратці кубічних твердих розчинів С-типу від 16 до 10 мол. %. З підвищенням вмісту оксиду лантану параметри елементарної комірки кубічних твердих розчинів С-типу збільшуються внаслідок заміщення іоном більшого розміру. Параметри елементарної комірки С- Dy_2O_3 збільшуються від $a = 1.0639\text{ нм}$ для складу, що містить 100 мол. % Dy_2O_3 до $a = 1.0741\text{ нм}$ ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) та до $a = 1.0731\text{ нм}$ ($1250\text{ }^\circ\text{C}$) та до $a = 1.0698\text{ нм}$ ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) для двофазних зразків (В + С), що містять 20, 15, 10 мол. % La_2O_3 .

Література:

1. Michalska M., Lemanski K., Sikora A. (2021) Spectroscopic and structural properties of CeO_2 nanocrystals doped with La^{3+} , Nd^{3+} and modified on their surface with Ag nanoparticles. *Heliyon*. 7, 1 – 9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06958>
2. Venkataramana K., Madhuri, Ch. Ch. Madhusudan, Y.S. Reddy, G. Bhikshamaiah (2018) Investigation on La^{3+} and Dy^{3+} co-doped ceria ceramics with an optimized average atomic number of dopants for electrolytes in IT-SOFCs, *Ceram. Int.* 44, 6300–6310, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.020>.
3. Andrievskaya E. R. Phase equilibriums in systems of hafnia, zirconia, and yttria with REE oxides: Monograph., Kyiv : Naukova Dumka, 2010. 470 p.

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН
МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЯК ПОДОВЖУВАЧІ
ДІАМІНИ З АТОМАМИ ОКСИГЕНУ В ЛАНЦЮЗИ**

**Примушко С.О., Козлова Г.А., Гладирь І.І.,
Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

Primushko.S@gmail.com

На сьогодні одним із напрямів хімії високомолекулярних сполук є створення нових полімерів медичного призначення. Такі полімери повинні характеризуватися високою біосумісністю, стабільністю до біодеградації, високими фізико-механічними властивостями.

Перспективними матеріалами для використання в медицині залишаються поліуретансечовини (ПУС) [1-2]. На їхні властивості можна легко впливати направленим конструювання полімерного ланцюга шляхом варіювання співвідношення гнучких та жорстких блоків. Це дає можливість отримувати різноманітні матеріали за своїми експлуатаційними характеристиками та призначенням.

З метою створення нових полімерних матеріалів медичного призначення як перспективних носіїв лікарських речовин було розроблено метод синтезу ряду плівкотвірних поліуретансечовин на основі дізоціанатного форполімеру (ДФП), з використанням, як подовжувачів макроланцюга, 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) та 2-(2-аміноетокси)етан-1-аміну (ДА1), 2-(2-аміноетокси)етан-1-аміну (ДА2), 3-{2-[2-(3-амінопропокси)етокси]етокси}пропан-1-аміну (ДА3) за різного мольного співвідношення 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 та 0,3 : 0,7.

Проведено дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей (ДСК, ТГА) синтезованих ПУС. Згідно отриманих результатів міцність при розриві синтезованих ПУС лежить в межах $\sim (0,7-2,0)$ МПа, відносне подовження – (74–1003) % (табл. 1).

Найкращі характеристики з рядів мають полімери, синтезовані за співвідношення ДФП : 0,3ДФДФ : 0,7ДА2 та ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА3, міцність при розриві та відносне подовження при розриві яких складає 2,0 МПа та 522,0 %, 0,74 МПа та 1003,0%, відповідно.

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості ПУС

Зразок	Співвідношення ДФП:ДФДФ:ДА, моль	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
ПУС (ДФП:ДА1)	1,0:0,0:1,0	2,21±0,03	38,8±1,5
ПУС(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА1)	1,0:0,7:0,3	1,52±0,07	27,7±1,5
ПУС(ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА1)	1,0:0,5:0,5	1,92±0,12	75,4±3,6
ПУС(ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА1)	1,0:0,3:0,7	0,92±0,04	41,4±1,1
ПУС(ДФП:ДА2)	1:0:1	1,30±0,01	98,0±4,7
ПУС(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА2)	1:0,7:0,3	0,70±0,04	584,7±19,3
ПУС(ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА2)	1:0,5:0,5	0,90±0,05	74,0±0,1
ПУС(ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА2)	1:0,3:0,7	2,00±0,03	522,0±41,6
ПУС (ДФП:ДА3)	1:0:1	0,88±0,06	495,7±24,4
ПУС(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА3)	1:0,7:0,3	0,74±0,04	153,2±13,2
ПУС(ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА3)	1:0,5:0,5	0,74±0,02	760,6±45,9
ПУС(ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА3)	1:0,3:0,7	1,52±0,03	1003,0±35,4
ПУС (ДФП:ДФДФ)	1:1:0	1,45±0,07	77,9±6,8

Враховуючи те, що область використання синтезованих матеріалів передбачає проведення їх стерилізації, зокрема термічної, виникає необхідність вивчення їхніх теплофізичних властивостей (табл 2).

За результатами теплофізичних досліджень на термограмах зразків всіх синтезованих ПУС (рис. 1), спостерігали один температурний перехід і, відповідно, одну температуру склування (T_c), тобто системи є однофазними. Оскільки термограми для всіх синтезованих полімерів аналогічні, наводимо опис тільки для ряду ПУС, синтезованих з використанням діаміну ДА2.

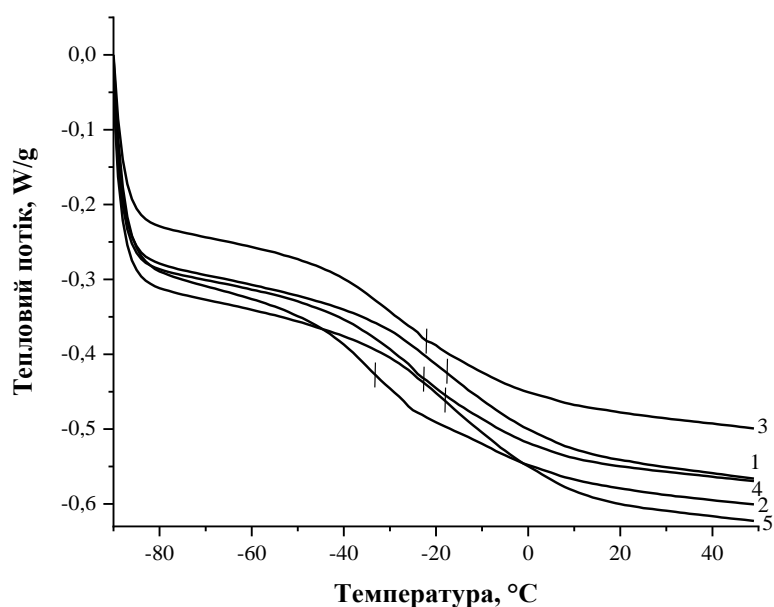


Рис. 1. Типові термограми ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДА2 (2 прогрів):

- 1 – ПУ (ДФП:ДФДФ), 2 – ПУ (ДФП: ДА2), 3 – ПУ (ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА2), 4 – ПУ (ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА2), 5 – ПУ (ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА2)

Таблиця 2. Теплофізичні властивості ПУС на основі ДФП, ДАДФ і ДА2

Зразок	Температура склування (С°)		ΔC_p (J/(g·°C))	
	I нагрів	II нагрів	I нагрів	II нагрів
ПУС (ДФП:ДА2)	-30,81	-34,52	0,5853	0,4982
ПУС(ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА2)	-16,58	-18,5	0,5959	0,6037
ПУС(ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА2)	-22,52	-25,79	0,554	0,5394
ПУС(ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА2)	-21,96	-24,67	0,5052	0,4998
ПУС (ДФП:ДФДФ)	-14,32	-17,63	0,5222	0,52

За результатами теплофізичних досліджень збільшення вмісту 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну (ДА2) в структурі ПУС приводить до зменшення температури склування та незначного підвищення ΔC_p при другому прогріві. Ймовірно, введення до структури ПУС 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну призводить до збільшення довжини жорстких блоків і, як слідство, до зниження щільності пакування мак-

роланцюгів, в результаті чого зростає величина вільного об'єму. Це може приводити до підвищення молекулярної рухливості та зниження T_c .

За даними ТГА, температура початку розкладання ($T_{\text{поч. розкл}}$) синтезованих ПУС лежить у діапазоні (275,16-289,8) °С і супроводжується незначною втратою маси (0,007-0,093) %. Втрата маси зразків при $T_{\text{поч. розкл}}$ залежить від вмісту ДА2 у складі ПУС і носить нелінійний характер. Розкладання зразків відбувається одностадійно з температурою максимальної швидкості розкладання у межах від 322,75 °С до 332,45 °С. Введення до структури ПУС 3,6-діоксооктан-1,8-діаміну призводить до зниження $T_{\text{макс. шв. розкл}}$.

За результатами ТГА, досліджувані ПУС термостійкі до температури 289,8 °С, що дає можливість проведення сухої стерилізації зразків без зміни їхніх характеристик.

Отже, в результаті проведених досліджень було розроблено метод синтезу ряду плівкотвірних поліуретансечовин на основіДФП, ДАДФ і діамінів з різним вмістом атомів Оксигену у ланцюзі, як подовжувачів макроланцюга, за мольного співвідношення ДАДФ до ДА як 0,3:0,7; 0,5:0,5; 0,7:0,3. Виходячи з отриманих результатів, синтезовані ПУС є перспективним для іммобілізації біологічно активних речовин та у подальшому використанні як імплантатів.

Література:

1. Hashizume R. The effect of polymer degradation time on functional outcomes of temporary elastic patch support in ischemic cardiomyopathy / R. Hashizume, Y. Hong, K. Takanari [et al.] // *Biomaterials*. – 2013. – V. 34, № 30. – P. 7353-7363.
2. Stankus J.J. Fabrication of cell microintegrated blood vessel constructs through electrohydrodynamic atomization / J.J. Stankus, L. Soletti, K. Fujimoto [et al.] // *Biomaterials*. – 2007. – V. 28, № 17. – P. 2738-2746.

**ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИЦІЇ З ДАКАРБАЗИНОМ МЕДИЧНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПІНОПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН**

Денисенко В.Д., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Нечаєва Л.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

rozhnovarita@gmail.com

Актуальною проблемою залишається розробка нових пінополіуретанових композицій з пролонгованою протипухлинною дією для використання як імплантатів в офтальмології при проведенні відновлюючих операцій на орбіті та окулоорбітальній ділянці ока при видаленні пухлин [1, 2]. З огляду існуючих даних [3, 4] перспективними матеріалами для даної області є пінополіуретансечовини (ППУС), оскільки наявність сечовинних зв'язків в структурі поліуретану буде сприяти покращенням експлуатаційним характеристикам, які включають фізико-механічні та термічні властивості.

Як лікарська речовина (ЛР) при розробці ППУС заслуговує уваги дакарбазин (Dacarbazine, 5-(3,3-Диметил-1-триазено)-імідазол-4-карбоксамід) (ДАК), який застосовують при лікуванні різних злоякісних новоутворень, в тому числі сарком м'яких тканин, меланоми шкіри.

Мета роботи – синтез та дослідження властивостей ППУС композицій медичного призначення з дакарбазином.

Для вирішення поставленої мети на основі суміші олігоуретандіізоціанатів (ОУДІЦ) синтезованих на основі 2,4-;2,6-ТДІ та поліоксипропіленгліколів (ПОПГ) ММ 1002 і ММ 2002 у співвідношенні 1:1, отримано ППУС з вмістом лікарської речовини ДАК у кількості 0,5 мас. % та 1,0 мас. %.

Синтез ППУС проводили шляхом послідовного додавання до реакційної суміші ОУДІЦ-1 (синтезований за мольного співвідношення ТДІ до ПОПГ (ММ 1002) як 2,05:1) та ОУДІЦ-2 (синтезований за мольного співвідношення ТДІ до ПОПГ (ММ 2002) як 2,05:1), отриманої за співвідношення по масі як 1:1, 1 мас. % дистильованої води та 0,7 мас. % УП-606/2 та інтенсивного змішуван-

ня в формувальному стаканчику протягом 2-х хвилин. Процес спінювання композиції починався за 3-5 хвилин за нормальних умов. Тверднення реакційної маси відбувалося за кімнатної температури протягом 24 годин. Введення ЛР до складу композиції проводили на етапі змішування ОУДЦ. Результати фізико-механічних випробувань отриманих ППУС наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Міцнісні характеристики ППУС та ППУС з дакарбазином

ОУДЦ1/ОУДЦ2 = 1/1	Міцність при розриві, σ , МПа	Відносне подовження при розриві, %	Адгезійна міцність σ , МПа
ППУС (контроль)	8,17	97,0	7,6
ППУС+0,5 % ДАК	9,9	91,3	5,3
ППУС+1,0 % ДАК	7,8	100	4,5

Враховуючи те, що наявність в складі композицій лікарської речовини може впливати на їх теплофізичні властивості, було досліджено ППУС з вмістом ДАК 0,5 та 1,0 мас. %. За даними ДСК (табл. 2), температура склування (T_c) зразків практично не залежить від вмісту ДАК в композиції. Температура склування другого прогрівання для всіх зразків приблизно на 10 °С нижче ніж для 1-го прогрівання. Це може бути пов'язано з релаксацією напружень та/або вільного об'єму. Перше прогрівання приводить до відпалу внутрішніх напружень і матеріал переходить в більш рівноважний стан, порівняно з матеріалом до першого прогрівання.

Таблиця 2. Теплофізичні властивості ППУС та ППУС з дакарбазином

Зразки	T_c , °С		ΔC_p , Дж/г °С)	
	1 прогрів	2 прогрів	1 прогрів	2 прогрів
ППУС (контроль)	-37,18	-47,62	0,3087	0,4023
ППУС + 0,5 % ДАК	-38,93	-49,70	0,2758	0,4134
ППУС + 1,0 % ДАК	-36,13	-50,09	0,3329	0,4188

Введення ДАК в композицію ППУС спричиняє підвищення ΔC_p при склуванні як при першому, так і при другому прогріві (табл. 2), що може бути пояснено зниженням щільності пакування макроланцюгів та зростанням величини вільного об'єму, і як наслідок підвищенням молекулярної рухливості.

За даними ТГА температура початку розкладу синтезованих ППУС знаходиться в діапазоні 290,96-298,61 °С та супроводжується незначною втра-тою маси 0,02-0,04 %. Температура максимальної швидкості розкладання зна-ходиться в межах 331,93-333,95 °С. Результати ТГА свідчать про однакові характеристики теплостійкості отриманих ППУС композицій і практично не залежать від вмісту лікарської речовини.

Динаміку вивільнення ДАК досліджували для двох серій ППУС синтезова-них на основі ОУДЦ-1 та ОУДЦ-2 як 1:1, які містять у своєму складі лікар-ську речовину дакарбазин 0,5 мас. % (ППУС-1) та 1 мас. % (ППУС-2).

Встановлено, що композиції ППУС з більшим вмістом ДАК (1 мас. %) мають більший процент виходу ЛР, який на 14 добу становить ~ 64 % та є достатнім для вчинення місцевої лікувальної дії (рис. 1).

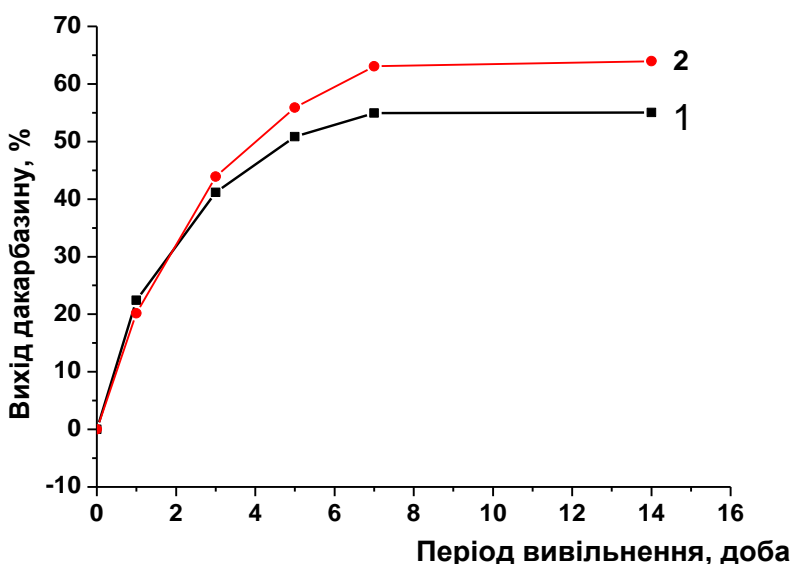


Рис. 1. Динаміка вивільнення дакарбазину зі зразків ППУС *in vitro*:

1 – ППУС-1, 2 – ППУС-2

Таким чином, на основі суміші ОУДІЦ синтезованих на основі 2,4-;2,6-ТДІ та поліоксипропіленгліколів (ПОПГ) ММ 1002 і ММ 2002 у співвідношенні 1:1, синтезовано ППУС з вмістом лікарської речовини дакарбазину у кількості 0,5 мас. % та 1,0 мас.%. Проведено дослідження синтезованих зразків методом ДСК, ТГА. Досліджена структура методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що температура склування практично не залежить від вмісту ЛР. Після другого прогріву, незалежно від концентрації дакарбазину в складі полімеру, спостерігається зменшення T_c на 10° у порівнянні з першим прогрівом, що можливо віднести до релаксаційних процесів, після яких матеріал переходить у більш рівноважний стан. За результатами ТГА отримані ППУС характеризуються однаковими характеристиками теплостійкості і практично не залежать від вмісту дакарбазину, $T_{розкл.}$ – 290-298 °С. За результатами дослідження динаміки вивільнення ДАК зі зразків ППУС встановлено, що досліджувані композиції здатні пролонговано вивільняти ДАК в умовах *in vitro*.

Література:

1. Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Kuliesh D.V., Visloguzova T.V., Maletskyy A.P., Bigun N.M., Response of soft tissues and abdominal organs of rabbits and rats to implanting albucid-containing cross-linked polyurethane composite, Journal ophthalmology, 2020, №6, 30-37. doi.org/10.31288/oftalmolzh202063037.
2. Galatenko N.A., Kuliesh D.V., Narazhaiko L.F., Grytsenko V.P., Zakashun T.Iu., Maletskyy A.P., Bigun N.M. Assessing in vitro cytotoxicity and pH of extracts of synthetic polymers made of cross-linked polyurethane composite with immobilized albucid Journal of ophthalmology. 2020, №4, 56-61. <http://doi.org/10.31288/oftalmolzh202045661>.
3. Shoaib M., Bahadur A. Synthesis of thermally and mechanically improved polyurethane-urea elastomers by using novel diamines as chain extenders. *e-Polymers*. 2016, 16(5), <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0134>.
4. Wang Carl B., Cooper S. L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. *Macromolecules*. 1983, 16(5):775–786. doi.org/10.1021/ma00239a014.

**МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, НАПОВНЕНИХ
МЕРСЕРИЗОВАНОЮ КОНОПЛЯНОЮ КОСТРИЦЕЮ**

Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

s_t_f@ukr.net

Конопля – одна з найдавніших і найпродуктивніших рослин, яку використовують як сировину для текстильної, паперової, автомобільної промисловості. Однак при одержанні волокон утворюється велика кількість відходів, а саме конопляної костриці (КК) – подрібненої частини рослинного стебла конопель, отриманої під час його первинного обробітку. Одним зі способів вирішення проблеми раціональної утилізації костриці є її використання як ефективного підсилувача в біокомпозитах у поєднанні з відповідним полімерним сполучним [1].

Завдяки доступності, низькій вартості, щільності та здатності до біорозкладання КК, армовані нею композити можуть замінити поширені нині синтетичні матеріали без втрати їх високої якості, але зі зменшенням шкоди для довкілля. Проте недоліком рослинних наповнювачів є наявність на поверхні восків, вільної води та гідроксильних груп, внаслідок чого вони погано змочуються та виявляють невисоку адгезію до сполучного [2]. Щоб уникнути цього, часто проводять їх хімічний обробіток, зокрема, розчином лугу, який називають мерсеризацією. Завдяки цьому видаляють лігнін, віск, олії та геміцелюлози, що змінює топографію, кристалічність, вологопоглинання, покращує змочуваність [3].

В даній роботі конопляну кострицю обробляли 5 мас. % водним розчином NaOH, оскільки було досліджено, що така концентрація лугу є оптимальною. Кострицю занурювали в розчин NaOH на 24 год за температури (20 ± 2) °С,

ретельно промивали підкисленою водою для нейтралізації NaOH, потім дистильованою водою та висушували при 80 °С протягом 8 год.

Для формування біокомпозитів використали два типи органо-неорганічних силіційвмісних епоксиретанових сполучних з рослинними оліями у своєму складі. Перше епоксиретанове сполучне – ЕУ-1 – синтезоване на основі поліізоціанату (ПЦ), епоксидованої соєвої олії (ЕСО) та водного розчину силікату натрію (СН) у масовому співвідношенні ПЦ/ЕСО/СН=80/20/20. Сполучне ЕУ-2 відрізнялося тим, що ізоціанатну компоненту одержували методом синтезу макроізоціанату на основі поліізоціанату та рицинової олії (РО) у співвідношенні ПЦ/РО=80/20 масових часток.

Як природний наповнювач використовували необроблену та мерсеризовану кострицю (60 мас. %). Біокомпозити отримували пресуванням у закритій формі розміром 150 × 20 мм за температури 140 °С та тиску 10 МПа.

Структуру наповнювача було досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії (рис. 1).

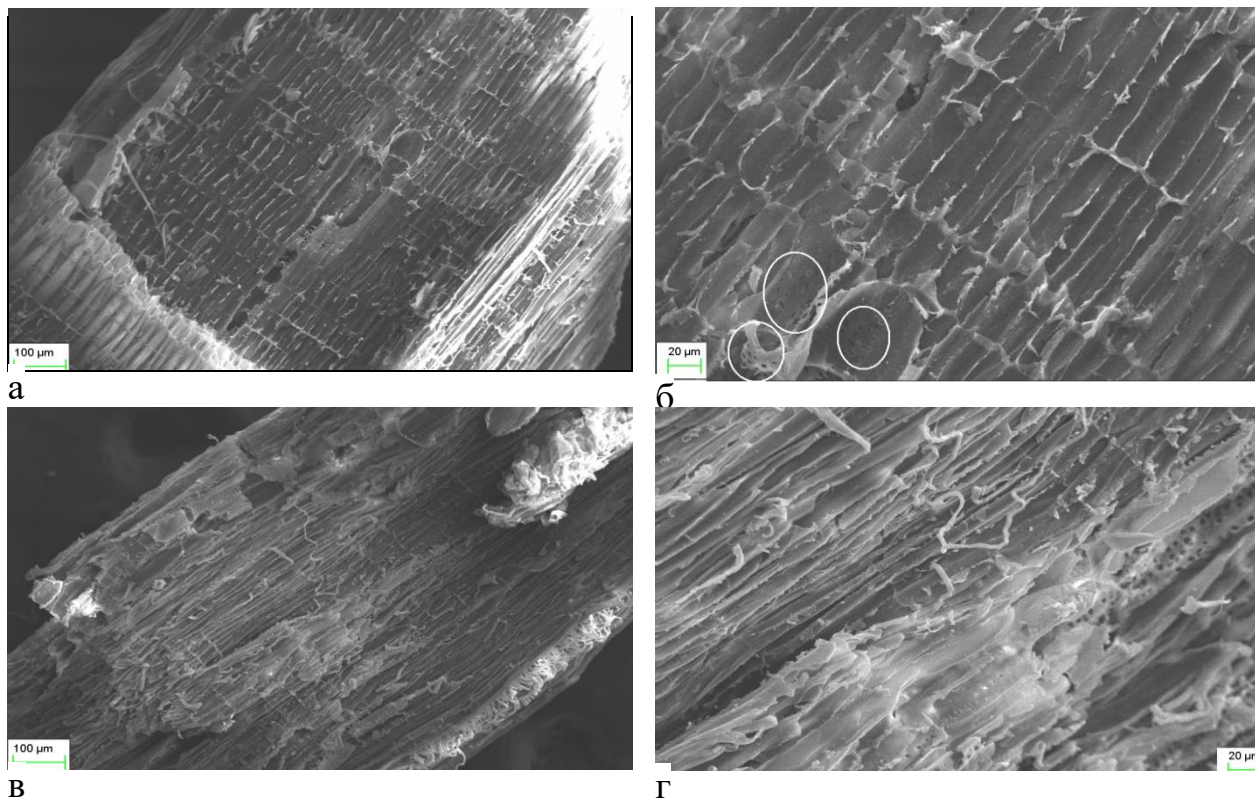


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії конопляної костриці:

а, б – до мерсеризації; в, г – після мерсеризації

На мікрофотографіях необробленої конопляної костриці (а, б) видно, що її поверхня груба (оскільки покрита нецелюлозними домішками, а саме – лігніном, воском і пектином). Окрім того, можна помітити деякі порожнини (позначені колами), що є наслідком її деградації. На поверхні костриці, обробленої лугом (в, г), з'явилася упорядкована текстура з чистою поверхнею (внаслідок видалення воскової епідермії, клейових пектину та геміцелюлози), що привело до фібриляції у окремі волокна менших розмірів та щільнішого пакування ланцюгів целюлози.

Проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження підтвердили, що хімічна обробка конопляної костриці змінює її структуру, видаляючи слабкі, більш аморфні клейові компоненти, такі як геміцелюлози (про що свідчить зникнення смуги поглинання з максимумом при 1739 см^{-1} [4, 5], характерної для валентних коливань карбонільних груп пектину в геміцелюлозі). Це дає можливість збільшити ефективну поверхню, доступну для змочування полімерною матрицею, і, відповідно, – поліпшити адгезію між наповнювачем і сполучним.

Описані зміни відображаються на механічних властивостях біокомпозитів, тому було досліджено міцність при згині та міцність при розтягу композитів, а також біокомпозитів, наповнених як немодифікованою, так і мерсеризованою конопляною кострицею.

Таблиця 1. Міцність полімерних сполучних та біокомпозитів на їх основі, наповнених немодифікованою та мерсеризованою кострицею

Тип сполучного	Композит	Біокомпозит з КК	Біокомпозит з мерсеризованою КК
Міцність при згині, МПа			
ЕУ-1	8,1±0,9	17,3±0,4	22,1±1,5
ЕУ-2	35,6±3,6	28,0±1,2	32,3±1,8
Міцність при розтягу, МПа			
ЕУ-1	6,8±0,4	15,7±1,2	17,9±1,6
ЕУ-2	8,4±0,1	14,4±0,6	16,3±1,4

З табл. 1 видно, що як міцність при згині, так і міцність при розтягу ЕУ-1 при введенні конопляної костриці зростає більш ніж вдвічі. Більш ніж у півтора рази зростає також і міцність при розтягу біокомпозиту на основі ЕУ-2. При введенні костриці міцність при згині густозшитого ЕУ-2 з РО дещо зменшується, однак лишається досить високою. Тобто в даному випадку наповнювач не виявляє армувальних властивостей, а лише забезпечує високий вміст природної сировини.

При використанні мерсеризованої костриці усі показники механічної міцності біокомпозитів є вищими, ніж у відповідних зразках з необробленою кострицею. Це можна пояснити тим, що лужна обробка поверхні покращує фібриляцію целюлози в конопляній костриці, що зумовлює збільшення питомої площі поверхні у фібрильованій костриці та покращення поверхневої адгезії між нею та сполучним.

Література:

1. Богданова О.Ф., Домбровська О.П., Бабіч С.С., Домбровський А.Г. Визначення можливості одержання волокнистих напівфабрикатів з ненаркотичних конопель. *Вісник ХНТУ*. 2018. 64(1), С. 67-74.
2. Jha K., Kataria R., Verma J., Pradhan S. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS Materials Science*. 2019. 6(1). P. 119-138. <https://doi.org/10.3934/matersci.2019.1.119>
3. Mukesh S. S. G. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 18(7). P. 3428-3434. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.270>
4. Oushabi A., Hassani F. O., Abboud Y. [et al.] Improvement of the interface bonding between date palm fibers and polymeric matrices using alkali-silane treatments. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2018. V. 9. P. 335–343.
5. Chimenia D. Y., Toupea J. L., Rodriguea C. D. D. Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene (LMDPE) composites. *Composite Interfaces*. 2016. 23(5). P. 405-421. <http://dx.doi.org/10.1080/09276440.2016.1144163>

УДК 57.08, 616-089.843, 678.06

**БІОЛОГІЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ
НА ОСНОВІ СІТЧАСТОГО ПОЛІУРЕТАНУ
З ДАКАРБАЗИНОМ В ЕКСПЕРИМЕНТІ**

Кулеш Д.В., Галатенко Н.А., Гриценко В.П.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

вул. Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

d_kulesh@ukr.net

На сьогоднішній день синтетичні полімерні матеріали знаходять все більше застосування в медичній практиці як імплантаційні матеріали та характеризуються біосумісністю з широкими можливостями їх структурної модифікації. Одними з таких полімерних матеріалів є поліуретани, у склад полімерного ланцюга яких входить уретанова група $-\text{NHCOO}-$, близька за будовою до пептидної групи білків $-\text{CONH}-$, що є важливим моментом в успіхах застосування цього класу синтетичних матеріалів. Можливість регулювання фізико-хімічних та механічних властивостей поліуретанів дозволяє досягати максимальної інтеграції такого роду імплантаційних матеріалів у внутрішнє середовище живого організму, а самі матеріали здатні виконувати задані функції в місці їх застосування. Крім того, хімічна структура поліуретанів є універсальною матрицею для іммобілізації біологічно активних речовин, дія яких може бути направлена на зменшення реактивності та розвитку негативних клітинних реакцій з боку живого організму при імплантації.

Метою даної роботи було вивчення в експерименті подразнюючої дії та гострої системної токсичності композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим дакарбазином відповідно до вимог ДСТУ ISO 10993-10:2004 та ДСТУ ISO 10993-11:2015.

Об'єктом досліджень був сітчастий поліуретан, синтезований на основі діізоціанатного форполімеру з використанням прискорювача полімеризації ПП-606/2, що містив 1 мас. % дакарбазину медак. Дакарбазин відноситься до алкілюючих цитостатичних засобів триазенової структури, механізм дії яких

зумовлений здатністю основного метаболіту – діазометану утворювати ковалентні алкільні зв'язки з молекулами, що містять електронні центри, як наприклад, SH-групи. Оскільки препарат є структурним аналогом пуринових основ, він діє як антиметаболіт, пригнічуючи синтез ДНК у клітинах пухлин. Досліджувані поліуретанові зразки мали вигляд пористих еластичних губок (рис. 1).



Рис. 1. Пористий поліуретановий зразок з дакарбазином

Зразки композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим дакарбазином випробували як екстракти. Дослідні зразки розміщували у лабораторному посуді відповідного розміру для екстракції та відміряли необхідну кількість екстракційного середовища в розрахунку 20 см³ на 2 г випробного матеріалу. Екстракцію проводили за температури 37 °С протягом 72 годин. Після екстракції з випробного матеріалу ємкості збовтували та переливали отримані екстракти у чистий посуд. Як контроль готували екстракційне середовище без випробного матеріалу.

Усі маніпуляції з експериментальними тваринами проводилися з дотриманням принципів, викладених в Європейській конвенції по захисту хребетних тварин, що використовуються для експериментальних та інших цілей [1] та у відповідності до закону України «Про захист тварин від жорстокого поводження» №3447-IV від 21.02.2006 р.

Випробування подразнюючої дії проводили згідно зі стандартом ДСТУ ISO 10993-10:2004 «Біологічне оцінювання медичних виробів. Частина 10. Випробування на подразнення та сенсibiliзацію». Оцінювали потенційну здат-

ність композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з дакарбазином викликати подразнення шкіри кролів після внутрішньошкірної ін'єкції екстрактів з випробного матеріалу. Як екстракційні середовища використовували натрію хлориду розчин 0,9% та кунжутну олію. Показано, що прозорість екстрактів до і після екстракції була однаковою, в екстрактах були відсутні видимі тверді частинки. Аналіз результатів випробування показав, що екстракт натрію хлориду розчин 0,9% з випробного матеріалу не викликав еритеми або набряку після внутрішньошкірної ін'єкції у кролів. Екстракт кунжутної олії з випробного матеріалу не викликав більше еритеми або набрякових реакцій, ніж сама кунжутна олія після внутрішньошкірної ін'єкції у кролів. За реакцією шкіри після внутрішньошкірної ін'єкції екстрактів з випробного матеріалу визначали індекс первинного подразнення для кожної тварини, який дорівнював 0 балів. Таким чином, випробний зразок на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим дакарбазином не мав подразнюючої дії та відповідав вимогам ДСТУ ISO 10993-10:2004.

Випробування гострої системної токсичності проводили згідно зі стандартом ДСТУ ISO 10993-11:2015 (EN ISO 10993-11:2009, IDT; ISO 10993-11:2006, IDT) «Біологічне оцінювання медичних виробів. Частина 11. Випробування на системну токсичність». Оцінювали потенційну здатність композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з дакарбазином викликати гостру системну токсичність у щурів лінії Wistar при внутрішньоочеревинному введенні екстракту з дослідного матеріалу в розрахунку 20 мл/кг маси тіла. Як екстракційне середовище використовували натрію хлориду розчин 0,9%. Показано, що прозорість екстракту до і після екстракції була однаковою, в екстракті були відсутні видимі тверді частинки. Проводили візуальні спостереження загального стану тварин (поведінка, рухливість, поїдання корму, стан шкіри та шерстного покриву, слизових оболонок очей) відразу після введення екстракту, а також протягом перших трьох днів після дозування. Загальний стан тварин був задовільний та не відрізнявся від контролю. За результатами патологоанатомічного дослідження, що проводилися в кінці експерименту після евта-

назії тварин було встановлено, що внутрішньоочеревинне введення екстрактів з матеріалу не викликало макроскопічно видимих змін форми, розмірів, кольору, об'єму та інших показників структури внутрішніх органів, як і в контролі. Місце введення екстракту, стан підшкірної клітковини, очеревини та м'язів черевної стінки були без змін та не відрізнялися від контролю. В період спостереження гострої системної токсичності жодна тварина після дозування екстрактом з випробного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з дакарбазином не демонструвала значно більшої біологічної реактивності, ніж тварини після дозування контрольним середовищем, не відбувалася втрата маси тіла більш ніж на 10%, що свідчило про те, що випробний зразок на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим дакарбазином відповідав вимогам ДСТУ EN ISO 10993-11:2015.

Таким чином, проведено біологічне оцінювання композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з іммобілізованим дакарбазином відповідно до ДСТУ ISO 10993-10:2004 та ДСТУ EN ISO 10993-11:2015. За результатами випробувань показано, що випробний зразок не мав подразнюючої дії та гострої системної токсичності, є безпечним та може бути перспективним імплантаційним матеріалом при проведенні відновлюючих та реконструктивних операцій в хірургії.

Література:

1. European convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes. Council of Europe, Strasbourg; 1986. 53 p.

**КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ЯК ФЛОКУЛЯНТ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ
БИЧАЧОГО СИРОВАТКОВОГО АЛЬБУМІНУ**

Ольга Будішевська, Ірина Юринець

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12, 79013, м. Львів

olha.h.budishevaska@lpnu.ua

Для очищення стічних вод, зокрема сільськогосподарських і харчових виробництв, побутових стічних вод на даний час намагаються використовувати все більш ефективні та економічно вигідні полімерні матеріали, які повинні мати такі якості як біосумісність і ефективність дії, були би не токсичними і забезпечували необхідні виробничі та інші функції. Разом з тим вони повинні бути біодеградабельними, що вимагає екологічна безпека і захист природного середовища, а також мати невисоку вартість у порівнянні з синтетичними матеріалами, доступність і поширеність у природі, невичерпність природних джерел і їх відтворюваність.

У світлі сказаного використання природної сировини, у тому числі продукції сільського господарства, для створення нових полімерних флокулянтів є актуальним питанням. Зокрема, використання катіонних крохмалів, одержаних в Україні простим і дешевим способом як флокулянтів білкових сполук у технології очищення відходів харчових виробництв має гарні перспективи.

У даній роботі предметом дослідження є процес флокуляції і осадження бичачого сироваткового альбуміну (БСА) з водних колоїдних розчинів під дією катіонного крохмалю. БСА одержано фракціонуванням при осадженні холодним спиртом з Мм 66460 Да і вмістом нітрогену 15,9%. Ізоелектрична точка БСА біля рІ 4,8.

Катіонний крохмаль (КК) одержували взаємодією кукурудзяного крохмалю з амінуючим реагентом 2-гідрокси-3-хлоропропіл-триетиламоній хлоридом за методикою [1]. У водному середовищі КК представляє собою

полікатіон. Вміст нітрогену у КК [N]=1,46 %, ступінь заміщення атомів гідрогену у глюкопіранозній ланці на фрагмент з амонійною групою – СЗ 0,21.

Флокуляцію БСА під дією КК досліджували турбідиметричним методом за допомогою світлофотометра вимірюванням абсорбції світла при λ 560 нм.

Показано, що процес флокуляції і утворення осаду БСА суттєво залежить від рН водного середовища. При рН менше ізоелектричної точки БСА (рІ БСА~4,8) флокуляція під дією КК і утворення осаду не спостерігається, очевидно, унаслідок позитивних значень ζ -потенціала макромолекул БСА і відсутності їх взаємодії з макрокатіонами КК.

При рН у середовищі більше рІ БСА при збільшенні концентрації флокулянта КК від 35 мг/л до 660 мг/л спостерігали збільшення абсорбції світла у перші секунди після змішування розчинів БСА і КК унаслідок утворення дрібних флокул. Після цього відбувалось освітлення середовища, що свідчить про утворення великих флокул, які у подальшому утворюють великі агрегати і осідають.

Отримані турбідиметричним методом результати підтверджені визначенням кількості утвореного осаду БСА в залежності від концентрації КК довільним осадженням протягом 6 діб.

Кількість утвореного осаду БСА під дією КК збільшується від 11% до 62% при зростанні концентрації КК від 160 мг/л до 660 мг/л при рН 10.

Таким чином показано, що за допомогою катіонного крохмалю із ступенем заміщення СЗ 0,21 можна здійснювати осадження БСА з водних середовищ при рН, більших за ізоелектричну точку БСА - рН 6 - рН 11 і досягти осадження БСА більше 60 %

Література:

1. Kostyk, O .A., Budishevskaya, O. N., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov S. A. (2019). Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 6, 113 – 120.

ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Снігур М., Бережницька О.С., Чигиринець О.Е.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

просп. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

corrosionlife@gmail.com

Вже не викликає сумніву той факт, що наночастинки срібла (AgNPs) є унікальним антибактеріальним засобом. Доведено, що вони зупиняють ріст і розмноження багатьох бактерій, таких як *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Citrobacter koseri*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Vibrio parahaemolyticus* та грибок *Candida albicans*. Нанотехнології – новітня сфера, що швидко розвивається та надає можливості дослідження унікальних систем в широкому спектрі застосувань, зокрема в біотехнології, біоінженерії, косметології, фармацевтиці та навіть у продуктах харчування, як антибактеріальні й протигрибкові засоби, а також в якості антиоксидантів. Відомо безліч методів отримання наночастинок благородних металів та все ж основним є метод хімічного відновлення. Застосування екстрактів рослин як джерел речовин-відновників для синтезу AgNPs привертає увагу завдяки швидкому та екологічному процесу синтезу. Відходи переробки плодово-ягідних культур та рослинної сировини є перспективним джерелом речовин (аскорбінова кислота, поліфеноли, вуглеводи, амінокислоти, глікозиди та інші) для використання у процесах одержання наночастинок металів. Зелений синтез наночастинок є сучасним та перспективним методом синтезу, а подекуди, і стабілізації дисперсних систем. Такі наночастинки є біологічно активними дисперсними системами широкого спектру застосування.

Таким чином, в роботі отримано наночастинки срібла шляхом відновлення природними спиртовими екстрактами, такими як: алое вера (*Aloe vera*), кропива (*Urtica dioica*), календула (*Caléndula officinális*), овес (*Avena sativa*) з C= 4%. Вибір екстрактів обумовлений можливістю практичного застосування синтезо-

ваних AgNpcs в косметичній промисловості, зокрема засобах для волосся: фарби, маски, спреї тощо.

На основі чотирьох екстрактів хімічним відновленням було отримано дисперсні системи, що містять наночастинки срібла. Концентрації вихідних екстрактів були однаковими. Безпосередньо перед використанням їх розбавляли в 10 разів, тому концентрація вихідних екстрактів становила 0.4%. Вихідне співвідношення нітрат срібла: екстракт становило 1:4. Після змішування довели показник рН до 8 (що було встановлено експериментально), після встановлення рН до розчину при інтенсивному перемішуванні доливали 40 мл киплячої дистильованої води і нагрівали упродовж 20 - 40 хв залежно від вибраного екстракту-відновника. Найшвидше відновлення відбувалося в системі з екстрактом алое вера, найповільніше – в системі з екстрактом вівса та кропиви. Отримані дисперсні системи мають яскраве забарвлення від жовто-коричневого для алое до блідо рожевого для вівса, що обумовлено наявністю в системі AgNpcs різної дисперсності. Всі синтезовані системи було досліджено методом електронної спектроскопії поглинання та електронною мікроскопією. Наявність в електронних спектрах поглинання смуги поверхнево-плазмонного резонансу (ППР) є підтвердженням наявності в системі AgNpcs. Форма та положення смуги дозволяють зробити висновок про дисперсність системи. Щоб дослідити вплив природи екстракту на дисперсність системи через 2 години після синтезу було записано електронні спектри поглинання всіх зразків та ідентифіковано смугу ППР. Отриманий результат досить добре узгоджується з експериментом, зокрема максимальна інтенсивність та невисока ширина лінії характерна для системи на основі екстракту алое ($\lambda_{\text{мак}} = 420$ нм). Для екстракту ромашки (рис. 1а, крива 4) також має місце досить вузька лінія, проте максимум сильно зміщений в довгохвильову область ($\lambda_{\text{мак}} = 438$ нм), що може свідчити про наявність великих частинок, або незначну агломерацію. Коли відновником виступає екстракт вівса (рис. 1а, крива 3), має місце нижча інтенсивність, широка лінія та наявність плеча ($\lambda_{\text{мак}} = 355$ нм) на фоні основного максимуму $\lambda_{\text{мак}} = 415$ нм, що може свідчити про продовження процесу відновлення в си-

стемі. При відновленні екстрактом кропивви (рис. 1а, крива 2) помітна низька інтенсивність та найширша лінія. Незважаючи на це, максимум смуги $\lambda_{\text{мак}} = 425$ нм. Це вказує на переважаючу кількість в системі сферичних частинок до 20 нм. Наявність в усіх досліджуваних системах смуги ППР доводить, що досліджувані екстракти є ефективними відновниками срібла.

Щоб зробити остаточний висновок необхідно дослідити властивості системи, зокрема її стійкість в часі. Закриті герметично розчини залишали на 10 днів, після чого повторно було записано електронні спектри поглинання досліджуваних колоїдних розчинів.

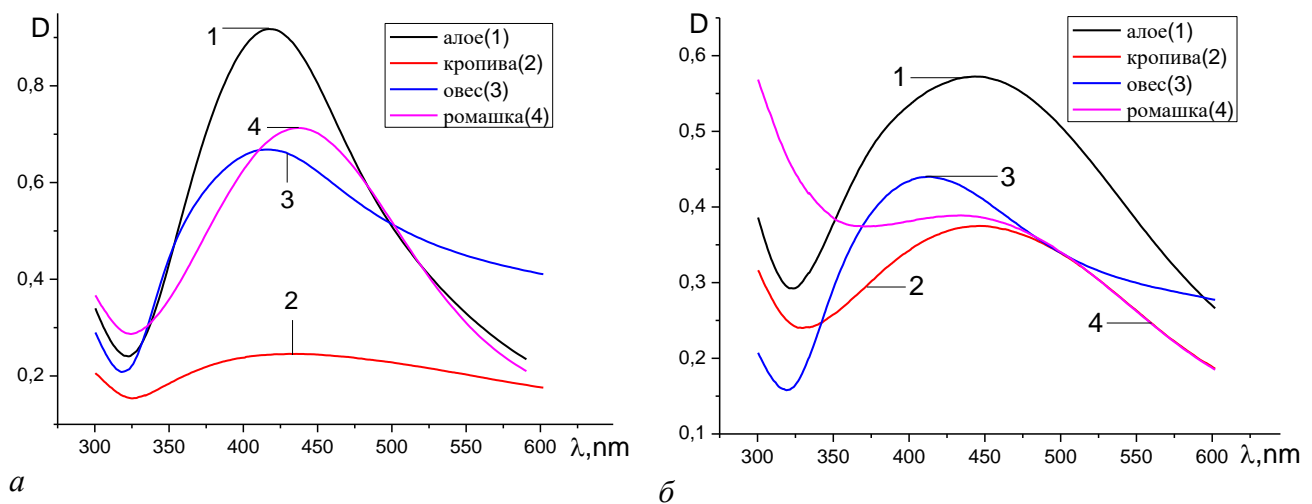
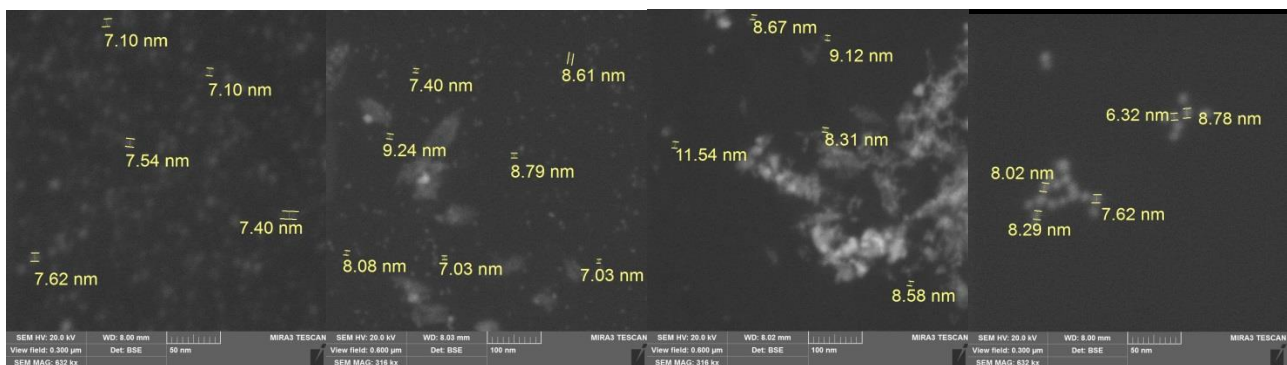


Рис. 1. Смуга ППР через 3 години (а), через 10 діб (б)

Як видно з рис. 1б для системи на основі екстракту алое інтенсивність смуги зменшилась на третину, при цьому суттєво зросла ширина лінії, що свідчить про часткову агломерацію частинок, та як наслідок, збільшення їх розміру ($\lambda_{\text{мак}}=443$ нм) (максимум змістився на 23 нм). Система на основі ромашки трохи змінила колір, з'явилася сірувата компонента, як бачимо з рис. 1б, крива 4, ширина лінії зросла, а максимум ($\lambda_{\text{мак}} = 433$ нм) практично не змістився, що ймовірно за все обумовлено полідисперсністю системи. В той же час спостерігається позитивна динаміка в системах на основі кропивви та вівса. Так, у випадку вівса (рис. 1б, крива 3) форма та положення максимуму смуги практично не змінилися, проте на кривій вже немає плеча, що обумовлено рекристалізацією дрібніших частинок, які, ймовірно, виконують стабілізуючу дію. Найцікавіший, але очікуваний результат, спостерігаємо, коли відновником є

екстракт кропиви (рис. 1б, крива 2). Незважаючи на зміщення максимуму смуги в довгохвильову область на 20 нм помітний чіткий максимум характерний для AgNpcs. Більше того шляхом рекристалізації дрібних частинок та подальшої їх адсорбції відбулося збільшення їх дисперсності, проте система залишилася стійкою.

Було зареєстровано мікрофотографії всіх отриманих колоїдних розчинів (рис. 2) через 5 годин після синтезу. Незважаючи на розмитість фото, що обумовлено наявністю продуктів відновлення, помітно, що всі отримані системи є нанодисперсними. Для систем на основі ромашки та вівса помітні початкові процеси агломерації. Системи на основі алое та кропиви відрізняються монодисперсністю, сферичністю частинок та відсутністю агломерації. Проте, як показало попереднє дослідження, з часом в системі встановлюється рівновага, оскільки колоїдним розчинам властиво звикання та відбувається стабілізація, відповідно до ефекту Ребіндера. Тому доцільно записати мікрофотографії систем через певний період часу.



а – алое

б – ромашка

в – овес

г-кропива

Рис. 2. Мікрофотографії колоїдних розчинів

Таким чином, екстракти алое, ромашки, вівса та кропиви є новими та перспективними реагентами для отримання колоїдних розчинів срібла. Детальний підбір концентрацій та умов синтезу дозволить отримувати стійкі дисперсні системи, які можна застосовувати в біотехнології, косметичній та харчовій промисловості.

UDC 544.773.432

**DUAL NETWORK POLYMER COMPOSITES BASED ON ACRYLIC ACID
AND 2-AMINOETHYL-3-AMINOPROPYLTRIMETOXYSILANE
FOR AGRICULTURE APPLICATIONS**

Olga Slisenko, Iryna Bei, Vira Budzinska

*Institute of Macromolecular Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine*

48 Kharkivs'ke sh., 02160, Kyiv

olgaslisenko@ukr.net

Hydrogels have found a wide application in agriculture for various purposes such as increasing of soil permeability, improving water efficiency, reducing the tendency of soil compaction, increasing water retention capacity and reducing irrigation frequency-help save water. Another innovative aspect is development of hydrogel composites for reducing fertilizer loss. Chemical fertilizers are important as they provide the essential nutrients for plants, which are lost and leached into the surrounding environment during irrigation.

The solution of the problem of wasting nutrients is development of hydrogels for slow or controlled-release of fertilizers. In this work organic-inorganic hydrogels are synthesised and kinetics of sorption-desorption have been studied.

A novel hydrogel composites with dual network (DN) structure based on sodium salt of polyacrylic acid (PAANa) and poly-N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (PAPTMS) were prepared by one-pot simultaneous cross-linking processing, which includes a combination of free radical polymerization of AANa in a presence of N,N'-methylene-bis(acrylamide) cross-linker and hydrolysis of silica precursors and catalytically-induced condensation of the resulting hydroxyl groups of APTMS (from 5 to 20 wt.%) to form a network structure. The cross-linking of PAANa was verified by the absence of C=C double bond as well as DN structure formation was performed by FTIR. The FTIR spectra confirm that the PAPTMS has been incorporated into the PAA matrix of the hydrogel. Shifts of characteristic absorption bands of individual components at their mixing are explained by appearing of intercomponent interactions between the constituents of different nature due to the weakening of the intramolecular hydrogen bonds of acrylic fragments of PAANa networks as a result of detachment of the organic polymer chains by inorganic siloxane network. The swelling capacity of the hydrogel was evaluated in distilled water, it was found that

the incorporation of 10 wt% PAPTMS enhanced the water absorbency by 334% (from 32 (PAANa) to 107.5 g/g (PAANa90) (Fig. 1).

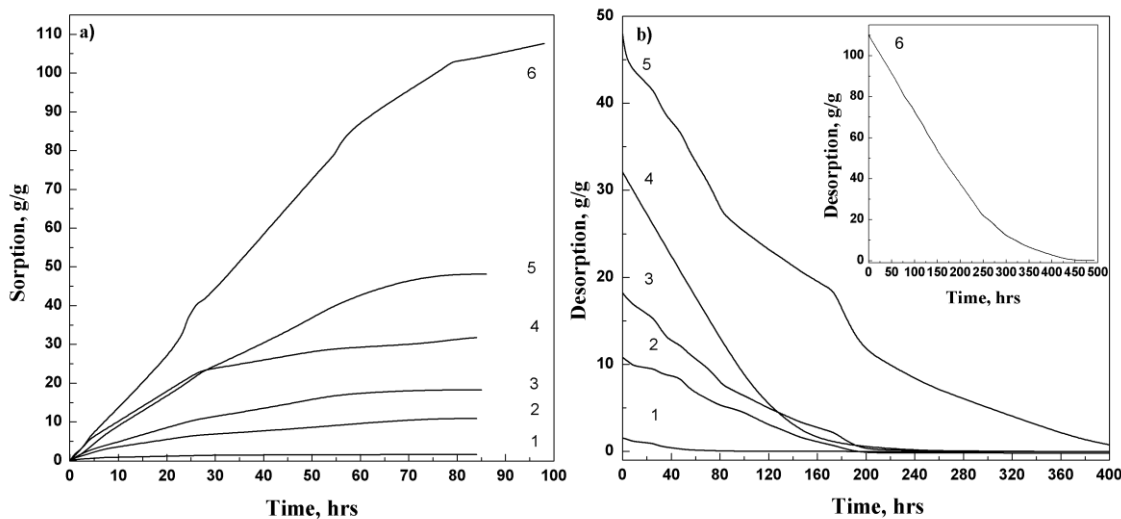


Fig. 1. Sorption/desorption of initial PAA (1), PAANa (4) and PAANa/PAPTMS hydrophilic composites with different content of APTMS (wt.%): 10 (6), 20 (5), 30 (3), 40 (2)

The desorption kinetics of individual PAA and PAANa monitored gravimetrically shows monotonous loss of mass with time indicating that the cross link system is a homogenous hydrogel network. On the other hand, PAANa/PAPTMS hydrophilic composites are characterised by heterogenous network and exhibit desorption rate profile that varies with respect to time, some transitions (stages) are observed on their curves. The desorption rates of individual polymer networks are, however, slower than those observed for hybrid hydrogels. The reason is quite obvious from the network composition point of view; as a result of the high hydrophilic silica content, the strong hydrogen bonding interactions between the hydrophilic groups (i.e., the hydrophilicity) of the hydrogel lead to a weak hydrophobic aggregation force for deswelling making the gel shrink only slowly with time. Consequently, the response rate of the hydrogel is slower.

In conclusion, the novel organic-inorganic hydrophilic composites based on PAANa and PAPTMS were synthesized by in situ polymerization of AANa and APTMS. The FTIR spectra confirm that the PAPTMS has been incorporated into the polymeric matrix of the hydrogel. The sorption-desorption behaviour of the hydrogel composites were studied, received data allow to continue experimental work using various fertilizers studying their kinetics of release and possibility of creating of hydrogels with slow or controlled-release of fertilizers.

**STRUCTURE FORMATION PECULIARITIES OF NICKEL-FILLED
POLYVINYLPIRROLIDONE COPOLYMERS**

Grytsenko O.M.¹, Dulebova L.², Baran N.M.¹, Berezhnyy B.¹.

¹Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera str., 79013, Lviv

²Technical University in Košice, 74 Mäsiarska, Košice, Slovakia

ogryts@gmail.com

The results of the Ni(0)-filled composites structure studies, based on copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their hydrogels are presented in this work. Nickel-filled copolymers HEMA with PVP were obtained by the developed method, which consists in simultaneous implementation of polymerization processes and chemical reduction of metal ions. Polymerization was carried out with a radical type of initiator – called benzoyl peroxide [1].

It has been experimentally proved that the heat released from exothermia causes the reaction of the Ni²⁺ reduction. The kinetic regularities of polymerization were evaluated by the received thermometric curves, which show characteristic parameters corresponding to the start time of the gel formation, the time of reaching the maximum exothermic temperature, the area of the gel effect, and the maximum exothermic temperature. It has been proved that in the presence of a reduction activator (AgNO₃) and PVP, the reduction reaction already occurs at a high rate at 60°C. It is established that the simultaneous flow of two chemical processes with different nature causes a mutual influence on the formation of the polymer matrix structure and the metal filler particles. Using IR spectroscopy with Fourier transform, thermogravimetric and differential thermal analyzes, the formation of a grafted spatially crosslinked copolymer based on HEMA with PVP is confirmed, and its structural parameters – the efficiency of PVP grafting, the PVP content in the copolymer and the molecular weight between crosslinks are investigated. Increasing the content of oxidant/reductant in the original composition leads to a polymer mesh formation with a lower density of crosslinking. Due to the high rate of polymerization and the

intensity of Ni^{2+} reduction, the porous structure of the polymer matrix with pore size within the range of 10-70 μm is formed.

It has been established that the combination of two processes, including polymerization and reduction, in addition to influencing the formation of the structure of the polymer matrix, affects the nature of the distribution and structure of nickel particles. When polymerization with reduction is performed in acidic medium, typical homogeneity of the distribution of nickel particles in pores and their monodispersity can be noted. Obviously, this kind of filling is ensured by the formation of the proposed triple complex HEMA/ Me^{n+} /PVP with the subsequent stabilization of Ni(0) by the polymeric matrix. In terms of the form, all particles are spherical, with an average diameter of 500 nm. During the process in the alkaline medium, the distribution of metal particles in the volume of the material is nonuniform, and the size of the metal filler particles is within the range of 0.5–1 μm and depends on the concentration of the oxidizer. As the concentration of the oxidant increases, the amount of reduced Ni^{2+} increases.

It should be noted that the composition of the surface of nickel particles depends on the pH of the medium. As the results of the energy dispersion analysis show, the surface of nickel obtained in the acidic medium is characterized by a higher content of phosphorus and, at the same time, a lower content of Ni oxide than the surface of nickel reduced at alkaline medium. The deposition of the metallic nickel particles is confirmed by X-ray diffraction analysis of the obtained composites.

The interconnection of physical and mechanical properties of synthesized composites with their structure is determined. The obtained nickel-hydrogel composites are perspective as new materials which are characterized by magnetic, electrical conductive and catalytic properties.

References:

1. Grytsenko O. M., Suberlyak O. V., Dulebova L., Berezhnyy B. V. Structure formation peculiarities of nickel-filled polyvinylpyrrolidone copolymers during polymerization with simultaneous Ni^{2+} reduction. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2020. Vol. 3(2), P. 127-134.

**ANALYSIS OF DAMAGE OF METAL SHELL
ON POLYMER GRANULES**

Kucherenko A.¹, Dovha Y.¹, Dulebova L.², Moravskiy V.¹

¹Lviv Polytechnic National University,

12 Bandery St., 79013, Lviv

²Technical University of Kosice

Letná 9, 042 00, Kosice, Slovak Republic

anastasiyakucherenko05@gmail.com

Recently, metal-filled polymer composites have proven to be a group of structural materials that optimally combine strength, electrical and thermal conductivity and other properties of metals with high technology, chemical resistance, low density and ability to process high-performance methods typical for polymers. The versatility of such composites is that choosing the right source components, processes and methods of their manufacture can obtain a structural material that combines a set of high physical and mechanical properties, as well as create a reliable, lightweight, efficient and inexpensive design. Metal-filled polymer composites are widely used in solving problems in the electrical and chemical industries, instrumentation, aviation, household and other industries. The use of metal-filled composite materials is promising for the manufacture of protective materials for shielding of electromagnetic radiation.

The geometric characteristics of the metal filler introduced into the polymer matrix have a significant effect on the properties of metal-filled polymer composites. The geometric dimensions of the metal filler can be selected at the stage of design and selection of the source components, and it largely depends on the method of obtaining the final composite. The most common industrial methods for creating metal-new composites include mixing metal powders with a polymer matrix at elevated temperatures and at high shear rates. This technology, despite its simplicity, requires the use of specialized equipment and in many cases affects some deterioration of the physical and mechanical properties of the composite as a result of the destruction of

macromolecules. We are developing a method of introducing metal into the polymer matrix, which eliminates a separate stage of mixing metal with polymer and consists in the formation of a metal shell on polymer granules, which is subsequently destroyed during direct processing into the final product [1]. The destruction of the metal shell in the polymer matrix as a result of processing such raw materials will allow to obtain metal-filled composites whose properties will be determined not only by the nature of metal and polymer, but also significantly depend on the processing method.

The properties of metal-filled polymer composites obtained by the proposed technology will depend on the characteristics of the destruction of the metal coating (shell) on the polymer granules. The main processes that are occurred during the processing of polymers are melting and plastic deformation of the material. Depending on the chosen method of processing, the conditions of plastic deformation will be different, but regardless of the chosen method of processing, there is always heating of the material. The change of the volume of a spherical polyethylene particle during heating was calculated. Using the assumption that the thermal expansion coefficients of the metal shell (copper) and the polymer granule are different, the maximum pressure is calculated that will create polyethylene in an enclosed space while heating and which will act on the copper shell.

According to the results of calculations, the destruction of the copper shell, depending on its thickness, will begin from temperature of 22.2°C for a shell thickness of $0.17 \cdot 10^{-6}$ m, 31°C for a shell thickness of $0.84 \cdot 10^{-6}$ m and 41.7°C for a shell thickness $1.67 \cdot 10^{-6}$ m. These conclusions do not take into account the fact that with increasing temperature there is a decrease in the yield strength of copper.

Literature:

1. A. Kucherenko, O. Nikitchuk, M. Kuznetsova, V. Moravskiy Peculiarities of metallization of polyvinyl chloride granules. *Chemistry, technology and application of substances*. 2021. V. 4(2), P. 173-178. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.173>

**THE EFFECT OF HEATING IN AIR AND HOT WATER
ON THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES
OF EPOXY-THIOL POLYMERS**

**Nosova A.N.¹, Belyanovskaya E.A.¹, Yeromin O.O.², Prokopenko O.M.²,
Sukhyy K.M.², Hryhorenko T.³**

¹Ukrainian State University of Chemical Engineering

Gagarine av. 8, 49005, Dnipro

²Ukrainian State University of Science and Technologies

Gagarine av. 4, 49005, Dnipro

³Harbin Institute of Technology

Harbin, People's Republic of China

ikichemisty@gmail.com

It was previously shown [1] that in order to increase the adhesive and physics and mechanical properties of epoxy-thiol compositions cured without heat treatment, it is necessary to carry out a preliminary thioetherification reaction (PRTE) prior to the introduction of the curing agent due to the interaction of thiol mercaptan groups and oxirane cycles of epoxy resin at elevated temperature, and then use the product of this reaction to cure at room temperature. Composite materials based on the products of the thioetherification reaction are revealed to significantly surpass analogs based on mechanical mixtures of epoxy resin and thiol in terms of cohesive and adhesive strength, deformation capacity, fracture work, and specific impact number.

The aim of present work is to study the effect of heat treatment in air and exposure to hot water on the dynamic mechanical properties of epoxy-thiol compositions.

The objects of study were Epikote-828 epoxy resin (mass fraction of epoxy groups (EG) 22.6%, viscosity 12 Pa·s at 25°C), polysulphide rubber (liquid thiol grade I with a viscosity of 28 Pa, content of sulphhydryl groups 3.1%). The combination of epoxy resin and thiol was carried out at 160°C for 2 h with thorough stir-

ring. Curing of the compositions was carried out with diethylenetriamine DETA in two modes: I – 25°C/24 h + 50°C/8 h (curing at moderate temperature) and II – 25°C/24 h + 120°C/3 h (curing with heat treatment at elevated temperature).

Dynamic mechanical characteristics (dynamic modulus of elasticity E' , loss modulus E'' and tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg } \delta$) were measured on a DMA 983 unit of the DuPont 9900 thermoanalytical complex on 25x4x2 mm samples with heating at a rate of 10°C/min. The rubber elasticity modulus (E_{re}) was determined at a temperature equal to $T_g + 50^\circ\text{C}$, where T_g is the glass transition temperature of the polymer.

It can be seen (Table 1) that after heat treatment of samples cured according to mode I, there is a noticeable increase in the elastic modulus in the highly elastic state, the density of the chemical network nodes, the transition temperature from the vitreous to the highly elastic state, as well as temperatures at which the loss modulus E'' and the tangent of the angle of mechanical losses $\text{tg } \delta$ reach their maximum values.

As follows from the data given in Table, the effect of boiling water leads to a lower decrease in the modulus E' in the vitreous state as compared to heat treatment. This phenomenon is probably due to the formation of additional hydrogen bonds between the polar groups of the polymer and the molecules of sorbed water. At the same time, the sorbed water has a plasticizing effect on the epoxy polymer, which is reflected in a slight decrease in the transition temperature from the vitreous to the highly elastic state and the maximum temperatures of $\text{tg } \delta$ and E'' .

Interestingly, in this case, the maximum value of the tangent of the angle of mechanical losses and the loss modulus for the sample exposed to water is somewhat lower than that of the heat-treated composite. The reason for such a change in these parameters as a result of heat treatment and exposure to boiling water is easy to understand if the fact that value of $\text{tg } \delta$ is determined by the formula $\text{tg } \delta = E''/E'$ taken into account. It follows from it that the value of $\text{tg } \delta$ decreases if the loss modulus E'' is reduced or the dynamic elastic modulus increases, and moreover to a greater extent.

Table 1. Effect of heat treatment and water on the properties of epoxy-thiokol composites¹⁾

Characteristic quantity	Base sample ²⁾	After heat treatment at 120°C during 3 hours	After exposition in the water at 100°C during 3 hours
Dynamic elasticity modulus, E' at 25°C, GPa	2.11	1.60	1.73
Rubber elasticity modulus, E _{r.e.} at T=T _g +50°C, MPa	21.80	33.67	38.14
Molecular weight of chain segment between cross-linking, M _c , kg/kmol	517.71	362.61	302.38
Density of nodes of the chemical network, n _c , kmol/m ³	2.12	3.03	3.64
The temperature of the initial section of the transition from the glassy state to the highly elastic, T _g ⁱ , °C	72.4	102.4	68.7
The temperature of the final section of the transition from the glassy state to the highly elastic, T _g ^f , °C	85.5	133.7	113.3
Maximal value of tangent of the angle of mechanical losses, tg δ _m	0.8634	0.3178	0.2699
Temperature of maximal value tg δ _m , °C	87.1	129.8	110.9
Maximal value of loss modulus, E'' _m , MPa	257.70	78.42	94.03
Temperature E'' _m , °C	79.95	123.5	99.85

Notes: ¹⁾ 100 pts. wt. Epikote-828 + 20 pts. wt. thiokol; ²⁾ Curing by the mode I.

As proven by the results of the study, the heat treatment of the samples and their exposure to boiling water results in an increase in the loss modulus at room temperature (41.61 and 76 MPa, respectively, for the samples cured according to modes I and II, and subjected to boiling in water) and the values of $\text{tg } \delta$ (0.02; 0.025 and 0.035, respectively, for specimens cured by modes I and II and boiled in water). Probably, this can be associated with an increase in the level of internal stresses in the samples after heating to elevated temperatures and subsequent rather rapid cooling to ambient temperature. Such hardening of the sample, as it was noted earlier, increases the level of mechanical losses. As the sample is heated during the experiment, the relaxation of internal stresses is accelerated. As a result, a very significant decrease in E'' and $\text{tg } \delta$ is observed with an increase in temperature to 100°C for samples cured according to mode II (up to 30 MPa and 0.027, respectively), as well as samples subjected to boiling in water (up to 43 MPa and 0.029). It should be noted that in this case the samples are in a vitreous state, since their temperature T_g^f is higher than 113°C (Table).

References:

1. Sukhyy K., Belyanovskaya E., Nosova A., Sukhyy M., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* – 2021. – No. 3. – P. 128-136. [DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136)

УДК 678.6 : 677.5

ОРГАНОПЛАСТИКИ АНТИФРИКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ С-П

Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В., Рула І.В.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро

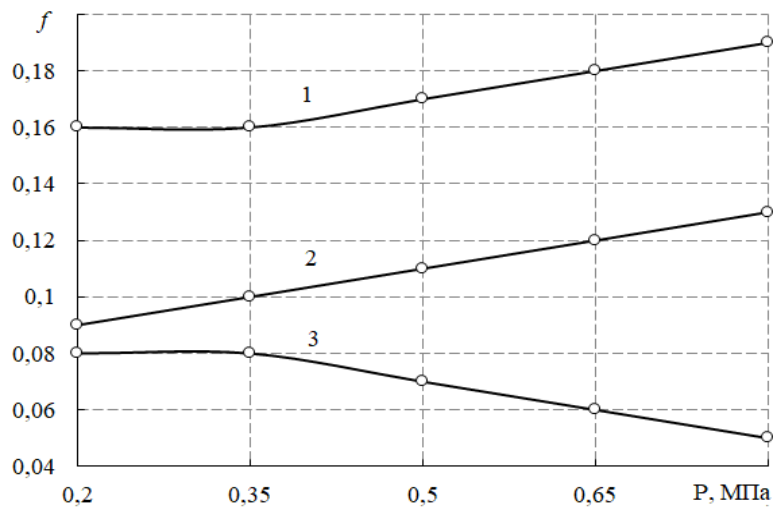
diso@i.ua

Використання сучасних композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів, армованих хімічними волокнами, в конструкціях машин і механізмів дозволяє суттєво підвищити їх експлуатаційний ресурс і надійність. Це зумовлює необхідність вирішення науково-технічних і практичних задач, спрямованих на отримання нових полімерних композиційних матеріалів з покращеним комплексом трибологічних властивостей. Відомо, що лише 15% деталей машин та механізмів втрачають свою працездатність внаслідок недостатньої міцності, а всі інші – внаслідок інтенсивного зносу, тому проблема підвищення зносостійкості деталей рухомих з'єднань сучасної техніки за рахунок впровадження нових полімерних композитів є достатньо актуальною.

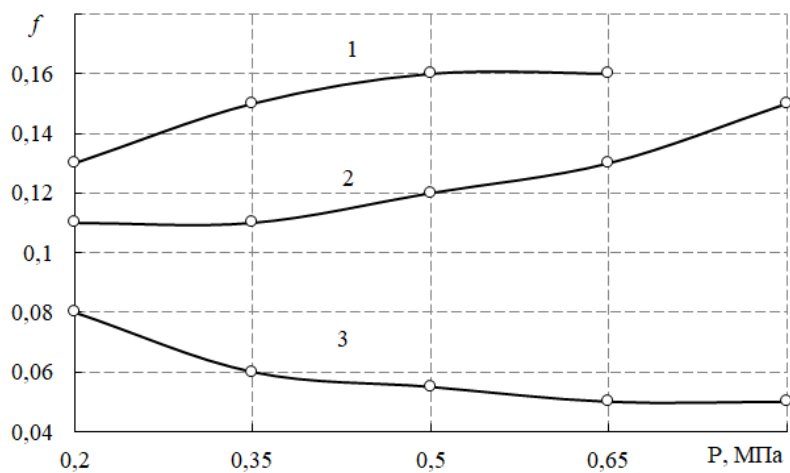
З метою створення нових полімерних композиційних матеріалів з покращеними трибологічними властивостями як полімерне в'язуче застосовувався ароматичний поліамід фенілон С-П [1], армований органічним волокном марки терлон [2] у кількості 15 і 25 мас. %.

Вивчення процесів тертя та зносу без змазування розроблених органопластиків (ОП) здійснювали на дисковій машині в режимі тертя без змащування при питомих навантаженнях $P = 0,2-0,8$ МПа і швидкостях ковзання $v = 1, 1,5$ і 2 м/с, шлях тертя складав 1000 м. Як контртіло використовувався диск, виготовлений зі сталі 45 (ГОСТ 1050-74), термообробленої до твердості 45-48 НРС з жорсткістю поверхні $R_a = 0,16-0,32$ мкм.

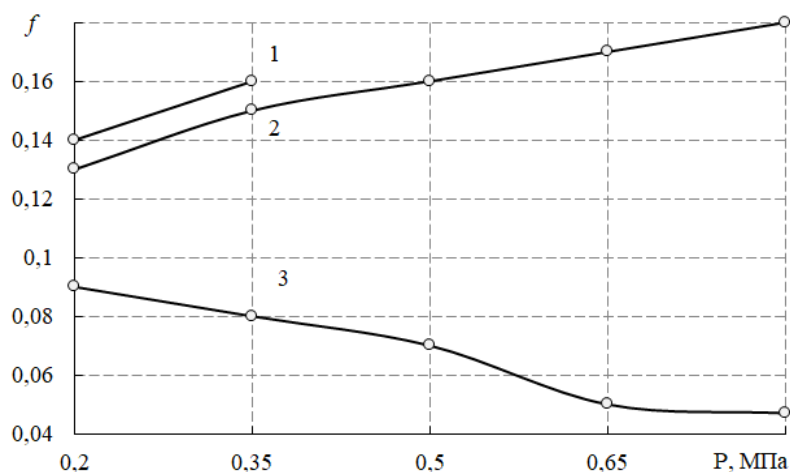
Результати проведених трибологічних досліджень свідчили про те, що за мінімальної швидкості ковзання (рис. 1а) коефіцієнт тертя розроблених ОП в усьому дослідженому діапазоні навантажень знизився на 50-74 %. При цьому зі збільшенням навантаження різниця у коефіцієнтах тертя фенілону С-П і ОП на його основі зростає від 2 до 3,8 разів, а мінімальний коефіцієнт тертя мав ОП, армований 25 мас. % терлону.



а



б



в

Рис. 1. Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілону С-П (крива 1) і органопластиків на його основі, що містять 15 (крива 2) і 25 мас. % (крива 3) органічного волокна терлон, досліджених в умовах швидкостей ковзання 1 (а), 1,5 (б) і 2,0 м/с (в)

При дослідженнях зразків в умовах швидкості ковзання $v = 1,5$ м/с, коефіцієнт тертя ОП, армованого 25 мас. % терлону, зі збільшенням навантаження суттєво знизився і був на 39-69 % нижчим, ніж у вихідного полімеру. Коефіцієнт тертя фенілону С-П при навантаженнях $P = 0,2-0,5$ МПа зріс от 0,13 до 0,16, після чого стабілізувався. За максимального навантаження $P = 0,8$ МПа зразки вихідного полімера втратили свою працездатність, внаслідок чого їх коефіцієнт тертя визначити не вдалось (рис. 1б, крива 1).

Результати досліджень в умовах максимальної швидкості ковзання ($v = 2$ м/с) показали, що полімерне в'язуче може стабільно працювати лише за навантажень $P = 0,2-0,35$ МПа, в той час як зразки ОП експлуатувались в усьому дослідженому діапазоні навантажень ($P = 0,2-0,8$ МПа), однак, їх знос суттєво зростав (рис. 1в).

В умовах навантажень $P = 0,5-0,7$ МПа фенілон С-П катастрофічно зношувався, в той час як ОП на його основі продовжували працювати у вказаних умовах експлуатації. Звертає на себе увагу той факт, що зі збільшенням вмісту волокна терлон у поліамідному в'язучому, зносостійкість ОП зростала незалежно від режимів експлуатації (табл. 1).

Зокрема, за мінімальної швидкості ковзання ($v = 1$ м/с) інтенсивність лінійного зношування фенілону С-П зросла майже у 6 разів, у той час як для ОП, що містять 15 та 25 мас. % терлону, вона збільшилась менш, ніж у 3 рази. Отже, органічне волокно терлон позитивно впливає на зносостійкість поліамідного в'язучого, підвищуючи її у 2 рази [3].

В цілому, інтенсивність лінійного зношування зразків вихідного полімеру і ОП на його основі зі зростанням питомого навантаження та швидкостей ковзання збільшувалась (табл. 1).

Аналіз поверхні контртіла показав наявність на ній щільної плівки, утвореної із продуктів трибодеструкції зразків полімерів. Утворення поверхневої плівки, ймовірно, було викликано тим, що в результаті підвищення температури в зоні контакту полімерний зразок – контртіло зросли адгезійні сили між полімером і сталевим диском [4]. В процесі тертя зразків полімерів внаслідок зносу спостерігалось утворення дрібнодисперсних продуктів, які накопичувались на поверхні контртіла внаслідок чого тертя полімерів в ході досліджень здійснювалось не по поверхності контртіла, а по продуктам зносу.

Таблиця 1. Вплив режимів експлуатації на інтенсивність лінійного зносу ароматичного поліаміду фенілон С-П і органопластиків на його основі, $I_h \times 10^{-8}$

Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа				
	0,2	0,35	0,5	0,65	0,8
Фенілон С-П					
1,0	4,5	7,5	9,8	12,1	25,0
1,5	5,9	9,4	10,3	12,7	26,1
2,0	6,8	10,4	–	–	–
Фенілон П + 15 % терлону					
1,0	4,3	6,9	8,6	9,3	10,5
1,5	5,4	8,7	9,0	10,4	11,2
2,0	5,9	9,6	10,3	11,7	12,8
Фенілон П + 25 % терлону					
1,0	3,5	5,7	7,5	8,2	10,1
1,5	4,0	7,2	8,7	9,9	10,9
2,0	6,2	8,4	9,3	10,2	11,5

Отже, результати проведених досліджень свідчать про те, що армування ароматичного поліаміду фенілон С-П органічним волокном терлон дозволяє суттєво покращити його трибологічні властивості. Розроблені ОП мають високу зносостійкість і можуть бути з успіхом використані як матеріали антифрикційного призначення для вузлів тертя рухомих з'єднань машин і механізмів.

Література:

1. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
2. Таблица-вклейка. Термостойкие и жаростойкие волокна // Химические волокна. – 1975. – № 3.
3. Chigvintseva O.P., Rula I. V., Boyko Ju. V. Antifriction organoplastics based on aromatic polyamides // Proceedings of VIII International Scientific and Practical Conference Chicago, USA 26-28 January 2022. – PP. 260-269.
4. Крагельский И.В. Трение и износ. М.: “Машиностроение”, 1968. – 480 с.

ФТОРПОЛИМЕРИ ДЛЯ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ МАШИН І МЕХАНІЗМІВ

Кабат О.С., Пікула І.І., Сула М.П.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

Amber_udhtu@i.ua

Сучасний інтенсивний розвиток машин і механізмів висуває досить актуальну проблему, а саме, покращення рівня їх надійності та довговічності [1]. Відомо, що на ці властивості найбільший вплив оказують рухомі з'єднання до яких відносяться вузли тертя. Їх модернізація з метою покращення роботи призводить до підвищення рівня надійності та довговічності сучасних машин і механізмів в яких ці вузли тертя працюють.

Відомі [2] два основних методи модернізації вузлів тертя, які полягають у кардинальній зміні їх конструкції та заміні матеріалів пар тертя на більш сучасні з кращим рівнем властивостей ніж аналоги, що використовуються. Модернізація конструкцій вузлів тертя за рахунок кардинальної їх зміни є досить ресурсоемним процесом і потребує значно більших капіталовкладень ніж заміна матеріалів пар тертя на більш сучасні. Тому ця методика не є оптимальною з точки зору критеріїв корисності та вартості. Відповідно до цього модернізація вузлів тертя за рахунок підбору кращих матеріалів тертя ніж вже існуючі є більш прогресивним методом, який дозволяє покращити роботи вузла тертя та за рахунок цього збільшити надійність та довговічність у роботі машин і механізмів в цілому.

Відомо [3, 4], що такі матеріали, як полімери мають суттєві переваги у порівнянні з іншими, які використовуються у парах тертя. Зокрема, деталі з них можуть працювати у парах тертя без використання змащування та в умовах з обмеженим змащування, забезпечуючи при цьому високий рівень зносостійкості вузлів тертя. Поряд з цим вони мають невелику вагу (яка обумовлена невисокими значеннями густини), високий рівень хімічної стійкості і достатній рівень фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

З полімерів найбільше розповсюдження у вузлах тертя набули фторполімери, які являють собою групу карболанцюгових полімерів з замісниками у вигляді одного або декількох атомів фтору (разом із фтором можуть бути присутні атоми хлору, броду та йоду). Високий рівень трибологічних властивостей цих полімерів при фрикційній взаємодії зі сталлю обумовлений їхньою низькою поверхневою енергією, що є наслідком сильного зв'язку між атомами Карбону та Флуору.

Завдяки своїм унікальним властивостям найбільше поширення із фторполімерів отримано наступні матеріали: політетрафторетилен (PTFE, фторопласт-4, Teflon, Algorlon F), політрихлорфторетилен (CTFE, Фторопласт-3, Duflon, Neoflon); полівініліденфторид (PVDF, Solef, Фторопласт-2), кополімер тетрафторетилену з етиленом (ETFE, Фторопласт-40, Hostaflon ET).

В табл.1 наведені основні властивості цих матеріалів.

Таблиця 1. Властивості фторопластів [5]

Матеріал	Густина, кг/м ³	Напруження при межі текучості при стисканні, МПа	Модуль пружності при стисканні, МПа	Температура початку активної деструкції, °С	Коефіцієнт тертя по сталі
Політетрафторетилен	2150-2190	11-12	670-690	> 415	0,1-0,3
Політрихлорфторетилен	2090-2160	49-59	1470	> 315	0,35
Полівініліденфторид	1700-1800	–	–	> 350	–
Кополімер тетрафторетилену з етиленом	1650-1700	50	до 1270	> 350	0,15-0,35

Відповідно до табличних даних можна зробити висновок, що рівень трибологічних, фізико-механічних та теплофізичних властивостей фторполімерів

дозволяє їх ефективно використовувати у вузлах тертя машин і механізмів підвищуючи при цьому їх рівень надійності та довговічності.

Література:

1. Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд. Каталог інноваційних пропозицій цільової комплексної програми наукових досліджень «Ресурс». – Київ: Ін-т електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2018. – 65 с.

2. Polymeric composite materials of tribotechnical purpose with a high level of physical, mechanical and thermal properties [Text] / O.S. Kabat, O.D. Derkach, N.V. Pavlushkina, I.I. Pikula // Problems of Tribology. – 2019. – №92 (2). – С. 75-81.

3. Polymeric composites of tribotechnical purpose based on fluoropolymers [Text] / O. Kabat, V. Sytar, O. Derkach, K. Sukhyu // Chemistry & chemical technology. – 2021. – Vol. 15. – No. 4 (2). – P. 543–550.

4. Investigation friction and wear of constructional plastics based on aromatic polyamide [Text] / A. S. Kobets, O. D. Derkach, O. S. Kabat and oth. // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2020. – Vol. 15. – No. 10. – P. 1189–1195.

5. Drobny, J.G. Technology of fluoropolymers. - London: CRC Press LLC, 2001. – 172 p.

УДК 631.1:678

ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ АВТОНОМНИХ ПЛАТФОРМ (АГРОРОБОТІВ) ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

**Деркач О.Д., Михайліченко Є.М., Науменко М.М.,
Макаренко Д.О., Муранов Є.С.**

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро

derkach.o.d@dsau.dp.ua

Сьогодні є всі підстави стверджувати, що розвиток технічного забезпечення агросектору буде пов'язаний з експлуатацією безпілотних агрегатів, їх дис-

танційним управлінням і віддаленим контролем виробничих процесів. Вже сьогодні найбільші виробники сільськогосподарської техніки пропонують досить розвинуті телематичні системи (JD Link, Telematics та ін.) та цілий спектр софтів для систем точного землеробства (AMS, Trimble, AFS, SMS, PLM, Cropwise та ін.). Вже сьогодні можливо безпечно експлуатувати безпілотну техніку, окремі моделі якої презентували той же John Deere, CNH, CLAAS. Як правило, ці безпілотні агрегати створені на основі конструкцій, базою яких був класичний трактор. Відповідно, на їх базі створювалися класичні машинні агрегати тягово-енергетичної концепції.

Однак, з'явилася ще одна категорія техніки, яка з самого початку проектування створювалася, як великі сільськогосподарські роботи. До таких можна віднести автономну платформу Raven Autonomous Platform (рис. 1) – перший серійний агроробот, який продається [1]. У минулому році у фермерських господарствах світу експлуатувалося вже 10 таких платформ. Платформа використовується на трьох операціях: сівба, розкидання мінеральних добрив та обприскування. Для цього вона агрегується з відповідними виконавчими механізмами. Сама ж платформа побудована на рамній основі, на якій встановлений дизель, а колеса приводяться в рух за допомогою гідростатики.



Рис. 1. Автономна платформа Raven Autonomous Platform на сівбі

Удосконалення конструкції відбувається у співпраці виробника Raven та фахівців Olds College (Канада). Аналізуючи конструкції навісного обладнання нами встановлено, що модуль сівалки виконаний із застосуванням традиційного конструювання (рис. 2). Очевидно, виробник наразі вирішує завдання підвищення технічного рівня самої платформи, а не обладнання. Однак, такий підхід зменшує автономність платформи і вимагатиме частішого і ретельнішого догляду за обладнанням.

Нами запропоновано застосувати в трибоспряженнях посівних секцій самозмащувальні полімерно-композитні матеріали (ПКМ). Маючи позитивний досвід впровадження ПКМ у сільськогосподарську [2 – 4] і обґрунтувавши наукові основи роботоздатності їх саме в даному механізмі, можна вирішити такі завдання для Raven Autonomous Platform:

- повністю ліквідувати технічне обслуговування посівних секцій, залишивши лише технологічні налаштування;
- підвищити точність глибини посіву (зараз найменша поділка шкали глибини складає $\frac{1}{2}$ inc, а це велика похибка для умов України) до 0,5 см;
- підвищити довговічність агрегату за рахунок утворення в трибоспряженнях ефекту переносу, який активно проявляється за використання розроблених нами ПКМ.



Рис. 2. Посівна секція платформа Raven Autonomous Platform виконана традиційними методами машинобудування

Наявність вуглецевих волокон та термічно розширеного або колоїдного графіту в структурі розроблених ПКМ забезпечують експлуатацію трибоспря-

жень в режимі тертя без змащування, знижують негативний вплив абразиву на ефективність їх роботи. Імовірність заклинювань полімерно-композитних пар тертя, що має місце при терті системи «метал-метал», мінімальна.

Запатентовані технічні рішення [5, 6] сьогодні ефективно застосовуються в Україні. Це – діючі патенти.

Таким чином, на основі накопиченого науково-практичного досвіду можна зробити висновок, що застосування самозмащувальних ПКМ конструкційного призначення у трибоспряженнях агророботів забезпечить підвищення їхньої надійності та якості виконання агровимог і ми рекомендуємо впроваджувати їх у конструкцію виконавчих механізмів.

Література:

1. Olds College. Офіційний сайт. Режим доступу: <https://www.oldscollege.ca/>.
2. Деркач О.Д., Кругман О.О. Деякі напрями підвищення технічного рівня сільськогосподарської техніки застосуванням конструкційних полімерно-композитних матеріалів / Матеріали 1ої Міжнародної науково-практичної конференції “Підвищення надійності машин і обладнання. Increase of Machine and Equipment Reliability”, 17-19 квітня 2019 р. – Кропивницький: ЦНТУ, 2019. – 294 с., с. 143-146.
3. Деркач О.Д., Макаренко Д.О., Муранов Є.С., Лободенко А.В. Підвищення довговічності рухомих з’єднань посівних машин впровадженням прогресивних конструкційних матеріалів / Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного [Електронний ресурс]. Мелітополь: ТДАТУ, 2021. Вип. 11, том 2.
4. Деркач О.Д., Макаренко Д.О., Муранов Є.С., Субочев О.І., Деркач П.О. Застосування полімерних композитів у конструкціях агророботів та сільськогосподарської техніки / Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021: Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2021 р., м. Дніпро. – Дніпро: «Середняк Т,К.», 2021. – 267 с., С. 63 – 66
5. Універсальний дисково-анкерний сошник: пат. 94773 Україна / Прокаєв С.Ф., Шаповал О.М., Деркач О.Д., Макаренко Д.О. та ін. – опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
6. Посівний комплекс: Пат. 94776 Україна / Хорішко В.Д., Прокаєв С.Ф., Шаповал О.М., Деркач О.Д. – опубл. 25.11.2024, Бюл. № 22.

ВПЛИВ ГРАФІТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Макаренко Д.О., Деркач О.Д., Муранов Є.С., Крутоус Д.І., Яшнова А.В.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро

flymakd@gmail.com

Широке розповсюдження полімерних матеріалів обумовлене простотою та низькою собівартістю процесу одержання готових виробів (деталей). Одними із найбільш розповсюджених полімерних матеріалів, що використовуються як для виготовлення побутових виробів, так і для промислових, є поліетилен та поліамід. Поліетилен отримав широке розповсюдження для виготовлення різноманітних пакувальних матеріалів та ємностей. При цьому, термін служби більшості виробів, зокрема з поліетилену незначні, а деяких всього декілька годин – поліетиленових пакетів [1]. Саме тому, актуальним завданням сьогодення є повторне використання (вторинних) пластиків [2, 3].

Проте, не завжди можна використати вторинну сировину повторно для однотипних деталей. Використання поліетилену, зокрема вторинного, як конструкційного матеріалу має певні труднощі, що пов'язані із недостатніми його характеристиками та властивостями [4-5]. Для поліпшення властивостей полімерних матеріалів в їх структуру вводять різноманітні наповнювачі. Одним із найпростіших та досить ефективних наповнювачів є графіт в різних його формах [6]. Полімерно-композитний матеріал на основі поліетилену та графіту одержували на експериментальному двокомпонентному екструдері. В конструкції екструдера реалізований спеціальний механізм для примусової подачі матеріалів, що мають властивість до збивання та зависань при їх вільній подачі. Виготовлено декілька ПКМ з різним наповненням графіту, а саме 2 % мас., 3 % мас. та 4 % мас. Результати досліджень властивостей поліетилену (вихідного матеріалу) та ПКМ на його основі наведено на рис. 1 та 2.

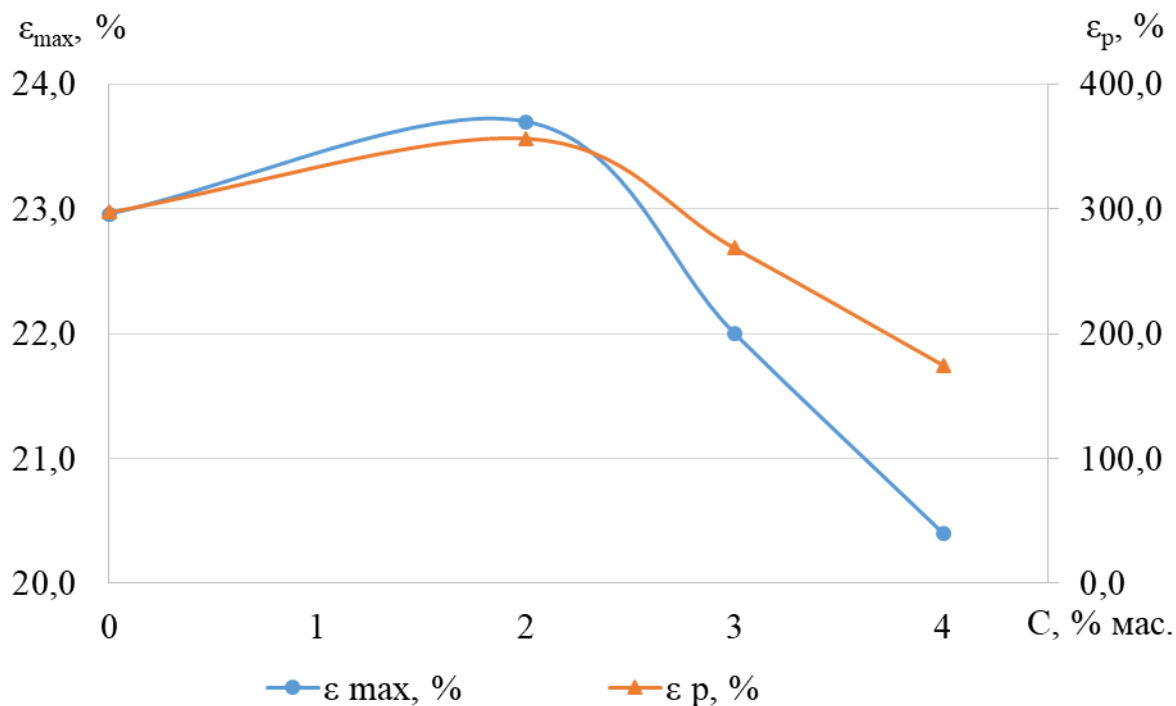


Рис. 1. Залежність величини відносного видовження при максимальному навантаженні (ϵ_{\max}) та при розриві (ϵ_{\max}) від вмісту графіту в ПКМ

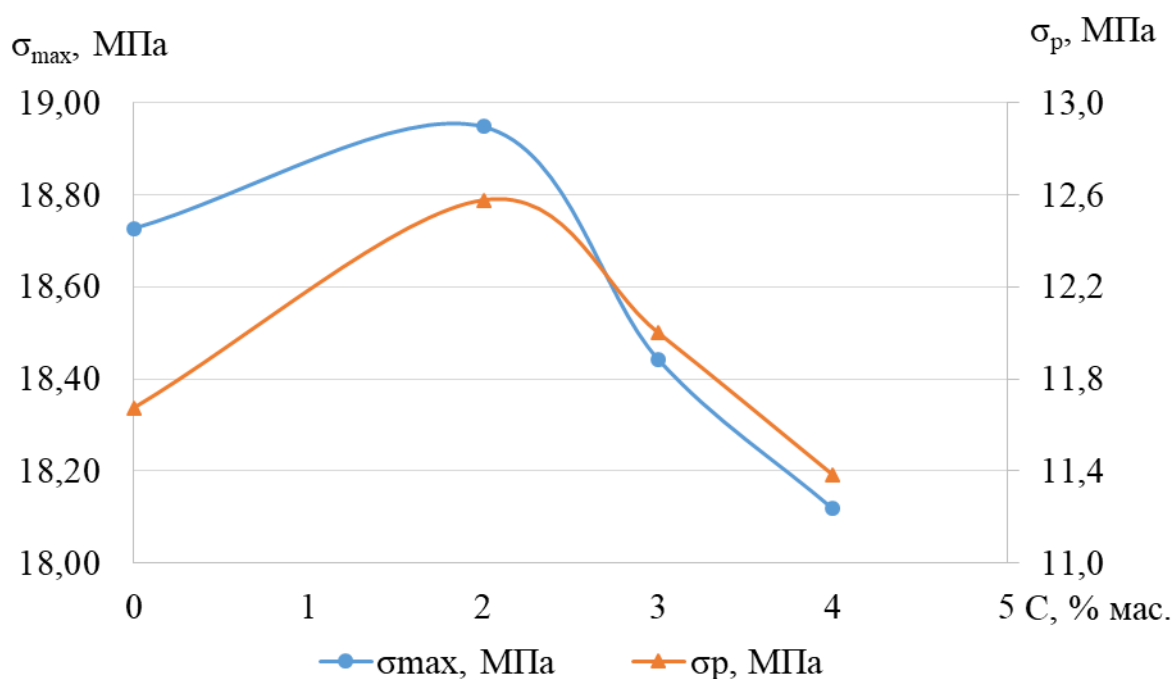


Рис. 2. Залежність напруження міцності за розтягу (σ_{\max}) та напруження міцності при розриві (σ_p) від вмісту графіту в ПКМ

Встановлено, що введення графіту в обсязі 2 % мас. до вторинного поліетилену призводить до незначного зростання напруження міцності за розтягу та

величини відносного видовження при максимальному навантаженні на 1,2 % та 3,2 % відповідно. Водночас, напруження міцності при розриві та величина відносного видовження при розриві зростають суттєво на 7,7 % та 19,9 % відповідно. Подальше збільшення концентрації графіту до 3...4 % мас. (рис. 1) призводить до різкого зменшення величини відносного видовження, як при максимальному навантаженні так і при розриві зразку. Величина напруження міцності при розриві навіть у випадку введення 3 % мас. графіту перевищує показники вихідного матеріалу. При цьому, максимальне значення напруження міцності при розтягу, за умови перевищення концентрації графіту більше 3% мас. зменшується суттєво.

Таким чином, можна зробити висновок щодо доцільності використання графіту, як наповнювача вторинного поліетилену в концентраціях, що не перевищують 2 % мас.

Література:

1. Життя без поліетиленових пакетів. <https://suspilne.media/239954-vid-souznerysimyj-do-odna-ukraina-edinij-narod-akou-ludinou-buv-leonid-kravcuk>
2. Кіщинський С.В. Підвищення ефективності модифікації бітумів композиційною добавкою полідом на основі вторинного поліетилену. *Автошляховик України*. – 2013. – № 3. – С. 27-35.
3. Мантиа Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс / Под ред. Заикова Г.Е. Издательство: Профессия. 2006. – 400 с.
4. Деркач, О.Д. Проблеми впровадження окремих груп полімерних композитів у конструкцію сільськогосподарської техніки. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2018*: зб. тез допов. II Всеукр. наук. конф., Дніпро, 10 квітня, 2018 р., С. 16-17.
5. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных отходов // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 8-2. – С. 331-334; URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34554>
6. Kabat, O., Sytar, V., Sukhyu, K. (2018). Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black. *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 12 (3), 326-330. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.326>

**ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТІОНА НА ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПВС/бентоніт/ПШГ**

Фролова Л.А., Баштаник П.І., Шунькін І.С., Сухий М.К.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 46005, м. Дніпро

19kozak83@gmail.com

Полімерні нанокомпозити – це новий клас матеріалів, що складаються з нанорозмірних наповнювачів в полімерній матриці, які володіють унікальними властивостями, що зазвичай перевершують властивості як наповнювачів так і полімеру [1]. Це пов'язано зі специфічним розподілом наночастинок у полімерній матриці, що приводить до зміни як площі поверхні, так і структури матеріалу в порівнянні зі звичайними композитами. Обов'язковою умовою використання як наноаповнювачів шаруватих кристалічних матеріалів є їх здатність зазнавати інтеркаляцію або розшарування полімерними ланцюгами. Поки що більшість досліджень полімерних нанокомпозитів на основі шаруватих матеріалів була зосереджена на матеріалах природного походження, наприклад природних глинах різних видів. Останнім часом формується клас нанокомпозитів на основі шаруватих подвійних гідроксидів (ПШГ), які мають геометричну структуру схожу на природні глинисті мінерали.

В даній роботі було розглянуто вплив складу ПШГ на властивості композитів полівінілової спирт/бентоніт/ПШГ. Розглянуто потрібну систему ПШГ $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Co}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$.

Проведені дослідження демонструють вплив ПШГ на механічні та термічні властивості композиту.

Встановлено, що найбільший позитивний вплив спостерігається в подвійній системі $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Co}(\text{OH})_2$.

Література:

1. Hsissou R. et al. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite structures*. 2021. Vol. 262, P. 113640.

**ТЕРМОПЛАСТИЧНІ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКИ
З ПОКРАЩЕНИМИ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Баштаник П.І., Кабак А.І., Лесич А.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

bashtanyk@i.ua

Виробництво полімерних композиційних матеріалів на основі термопластів у світі невпинно зростає, що обумовлено перевагами цих композитів: легкістю переробки у виробі високопродуктивними методами (литтям під тиском, екструзією, термоформуванням та ін.); доступністю сировини; можливістю вторинної переробки відходів. Але найголовнішою їх перевагою є те, що за допомогою введення певного виду наповнювача можна регулювати властивості композиту у бажаних межах і отримувати нові композити з покращеними властивостями [1-4]. В Україні важливе місце серед термопластів займає поліпропілен, перевагами якого є: легкість переробки у різноманітні виробі, високі міцність і ударна в'язкість, здатність до орієнтаційної витяжки, гарний зовнішній вигляд виробів. Раніше отримані композиційні матеріали на основі поліпропілену мають застосування у радіо-, електротехніці, автомобіле-, приладобудуванні і у побуті.

Метою роботи було одержання композиційних матеріалів на основі поліпропілену з покращеними механічними та теплофізичними властивостями.

Як полімерну матрицю використовували поліпропілен марки А4-71К (Україна), а як наповнювачі: базальтові волокна (БВ) із джуту ЖБТР-О-330 за ТУ У 00292729.001-96, каолін (К) марки КРТШП-2 (Україна), тальк (Т) марки 5КР (Туреччина). Суміщення компонентів здійснювали на комбінованому екструдері ЕД-2,2 при температурі у зоні нормальних напружень 200 °С, частоті обертання диску 60 об/хв. і величині зазору між корпусом і диском 2-4 мм. Із отриманого грануляту методом лиття під тиском виготовляли стандартні зразки при

температурі по зонах литтєвої машини 210-230 °С, тиску лиття 100 МПа і температурі форми 20 °С.

Встановлено доцільність використання гібридного (волокнистого та порошкоподібного) наповнювача для підвищення механічних властивостей композиту на основі поліпропілену. При використанні як порошкоподібного наповнювача каоліну міцність при розтязі композиту зростала більше, ніж при наповненні його тальком.

Найкращі властивості композитів були отримані при наповненні поліпропілену БВ у кількості 20 мас. % та К у кількості 10 мас. % – досягнута максимальна міцність при розтязі, задовільна ударна в'язкість за Шарпі та мала осідка (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив складу наповнювача (мас. %) на властивості композиту на основі поліпропілену

Властивості	БВ 20, К 0	БВ 20, К 10	БВ 0, К 20
Густина, кг/м ³	1026	1113	1026
Показник текучості розплаву, г/10 хв.	3,7	3,1	3,8
Міцність при розтязі, МПа	43,8	46,8	42,0
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²	14,8	16,7	20,6
Усадка, %	1,3	1,0	1,5

Найбільша густина цього композиту вказує на збільшення упорядкованості макромолекул у ньому та кращий розподіл у міжволоконних проміжках дисперсного шаруватого наповнювача. Упорядкованістю структури полімерної матриці можна також пояснити і зменшення текучості та осідки композиту.

Отриманий базальтопластик має високі механічні властивості, що дозволяє рекомендувати його використання у якості конструкційного матеріалу, наприклад, при виготовленні деталей для меблевої, радіотехнічної промисловості та приладобудування.

Література:

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие. Москва : Химия, 1981. – 736 с.
2. Пахаренко А.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Физико-химические основы наполнения полимеров. Київ : Техніка, 1986. – 182 с.
3. Баштаник П.И., Кабак А.И., Яковчук Е.Ю. Влияние адгезионного взаимодействия на механические свойства термопластичных базальтопластиков. Механика композитных материалов. 2003. Т. 39, № 1. – С. 117-122.
- 4 Piyush S. An introduction to basalt rock fiber and comparative analysis of engineering properties of BRF and other natural composites. IJRASET. 2016. Vol. 4, Issue 1. – P. 141–148.

УДК 66.017

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

Сухий К.М., Сергієнко Я.О., Беяновська О.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

ksukhyu@gmail.com

Одним із напрямків досліджень і розробок полімерних матеріалів є армування полімерних матриць частинками нанометрового масштабу. Успішне зміцнення наноструктур є результатом власних властивостей наночастинок і низьких рівнів навантажень у порівнянні зі звичайними армованими композиціями та високого відношення їх площі поверхні до об'єму. Як перспективні наповнювачі слід відзначити глинисті мінерали, зокрема, монтморилоніт. Композити на основі полімеру та монтморилоніту характеризуються кращими механічними властивостями, а також підвищеною термічною стабільністю.

Для визначення умов переробки та прогнозування впливу модифікованого азотовмісними сполуками монтморилоніту, такого як четвертинна амонієва сіль (ЧАС) або полімерна четвертинна сіль амонію (ПЧАС), на формування власти-

востей еластомерних композицій, досліджено фізико-хімічні характеристики монтморилоніту, який модифіковано азотовмісними сполуками.

Перед дослідженням фізико-хімічних характеристик монтморилоніту, модифікованого нітрогеновмісними сполуками для видалення не прищеплених нітрогеновмісних сполук зразки екстрагувались відповідними розчинниками в апараті Сокслета. Зразки монтморилоніту, який модифіковано аміноестерами або ЧАС, екстрагували при температурі 80 °С в ізопропіловому спирті або в воді, відповідно, та висушували до сталої маси.

Вміст модифікаторів, які адсорбовані на монтморилоніті, встановлено за різницею втрати маси при прокалюванні між модифікованим та базовим монтморилонітом, як: Мм(ЧАС) – 9,4 мас. %, Мм(ЧАС-У) – 10,0 мас. %, Мм(ПЧАС) – 12,5 мас. %.

Згідно результатам рентгенівської фотоелектронної спектроскопії поверхневого шару монтморилоніту, зразок Мм(ПЧАС) має найменшу кількість груп нітрогену на відміну від решти модифікованих четвертинними амонієвими солями форм, що, ймовірно, підтверджує більше проникнення нітрогеновмісних груп в міжшаровий простір структури монтморилоніту в результаті іонообмінної сорбції.

Встановлено, що ІЧ-спектри модифікованого після ретельної відмивки мають характерні модифікуючим добавкам піки, що підтверджує наявність хемосорбційного зв'язку між молекулами модифікуючих добавок та поверхнею монтморилоніту.

Дані ДТА підтверджують, що привиті на монтморилоніті четвертинні амонієві солі стабільно зв'язані з ним до температури 110 °С, тобто температури змішування в гумозмішуванні на II стадії при введенні модифікованого монтморилоніту. При 120 – 150°С ці модифікуючі добавки починають десорбуватись з поверхні монтморилоніту. Отже, модифікований монтморилоніт є термічно стабільним при температурі змішування в гумозмішувачі та здатний до активної десорбції під час прогріву та вулканізації еластомерних композицій.

Таким чином, модифікація монтморилоніту дозволяє змінити хімічний склад поверхні монтморилоніту та, вірогідно, його реакційну здатність. Встановлено, що модифікуючі добавки стабільно зв'язані з мінеральною основою монтморилоніту при температурах переробки гумових сумішей і здатні до десорбції при температурах вулканізації еластомерних композицій.

**ЯМР СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ
У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ**

Токар А.В., Бабенко В.О., Чигвінцева О.П.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро

atokar_2004@ukr.net

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу відкриває широкі можливості для якісної ідентифікації та дослідження будови полімерних матеріалів за характеристичними сигналами у спектрах ЯМР, а саме їх положенням, інтенсивністю та мультиплетністю, а також особливостями спін-спінових взаємодій, що дозволяють визначати склад окремих макромолекул. ЯМР широких ліній застосовують для вивчення структури полімерів, зокрема ступеня їх кристалічності, а також різних типів молекулярних рухів, що відповідають процесам фазових переходів, склування тощо. До очевидних переваг спектроскопії ЯМР слід віднести простоту спектрів, а також можливість здійснення абсолютних кількісних визначень без калібрування за теоретичними моделями. Однак суттєвим обмеженням методу залишається умова достатньої розчинності полімерів з концентрацією у розчинах не менше 3-5 мас.% [1].

Особливу зацікавленість являють численні спроби теоретичного обґрунтування спектрів ядерного магнітного резонансу з точки зору надійних квантово-хімічних методів, що призначені для розрахунку тензорів екранування та магнітної сприйнятливості молекулярних систем у газовій фазі та різноманітних розчинниках. При цьому від калібрувальної залежності зазвичай позбавляються за рахунок введення залежних від поля наборів базисних функцій. Метод розрахунку спектрів ЯМР з використанням такого підходу ще називають GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital). Таким чином, метою даної роботи стало детальне теоретичне дослідження спектрів ядерного магнітного резонансу *N*-фенілбензаміду як прототипу мономерної ланки арамідів, зокрема фенілону,

з метою прогнозування їх базових спектральних характеристик у газовій фазі та середовищі дипольного апротонного розчинника за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

На початкових етапах дослідження значної уваги було приділено попередньому визначенню базових сигналів у спектрі ЯМР ^1H модельної сполуки *N*-фенілбензаміду за допомогою можливостей програмного пакету ChemNMR Pro з оцінкою хімічних зсувів та віднесенням сигналів окремих структурних фрагментів, що містять у своєму складі екрановані атоми Гідрогену різних типів, зокрема протони бензенових кілець та місткової амідної групи в межах обраної спінової системи. Одержані результати наведено на рис. 1.

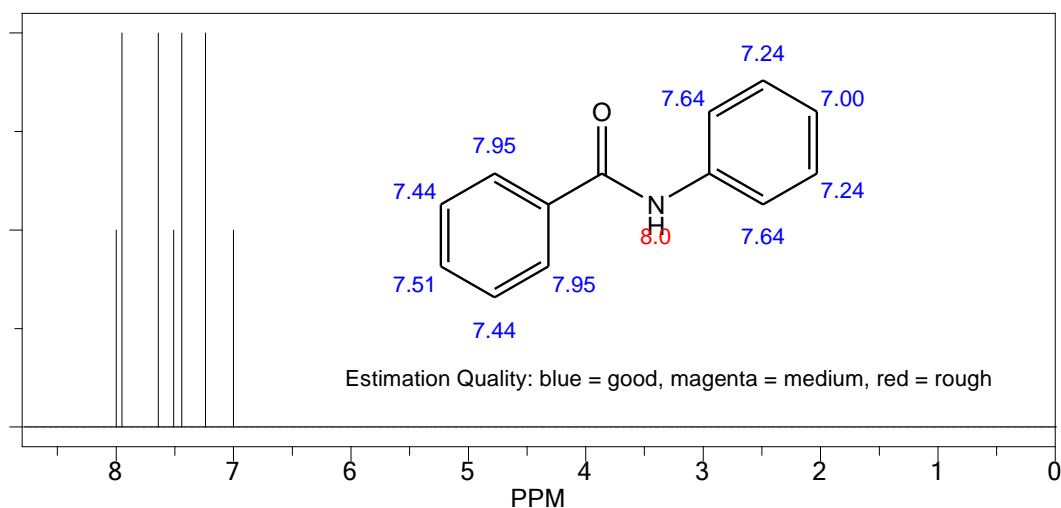


Рис. 1. Характеристичні сигнали у ПМР спектрі *N*-фенілбензаміду

Розташування сигналів цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про локалізацію ароматичних фрагментів в області 7-8 ppm з відносною інтенсивністю чотирьох сигналів, що відповідають *орто*- та *мета*-положенням Гідрогенів, яка є вдвічі більшою за інтенсивність інших спектральних ліній, що відповідають нееквівалентним *пара*-положенням бензенових кілець та протону амідної групи із розташуванням останнього у найбільш слабкому полі. Слід зазначити, що така інтерпретація є доволі спрощеною з тієї точки зору, що зовсім не враховує особливостей тонкого розщеплення сигналів ароматичних фрагментів, які в експериментальних спектрах ЯМР зазвичай представлені в якості нероздільних мультиплетів.

Продовженням нашого дослідження стало детальне вивчення базових спектральних характеристик обраної модельної системи за допомогою неемпірич-

но узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE/6-311++G(d,p). При цьому в якості внутрішнього стандарту було обрано традиційні сполуки, а саме тетраметилсилан (ТМС) та гексаметилдисилоксан (ГМДС), що містять цілком еквівалентні з точки зору магнітного екранування протони. Аналіз одержаних за методом GIAO тензорів магнітного екранування ядер ^1H цих сполук показав майже абсолютне їх співпадіння, що було покладене в основу подальшого визначення положення окремих сигналів в спектрах *N*-феніл-бензаміду (табл. 1). Розрахунки здійснювали як для газової фази, так й за умов впливу середовища, зокрема диметилсульфоксиду (ДМСО), який поряд із розчинниками амідного типу (диметилацетамідом, *N*-метилпіролідом, тетраметилсечовиною) виявився найкращим за своєю здатністю до сольватації [2].

Таблиця 1. Хімічні зсуви δ [ppm] у спектрах ЯМР ^1H *N*-фенілбензаміду

№ з/п	PBE1PBE/6-311++G(d,p)		ChemNMR Pro	Інтерпретація
	<i>in vacuo</i>	ДМСО		
1	6,89	7,56	7,64	1-benzene 1 -NC(=O)
2	7,49	7,92	7,24	1-benzene 1 -NC(=O)
3	7,27	7,63	7,00	1-benzene 1 -NC(=O)
4	7,70	7,98	7,24	1-benzene 1 -NC(=O)
5	9,55	9,41	7,64	1-benzene 1 -NC(=O)
6	7,42	8,28	8,00	sec. amide
7	8,66	8,68	7,95	1-benzene 1 -C(=O)N
8	7,87	8,21	7,44	1-benzene 1 -C(=O)N
9	7,72	8,16	7,51	1-benzene 1 -C(=O)N
10	7,62	8,07	7,44	1-benzene 1 -C(=O)N
11	7,81	8,36	7,95	1-benzene 1 -C(=O)N

Наведені вище набори хімічних зсувів, одержані для газової фази та середовища ДМСО у наближенні *CPCM-PBE1PBE/6-311++G(d,p)//PBE1PBE/6-311++G(d,p)*, задовільно корелюють між собою, що вказує на адекватне відтворення спектральних характеристик модельної сполуки *N*-фенілбензаміду у межах обраного розрахункового наближення:

$$\delta[\text{ДМСО}] = (2,92 \pm 0,54) + (0,68 \pm 0,07) \cdot \delta[\textit{in vacuo}]; r = 0,956; S_0 = 0,16; n = 11.$$

Найбільшу зацікавленість викликає також безпосереднє співставлення результатів квантово-хімічних розрахунків із параметрами спектрів, одержаних експериментальним шляхом, а саме ¹H ЯМР (400 МГц, d⁶-ДМСО):

$$\delta[\text{ppm}] = \underline{10,26 (s, 1H)}, \underline{8,04-7,88 (m, 2H)}, \underline{7,79 (m, 2H)}, \\ \underline{7,65-7,47 (m, 3H)}, \underline{7,41-7,28 (m, 2H)}, \underline{7,19-7,02 (m, 1H)}.$$

Порівняльний аналіз характеристичних сигналів за їх положенням, інтенсивністю та мультиплетністю свідчить, перш за все, про несуттєве розходження абсолютних значень хімічних зсувів, окрім випадку протону амідної групи, переважно за рахунок впливу сольватаційних ефектів середовища, які за попередніми оцінками становлять не менше 52,5 кДж/моль.

Як свідчать результати проведених нами раніше структурних досліджень фенілону за допомогою ІЧ-спектроскопії, вагомий внесок у загальну стабілізацію систем такого типу можуть становити також численні міжмолекулярні взаємодії, в тому числі й міцні водневі зв'язки [3]. При цьому спектроскопія ЯМР суттєвим чином доповнює інші спектральні методи дослідження індивідуальних полімерів та композитів на їх основі.

Література:

1. Воловенко Ю. М., Туров О. В. Ядерний магнітний резонанс : підруч. для студ. вищ. навч. закл. Київ-Ірпінь: Перун, 2007. 475 с.
2. Спосіб одержання розчинів ароматичних поліамідів : пат. 76293 Україна. № 20040706261 ; заявл. 27.07.2004 ; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.
3. Tokar A., Chigvintseva O. (2021). The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. *Chem. Chem. Technol.*, 15(1), 9-15. <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009>

УДК 541.64

ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ В ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

Мартинюк Г.В.¹, Аксіментьєва О.І.², Яцков М.В.³, Поліщук Н.В.¹

¹Рівненський державний гуманітарний університет

вул. Пластова, 31 в, 33000, м. Рівне

galmart@ukr.net

²Львівський національний університет ім. Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія 6/8, 79005, м Львів

aksimen@ukr.net

³ВСП "Рівненський технічний фаховий коледж

Національного університету водного господарства та природокористування"

вул. Орлова, 35, м. 33017, Рівне

m.v.yatskov@niwt.edu.ua

¹Рівненський державний гуманітарний університет

вул. Пластова, 31 в, 33000, м. Рівне

pnv202@ukr.net

Стрімкий розвиток сучасних технологій зумовлює створення нових «інтелектуальних» або «розумних» полімерних наноматеріалів, які володіли б широким набором функціональних властивостей, легкістю переробки та екологічною стабільністю [1]. Використання в структурі «інтелектуального» матеріалу струмопровідних полімерних наповнювачів дозволяє створювати сучасні високоефективні прилади, принцип дії яких базується на зміні електронних властивостей спряжених полімерів.

Більшість відомих полімерів є ізоляторами з високим питомим опором. Для поліпшення електричних властивостей таких полімерів здійснюють модифікацію полімерних наповнювачів, шляхом введення до їх складу електропровідних компонент, в якості яких, як правило, використовують карбонові наночастинки (трубки, волокна), наночастинки металів, а також органічні полімери. Серед електропровідних наповнювачів на сучасному етапі вирізняються полімери на основі поліаніліну та його похідних, і розглядаються як «синтетичні нанометали» [2] з діаметром частинок 10–20 нм, володіють власною електрон-

ною провідністю, а тому наразі і унікальними електронними, оптичними та іншими властивостями.

З'ясовано [3], що для більшості полімерних композитів на основі непровідних матриць різного типу введення невеликої кількості наповнювача (до 5% об.) зумовлює стрибкоподібне зростання електропровідності.

Для пояснення складної залежності електропровідності від вмісту нанонаповнювачів в полімер-полімерних матеріалах використовують «теорію перколяції», що визначає максимальну об'ємну концентрацію наповнювача (порог перколяції), і дозволяє здійснити перехід ізолятор – провідник в певних системах. Абсолютне значення електропровідності нанокомпозитів після досягнення порогу перколяції визначається, головним чином, властивостями контактів між частинками наповнювачів і полімерної матриці та умовами отримання нанокомпозиту [4].

В даній роботі досліджено особливості електропровідності полімер-полімерних композитів на основі діелектричних полімерних матриць різного типу (полівініловий спирт (ПВС), поліметилметакрилат (ПММА), кополімер стирену з малеїновим ангідридом – стиромаль (СтМА), поліакрилова (ПАК), поліметакрилова (ПМАК) кислоти та електропровідних полімерних наповнювачів: поліанілін (ПАН), поліортотолуїдин (ПоТІ), поліортоанізидин (ПоА), використовуючи класичну теорію перколяції [1]. За даною теорією та скейлінговим законом, який показує залежність електропровідності « σ » від об'ємного вмісту наповнювача « φ » до і після порогу перколяції, визначено основні критичні параметри у рівнянні:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi_c - \varphi)^{-s} \quad \text{або} \quad \sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t$$

де: σ – електропровідність полімерної системи; φ – об'ємна частка електропровідного нанонаповнювача; φ_c – критична об'ємна частка нанонаповнювача за перколяційного переходу (порог перколяції); t, s – показники степеня (критичні індекси електропровідності) [5, 6].

Для цього будували логарифмічні залежності $\lg\sigma / \lg(\varphi - \varphi_c)$ та $\lg\sigma / \lg(\varphi_c - \varphi)$. За нахилом отриманих прямих за певного інтервалу (в околі порогу перколяції) одержали значення критичних параметрів « s » і « t » і [4, 7].

З'ясовано, що значення критичного параметра провідності « t » для композитів на основі ПВС добре узгоджується з розробленими за теорією перколяції

універсальним значенням критичного індексу електропровідності ($t \approx 2$) [6], і становить $t \approx 1,88-2,25$. Для композитів на основі ПАК, ПМАК значення критичного індексу є меншим ($t \approx 1,6-1,7$), а для композитів на основі ПММА та СтМА ($t \approx 2,5-2,9$) – більшим порівняно з теретично розрахованим універсальним показником. Відхилення значення критичного індекса « t » від універсальних значень можна пояснити особливостями будови, властивостей та умов синтезу а також істотною різницею електропровідності полімерних матриць та провідних наповнювачів [1]. Розраховані значення критичного параметра « s » для досліджуваних композитів на основі поліаміноаренів набувають значень $s \approx 0,74$, що добре узгоджуються з універсальними значеннями [4,7].

Отже, визначені критичні параметри провідності до і після порогу перколяції в цілому узгоджуються з основними положеннями теорії перколяції (модель Кіркпатріка) для полімерних композиційних наносистем з діелектричною та електропровідною складовою.

Література:

1. O.I. Aksimentyeva, G.V. Martyniuk. Percolation phenomena in the polymer composites with conducting polymer fillers. *Physics and chemistry of solid state*. 2021, Vol. 22, No. 4, P. 811-816. [DOI: 10.15330/pcss.22.4.811-816](https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.811-816).
2. A. G. Mac Diarmid, «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 125, 11. P.701-712.
3. Paul D.R., Robeson L.M. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer*. 2008, Vol. 49, 15, P. 3187–3204.
4. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69, P. 1486–1498.
5. Francis, London, 1994. p. 181.
6. E.A. Lysenkov, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2016, 8(1), P. 01017, [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01017).
7. Eletskaa A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V., Kenny J. M. *Phys. Usp.* 2015, 58, P. 209–251.

УДК: 621.926.5:539.215:531.36

**ФАКТОРИ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ТА ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ
АВТОКОЛИВНОГО ПРОЦЕСУ ПОДРІБНЕННЯ
У БАРАБАННОМУ МЛИНІ**

Дейнека К.Ю.

*ВСП "Рівненський технічний фаховий коледж
Національного університету водного господарства та природокористування"
вул. Орлова, 35, м. 33017, Рівне
k.yu.deineka@niwt.edu.ua*

Новим технологічним напрямом суттєвого підвищення порівняно низької енергетичної ефективності барабанних млинів є застосування автоколивного процесу подрібнення. Самозбудження автоколивань активізує доволі велику пасивну частину внутрішньомлинного завантаження, що значно посилює інтенсивність взаємодії молольних тіл із подрібнюваним матеріалом [1-4].

Метою роботи є виявлення якісного характеру спільного впливу ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу в завантаженні на технологічну та енергетичну ефективність автоколивного процесу подрібнення в барабанному млині.

Завантаження камери барабанного млина містить дві фракції – молольні тіла та частинки подрібнюваного матеріалу.

Геометричною характеристикою молольних тіл є відносний розмір тіла в обертовій камері:

$$\psi_{db}=d_b/(2R),$$

де d_b – середній абсолютний розмір молольного тіла, R – радіус камери барабана. Характеристикою частинок подрібнюваного матеріалу є відносний розмір частинки в обертовій камері $\psi_{dm}=d_m/(2R)$, де d_m – середній абсолютний розмір частинки матеріалу.

Вміст молольних тіл у внутрішньокамерному завантаженні визначається об'ємним ступенем заповнення у стані вільного спокою:

$$\kappa_{br}=w_{br}/(\pi R^2 L),$$

де w_{br} – об'єм молольних тіл у стані спокою, L – довжина камери барабана. Значення κ_{br} змінюється у межах 0.25-0.45 і зменшується зі зростанням тонини

помелу.

У випадку кульових молольних тіл однакового розміру d_b вираз для об'ємного ступеня заповнення проміжків між молольними тілами частинками подрібнюваного матеріалу в стані спокою має вигляд:

$$\kappa_{mbgr} = w_{mr} / (0.4 \kappa_{br} \pi R^2 L),$$

де w_{mr} – об'єм частинок подрібнюваного матеріалу у стані вільного спокою, 0.4 – приблизне значення об'ємної частки проміжків між сферичними тілами однакового розміру у стані спокою.

Швидкість обертання барабана млина оцінюється за відносною швидкістю:

$$\psi_{\omega} = \omega(R/g)^{0.5},$$

де ω – кутова швидкість обертання; g – гравітаційне прискорення.

Вплив ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу на ефективність автоколивного процесу подрібнення в барабанному млині було оцінено для випадку помелу цементного клінкеру.

Крупну фракцію завантаження лабораторного млина складали сталеві кульові молольні тіла $\psi_{db} = 0.026$. Дрібну фракцію становили частинки попередньо дробленого клінкера $\psi_{dm} < 0.0059$.

Дискретні значення ступеня заповнення камери становили $\kappa_{br} = 0.25, 0.35$ та 0.45 . Значення вмісту подрібнюваного матеріалу складали $\kappa_{mbgr} = 0.125, 0.5625$ та 1 . Вміст $\kappa_{mbgr} = 0.125$ відповідав тонкому та надтонкому помелу, $\kappa_{mbgr} = 0.5625$ – середньому помелу, $\kappa_{mbgr} = 1$ – грубому помелу. Продуктивність помелу тривалістю 30 хв. визначалась за просівом через сито 0,08 мм.

Технологічна ефективність автоколивного процесу подрібнення оцінювалась за відносною продуктивністю:

$$C_o / C_s = (1 - m_{ro} / m_m) / (1 - m_s / m_m),$$

де C_o – продуктивність автоколивного процесу ($\psi_{\omega} \approx 1$), C_s – продуктивність традиційного усталеного процесу ($\psi_{\omega} = 0.75$), m_{ro} – маса залишку на ситі подрібненого матеріалу після просіювання при автоколивному процесі, m_{rs} – маса залишку на ситі при традиційному усталеному процесі, m_m – загальна маса порції подрібненого матеріалу до просіювання.

Енергетична ефективність автоколивного процесу подрібнення оцінювалась за відносною питомою енергоємністю:

$$E_o / E_s = (P_{do} / P_{ds}) / (C_o / C_s),$$

де P_{do} – потужність приводу обертання завантаженого барабана при автоколивному процесі ($\psi_{\omega} \approx 1$), P_{ds} – потужність приводу при традиційному усталеному процесі ($\psi_{\omega} = 0.75$), P_{do}/P_{ds} – відносна енергоємність автоколивного процесу подрібнення, $E_o = P_{do}/C_o$ – питома енергоємність автоколивного процесу, $E_s = P_{ds}/C_s$ – питома енергоємність традиційного усталеного процесу.

Графіки отриманих результатів експериментального визначення зміни E_o/E_s від κ_{br} наведено на рис. 1, для E_o/E_s від κ_{mbgr} – на рис. 2.

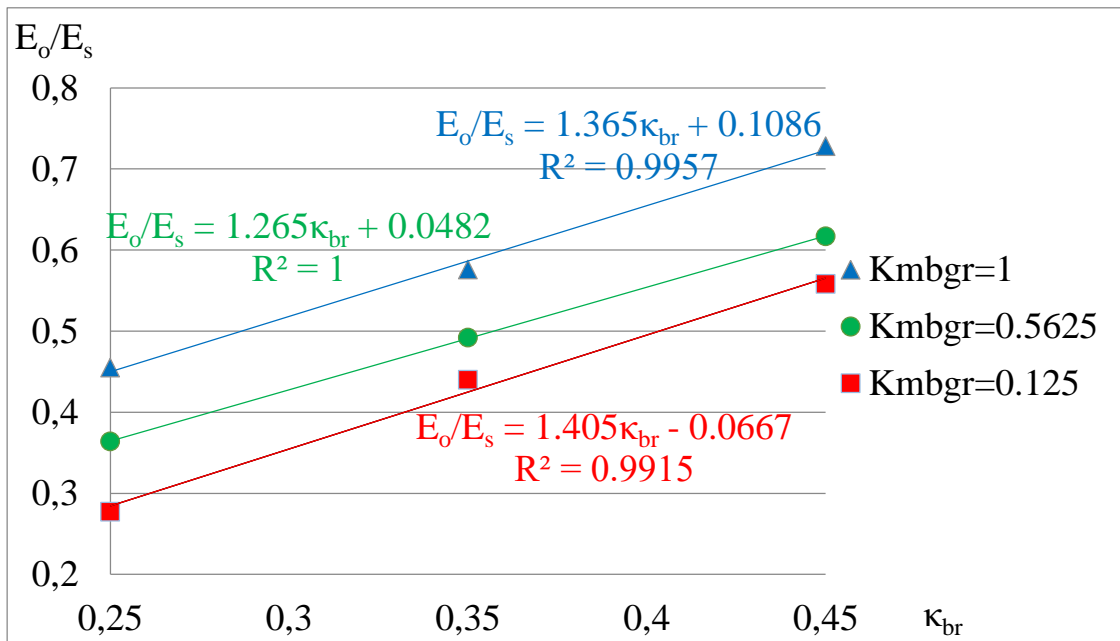


Рис. 1. Експериментальна залежність зміни E_o/E_s від κ_{br} .

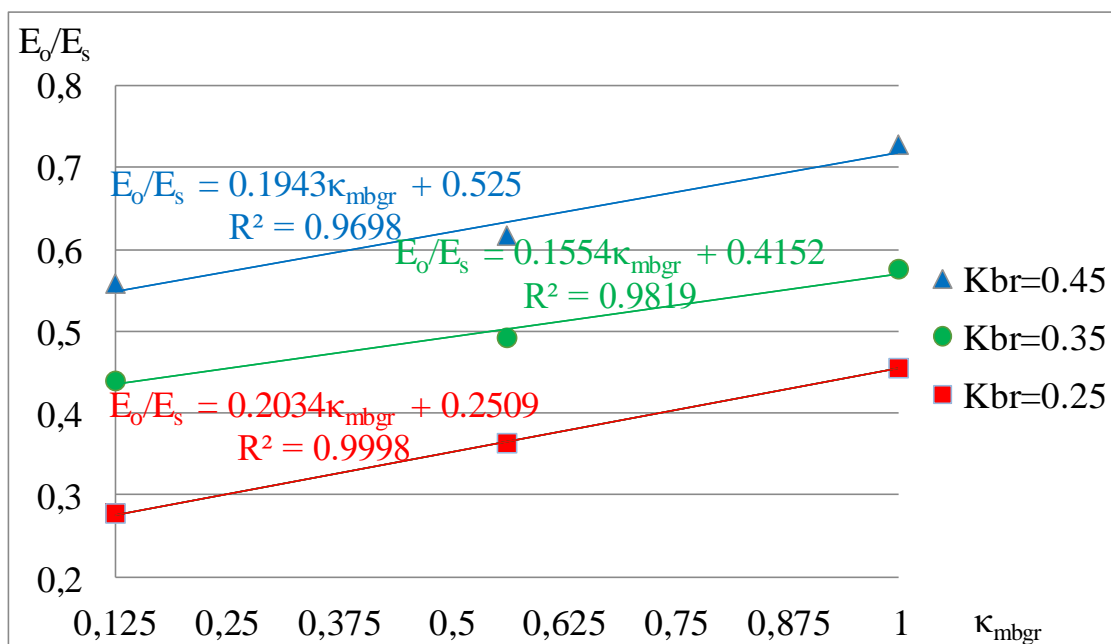


Рис. 2. Експериментальна залежність зміни E_o/E_s від κ_{mbgr} .

Графіки на рис. 1 засвідчують спадання питомої енергоємності E_o/E_s зі зменшенням ступеня заповнення камери κ_{br} . Із рис. 2 випливає, що E_o/E_s спадає зі зменшенням вмісту подрібнюваного матеріалу κ_{mbgr} .

Таким чином було встановлено, що при спільному зменшенні ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу різко знижується питома енергоємність та підвищується відносна продуктивність автоколивного процесу помелу, порівняно із традиційним усталеним процесом подрібнення в барабанному млині. Це зумовлено проявом встановленого синергетичного технологічного ефекту значного зростання динамічної дії молочної завантаження на подрібнюваний матеріал, що посилюється спільною взаємодією зменшення заповнення камери та вмісту матеріалу в завантаженні.

Література:

1. Deineka K., Naumenko Y. Revealing the effect of decreased energy intensity of grinding in a tumbling mill during self-excitation of auto-oscillating of the intrachamber fill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, Issue 1 (97), P. 6-15. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.155461>

2. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of a decrease in power intensity of self-oscillation grinding in a tumbling mill with decrease of intrachamber fill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 6, Issue 7 (102), P. 43-52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.183291>

3. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of decreased power intensity of self-oscillatory grinding in a tumbling mill when the crushed material content in the intrachamber fill is reduced. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 4, Issue 1 (106), P. 39–48. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209050>

4. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of a simultaneous reduction in the filling load inside a chamber and in the content of the crushed material on energy intensity of self-oscillatory grinding in a tumbling mill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 1, Issue 1 (109), P. 77–87. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.224948>

**МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ДІЇ АГРЕСИВНИХ ФАКТОРІВ ОТОЧУЮЧОГО
СЕРЕДОВИЩА ТА ТЕХНОГЕННИХ ФАКТОРІВ**

Савельєв Ю., Марковська Л., Пархоменко Н., Савельєва О., Робота Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе 48, 02160, м. Київ

lmarkovskaya@ukr.net

З метою створення ефективних економічно та екологічно доцільних мультифункціональних матеріалів для захисту металічних, бетонних, залізобетонних, кам'яних, дерев'яних та інших конструкцій на основі єдиної базової моделі з використанням альтернативних синтетичним природно поновлювальних матеріалів (рослинних олів), створені водо-, масло-, бензо-, зносо-, світло-, біо- та хімічно стійкі:

Клей «SM-UR- », Покриття «SM-UR-2» та Покриття « SM-UR-2B».

Клей «SM-UR- ».

- Адгезійна міцність за границею міцності (сталь-сталь) – 30-35 МПа; після експозиції в воді протягом 30 діб – 29-32 МПа.
- Адгезійна міцність покриття по бетону (руйнування в момент розриву по бетону) – 19 - 22 МПа.
- Термостійкість – 205 - 250°C.
- Прогнозний термін служби – 10 - 15 років.

Характеризується, крім високої адгезійної міцності щодо різних матеріалів, водо-, масло-, бензо- та хімічною стійкістю. Актуальний для використання при проведенні ремонтно-відновлювальних робіт з гідроізоляції, гідрофобізації та захисту від корозії, з відновлення та укріплення цегляних, бетонних, залізобетонних та ін. конструкцій, які експлуатуються в умовах дії агресивних факторів техногенного походження (в водних, лужних, слабокислих, сольових та органічних середовищах), а також для склеювання матеріалів з різною поверхневою енергією (склотекстоліту, полівінілхлориду, срібла, нержавіючої сталі).

Покриття «SM-UR-2». Поліуретанове плівкоутворююче покриття характеризується високою адгезійною міцністю щодо різних матеріалів, а також водо-, масло-, бензо- та хімічною стійкістю, стійкістю до абразивного зносу.

- Адгезія поліуретанового покриття до бетону – 22 МПа;

- Коefіцієнт стирання - до 0,002 г/см²;
- Зносостійкість – зменшення стирання бетона більше ніж в **600** разів.

Покриття товщиною 50-200 мкм забезпечують необхідну твердість, міцність, стійкість до дії деструктивних факторів.

Покриття «SM-UR-2S». Поліуретанове покриття характеризується як високою адгезійною міцністю відносно різних матеріалів, стійкістю до природних та техногенних деструктуючих факторів, так і високою стійкістю до дії сонячного світла: когезійна міцність при розтягу вихідного покриття – 37,0 -41,5 МПа; когезійна міцність покриття після експлуатації його в атмосферних умовах протягом року – 37,0 - 41,5 МПа; адгезійна міцність покриття – 30,0 - 33,6 МПа, після експлуатації його в атмосферних умовах протягом року – 29,3 - 33,4 МПа.

Хімічна стійкість: стійкість до дії дизельного палива ≥ 2 міс., до дії розбавлених (20-ти %) кислот: H₂SO₄ , HNO₃, HCl ≥ 6 міс., до дії лугів ≥ 2 міс.; набухання в воді після експозиції протягом 10 діб - 1,0 % мас., в автомобільному мастилі - 0,5 % мас., в бензині - 0,5 % мас., в етилацетаті - 0,9 % мас. в бензолі - 1,1 % мас.

Покриття «SM-UR-2B», крім високої адгезійної міцності, стійкості до природних та техногенних деструктуючих чинників, характеризується стійкістю до дії біокорозії, індукованої пліснявими грибами родів *Aspergillus*, *Penicillium* та ін. – найбільш активних біодеструкторів різних матеріалів.

Серія покриттів «SM-UR» знайдуть застосування при проведенні ремонтно-відновлювальних робіт з гідроізоляції, гідрофобізації та захисту від корозії, абразивного зносу, з відновлення та укріплення цегляних, бетонних, залізобетонних та ін. конструкцій, які експлуатуються в різних умовах навантаження агресивних факторів природного та техногенного характеру. Відсутність токсичності матеріалів та їх стійкість до дії патогенних мікроорганізмів дозволяє використовувати їх в інтер'єрі житлових приміщень.

Розроблені матеріали різноманітних модифікацій знайдуть використання для захисту різноманітних об'єктів інфраструктури, будівель та споруд, конструкцій (різноманітного типу поверхонь: бетонних, металічних, дерев'яних, кам'яних, цегляних) від руйнування під дією агресивних факторів оточуючого середовища, техногенних факторів та зможуть забезпечити довготривалу експлуатацію будівель та споруд в складних умовах кліматичних, техногенних та динамічних навантажень, а також високу ефективність ремонтно-відновлювальних робіт.

Секція 2

*Аналітична хімія навколишнього
середовища та продуктів
агровиробництва.*

*Інноваційні технології харчової
промисловості*

**ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОБСМАЖУВАННЯ
НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ КАВИ**

Сема О.В., Сачко А.В., Вакарік Н.М.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

вул. Коцюбинського 2, 58012, м. Чернівці

o.sema@chnu.edu.ua, an.sachko@chnu.edu.ua

Кава – один з найпопулярніших напоїв людської популяції. Серед безлічі сортів, які експортують на ринок, кожен має свою унікальність, відрізняється за смаком, ароматом або ж технологією приготування та застосування. Крім класифікації кави за країною походження, розрізняють і інші критерії розподілу сортів кави: вік, смакові якості та спосіб вирощування.

Згідно із хімічним складом кава містить значну кількість хімічних речовин, які в сукупності визначають її відмінний аромат і смак. Велику частку по масі в кавовому зерні займають карбогідрати, причому вміст розчинних карбогідратів (моносахариди, олігосахариди та полісахариди) та не розчинних полісахаридів (геміцелюлози, целюлоза) в різних сортах кави є різним [1]. Крім карбогідратів на смако-ароматичні властивості кави впливають кислоти. Кислоти кави можна умовно поділити на дві групи: органічні та хлорогенові. Органічні кислоти (включають лимонну, яблучну, хінну, оцтову, янтарну та винну кислоти) надають каві фруктового присмаку та аромату. Хлорогенові кислоти та продукти їх розпаду – гіркоти.

При вживанні кави найбільший вплив на організм людини виявляє алкалоїд кофеїн. Кофеїн – це триметилксантинова сполука, ксантиновий скелет якої походить з пуринових нуклеозидів [2]. Вміст кофеїну суттєво залежить від сорту кави. Так, в одному з досліджуваних сортів Santos (Arabica), він є відносно низьким, а в Robusta (Angola) – найвищим. Кофеїн формує гідрофобні π -комплекси з хлорогеновою кислотою в молярному співвідношенні 1:1. В кавовому напої близько 10 % кофеїну знаходяться в закомплексованому стані [1].

Другий алкалоїд, що міститься в кавових зернах, – трігонелін. Він не володіє збудливими властивостями як кофеїн.

Вміст білкових речовин в каві може коливатися від 9 до 19,2 %. Крім білків, у зернах кави присутні 18 амінокислот вільних і зв'язаних у білках, у числі яких усі незамінні.

Вміст жиру у кавових зернах піддається істотним міжвидовим і внутрішньовидовим коливанням (9,4-18%). Найнижчий вміст жиру – індійських сортах кави. Кавове масло має рідку консистенцію і містить гліцериди пальмітинової, стеаринової, капріонової і лінолевої кислоти. Кавова олія практично повністю залишається в сухому залишку і не переходить в виготовлений напій [3].

В даній роботі з метою дослідження процесів обсмажування використовували два різновиди кави (6 зразків): арабіка (Brazilia Santos: S1, S2, S3) та робуста (Vietnan Robusta: V1, V2, V3). Обсмажування кави здійснювалося на газовому ростері, марки «Торер ТКМSX 1» з максимальним завантаженням 1 кг. Ростер перед заповненням кавою прогрівали протягом 2-3 хв і коли температура в барабані пристрою досягала 270-280 °С, засипали зерна. Відразу після завантаження спостерігався різкий спад температури з подальшим поступовим нагріванням зерен. Залежно від швидкості нагріву та температури можна отримати каву різного ступеня обсмажування. Для автоматизації процесу обсмажування використовувалося програмне забезпечення “Artisan”. Автоматизація обсмажування дозволяє повністю відтворити умови процесу для різних зразків кави. До та після обсмажування були визначені вологість та щільність зерен.

В табл. 1 наведені характеристики процесу обсмажування кожного зразка. Рівень потемніння зерна оцінювався візуально. Для всіх зразків обсмажування припиняли до настання другого креку. Часи сушіння, обсмажування, першого креку та інші параметри процесу були взяті із відповідних профайлів “Artisan”.

З таблиці видно, що тривалість стадії висушування зразків зменшувалась зі збільшенням максимальної температури обсмажування. Процес обсмажування зразків зупинявся тоді, коли колір зерна досягав потрібного рівня.

Таблиця 1. Параметри процесу обсмажування зразків

Сорт	Vietnam			Santos		
Зразок	V1	V2	V3	S1	S2	S3
Максимальна температура смаження, °C	180	200	220	180	200	220
Початок смаження, с	0	0	0	0	0	0
Кінець сушіння / початок смаження, хв	5.25	4.10	4.00	5.08	4.44	4.05
Перший «крек», хв	7.41	7.10	6.04	8.21	6.92	5.63
Завершення смаження, хв	11.07	11.34	8.44	11.59	9.03	8.09

На рис. 1 приведені тривалості стадій сушіння, обсмажування та загальної тривалості процесу обсмажування зерен.

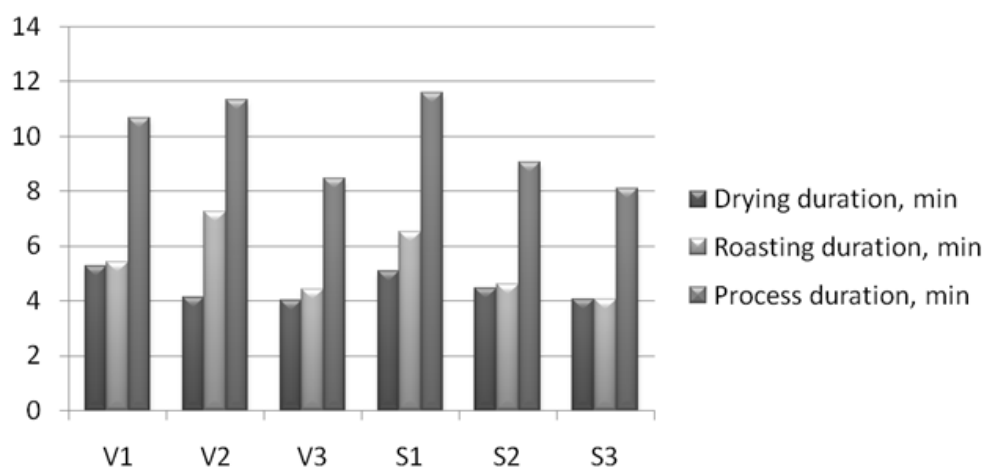


Рис. 1. Тривалість сушіння, обсмажування та загальна тривалість процесу

З рис. 1 видно, що для зразків Arabica Santos, час сушіння, обсмажування та загальний час зменшувались із зростанням температури обсмажування. Зразок Arabica Santos 1 найбільший час знаходився в ростері. Потрібно

наголосити, що на ступінь обсмажування впливає не лише час знаходження кави в ростері, а і температура та тривалість стадії обсмажування.

Після обсмажування всі зразки, що досліджувались відправлялись на процес дегазації на 15 днів.

Після процесу дегазації було проведено визначення щільності та вологості зерна. Встановлено, що вологість та щільність зерна зменшились. Зменшення щільності пов'язане із зростанням об'єму кавових зерен в процесі обсмажування. Результати визначення приведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Щільність та вологість обсмаженого зерна

Зразок	Вологість, %	Щільність, г/мл
Нормативне значення	$(0.8 - 1.5) \pm 1.5$	0.300-0.404
V1	1.4 ± 0.2	0.362 ± 0.025
V2	1.3 ± 0.2	0.369 ± 0.025
V3	1.4 ± 0.2	0.364 ± 0.025
S1	1.0 ± 0.2	0.404 ± 0.025
S2	1.1 ± 0.2	0.404 ± 0.025
S3	1.2 ± 0.2	0.396 ± 0.025

Дані, приведені в таблиці 2, підтверджують, що вологість та щільність зерна після обсмажування для всіх зразків дуже близька. Відхилення знаходяться в межах похибки приладу. З одного боку, це вказує на рівномірність обсмажування, з іншого – про правильність візуальної оцінки моменту завершення обсмажування. Варто зазначити, що втрата вологи та зменшення густини для Арабіки були вищими, ніж для робусти.

Література:

1. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2009), *Food Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg.
2. Hu G.L., Wang X., Zhanga L., Qiu M.H. (2019), The sources and mechanisms of bioactive ingredients in coffee, *Food & Function*, 10, pp. 3113–3126.
3. Водовозов А.М. (2020), Біотехнологічні аспекти виготовлення смаженої кави, Збірник наукових праць ЛОГОΣ, с.14-19.

**ВИБІР БАРВНИКА ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ НАТАМІЦИНУ**

Баланенко А.Д.¹, Жук Л.П.¹, Смітюк Н.М.¹, Могильна І.О.²

¹Дніпровський національний університет ім. Олесья Гончара

просп. Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро

² ТОВ «Компанія Біо Ресурси»

вул. Д. Галицького, 53/21, 49102, м. Дніпро

hanna.balanenko@ukr.net

Антимікотичні властивості натаміцину набули широкого застосування у харчовій промисловості та медицині. Головною перевагою препарату є те, що він не проявляє негативної дії проти бактерій Його антимікробна активність – селективна. Тому консервант дуже зручно використовувати в продуктах харчування. Він не матиме впливу, наприклад, на бактерії бродіння, але буде проявляти позитивний антимікотичний ефект проти цвілі [1]. Таким чином, натаміцин часто використовують на поверхні сиру, ферментованого м'яса або йогурту, ферментованих вершків тощо.

Використання натаміцину схвалено у 32 країнах світу. У Європейському Союзі йому, як консерванту, присвоєний номер E235.

Однак, за останніми дослідженнями доведено мутагенну дію консерванту. Вміст натаміцину, як у лікарських засобах, так і у харчових продуктах потребує суворого обмеження і контролю через властивість антимікотиків вбивати не тільки шкідливі грибки, але й мікроорганізми, що беруть участь у процесах життєдіяльності організму людини. Дозволений вміст натаміцину в сирах, йогуртах, рибі і т. ін. становить 1 мг/дм². І він не повинен проникати всередину продукту більше, ніж на 5 мм [2].

Безперечно актуальною є розробка простої та зручної методики контролю наявності та кількісного вмісту натаміцину в лікарських засобах та продуктах харчування. Спектрофотометричні методи, засновані на утворенні йонних

асоціатів між барвником та аналізуємою сполукою виглядають найбільш перспективними.

Натаміцин при взаємодії лише з барвником може давати недостатньо сильний аналітичний сигнал. Добре відомо, що трифенілметанові барвники дуже добре взаємодіють з катіонними флокулянтами. Наявність в молекулі натаміцину карбоксильної і гідроксогруп можуть стати джерелом взаємодії з катіонами поліелектроліту. Можна припустити, що утворення трикомпонентної системи барвник – поліелектроліт – натаміцин, зможе проявити певний синергічний ефект [3]. А отже, така структура буде давати чіткий сигнал на спектрофотометрі у видимому діапазоні.

Використано для дослідження трифенілметанові барвники феноловий червоний (ФЧ) і бромкрезоловий пурпурний (БКП). Дані сполуки мають константу дисоціації рК близько 6,8. В області рН 6-10 покращується можливість натаміцину поєднуватися в асоціати [2]. Хоч барвники відносяться до одного ряду та мають схожу будову, все ж можна спрогнозувати різну їх поведінку при взаємодії з натаміцином. Адже наявність замісників суттєво змінює перерозподіл електронної густини в молекулі, та може як збільшити вірогідність утворення системи барвник – натаміцин, так і знизити. У молекулі БКП присутні бромідні замісники (рис. 1), які мають великий -I-ефект та відтягують на себе електронну густину. Це сприяє відщепленню протонів та утворенню аніонної форми барвника, яка взаємодіє як з катіонним поліелектролітом, так і натаміцином.

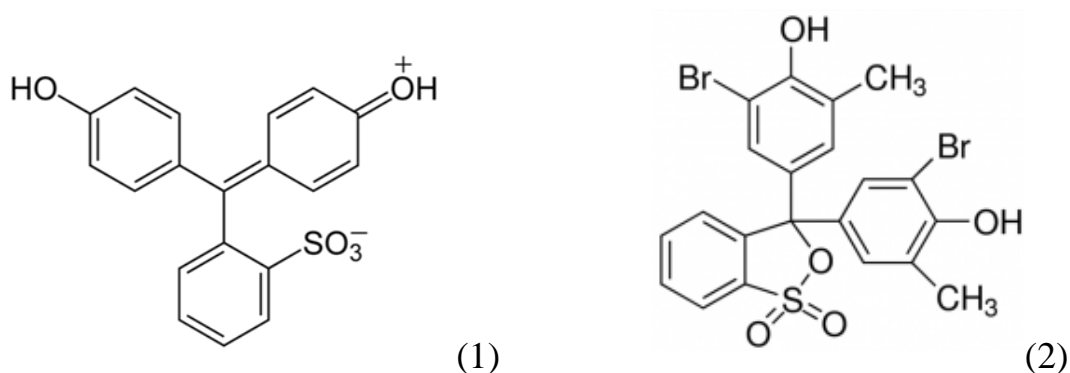


Рис. 1. Структурні формули ФЧ (1) та БКП (2)

Було досліджено вплив концентрації натаміцину на світлопоглинання систем ФЧ – поліелектроліт – натаміцин та БКП – поліелектроліт – натаміцин.

За результатами графічної залежності (рис. 2) очевидно, що інтервал лінійності для системи з КЧ спостерігається при концентрації натаміцину від $1,62 \cdot 10^{-7}$ до $8,10 \cdot 10^{-7}$ моль/л. БКП продемонстрував, як і передбачалося, кращі результати. Лінійність системи БКП – поліелектроліт – натаміцин зберігається в інтервалі концентрацій натаміцину від 0 до $6,48 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Тому подальше дослідження доцільніше проводити саме з цим барвником.

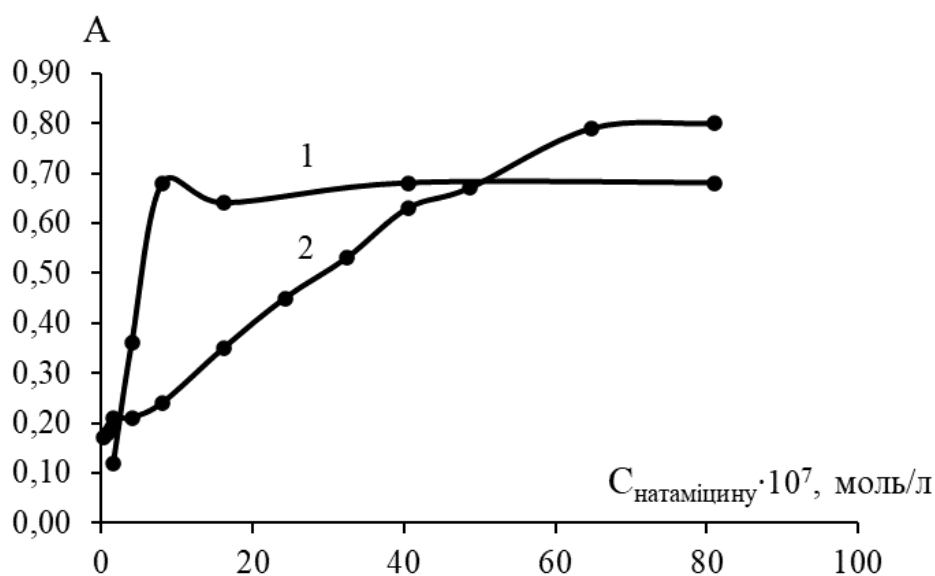


Рис. 2. Графічна залежність світлопоглинання розчинів КЧ-FO4800-натаміцин (1) та БКП-FO4800-натаміцин (2) від концентрації натаміцину при $\lambda = 560$ нм (1) та $\lambda = 590$ нм (2). $S_{\text{ФЧ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $S_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $S_{\text{FO 4800}} = 0,016$ г/л; $l = 1,0$ см; СФ-26

Побудували градувальну криву для системи з БКП (рис. 3), лінійний інтервал молярних концентрацій відповідає від 0,0216 до 3,235 мг/л.

Рівняння градувального графіка: $A = 0,1615 \cdot C_{\text{натаміцина}} + 0,1740$, інтервал лінійності – 0,02 – 3,24 мг/л, $R^2 = 0,9936$.

Отримання аддуктів трикомпонентної системи барвник – поліелектроліт-натаміцин дозволяє простими та доступними методами визначати вміст натаміцину в різній сировині. Методики, засновані на спектрофотометрії, є дуже

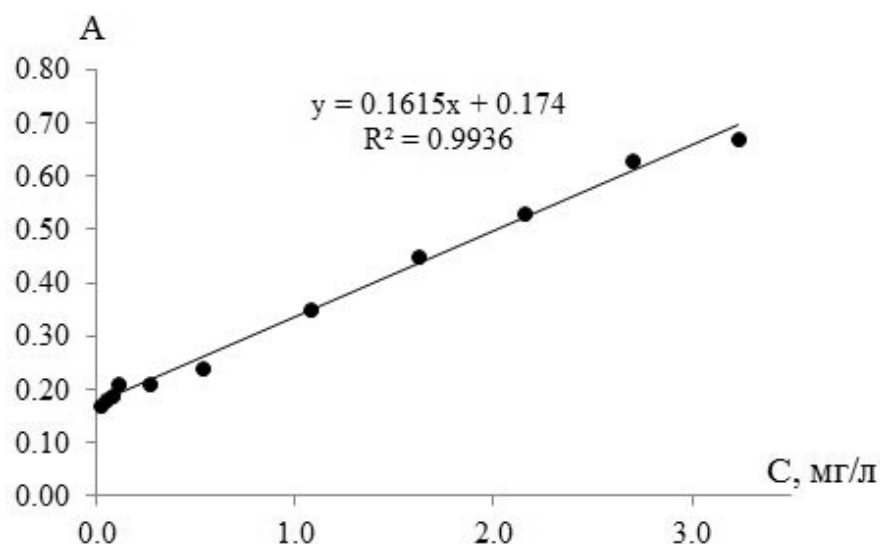


Рис. 3. Градувальна залежність для кількісного визначення натаміцину з БКП в присутності ФО 4880 при рН 6,5. СБКП = $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; CFO 4800 = 0,016 г/л; $l = 1,0$ см; СФ-26

практичними та можуть набути широкого застосування у рутинному аналізі натаміцину. Система БКП – поліелектроліт – натаміцин продемонструвала гарний інтервал лінійності концентрацій. Подальше дослідження має спростити виконання аналізу натаміцину фотометрично.

Література:

1. Polymer surface modification using UV treatment for attachment of natamycin and the potential applications for conventional food cling wrap (LDPE) / J. Shin, X. Liu, N. Chikthimmah, Y.S. Lee // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 386. – P. 276-284. <https://doi: 10.1016/j.apsusc.2016.05.158>
2. Delves-Broughton J. Permitted Preservatives – Natamycin / J. Delves-Broughton // Encyclopedia of Food Microbiology. – 2014. – P. 87–91. <https://doi:10.1016/b978-0-12-384730-0.00269-x>
3. Qualitative screening of veterinary anti-microbial agents in tissues, milk, and eggs of food-producing animals using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry / D. Chen [and other] // Journal of Chromatography B. – 2016. – Vol.107-1018. – P. 82-88. <https://doi:10.1016/j.jchromb.2016.02.>

**ПОКРАЩЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ФОРМОВОГО ХЛІБА**

Городянюк В.С., Лакіза О.В., Нецадим О.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

gvladislav1509@gmail.com

0665278949ol@gmail.com

Потреба в хлібобулочних виробках притаманна людям будь-якого віку, соціального статусу і рівня доходів. Зараз в світі велика увага приділяється збагаченню хлібобулочних виробів різними корисними речовинами, що надають їм лікувальні, оздоровчі, профілактичні властивості. Оздоровчий і профілактичний ефект від вживання дієтичних хлібобулочних виробів забезпечується введенням в рецептуру необхідних додаткових компонентів. Тому особливо актуальним є пошук і використання нових компонентів рецептурного складу, зокрема високобілкового продукту переробки олійного насіння – гарбузового шроту [1] .

Білкові фракції гарбузового шроту (ГШ) містять повний набір есенціальних амінокислот, що підтверджує його високу біологічну цінність. Також в гарбузовому шроті міститься велика кількість аргініну, який є незамінною амінокислотою для дітей та літніх людей. Шрот з насіння гарбуза особливо багатий на харчові волокна, макро- і мікроелементи, вітаміни. Високий вміст мікроелементів в складі шроту – цинку, заліза, фосфору, кальцію, магнію – сприяє оптимальному протіканню обмінних реакцій, зміцненню імунітету та стимулюванню відновних процесів в організмі людини.

В роботі представлено результати оптимізації складу і властивостей пшеничного хліба оздоровчого призначення з додаванням гарбузового шроту. Проведено лабораторну випічку [2] формового хліба з заміною пшеничного борошна на гарбузовий шрот в кількостях 0; 3; 5; 7 та 10%. Рецептура зразків

хліба включала борошно, шрот, дріжджі, воду та сіль. Випікання в формах виконували в печі з електрообігрівом при температурі 220 °С протягом 30-35 хв.

Під час вибору харчових продуктів споживач у першу чергу керується органолептичними показниками продукту. За цими показниками формується ставлення до якості товару, його свіжості, а також привабливості зовнішнього виду, що візуально спонукає споживача придбати саме цей харчовий продукт.

Бальна оцінка органолептичних показників формового хліба з різним вмістом гарбузового шроту наведена у табл. 1.

Таблиця 1. Бальна оцінка формового хліба з різним вмістом гарбузового шроту

Показник	Вміст шроту				
	0%	3%	5%	7%	10%
	Бальна оцінка (1-5)				
Реологічні властивості м'якушки	4	4	4	4	3
Аромат	4	4	5	3	3
Смак	5	5	5	5	3
Розжовуваність м'якушки	5	5	4	4	4
Колір скоринки	5	4	4	3	3
Стан поверхні скоринки	4	4	4	4	3

Результати, які представлені в таблиці 1, свідчать про те, що у порівнянні з контрольним зразком, застосування гарбузового шроту у кількості 3-5 % дозволяє зберегти на відповідному рівні органолептичні показники готових зразків хліба. Додавання гарбузового шроту у більшій кількості дещо негативно впливає на колір і стан поверхні скоринки, розжовуваність м'якушки.

Основні фізико-хімічні показники якості формового хліба оздоровчого призначення представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники якості формового хліба з додаванням гарбузового шроту

Показник	Вміст гарбузового шроту, %				
	Контроль	3	5	7	10
Вологість, %	40,07	41,89	41,98	42,27	41,47
Кислотність, град	2,04	2,02	2,02	2,05	3,05

Як свідчать результати досліджень, наведені в табл. 2, збільшення концентрації ГШ забезпечує значення вологості м'якушки хліба не вище 46% і значення кислотності не більше 3,5 град., як регламентує нормативно-технічна документація [3]. Внаслідок проведених досліджень розроблено рецептуру формового хліба з оптимальним вмістом високобілкового продукту – гарбузового шроту. Виробництво такого хліба дозволяє розширити асортимент хлібобулочних виробів оздоровчого призначення з невисокою вартістю.

Література:

1. Лакіза О.В. Ефективність застосування високобілкових функціональних продуктів у виробництві булочок / О.В. Лакіза, К.П. Маслікова, М.В. Іщенко // *Зернові продукти і комбікорми*. – 2018. - №70. – С. 25-29.
2. *Лабораторний практикум з технології хлібопекарного та макаронного виробництв* / за редакцією Дробот В.І. // *Навчальний посібник*. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 341с.
3. ДСТУ 7517:2014. Хліб із пшеничного борошна. Загальні технічні умови. – Чинний від 2015-02-01. Київ: Держстандарт України, 2014.

**РОЗРОБКА РЕЦЕПТУР ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОДУКТІВ
НА ОСНОВІ СИРОВАТКИ З КОЗИНОГО МОЛОКА**

Гуляєв В.М., Соболев О.В, Анацький А.С., Філімоненко О.Ю.

Дніпровський державний технічний університет

вул. Дніпробудівська, 2, 51918, м. Кам'янське

ddtu.kafpbt@ukr.net

Згідно дослідженням у сфері харчової промисловості, використання молочної сироватки є перспективним напрямом при розробці функціональних харчових продуктів [1]. При цьому, основна увага фахівців зосереджена на застосуванні сироватки з коров'ячого молока у складі кисломолочних продуктів. Разом з тим відома висока поживна цінність та збалансований компонентний склад сироватки, одержаної з козиного молока. Вона утворюється як вторинний продукт у великих кількостях при виробництві сирів, але не знаходить належного подальшого використання. Наразі все більшої популярності набувають фіто кисломолочні желейні продукти, призначені як для дітей шкільного віку, так і для дієтичного та повсякденного харчування осіб, що проживають в районах з несприятливим екологічним станом. Актуальною задачею є розробка поліпшених рецептур желейних виробів на основі підсирної сироватки козиного молока з додаванням таких желюючих компонентів, як агар, пектин та желатин, та ягідних наповнювачів на основі полуниці та малини.

На підставі проведених досліджень встановлено оптимальні умови отримання кисломолочних продуктів на основі козиної сироватки з додаванням фіто наповнювачів та желюючих компонентів із використанням бактеріальних заквасок. Рекомендовано проводити сквашування протягом 10 годин при температурі +42°C. Кращим желюючим компонентом визначено пектин.

Література:

1. Гулич М.П. Здоровье человека: научные основы питания / М.П. Гулич, О.М. Марзеева // Здоровье Украины. – 2009. – № 62 – 46 с.

УДК 661.183:665.7.032.5

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ
СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

ІЗ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Іванченко А.В., Сорока О.В.

Дніпровський державний технічний університет

вул. Дніпробудівська, 2, 51918, м. Кам'янське

ivanchenkodgtu@gmail.com

sorokaola828@gmail.com

Забруднення навколишнього природного середовища важкими металами представляє велику небезпеку для біосфери.

У роботах, присвячених проблемам забруднення навколишнього природного середовища та екологічного моніторингу, на сьогодні до важких металів відносять понад 40 металів періодичної системи Д.І. Менделєєва з атомною масою понад 50 атомних одиниць: ванадій, хром, манган, ферум, кобальт, нікель, мідь, цинк, молібден, кадмій, олово, ртуть, свинець, вісмут.

Якщо ми розглядаємо забруднення ґрунтів, слід переглянути токсичність важких металів для людини і тварин, тому що в такому випадку відбувається опосередкований контакт через воду (при вимиванні металів) та рослини. До того ж, при нормуванні важких металів у ґрунтах не враховується їх фонове утримання у ґрунтах різних типів.

Крім безпосередньої токсичної дії на живі та рослинні організми важкі метали мають тенденцію накопичуватись в харчових ланцюгах, що посилює їхню небезпеку для людини. Потрапляючи в водоймища, вони тривалий час перебувають у найбільш небезпечній формі і навіть переходячи у пов'язаний стан (колоїдну форму) або інші малорозчинні сполуки продовжують представляти потенційну загрозу. Скидання стічних вод у водойми різко погіршує їх загальний санітарний стан, роблячи негативний вплив на живі організми не

тільки своєю високою токсичністю, а й значною зміною режиму споживання біогенних елементів і розчинених газів (O_2 , CO_2).

При сучасних темпах розвитку промислового і сільськогосподарського виробництва стає все більш актуальною проблема очищення поверхневих та стічних вод [1]. Видалення важких металів – складне завдання, тому що вони найчастіше мають низьку концентрацію. Важкі метали мають здатність до різних хімічних, фізико-хімічних реакцій, мають здатність переміщатися, перерозподілятися і мігрувати. У багатьох галузях промисловості переробляються або використовуються сполуки хрому, цинку, міді, нікелю, свинцю, ртуті тощо, що веде до забруднення цих металів у водні об'єкти. Стічні води, що містять іони важких металів (Fe^{2+} , CrO_4^{2-} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} та інші), утворюються на підприємствах машинобудівної, металургійної, металообробної, поліграфічної, хімічної промисловості, гірничо-збагачувальних фабриках, у цехах нанесення металевих покриттів та фарбування. При цьому при промиванні виробів утворюються низькоконцентровані стічні води [2].

Мінімізація негативного антропогенного впливу на водні об'єкти можлива при удосконаленні існуючих та розробці нових методів та технологій очищення забруднених СВ від різних поллютантів, у тому числі важких металів.

Тому тема даної роботи, спрямована на розробку ефективного способу очищення водних середовищ від важких металів, є актуальною.

Нами поставлено завдання мінімізації негативного антропогенного впливу на водні об'єкти шляхом удосконалення технології очищення промислових стічних вод від іонів феруму(III) та цинку шляхом застосування природних глинистих сорбентів. Глинисті сорбенти – розповсюджений та дешевий матеріал. Бентоніт відноситься до глинистих природних мінералів, що мають високу сорбційну здатність по відношенню до катіонів металів. Цеоліт – велика група мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію, що мають пористу тривимірну структуру тетраїдрів (AlO_4) та (SiO_4). Глауконіт – мінерал, класу силікатів групи гідролітів, до складу якого входять кремній, алюміній та калій [3].

Для вилучення феруму та цинку нами випробувано цеоліт Сокернянського родовища, глауконіт Адамівського родовища, бентоніт Черкаського родовища та сорбент лігноцелюлозної (СЛЦ), отриманий зі шкаралупи волоського горіха і кісточок абрикосу обробкою 20 % NH_4OH , кислотно-сольовим розчином 20 % H_3PO_4 , 40 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і 40 % H_2O , при постійному перемішуванні протягом 4 годин [3].

Проведено дослідження процесу вилучення іонів Zn і Fe при застосуванні природних сорбентів витратою 4 г/дм³ та тривалістю обробки водних середовищ 60–120 хв. Встановлено, що ефективність вилучення іонів цинку протягом 120 хв складає при використанні цеоліту – 35,37 %, глауконіту – 41,5 %, бентоніту – 23,58 %, СЛЦ – 33,96 %. Виявлено, що ефективність вилучення феруму(III) при обробці цеолітом через 2 години контактування становить 12,8 %, бентоніту – 56,4 %, глауконіту – 73,9 %, СЛЦ – 99,79 %. Досягнуто практично повне вилучення іонів феруму(III) при застосуванні СЛЦ у кількості 4 г/дм³ [3]. У майбутньому заплановано дослідження процесу вилучення важких металів із водних середовищ кислотно активованими сорбентами.

Література:

1. Іванченко А.В. Конспект лекцій з дисципліни «Сучасні підходи до удосконалення технологій хімічних виробництв». Кам'янське: ДДТУ. 2021. 48 с.
2. Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин: дис. ... к.т. наук: 05.17.21. Національний технічний університет України. Київ, 2019. 158 с.
3. Іванченко А.В., Сорока О. В., Єлатонцев Д.О., Ткаченко Е.Е., Чупринов Є.В., Яцен Т.Г., Ревак О.А. «Дослідження технології вилучення цинку та феруму з водних середовищ сорбентами на основі природної сировини», *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Сер. технічні науки*. Том 32(71). № 6. 2021. С.167–171.

**ОТРИМАННЯ ХІМІЧНО АКТИВАНОВОГО СОРБЕНТУ
НА ОСНОВІ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ**

Іванченко А.В., Сокол О.Д.

Дніпровський державний технічний університет

вул. Дніпробудівська, 2, 51918, м. Кам'янське

ivanchenkodgtu@gmail.com

sokola500@gmail.com

Бурхливий розвиток підприємств завдає великих збитків навколишньому середовищу, а саме водному. Проблема очищення та нейтралізація шкідливих агентів у водних системах є актуальною у наш час. Одним із перспективних методів вилучення поллютантів з водних середовищ є адсорбція. Процес адсорбції – це будь-яке поглинання, що представляє собою накопичення рідкої або газоподібної фази на поверхні твердого матеріалу. Дане явище характеризується енергією взаємодії між речовиною що поглинається, яка знаходиться в об'ємній фазі (адсорбатом) і твердим матеріалом (адсорбентом) [1].

Зосереджена велика кількість дослідників та їх інтерес до отримання сорбентів із залишкової біомаси відходів. Одним із видів такої біомаси є шкаралупа волоського горіху. Відомі способи отримання вуглецевих сорбентів шляхом їх карбонізації або піролізу.

Карбонізація – це термічна деструкція вихідного матеріалу за відсутності кисню між 500 і 1000 °С. Під час карбонізації вміст вуглецю збільшується до 95% за вагою. Суть карбонізації – створити первинні пористі структури, які надалі розвиватимуться у процесі активації. Після стадії карбонізації матеріал стає пористим. Для того, щоб розширити свою пористу структуру і зробити її поверхню реактивною, він повинен пройти другу стадію термічної обробки, яка називається активацією. Активація дозволяє створювати пористі мікроструктури та підвищити доступність внутрішньої структури, а також створювати нові пори та розширити діаметр тих, що вже створені в процесі карбонізації.

Сировину кілька разів промивають водою для видалення домішок і пилу. Потім його сушать протягом 24 год і подрібнюють до фракції $d = 3\text{--}6$ мм. Надалі проводять карбонізацію, останній заключний етап є активацією.

Існує три типи активації. Парогазова активація: фізична активація, що полягає в окисненні вугілля при високій температурі за допомогою окиснювача протягом 24 до 72 годин. Для цього використовуються газоподібні реагенти: повітря, водяна пара (H_2O), вуглекислий газ (CO_2) або кисень (O_2). Всі ці гази можуть бути використані окремо або суміші. При використанні водяної пари процес активації протікає з прийнятною швидкістю реакції за температури близької до $800\text{ }^\circ\text{C}$, а при використанні діоксиду вуглецю температура піднімається до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Комбінуючи активацію водяною парою та киснем, можна отримати сорбент з високою знебарвлюючою здатністю [2]. При змішаному методі отримання сорбенту, вихідну сировину після хімічної обробки додатково піддають фізичній активації.

На відміну від фізичної, хімічна активація здійснюється одночасно з етапом карбонізації в присутності каталізаторів окиснення, таких як: хлорид водень (HCl), фосфатна кислота (H_3PO_4), амоніак (NH_3). Матеріал просочують даними хімічними агентами, потім нагрівають в атмосфері інертного газу при температурі $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Активація методом просочування відбувається за наступною методикою. У термостійку колбу завантажують природний сорбент і розчин кислоти або лугу у співвідношеннях Т:Р від 1:1 до 1:10. Отриману суміш витримують при кімнатній температурі ($20\text{--}22\text{ }^\circ\text{C}$) заданий час від (24 до 120 годин) при періодичному перемішуванні сорбенту. Потім сорбент промивають проточною водою до нейтральної реакції промивних вод і сушать при температурі $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ до повітряно-сухого стану [3].

Сорбенти із природної сировини (шкаралупи волоського горіха) готували наступним чином [4]. Матеріал спочатку подрібнювали, класифікували і відбирали фракції розміром $0,6\text{--}1,6$ мм. Потім сорбент у першому випадку обробляли 20 % розчином NH_4OH протягом 4 год при постійному перемішуванні, у другому – 56 % розчином нітратної кислоти, у третьому – гарячою

водою при температурі 100 °С. Далі тверду фазу промивали водопровідною дистильованою водою до рН = 7–8 і висушували при температурі 130 °С протягом 3 годин. Готовий сорбент використовували для очищення рідких середовищ від барвників.

Нами експериментально встановлено, що ефективність вилучення барвника метилового оранжевого при використанні сорбенту обробленого NH_4OH становить 38,53 %, HNO_3 – 48,62 %, водою – 23,85 % через 24 години контактування.

Перспективами використання сорбенту з природної сировини зумовлено його дешевизною, адже біомаса, у тому числі шкарлупа волоського горіха, являється відходом виробництва. Активованій сорбент характеризується високою адсорбційною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями для видалення барвників, важких металів, та багатьох інших органічних і неорганічних сполук, що дозволяє застосовувати його в технології сорбційного очищення водних систем на підприємствах.

Література:

1. <https://docplayer.net/170048229-Ministerstvo-osviti-i-nauki-ukrayini-nacionalniy-universitet-lvivska-politehnika-sadova-mariya-mihaylivna.html>.
2. Богаєв А. Н., Горелова О. М., Курочкін Є. С. Вивчення закономірностей процесу піролізу шкаралупи кедрового горіха та отримання активованого вугілля на основі його властивостей із заданими властивостями. *Ползуновськ. Вестник*. 2014, Вип. 3. С. 217–220.
3. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Конюхова Т.П. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монографія. Казань, 2009. 120 с.
4. Єлатонцев Д. О., Мухачев А.П., Супрунчук В. І. Сорбент лігноцелюлозний зі шкаралупи волоського горіха. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. № 29, № 1. С. 110–115.

**ПРО МОЖЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ЗА РІЗНИХ
ТЕМПЕРАТУР В СИСТЕМІ «НАТРІЙ ЛАУРИЛСУЛЬФАТ – ВОДА»**

Камінський О.М., Писаренко С.В., Чайка М.В., Денисюк Р.О.

Житомирський державний університет ім. Івана Франка

вул. Велика Бердичівська, 40, 10008, м. Житомир

alexkamin@ukr.net

Масове використання синтетичних поверхнево – активних речовин, таких як натрій лаурилсульфат ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), при виготовленні різноманітних побутових миючих засобів стало однією із сучасних проблем хімії навколишнього середовища через загрозу забруднень природних ґрунтів та водойм [1].

Вода, як універсальний розчинник, безпосередньо впливає на можливість процесів піноутворення, які використовуються в технічних, побутових, харчових тощо процесах [2].

Досить часто піноутворення відбувається лише тоді, коли концентрація ПАР у спінюваній рідині досягатиме значення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Як відомо, поверхневий натяг води та розчинів ПАР різко зменшується з ростом їх концентрації до ККМ, а після підвищення концентрації ПАР змінюється мало. Коли ККМ досягає мінімального значення концентрації, вище якого подальше розчинення ПАР в рідині не призводить до помітного зниження поверхневого натягу [2-3].

Також на процеси міцелоутворення впливає температура, за якої знаходиться система «ПАР – вода».

Метою даної роботи є: вивчити можливості взаємодії між компонентами за різної температури в системі «натрій лаурилсульфат – вода»

В роботі визначено температурні коефіцієнти в'язкості водних розчинів натрій лаурилсульфату за різних температур (17; 25, 45; 65; 75°C) та проведено обрахунки енергій активації процесів міцелоутворення.

Встановлено, що енергія активації для системи «NaC₁₂H₂₅SO₄ – H₂O» за кімнатної температури становить 25 – 28 кДж/моль, що свідчить про дифузійно – кінетичний механізм процесу міцелоутворення. Виявлено, що при температурі 45–60 °С енергія активації починає зменшуватися, що може бути пояснено термічним руйнуванням утворених міцел.

За допомогою рівняння Грунберга – Ніссана розраховано можливості взаємодій між компонентами у системі «NaC₁₂H₂₅SO₄ – H₂O» за різних температурних коефіцієнтів в'язкості:

$$d = \frac{(\ln \eta - W \cdot \ln \eta)}{W},$$

де d – коефіцієнт, що дозволяє оцінити можливість взаємодії між компонентами при різних температурах; W – масова частка натрій лаурилсульфату в розчині; $\ln \eta$ – натуральний логарифм температурного коефіцієнта в'язкості розчинів.

Виявлено, що міжмолекулярна взаємодія (міцелоутворення) між натрій лаурилсульфатом та водою зі зростанням температури до 60 °С знижується, що задовільно узгоджується із значенням енергії активації процесів міцелоутворення.

Література:

1. Примаченко С. В. Екологічна хімія / С. В. Примаченко, Є. Ф. Новоселов. – Київ: НАУ, 2017. – 111 с
2. Колоїдна хімія (Критична концентрація міцелоутворення) // 2018. URL: https://stud.com.ua/138620/prirodoznnavstvo/kritichna_kontsentratsiya_mitseloutvorennuya
3. Фізична хімія Розділ “Поверхневі явища та дисперсні системи” [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://nmetau.edu.ua/file/poverhnevi_yavischa_ta_dispersni_sistemi.pdf

УДК 628.161.2

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗДАТНОСТІ ПОГЛИНАННЯ НІТРАТІВ
ІОНООБМІННИМИ СМОЛАМИ HYDROLITE ZGA 304
ТА HYDROLITE ZGD 890**

Лєвтерєв О.О, Каулін В.Ю., Швець І.І.

Донецький національний технічний університет

вул. Софії Ковалевської, 29, 43012, м. Луцьк

viacheslav.kaulin@donntu.edu.ua

Контроль вмісту нітратів у питній воді є дуже важливим. При перевищенні норми цього показнику (50 мг/л) нітрати можуть викликати багато негативних наслідків для здоров'я людини. У воду нітрати потрапляють шляхом розкладання нітрогенвмісних добрив, з побутової каналізації, при викидах підприємств і т. ін.

У роботі проведено дослідження здатності поглинання нітратів з води методом іонного обміну сильноосновними аніонітами Hydrolite ZGA 304 та Hydrolite ZGD 890. Визначення поглинальної здатності проводили в статичних умовах. Відбирали у перерахунку на суху масу 1 г іонообмінної смоли, перенесли наважку іоніту у конічну колбу на 500 мл з розчином, концентрація нітратів у якому становила 100 мг/л. Розчин у колбі перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 360 хвилин, через кожні 15 хвилин відбираючи 0,5 мл досліджуваного розчину у колбу на 50 мл, додавали 1 мл 1 н хлоридної кислоти та доводили до мітки.

Визначення концентрації нітратів проводили методом ультрафіолетової спектроскопії. Для цього розчин фотометрували при довжині хвилі 220 нм та 275 нм. За результат приймали різницю цих показників. За градууювальним графіком визначали концентрацію нітратів та ступінь їх поглинання. Результати проведених досліджень наведено на рис. 1.

Результати досліджень показали, що рівновага в системі настає через 60 хвилин. Ступінь поглинання нітратів за даних умов становить не менше 88%.

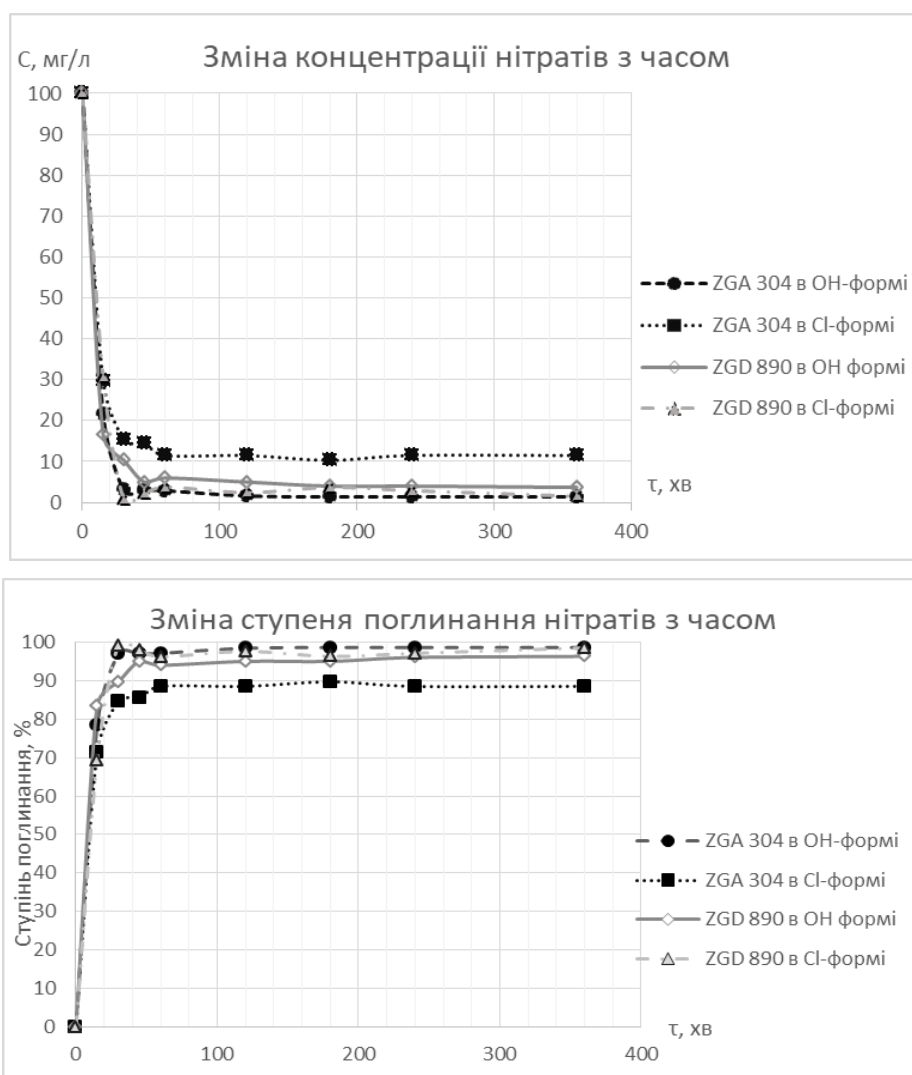


Рис. 1. Зміна концентрації та ступеня поглинання нітратів з часом

Аніоніт ZGA 304 в ОН-формі поглинає нітрати ефективніше, ніж у Cl-формі. Рівноважний ступінь поглинання для ОН-форми даного аніоніту на 10% більше, ніж для Cl-форми.

Кінетика і рівноважний ступінь поглинання для аніоніту ZGA 890 практично не залежить від виду обмінних груп. В обох випадках досягнуто високого ступеня поглинання нітратів 96,3-98,5%.

У всіх дослідях остаточна концентрація нітратів не перевищує 11,5 мг/л, що є значно нижче встановленої норми на вміст нітратів для питної води і вказує на ефективність даного методу. Подальший інтерес представляє дослідження ефективності очищення води даними аніонітами за вищої концентрації нітратів.

ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВІ МЕТАВАНАДАТУ АМОНІЮ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГІДРОТАРТРАТУ

Коржан Л.П., Іщенко М.В.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Льва Толстого, 12, 01033, Київ

ludakorzhan99@gmail.com

Органолептичні характеристики вин та продуктів виноробства в значній мірі залежать від вмісту в них ряду органічних кислот. Наявність таких кислот у винах забезпечує його низьку кислотність ($\text{pH} = 2,7-3,5$) та пригнічує розвиток мікроорганізмів. Винна кислота характеризується найвищим вмістом у сировині та продуктах виноробства, а її солі визначають смакові та інші органолептичні характеристики вин. Надмірний вміст тартратів може призвести до помутніння вина при зберіганні та викликати неприємний смак при дегустації. Вміст винної кислоти та її солей зазвичай знаходиться в межах від 1500 до 4000 мг/л.

Недоліками основних методів визначення винної кислоти у вині, таких як, високоефективна рідинна хроматографія та газова хроматографія, є необхідність проведення трудомісткої попередньої пробопідготовки, довготривалість аналізу, потреба у висококваліфікованих фахівцях та неможливість провести позалабораторний аналіз.

Винна кислота не містить хромофорів та слабо поглинає у близькому УВ та видимій ділянці спектру, тому спектрофотометричні методи визначення винної кислоти ґрунтуються на її реакції з конкретною речовиною, що призводить до утворення забарвленої сполуки або кольорового комплексу. В якості індикаторної реакції для розробки тест системи перспективною вбачається реакція тартрату з метаванадатом амонію [1], що характеризується утворенням забарвленого в жовто-помаранчевий колір їх продукту взаємодії.

Метою роботи було розробка умов та оптимізація методики визначення вмісту винної кислоти та її солей у винах спектрофотометричним, візуально-тестовим та колориметричним методами.

Було встановлено, що інтенсивність забарвлення розчину після взаємодії винної кислоти та її солей з амоній метаванадатом пропорційна концентрації тартрат-іонів в системі. Показано, що введення бромкрезолового зеленого у досліджувану систему підвищує візуальну контрастність реакції (зміна забарвлення розчину з жовто-помаранчевого до зеленого) покращуючи метрологічних характеристик методики. Такий вплив органічного барвника на досліджувану аналітичну систему може бути використаний для розробки візуально-тестової та кольориметричної методик. Показано, що оптимальним значенням кислотності розчину для утворення забарвленого продукту є $\text{pH} = 5,0$. Зниження та підвищення pH від оптимального призводить до зменшення інтенсивності забарвлення в наслідок руйнування комплексного продукту взаємодії. Також було досліджено стійкість забарвлення отриманих після перебігу реакції розчинів в часі. Встановлено, що оптимальним часом для проведення визначення є інтервал від 5 до 20 хв.

Отримані в роботі результати дозволяють розробити спектрофотометричну, візуально-тестову та кольориметричну методики визначення вмісту гідротартрат-іонів у винах.

Література:

1. Schwendt, P.; Tracey, A. S.; Tatiersky, J.; Gálíková, J.; Žák, Z. (2007) Vanadium(V) Tartrato Complexes: Speciation in the $\text{H}_3\text{O}^+(\text{OH}^-)/\text{H}_2\text{VO}_4^-/(2\text{R},3\text{R})$ -Tartrate System and X-ray Crystal Structures of $\text{Na}_4[\text{V}_4\text{O}_8(\text{rac-tart})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NEt}_4)_4[\text{V}_4\text{O}_8((\text{R},\text{R})\text{-tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tart = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6^{4-}$) *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3971–3983 <https://doi.org/10.1021/ic062223h>

INNOVATIVE SORTING EQUIPMENT FOR THE FOOD INDUSTRY

Kudryavtsev I.M., Chursinov Y.O., Lutsenko M.V.

Dnipro State Agrarian and Economic University

str. S. Yefremova, 25, 49000, Dnipro

kudravcevigor898@gmail.com

chursinov8888@gmail.com

Ukraine is an industrial and agricultural country, the main percentage of production in the agricultural sector of which is the cultivation of cereals and oilseeds. Grain waste and garbage are promising raw materials for processing, as they contain 30-50% of suitable for further use grain / oil impurities. But the introduction of equipment in the technological process of grain cleaning, which was not previously used for sorting garbage and waste, potentially increases the need for electricity. And, despite the high rates of technological efficiency, improving the energy efficiency of new equipment is an urgent task.

The most common sorting units, which use a channel with an ascending air flow, due to structural simplicity and compactness. In pneumatic separators with continuous supply of material, the time of interaction of the material with the air flow is determined by the speed of its introduction into the flow, the height and depth of the pneumatic separating channel. However, in rectangular channels as a result of complex phenomena due to friction and aerodynamic effect of Coanda, the cleaning efficiency depends on its depth. For this reason, the depth in all channels of pneumatic separators and pneumatic separating systems of cleaning machines does not exceed 300 mm.

Analysis of known studies [1] showed that the use of traditional pneumatic separating channels with a depth of more than 300 mm leads to a decrease in the efficiency of material separation due to increased non-uniformity of air flow velocity. The use of deep channels becomes effective with the use of uniform distribution of air flow velocity.

A separator is known which has channels with rotary barriers for separating grain and other bulk materials by ascending air flow. But the efficiency of separation of the grain mixture is reduced to 70% due to the destabilization of the distribution of

air flow velocity and soaring rates of the components of the grain mixture [2]. A column-type separator has been developed, equipped with blocks with perforated partitions and barrier-shaped diamond-shaped guides installed above them, between which triangular-shaped bumpers are installed. The separation channel has two columns, and the cross section of the second column is smaller than the first, which increases the resistance to air flow and increases the energy consumption to overcome it.

To increase the energy efficiency of the grain waste treatment process, the authors investigated the operation of new samples of the sorting unit and the interaction of its individual components. It is established that it is possible to significantly reduce the service time and use of technological energy by equalizing the air flow rate in the sorting channel. This can significantly reduce power losses to overcome airflow resistance.

The task of reducing service time is solved as follows. The unit has the ability to automatically adjust the technological mode of sorting when changing the type and batch of raw materials. This reduces the service life of the sorting machine and, consequently, reduces energy costs. The time spent on readjustment is 0.33 hours, when switching to another type of raw material, the restart time of the unit with a pre-installed sorting program is 10 times less.

To solve the problem, a package of programs for sorting garbage of wheat, rapeseed, soybeans, amaranth, sunflower was developed.

Due to the properties of the raw material, a special sample of a vibrating feeder was developed, which has an anti-adhesive coating and a special shape. This eliminates the compaction of raw materials and the elimination of "dead" areas of accumulation; reduces the time of cleaning the feeder; eliminates stopping the sorter for reconfiguration. Save time – 0.3 hours per day. On the basis of the received data in the program of work of the sorting unit the module of cleaning of the channel which has two options - periodicity and duration of inclusion of purge is developed. Power during the operation of the sorting machine is 0.3 kW, and during purging to clean the channel – 1 kW. The combination of such airflow power and anti-adhesive coating of the equipment allows to reduce the time of cleaning the feeder from sticking to a maximum of 1 minute compared to 20 minutes on similar equipment

that already exists. The optimal period of automatic cleaning of the sorting channel, which does not exceed 1 time per day, was experimentally established.

The task of reducing electricity consumption is solved as follows:

- the unit must have modules of aerodynamic, aspiration, pneumatic, air sorting in the vertical ascending air flow. Technological efficiency of sorting on equipment, which has an equivalent way of interaction with the grain mixture, is feasible with 5-fold cascade of equipment, but economic feasibility occurs only with 3-fold cascade of equipment. Therefore, the combination of several sorting modules in one unit gives the effect of saving energy almost 3 times;

- the separation channel must provide zonal distribution of air flow velocity along the separation channel, which prevents the power consumption of the drive to overcome the internal resistance of the mixture by air flow;

- the unit must have devices for aerodynamic stabilization of air flow, which eliminates power losses with turbulent flow;

- the separation channel must provide an area for the creation and maintenance of a fluidized bed to reduce internal resistance, which prevents the cost of electricity to overcome the internal resistance of raw materials;

- the source of air flow must be a generator of laminar flow, which eliminates power losses with turbulent flow.

Thus, it is proved that the development of the unit, which comprehensively uses several different ways of interaction of working bodies with the grain mixture, makes it possible to reduce energy consumption of grain waste sorting by 3-5 times compared to separators of other methods.

References:

1. Hamuev V.G. Substantiation of parameters of the deep pneumoseparating channel for cleaning of seeds of hardly separable impurity. – Abstract of the dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences. M.: 2008 – 24 p.

2. Gorobey V.P., Litvinenko M.A., Mikhailov V.G., Petrenko D.I. Pneumatic separator - column type sorter. Ukraine, patent for invention №121507C2, 2018-03-20.

ВИКОРИСТАННЯ ДИФЕНІЛАМІНУ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Морозова Л.П.

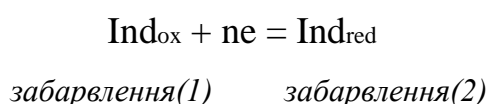
Вінницький національний аграрний університет

вул. Сонячна, 3, 21008, м. Вінниця

lubovmorozova1982@gmail.com

Аналітична хімія відіграє велику та важливу роль в соціальному, науковому та технічному прогресі людства і сприяє розвитку таких наук як біологія, геологія, агрохімія, матеріалознавство, фармація і медицина. Її завданнями є розробка нових та вдосконалення існуючих методик ідентифікації (якісний аналіз) та визначення (кількісний аналіз) відносних вмістів одного або декількох компонентів у речовині, яку аналізують.

Швидкість і універсальність методів титриметричного аналізу обумовлює їх широке застосування при аналізі різноманітних речовин. У процесі окисно-відновного титрування змінюється співвідношення між окисненою і відновленою формами, що призводить до зміни величини електродного потенціалу (E). Поблизу точки еквівалентності потенціал змінюється різко, на цій же ділянці кривої титрування індикатор повинен змінювати забарвлення. Редокс-індикатори – це органічні окисники або відновники, в яких відновлена та окиснена форми мають різне забарвлення:



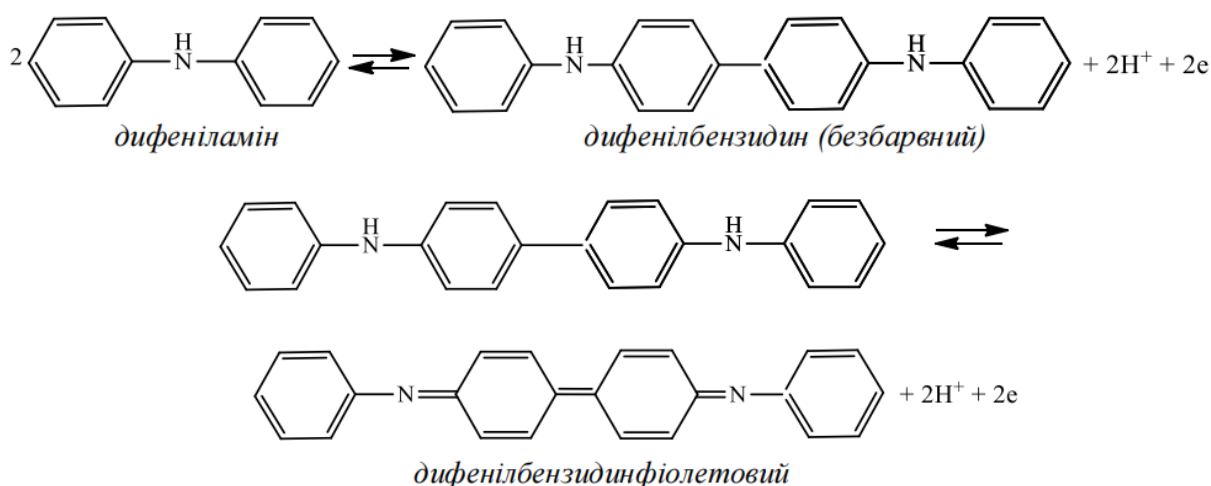
$$E = E_{\text{Ind}_{\text{ox}} / \text{Ind}_{\text{red}}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}$$

При титруванні до розчину, який титрують, додають невелику кількість індикатора, а оскільки вміст реагуючих речовин набагато більший, тому вони обумовлюють потенціал системи. Система $\text{Ind}_{\text{ox}}/\text{Ind}_{\text{red}}$ реагує на ці величини потенціалів різним відношенням концентрацій $\text{Ind}_{\text{ox}} : \text{Ind}_{\text{red}}$. При $[\text{Ind}_{\text{ox}}] \cong 10[\text{Ind}_{\text{red}}]$, бачимо забарвлення Ind_{ox} , якщо навпаки – Ind_{red} . Таким чином інтервал ΔE , де спостерігається перехід забарвлення:

$$\Delta E = E_{Ind_{ox}/Ind_{red}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Найчастіше використовують у якості редокс-індикаторів дифеніламін, фенілантранілову кислоту [1].

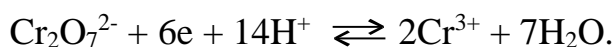
Дифеніламін (ДФА) – органічна сполука з базовою формулою $(C_6H_5)_2NH$. Він є похідним аніліну, що складається з аміну, пов'язаного з двома фенільними групами. Сполука являє собою безбарвну тверду речовину, але комерційні зразки часто жовті через окислені домішки. Дифеніламін добре розчиняється в багатьох звичайних органічних розчинниках (легко розчинний у діетиловому етері, бензені, ацетоні, тетрахлоркарбоні) і помірно розчиняється у воді. Дифеніламін має вигляд безбарвних кристалів, що темніють на світлі. Температура плавлення його кристалів 54-55 °С, температура кипіння 302 °С, температура займання 153 °С, температура самозаймання 633 °С. Застосовується він в основному завдяки своїм антиоксидантним властивостям. Дифеніламін широко використовується як промисловий антиоксидант, фарбувальний протруйник та реагент. В якості індикатора застосовують його розчин в концентрованій сульфатній кислоті. Під дією окисників ДФА перетворюється спочатку в безбарвний дифенілбензидин (перехід необоротний), який при подальшому окисненні перетворюється на забарвлену в синій колір сполуку – дифенілбензидинфіолетовий (перехід оборотний):



$E^{\circ}_{ДФА(ox)/ДФА(red)} = 0,76\text{В}$, $\Delta E = 0,76 \pm 0,059/4$ – це інтервал переходу забарвлення ДФА.

Дифеніламін застосовують як індикатор у дихроматометрії. Дихромато-

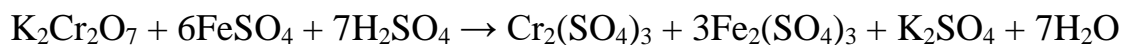
метрія – титриметричний метод, що базується на використанні калію дихромату як титранту-окисника для визначення відновників у кислому середовищі. При титруванні відновників дихромат відновлюється за схемою:



Стандартний електродний потенціал (E°) цієї реакції дорівнює + 1,33В. Рівноважний потенціал E згідно з рівнянням Нернста при 25 °С змінюється залежно від складу середовища від 0,93 (0,1 моль/дм³ НСІ) до 1,66В (13 моль/дм³ Н₃РО₄). Дихромат-іони реагують з достатньою швидкістю тільки у кислому середовищі за наявності значної кількості НСІ, Н₂SO₄, Н₃РО₄. Для визначення кінцевої точки титрування використовують внутрішні редокс-індикатори дифеніламін, дифеніламінсульфоокислоту, N-фенілантранілову кислоту, а також зовнішні індикатори, наприклад, AgNO₃, K₃[Fe(CN)₆], які утворюють кольорові осадки із залишком титранту, або за появою кольору іонів Cr(VI).

Дихроматометрію використовують для визначення Fe(II), Tl(I), W(III), Mo(III), Sn(II), Ti(III), органічних сполук (гідрохінону, аскорбінової кислоти). Можливе використання дихроматометрії для визначення хлоратів, нітратів, які попередньо відновлюють додаванням кількісно визначеного об'єму стандартного розчину Fe(II). Надлишок Fe(II) відтитровують розчином K₂Cr₂O₇ з індикаторами дифеніламіном, дифеніламіносульфоокислотою (за наявності Н₃РО₄) або N-фенілантраніловою кислотою [2].

Реакція, яка проходить при титруванні двовалентного феруму калій дихроматом, може бути виражена рівнянням:



Кінець реакції визначають, використовуючи дифеніламін як внутрішній індикатор. Для цього наважку досліджуваного зразку (1-5 г солі Мора) розчиняють у дистильованій воді з додаванням невеликої кількості сульфатної кислоти (для запобігання гідролізу), а тоді доводять об'єм до 100 мл в мірній колбі. В колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають краплю розчину дифеніламіну, 2-5 мл фосфатної кислоти і 10 мл

сульфатної кислоти (1:4). Титрують біхроматом калію до появи фіолетово-синього забарвлення.

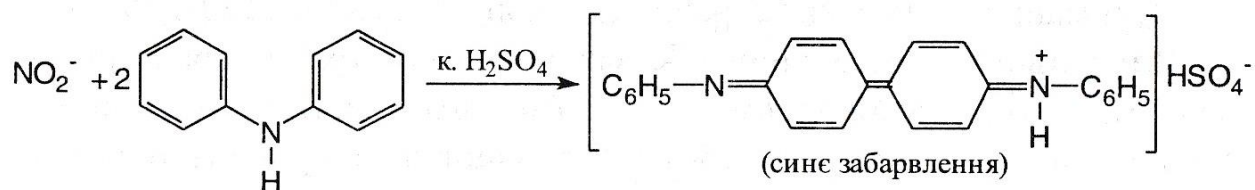
Розраховують вміст двовалентного феруму (%) в досліджуваному зразку за формулою:

$$\%Fe = \frac{C \cdot V \cdot f \cdot M}{10q} \cdot \frac{V_k}{V_{\Pi}}$$

де C і V – відповідно концентрація та об'єм розчину дихромату калію, витраченого на титрування; M – молекулярна маса феруму; q – наважка зразку (солі Мора), г; V_k – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V_{Π} – об'єм аліквоти, мл.

Дифеніламін також може бути використаний в якісному аналізі для ідентифікації нітратів та нітритів з отриманням синього забарвлення у дифеніламіновому тесті. Реакція чутлива, але не специфічна, оскільки таке ж забарвлення дають і інші окисники (хромати, перманганати).

Для проведення реакції тотожності на годинникове скло поміщують кристалик дифеніламіну, додають 1мл концентрованої сульфатної кислоти і 1-2 краплі досліджуваного розчину нітрату (нітриту) – з'являється синє забарвлення [3].



Література:

1. Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник. За ред. проф. Л.П. Циганок. Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара. 2014. 252 с.

2. Болотов В.В., Гайдукевич А.Н., Свечникова Е.Н., Сыч Ю.В., Жукова Т.В., Микитенко Е.Е., Дынник Е.В., Зареченский М.А., Колесник С.В. Аналитическая химия. Харьков: Золотые страницы. 2001. 455 с.

3. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии. Под ред. П.Л. Сенова. М.: Медицина. 1978. 360 с.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРМОАЗИНУ З ОДНІЄЇ
КРАПЛІ НА МОДИФІКОВАНОМУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ
ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ**

Плюта К.В., Снігур Д.В.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

вул. Дворянська 2, 65082, м. Одеса

plutakonstantin@gmail.com

Одним із недоліків вольтамперометричного методу є велика кількість зразка, яка необхідна для аналізу (~10-50 мл). Це призводить до збільшення вартості, кількості витраченої стандартної речовини для калібрування та кількості відходів. Метод «однієї краплі» є одним із шляхів подолання перелічених недоліків. Сутність цього методу полягає у використанні сенсорів модифікованих речовинами з покращеною адсорбційною спорідненістю до аналіту. На поверхню такого сенсору наносять мінімальний необхідний об'єм зразка (~10 мкл) та сорбують аналіт поверхнею електрода. Потім сенсор промивають та для кількісного визначення аналіту проводять електроліз у чистому буферному розчині. Для вивчення можливостей цього підходу був обраний як аналіт харчовий барвник – кармоазин, та адсорбційний модифікатор вугільно-пастового електрода (**ВПЕ**) β -циклодекстрин.

Кармоазин – харчовий азобарвник який знайшов широке застосування в харчовій та фармацевтичній промисловості. Останні дослідження показують, що тривалому його вживанні у великих кількостях може викликати побічні реакції серед яких погіршення розумової здатності та структурні зміни нирок та печінки. В якості модифікатору ВПЕ обрано комерційно доступний β -циклодекстрин, що являє собою циклічний олігосахарид, який отримують у промислових масштабах. Серед низки його унікальних властивостей особливу увагу заслуговує здатність утворювати комплекси типу «гість-господар», що робить його перспективним модифікатором вольтамперометричних сенсорів.

На запропонованому сенсорі нами були досліджені вплив рН та швидкості розгортки потенціалу на струм та потенціал окиснення кармоазину. Було встановлено, що на модифікованому ВПЕ кармоазин окислюється необоротно (рис. 1а) за участю одного протона та двох електронів. Струм окиснення має адсорбційну природу, що підтверджує попередню сорбцію барвника поверхнею електрода за рахунок утворення супрамолекулярних комплексів з β -циклодекстрином. Для кількісного визначення кармоазину використано вольтамперометрію з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу та встановлені оптимальні умови: рН сорбції (2), час адсорбції (5 хв), рН електролізу (3), частота коливання (15 Гц), амплітуда потенціалу (50 мВ) та швидкість розгортки потенціалу (50 мВ/с). В оптимальних умовах аналізу побудовано калібрувальний графік (рис. 1б) для визначення кармоазину методом «однієї краплі» (рис. 1б), який є лінійним в діапазоні концентрацій 0.31-5.02 мкг/мл. Із використанням 3σ - і 10σ -критеріїв та даних про відтворюваність у нижній точці калібрувального графіку розраховані межі виявлення (**LOD**) та визначення (**LOQ**) для кармоазину які відповідно складають 0.10 та 0.34 мкг/мл. Запропонований метод апробували при визначенні кармоазину в солодких напоях. Метод «однієї краплі» характеризується простотою та експресністю, а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 10 %.

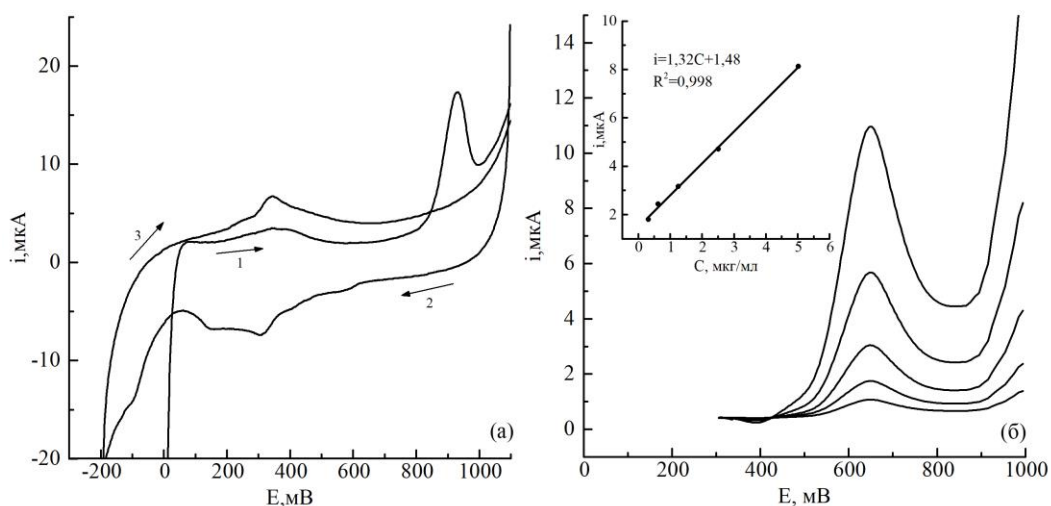


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма розчину 100 мкМ) кармоазину з концентрацією 100 мкМ (а) та квадратно-хвильові вольтамперограми його розчинів різної концентрації (б) на модифікованому β -циклодекстрином ВПЕ

УДК 678.664:547.9:602.3:579.873.71:631.8

ВОДНІ ДИСПЕРСІЇ ІОНОМЕРНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ В ЯКОСТІ НОСІЇВ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИТИ НА ЇХ ОСНОВІ

Травінська Т.¹, Робота Л.¹, Брикова О.¹, Савельєв Ю.¹, Білявська Л.²

¹*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України*

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

trav-tamara@ukr.net

²*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України*

вул. Заболотного, 154, 03680, м. Київ

Вимоги щодо екологічних засобів захисту в технологіях вирощування сільськогосподарських культур вимагають пошуку нових рішень для створення безпечних матеріалів на полімерній основі. Сучасна агрохімія націлена на створення таких економічно та екологічно доцільних полімерних біологічно активних матеріалів (БАПМ), ефективних при мінімально низьких витратних нормах з високою вибірковою активністю і токсикологічною безпекою, що є суттєвою перевагою над мономерними БАПМ. Створена нами поліуретанова матриця на водній основі з використанням поновлювальної природної сировини забезпечує захист біологічно-активних та поживних речовин від негативного впливу зовнішнього середовища, одночасно зберігаючи їх доступність для рослин в незмінній формі. Структура полімерної матриці обумовлює контрольований рівень вивільнення біологічно-активних речовин, що уможливорює суттєве зменшення їх концентрації в складі композиції та виключає необхідність використання «прилипачів». Паро- та повітропроникна полімерна матриця не пригнічує розвиток рослин: під впливом вологи, сонячної радіації вона з часом деградує за рахунок присутності в системі екзополісахариду мікробного походження – ксантану (Кс).

В системі інтегрованого захисту рослин при створенні полімерних БАПМ особливе місце займає використання мікроорганізмів [1] чи їх вторинних метаболітів, що мають високу ефективність та специфічність відносно ряду шкідників, збудників захворювань рослин. Бактерії роду *Streptomyces* є важливою складовою мікробіоценозу ґрунту і ризосфери рослин, які здатні до синтезу ряду біологічно активних метаболітів: антибіотиків, фітогормонів,

вітамінів, амінокислот, ферментів, тощо. Завдяки високому біотехнологічному потенціалу, відсутності негативного впливу на організм теплокровних тварин і людини штами-продуценти можуть бути використані для створення на їх основі полімерних біопрепаратів з рістстимулюючими, антипаразитарними, антибактеріальними, антифунгальними активностями, які здатні з часом розкладатися під впливом довкілля.

В якості полімерної матриці було використано синтезований Кс-вмісний іономерний поліуретан (ПУ-Кс) у вигляді водних дисперсій з різним вмістом Кс. [2,3]. Для отримання БАПМ одержану ПУ дисперсію було фізично модифіковано шляхом додаткового введення біологічно активного модифікатора – продукту взаємодії Кс та біопрепарату – «Аверком-нова» (АВ) селекціонованого вітчизняного високоефективного продуценту авермектину – *Streptomyces avermitilis* ІМВ Ас-5015 [4]. Проведено дослідження ефективності використання одержаних БАПК модифікованих біопрепаратом АВ, які проявляють фітозахисну, рістстимулювальну та адаптогенну активність (табл. 1).

Таблиця 1. Морфометричні параметри розвитку проростків пшениці ярої сорту «Годувальниця» за передпосівної обробки БАМП

№ з/п	Склад зразка	Довжина				Маса 100 проростків	
		стебло		корінь		г	% до контролю
		мм	% до контролю	мм	% до контролю		
1	Контроль	40,68±2,1	100	64,5±2,7	100	2,2	100
3	ПУ	49,0±2,3	120,4	63,33±2,6	98,17	2,6	118,2
4	ПУ/Кс ₂ (2%)	42,5±2,2	104,5	40±2,1	62,0	2,2	100,0
8	ПУ/Кс ₂₀ (20%)+АВ	58,75±2,6	144,4	55,8±2,5	86,5	3,42	155,5
12	ПУ/Кс ₂ (2%)+АВ	40,7±2,13	100,1	49,76±2,4	77,15	1,95	88,7

Ефективність дії БАПК оцінено по приросту стебел, коренів та біомаси проростків пшениці після передпосівної обробки насіння. Використання для обробки насіння пшениці 0,3% ПУ сприяло підвищенню приросту біомаси на

28,6%, АВ - на 20%, тоді як застосування БАПМ збільшувало приріст біомаси на 57% порівняно з контролем без застосування препаратів (таблиця 1). Дослідження БАПМ на томатах сорту «Лагідний» показали, що найбільш ефективними виявилися ППУ, ППУ+АВ та ППУ/Кс₂₀+АВ, тому було проведено вегетаційні дослідження саме з цими БАПМ, досліджено їх вплив на мікробіоту ґрунту, яка відіграє важливе значення в умовах сьогодення. Мікробіологічні аналізи, проведені у фазах 4-х листків і цвітіння-плодоношення, засвідчили наявність у ризосфері рослин томату сорту Лагідний представників основних еколого-функціональних груп мікроорганізмів, які відіграють важливу роль у трансформації сполук азоту, фосфору і вуглецю в ґрунті. Обробка розсади у фазі 4-х листків АВ та створеними БАПК привела до достовірного збільшення кількості мікроорганізмів в ризосфері молодих рослин томату у порівнянні з контролем. Найактивнішим виявилася композиція ППУ/Кс₂₀+АВ, яка перевищувала дію АВ і ППУ+АВ. (рис. 1, 2). Найкращий зовнішній вигляд мали рослини (4): їхні стебла були товщими та міцними, а листя займало більшу площу. Застосовування БАПК збільшувало масу і довжину рослин у (1,2-1,9) рази у порівнянні з контролем. Виняток становив ППУ/Кс₂₀+АВ, який сприяв збільшенню маси рослин у 7,6 рази.



Рис. 1. Вплив АВ та БАПК на зовнішній вигляд рослин томату:
1. Контроль (вода); 2. АВ;
3. ППУ+АВ; 4. ППУ/Кс₂₀+ АВ

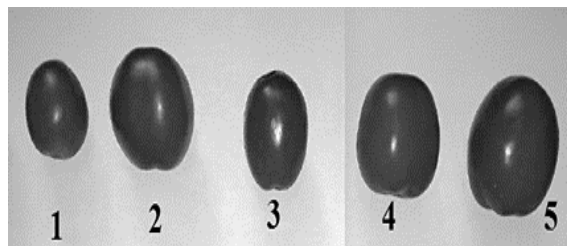


Рис. 2. Вплив БАПМ на ріст плодів:
1. Контроль (вода); 2. АВ; 3. ППУ;
4. ППУ+АВ; 5. ППУ/Кс₂₀+ АВ

В таблиці 2 наведено дані по урожайності плодів томатів після обробки АВ, ППУ і БАПМ.

Таблиця 2. Вплив обробки томатів на урожайність

Досліджувані склади	Урожай товарних плодів томатів, кг/м ²
1. Контроль	86,4
2. АВ, 25 мл/т	89,9
3. ППУ (0,03%, 300 мл/т)	88,2
4. ППУ/Кс ₂₀ (0,03%, 300 мл/т)	93,6
5.І ППУ/Кс ₂₀ + АВ	98,4

Найбільший урожай томатів спостерігається при обробці томатів ППУ/Кс₂₀+АВ.

Таким чином, створено нові екологічно безпечні БАПМ на основі водних дисперсій іономерних поліуретанів з пролонгованою фітопротекторною, рiстрегулюючою і антагоністичною активністю на базі доступної природно відновлюваної сировини і субстанцій мікробного походження для підвищенні врожайності, якості і екологічності с/г продукції.

Література:

1. Іутинська Г.О. Мікробні біотехнології для реалізації нової глобальної програми забезпечення сталого розвитку агросфери України / Г.О. Іутинська // Агроекологічний журнал. - 2017, №2. - С. 149 – 155.

2. Пат. 93372 Україна МПК⁸ C08J3/02, C08G18/10, C08L 5/00. Спосіб отримання полімерної біодеструктуючої композиції/ Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Марковська Л.А., Брикова О.М. Опубл. 25.09.2014. Бюл. №18.

3. (Bio)degradable ionomeric polyurethanes based on xanthan: synthesis, properties, and structure / T.V. Travinskaya, A.N. Brykova, Yu.V. Savelyev, N.V. Babkina, V.I.Shtompel // International Journal of Polymer Science. - 2017. Vol. 1. - P. 1-10.

4. Пат. 69639 UA, МПК C12N 1/20, C12P 17/02, C12P 17/18, C12P 19/62 (2006.01), C12R 1/465 (2006.10). Штам *Streptomyces avermitilis* – продуцент авермектинів, речовин антипаразитарної дії / Іутинська Г.О., Козирицька В.Є., Валагурова О.В., Муквич М.С., Білявська Л.О., Петрук Т.В. // Опубл. 2006. – Бюл. № 8.

УДК 577.1; 577.1+577.11; 581.1;

581.1+581.14+581.142+581.143+581.144+581.145+ 581.19+581.192

РОЗРОБКА НОВИХ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН НУТУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ОКСАЗОЛУ

Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Копіч В.М., Пільо С.Г., Броварець В.С.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

відділ №2 хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ

вул. Мурманська, 1, 02000, м. Київ

vTsygankova@ukr.net

Проведено дослідження, присвячені розробці нових ефективних регуляторів росту економічно важливої сільськогосподарської культури нуту [1, 2] на основі синтетичних похідних оксазолу, синтезованих в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України: сполука №1 – 1-(2-Карбоксиметил-4-ціано-оксазол-5-іл)-піперидин-4-карбонова кислота, сполука №2 – (4-Ціано-5-пірролідин-1-іл-оксазол-2-іл)-оцтова кислота, сполука №3 – (4-Ціано-5-піперидин-1-іл-оксазол-2-іл)-оцтова кислота, №4 – (4-Ціано-5-диетиламіно-оксазол-2-іл)-оцтова кислота, №5 – (4-Ціано-5-піперидин-1-іл-оксазол-2-іл)-оцтової кислоти метиловий естер, №6 – (4-Ціано-5-морфолін-4-іл-оксазол-2-іл)-оцтової кислоти метиловий естер, №7 – [4-Ціано-5-(4-гідроксипіперидин-1-іл)-оксазол-2-іл]-оцтова кислота, №8 – (4-Ціано-5-диметоламіно-оксазол-2-іл)-оцтова кислота, №9 – (4-Ціано-5-пірролідин-1-іл-оксазол-2-іл)-оцтової кислоти метиловий естер, №10 – (4-Ціано-5-морфолін-4-іл-оксазол-2-іл)-оцтова кислота.

Рістрегулюючу активність синтетичних похідних оксазолу порівнювали з активністю фітогормону Кінетину (*N*-(2-фурфурилметил)-7*H*-пурін-6-аміну).

Порівняльний аналіз морфометричних показників рослин нуту, вирощених у лабораторних умовах: середньої довжини рослин (мм), середньої довжини (мм) та кількості (шт) коренів проводили згідно методів, представлених у керівництві [3].

Статистичну обробку даних виконували методом дисперсійного аналізу за

допомогою стандартного t-критерію Стьюдента [4] та з використанням комп'ютерних програм Statistica 6.0 та Microsoft Excel 2010, відмінності між експериментом і контролем є статистично достовірними при рівні значимості $p \leq 0,05$.

На основі отриманих результатів досліджень встановлено, що відповідно морфометричних показників 24-х добових рослин нуту, найвищу рістрегулюючу активність виявили хімічні сполуки № 1, 2, 4, 7 та 10, при застосуванні яких підвищувались у середньому: довжина рослин – на 2–13%, довжина коренів – на 7–16%, кількість коренів – на 42–75%, по відношенню до контролю (рис. 1).

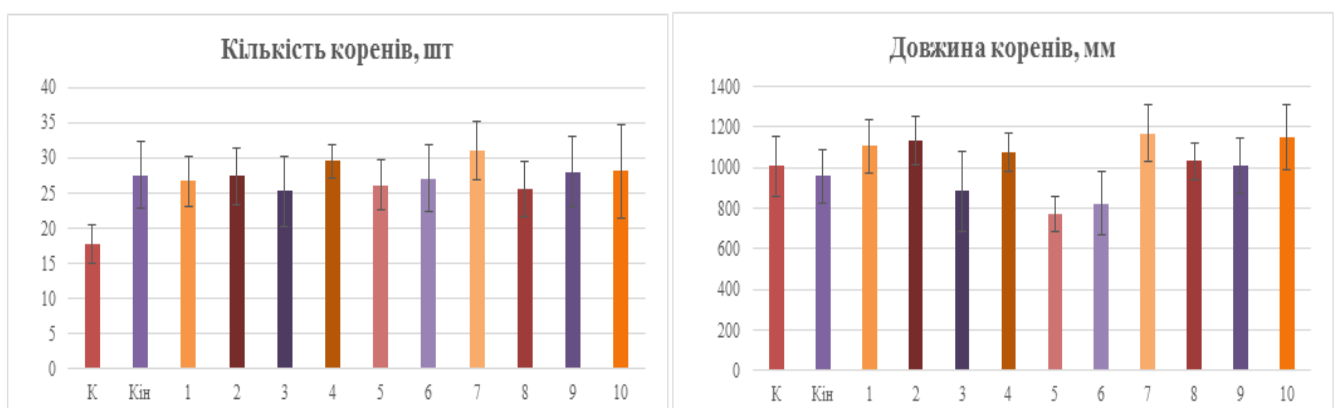


Рис. 1. Вплив похідних оксазолу та фітогормону Кінетину на показники кількості коренів (шт) та довжини коренів (мм) 24-х добових рослин нуту (*Cicer arietinum* L.) сорту Пам'ять, порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді

Порівняльний аналіз рістрегулюючої активності хімічних сполук та фітогормону Кінетину показав, що активність хімічних сполук № 1, 4, 7, 9, 10 перевищувала активність фітогормону Кінетину. Під впливом хімічних сполук спостерігалось підвищення морфометричних показників рослин у середньому: довжини рослин – на 3–14%, довжини коренів – на 6–22%, кількості коренів – на 7–13%, по відношенню до Кінетину (рис. 1).

Аналізуючи хімічну структуру хімічних сполук № 1, 2, 4, 7 та 10, які виявили найвищу рістрегулюючу активність по відношенню до контролю, можливо припустити, що наявність певних бічних замісників відіграє важливу роль у зв'язуванні цих сполук з активними сайтами молекул-мішеней рослин, що обумовлює їхню високу рістрегулюючу активність. Сполука №1 містить дві

карбоксильні групи та піперидинове кільце у положенні 5 оксазолу. Сполука №2 містить піролідинове кільце в положенні 5 оксазолу та залишок оцтової кислоти в положенні 2. Сполука №4 містить діетиламіно групу у положенні 5 оксазольного кільця та залишок оцтової кислоти у положенні 2. Сполука №7 містить 4-гідроксипіперидинове кільце в положенні 5 оксазолу. Сполука №10 містить залишок морфоліну в положенні 5 оксазолу та залишок оцтової кислоти в положенні 2 оксазольного кільця.

Дослідження впливу похідних оксазолу на показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів у листках 24-х добових рослин нуту проводили згідно методу, представленого у керівництві [5].

Співвідношення вмісту хлорофілів а та б, визначених в листках експериментальних рослин, вирощених на водному розчині хімічних сполук, відносно аналогічних показників, визначених в листках контрольних рослин, вирощених на дистильованій воді, або рослин, вирощених на водному розчині фітогормону Кінетину, виражали у %.

За результатами проведених досліджень встановлено, що найвищу активність виявили хімічні сполуки № 1, 2, 3, 4, 5, 6 та 7, при застосуванні яких показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів підвищувались у середньому: хлорофілу а – на 40–134,5%, хлорофілу б – на 30,5–95,8%, хлорофілів а+б – на 36,7–120%, каротиноїдів – на 25,3–44,3%, по відношенню до контролю (рис. 2).

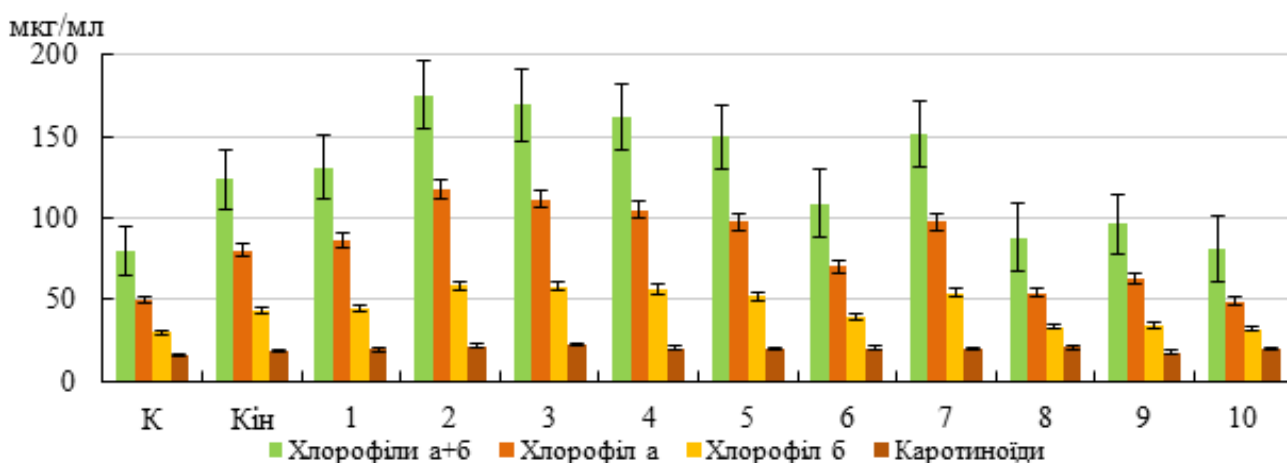


Рис. 2. Вплив похідних оксазолу та фітогормону Кінетину на показники вмісту хлорофілу (мкг/мл) та каротиноїдів (мкг/мл) у листках 24-х добових рослин нуту (*Cicer arietinum* L.) сорту Пам'ять, порівняно з контрольними рослинами (К), вирощеними на дистильованій воді

Порівняльний аналіз регулюючої активності хімічних сполук та фітогормону Кінетину на показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів у листках рослин показав, що активність сполук № 2, 3, 4, 5 та 7 перевищувала активність фітогормону Кінетину. Спостерігалось підвищення під впливом цих сполук у середньому: хлорофілу а – на 21,3–45,7%, хлорофілу б – на 25,2–34,6%, хлорофілів а+б – на 22,6–41,8 %, каротиноїдів – на 8,9–16,5%, по відношенню до Кінетину (рис. 2).

Отримані результати підтверджують перспективність практичного застосування синтетичних сполук, похідних оксазолу, які виявили найвищу активність за морфометричними показниками рослин та показниками вмісту хлорофілу та каротиноїдів у листках рослин, як нових ефективних регуляторів росту рослин нуту (*Cicer arietinum* L.) сорту Пам'ять.

Література:

1. Jukanti AK, Gaur PM, Gowda CL, Chibbar RN. Nutritional quality and health benefits of chickpea (*Cicer arietinum* L.): a review. *Br J Nutr.* 2012. Vol. 108, S11-26. [doi: 10.1017/S0007114512000797](https://doi.org/10.1017/S0007114512000797). PMID: 22916806.
2. Nwokolo E., Smartt J. (eds). Food and Feed from Legumes and Oilseeds. Springer, Boston, MA. 1996. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0433-3_28.
3. Plant Physiology: Praktykum. / O.V. Voytsehovska et al. Lutsk, Teren, 2010. 420 p.
4. Bang H., Zhou X.K., van Epps H.L., Mazumdar M. Statistical Methods in Molecular Biology. *Series: Methods in molecular biology* New York: Humana press, 2010. Vol. 13, № 620. P. 636.
5. Lichtenthaler H.K., Buschmann C. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy Current Protocols in Food Analytical Chemistry (CPFA): John Wiley and Sons, New York, 2001. F4.3.1-F4.3.8.

УДК 556.3

ДО ЯКОСТІ ВОДИ РІЧКОВОГО БАСЕЙНУ ПРИП'ЯТІ

Яцков М. В., Калько А. Д., Смілий П. М.

ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП»

вул. Орлова, 35, 33017, м. Рівне

a.d.kalko@nuwm.edu.ua

Води річок басейну Прип'яті є типовими рівнинними річками, що частково (або повністю) течуть на території Поліської терасової рівнини, і характеризується ростом ролі кристалічних порід в утворенні сольового складу річкових вод (Случ, Норин). Проте далі на північ під впливом болотного стоку формуються води з високою концентрацією органічних гумусових речовин і дуже малим вмістом мінеральних солей (Уборть, Уж).

Розрахунок сольового складу (I_1) води річок басейну Прип'яті проведений згідно «Методики екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями» [1, 2] на основі єдиних екологічних критеріїв, що дозволяє порівнювати якість води на окремих ділянках водних об'єктів.

Визначено середні та найгірші значення категорій і субкатегорій, розраховані величини блоку якості води, які не є конкретними (елементарними) значеннями якості води, а середньоарифметичними величинами кількох таких конкретних значень кожного показника впродовж відповідного року [2].

Вода річок басейну Прип'яті за природними умовами відповідає, згідно класифікації, гідрокарбонатному класу, групі кальцію II – III типу (C_{II-III}^{Ca}). За хімічним складом р. Уборть значно відрізняється від інших річок Полісся. На формування іонного складу впливають поверхневі води і води верхнього ґрунтового стоку, що надходять із заболоченого водозбору. Ці води додають у річку значну кількість органічних речовин болотного походження і відносно малу кількість солей кальцію. У середній течії річкова вода збагачується мінеральними солями за рахунок підземних вод.

Подібне формування іонного складу води має р. Уж, але для неї характерне збільшення впливу на хімізм води ґрунтових вод третинних, четвертинних відкладів і тріщинних вод кристалічного щита, багатих на солі кальцію і

магнію. Тому вода гідрокарбонатного класу, групи кальцію II-III типу (C_{II-III}^{Ca}).

Річка Норин, яка є притокою Ужа, має зовсім інші характеристики якості води. Це обумовлено тим, що річка протікає в районі острівного розвитку лесових відкладів (Словечансько-Овруцький кряж). За хімізмом вона наближається до річок південної частини Полісся, для яких характерні порівняно вищі значення мінералізації і вмісту головних іонів.

Середня величина суми іонів вод Ужа не перевищує 300 мг/дм^3 , а найгірша – 350 мг/дм^3 , за винятком одного пункту (1,5 км нижче м. Коростень, 500 м нижче скиду водопровідно-каналізаційного господарства), де ці величини становлять 339 і 388 мг/дм^3 відповідно.

Мінеральний склад води р. Уборть за середніми і найгіршими значеннями є в межах $200\text{-}350 \text{ мг/дм}^3$. Виключення становить пункт біля смт. Ємільчине. Сума іонів тут складає $437\text{-}510 \text{ мг/дм}^3$, через скид недоочищених стічних вод підприємств харчової промисловості. Тому, за найгіршими значеннями мінеральних речовин вода з 1 категорії переходить у 2 категорію якості.

Загалом р. Уж і р. Уборть (за середніми і найгіршими значеннями суми іонів) відповідають 1 категорії якості – «відмінні», «дуже чисті».

Така ж ситуація і з умістом мінеральних речовин у водах річок Случ і Норин (притоки Ужа). Їх значення варіюють від 350 до 450 мг/дм^3 . Але на ділянках річок, які зазнали значного антропогенного навантаження, ці величини дещо більші (р. Случ, смт. Баранівка – $588\text{-}680 \text{ мг/дм}^3$, категорія 2; р. Норин, м. Овруч, 500 м нижче скиду очисних споруд, – $472,5\text{-}493,0 \text{ мг/дм}^3$, категорія 1).

Вода основних русел цих річок, і, в середньому, по басейну Прип'яті, вміст солей в річкових водах відповідає 1 категорії якості – «відмінна», «дуже чиста».

Вміст хлоридів і сульфатів залежить від природних умов формування хімічного складу води та ступеня інтенсивності господарської діяльності на водозборі. В середньому по басейну Прип'яті вода за вмістом хлоридів відноситься до категорії 3 – «добрі», «досить чисті».

Найчистішою в цьому відношенні є вода р. Случ. Кількість хлоридів тут характеризується категоріями 1, 2, 3, а для половини пунктів концентрація Cl^- іону відповідає категорії 2 – «дуже добрі», «чисті води». Збільшення вмісту

хлоридів відбувається (до категорії 3) біля смт. Любар і Баранівка, с. Лучиця.

Води річок Уборть і Норин за середнім і найгіршим вмістом хлор-іону (97,2-143,0 і 79,8-104,5 мг/дм³ відповідно) віднесені до категорії 4 («задовільні», «слабко забруднені» води), через скид недостатньо очищених стічних вод комунальних підприємств смт. Ємільчине і м. Овруч.

За середніми і найгіршими значеннями сульфатів вода річок басейну Прип'яті знаходиться на межі 1 і 2 категорій якості і коливається від «відмінної», «дуже чистої» до «дуже доброї», «чистої».

Найбільший вміст сульфат-іону в воді р. Случ спостерігається біля сіл Вигнанка і Лучиця, що викликано скиданням в річку стічних вод комунальних підприємств міст Старокостянтинів і Новоград-Волинський.

Дуже забруднені сульфатами води р. Норин і р. Уборть. Якщо в Уборті цей процес спостерігається біля смт. Ємільчине – 3 категорія якості (в інших створах – категорія 1, 2), то в Норині - інша картина. В двох створах вище і нижче м. Овруч, вміст сульфат-іону становить 60,3-87,0 мг/дм³ і обумовлює за середніми значеннями категорію 2, а за найгіршими – категорію 3.

Вода р. Уж за середніми і найгіршими значеннями сульфатів характеризується 1, 2 категоріями якості, причому погіршення якості води до категорії 2 відбувається під впливом скиду стічних вод м. Коростеня.

Отож, найменші значення суми іонів спостерігаються у водах Ужа; хлоридів – в р. Случ і р. Уж; сульфатів – в р. Случ; найбільші значення мінеральних речовин за сумою іонів відмічені в р. Норин, а також частково в р. Уборть (смт. Ємільчине) і р. Случ (смт. Баранівка); хлоридів і сульфатів – в Норині і Уборті. Результати виконаної екологічної оцінки якості води річок басейну Прип'яті за показниками сольового складу (за окремими інтегральними критеріями щодо кожного з 53 пунктів досліджень) наведено в табл. 1.

Оцінка за критеріями забруднення компонентами сольового складу свідчить про те, що найчистішою притокою Прип'яті є р. Случ. Значення I_1 тут знаходиться в межах 1,3-1,7, категорія 1-2, що відповідає «відмінній», «дуже чистій» – «дуже добрій», «чистій» воді.

Таблиця 1. Оцінка якості води річок басейну Прип'яті за найгіршими та середніми значеннями показників сольового складу (I_1) в пунктах спостережень

№ з/п	Басейн річки	Річка	Значення	Екологічна оцінка			
				I_1	категорія	субкатегорія	клас якості
1	І. Басейн Прип'яті	р. Случ	найг.	1,7	2	1-2	II
			серед.	1,3	1	1(2)	I
р. Уборть		найг.	2,3	2	2(3)	II	
		серед.	2,0	2	2	II	
3		р. Уж	найг.	2,0	2	2	II
			серед.	1,7	2	1-2	II
4		р. Норин	найг.	2,7	3	2-3	II
			серед.	2,0	2	2	II
У середньому по басейну			найг.	2,0	2	2	II
			серед.	1,7	2	1-2	II

Величини індексу забруднення компонентами сольового складу (I_1) води річок Уборть і Норин становлять 1,7-2,0 і 2,0-2,7 відповідно. Тобто, якість води коливається від «дуже доброї», «чистої» до «доброї», «досить чистої».

Вода р. Уж має значення I_1 – 1,7-2,0 («дуже добра», «чиста»), причому її якість погіршується в пункті нижче скиду очисних споруд м. Овруч.

Результати розрахунків показали, що найчистішою річкою за величиною індексу забруднення компонентами сольового складу (I_1) є р. Случ, найбруднішою – р. Норин, та ділянка р. Уборть, біля смт. Смільчине.

Література:

1. Смілий П. М. Існуючі підходи до оцінки екологічного стану поверхневих вод/ П. М. Смілий, М. М. Мельнійчук. – Зб. тез Міжн. наук.-практ. конф.-ції «Проблеми та перспективи розвитку вищої школи та економіки в ХХІ ст.». Рівне: РВЦ МЕРУ ім. акад. С. Дем'янчука, 2020. - С. 175-177.

2. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / за заг. ред.: В. Д. Романенко, В. М. Жукінський, О. П. Оксіюк та ін. Київ : Символ–Т, 1998. 28 с.

**ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ У
ЛІКУВАЛЬНО-ПРОФІЛАКТИЧНОМУ ХАРЧУВАННІ**

Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.

ВСП "Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП"

вул. Орлова, 35, 33017, м. Рівне

m.v.yatskov@nuwm.edu.ua

Молочна сироватка є багатокомпонентною системою, яку отримують після вилучення жирів та білків з молока, до складу якої входять молекули сироваткових білків, жирів, вуглеводів та водорозчинних вітамінів, а також йони мінеральних речовин. Кожен з компонентів цієї складної системи має свою цінність. З розвитком питання застосування молочної сироватки, сформувався новий підхід згідно з яким сироватка вважається поживною силою майбутнього та має значні перспективи застосування як сировини у виробництві продуктів для лікувально-профілактичного харчування. [1]

Для обґрунтування даного твердження було проведено аналіз харчової цінності сироватки за переліком вужчих понять, зокрема: енергетична цінність, біологічна цінність окремих компонентів (білки, жири, вуглеводи, вітаміни, мінеральні речовини), фізіологічна цінність, фізіологічна активність (рис.1).

Енергетична цінність усередненої сироватки склала 26,8 ккал, де 14% займають білки, 13% жири та 73% вуглеводи. Це свідчить про відносну збалансованість за вмістом та низьку калорійність, що робить її привабливою з точки зору організації раціонального харчування за певними типами дієти, зокрема для схуднення та спортивного спрямування.

Біологічна цінність сироватки обумовлена широким спектром фракційного вмісту білків та їх амінокислотним складом (містить усі 8 незамінних амінокислот), наявністю значної кількості жирних кислот, певною кількістю фосфоліпідів, високим вмістом лактози, широким переліком вітамінів з переважаючою групою В, а також значним вмістом макроелементів кальцію,

фосфору та калію. Водночас, біологічна цінність є дещо обмеженою з огляду на практичну відсутність полінасичених жирних кислот, а також неприйнятність вуглеводного складу сироватки для значного відсотку населення (вміст лактози) [2, 3].

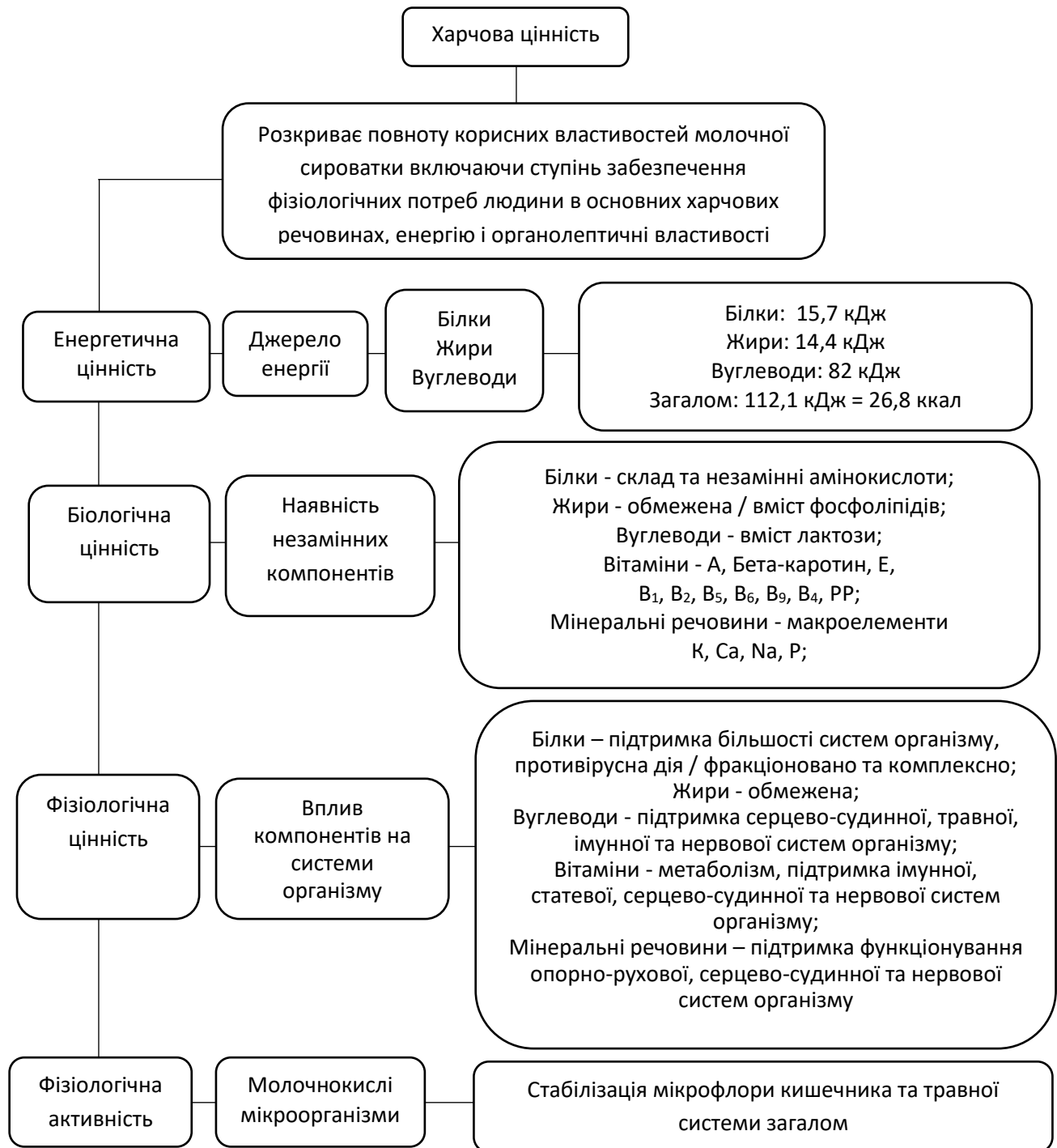


Рис. 1. Харчова цінність молочної сироватки

Фізіологічна цінність сироватки розкриває перелік позитивних ефектів для систем людського організму та протидію інфекційним захворюванням завдяки

її біологічно цінним компонентам. Зокрема, сироваткові білки та амінокислоти, що входять до їх складу підтримують переважну більшість систем організму та мають високу противірусну дію, що може реалізовуватись як комплексно так і окремими фракціями. Вуглеводи позитивно впливають та підтримують серцево-судинну, травну, імунну та нервову системи організму. Вітаміни сироватки беруть участь в процесах звичайного та клітинного метаболізму, підтримці імунної, статевої, серцево-судинної та нервової систем організму. Мінеральні речовини здебільшого підтримують функціонування опорно-рухової, серцево-судинної та нервової систем організму під впливом макроелементів сироватки. [2, 3]

Високий вміст молочнокислих бактерій у сироватці свідчить про її фізіологічну активність. Наявність пробіотичних бактерій забезпечує здатність сироватки до аутолізу в шлунку людини та покращення процесів травлення та обміну речовин, що з точки зору теорії адекватного харчування А.М. Уголева свідчить про її високу цінність. [4, 5]

Враховуючи цінність окремих компонентів, зокрема білкових, доцільним є подальше дослідження можливості їх фракційного вилучення. З огляду на те, що жіноче молоко не містить β -Лактоглобуліну, молочна промисловість не може виробляти продукти, збагачені α -Лактоальбуміном, з коров'ячого молока для включення у дитяче харчування. Присутність β -Лактоглобуліну в дитячих молочних продуктах призведе до алергічних реакцій та порушення нормального харчування, а як наслідок розвитку немовлят. Водночас, фракційний склад сироваткових білків є ідентичним до жіночого молока, що характеризується високим вмістом лактоферину та α -Лактоальбуміну, який є другою за розміром сироватковою білковою фракцією. Однак, найбільшу частку від усіх білків у сироватці має алерген β -Лактоглобулін. Це виявляє потребу у фракційному вилученні білків, зокрема для отримання комплексів без присутності β -Лактоглобуліну, комплексів збагачених α -Лактоальбуміном, або ж взагалі для отримання окремих цільових білкових фракцій.

У свою чергу глікомакропептид, що входить до складу протеозопептонової фракції, характеризується відсутністю залишків фенілаланіну, триптофану, тирозину, гістидину, аргініну або цистеїну. Відсутність фенілаланіну робить цей білок цінним харчовим інгредієнтом для пацієнтів, які страждають на фенілкетонурію. Таким чином, цільове вилучення глікомакропептиду дозволяє створювати умови для забезпечення харчового профілю таких пацієнтів.

Отже, результати проведеного аналізу дають підстави стверджувати, що молочна сироватка має високу харчову цінність за усіма показниками, а фракційне вилучення певних сироваткових білків дозволить забезпечувати виробництво дитячих продуктів харчування із заданим білковим вмістом, а також виробництво спеціалізованих харчових добавок лікарського та спортивного характеру. Це окреслює високий потенціал та перспективи для подальшого розвитку систем переробки молочної сироватки у виробництві продуктів лікувально-профілактичного харчування.

Література:

1. Marshall K. Therapeutic applications of whey protein. *Altern Med Rev* 2004, 9(2):136-56.
2. Khan MU, Selamoglu Z. Nutritional and Medical Perspectives of Whey Protein: A Historical Overview. *J Pharm Care* 2019; 7(4): 112-117.
3. Kalaivani. Synergistic extraction of α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin from acid whey using aqueous biphasic system: Process evaluation and optimization. *Separation and Purification Technology*, Volume 146, 26 May 2015, Pages 301-310.
4. В.С. Мосієнко, М.Д. Мосієнко, В.М. Рябуха. Молочнокислі бактерії, їх властивості та використання в медичній практиці. *Український хіміо-терапевтичний журнал* - №1(13) – 2002: 16- 23 с.
5. Теория адекватного питания и трофология. А.М. Уголев. Л.: Наука, 1991. 272 с.

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ СПОСІБ ЗАХИСТУ НАСІННЯ ІЗ
ЗАСТОСУВАННЯМ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ**

Іщенко О.В., Плаван В.П., Ляшок І.О., Коляда М.К., Федоренко Ю.С.

Київський національний університет технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, м. Київ

e.ishchenko5@gmail.com

Підвищення продуктивності сільськогосподарських культур за умови збереження екологічного стану й родючості орних ґрунтів є запорукою сталого розвитку агроєкосистем. За наявного рівня розвитку сільського господарства застосування систем хімічного захисту сільськогосподарських культур сягнуло небезпечних розмірів, що погіршує екологічний стан навколишнього середовища. У зв'язку з цим більшу перспективу мають екологічно безпечні препарати захисту насіння природного походження, зокрема на основі полісахаридів.

Полісахариди, зокрема Натрію альгінат, декстрини, крохмаль, целюлоза, пектин, хітозан, використовуються для одержання систем-носіїв біологічно активних сполук сільськогосподарського призначення [1, 2]. Полімери, особливо у формі гідрогелів і кульок, мають велике значення у формуванні систем контрольованого вивільнення добрив, також підвищують вологоутримуючу здатність ґрунту [3], а після їх деградації вони корисні як компост. Природні полімери набувають більшої актуальності порівняно з синтетичними полімерами через екологічність, економічну ефективність, доступність та здатність до біологічного розкладу. Матеріали на основі похідних полісахаридів здатні поглинати та утримувати велику кількість води в ділянках своїх структур, що пояснює їх застосування в різних галузях, зокрема для біорозкладних полімерних композицій. При цьому плівки на основі полісахаридів демонструють властивості гідрогелів [4].

Для передпосівної обробки насіння сільськогосподарських культур можуть бути застосовані композиції, які містять високомолекулярну основу та органічні

полімерні наповнювачі (крохмаль, целюлозу тощо) [5]. Передпосівна обробка насіння плівкоутворюючими композиціями забезпечує високу ефективність завдяки захисту насіння від збудників хвороб; зниження ураження ґрунтовими шкідниками, послаблення негативної дії механічного травмування насіння; стимулювання проростання і розвитку рослин на початковій стадії росту [6].

Досліджували можливість створення полімерної композиції для передпосівної обробки насіння, яка включає полімерний плівкоутворювач та біологічно активну речовину. Як плівкоутворювач використали карбоксиметильований крохмаль (КМК), а гідролізат колагену (Гр) – як біологічно активну речовину і джерело азотовмісних добрив. Гідролізат колагену – це продукт, отриманий в результаті кислотного гідролізу недублених відходів шкур свиней (голинної обрізи свинячих шкур). Введення до складу полімерної композиції гідролізату колагену як джерела азоту підвищує стимулюючу дію полімерної композиції для передпосівної обробки зерна.

Полімерну композицію для передпосівної обробки готують наступним чином. В реактор-автоклав на 1л з мішалкою заливають 45 г води і при постійному перемішуванні за температури 35-40 °С додають, г: КМК – 12,5; Гр – 37,5; гліцерину – 5. Після розчинення і гомогенізації в реактор завантажують 100 г насіння ріпаку, перемішують і відстоюють. Надлишок розчину декантують в окрему ємкість, а оброблене насіння залишають до повного висихання при кімнатній температурі. Після висушування оброблене насіння ріпаку готове до зберігання та подальшої посадки.

Досліджували водоутримуючу здатність гідрогелевих плівок різного складу, а також вплив рН на їх властивості набухання та гідролітичну деструкцію. Найменше піддаються набухання, а потім і розчиненню плівки на основі крохмалю модифікованого практично незалежно від рН розчину. Плівки на основі нативного крохмалю виявляються більш стійкішими до дії лужних розчинів, в кислих розчинах починають швидко набухати з наступним розчиненням, причому із зменшенням вмісту крохмалю розчинення відбувається швидше.

Одночасна присутність у плівці білкового гідролізату і модифікованого крохмалю забезпечує пролонгований ефект набрякання. Ймовірніше за все, карбонільні групи як амілози так і амілопектину можуть брати участь у взаємодії з продуктами гідролізу колагену з утворенням хімічних зв'язків. Це проявляється в уповільненому набуханні, у підвищенні міцності та еластичності плівок, що забезпечує високий захисний ефект і поступове вивільнення поживних речовин. На противагу хімічно синтезованим засобам захисту насіння, плівкові матеріали на основі модифікованих полісахаридів не викликають небажаних екологічних наслідків.

Література:

1. Acharya S, Liyanage S, Parajuli P, Rumi SS, Shamshina JL, Abidi N. Utilization of Cellulose to Its Full Potential: A Review on Cellulose Dissolution, Regeneration, and Applications. *Polymers (Basel)*. 2021 Dec; 13(24): 4344. DOI: 10.3390/polym13244344
2. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie*, 2005; 44(22): 3358-3393.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
3. Campos, E.V.R., de Oliveira, J.L., Fraceto, L.F. et al. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agron. Sustain. Dev.* 35, 47–66 (2015).
4. Чобіт, М. Р. (2018). Застосування пероксидованих полісахаридів для одержання гідрогелевих композитів. *Chemistry, Technology and Application of Substance*, 1(1), 139-144.
5. G. John, S. Nagarajan, P. K. Vemula, J. R. Silverman, C.K.S. Pillai. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials – Occurrence, chemical modification and polymerization, *Progress in Polymer Science*, Vol. 92, 2019, P. 158-209, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.008>.
6. Панчук М.В., Шлапак Л.С., Курта С.А., Струмінська О.О. Виробництво та використання біополімерів — шлях до покращення екології довкілля // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2011. – №4(30) – С. 92-101.

**КІНЕТИКА ВІДНОВЛЕННЯ БІСМУТОВМІСНОГО
18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ**

**Петрушина Г.О.¹, Чигвінцева О.П.¹, Вішнікін А.Б.²,
Базель Я.Р.³, Максимова Н.М.⁴, Ковальова Л.С.¹**

¹*Дніпровський державний аграрно-економічний університет
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро*

²*Дніпровський національний університет ім. Олеса Гончара
пр. Гагаріна 72, 49050, м. Дніпро*

³*Університет Павла Йозефа Шафарика у Кошицях
вул. Мойзесова 11, м. Кошице, Словачія*

⁴*Технічний університет «Метінвест Політехніка»
вул. Сеченова, 71-А, 87524, м. Маріуполь
petrushyna.h.o@dsau.dp.ua*

Відомо, що катіони деяких металів, таких як Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ru^{3+} , Bi^{3+} , деякі лантаноїди тощо можуть входити до структури гетерополіаніона (ГПА), заміщуючи М в одній MO_6 одиниці (М – Мо, W). При цьому змінюються його властивості, у тому числі окисно-відновні. Металозаміщені ГПА можуть приймати участь у зворотних окисно-відновних реакціях, при цьому змінюється ступінь окиснення Мо(VI), W(VI), структура комплексу не порушується і в більшості випадків підвищується швидкість реакцій відновлення. Ред-окс потенціал металозаміщеного ГПА змінюється та залежить від характеру іона замісника, його електронноакцепторних властивостей, заряду ГПА, розмірів та електронегативності його центрального атома, від розчинника та рН розчину.

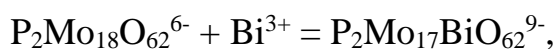
Механізм прискорення відновлення металозаміщених ГПА недостатньо досліджений. Відомо, що іони Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+} утворюють металозаміщені ГПА і прискорюють їх відновлення. Оскільки вказані іони легко змінюють ступінь окиснення з 3+ до 5+, можна передбачити можливість переносу електронів

відновника з їх участю до Mo(VI) або W(VI), що прискорює відновлення, наприклад аскорбіною кислотою (АК). Можливо Bi^{3+} утворює слабкі комплексні сполуки з АК, які, маючи позитивний заряд, спрощують їх контакт з негативно зарядженим ГПА.

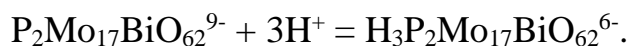
Однією з переваг використання комплексу 18-молібдодифосфат-аніону (18-МДФА) з Bi^{3+} як аналітичного реагенту, крім підвищення швидкості реакції, є положення максимуму основної смуги поглинання його дво- і чотириелектронних відновлених форм при одній довжині хвилі – 690-710 нм. Крім цього, положення λ_{max} відновлених форм ГПА у присутності іонів вісмуту не залежить від рН, на відміну від 18-МДФА, для якого спостерігається гіпсохромний зсув основної смуги поглинання відновленої форми внаслідок протонізації. Це розширює інтервал визначених концентрацій, покращує відтворюваність результатів, спрощує методики визначення відновників.

Швидкість відновлення аскорбінової кислоти 18-молібдодифосфат-аніону у присутності іонів Bi^{3+} залежить від кислотності (рис. 1).

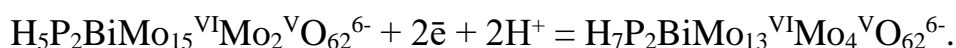
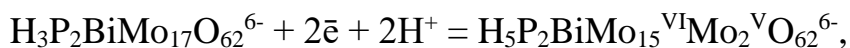
При концентрації H^+ менше 0,03 моль/л спостерігається помутніння розчинів унаслідок гідролізу бісмут-іонів. При вмісті H^+ від 0,03 до 0,05 моль/л відновлення завершується за 1-2 хв. Залежність швидкості відновлення бісмутвмісного 18-МДФА від кислотності пояснюється тим, що його утворення відбувається в кислому середовищі. Приєднання Bi^{3+} к ГПА призводить до збільшення заряду іона:



який компенсується протонізацією аніону:



При відновленні утвореного комплексу до дво- і чотириелектронних продуктів (гетерополісинів) заряд аніону також збільшується, що призводить до протонізації продуктів відновлення:



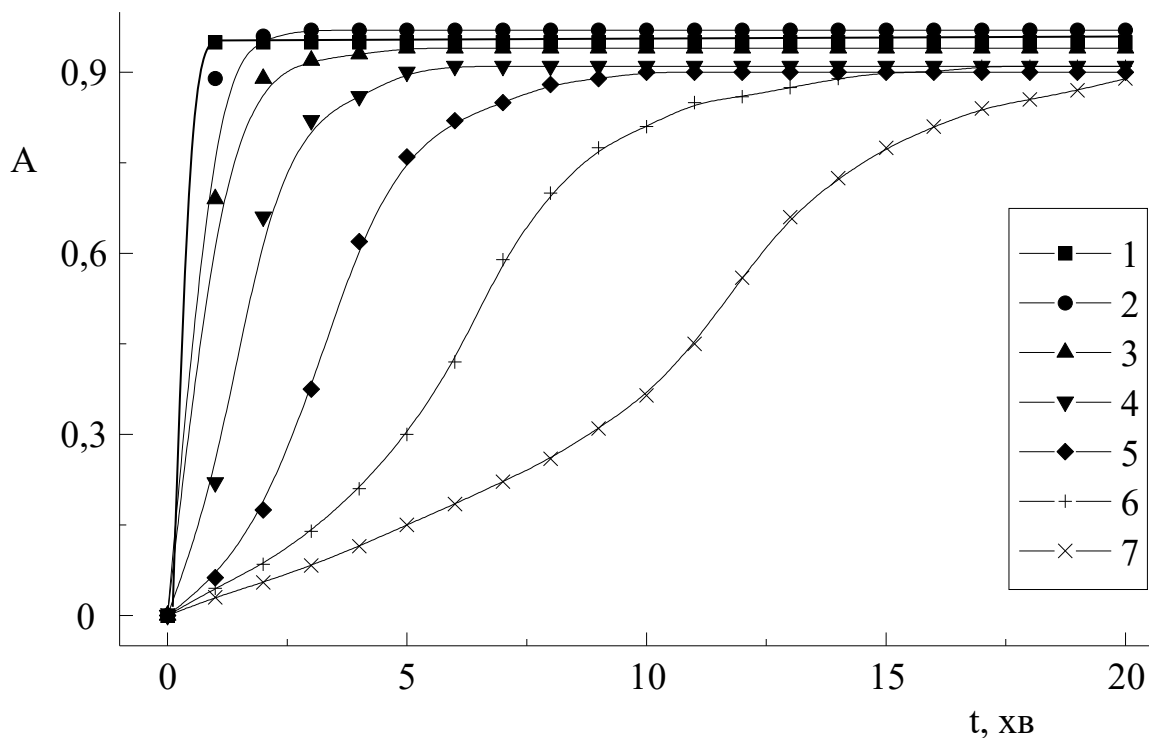


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину 18-МДФА у присутності іонів Bi^{3+} , відновленого АК, від часу при різних концентраціях H^+ . $C(18\text{-МДФК}) = 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Bi}^{3+}) = C(\text{АК}) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{H}^+) = 0,032$ (1), $0,048$ (2), $0,064$ (3), $0,08$ (4), $0,096$ (5), $0,112$ (6), $0,128$ моль/л (7); $\lambda = 690$ нм, $l = 0,5$ см

З подальшим збільшенням кислотності від $0,05$ до $0,13$ моль/л швидкість відновлення аскорбінової кислоти зменшується. Це пояснюється тим, що надлишок протонів призводить до зменшення різниці редокс потенціалів систем як 18-МДФА/гетерополісиль, так і АК/дегідроаскорбінова кислота.

Порядок реакції відновлення бісмутозаміщеного 18-МДФА, знайдений як кутовий коефіцієнт прямої залежності натурального логарифму швидкості від натурального логарифму концентрації $\text{H}_5\text{P}_2\text{BiMo}_{15}\text{V}^{\text{VI}}\text{Mo}_2\text{V}^{\text{O}}\text{O}_{62}^{6-}$, становить 2.

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ БІОМАСИ ЛІСОУТВОРЮЮЧИХ ВИДІВ

Ситник С.А.¹, Ловинська В.М.¹, Харитонов М.М.¹, Рула І.В.¹,

Рубік Хінек², Кубинець В.Є.¹

¹*Дніпровський державний аграрно-економічний університет*

вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро

²*Факультет тропічного землеробства Чеського університету*

природничих наук, Прага, Чеська Республіка

sytnyk.s.a@dsau.dp.ua, iryna.chem79@gmail.com

На сьогодні невід'ємною частиною стратегії сталого розвитку України є створення власної енергетичної бази та енергетична безпека, яка при цьому використовувала б регіональні відновлювані джерела енергії. Оскільки Україна щороку споживає понад 200 млн. т умовного палива паливно-енергетичних ресурсів, вона належить до енергодефіцитних країн [1].

З огляду на це, необхідно активізувати використання відновлюваних джерел енергії, які можуть застосовуватися в енергетиці на регіональному та місцевому рівнях. До таких джерел відноситься біомаса лісових плантацій, які створюються на маргінальних землях. Цей захід дозволяє отримати альтернативну енергетичну сировину при одночасному зменшенні викидів токсичних газів, що відбувається при спалюванні вуглеводнів. З кожним роком увага дослідників до процесів термічного розкладання біомаси зростає [2-5]. Метою таких досліджень є економічна та екологічна оцінка використання біомаси деревних порід для отримання додаткових джерел енергії [6, 7].

У степовій зоні України основними деревними видами на які є значний попит із перевищенням пропозицій (особливо в сільській місцевості), є робінія несправжньоакація (*Robinia pseudoacacia* L.) та сосна звичайна (*Pinus sylvestris* L.).

Отже, метою даного дослідження є проведення аналізу процесів термічної деструкції деревини та кори основних лісоутворюючих порід у Степовій зоні України.

Для оцінки термохімічних змін, що відбуваються в рослинних зразках, здійснювали термогравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) дослідження в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D системи "F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey", чутливість усіх гальванометрів складала 500 мкВ, з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів. Зразки деревини і кори рослинних матеріалів аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Еталонний зразок – Al₂O₃. Були розраховані значення подвійного логарифма для кожної температури з використанням залежності:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

де m – маси зразка, %; E – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Та визначена енергія активації (E_d) термоокиснювальної деструкції зразків згідно методу Бройдо [8] за формулою:

$$E_d = tg\varphi \cdot R.$$

Статистичну обробку дослідних даних, математичне моделювання проводили з використанням програм "Statistica 10" та "Microsoft Excel-2016".

Дослідження термостійкості рослинних зразків дозволило виділити 4 основних температурних інтервали термічної деструкції, як деревини, так і кори сосни та робінії (рис. 1, 2). На першому етапі, в інтервалі температур 20 ÷ 100-130 °С, йде видалення не зв'язаної вологи з порожнини клітин, що супроводжується ендотермічним ефектом. В температурному інтервалі 100-130 ÷ 220-240 °С відбувається другий етап термодеструкції зразків, що характеризується розкладанням пентозанів, як найменш стійких органічних речовин, що є складовою частиною геміцелюлоз, а також виділень летких сполук, що знаходиться між фібрилами клітинної стінки. На третьому етапі термоокиснювальної деструкції зразків при температурах 220-240 ÷ 340-360 °С, йде остаточне розкладання геміцелюлози, а також целюлози і лігніну. На четвертій заключній стадії при

340-360 ÷ 600-620 °C відбувається остаточне розкладання всієї органічної речовини біомаси, включаючи лігнін, з утворенням мінералізованих залишків незначної маси.

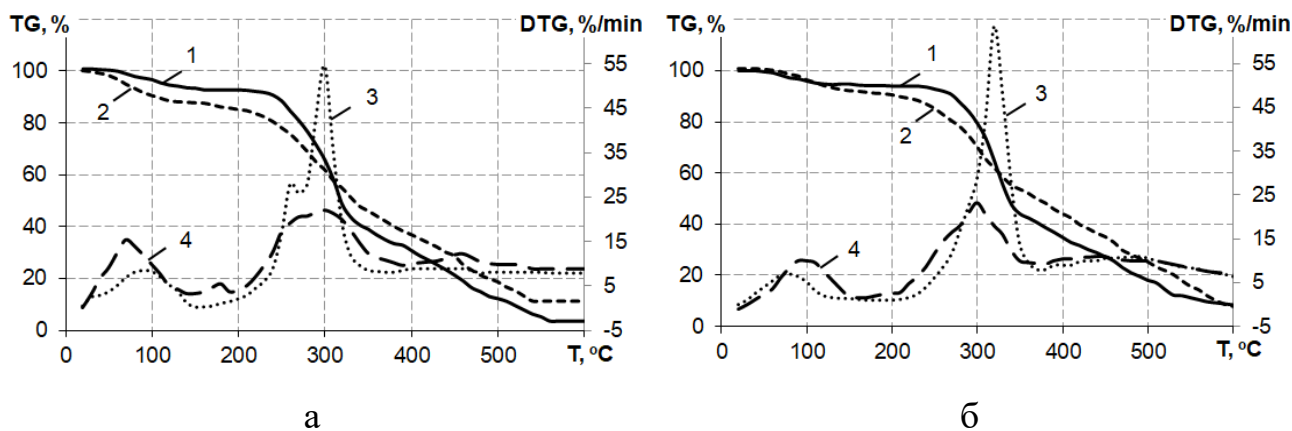


Рис. 1. Криві (1,2) втрати маси (TG) та диференційно-термогравіметричні (3, 4) криві (DTG) деревини (1, 3) та кори (2, 4) сосни звичайної (а) в робінії (б) в окислювальному середовищі

Таким чином, в результаті проведених досліджень шляхом порівняння втрат маси на відповідних стадіях термічної деструкції, теплових ефектів, залиш-

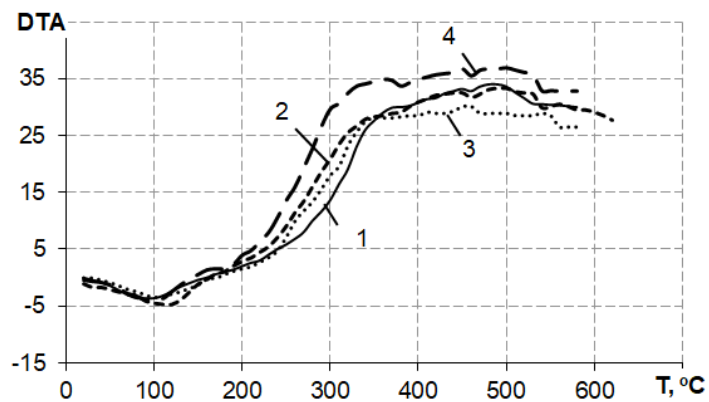


Рис. 2. Криві диференціального термічного аналізу (DTA) деревини (1, 3) та кори (2, 4) сосни звичайної (1, 2) та робінії (3, 4) в окислювальному середовищі

кової маси та параметрів TG/DTG/DTA оцінено залежності енергії активації від ступеня перетворення. Розраховано енергію активації процесів деструкції кори робінії та сосни звичайної та деревини у кожному температурному діапазоні. Запропоновано математичні моделі для оцінки залежності втрат маси від температурної

деструкції компонентів біомаси для досліджуваних порід. Порівняння кривих DTA (рис. 2) показало, що тепловий ефект термоокислювальної деструкції кори робінії в цілому більший, ніж деревини, що добре корелює зі зниженням енергії активації.

Література:

1. Лакида П.І., Василичин Р.Д. (2006): Перспективи використання біомаси лісів України для біоенергетики. Перспективи використання біомаси українських лісів для отримання біоенергетики. Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість 30: 225–228.
2. Demirbaş, A. (2001): Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11): 1357–1378.
3. De Meyer, A., Cattrysse, D., Rasinmäki, J., & Orshoven, J. (2014): Methods to optimize the design and management of biomass-for-bioenergy supply chains: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31: 657–670.
4. Haberle, I., Skreiberg, O., Łazar, J., & Haugenab, E. N. L. (2017): Numerical models for thermochemical degradation of thermally thick woody biomass, and their application in domestic wood heating appliances and grate furnaces. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63: 204–252.
5. Guoab, F., & Zhonga, Z. (2018): Co-combustion of anthracite coal and wood pellets: Thermodynamic analysis, combustion efficiency, pollutant emissions and ash slagging. *Environmental Pollution*, 239: 21–29.
6. Aksoy, B., Cullinan, H., Webster, D., Gue, K., Sukumaran, S., Eden, M., & Sammons, N. (2011): Woody biomass and mill waste utilization opportunities in Alabama: transportation cost minimization, optimum facility location, economic feasibility, and impact. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(4): 720–732.
7. Santibañez-Aguilar, J. E., González-Campos, J. B., Ponce-Ortega, J. M., Serna-González, M., & El-Halwagi, M. M. (2014): Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives. *Journal of Cleaner Production*, 65: 270–294.
8. Broido, A. A. (1969): Simple. *Journal Polymer of Science*, 7(3): 1761–1763.

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ В УКРАЇНІ

Баранов Ю.С., Демченко В.Ф.

*ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України», вул. Саксаганського, 75, 01033, м. Київ
bar_res@ukr.net, chemioh@ukr.net*

Стрімкий розвиток хімії пестицидів призвів до того, що на зміну стійким хлорорганічним інсектицидам (ХОП) прийшли спочатку фосфорорганічні (ФОС), потім синтетичні піретроїди, а наприкінці сторіччя – неонікотиноїди. З'явилися нові хімічні групи фунгіцидів (карбамати, триазоли, стробілурини) та гербіцидів (фенілсечовини, сим-триазини, ацетаніліди, пізніше – сульфонілсечовини). Тотальне зростання пестицидного навантаження на об'єкти довкілля підвищило ймовірність множинного забруднення харчових продуктів та викликало нові ризики для здоров'я людини.

Домінуючі single-методики (призначені для визначення залишків одного пестициду в одній матриці) стають вже не в змозі забезпечити надійний контроль залишків пестицидів в умовах інтенсифікації сільського господарства.

Враховуючи вимоги сучасності міжнародна аналітична спільнота сконцентрувалась на розробці методів визначення мультизалишків пестицидів (MRM), які базувались на досягненнях аналітичного приладобудування: комп'ютерного програмного забезпечення (ПЗ), капілярних хроматографічних колонок, твердофазної екстракції (ТФЕ), оригінальних систем інжекції проби, нових детекторів у газорідинній (ГРХ) та високоефективній рідинній (ВЕРХ) хроматографії, в першу чергу мас-спектрометричних (МС) детекторів, автоматизованих систем екстракції та очистки екстрактів, нових селективних сорбентів та реактивів.

Підсумком багаторічної роботи аналітиків по розробці MRM методів визначення залишків пестицидів стали відповідні аналітичні стандартні методики, які було гармонізовано в Україні. Найбільш популярний стандартний метод ДСТУ EN 12393-1,2,3:2003, який, незважаючи на очевидні переваги

(висока селективність, одночасне визначання 56 аналітів, достатня межа кількісного визначення (МКВ) та задіяні сучасні аналітичні методи та прилади - капілярна хроматографія, ТФЕ, селективні детектори), є досить трудомістким, клопітким, витратним та довготривалим (18-20 годин).

З практичного досвіду стало зрозуміло, що метод ДСТУ EN 12393-1,2,3:2003 не в змозі забезпечити зростаючий попит на швидкий та якісний контроль експортно орієнтованої продукції агропромислового комплексу (АПК).

Запропонований у 2003 р. М. Anastassiades, S. J. Lehotay метод пробопідготовки QuEChERS став значним кроком у розробці MRM методик визначення залишків пестицидів. Пізніше, як показала аналітична практика, методологія пробопідготовки QuEChERS, що заснована на багатоцільовій екстракції та дисперсійній ТФЕ у поєднанні с сучасними аналітичними методами (ГРХ /МС та ВЕРХ/МС/МС; капілярний електрофорез), стала основним інструментом визначення мультизалишків ксенобіотиків у різних матрицях.

Переваги методу QuEChERS заявлені у аббревіатурі його назви (швидкий ефективний, дешевий, легкий, надійний, безпечний). Наш досвід проведення дослідження зерна на залишків пестицидів за стандартним методом EN 15662, QuEChERS, підтверджує задекларовані якості методу, при цьому витрати часу на визначення комплексу пестицидів (не менше 100 діючих речовин) у одній пробі зернової продукції не перевищують 30 хвилин.

На сьогоднішній день, крім стандартного методу EN 15662, існує офіційні методи - AOAC 2007.01 та Original Non-Buffered Method (5990-4468EN), в яких у різних варіантах та пропорціях екстрагентів та сорбентів застосована методологія QuEChERS.

Безумовно, метод пробопідготовки QuEChERS не є універсальним, але сама методологія QuEChERS дуже приваблива для хіміків-аналітиків за рахунок очевидних переваг, в першу чергу дисперсійної ТФЕ. Однак, обмеження методу викрилися ще на першому етапі його створення, тому автори рекомендували застосовувати QuEChERS в першу чергу для визначення неполярних або мало полярних гідрофобних молекул пестицидів у матрицях з

вмістом ліпідів не більше 4%. Це обмеження задекларовано в аналітичному стандарті EN 15662.

Отриманий нами досвід дозволяє прогнозувати, що для визначення неполярних гідрофобних молекул пестицидів (ХОП, ФОС, динітроаніліни та інші) може бути застосовано варіант QuEChERS з дисперсійною ТФЕ PSA, GCB, ODS. Проблеми в отриманні нормованих валідаційних характеристик (Rec - 70-120%, RSD - 20%) виникають при визначенні навіть мало полярних пестицидів (імідазолінонів, сульфонілсечовин), тому в стандарті EN 15662 пропонують взагалі не використовувати дисперсійну ТФЕ для визначення пестицидів цих хімічних груп. Також без очистки, але з використанням для екстракції підкисленого мурашиною кислотою метанолу запропоновано у відомій методиці EURL визначення високополярних пестицидів (фосетил, гідразид малеїнової кислоти, етефон, гліфосат, глюфосинат, фосфонова кислота, мепікват, хлормекват) за методом QuEChERS.

Ідентифікацію та кількісне визначення пестицидів у цьому випадку виконують за допомогою ВЕРХ/МС/МС не тільки тому, що аналіти нелеткі, полуеткі або високополярні, але й тому, що використовуваний метод за рахунок високої роздільної здатності зменшує негативний вплив матриці.

Модифіковану методику визначення «кислих» пестицидів (2,4-Д, 2,4,5-Т, бентазон, бромоксиніл, клопіралід, далапон, дикамба, феноксапроп, флуазифоп, флуороксипір, галаксифоп, імізамокс, імазапір, МСРА та інші) з використанням спрощеної методології QuEChERS було використано у EURL.

При цьому цитратний буфер та очистка дисперсійною ТФЕ не використовувались, а методом ідентифікації та кількісного визначення була ВЕРХ/МС/МС.

Класичні варіанти методу не в змозі забезпечити чітку ідентифікацію пестицидів при їх визначенні у харчових продуктах з вмістом ліпідів вище за 6,0%, навіть з застосуванням ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС. Часткове вирішення проблеми забезпечило використання для дисперсійної ТФЕ сорбентів на основі оксиду цирконію. Спеціалістами ф. Agilent Technologies було запропоновано принципово новий підхід для визначення залишків ксенобіотиків в матрицях з

високим вмістом ліпідів – так зване друге покоління QuEChERS. Запропонований метод базується на вилученні пестицидів та антибіотиків з високоліпідних матриць підкисленим аетонітрилом та очищенні екстрактів в два етапи з застосуванням EMR-Lipid (розширене вилучення ліпідів матриці). При цьому автори використовували як ГРХ/МС – визначення пестицидів, так і ВЕРХ/МС/МС - визначення ветеринарних препаратів.

В ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України» аналітичні процедури на основі методології QuEChERS було використано для визначення мультизалишків пестицидів у зерновій та рослинній продукції, модифіковано для моніторингу і контролю забруднення ґрунтів та врожаїв сільськогосподарських культур при застосуванні пестицидів.

На сьогоднішній день метод QuEChERS є основним міжнародним методом визначення мультизалишків не тільки пестицидів, але й мікотоксинів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), антибіотиків, поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та деяких інших груп ксенобіотиків в об'єктах довкілля та продукції АПК.

В сучасній Україні внаслідок бойових дій (ракетних та артобстрілів, авіаційного бомбування та спричинених ними пожеж) зростає ймовірність забруднення ґрунтів та сільськогосподарської сировини, експозиції людини продуктами горіння палив та матеріалів, залишками компонентів вибухових речовин, засобів гасіння (антипіренів, ретардантів), в тому числі такими стійкими органічними забруднювачами (СОЗ), як поліхлоровані дибензо-п-діоксини та дибензофурани, полі полібромовані дифеніли та їх ефіри тощо.

Попереду велика робота з валідації та удосконалення MRM методик визначення пестицидів та інших ксенобіотиків з урахуванням кричущих викликів сьогодення для забезпечення моніторингу якості продукції АПК та довкілля, а також біологічного моніторингу хімічної експозиції людини.

УДК: 613:632.95.028:633.491

ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ «КОРШЕЛЬНИХ» КОЛОНОК У ВЕРХ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МУЛЬТИЗАЛИШКІВ ПЕСТИЦИДІВ

Кофанов В.І., Демченко В.Ф., Макарчук Я.В.

*ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії
медичних наук України», вул. Саксаганського, 75, 01033, м. Київ,
oldchem@ukr.net, chemioh@ukr.net*

В наш час в сільському господарстві широко застосовують сумішеві пестицидні препарати, які найчастіше містять дві або три діючих речовини (д. р.). Контроль безпеки їх застосування базується на ідентифікації та кількісному визначенні мікрокількостей окремо кожного з компонентів сумішевої формуляції у повітрі, воді, ґрунті, сільгоспсировині та харчових продуктах. Використання методу обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) часто потребує великих об'ємів органічних розчинників та довготривалої підготовки проб. У більшості затверджених аналітичних методів використовуються хроматографічні колонки з силікагелем з привитими гідрофобними октадецильними радикалами. При цьому хроматографічні піки аналітів часто мають «розмиту» хвостову частину. Для усунення такого недоліку нещодавно були запропоновані так названі «коршельні» або «оболонка-ядро» колонки, заповнені частинками непористого силікагелю з привитими золь-гель технологією гідрофобними групами – від вуглеводневих радикалів С8 та С18, біфенільними та з різними комбінаціями полярних – неполярних груп радикалами.

Метою роботи було дослідити можливості використання «коршельних» колонок у методі ВЕРХ для оптимізації умов визначення мультизалишків сумішевих пестицидних препаратів для контролю безпеки їх використання в сільському господарстві.

Об'єкти та методи досліджень, апаратура.

Діючі речовини пестицидних препаратів *різного призначення* (похідні різних класів органічних сполук):

Інсектицид:

імідаклоприд – (E)-1-(6-хлор-3-піридилметил)-N-нітроімідазолідин-2-іл-іденамін (UPAC) CAS RN: 138261-41-3 (з класу неонікотиноїдів);

фунгіциди:

азоксистробін – метил (2*E*)-2-{2-[6-(2-ціанофеноксипіримідин-4-іл-окси)б-феніл]-3-метоксиакрилат (UPAC) CAS RN: 131860-33-8 (з класу стробілуринів),

дифенокназол - 3-хлор-4-[(2*RS*,4*RS*;2*RS*,4*SR*)-4-метил-2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ілметил-1,3-діоксолан-2-іл)]феніл 4-хлорфеніловий ефір (UPAC) CAS RN: 119446-68-3 (з класу триазолів),

карбендазим - метил -бензімідазол-2-ілкарбамат (UPAC) CAS RN: 10605-21-7 (з класу бензімідазолів),

флудіоксоніл – 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодіоксол-4-іл)-1*H*-пірол-3-карбонітрил (UPAC) CAS RN: 131341-86-1 (з класу фенілпіролів);

гербіциди:

десмедифам – етил 3-фенілкарбамоїлоксикарбанілат (UPAC) CAS RN: 13684-56-5 (з класу фенілкарбаматів),

етофумезат – (*RS*)-2-етокси-2,3-дигідро-3,3-диметилбензофурон-5-ілметансульфонат (UPAC) CAS RN: 26225-79-6 (з класу бензофуранів),

мезотріон – 2-(4-месіл-2-нітробензоїл)циклогексан-1,3-діон (UPAC) CAS RN: 104206-82-8 (з класу трикетонів),

S-метолахлор – суміш ізомерів (*aRS*,*IS*)-2-хлор-6'-етил-*N*-(2-метокси-1-метилетил)ацето-*o*-толуїдид та (*aRS*,*IR*)-2-хлор-6'-етил-*N*-(2-метокси-1-метилетил)ацето-*o*-толуїдид, відповідно 80-100% та 20-0% (UPAC) CAS RN: 87392-12-9 (з класу хлорацетамідів),

нікосульфурон – 1-(4,6-диметилоксіпіримідин-2-іл)-3-(3-диметилкарбамоїл-2-піридилсульфоніл)сечовина (UPAC) CAS RN: 111991-09-4 (з класу сульфонілсечовин),

тербутилазин – *N*²-*tert*-бутил-6-хлор-*N*⁴-етил-1,3,5-триазин-2,4-діамін (UPAC) CAS RN: 5915-41-3 (з класу хлортриазинів),

фенмедифам – 3-метоксикарбоніламінофеніл-3-метилкарбанілат (UPAC) CAS RN: 13684-63-4 (з класу фенілкарбаматів),

флорасулам – 2',6',8-трифтор-5-метокси[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]піримідин-2-сульфоанлід (UPAC) CAS RN: 145701-23-1 (з класу триазопіримідинів),

флуороксіпир-мептил – 4-аміно-3,5-дихлор-6-фтор-2-піридилоцтової кислоти метилгептиловий ефір (UPAC) CAS RN: 81406-37-3 (з класу піридилкарбо-

нових кислот).

Дослідження проводили методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з використанням рідинного хроматографа LC-20ADxr ф. «Shimadzu» (Японія) з діодно-матричним і флуоресцентним детекторами Nexera XR та хроматографічною колонкою Kinetex 5 μ m Biphenyl 100Å (4,6x150 мм) ф. «Phenomenex» (США).

Результати. Експериментально обґрунтовані умови хроматографічного розділення, ідентифікації та кількісного визначення за сумісної присутності діючих речовин нових сумішевих пестицидів:

гербіцидів Грін 2020-5, ЕС (д. р. - десмедифам + фенмедифам + етофумезат), Толазин Ультра, СЕ (д. р. - тербутилазин + S-метолахлор), Уніко ККР, КЕ (д. р. – флуороксибір-мептил + флорасулам), Сатурн Дуо, МД (д. р. нікосульфурон + мезотріон);

інсекто-фунгіцидних протруйників насінневого матеріалу Цилліон FS, ТН (д. р. дифенокназол + флудіоксоніл + імідаклопрід), Азорро, КС (д. р. - карбендазим + азоксистробін).

На рисунках 1 та 2 наведені приклади отриманих хроматограм.

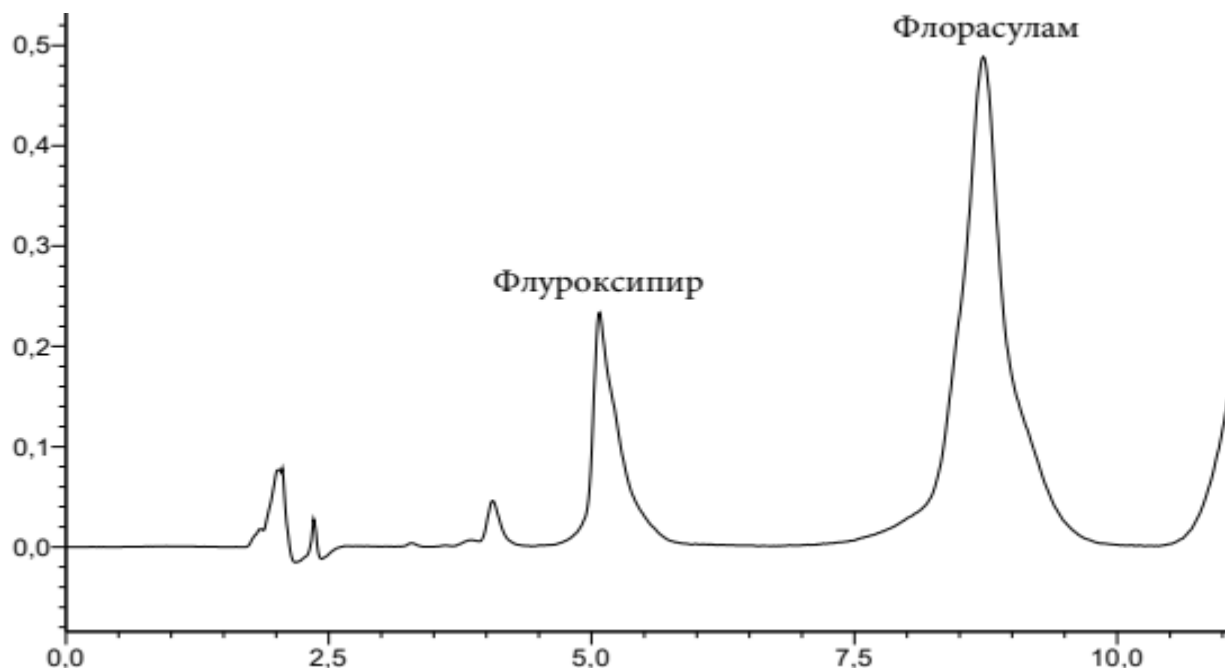


Рис. 1. Хроматограма суміші д.р. гербіциду Уніко ККР, КЕ: флуороксибіру та флорасуламу ($T_{\text{колонки}}$ 40 °С; елюєнт (V+V+V) - 30% ацетонітрил + 5% ізо-пропанол + H₂O/HCOOH (0,2%); швидкість подачі елюенту 0,7 мл/хв)

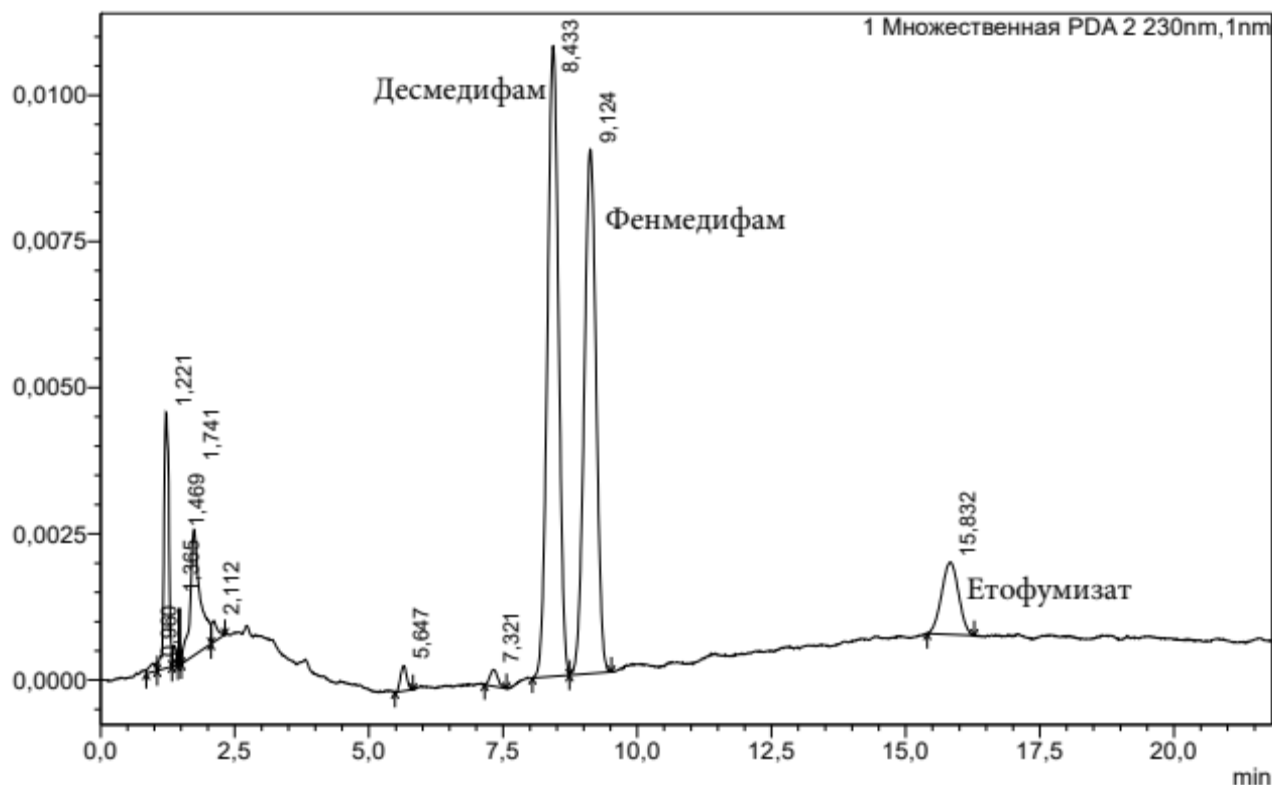


Рис. 2. Хроматограма суміші д.р. гербіциду Грін 2020-5, ЕС: десмедифаму, фенмедифаму та етофумезату ($T_{\text{колонки}} 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; елюєнт, (V+V+V) - 52% метанол + 5% ізо-пропанол + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (0,5%); швидкість подачі елюєнту 1,2 мл/хв

Таким чином використання «коршельних» хроматографічних колонок забезпечує селективне визначення зазначених діючих речовин за сумісної присутності, суттєво скорочує використання матеріальних та енергоресурсів, а також тривалість аналізу, що дозволило оптимізувати аналітичне забезпечення передреєстраційних випробувань згаданих сумішевих пестицидних препаратів та обґрунтування безпеки їх використання в сільському господарстві.

Секція 3

*Актуальні проблеми синтезу,
структури та реакційної
здатності органічних
та елементоорганічних сполук*

6.7-ДИМЕТОКСИ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ІЗОХІНОЛІН-1-ІЛДЕНО- АЦЕТОНІТРИЛ В ДЕЯКИХ РЕАКЦІЯХ АНЕЛЮВАННЯ

Шумейко О.Є.^{1,2}, Попов А.Ф.¹

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

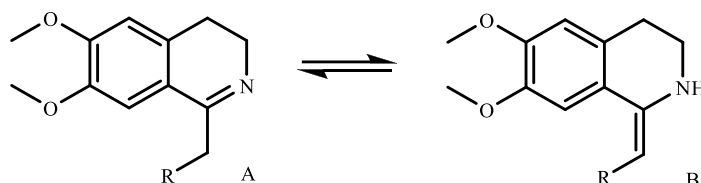
Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ

²Інститут органічної хімії НАН України

вул. Мурманська, 5, 02660, м. Київ

ashumeiko@ukr.net

Відомо, що 1-алкіл-3,4-дигідро-6,7-диметоксиізохіноліни як типові циклічні основи Шиффа схильні до імін - енамінної ізомеризації:



R – алкільні замісники, А – імінний таутомер, В – енамінний таутомер

Кожна з таутомерних форм має значний синтетичний потенціал в реакціях 1,2 - циклоконденсації, що веде до алкалоїд- і стероїдподібним сполукам. Імінний таутомер (А), будучи диполем, схильний до взаємодії з диполярофілами, енамінний (В) - як виражений С, N-динуклеофіл - з диелектрофілами різної природи. Обидва ізомери здатні брати участь в різних модифікаціях реакції Дільса-Альдера в якості дієнофіла, а в деяких випадках і дієна. 6,7-диметокси-3,4-дигідроізохінолін-1-ацетонітрил в енамінній формі легко реагує з рядом ацилізо(тіо)ціанатів, утворюючи з високими виходами 1,2-анельовані оксо- і тіоксодигідропіримідоізохіноліни і тіоурацилоізохіноліни. Взаємодія енаміна з первинними амінами різних класів в присутності двох еквівалентів формальдегіду дає 1,2-анельовані N-заміщенні тетрагідропіримідиноізохіноліни, виходи яких варіюють від задовільних до високих і залежать від основності і стеричної доступності аміногрупи реагенту. Анельовані 5-гідроксиіндолоізохінолін, диоксопірролоізохінолін, пірролоізохінолін утворюються із середніми виходами в результаті одностадійних реакцій енаміну з п-бензохіноном, оксалілхлоридом і β-нітростиролом, відповідно. Реакція 1-ціанометил-6,7-диметоксидигідроізохіноліну з акрилонітрилом завершується утворенням 1,2-анельованого імінопіридиноізохіноліну, який легко гідролізується до піридонпохідного, який і вступає у взаємодію по амідинній групі з ароілхлоридами і арилсульфохлаоридами.

**ВПЛИВ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА КІНЕТИКУ
ОКИСНЕННЯ СИСТЕМ З АСКОРБІНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Єфімова І.В., Смирнова О.В., Толкунов В.С.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ

anjuta.efimova@gmail.com

Останні шість десятиліть відзначені значним підвищенням інтересу до дослідження вільнорадикальних процесів в присутності інгібуючих систем, які представлені сумішшю двох або більше біологічно активних речовин, що мають антиоксидантну дію в процесах радикально-ланцюгового окиснення. Одним серед таких найбільш активних антиоксидантів є аскорбінова кислота (АК), здатна зворотно окиснюватися в дегідроаскорбінову кислоту, які разом представляють ефективну окисно-відновну систему, що має високу вітамінну активність. Безсумнівно участь АК у багатьох процесах, які у біологічних об'єктах (водний обмін, регуляція ферментативної активності, стимуляція реакцій метаболізму). Широко використовується аскорбінова кислота в хімічній, харчовій промисловості та медицині.

Особливу увагу приділяють процесам за участю аніон-радикалу кисню (АРК), який в апротонному середовищі може реагувати як основа, нуклеофіл, відновник середньої сили та рідше як радикал. Ряд експериментальних даних свідчить, що в апротонному середовищі реакція супероксид-аніону з АК протікає за механізмом депротонування. Однак у водному середовищі між ними, мабуть, має місце окисно-відновна взаємодія з перенесенням атома Гідрогену та протона з молекули АК на АРК. Крім того, АРК може бути медіатором при окисненні АК. З цієї точки зору викликає інтерес спільна дія АРК та АК у процесах радикально-ланцюгового окиснення.

Висока біологічна активність гумінових речовин з органічного субстрату (вугілля, торф, сапропель, горючі сланці) пов'язана з їх вираженою

спорідненістю з біологічними мембранами, участю в іонному транспорті, впливом на активність ферментів. Аналогічну біологічну активність має АК. З цієї точки зору викликає інтерес спільна дія АК та гумінових речовин у процесах радикально-ланцюгового окиснення.

Для вивчення спільної дії АК та біологічно активних речовин у процесах радикально-ланцюгового окиснення було досліджено ініційоване рідиннофазне окиснення кумолу в апротонному середовищі у присутності АК з додаванням гумінових (ГК) та гематомеланових (ГмК) кислот, а також супрамолекулярного комплексу, що містить АРК.

В рамках запропонованої роботи нами доведено антиоксидантну дію ГК та ГмК в процесах радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів. Крім того, показано, що спільна інгібуюча дія АК та ГК у процесах радикально-ланцюгового окиснення носить адитивний характер. Аналогічним чином на процес окислення впливає суміш АК та ГмК. Дослідження ініційованого окислення кумолу у присутності АК та супрамолекулярної системи, що містить АРК, показало, що одночасне введення АК та супероксид-аніону в систему, що окиснюється, викликає ефект синергізму. Знайдено оптимальне співвідношення АК та АРК для максимально ефективної синергетичної дії антиоксидантів у процесі інгібування окиснення кумолу в апротонному середовищі.

Проведене дослідження є перспективним для створення комплексних препаратів цілеспрямованої дії окисно-відновні властивості яких можуть бути регульовані.

**ГЧ-ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ
β-ДИКЕТОНАТНИХ СПОЛУК Ln(III)**

Іваха Н.Б.^{1,2}, Бережницька О.С.^{1,2}, Трунова О.К.¹

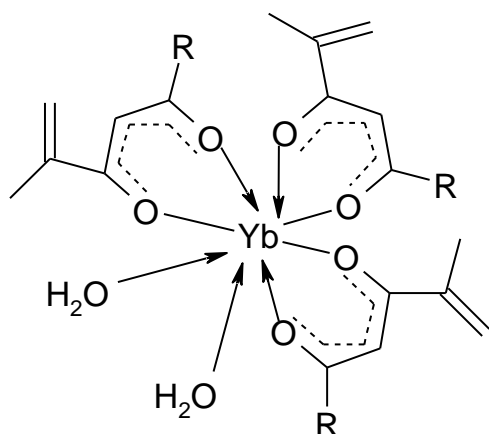
¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03142, м. Київ*

²*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського
просп. Перемоги, 37, 03056, м. Київ
ivakhanadiia@gmail.com*

Однією з найбільш перспективних особливостей координаційних сполук лантанідів є їх здатність до люмінесценції, оскільки наявність характеристичних для кожного іона вузьких смуг емісії може забезпечити не тільки чистоту кольору випромінювання, а і досить високі значення інтенсивності люмінесценції РЗЕ у комплексах з багатьма органічними лігандами. Серед них вирізняються β-дикетони, оскільки такі хелатні комплекси характеризуються набором цінних властивостей, важливих для практичного використання. Визначаючим фактором широкого використання β-дикетонів є можливість синтезу таких сполук з різними замісниками у α-положенні: алкільними, фторалькільними, ароматичними та гетероароматичними групами. Заміна замісників очікувано призводить до зміни енергії триплетного рівня лігандів, що, очевидно, відображається на люмінесцентних властивостях β-дикетонатних комплексів. Найменша увага серед сучасних досліджень приділена комплексам лантанідів, які випромінюють в ближній ГЧ-області спектру (Nd(III), Er(III), Yb(III)).

В роботі проведено дослідження синтезованих комплексів Nd(III), Er(III) та Yb(III) з β-дикетонами (β-dik), а саме з 2,7-диметил-октен-1-діоном-3,5(dmod), 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5 (dmhd), 2-метил-5-фенілпентен-1-3,5-діоном (mphpd) та 2-метил-5-біфеніл-пентен-1-діоном-3,5 (mbphpd) методами ГЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, термічного аналізу та люмінесцентної спектроскопії. Встановлено склад та будову

комплексів, які відповідають формулам: $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Орієнтовну будову координаційних сполук наведено нижче:



- $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**dmokd**),
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ (**dmhpd**),
 $-\text{C}_6\text{H}_5$ (**mphpd**),
 $-\text{C}_8\text{H}_{10}$ (**mbphpd**).

Вивчено залежність емісійних характеристик координаційних сполук від природи замісників (аліфатичні та ароматичні).

Спектри емісії досліджених сполук складаються з характеристичних для кожного іона смуг, які відповідають переходам зі збудженого рівня іонів $\text{Ln}(\text{III})$ на резонансні рівні. На рис. 1 зображено спектри збудження та люмінесценції комплексів ітербію (III).

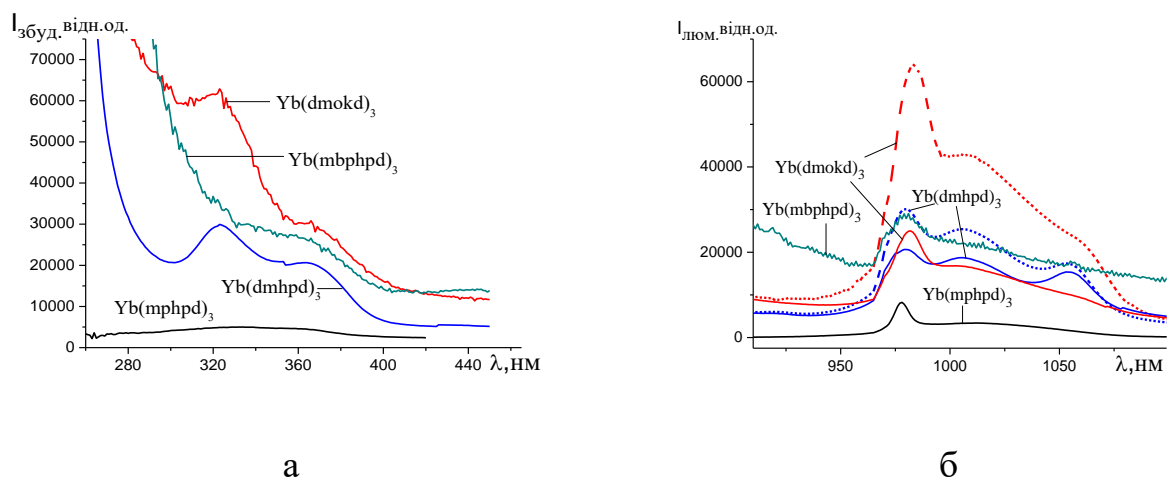


Рис. 1. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) комплексів $\text{Yb}(\text{III})$, $T = 293\text{K}$, $\lambda_{\text{збудж.}} = 360\text{ нм}$ (суцільна лінія), $\lambda_{\text{збудж.}} = 323\text{ нм}$ (пунктирна лінія)

Як видно з рис. 1б природа замісника має суттєвий вплив на форму та положення ліній в спектрах збудження, що обумовлено енергетичними характеристиками лігандів. Для координаційних сполук, що містять аліфатичні

замісники в молекулах лігандів характерно два досить чітких максимуми, що спонукало до запису спектрів емісії при збудженні двома довжинами хвиль, а саме 323 та 360 нм.

Порівняльний аналіз спектрів люмінесценції усіх досліджуваних сполук рис. 1б, при $\lambda_{\text{збудж.}} = 360$ нм (суцільні лінії), свідчить про близькі емісійні властивості всіх синтезованих комплексів Ітербію (III). Нижча інтенсивність люмінесценції та чіткість спектральних ліній для комплексів з ароматичними замісниками рис. 1б, ($\text{Yb}(\text{mrhpd})_3$ та $\text{Yb}(\text{mbhpd})_3$) обумовлена як енергетичним зазором між триплетним рівнем ліганду та резонансним рівнем іона Ітербію (III), так і стеричним фактором. Екранування випромінюючих центрів громіздкими ароматичними замісниками молекул ліганду було показано і раніше. Імовірно, це обумовлено малим іонним радіусом Ітербію. Так на фоні досить високої інтенсивності для $\text{Yb}(\text{mbhpd})_3$ спостерігаємо розмиту широку лінію, що має суттєвий вплив на ефективність люмінесценції. Порівнюючи сполуки з аліфатичними замісниками, слід відмітити, що із зростанням довжини замісника на одну метиленову групу інтенсивність емісії зростає у 2 рази. Крім того, при збудженні $\lambda_{\text{збудж.}} = 323$ нм, відносна інтенсивність люмінесценції також зростає в 2 рази, чого і слід було очікувати, зважаючи на вищу інтенсивність смуги при 323 нм у спектрах збудження. Як видно з рис. 1б форма та положення спектральних ліній в спектрах збудження та емісії близькі, що може свідчити про аналогічну симетрію та будову координаційних поліедрів даних комплексів.

Найвища інтенсивність емісії синтезованих комплексів на основі dmod обумовлена лінійною будовою замісника, а, відповідно, відсутністю його екрануючого впливу, оптимальною енергією триплетного рівня ліганду, що зменшує енергетичний зазор між $E^{\text{T}}_{\text{ліганду}}$ та E^{S}_{Yb} , та зменшенням кількості безвипромінювальних втрат. Таким чином, при правильному підборі лігандних систем та довжини хвилі збудження всі синтезовані сполуки можуть бути запропоновані як прекурсори люмінесцентних матеріалів.

ТЕЛУРОГАЛОГЕНУВАННЯ 3-МЕТИЛ(ФЕНІЛ)-2-(ПРОП-2-ІН-1-ІЛТІО)-
7-(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ХІНАЗОЛІН-4(3H)-ОНІВ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.

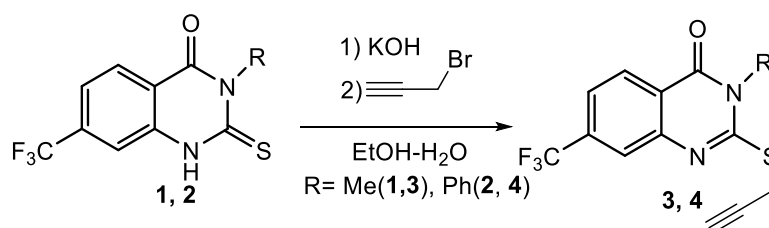
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000, м. Ужгород

dianabereksazi@gmail.com

Відомо, що хіназоліновий фрагмент є структурним елементом багатьох природних алкалоїдів. Перспективним методом синтезу конденсованих похідних хіназоліну є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ). Метою даної роботи є дослідити регіонаправленість електрофільної гетероциклізації S-алкілільних тіоетерів 7-CF₃-заміщеного хіназолін-4-ону під впливом таких електрофільних реагентів як тетрагалогеніди телуру.

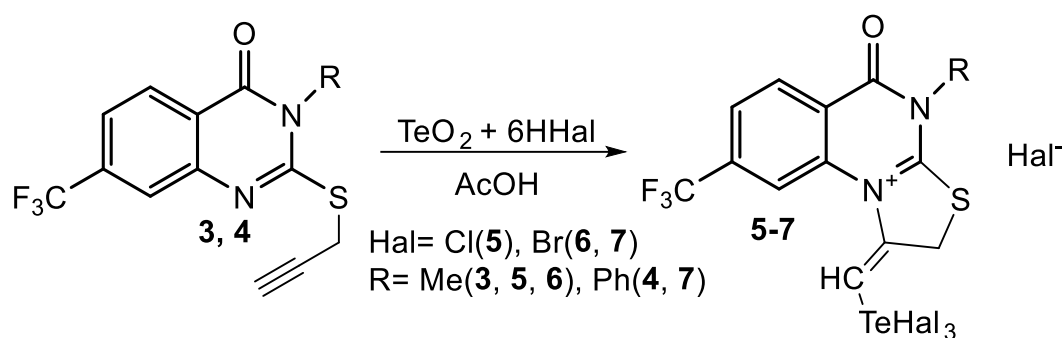
Об'єктом дослідження вибрано 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтїо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-они **3**, **4**, які одержували реакцією алкілювання 3-метил(феніл)-2-тіоксо-7-(трифлуорометил)-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-онів **1**, **2** пропаргілбромідом в спиртово-лужному середовищі.



3-Метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтїо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-они **3**, **4** мають два нуклеофільні центри для атаки електрофільних реагентів — кратний C≡C зв'язок та ендоециклічний атом нітрогену в положенні 1 хіназолінового циклу.

Використання тетрагалогенідів телуру в реакції з 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтїо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-онами **3**, **4** передбачає утворення потенційно біологічно активних телурофункціоналізованих поліядерних хіназолінів. Тетрагалогеніди телуру отримували *in situ* взаємодією діоксиду телуру з 6-кратним надлишком відповідної галогеноводневої кислоти.

Проведення реакції між тіоестером **3** та тетрагалогенідами телуру в середовищі хлороформу при кімнатній температурі та постійному перемішуванні реагентів (8-48 год) приводить до утворення суміші продуктів циклізації та вихідних тіоестерів **3**, **4**. Найбільш оптимальними умовами проведення реакції виявилось використання льодяної оцтової кислоти в якості розчинника та перемішування реакційної суміші при кімнатній температурі протягом 24 годин. Встановлено, що 3-метилзаміщений тіоестер **3** при взаємодії з тетрагалогенідами телуру регіоселективно анелює тіазоліновий цикл до остову хіназоліна з утворенням галогенідів 4-метил-5-оксо-1-((тригалогенотеланіл)метиліден)-8-(трифлуорометил)-1,2,4,5-тетрагідротіазоло[3,2-*a*]хіназолін-10-ію **5**, **6** ангулярної будови.



Введення фенільного замісника в положення 3 тіоестеру **4** не впливає на регіоселективність телурогалогенування 3-феніл-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3*H*)-ону. Встановлено, що телуро-індукована циклізація тетрабромідом телуру тіоестеру **4** в середовищі льодяної оцтової кислоти відбувається з утворенням тіазолохіназолінової системи ангулярної будови у вигляді броміду 5-оксо-4-феніл-1-((тригалогенотеланіл)метиліден)-8-(трифлуорометил)-1,2,4,5-тетрагідротіазоло-[3,2-*a*]хіназолін-10-ію **7**.

Таким чином, вивчено регіоселективність процесу електрофільної циклізації 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3*H*)-онів під дією тетрагалогенідів телуру і отримано потенційно біологічно активні солі телурофункціоналізованих тіазолінохіназолінів ангулярної будови. Показано, що природа галогену в електрофільному реагенті та природа замісника в положенні 3 хіназоліну не впливають на регіоселективність процесу телуро-індукованої циклізації.

ЕФЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ

5-ЙОДОМЕТИЛ-2-ФЕНІЛІМІНОТІАЗОЛІДИНУ

Повідайчик М.В., Онисько М.Ю.

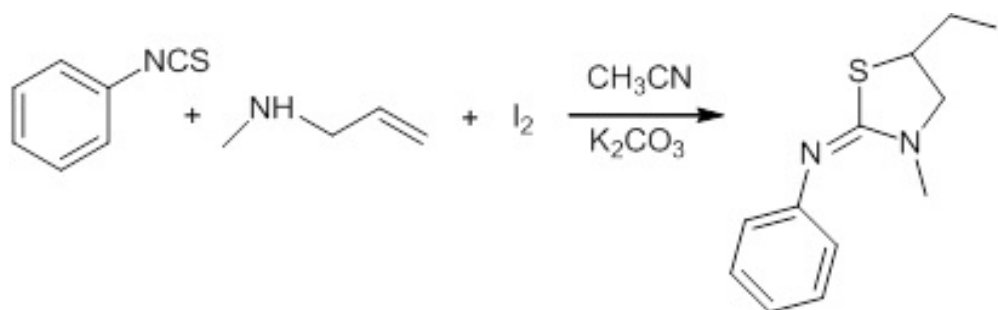
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000, м. Ужгород

mariannapovidajchuk@gmail.com

Тіосечовини є цікавими будівельними блоками для синтезу азагетероциклів з цінними біологічними властивостями. Відомо, що галоген-індукована електрофільна циклізація N-алкенилтіосечовин призводить до анелювання 5-членних чи 6-членних циклів. Зокрема, N-аліл-N-арилтіосечовини реагують з галогенами, арилселенілхлоридом чи арилтелуртрихлоридом з утворенням тіазолідинових циклів.

Один із методів синтезу галогенофункціоналізованих оксазолінів чи тіазолінів є трикомпонентна реакція ненасиченого аміну, ізоціанату чи ізотіоціанату та галогену. Метою даної роботи є дослідження перебігу трикомпонентної реакції алілметиламіну, фенілізотіоціанату та йоду. Використання саме аліламіну дозволить ввести до азагетероциклу галогенометильну групу лабільну до функціоналізації. Реакцію еквімолярних кількостей реагентів проводили в середовищі ацетонітрилу з подальшою обробкою калій карбонатом. В результаті виділено 5-йодометил-3-метил-2-феніліміно-1,3-тіазолідин.



Очевидно, процесу йодоциклізації передують утворення N-алільної тіосечовини, яка ефективно вступає в реакцію електрофільної гетероциклізації за участю додаткового нуклеофільного центру – атома Сульфуру.

СИНТЕЗ ТА АЛКІЛУВАННЯ ОКСО(ТІОКСО)ПІРИМІДИНІВ

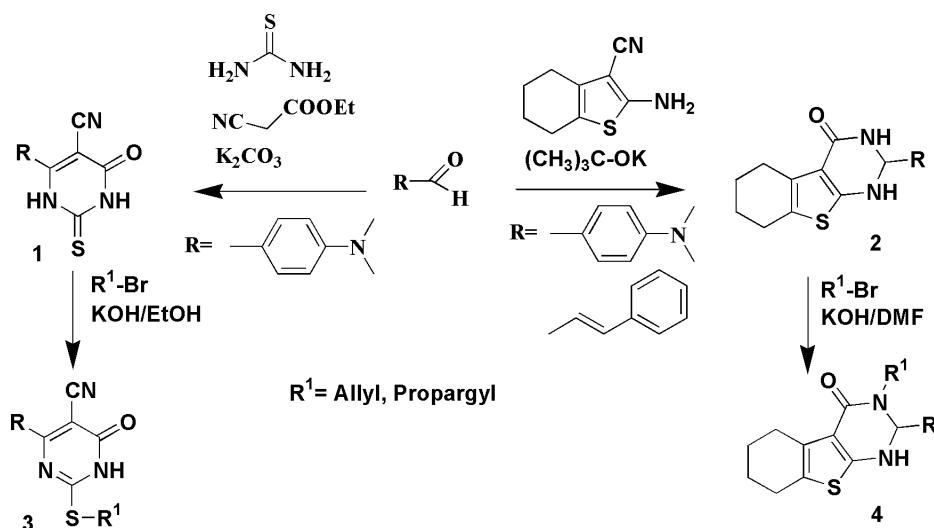
Повідайчик М.В., Онисько М.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000, м. Ужгород

mariannapovidajchuk@gmail.com

Моно- та поліциклічні піримідинони є важливими азагетероциклами, що володіють широким спектром біологічної активності. Відомо, що галогено- та халькогеновмісні азолотієно(піразоло)піримідинони проявляють антибактеріальну, протигрибкову та протималарійну активність. Такі азоланельовані тієно(піразоло)піримідинони отримують методом електрофільної галогено- чи халькогеноіндукованої гетероциклізації алкенільних(алкінільних) похідних конденсованих піримідинонів. Тому синтез нових алкілненасичених моно- та поліциклічних піримідинонів є актуальним завданням. Метою даної роботи є синтез N(S)-алільних та пропаргільних похідних функціоналізованих піримідинонів. Трикомпонентною реакцією *n*-диметиламінобензальдегіду, тіосечовини та ціаноцтового естеру в етанолі синтезовано 2-тіоксопіримідинон **1**, який регіоселективно алкілується аліл та пропаргил бромідом з утворенням S-алкілованих піримідинонів **3**. Дією *n*-диметиламінобензальдегіду чи коричневого альдегіду на аміноціанотіофен в присутності трет-бутилату калію одержано тієнопіримідинон **2**. Алкілування **2** аліл та пропаргил бромідом приводить до утворення N-алільних піримідинонів **4** з мінорними домішками O-ізомерів.



1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНИ З ДОВГИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ ЯК АНІОННІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Плешко Н.Р., Григорка Г.В., Фізер М.М., Сливка М.В.

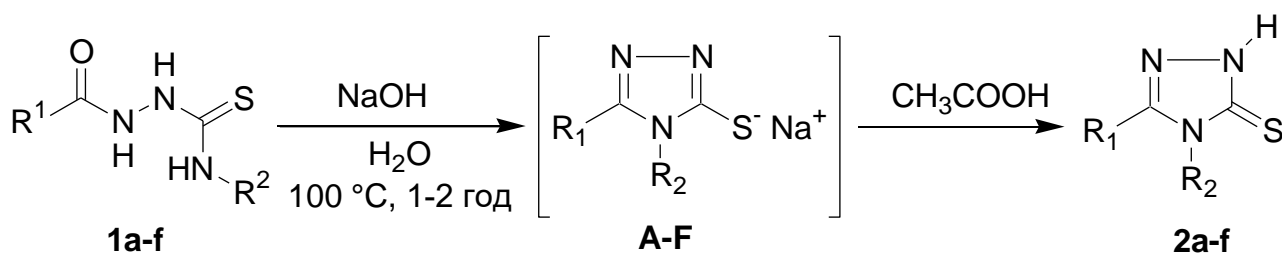
ДВНЗ Ужгородський національний університет

пл. Народна, 3, 88000, м. Ужгород

max.fizer@uzhnu.edu.ua

Похідні 1,2,4-триазолу проявляють широкий спектр біологічної активності, зокрема, фунгіциди на основі 1,2,4-триазолу є одним з найбільших класів лікарських засобів даної фармакологічної групи. Крім того, ряд похідних 1,2,4-триазолу використовуються як ефективні гербіциди і пестициди в сільському господарстві, які можна використовувати як на початкових стадіях захворювання рослин, так і для профілактики. У роботах [1-3], автори дослідили можливість використання 4-аміно-5-гексил-1,2,4-триазол-3-тіону у якості фло-таційного колектора при обробці мінералів.

Слід відмітити, що особливістю такої структури є наявність довгого алкільного ланцюга, який виступає у якості «гідрофобного хвоста», тоді як більш полярний фрагмент 1,2,4-триазол-3-тіону виступає у ролі «гідрофільної голови». Враховуючи перспективи застосування такого роду сполук, було вирішено синтезувати 1,2,4-триазол-3-тіони з довгими алкільними замісниками.



$\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ (a,b,c), C_7H_{15} (d), $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ (e), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (f)

$\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ (a), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ (b), CH_3 (c,d,e,f)

Як вихідні сполуки використано ацилзаміщені тіосемікарбазиди, які в умовах циклізації під дією лугу перетворювалися у цільові 1,2,4-триазоли. Будову вихідних тіосемікарбазидів та цільових триазолів досліджено методами

ЯМР на ядрах ^1H та ^{13}C . Характерне зміщення хімічних зсувів сигналів α -метиленової та N-CH₃ груп у ПМР спектрах продуктів реакції, чітко свідчить про утворення ароматичної системи 1,2,4-триазолу.

Як видно зі схеми реакції, цільові триазоли, у лужному середовищі перебувають у вигляді солей, і мають структуру аніонних ПАР. Було встановлено, що синтезовані пентадецил- та гептадецил-заміщені 1,2,4-триазоли **2e** та **2f**, у лужному середовищі, можуть виступати у якості стабілізаторів при хімічному синтезі наночастинок срібла.

Література:

1. Qu X., Xiao J., Liu G., Liu S., Zhang Z. (2016) Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to chalcopyrite. *Miner. Eng.* 89, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.015>

2. Liu G., Huang Y., Qu X., Xiao J., Yang X., Xu Z. (2016) Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1, 2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 503, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.028>

3. Zhang Z., Liu S., Liu F., Ahmed M.M.M., Qua X., Liu G. (2022) The flotation separation of sphalerite from pyrite through a novel flotation reagent system of FeCl₃-CuSO₄-aminotriazolethione. *J. Mol. Liq.* 345, 116997. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116997>

УДК 547.853:615.281.9

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ БЕНЗИЛАМІДІВ
4-ОКСО-5-МЕТИЛТІЄНО[2,3-*d*]ПІРИМІДИН-6-КАРБОНОВОЇ
КИСЛОТИ**

Лацик Б.В., Власов С.В., Власов В.С.

Національний фармацевтичний університет

вул. Валентинівська, 4, 61168, м. Харків

sergiy.vlasov@gmail.com

Інфекційні захворювання є одними із найнебезпечніших у світі та викликають загибель великої кількості людей щорічно. Також ускладнення за рахунок приєднання бактеріальних інфекцій в післяопераційних станах та у випадках зниженого імунітету становлять велику проблему для лікарів. Згідно статистики США у 2019 році на 1000 звернень пацієнтів у віковій групі до 20 років антибіотики призначалось 650 разів, а у групі старше 20 років антибіотики призначались 804 рази. З іншого боку бактеріальна клітина виробляє різноманітні механізми резистентності до антибіотиків, що підштовхує людство до пошуку та розробки хіміотерапевтичних засобів із принципово новими механізмами дії, і том числі і серед нових маленьких лійкоподібних молекул.

Зважаючи на актуальність пошуку нових антибіотиків нами заплановано та здійснено синтез *N*-бензиламідів 4-оксо-5-метилтієно[2,3-*d*]піримідин-6-карбонОВОЇ кислоти шляхом взаємодії відповідної кислоти із заміщеними бензиламинами при активації її 1,1'-карбонілдімідазолом. Дослідження протимікробної активності показало, що вони пригнічують ріст штамів *S. aureus* та *B. subtilis*, причому активнішими виявились сполуки із незаміщеним бензольним кільцем або легкими замісниками, такими як метильна (-CH₃) або метоксильна (-OCH₃) групи у *para*-положенні бензольного ядра.

УДК 547.587.51:615.281

**ПРОТИМІКРОБНІ ГІБРИДИ КУМАРИНУ З
3-ЦІАНО-4,5,6,7-ТЕТРАГІДРО-1-БЕНЗОТІОФЕНОМ**

Мірі М., Власов С.В.

Національний фармацевтичний університет

вул. Валентинівська, 4, 61168, м. Харків

sergiy.vlasov@gmail.com

Відомо, що здатність будь-яким чином протистояти антибіотикам є природною здатністю бактерій, що дає перевагу під час еволюційного відбору. Однак, дана проблема виникає в результаті великої кількості факторів, пов'язаних з діяльністю людини, таких як безконтрольне використання антибіотиків у великих кількостях пацієнтами, їх застосування в тваринництві для збільшення обсягів виробництва, також констатують забруднення водою антибіотиками як можливий наслідок слабкої очистки стічних вод підприємств. До факторів, які викликають стійкість, також може бути віднесено недостатнє дотримання правил гігієни або подовження курсів антибіотиків, на тлі їх низької активності, що є помилковим рішенням та сприяє розвитку резистентності.

З огляду на збільшення кількості інфекційних захворювань, і почастищення випадків резистентності раціональним підходом до подолання цієї проблеми може стати розширення арсеналу протимікробних засобів.

Нами сплановано та проведено синтез гібридних молекул з потенційною протимікробною активністю, що поєднують кумаринове ядро та 3-ціано-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофенового фрагмент. Скринінг протимікробної активності показав, що більшість досліджуваних сполук пригнічували ріст штамів *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 та *Bacillus subtilis* ATCC 6633.

УДК 547.587.51:615.281

ПРОТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ ЕТИЛ 2-{{(КУМАРИН-3-ІЛ)КАРБОНІЛ}АМІНО}-4,5,6,7-ТЕТРАГІДРО-1-БЕНЗОТІОФЕН-3-КАРБОКСИЛАТІВ

Уїргуї Х., Власов С.В.

Національний фармацевтичний університет

вул. Валентинівська, 4, 61168, м. Харків

sergiy.vlasov@gmail.com

Дані літературного аналізу найбільш авторитетних періодичних видань у галузі синтетичної та медичної хімії за останні роки вказують на те, що похідні кумарин-3-карбонових кислот широко використовуються останнім часом для боротьби з такими захворюваннями як хвороба Альцгеймера, рак, а також інфекційні захворювання.

Сучасний стан хімії кумаринів, а також велика кількість накопичених даних щодо антибактеріальних властивостей кумаринів робить перспективним пошук кумаринових похідних з протимікробною активністю.

Зважаючи на дані огляду літератури нами розроблено раціональну ефективну схему отримання сполук з потенційною протимікробною активністю – етил 2-{{(кумарин-3-іл)карбоніл}аміно}-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилатів.

Проведено раціональний дизайн синтезу проміжного етил 2-[(3-етокси-3-оксопропанол)аміно]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилату, а також його взаємодію з саліциловими альдегідами, яке дозволило отримати цільові заміщені амідні кумарин-3-карбонових кислот з високими виходами в одну стадію.

Для отриманих цільових сполук встановлено, що більшість з них активні по відношенню до штамів таких патогенних мікроорганізмів, як *Staphylococcus aureus* та *Bacillus subtilis*.

СИНТЕЗ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОХІДНИХ 7-ДЕАЗАПУРИНУ

Музичка Л.В., Смолій О.Б.

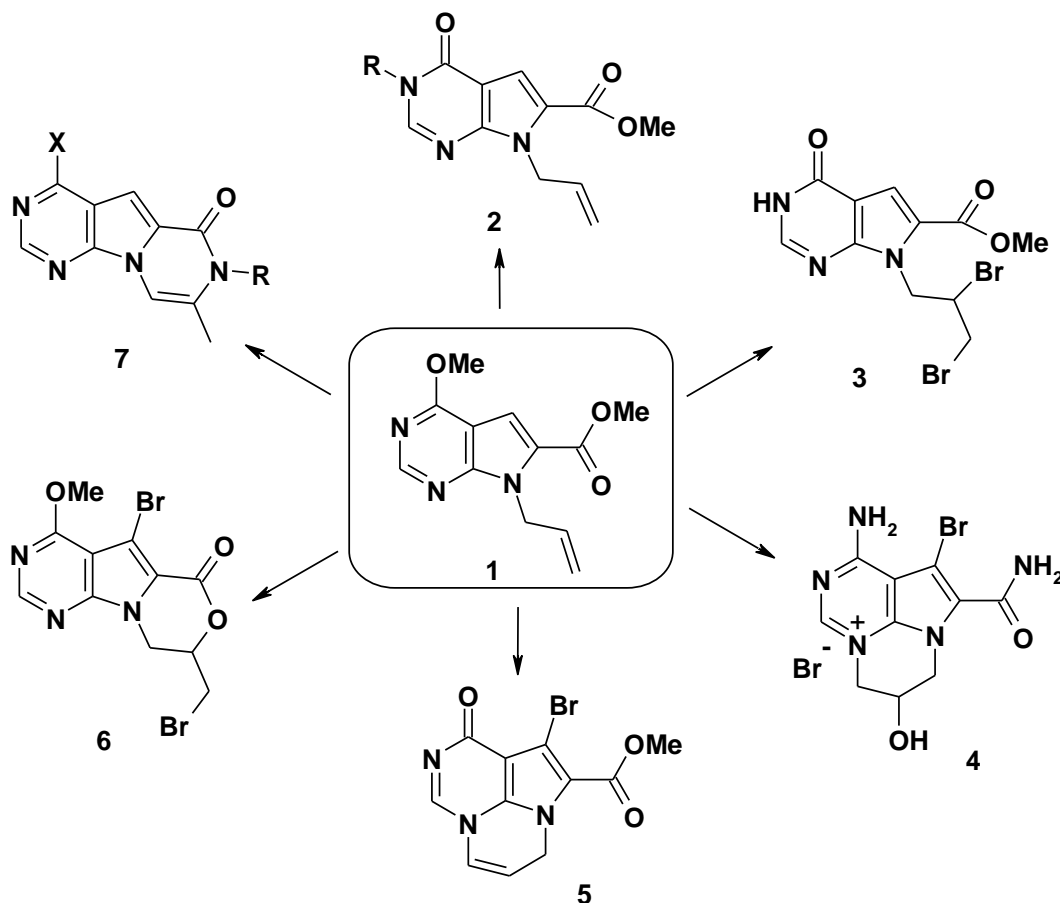
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

вул. Мурманська, 1, 02094, м. Київ

liubovmuzychka@gmail.com

Чималий інтерес до похідних 7-деазapurину (піроло[2,3-*d*]піримідину) та пошук ефективних підходів до синтезу таких сполук зумовлений широким спектром біологічної активності функціоналізованих піроло[2,3-*d*]піримідинів [1, 2].

Спрямована модифікація піролопіримідинового циклу певними функціональними групами (сполука **1**) виявилась перспективною для синтезу нових конденсованих похідних 7-деазapurину (**4-7**), а також невідомих раніше функціонально заміщених піроло[2,3-*d*]піримідинів (**2, 3**).



Вивчення реакції бромовання метилового естеру 4-метоксизаміщеної 7-алілпіроло[2,3-*d*]піримідин-6-карбонової кислоти **1** дало змогу отримати бромовмісні похідні 1-дезапіримідо[1,2,3-*cd*]пурину **4** та 2*a*,5*a*,7-триазаацетнафтилену **5**, перспективні для подальших цілеспрямованих синтезів невідомих раніше біологічно активних сполук. В залежності від природи реагентів та умов проведення реакції бромовання можливе утворення продуктів приєднання броду по подвійному зв'язку (сполука **3**) та трициклічних сполук з лактонним фрагментом – піримідо[5',4':4,5]піроло[2,1-*c*][1,4]оксазину (сполука **6**). Продукти реакції галогенолактонізації 7-алілпіроло[2,3-*d*]піримідин-6-карбонової кислоти виявились зручними та доступними реагентами у синтезі 4,7-заміщених піразино[1',2':1,5]піроло[2,3-*d*]піримідину **7**, структурних аналогів нещодавно схваленого препарату *Trilaciclib* [3].

Склад та будова синтезованих сполук підтверджена за допомогою даних хромато-, мас- та ЯМР (¹H, ¹³C) спектрів, а також результатами елементного аналізу. Подальша хімічна модифікація сполук **2-7** важлива для пошуку біологічно активних сполук.

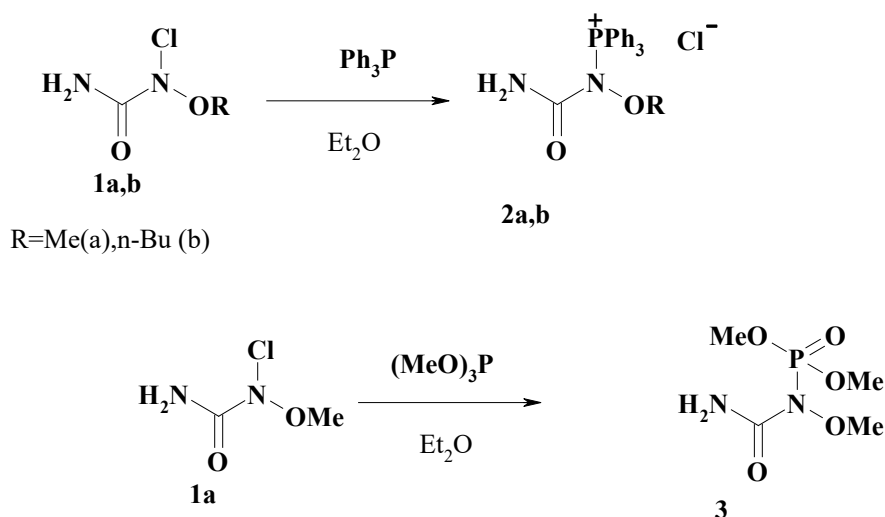
Література:

1. Pathania S., Rawal R.K. (2018). Pyrrolopyrimidines: An update on recent advancements in their medicinal attributes. *Eur. J. Med. Chem.*, 157, 503–526. <https://doi: 10.1016/j.ejmech.2018.08.023>
2. Kilic-Kurt Z., Aka Y., Kutuk O. (2020). Novel pyrrolopyrimidine derivatives induce p53-independent apoptosis via the mitochondrial pathway in colon cancer cells. *Chem. Biol. Interact.*, 330, 109236. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2020.109236>
3. Ferrarotto R., Anderson I., Medgyasszay B., García-Campelo M. (2021). Trilaciclib prior to chemotherapy reduces the usage of supportive care interventions for chemotherapy-induced myelosuppression in patients with small cell lung cancer: Pooled analysis of three randomized phase 2 trials. *Cancer Med.*, 10(17), 5748-5756. <https://doi: 10.1002/cam4.4089>

NEW PHOSPHORUS CONTAINING *N*-ALKOXYUREASShtamburg V.G¹, Klots E.A.¹, Kravchenko S.V.²¹*Ukrainian State Chemical Technology University**Gagarina str., 8, 49005, Dnipro*²*Dnipro State Agrarian and Economic University**Efremova str., 25, 49600, Dnipro**svtailor@ukr.net*

The different kinds of the substituted ureas use as pharmaceutical materials. The chemical properties of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas allow to create the new reaction strategies that give access to such new biological relevant scaffolds. But the nucleophilic substitution of the chlorine atom in *N*-alkoxy-*N*-chloroureas by P- nucleophile remains unstudied.

We have found that *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a,b** interact with triphenylphosphine selectively yielding triphenylphosphonic salts **2a,b**. *N*-Chloro-*N*-methoxyurea **1a** reacts with trimethylphosphite yielding compound **3**.



The compounds **2,3** are the unknown kinds of phosphorus containing derivatives of *N*-hydroxyurea and perspective biological relevant scaffolds.

**3-ALKOXY-1-PHENYL-5-(THIEN-2-YL)HYDANTOINDS,
3-ALKOXY-1,5-BIS(PHENYL)HYDANTOINS AND 1-ALKOXY-3-
ARYL-3A,8A-DIHYDROXY-1,3,3A,8A-TETRAHYDROINDENO
[1,2-D]IMIDAZOLE-2,8-DIONES**

Shtamburg V.G.¹ Anishchenko A.A.,² Kravchenko S.V.³,

Mazepa A.V.⁴, Rusanov E.B.⁵

¹*Ukrainian State Chemical Technology University*

Gagarina str., 8, 49005, Dnipro

²*Oles Honchar Dnipro National University*

Naukova str. 25, 49050, Dnipro

³*Dnipro State Agrarian and Economic University*

Efremova str., 25, 49600, Dnipro

svtailor@ukr.net

⁴*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine*

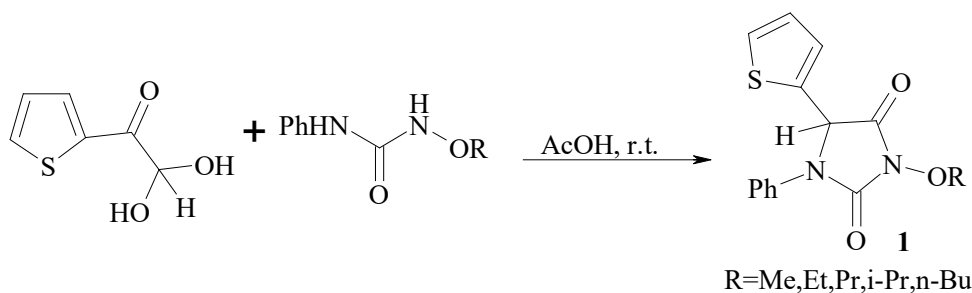
Luystdorfskaya Doroga str., 86, 65080, Odesa

⁵*Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

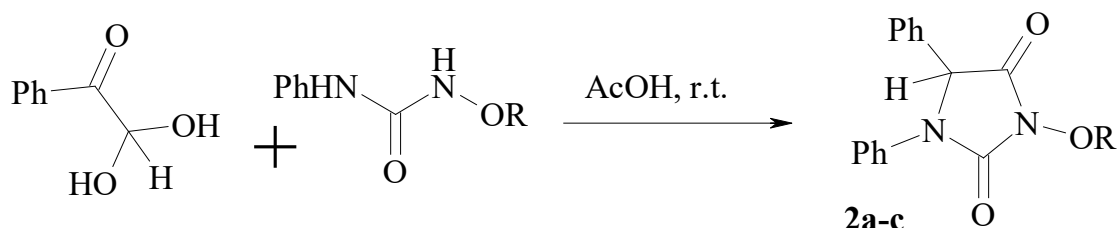
Murmanska str., 5, 02660, Kyiv

The relevance of the products which can be obtained by the *N*-alkoxy-*N'*-arylureas interaction with the arylglyoxals and ninhydrin is significant because of the importance of imidazolidin-2-ones and hydantoins among pharmaceutical materials. Aryl glyoxals and ninhydrin are widely used in synthesis of these biologically active nitrogen-containing heterocycles. It is therefore important to create the reaction strategies that give access to such new biological relevant scaffolds.

We had found that 2-thienylglyoxal selectively reacted with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature yielding only the unknown 3-alkoxy-1-phenyl-5-(2-thienyl)hydantoins **1**.

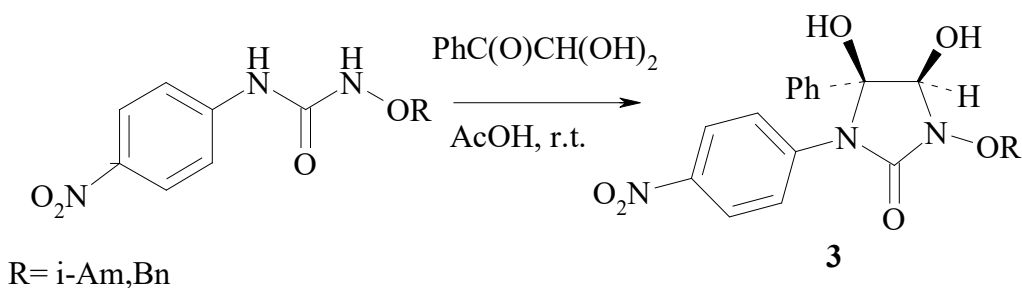


Phenylglyoxal reacts with *N*-alkoxy-*N'*-phenylureas in acetic acid at room temperature in most cases giving only 3-alkoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoin **2**.

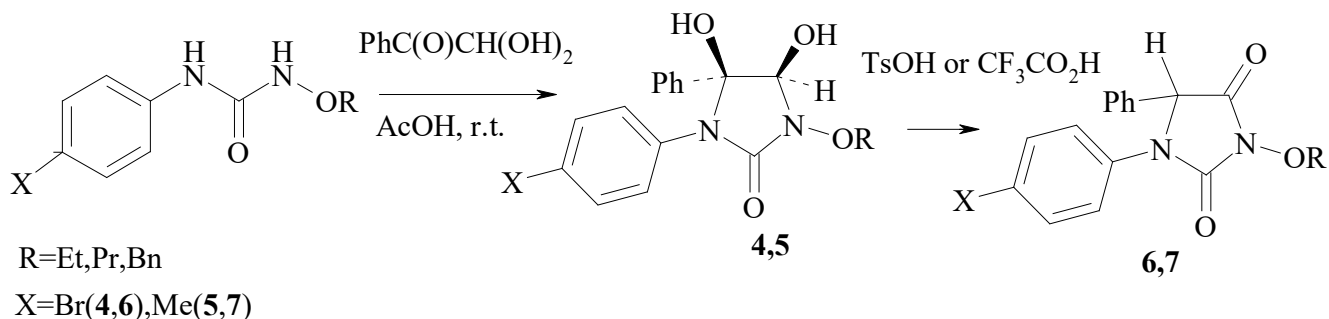


R=Et (a), n-Bu (b), n-C₈H₁₇ (c)

Phenylglyoxal interacts with *N*-alkoxy-*N'*-(4-nitrophenyl)ureas, *N*-alkoxy-*N'*-(4-bromophenyl)ureas, *N*-alkoxy-*N'*-(4-tolyl)ureas in the similar conditions yielding only 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **3**, 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-bromophenyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **4** and 3-alkoxy-*cis*-4,5-dihydroxy-1-(4-tolyl)-5-phenylimidazolidin-2-ones **5**, respectively. Compounds **4,5** give hydantoin **6,7** by the TsOH or CF₃CO₂H action.



R= i-Am, Bn

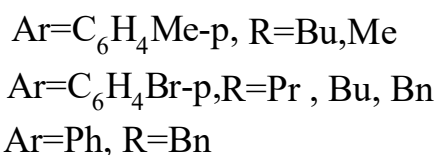
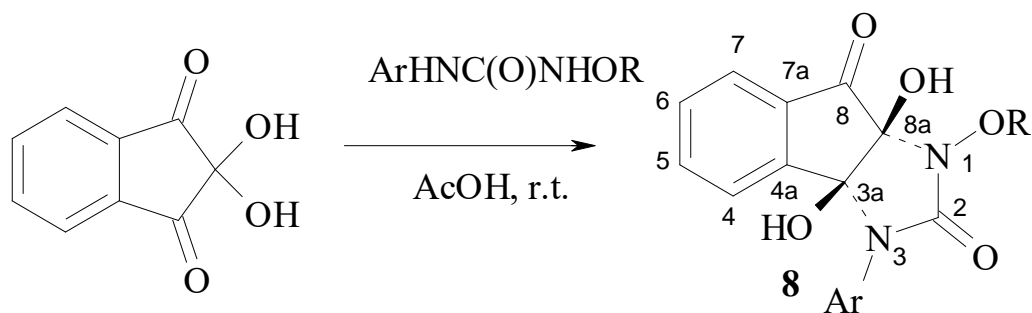


R=Et, Pr, Bn

X=Br(4,6), Me(5,7)

We had found that ninhydrin reacted with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas in acetic acid at room temperature selectively forming the 1-alkoxy-3-aryl-3a,8a-dihydroxy-

1,3,3a,8a-tetrahydroindeno[1,2-*d*]imidazole-2,8-diones **8**. The XRD study of the synthesized compounds **8** has revealed that there is the mutual *cis*-orientation of the C(3a)–OH and C(8a)–OH hydroxyl groups towards to each other. It has also found that the C(3a)–C(8a) and C(8)–C(8a) bonds are some elongated.



References:

1. Shtamburg V. G.; Shtamburg V. V.; Anishchenko A. A.; Mazepa A.V.; Rusanov E.B. Interaction of Ninhydrin with *N*-alkoxy-*N'*-arylureas and *N*-alkoxy-*N'*-alkylureas. 1-Alkoxy-3-aryl(alkyl)-3a,8a-dihydroxy-1,3,3a,8a-tetrahydroindeno [1,2-*d*]imidazole-2,8-diones: Synthesis and Structure. // J. Mol. Structure. – 2022. – 1248.
2. Shtamburg V. G.; Shtamburg V. V.; Anishchenko A. A.; Rusanov E.B.; Kravchenko S.V. The structure of 1-Ethoxy-3A,8A-Dihydroxy-3-(1-Naphthyl)methyl-1,3,3A,8A-Tetrahydroindenol[1,2-*d*]imidazole-2,8-dione // J. of Chemistry and Technologies. – 2021. – 29(2), 232-239.

STABILITY TESTING OF ALKALINE ALKYL XANTHATES OF SOLID CONSISTENCY

Goran Milentijević, Tijana Marinković, Milutin M. Milosavljević

Faculty of Technical Science, University of Priština

Knjaza Miloša 7, 38220, Kosovska Mitrovica, Serbia

milutin.milosavljevic@pr.ac.rs

Abstract. The stability of synthesized alkaline alkyl xanthates was investigated in this paper. Alkaline alkyl xanthates are synthesized starting from alcohols, sodium hydroxide and carbon disulfide. The synthesis reaction takes place by reacting alcohol, sodium hydroxide and carbon disulfide in xylene as a solvent, at elevated temperature in an equimolar amount. Reaction parameters were determined: reactant concentration, temperature, reaction time and concentration of the synthesized compound suspension in xylene. The structure of the synthesized sodium ethyl xanthate product was confirmed by FTIR, ¹H and ¹³C NMR and MS instrumental methods. The degradation of the obtained products was monitored by standard analytical methods in relation to the following parameters: time, temperature and pH value. Also, the concentrations of sulfide and trithiocarbonate, which occur during the degradation of the analyzed compounds, were determined.

Key words: alkyl xanthate, stability, xylene

I. Introduction. Xanthates have a pronounced selectivity of sulfide separation at their flotation concentration in the presence of tailings minerals, which are most often carbonates or silicates. It is known that xanthates are used in over 90% of plants for flotation concentration of Pb-Zn ores, 85% in flotation plants processing Cu-Zn ore and in over 70% of flotation plants for flotation concentration of Au-Ag ores. Flotation is the most common process applied in mineral separation to recover valuable minerals. In this process, the surface of a target mineral is rendered hydrophobic by the attachment of a collector by chemical adsorption, van der Waals forces, or electrostatic bonds. Collectors are generally active toward whole mineral classes, e.g., sulfide minerals, rather than toward a specific mineral. The limited resources of today's mining industry increase the need for the development of more efficient collectors along with reducing environmental risks [1-3]. Since the beginning of the twentieth century, xanthates (O-alkyl dithiocarbonates) have been enormously used as reagents for the flotation concentration of Pb-Zn, Cu-Zn and Au-Ag ores [4-6] because of their capability of attaching to hydrophobic agents. Metal-xanthate complexes and their adducts with a variety of Lewis bases have been

extensively studied [7] and the soluble alkali xanthates are widely used in the extraction and purification of Hg, Ag, Cd *etc.* [8]. Along with mineral separation to recover valuable minerals, the application of xanthates in flotation processes will enable improved selective adhesion which can allow economic recycling and contribute to green chemistry in waste water treatment. The difference in the collectors is presented in selectivity, which is based on their strength to adjust to the hydrophobic agents on one side and to the bubble of the air, on another side. The collector capability can be improved by increasing their activity and adhesive ability. According to their chemical compositions and affinities, some flotation collectors will tend to be attracted to some compounds more than another, based on their selectivity. As process of flotation is based on differences in surface properties of different compounds in aim to achieve separation, the adjusted selectivity of collectors presents the aim of research. The selectivity depends on the structure of the xanthates hydrocarbon (C–H) chain, which affect flotation recovery. The effectiveness and the adhesive power of xanthates increase with increasing chain length, depending on the chain structure: branched and straight chains. From the other side, the exploitation of biomass-derived molecules is an increasingly developed strategy for cleaner production improving the sustainability by reducing impacts on the environment [9].

Xanthates are most commonly obtained by the reaction of alcohol, hydroxide and carbon disulfide, or by reaction of alkoxide, which is obtained in the reaction of alcohol and hydroxide, alcohol and alkali metal, ether and hydroxide with carbon disulfide [10]. There are a number of technological procedures for the synthesis of alkaline alkyl xanthates, many of which are applied at the industrial level and protected by patent applications [11, 12].

In this paper, the process of synthesis of xanthates starting from the corresponding alcohol and sodium hydroxide in the reaction with carbon disulfide in the reaction medium xylene is presented. The obtained compounds were analyzed in a certain time interval at different temperatures and pH values. The obtained results are significant from the aspect of storing the final products in order to preserve the environment.

2. Experimental part. All reagents and chemicals for the synthesis were purchased from commercial sources (Sigma). All commercially available chemicals: chloroform, xylene, sodium hydroxide, potassium hydroxide, carbon disulfide, ethanol, hydrochloric acid, calcium chloride, were purchased from Sigma-Aldrich. All solvent were of reagent purity and used without further purification.

The ^1H and ^{13}C NMR spectral measurements were done on a Varian Gemini 2000. The spectra were recorded at room temperature in deuterated chloroform (CDCl_3) at ambient temperature. The chemical shifts are expressed in ppm values referenced to TMS ($\delta\text{H} = 0$ ppm) in ^1H NMR spectra, and the residual solvent signal ($\delta\text{C} = 39.5$ ppm,) in ^{13}C NMR spectra. The chemical shifts were assigned by the complementary use of DEPT, two dimensional ^1H - ^{13}C correlation HETCOR and by selective INEPT long-range experiments. Fourier-transform infrared spectra have been recorded in transmission mode using a Bomem (Hartmann & Braun) spectrometer.

2.1. Sodium-ethylxanthate synthesis (Na-EtX). The synthesis of sodium or potassium alkyl xanthogens in a suitable organic solvent (xylene) can be shown by the following reaction scheme:

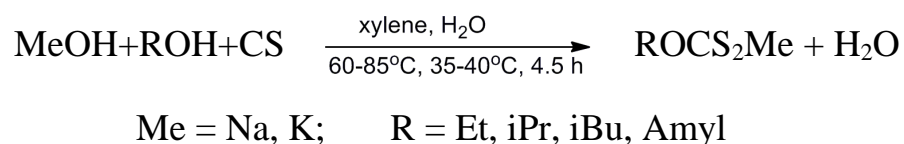


Fig. 1. Reaction of alkali alkyl xanthate synthesis

The synthesis of all products was done according to the reaction scheme shown in Fig. 1, and only the procedure for the synthesis of sodium ethylxanthogens is described. An amount of 96 g (2.30 mol) of 96.7% sodium hydroxide and 25 cm³ of water were added to a three-necked flask of 4 dm³, equipped with a stirrer, dropping funnel, reflux condenser and thermometer, and the mixture was heated while sodium hydroxide was dissolved. Afterwards, a mixture of 110.0 g (2.30 mol) of 96.0% ethanol and 1400 cm³ of xylene was added using a dropping funnel, followed by stirring and heating the reaction mixture at a temperature of 65 °C for 1.5 hours. The reaction mixture became silvery white and quite viscous, so the intensive mixing is necessary. After 1.5 hours, the reaction mixture was cooled to 35 °C when the addition of 128.0 cm³ (2.1 mol) of 98.0% of carbon disulfide started. Carbon disulfide was added dropwise during 1.5 hours while maintaining the reaction mixture temperature in the range 35-40 °C. After that, the suspension was filtered, the filtrate was used again for the next synthesis reaction, and the filtration cake - xanthate was dried in a vacuum oven at 60 °C to a moisture content of 0.2%. The product obtained is cooled and used for analysis on the content of pure substance I in stability testing experiments. Yield 88.2%, purity 92.2%.

2.2. Analytical methods of xanthates analysis [13]

2.2.1. Laboratory procedure for determining the active substance content of xanthate in the synthesized compounds. The mixture of about 0.5 g xanthate sample accurately weighed on the analytical balance, 50 cm³ of distilled water and 20 cm³ of 10% BaCl₂ solution was first well stirred, and then left to obtain the precipitate which was filtered and the filtrate was collected catches in the Erlenmeyer flask of 300 cm³, then 35 cm³ of 1 M HCl solution was added and allowed to stand for 40 minutes. After that, the excess acid was retitrated with 0.1 M NaOH solution to the end point with the methyl-rot indicator to the yellow color.

The following formula was used for the calculation:

$$\% \text{ MeSCSOR} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ 0.1 M HCl} \times F_{0.1\text{M HCl}} - \text{cm}^3 \text{ 0.1 M NaOH} \times F_{0.1\text{M NaOH}}) \times E \times 100}{m_{\text{sample}}}$$

where E = 0.1442 for Na-EtX; E = 0.01582 for Na-iPrX; E = 0.01722 for Na-iBuX; E = 0.01603 for K-EtX; E = 0.01883 for K-iBuX; and E = 0.02023 for K-AmX.

2.2.2. Laboratory procedure for determination of sulfides in xanthate. A sample of 2-3 g of xanthate was measured and quantitatively transferred to a measuring flask of 250 cm³, 50 cm³ of water was added, and then 10 cm³ of 10% BaCl₂ solution was added, and filled up to the graduation mark with distilled water. This way, sulfates, sulfites and carbonates are precipitated. After standing for 30 minutes, the mixture was filtered and to 50 cm³ of the filtrate, 50 cm³ of a 1 M solution of HCl was added and left to stand for one hour. The excess acid is titrated with 0.1 M NaOH solution to the end point with methyl orange (volume A), and then continued titration with phenolphthalein (volume B). The difference B-A refers to the content of sulfide S²⁻ in xanthate.

$$\% \text{ Na}_2\text{S} = \frac{2 \cdot (B - A) \times F_{0.1\text{M HCl}} \times 3.9 \times 5}{m_{\text{sample}} \times 10} \quad \% \text{ K}_2\text{S} = \frac{2 \cdot (B - A) \times F_{0.1\text{M HCl}} \times 5.5 \times 5}{m_{\text{sample}} \times 10}$$

2.2.3. Laboratory procedure for determination of trithiocarbonates in xanthate. A sample of 2-3 g of xanthate was measured and dissolved with 20 cm³ of distilled water and 100 cm³ of ethanol and 5 cm³ of 10% zinc chloride solution were added. After 10 minutes, the mixture is filtered through the G4 filter, the precipitate was well washed with ethanol, followed by distilled water. The combined filtrate was treated with 15 cm³ of 1 M hydrochloric acid solution and allowed to stand for 30 minutes. After that, an excess of iodine was added which, after 15 minutes, was titrated backwards with a standard solution of 0.1 M Na₂S₂O₃. Under these conditions, sulfide and thiocarbonate also react, so it is necessary to correct the values by reduction for a particular sulfide.

$$\% \text{Na}_2\text{CS}_3 = \frac{(V_{0.1\text{M J}_2} \times F - V_{\text{cm}^3 0.1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times F) \times 7.7}{10 \times m_{\text{sample}}}$$

$$\% \text{K}_2\text{CS}_3 = \frac{(V_{\text{ml } 0.1\text{M J}_2} \times F - V_{\text{cm}^3 0.1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times F) \times 9.3}{10 \times m_{\text{sample}}}$$

3. Results and discussion

3.1. Results of the optimization of Na-EtX synthesis parameters. In the experimental part of this paper, optimal parameters of sodium/potassium alkyl xanthate synthesis were determined following the reaction of alcohol, sodium/potassium hydroxide and carbon disulfide in xylene as the reaction medium. The optimization of the synthesis process was made by determining the yield of the obtained products and the content of the active substance (concentration of the obtained product in the aqueous solution) depending on the reaction parameter: reaction time, temperature of the first and second reaction step, molar ratio of reactants, percentage of suspension of the reaction mixture (amount of solvent used - xylene). The results of the optimization of the Na-EtX synthesis and K-EtX are presented in Table 1. In an analogous manner according to the optimal synthesis of the Na-EtX, a series of alkyl xanthates was synthesized: sodium isopropyl xanthate (Na-iPrX), sodium isobutyl xanthate (Na-iBuX), potassium ethyl xanthate (K-EtX), potassium izobutyl xanthate (K-iBX) and potassium amyl xanthate (K-AmX) and obtained results on the optimization of the synthesis procedure in the laboratory conditions are presented in Table 1.

Table 1. Results of the optimization of sodium/potassium alkyl xanthates synthesis

Product	Reaction conditions			Molar ratio of reactants ROH ^b : MOH ^c : CS ₂	Yield (%)
	Time (h)	Temperature ^a (°C)	Product suspension (%)		
Na-EtX	4.5	60-65/35-40	20	1.10:1.10:1.00	88.2
Na-iPrX	4.5	70-75/35-40	20	1.03:1.00:1.04	90.9
Na-iBuX	4.5	75-80/35-45	20	1.03:1.00:1.05	92.0
K-EtX	4.5	55-60/35-40	5	1.10:1.00:1.00	93.8
K-iBuX	5.0	80-85/35-45	20	1.05:1.00:1.07	92.8
K-AmX	5.0	80-85/35-45	20	1.05:1.00:1.06	93.0

^a Temperature of I reaction step/temperature of II reaction step; ^b R-Et, iPr, iBu, Am; ^c M – Na, K

Based on the experimental results of the optimization of the conditions of the sodium/potassium alkyl xanthates synthesis, the main conclusion is that the reaction time parameter for all the experiments shown is 4.5 to 5.0 hours. The reaction time of 5.0 hours is optimal in the synthesis of K-iBuX and K-AmX. The molecular ratio of the reactants is intended to be such that alcohols are used from 3 to 10% and the carbon disulfide from 4 to 7% in excess. Further reactants addition does not lead to an increase in yield, but widens the possibility of side-effects (the formation of trithiocarbonate and sulfide). The optimum temperature for the first reaction step is 60-85 °C, and for the second 35-45 °C, with lower reaction temperatures for the synthesis of Na-EtX, Na-iPrX and K-EtX. In all experiments, the concentration of suspension of xanthates products is optimal, except in the synthesis of K-EtX where concentration of the suspension was 5%. Increasing the concentration of reactants in order to increase the productivity of the reactor does not give a quality product due to inability to efficiently mix the reaction mixture and to perform the reaction. The highest yield achieved is for the synthesis of K-EtX, and the lowest for Na-iPrX, what can be explained by the steric factor of the nucleophile in the reaction of the alkoxide ions to the carbon disulfide. Thus, the nucleophilic attack by the ethoxide ions on carbon disulfide is more efficient than by isopropoxide and isobutoxide, because of more pronounced steric disturbances. In the synthesis of Na-iBuX, a higher yield (92.0%) was achieved due to less steric interference due to the greater distance of the isopropyl group from the oxygen in the alcohol.

3.2. The results of the stability test of the synthesized sodium/potassium alkyl xanthates. The stability of xanthate as a function of storage time, pH and temperature was investigated in the literature [14] by monitoring the change in the absorption of the solution at a certain wavelength. It was found that with a decrease in pH value from 10 to 5, prolongation of storage time and increase in temperature leads to the decomposition of xanthate. In our work, the stability of synthesized xanthates was studied by analyzing the content of active substance, sulfide and trithiocarbonate as degradation products in certain time intervals by varying pH and temperature. Table 2 shows the results of decomposition of alkyl xanthate depending on the storage time at constant temperature and pH.

Table 2. The results from the stability test of the synthesized alkyl xanthates depending on the storage time

Time (days)	0			30			60			90		
	% a.s.	% Sulf. ^c	% Trit. ^d	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.
Na-EtX	88.0	1.4	0.30	88.0	1.4	0.30	87.8	1.4	0.30	87.8	1.4	0.30
Na-iPrX	90.9	1.8	0.36	90.8	1.7	0.36	90.9	1.8	0.35	90.1	1.7	0.36
Na-iBuX	92.0	1.7	0.35	90.2	1.7	0.35	89.6	1.7	0.35	87.0	1.6	0.40
K-EtX	93.8	1.7	0.40	93.0	1.7	0.42	92.8	1.7	0.40	90.5	1.8	0.43
K-iBuX	92.8	1.5	0.32	91.2	1.5	0.31	88.5	1.4	0.32	88.0	1.5	0.32
K-AmX	93.0	1.5	0.34	90.2	1.5	0.33	90.2	1.5	0.34	90.1	1.6	0.35

^a pH value of the obtained xanthates solution was in the range from 11.7 to 12.2, T = 20 °C;

^c Sulfide percentage; ^d trithiocarbonate percentage

It can be noticed that sodium ethyl xanthate and sodium isopropyl xanthate are stable and that their concentrations remained almost unchanged during the sixty-day period. Thus, the tested sodium ethyl xanthate and sodium isopropyl xanthate practically did not degrade under the test conditions for sixty or more days. The concentration of sodium isobutyl xanthate showed the greatest decrease compared to other sodium xanthates, ranging from 92.0 to 87.0% over a 90-day time interval. The results of the xanthate stability test showed that sodium xanthates were more stable than potassium xanthates in the same time interval and under the same conditions (temperature of 20 °C and pH in the range of 11.7 to 12.2). The tested potassium xanthates, KiBuX and KAMX, are more stable than KETKS in the same storage time interval and under the same conditions. The concentrations of the present sulfides and trithiocarbonates in the final product are in the range from 1.4% to 1.8% for sulfide and from 0.30% to 0.43% for trithiocarbonate. These by-products are formed by reaction of carbon disulfide and alkali present in excess. Developed method, i.e. appropriate control of reaction condition/procedure, minimizes the side-reaction which generates trithiocarbonate. Namely, if alcohol reacts more readily with alkoxide, then carbon disulfide will be mostly consumed in the reaction. Otherwise, if there is a greater amount of free alkalis, the formation of trithiocarbonates will occur

which are formed by the reaction of the present alkali with carbon disulfide following by water releasing during the xanthate synthesis:



In the initial step of addition of CS_2 to the reaction mixture, xanthate is formed, which is dissolved in the present water added at the beginning of the synthesis in the step of dissolution of sodium hydroxide and the water formed during the alcohol production step. The obtained alcohol is dissolved in xylene, which is present in the reaction mixture, and the resulting xanthate, insoluble in xylene, is dissolved in water present in the reaction mixture. The resulting alkoxide reacts with carbon disulfide, whereby xanthate is formed which is dissolving in water, so the reaction, further, is successively carried out with a maximum conversion. In this way, the equilibrium reaction between alcohol and sodium hydroxide is shifted to the formation of alkoxide. As the reaction of CS_2 and the resulting alkoxide in the first stage of synthesis continues, the second step of the xanthate formation virtually moves the balance of the first reaction step to the right. The maximum conversion of the reactants to the xanthate product is achieved and it is obtained in the form of a suspension in the xylene reaction medium. Unless xanthates are to be obtained in the form of an aqueous solution of the defined concentration, the reaction mixture is cooled down and filtrated after synthesis. Synthesized xanthate is isolated as a filtration cake, and filtrate - xylene is used again for new synthesis reaction.

The selectivity depends on the structure of the xanthates hydrocarbon chain which affects flotation recovery. An optimized laboratory procedure for the synthesis of sodium/potassium alkyl xanthates in the form of aqueous solutions, the reaction of alkoxide obtained in the reaction of alcohol and sodium/potassium hydroxide (step I reaction) and carbon disulfide, was performed to give the corresponding sodium/potassium alkyl xanthate (II reaction step). Xylene is used as a solvent since it dissolves alkoxide, while the xanthate product builds a suspension.

Table 3 shows the results of stability testing of the synthesized compounds as a function of storage temperature at constant pH and time of 24 hours. Based on the results shown in the Table 3, it can be seen that there was a significant degree of degradation of the synthesized products with increasing temperature. Namely, sodium

Table 3. The results from the stability test of the synthesized alkyl xanthates depending on the temperature

Temp., °C	20			30			50			70		
Xanthate ^a	% a.s.	% Sulf. ^c	% Trit. ^d	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.
Na-EtX	88.0	1.4	0.30	87.0	1.4	0.30	83.0	1.9	0.32	77.8	2.9	0.49
Na-iPrX	90.9	1.8	0.36	88.9	1.7	0.36	86.9	2.0	0.38	87.1	2.4	0.51
Na-iBuX	92.0	1.7	0.35	91.0	1.7	0.35	88.9	2.3	0.39	88.0	2.9	0.50
K-EtX	93.8	1.7	0.40	90.8	1.7	0.42	85.8	2.6	0.45	72.5	3.5	0.61
K-iBuX	92.8	1.5	0.32	90.8	1.5	0.31	86.8	2.6	0.42	75.0	4.1	0.51
K-AmX	93.0	1.5	0.34	90.0	1.5	0.33	89.0	2.4	0.40	80.1	2.8	0.45

^a pH value of the obtained xanthates solution was in the range from 11.7 to 12.2, time 24 h ;

^c Sulfide percentage; ^d trithiocarbonate percentage

alkyl xanthate shows greater stability than potassium alkyl xanthate. Thus, Na-iBrX decomposes from 92.0% at a temperature of 20 °C to 88.0% at a temperature of 70 °C, and Ki-ButX at the same temperature of 70 °C is decomposed to contain an active substance content of 75.0%. All synthesized products show stability at a temperature of 30 °C, while a further increase in storage temperature leads to significant degradation of the mixture.

Table 4 shows the results of pH-dependent stability testing of the synthesized compounds at a constant storage temperature of 25 °C and a time of 24 hours.

Based on the results shown in Table 4, it can be observed that with increasing acidity of the xanthate solution, degradation occurs in all tested compounds. In this case, too, the degree of degradation is higher in sodium than in potassium alkyl xanthogens.

4. Conclusion. In this paper, an optimized laboratory procedure for the synthesis of sodium/potassium alkyl xanthate in a suitable reaction medium xylene is presented and the stability of the synthesized blueberries is investigated. The parameters of synthesis in laboratory conditions were defined and the analysis of the obtained products on the content of active substance, trithiocarbonate and sulfide, which are formed as by-products in the synthesis reaction, was performed.

Table 4. The results from the stability test of the synthesized alkyl xanthates depending on the pH-value

pH-value	12,5			10,0			7,0			5,0		
	% a.s.	% Sulf. ^c	% Trit. ^d	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.	% a.s.	% Sulf.	% Trit.
Na-EtX	88.0	1.4	0.30	87.8	1.4	0.30	81.0	1.9	0.32	76.8	2.9	0.49
Na-iPrX	90.9	1.8	0.36	89.9	1.7	0.36	82.9	2.0	0.38	84.1	2.4	0.51
Na-iBuX	92.0	1.7	0.35	91.6	1.7	0.35	87.9	2.3	0.39	85.0	2.9	0.50
K-EtX	93.8	1.7	0.40	92.8	1.7	0.42	85.0	2.6	0.45	70.8	3.5	0.61
K-iBuX	92.8	1.5	0.32	91.8	1.5	0.31	86.2	2.6	0.42	71.0	4.1	0.51
K-AmX	93.0	1.5	0.34	92.5	1.5	0.33	88.9	2.4	0.40	75.1	2.8	0.45

^a Temperature 25 °C, time 24 h; ^c Sulfide percentage; ^d trithiocarbonate percentage

Based on the obtained reproductive results, which relate to the high percentage of conversion of reactants into products and the simplicity of the defined procedure in mild reaction conditions with recycling of the reaction medium, the presented technological procedure can be applied at the industrial level. Furthermore, the results obtained in stability testing procedures can be used for safe storage of products in industrial production conditions.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Serbia (Project Number 43007).

References:

1. Kemppinen, J.; Aaltonen, A.; Sihvonen, T.; Leppinen, J.; Sirén, H. Xanthate degradation occurring in flotation process waters of a gold concentrator plant. *Miner. Eng.* **2015**, *80*, 1–7.
2. Savaş, Ö.; Gülşah, E. Determination of Optimum Parameters for Flotation of Galena: Effect of Chain Length and Chain Structure of Xanthates on Flotation Recovery. *ACS Omega* **2019**, *4*, 1516–1524.
3. Limei, B.; Jie, L.; Yuexin, H.; Kai, J.; Wenqing, Z. Effects of Xanthate on Flotation Kinetics of Chalcopyrite and Talc. *Minerals* **2018**, *8*, 369-382.
4. Rao, S.R.; Finch, J.A. Base metal oxide flotation using long chain xanthates. *Int. J. Miner. Process.* **2003**, *69*, 251– 258.
5. Lin, S.; Liu, R.; Bu, Y.; Wang, C.; Wang, L.; Sun, W.; Hu, Y. Oxidative Depression of Arsenopyrite by Using Calcium Hypochlorite and Sodium Humate.

Minerals 2018, 8(10), 463-477.

6. Zhang, Y.; Shao, Y.; Zhang, R.; Li, D.; Liu, Z.; Chen, H. Dating Ore Deposit Using Garnet U–Pb Geochronology: Example from the Xinqiao Cu–S–Fe–Au Deposit, Eastern China. *Minerals* 2018, 8(1), 31-48.

7. Xiong, R.G.; Yu, Z.; Liu, C.M.; You, X.Z. Crystal structure and magnetic properties of anovel cis-4,4 -bipyridine polymeric complex of Ni(II). *Polyhedron* 1997, 16, 2667–2670.

8. Reddy, P.Ch.; Rangamannar, B. Comparative substoichiometric extraction and quantification of mercury in geological water samples with potassium salts of ethyl, pro-pyl, butyl, pentyl and benzyl xanthates. *J Radial Nucl Chem*, 1996, 213, 9–19.

9. Kyzas, G. Z.; Matis, K. A. The Flotation Process Can Go Green, *Processes* 2019, 7, 138-151.

10. Milosavljević, M. M.; Mijin, D. Ž.; Milisavljević, S. S.; Elezović, N. M.; Milanović, J. K. New facile one-pot synthesis of S-alkyl thiolcarbamates from xanthate in water. *Monatsh Chem* 2013, 144, 1833-1837.

11. Mohamed, A. A.; Kani, I.; Ramirez, A. O.; Fackler, J.P. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Dinuclear Gold(I) Xanthate Complexes: X-ray Structure of [Au₂(nBu-xanthate)₂]. *Inorganic. Chem.* 2004, 43, 3833-3839.

12. Weien P.; Tao S.; Weiping L.; CN104774166 (A), 2015

13. National Standard of Chinese Standard YS/T271.1-1994, p. 1-7.

14. Mustafa, S.; Hamid, A.; Naeem, A.; Sultana Q. Effect of pH, Temperature and Time on the Stability of Potassium Ethyl Xanthate. *Jour. Chem. Soc. Pak.* 2004, 26(4), 363-366.

OPTIMIZATION OF N-ETHYL-O-ISOPROPYLTHIONCARBAMATE SYNTHESIS REACTION PARAMETERS BY THIONFORMATE AMINOLYSIS

Tijana Marinković, Goran Milentijević, Milutin M. Milosavljević

Faculty of Technical Science, University of Priština

Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Serbia

milutin.milosavljevic@pr.ac.rs

Abstract. This paper presents an investigation of the optimization reaction of the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate in one step of the reaction starting from isopropyl alcohol, carbon disulfide, potassium hydroxide, chlorination of the reaction mixture and finally the reaction with the corresponding ethylamine. The formed propargyl-chlorothionformate in the first phase of the reaction performs the acylation of ethylamine, ie ethylamine reacts with the propargyl-chlorothionformate by performing aminolysis. The described methods of synthesis achieve a significant yield, and the obtained thion carbamates show a high degree of purity. The synthesized product N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate has the trade name "Selkol" and is used as a selective reagent for flotation of copper and zinc ores.

Keywords: alkyl xanthate, N-ethyl-O-isopropyl thiocarbamate, aminolysis, flotation

1. Introduction. Thiocarbamates are thiocarbamic acid derivatives, namely thiol and thion esters [1]. These compounds have a pronounced biological activity [2] with a very wide spectrum of action and are used as fungicides [3, 4, 5], bactericides [4, 6], herbicides [7, 8], germicides [9], pesticides [10, 11, 12], insecticides [13, 14], etc. Also, O-alkylthionic carbamates are used as polymerization accelerators and selective flotation reagents [13]. Thiocarbamates can be obtained by reacting O, S-diesterdithio-carboxylic acid in aqueous or alcoholic solution with primary or secondary amines, as well as by reacting monothiocarboxylic acid O-ester chloride with amines [16]. Preparation of thion- and thiol-carbamic esters is obtained by reaction of alkaline xanthates, alcohol and oxidizing agent [17]. The synthesis of thiocarbamates from thiols and isocyanates can be performed in the presence of catalysts with and without the presence of solvents [18]. In addition to the known synthetic methods [18-23], thiocarbamates can also be obtained by reacting sodium or potassium xanthate in aqueous solution with primary or secondary amines and in the presence of elemental sulfur

[24]. Thiocarbamates can also be obtained by the reaction of xanthate and amine in the presence of nickel (II) sulfate heptahydrate as a catalyst [25], and by the oxidation reaction of amine salts of xanthogenic acid with hydrogen peroxide or sodium hypochlorite, a high yield of isopropylthiocarbamate is achieved [26]. Methods for the synthesis of alkyl thionic carbamate by the reaction of alkyl dioxanthogens and amines in the presence of an oxidizing agent have been described [27]. In our published work, the methods for the synthesis of isobutylthiocarbamate by the reaction of the sodium salt of isobutylxanthogen acetic acid and the corresponding amines are described, and three comparative synthesis methods are presented starting from potassium isobutyl xanthate and amines in the presence of various oxidizing agents [28]. O-alkyl- and O-arylthioncarbamates can be obtained by the reaction of dialkylthiocarbamoyl chloride, which are formed by chlorination of thiuram disulfide and the corresponding alcohol. The synthesis reaction requires the isolation and purification of dialkylthiocarbamoyl chloride, which is subsequently reacted with the corresponding alkoxide in the presence of tetra butyl ammonium bromide [29].

This paper presents a process for the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate in one step of the reaction starting from isopropyl alcohol, carbon disulfide, potassium hydroxide, chlorination of the reaction mixture and finally the reaction with the corresponding ethylamine. Isopropyl alcohol reacts with potassium hydroxide in xylene as a solvent to form potassium isopropyl oxide. Carbon disulfide is then added, which with the potassium isopropyl oxide obtained gives potassium isopropyl oxantate suspended in xylene. Water is added to the reaction mixture to dissolve the xanthate, then chlorine is introduced, which oxidizes potassium isopropylxanthogenate to isopropyl dioxanthogenate, which appears as a suspension in water. The introduction of chlorine into the reaction mixture was prolonged and isopropyl xanthogen chloride (iso-propyl chlorothioformate) dissolved in xylene was obtained, and the suspension was lost due to the disappearance of the unreacted isobutyl dioxanthogenate. Next, ethylamine reacting with isopropyl xanthogen chloride is added to the reaction mixture to give the corresponding isopropyl thioncarbamate dissolved in xylene.

2. Experimental part. As part of the experimental work, the synthesis of N-alkyl-, N, N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-isopropylthioncarbamates was performed starting from iso-propyl alcohol, potassium hydroxide and carbon disulfide, with the

first formation of potassium isopropylxanthogenate in the form suspensions in xylene. The obtained xanthate is converted into isopropyl-chlorothion formate using chlorine, which gives the corresponding O-isopropylthioncarbamate by amination with amines. The obtained products were analyzed by FTIR, ^1H and ^{13}C NMR instrumental methods. Purity was determined by gas chromatographic method and confirmed by determining the elemental analysis of the compound. Optimization of the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate was performed in relation to: reaction time, molar ratio of reactants and reaction temperature, and then, according to the defined optimized procedure, a number of products N-alkyl-, N, N-dialkyl- and N- cycloalkyl-O-isopropylthioncarbamate.

2.1. Optimal laboratory procedure for the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate (Method A). In a 500 cm³ three-necked balloon equipped with a return condenser, drip funnel, thermometer, magnetic stirrer, discharge hose, calcium hydroxide filling and ammonium hydroxide bubble bottle and water vacuum pump to provide low vacuum, was added 11.4 g (0.20 mol) 98.0% potassium hydroxide and add 3.0 cm³ of water. The heating is switched on and the potassium hydroxide dissolves. Then, using a dropping funnel, a mixture of 12.85 g (0.21 mol) of 98.0% isopropanol and 250 cm³ of xylene was added, with stirring and heating the reaction mixture to 75 to 80°C for 1.5 hours. The reaction mixture becomes silvery white in color and is quite viscous, so intensive mixing is necessary. After 1.5 hours, the reaction mixture was cooled to 30°C, when the addition of 12.3 cm³ (0.21 mol) of 98.0% carbon disulfide began. Carbon disulfide is added dropwise using a dropping funnel over 1.5 hours while maintaining the temperature of the reaction mixture from 35 to 40°C to give iso-propyl xanthate, which is suspended in xylene. Chlorine gas 15 g (0.21 mol) was then bubbled into the reaction mixture resulting in suspension (due to formation of free Sulfur) over a period of 3 to 4 h at 40 to 45 °C. After completion of chlorination, O-isopropylchlorothioformate dissolved in xylene was obtained, and sulfur particles were suspended in the reaction mixture. When sulfur is not expiring any more from reaction mixture, 70% ethyl-amine was added dropwise with 32.02 cm³ (0.4 mol), by holding temperature conditions of 30 to 35 °C for 1.5h. After cooling, reaction mixture was filtered, and washed twice by hydrochloric acid (1:1) to the neutral reaction with aim to remain regeneration of ethyl-amine. Xylene is separated and removed by distillation and re-used for new reaction of synthesis.

The *O*-isopropyl-*N*-ethylthioncarbamate product were predistilled under vacuum of 20 mmHg and temperature of 115-120°C. Purity of product was remained by GC chromatography giving 98.6% purity, with yield of 82.0%.

2.2. Optimal laboratory procedure for the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate (Method B). In a 500 cm³ three-necked balloon equipped with a return condenser, drip funnel, thermometer, magnetic stirrer, discharge hose, calcium hydroxide filling and bubble bottle with ammonium hydroxide and water vacuum pump to provide low vacuum, 11.4 g (0.20 mol) 98.0% potassium hydroxide was added and add 3.0 cm³ of water. The heating was switched on which leads to the dissolution of potassium hydroxide. Then, using a dropping funnel, a mixture of 12.85 g (0.21 mol) of 98.0% isopropanol and 250 cm³ of xylene was added, with stirring and heating the reaction mixture from 75 to 80 °C for 1.5 hours. The reaction mixture becomes silvery white in color and is quite viscous, so intensive mixing is necessary. After 1.5 hours, the reaction mixture was cooled to 30 °C, when the addition of 12.3 cm³ (0.21 mol) of 98.0% carbon disulfide began. Carbon disulfide was added dropwise via a dropping funnel over 1.5 hours while maintaining the temperature of the reaction mixture from 35 to 40°C to give iso-butyl xanthate, which was suspended in xylene. After that, 40.0 cm³ of water was added to the reaction mixture, resulting in dissolving the obtained isopropylxanthogenate. Chlorine gas is then introduced 15 g (0,21 mol) was bubbled into the reaction mixture resulting in suspension (due to formation of free Sulphur) over a period of 3 do 4 h at 40 do 45 °C. After completion of chlorination, *O*-isopropy-lchlorothioformate dissolved in xylene was obtained, and sulfur particles were suspended in the reaction mixture. 22.8 g (0.20 mol) of 49.0% potassium hydroxide solution and 16.01 cm³ (0.2 mol) of 70.0% ethyl amine are added to the reaction mixture by means of an addition funnel (vacuum excluded). while maintaining the temperature of the reaction mixture from 30 to 35 °C for 2.0 hours. After cooling, the reaction mixture was filtered, separating the sulfur as a filtration cake, and transferring the filtrate to a separatory funnel. The organic phase is separated from the aqueous portion, washed with hydrochloric acid (1: 1) until neutral, xylene is removed by vacuum distillation and used for a new synthesis reaction, and the product is pre-distilled at 20 mmHg and 116-121°C. GC-purity 99.0%, yield 81.0%.

2.3. Synthesis of N-ethyl-O-isopropylthiocarbamate (Method C). In a 500 cm³ three-necked balloon equipped with a return condenser, drip hopper,

thermometer, magnetic stirrer, discharge hose, calcium hydroxide filling and ammonium hydroxide filling bubble bottle and water vacuum pump to provide low vacuum, insert 11.4 g (0.20 mol) 98.0% potassium hydroxide and 3.0 cm³ of water are added. Heating is switched on, which dissolves potassium hydroxide. A mixture of 12.85 g (0.21 mol) of 98.0% isopropanol and 250 cm³ of xylene was then added using a dropping funnel, stirring and heating the reaction mixture to 75 to 80 °C for 1.5 hours. The reaction mixture becomes silvery white in color and is quite viscous, so intensive mixing is necessary. The reaction mixture was cooled to 30 °C after 1.5 hours, when the addition of 12.3 cm³ (0.2 mol) of 98.0% carbon disulfide began. Carbon disulfide was added dropwise via a dropping funnel over 1.5 hours while maintaining the reaction mixture temperature at 35 to 40 °C to give iso-propyl xanthate, which was suspended in xylene. After that, 40.0 cm³ of water is added to the reaction mixture, whereby the resulting xanthate dissolves. The reaction mixture was transferred to a separatory funnel, separating the lower aqueous portion of the xanthate solution from the upper portion of the xylene. Xylene is used again for the next synthesis, and the aqueous solution of xanthate is introduced into the reaction vessel into which chlorine gas is introduced. Chlorine gas 15 g (0.21 mol) was bubbled into the reaction mixture resulting in suspension (due to formation of free Sulfur) over a period of 3 to 4 h at 40 to 45 °C. After completion of chlorination, the reaction mixture is a suspension in which O-isopropylchlorothioformate is obtained with the separation of sulfur particles. After completion of chlorination, the reaction mass became a thick slurry because of the formation of O-isopropylchlorothioformate. 250 cm³ of dichloromethane are added to the reaction vessel, followed by 32.02 cm³ (0.4 mol) of 70.0% ethyl amine via a dropping funnel over 1.5 hours while maintaining the reaction mixture temperature at 20 to 25 °C. After completion, the reaction mixture was filtered and the dichloromethane layer was washed with 3000 cm³ of water dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to allow the product (20 mmHg, 116-120°C). The product N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate is obtained (GC-purity 98.8%, yield 82.3%).

2.4. Structural instrumental analysis. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AC 250 instrument, at 250 MHz for recording ¹H NMR and 62.89 MHz for recording ¹³C NMR spectra. Spectra were recorded at room temperature in deuterated chloroform (CDCl₃) in 5 mm cuvettes. Chemical shifts are expressed in ppm (δ)

values relative to TMS (tetramethylsilane) in ^1H NMR spectra and residual solvent signal in ^{13}C NMR spectra.

EI (electron impact) mass spectra were recorded on a Thermo Finnigan Polaris Q ion trap mass spectrometer, which includes a Trace GC 2000 (ThermoFinnigan, Austin, TX, USA), integrated GC-MS / MS system. The DIP (direct insertion probe) mode was used to carry the samples to the column. Ionization conditions: ion source temperatures 200°C , maximum electron excitation energy 70 eV, current 150 μA .

FTIR spectra were recorded in transmission mode on a BOMEM instrument (Hartmann & Braun).

Elemental analysis was performed on a VARIO EL III Elemental analyzer, and the obtained analysis results are in good agreement with the calculated values ($\pm 0.3\%$).

Gas chromatographic analysis: Gas chromatographic analysis was performed on a Perkin-Elmer 8700 apparatus, equipped with a flame-ionizing detector and a filled column with 5% OV-210 on Gas-Chrom Q: length 2 m, diameter 0.3175 cm (1/8 ").

Conditions for performing gas chromatographic analysis:

- Injector temperature: 250°C ;
- Detector temperature: 270°C ;
- Column temperature program mode: 50°C (5 min) $\rightarrow 10^\circ\text{C} / \text{min} \rightarrow 130^\circ\text{C}$ (15 min)
- Carrier gas: nitrogen (purity 99.99%) - flow $1\text{ cm}^3/\text{min}$.
- Air flow: $250\text{ cm}^3 / \text{min}$ (purity 99.99%);
- Hydrogen flow: $25\text{ cm}^3 / \text{min}$ (purity 99.99%).

3. Results and discussion. This paper describes methods for the synthesis of N-alkyl-, N, N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-isopropylthioncarbamate starting from iso-propyl alcohol, potassium hydroxide and carbon disulfide, where the first is potassium isopropyl xanthate in the form of a suspension in xylene. Then, water is added to the reaction mixture in an amount to dissolve the resulting xanthate to give about 50% solution. Next, chlorine is introduced into the reaction mixture, which oxidizes the xanthate to the isopropyl dixant, which forms the suspension. Further introduction of chlorine produces isopropyl-xanthogenic acid chloride (isopropyl-chlorothioformate), with the release of colloidal sulfur. The separated sulfur particles were suspended in the reaction mixture, and the resulting isopropyl-chlorothioformate was dissolved in xylene. Thereafter, an amine is added to give the product isopropylthioncarbamate, which is also dissolved in xylene. After the

synthesis reaction is complete, the reaction mixture is filtered, the sulfur being separated as a filtration cake and the filtrate transferred to a separatory funnel, separating the xylene solution of thioncarbamate from the aqueous portion. The xylene solution is dried over anhydrous sodium sulfate and distilled, yielding the synthesized isopropylthioncarbamate. The reactions are presented in Fig. 1.

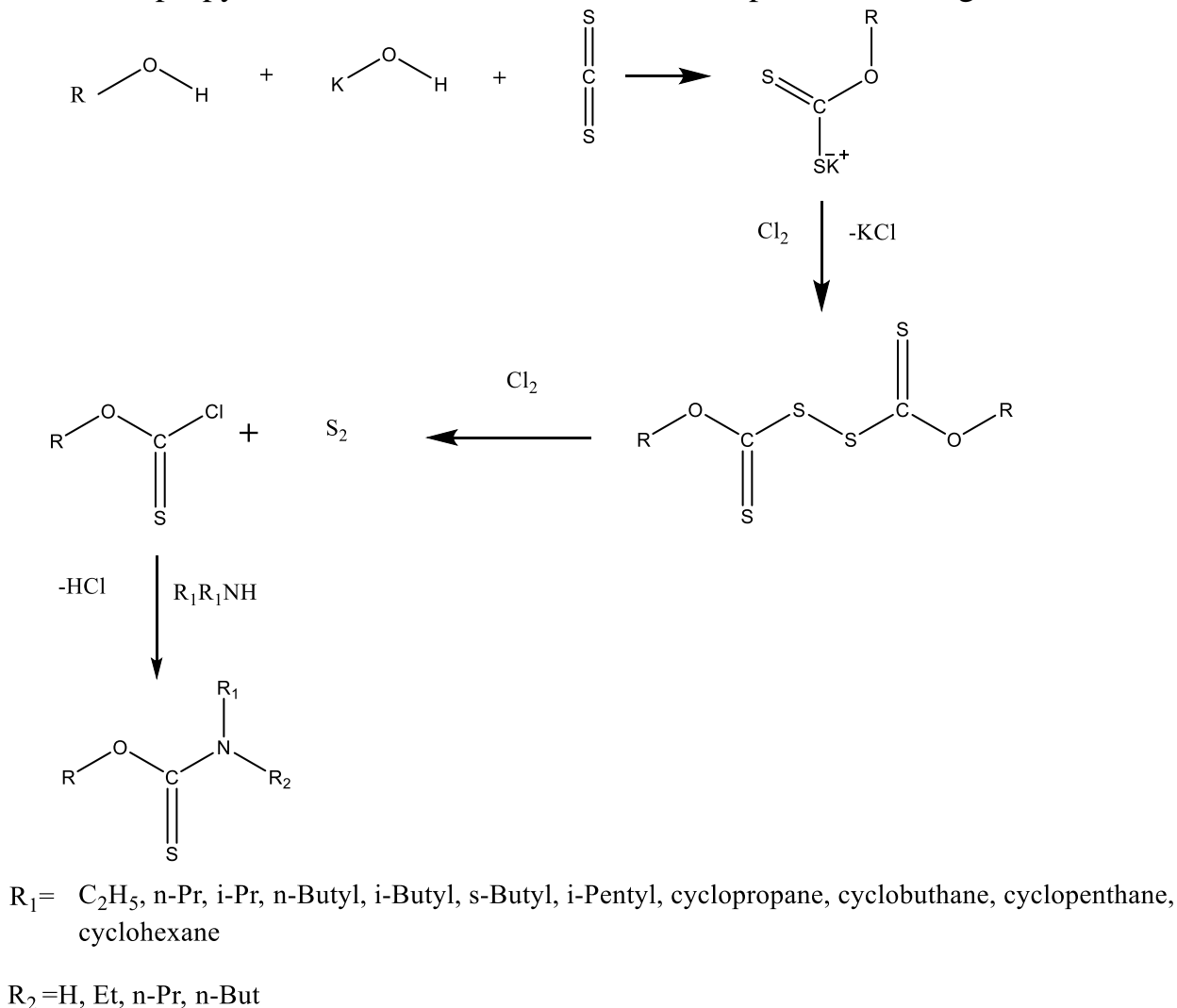
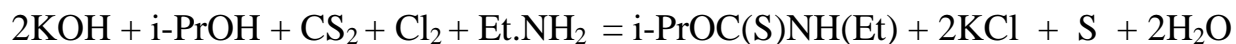


Fig. 1. The reactions for the synthesis of N-alkyl-, N, N-dialkyl- and N- cycloalkyl-O- isopropylthioncarbamate

The described process for the synthesis of N-alkyl, N, N-dialky and N-cycloalkyl-O-isopropylthioncarbamate can be represented by the summary reaction:



The optimization experiments of the *N*-ethyl-*O*-isopropylthioncarbamate synthesis process are described in this manuscript as Method A, Method B, and Method C. The obtained results of the optimized synthesis procedures are presented in Table 1.

Table 1. Optimization of synthesis of *N*-ethyl-*O*-isopropylthioncarbamate

Exp	Exp.	Reaction conditions			GC analyti, %	Yield, %
		Time ^c ,h	Temperature ^d , °C	Mols ratio/mol ^b iPrOH/KOH/CS ₂ /Cl ₂ / EtNH ₂ :KOH		
1	Method A ^a	1.5/1.5/3.0- 4.0/1.5	75-80/35-40/40- 45/30-35	0.2/0.2/0.2/0.21/0.4:0.0	98.6	82.0
2	Method B ^e	1.5/1.5/3.0- 4.0/2.0	75-80/35-40/40- 45/30-35	0.2/0.2/0.2/0.21/0.2:0.2	99.0	80.1
3	Method C ^f	1.5/1.5/3.0- 4.0/1.5	75-80/35-40/40- 45/20-25	0.2/0.2/0.2/0.21/0.4:0.0	98.8	82.3

^athe synthesis reaction takes place in xylene; ^bthe molar ratio EtNH₂: KOH refers to amonolysis in the last phase of the synthesis reaction; ^cthe first phase of the reaction time/the second phase of reaction time/the third phase of reaction time/the fourth phase of reaction time; ^dthe first phase of reaction temperature/the second phase of reaction temperature /the third phase of reaction temperature /the fourth phase of reaction temperature; ^e the synthesis reaction takes place in xylene : water; ^fthe synthesis reaction (amonolysis) takes place in a mixture of methylene chloride and water

The results of the described synthesis procedures using methods A, B and C are presented in Table 1. Based on the results shown in Table 1, it can be seen that the highest yield is achieved in the synthesis of Method C, 82.3%. According to this method, the amonolysis reaction takes place in methylene chloride after separation of xylene and sulfur from an aqueous solution of xanthates. As in Method A experiment, double quantity of amine was used as the equimolar amount of the other reactants. Satisfactory product yield and purity were also achieved in Method A experiments (82.0; 98.6). In both described processes, regeneration of ethyl amine is necessary, while in Method B, KOH was used to neutralize the separated HCl. In this synthesis reaction, a slightly lower yield was achieved (81.0%), and the product was of a high degree of purity (99.0%). However, from the aspect of considering the production of *N*-ethyl-*O*-isonponylthiocarbamate in industrial conditions, it can be concluded that this method is the most favorable. There is no amine regeneration and no use of methylene chloride in addition to xylene as the reaction medium, which

greatly simplifies this process.

The experimental part of this manuscript describes an optimized laboratory procedure for the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthiocarbamate, and the synthesis of N-alkyl-, N, N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-isopropylthiocarbamate was performed in an analogous manner. Table 2 shows the yield and purity results of the synthesized thioncarbamates according to Method A, Method B and Method C under defined optimal synthesis conditions.

Table 2. Results of synthesis O-isopropylthioncarbamate^a (i-PrOC(S)NR₁R₂)

Exp	R ₁	R ₂	Boiling point ^b , °C				Yield ^b , %		
			Found ^c /referred			Report. [30]	Meth od A	Meth od B	Meth od C
			Method A	Method B	Method C				
1	Et	H	115-120	114-120	115-128	115-117	82.0	82.1	82.3
2	n-Pr	H	122-129	121-129	122-126	122-124	81.9	81.2	83.5
3	n-But	H	130-135	130-136	130-134	130-133	81.8	80.8	82.9
4	i-Pr	H	120-124	120-125	120-125	120-124	81.5	72.3	81.8
5	i-But	H	135-138	134-138	136-138	135-137	82.0	81.9	82.7
6	i-Pent	H	185-189	185-190	185-189	184-186	82.9	82.2	83.5
7	sec- But	H	130-134	129-134	130-134	130-132	81.6	80.8	82.9
8	Cyc-Pr	H	130-137	129-135	130-137	133-136	78.9	77.8	79.8
9	Cyc- Pe	H	172-175	172-176	172-176	171-174	81.0	80.3	82.4
10	Cyc- He	H	170-174	170-175	170-176	170-172	81.5	81.6	82.9
11	Et	Et	137-141	137-142	137-142	138-140	82.5	82.0	83.5
12	n-Pr	n-Pr	170-174	171-176	170-175	172-174	83.6	82.8	84.0
13	n-But	n- But	184-190	182-198	184-188	184-187	83.8	83.6	84.1

^aReaction conditions: molar ratio, reaction time, reaction temperature (presented in tables 1 are the same for all syntheses); ^b Isolated yield; ^cBoiling point in vacuum of 20 mmHg

Based on the results presented in Table 2, it can be seen that the application of these methods provides satisfactory yields and purity of the product. Comparing the described methods of synthesis, it is noticed that the highest yields were achieved by applying Method C in all synthesis reactions. As described in the experimental part of the manuscript, the isolated reaction using Method C uses isolated isobutyl thionformate and amine in methylene chloride solvent, while in the reaction of Method B and Method A the conversion may be hindered by the by-products present in the reaction mixture. Also, an increase in the yield of N-isoalkyl-O-isopropylthioncarbamate is observed with the displacement of the branching center from the nitrogen atoms of the amine used. The yields obtained using method C in the synthesis of N-isopropyl-, N-isobutyl, N-isopentyl-O-isobutylthiocarbamate are: 81.5%, 82.1%, 82.1%. It is evident that the steric interference with alkyl groups of nucleophilic amine attack decreases with branching. Furthermore, in the amonolysis reaction based on the results shown in Table 2, the yield of cyclic amines decreases from cyclohexyl to cyclopropylamine. The yield of the product obtained using cyclohexyl amine is higher than the yield of the product obtained using cyclopentyl and cyclopropyl amine 82.4%, 82.9%, 83.5%. Such a result indicates that the steric effect of different conformational forms of cyclic amines is the lowest in cyclohexylamine due to the equatorial position of the amino group. In addition, it is observed that higher yields were achieved in the reactions of secondary amines than primary ones, and the highest yield was achieved in the synthesis of N, N-dipropyl-O-isopropylthioncarbamate 83.5%. As can be seen from Table 2, the use of Method B resulted in slightly lower yields in the thion carbamate synthesis reaction, while the purity of the product was satisfactory. The necessity of amine regeneration, regardless of the higher yields achieved using Methods A and C, make this procedure unacceptable for further testing at a semi - industrial plant.

The limiting factor in achieving higher conversion is obtaining xanthates in higher yield. The procedure in the first phase of synthesis in this manuscript is the formation of xanthate, and this degree of conversion is about 87-88% [30].

4. Conclusion. This paper presents a process for the synthesis of N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate in one step of the reaction starting from isobutyl alcohol, carbon disulfide, potassium hydroxide, chlorination of the reaction mixture and finally the reaction with the corresponding ethylamine. Isopropyl alcohol reacts with

potassium hydroxide in xylene as a solvent to form potassium isopropyl oxide. Carbon disulfide is then added, which with the potassium isopropyl oxide obtained gives potassium isopropyl oxantate suspended in xylene. Water is added to the reaction mixture to dissolve the xanthate, then chlorine is introduced, which oxidizes potassium isopropylxanthogenate to isopropyl dixanthogenate, which appears as a suspension in water. Further introduction of chlorine into the reaction mixture yielded isopropyl xanthogen chloride (iso-propyl chlorothioformate) dissolved in xylene, and the suspension was lost due to the disappearance of the unreacted isobutyl dicanthogenate. Next, ethylamine reacting with isopropyl xanthogen chloride is added to the reaction mixture to give the corresponding isopropyl thioncarbamate dissolved in xylene. The resulting propopyl-chlorothion formate acylates ethylamine, ie ethylamine reacts with ispropyl-chlorothion formate by performing amonolysis. The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR, 1H and 13C NMR and MS by instrumental methods, and the purity was determined by gas chromatography and elemental analysis. The described methods of synthesis achieve a significant yield, and the obtained thion carbamates show a high yield. degree of purity. The synthesized product N-ethyl-O-isopropylthioncarbamate has the trade name "Selkol" and is used as a selective reagent for flotation of copper and zinc ores.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Serbia (Project Number 43007).

References:

1. Walter W., Bode K.D, Syntheses of thiocarbamates, *Angew. Chem.* 79 (1967) 281–293.
2. Glazsrin A.B., Denisov A.N., Talzi V.P., Savin B.P., Tiokarbamats, Prommiilennostm po proizvodstvu mineralnih udobreniy, seriz, Himicheskie sredstva zaoitmi rasteniy, Nauchno-isleovalteski institut Tehniko-ekonomicheskii isledovanii, Moskva, (1988), 1–32.
3. Minić D., Hemija pesticida, Beograd (1944), 282.
4. Chisholm M.H., Extine M.W., Reactions of transition metal-nitrogen σ bonds. 3. Early transition metal *N,N*-dimethylcarbamates. Preparation, properties, and carbon dioxide exchange reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 782–792.
5. Savin V. P., Tolzi V. P., Bek N. O., *Org. Hbv.* 20 (1984) 1842.

6. Ewing S. P., Lochson D., Kencks W. P., *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3072.
7. Milosavljević M.M., Ražić S., *Vaprosy himii i himicheskoj tehnologii* 3(2005) 50.
8. Glazsrin A. B., Denisov E. N., Talzi V. P., Imaiev U. B., *Ghbrk. Hbv.* 58 (10) (1985), 2300
9. Kunihiro F., Kuniak S., *US patent* 4101670 (1978)
10. Rinehart J. K., *US patent* 4059609 (1977)
11. Rinehart J. K., *US patent* 4055656 (1977)
12. Ruminski P. G., *US patent* 5457134 (1995)
13. Fumio K., *JP patent* 58105985 (1983)
14. Kisida H., Hatakoshi M., *US patent* 4486449 (1984)
15. Milosavljević M., Doktorska disertacija, Kinetika i optimizacija reakcija sinteze tion- i tiolkarbamata, Leskovac, 2006, 1-5.
16. Millauer H., Edelman G., Process for the preparation of thiocarbamic acid O-esters, U.S. Patent 3,963,768, 1976.
17. Calcagno G., Preparation of thion- and thiol-carbamic esters, U.S. Patent 4,298,524, 1981.
18. Movassagh B., Soleiman-Beigi M., Synthesis of thiocarbamates from thiols and isocyanates under catalyst-and solvent-free conditions, *Monatsh. Chem.* 139 (2008) 137–140.
19. Hall V.J., Siasios G., Tiekink E.R.T., Triorganophosphinegold(I) carbonimidothioates, *Aust. J. Chem.* 46 (1993) 561–570.
20. Milosavljević M., Marinković A.D., Đorđević S., Sinteza *N*- i *N,N*-dialkil-*S*-alkiltiol-karbamata premeštanjem *N*- i *N,N*-dialkil-*O*-alkiltionkarbamata, *Hem. Ind.* 60 (2006) 27-32.
21. Movassagh B., Zakinezhad Y., A New one-pot synthesis of thiocarbamates from isocyanates and disulfides in the presence of Zn/AlCl₃ System, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1330–1331.
22. Karrer F., Phenoxy-phenoxy-alkyl-thionocarbamate compounds, U.S. Patent 4,060,629 (1977).
23. Reich P., Martin D., Cyanic acid esters. IV. Molecule spectroscopic investigations of cyanic acid esters, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2063–2069.

24. Walter W., Bode K.D., Oxidation products of thiocarboxylic acid amides. XV. Oxidation of thiocarbamic acid *O*-aryl esters to ortho-substituted aryloxyiminomethanesulfenic acids, *Liebigs Ann.* 698 (1966) 122–130.
25. Jonhson G., Rafferty M.F., Amide, sulfonamide, urea, carbamate, thiocarbamate, and thiourea derivatives of 4-hydroxybenzylamine having anti-inflammatory and analgesic activity, U.S. Patent 4,980,366, 1990.
26. Milisavljević S.S., Marinković A. D., Milosavljević M. M., Novi postupak sinteze *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-etil-*i* *O*-izopropiltionkarbamata oksidacijom aaminskih soli ksantogene kiseline, *Hem. ind.* 64 (5) (2010) 401–409.
27. M. Milosavljevic, M. Sovrlić, A.D. Marinkovic, D.D. Milenković, *Monats. Chem.* 141 (2010) 749.
28. M.Ž. Sovrlić, M.M. Milosavljević, A.D. Marinković, J.S. Đukanović, D.V. Brković, S.S. Konstantinović: Usporedna analiza oksidativnih postupaka sinteze *N*-alkil, *N,N*-dialkil I *N*-cikloalkil-*O*-izobutil tionkarbamata. *Hem. Ind.* 65 (2011) 541-549
- 29 Shrivash M. K., Adeppa K., Singh R., Pandey J., Misra K., A Novel, Efficient and Multigram Scale Synthesis of *S*-Alkyl thiocarbamates via Newman Kwart Rearrangement, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci.* DOI 10.1007/s40010-017-0345-x].
30. Milosavljević M.M., Marinković A.D., Rančić M., Milentijević G., Bogdanović A., Cvijetić I.N., Gurešić D., New Eco-Friendly Xanthate-Based Flotation Agents, *Minerals* , 10(4), (2020) 350-368; [doi:10.3390/min10040350](https://doi.org/10.3390/min10040350).

**OBTAINING OF COBALTATE OF NEODYMIUM AND ITS X-RAY
POWDER DIFFRACTION INVESTIGATION**

Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Khomenko B.S.

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine

32/34, Palladina prospect, 03142, Kyiv

l.sliusarchuk@yahoo.com

Complex oxides are promising functional materials due to a large number of possible variations of their qualitative composition, the ratio of elements, and methods of their preparation.

An analysis of the literature showed that the content of metal cations and their molar ratio in the composition of complex oxides affect to the physicochemical properties of complex oxides. In addition, the choice of the synthesis method and the conditions of heat treatment of the starting materials affect to the uniformity of the phase composition, shape, average particle size and phase distribution for complex oxides [1]. There are many methods for producing metal oxides with certain advantages and disadvantages, and the disadvantages are most pronounced when moving from simple metal oxides to complex oxides.

As a result of the analysis of published scientific works, the most relevant and practically significant trends in the field of studying the processes of obtaining complex oxides were determined [2]. One of the ways to solve the problem of creating functional materials is the development of methods for the synthesis of mixed-ligand heterometallic complex compounds of 3d-, 4f-metals, which are their molecular precursors.

It was found that the most optimal methods for the preparation of complex oxides are the methods of thermal destruction of heterometallic precursor complexes. The main advantages of using these methods are:

- high phase homogeneity of the resulting thermolysis product when using the optimal precursor due to the “mixing” of heterometal ions in the precursor at the

molecular level;

- the possibility of obtaining polycrystalline products with a developed surface in the fairly mild conditions;

- the ensuring of control of the metals stoichiometry in the resulting oxide system on the stage of synthesis of one or another precursor.

Materials with a high degree of homogeneity of the phase composition and a controlled molar ratio of metals are obtained using such methods.

Complex oxide phases based on lanthanides and 3d metals with the general formula LnMO_n have unique physicochemical properties. It is advisable to use heterometallic compounds of d- and f-elements with organic ligands in the synthesis of complex oxide compounds as their molecular precursors. The production of nanosized complex oxide systems is especially promising.

The polynuclear precursors transform into metal oxides under milder conditions than inorganic salts. The polynuclear precursors upon oxidation immediately form small oxide clusters, the mobility of which is significantly reduced, and therefore it is more difficult for them to aggregate, which is an important advantage of polynuclear precursors.

The purpose of this study is to obtain cobaltates of neodymium from their heterocomplexes, to study their phase composition, to determine the unit cell parameters and the average crystallite size of the formed particles.

The complexes were obtained according to the procedure described in [3]. The physicochemical properties of the synthesized heterometallic coordination compounds have been studied. Complex oxides were obtained by their thermal decomposition. The study of the phase composition of the compounds obtained in the process of thermolysis of heterometallic precursors was carried out using X-ray powder diffraction. On the figure 1 shows X-ray powder diffraction patterns of the samples obtained by heating $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy at 800 °C for one hour.

The research has established that the X-ray powder diffraction patterns of the products obtained by thermolysis of heterocomplex $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 1000 °C exhibits peaks at (2θ) : 23.40, 33.74, 41.42, 48.32, 54.52, 59.94, 70.58°.

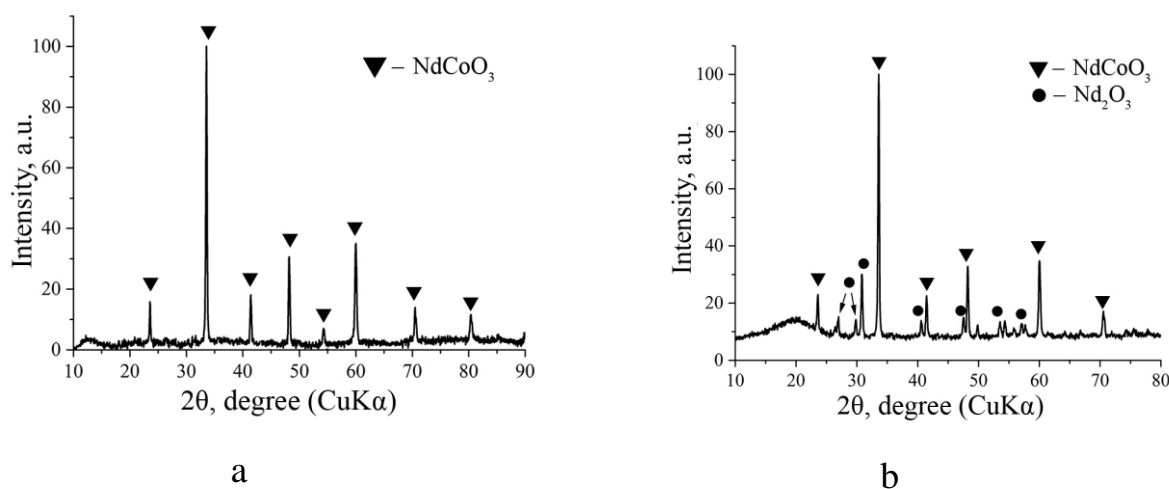


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of samples obtained by thermolysis of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy (b) at 800 °C

This corresponds to the card № 00-025-1064 (“ICDD PDF–2”) – cobaltate of neodymium NdCoO_3 [4].

The unit cell parameter a and the cell volume of the obtained NdCoO_3 are smaller (compared to the reference data), which may indicate a denser packing of particles, which means that the sample will have a larger specific surface area (m^2/g). The phase ratio for the sample of $\text{CoNd}(\text{AA})_5 \cdot 2\alpha, \alpha'$ -dipy: $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ is 68.9/31.1%; for the sample of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: is $\text{NdCoO}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 50/50\%$; for the sample of $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: is $\text{NdCoO}_3 \sim 100\%$.

It has been shown that a more pure complex oxide is formed by thermolysis of the $[\text{Co}_2\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5 \cdot 2\text{Phen}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ complex at a lower temperature than by thermolysis of the oxalate heterocomplex. This can be explained by different stages of decomposition of these complexes.

The oxalate heterocomplex decomposes through a step of formation carbonate, and the succinate complexes decompose through a step of elimination anhydride, which occurs at a lower temperature. In the case of thermolysis of the acetylacetonate

heterocomplex, we obtain neodymium cobaltate with impurities of neodymium oxide [5]. This is due to the fact that at a temperature of 200–270 °C, partial sublimation of the formed cobalt acetylacetonate complex occurs. As a result, in the final product of thermolysis of the acetylacetonate heterocomplex, the Nd:Co ratio (according to the synthesis, it was 1:1) changes towards a decrease in the initial cobalt content, and about 70% cobaltate of neodymium and 30% neodymium oxide are formed.

The phase composition of the complex oxides obtained after heating all the studied heterometallic compounds corresponds to the CoNdO_3 .

References:

1. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Novotortsev V.M., Velikodny Y.A., and Kovba M.L. (2013). Lanthanide cymantrenecarboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for LnMn_2O_5 phases. Synthesis, structure, physicochemical properties and thermal decomposition. *Polyhedron*, 65, 110-121. doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.024.
2. Li J-X, Du Z-X, Wang L-Z, Huang W-P. (2011). Cobalt and cadmium complexes with N-heterocyclic dicarboxylic acid ligands: Syntheses, structures, magnetic and fluorescent properties. *Inorganica Chimica Acta*, 376, 479–485. - [doi: 10.1016/j.ica.2011.07.013](https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.013).
3. Kuzmina N.P., Mironov A.V., Rogachev A.Yu. (2004). Structure and volatility of phenanthroline – β -diketonate complexes of rare earth elements. *Ros. Khim. Zhurn.*, XLVIII (1), 15-23.
4. Match! – Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact, version 3: manual. – Dr.H. Putz and Dr.K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, 2020. 143 p. [http:// www.crystalimpact.com/match](http://www.crystalimpact.com/match).
5. Sliusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Rogovtsov O.O., Kuleshov S.V., Trunova O.K., Pavlenko T.V. (2020). Synthesis and study of cobaltates and nickelates of lanthanum (neodymium) from individual acetylacetonate precursors. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, № 4, 140-147. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-140-147>

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОХІДНИХ ІНДОЛІЗИНУ З УТВОРЕННЯМ НОВИХ СПІРОЗАМІЩЕНИХ СПОЛУК

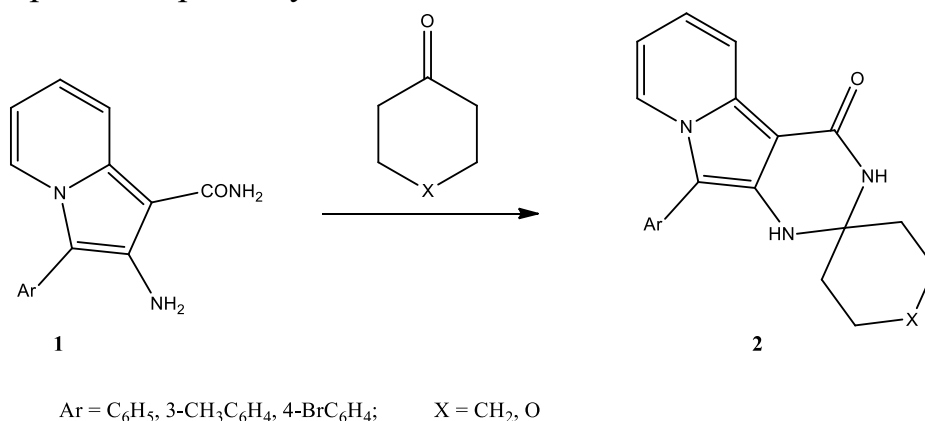
Кашнер О.Ю., Хорошилов Г.Є., Красюк В.А., Дубко Т.І.

Луганський національний університет ім. Тараса Шевченка

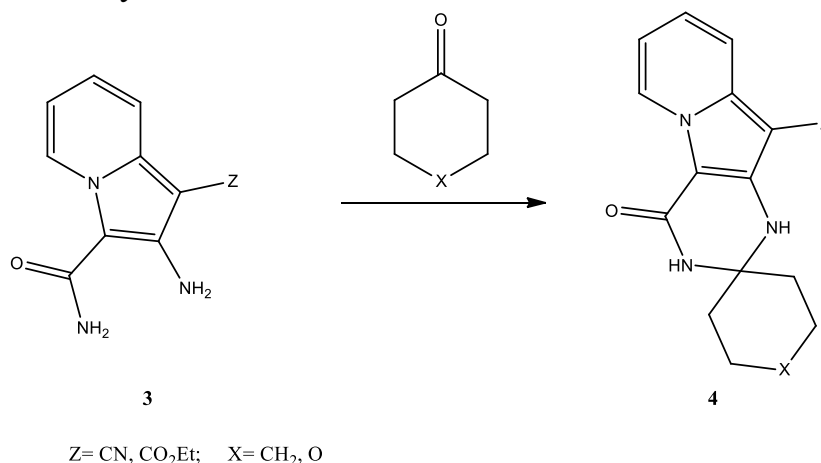
вул. Ковалю, 3, 36014, м. Полтава

tauglygena@gmail.com

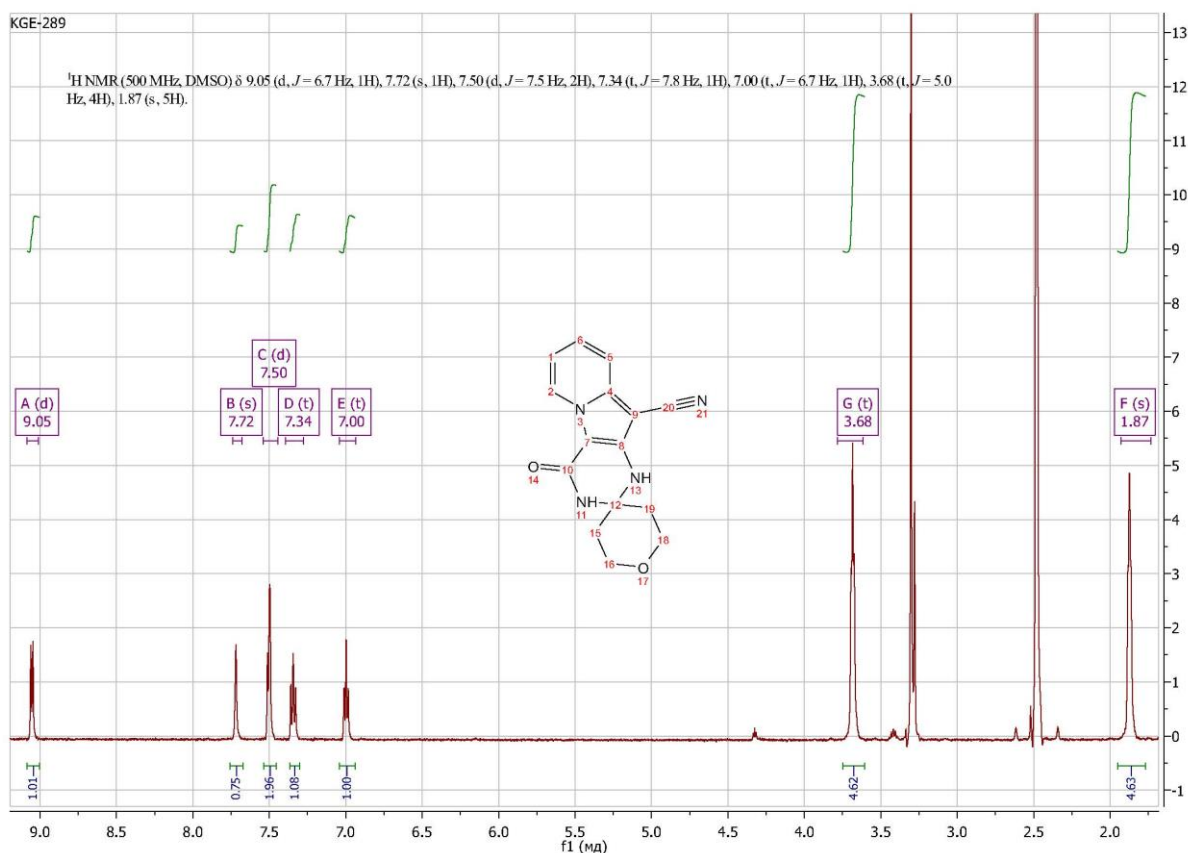
На минулій конференції ТАСХ-2021 ми презентували роботу в якій було показано можливість отримання конденсованих піримідинових систем шляхом кип'ятіння вихідних індолізинів **1** у відповідних циклічних кетонах, що призводить до утворення спіросполук **2** [1].



В гетероциклізацію за типом [5+1] нами було введено нещодавно отримані індолізини **3** [2] та раніш використані кетони, які виконують подвійну функцію: постачальника однокарбонного фрагменту та розчинника. Після кип'ятіння протягом 1 години, після охолодження з реакційної суміші випадає осад продукту реакції – сполуки **4**.



Будова сполук **4** була підтверджена за допомогою ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C та хромато-Мас-спектрометрії. В якості прикладу наведено спектр ЯМР ^1H піримідо[4,5-b]індолізіну **4** (Z=CN, X=O).



На ньому чітко можна побачити відповідні сигнали піридинового фрагменту (4H), сигнали NH протонів (2H), та 2-х пар нееквівалентних метиленових груп (4H + 4H).

Література:

1. Хорошилов Г. Є., Кашнер О. Ю. Кватернізація 2-хлорпіридину бензилбромідами та деякі синтетичні можливості отриманих солей. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021: Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2021 р., м. Дніпро. – С. 137-140.

2. Кашнер О. Ю., Хорошилов Г. Є., Осипченко К. О. Кватернізація 2-хлорпіридину бромацетамідом, та вивчення реакційної здатності отриманої солі. Записки Української науково-дослідницької асоціації: тези доповідей Всеукраїнської конференції наукових дослідників (Львів, 19-25 вересня 2021 року). – Львів :ЛНУ імені Івана Франка, 2021. – С. 83.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ХЛОРИДНИХ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ Cu^+ З АКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.

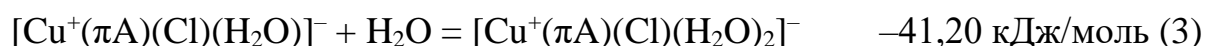
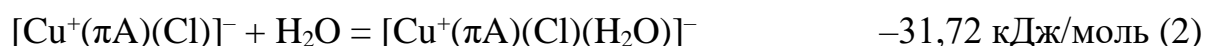
Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49000, м. Дніпро

protactinium91.jk@gmail.com

В наших попередній роботах [1, 2] досліджувалась електронна будова та геометрична структура змішаних хлоридних ацидоаквакомплексів іонів Купруму з деякими ненасиченими органічними кислотами, зокрема малеїною та фумаровою. Представляло інтерес також дослідити структуру комплексів з акриловою кислотою в якості ліганду, як одноосновний аналог малеїнової та фумарової кислоти. Методика проведення квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [3].

Проведено моделювання хлоридних π -ацидоаквакомплексів Cu^+ загального складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{L})(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$, де L – НА та A^- (молекулярна та іонна форми акрилової кислоти), а n – кількість молекул води у внутрішній координаційній сфері (в.к.с). Результати розрахунків показали, що з молекулярною формою НА у в.к.с може утримуватися не більше однієї молекули води. У разі заміни молекулярної форми акрилової кислоти на іонну така кількість молекул води у складі комплексу може зростати до двох. Були розраховані енергетичні ефекти приєднання молекул води до комплексів:



За реакціями (1) та (2) видно, що приєднання першої молекули води до хлоридного π -ацидоаквакомплексу Cu^+ з молекулярною формою акрилової кислоти протікає з більшим енергетичним ефектом ніж до комплексу з депротонованою формою ліганду A^- на 12 кДж/моль. Але при цьому

приєднання другої молекули води до комплексу з аніоном A^- (3) та приєднання першої молекули води до комплексу з молекулярною формою акрилової кислоти (1) мають досить близький енергетичний ефект.

Аналізуючи розподіл ефективного заряду на іонах Cu^+ та Cl^- у відповідних комплексах, було показано, що ліганди води у в.к.с. призводять до підвищення позитивного заряду на Cu^+ -іонах та зниженню негативного заряду на Cl^- -іонах. При цьому для π -ацидокомплексів Cu^+ з молекулярною формою акрилової кислоти спостерігається стрибкоподібна тенденція зміни ефективного заряду відносно комплексів $[Cu^+(\pi A)(Cl)(H_2O)_n]^-$.

Аналіз розподілу електронної густини за методом QТАІМ дозволив розрахувати енергії зв'язування у (Cu^+-Cl^-) та $(Cu^+-C=C)$ зв'язках. Встановлено, що зі збільшенням кількості молекул води у в.к.с π -ацидокомплексів Cu^+ збільшується енергія зв'язку $(Cu^+-C=C)$. При цьому для (Cu^+-Cl^-) -зв'язку спостерігається зворотня тенденція, тобто зменшення $E_b(Cu^+-Cl^-)$ зі збільшенням кількості молекул води у в.к.с. Встановлено, що для комплексів $[Cu^+(\pi A)(Cl)]^-$, $[Cu^+(\pi HA)(Cl)]^0$ та $[Cu^+(\pi A)(Cl)(H_2O)]^-$ енергія зв'язування у (Cu^+-Cl^-) -зв'язку помітно перевищує E_b для $(Cu^+-C=C)$ -зв'язку. І лише для комплексу $[Cu^+(\pi HA)(Cl)(H_2O)]^0$ (рис. 1) навпаки, $(Cu^+-C=C)$ -зв'язок має більше значення E_b ніж (Cu^+-Cl^-) -зв'язок, і складає $-130,28$ кДж/моль.

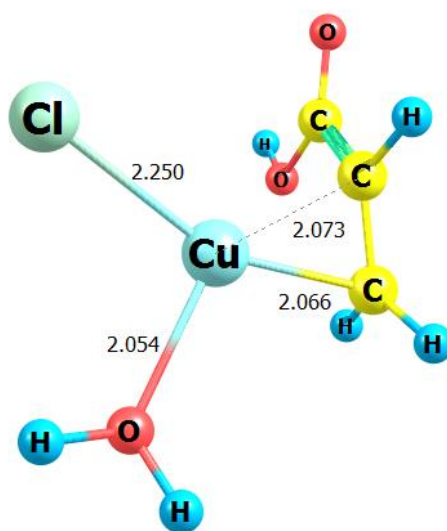


Рис. 1. Хлоридний π -ацидоаквакомплекс $[Cu^+(\pi HA)(Cl)(H_2O)]^0$

Отримані дані допоможуть в подальших дослідженнях для моделювання хімічних та електрохімічних реакцій утворення хлоридних π -ацидоаквакомплексів іонів Купруму.

Література:

1. Vargalyuk V. F. Quantum chemical modeling of Cu^{2+} acidochlorocomplexes containing anions of organic acids / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu, Y. D. Kurasova // Journal of Chemistry and Technologies, 2022. – Vol. 30, No 1. – P. 44–51.

2. Осокін Є. С. Вплив хлорид-аніонів на $d\pi$ - $p\pi$ -зв'язування іонів Купруму(I) з малеїною кислотою у складі аквакомплексів / Є. С. Осокін, В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський // Комп'ютерне моделювання в хімії, комп'ютерні методи для синтезу нових речовин. – 2020. – С. 304–307.

3. Features of ($d\pi$ - $p\pi$)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>

УДК 544. 653.2

СТАБІЛІЗАЦІЯ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ РОЗЧИНАМИ ДЕЯКИХ КИСЛОТ, АБ ІНІТІО-ДОСЛІДЖЕННЯ

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

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

amandrika@ukr.net

Кремній в розчинному вигляді відіграє важливу роль у живих організмах, а однією з біодоступних його форм є ортокремнієва кислота. В попередній роботі [1] проводилось дослідження впливу сульфатної, ортофосфатної та метансульфонової кислоти на стабільність водних розчинів ортокремнієвої кислоти. Було показано, що різні органічні та неорганічні кислоти по різному стабілізують розчини ортокремнієвої кислоти. Але залишається не вивченим

особливості зв'язування ортокремнієвої кислоти з цими сполуками. А чим краще зв'язування між молекулами в системі, тим вища стабільність самої системи.

Метою роботи було дослідження енергії міжмолекулярних водневих зв'язків в мономерних кластерах складу $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{L}$, де L – H_2O , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_3SO_3^- , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} . Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмних пакетів Gaussian та AIM2000. Атоми кластерів описувались за допомогою базисного набору 6-311++G(d, p), з використанням DFT-методу. Міжмолекулярні водневі зв'язки (ВЗ) розраховувались за допомогою формули Еспінози [2]: $E_b = 0,5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія міжатомної взаємодії, $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3;-1).

Було показано, що всі досліджувані сполуки (далі ліганди) утворюють по два ВЗ з ОН-групами ортокремнієвої кислоти (табл.1). Кластер $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ був розрахований для можливості порівняння з іншими лігандами. За табл. 1 видно, що $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ утворюють ВЗ близькі за енергією до молекул води –53,16 та –50,95 кДж/моль, відповідно. При цьому в депротонованому вигляді CH_3SO_3^- з H_4SiO_4 значення енергії ВЗ в майже двічі більше та становить –96,24 кДж/моль.

Табл.1. Енергії водневих зв'язків мономерних кластерів складу $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{L}$

Кластери	$E_b, \text{кДж/моль}$		
	ВЗ ₁	ВЗ ₂	$\Sigma(\text{ВЗ})$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	–33,03	–20,13	–53,16
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	–25,61	–25,34	–50,95
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3^-$	–48,21	–48,03	–96,24
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	–58,74	–48,22	–106,96
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$	–56,48	–56,78	–113,26
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{HPO}_4^{2-}$	–93,96	–92,31	–186,27
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{PO}_4^{3-}$	–86,23	–79,06	–165,30
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{HSO}_4^-$	–40,24	–40,18	–80,42
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{SO}_4^{2-}$	–69,95	–67,95	–137,90

Було встановлено, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії ВЗ в залежності від природи самого ліганду. Так для кластерів з метансульфонофою та сульфатною кислотами сума енергій ВЗ підвищується зі зростанням ступеня їх дисоціації, а для ортофосфорної спостерігається з початку підвищення ($-106,96 \rightarrow -113,26 \rightarrow -186,27$), а потім зниження ($-186,27 \rightarrow -165,30$) енергії ВЗ у кластері $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{PO}_4^{3-}$.

Було показано, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності молекул HPO_4^{2-} , сума міжмолекулярних ВЗ яких, складає $-186,27$ кДж/моль (рис. 1). Таким чином, стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $\text{HSO}_4^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{3-}$.

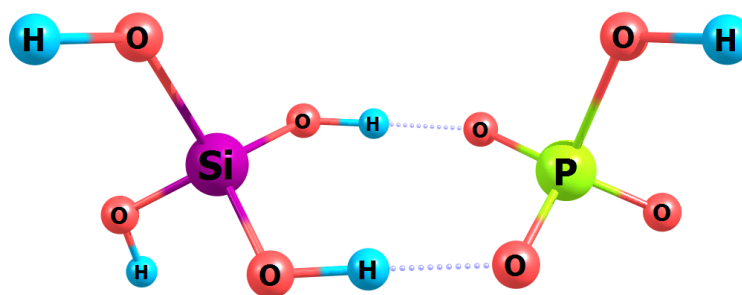


Рис. 1. Структура кластеру $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{HPO}_4^{2-}$

Література:

1. Отримання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти / О.О. Пасенко, А. Г. Мандрика, М. А. Мала, Ю. О. Голіченко // «Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects», Abstracts of VII International Scientific and Practical Conference. – 2020. – P. 271–273.
2. Espinosa E. Hydrogen bonds trengths revealed by topological analyses of experimentally observe delectron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.

УДК 547.786+541.521+54.057+615.28

**ДИЗАЙН ТА СИНТЕЗ НОВИХ ІЗОКСАЗОЛОВМІСНИХ
СУЛЬФОНІЛАМІДІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЦИДНИХ АГЕНТІВ**

Павлюк О.В., Година Д.М., Баран М.М.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

вул. Мурманська, 1, 02094, м. Київ

pavluiksasha@gmail.com

Сульфоніламідні препарати є широковідомим класом синтетичних бактеріостатичних антибіотиків широкого спектру дії, фармакологічна активність яких проявляється завдяки порушенню обмінних процесів в відповідній мікробній клітині, проявляючи бактеріостатичну дію [1], [2]. Значна кількість похідних такого типу вже багато років є комерційно доступними лікарськими препаратами, в тому числі різноманітними біоцидами широкого спектру дії [3], [4], [5]. Ізооксазоли є одними з перспективних, проте мало досліджених представників азотовмісних гетероциклічних систем, які входять до складу багатьох лікарських препаратів природнього та синтетичного походження з різноманітним спектром застосування. У даній роботі за допомогою створених нових та розроблених раніше та опублікованих на сервері OCHEM регресійних QSAR-моделей [6] здійснено пошук та конструювання нових ізооксазоловмісних сульфоніламідів як потенційних біоцидних агентів. За результатами прогнозування антимікробної активності ізооксазоловмісних сульфоніламідів, сформовано віртуальну вибірку перспективних похідних для синтезу та подальших досліджень.

З цією метою було відпрацьовано та оптимізовано препаративні методи синтезу цільових ізооксазоловмісних сульфоніламідів з відповідних ароматичних альдегідів (1 a-b) згідно схеми 1. Так, в результаті низки перетворень з наступної взаємодії напівпродуктів з тими чи іншими ацетиленідами отримано цільові похідні ізооксазолу. Одним із зручних шляхів одержання ізооксазоловмісних сульфонілхлоридів (8 a-b) є взаємодія солей сульфінкових кислот (7 a-b) з пентахлоридом фосфору.

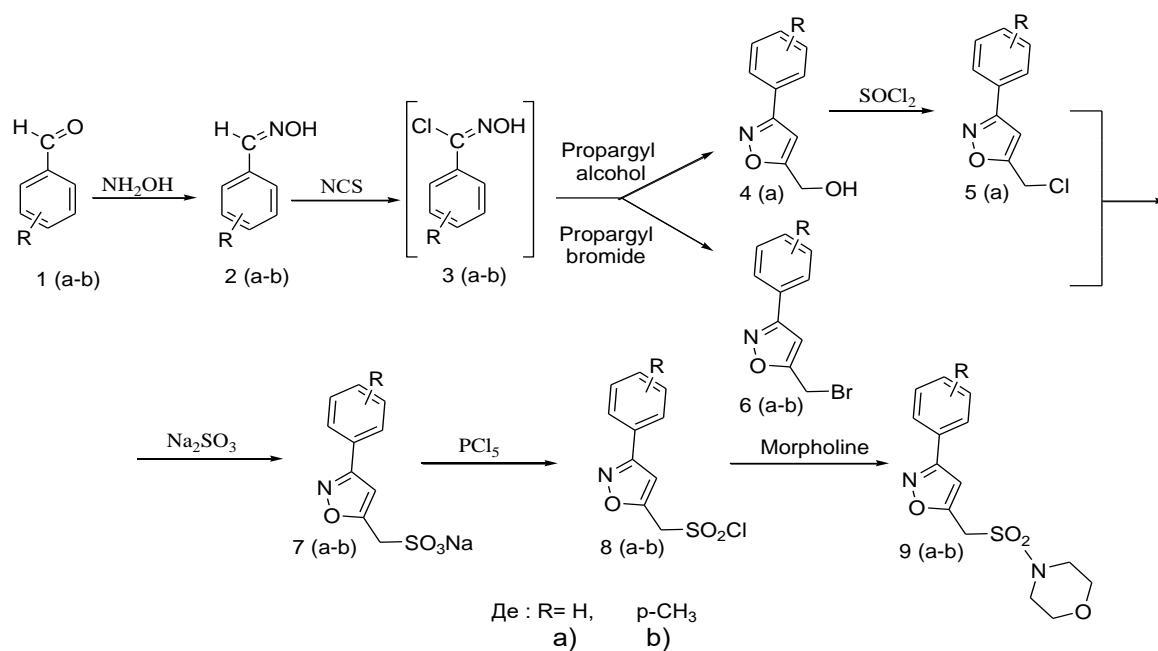


Схема 1

Солі (7 а-в) отримані в результаті кип'ятіння водно-спиртових розчинів галогенопохідних ізооксазолу з еквімолярними кількостями сульфїту натрію протягом 9 годин з виходами 75-82%. Взаємодією одержаних сульфоналхлоридів з морфолїном в присутності основи нами було синтезовано відповідні сульфонїламиди морфолїнового ряду (9 а-в). Будова синтезованих сполук підтверджена даними спектроскопії ЯМР на ядрах ¹H.

Дїалїлпохідні (10 а-в) були отримані згідно схеми 2, взаємодією відповідних сульфонїламїдів ізооксазольного ряду з 2,5 екв. алїлбромїду в розчинах ДМФА в присутності 3 екв карбонату калїю.

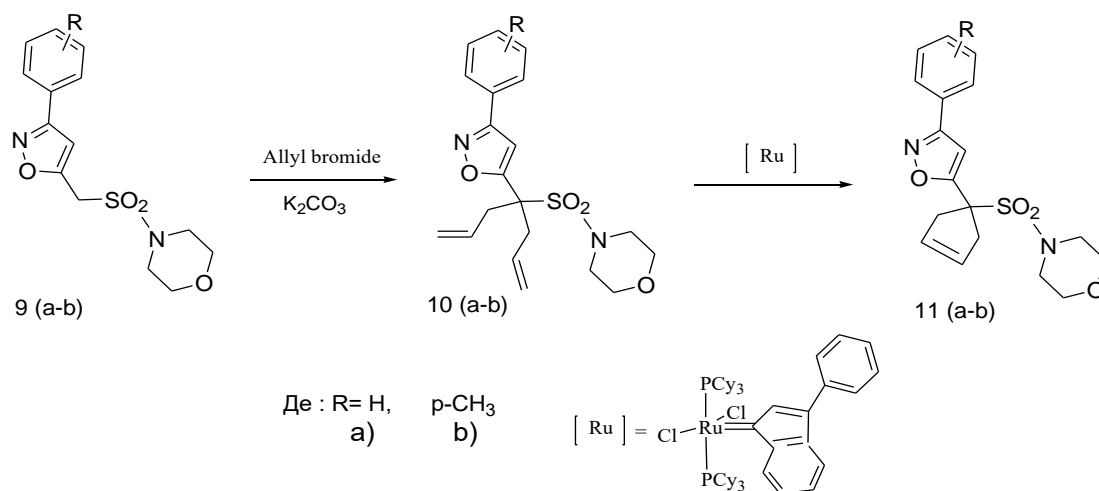


Схема 2

На проходженнї реакції алкілуваннї вказує зникненнї синглету 2 протонів метиленової групи вихідних сульфонїламїдів в обл. 4,48-4,56 м. ч. та поява

сигналів протонів характерних алільним замісникам. В подальшому було встановлено, що за допомогою реакцій метатезису із закриттям циклу відбувається утворення нових циклопентенілівмісних сульфоніламідів ізooksазольного ряду (11 a-b) з виходами 55-65%. Взаємодії проводили за допомогою 5 % (мольних) рутеній карбоневого каталізатору інденіліденового типу [Ru] першого покоління на розчині речовин (10 a-b) в дихлорметані. Виділення та очищення продуктів (11 a-b) від залишків каталізатору проводилося за допомогою колонкової хроматографії. Будова всіх цільових сполук підтверджена даними ЯМР спектроскопії на ядрах ^1H . Зникнення сигналів чотирьох протонів кінцевих CH_2 -груп алільних замісників в області 5,20-5,30 м.ч. та поява сигналу двох вінільних протонів при 5,73-5,75 м.ч. вказують на утворення цикло-пентенового кільця.

Таким чином, в ході проведених досліджень за допомогою методів QSAR-моделювання та створених прогнозуючих QSAR-моделей теоретично обґрунтовано вибір перспективних сполук з потенційною біоцидною дією, відпрацьовано зручну синтетичну послідовність та отримано відповідні цільові сульфоніламідні ізooksазольного ряду, зокрема, з використанням реакції метатезису із закриттям циклу.

Література:

1. Фармацевтична хімія. за заг. ред. П. О. Безуглого. Вінниця: Нова книга. 2008. 560 с.
2. Qadir M. A., Ahmed M., Iqbal M. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activities of Novel Sulfonamides Derived through Condensation of Amino Group Containi. *BioMed Research International*. 2015. 1-7 p. <https://doi.org/10.1155/2015/938486>.
3. Lang S.A., Lin Jr., Lin Y.-i. *Comprehensive Heterocycl. Chem.*: ed. A. R. Katritzky. Pergamon. Oxford. 1997. vol. 6. P. 1-130.
4. Talley J.J., Brown D.L., Carter J.S., et al. 4-[5-Methyl-3-phenylisoxazol]4-yl]-benzenesulfonamide, valdecoxib: A potent and selective inhibitor of COX-2 . Brown, D.L., Carter, J.S., et al. *J. Med. Chem.* 2000. vol. 43 (5). 775-777.
5. Koboldt C.M., Talley J.J., Seibert K., et al. N-[(5-Methyl-3-phenylisoxazol-4 -yl) phenyl]sulfonyl]propanamide, sodium salt, parecoxib sodium: A potent and selective inhibitor of COX-2 for parenteral administration . *J Med. Chem.* 2000. vol. 43 (9), 1661-1663.
6. <https://ochem.eu/model/profile.do?id=445890&render-mode=popup>.

УДК 631.1

**25-ПРОПІЛОКСИ-26,27-ДИБЕНЗОЇЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕН ЯК
ПРЕКУРСОР ДЛЯ СИНТЕЗУ ВНУТРІШНЬОХІРАЛЬНИХ
ФОСФОРООРГАНІЧНИХ ПОХІДНИХ**

Трибрат О.О., Єсипенко О.А., Черенок С.О., Кальченко В.І.

Інститут органічної хімії Національної академії наук України

вул. Мурманська, 5, 02660, м. Київ

trybratoleksandr@gmail.com

Внутрішньохіральні каліксарени перспективні для використання як ліганди металокомплексних каталізаторів та огранокаталізатори асиметричного синтезу, енантіоселективні сенсори і сорбенти, хіральні зсуваючі реагенти для ЯМР досліджень, тощо. Особливої уваги заслуговують фосфоорганічні похідні калікс[4]аренів, оскільки вони здатні проявляти біологічну активність і зарекомендували себе в галузі медицини [1].

Раніше нами з 25-пропіл-26,27-дибензоїлкалікс[4]арену **1**, що знаходиться в конформації *частковий конус*, було синтезовано альдегід **2** та кислоту **3** (Схема 1) [2].

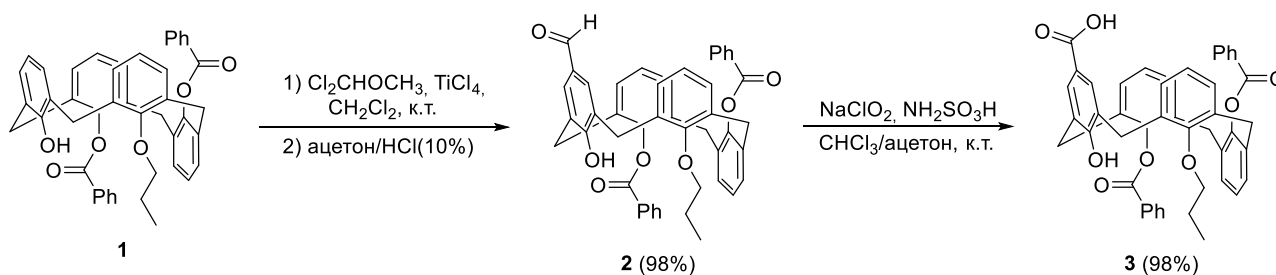


Схема 1

Подальші дослідження хімічних властивостей альдегіду **2** показали, що при проведенні реакції з трис(триметилсиліл)фосфітом спочатку утворюється α -гідрокси-біс(триметилсиліл)фосфонат, який далі під дією водного метанолу перетворюється на α -гідроксифосфонову кислоту **4** з практично кількісним виходом (Схема 2). Якщо ж альдегід **2** піддавати взаємодії з надлишком свіжосинтезованого діізопропілфосфіту натрію, то реакція не зупиняється на

стадії утворення α -гідроксидіізопропілфосфонату, а приєднується ще одна молекула діізопропілфосфіту з утворенням біс(діізопропіл)-фосфонату **5**. Помірний вихід продукту зумовлений необхідністю очистки реакційної суміші від вихідного діізопропілфосфіту за допомогою колонкової хроматографії. Після селективного заміщення ізопропільних груп триметилбромсиланом на триметилсилільні групи і наступного їх гідролізу отримали бісфосфонову кислоту **6** з високим виходом.

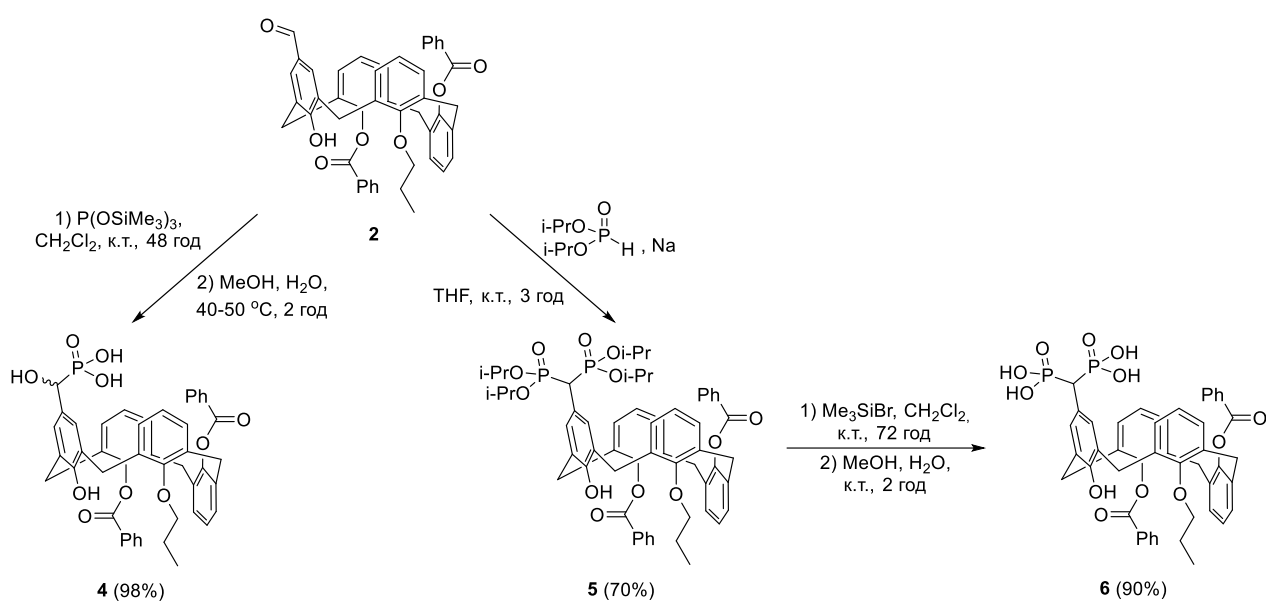


Схема 2

Карбоксильна група має дуже низьку хімічну активність в реакціях з нуклеофілами. Тому її переводять в більш активну форму. В гарячому толуолі каліксарен **3** з $SOCl_2$ кількісно перетворюється на хлороангідрид **7**, що є достатньо стійким на повітрі (Схема 3). Після його обробки при кімнатній температурі триетилфосфітом одержують α -кетодіетилфосфонат **8**. Зняття етильних груп триметилбромсиланом приводить до утворення α -кетофосфонової кислоти **9**.

Структури одержаних каліксаренів доведено методом ЯМР спектроскопії (1H , ^{13}C , ^{31}P). В усіх сполуках зберігається конформація *частковий конус*.

Отримані фосфонові кислоти було передано на дослідження біологічної активності в ІБОНХ ім. В.П.Кухаря НАН України.

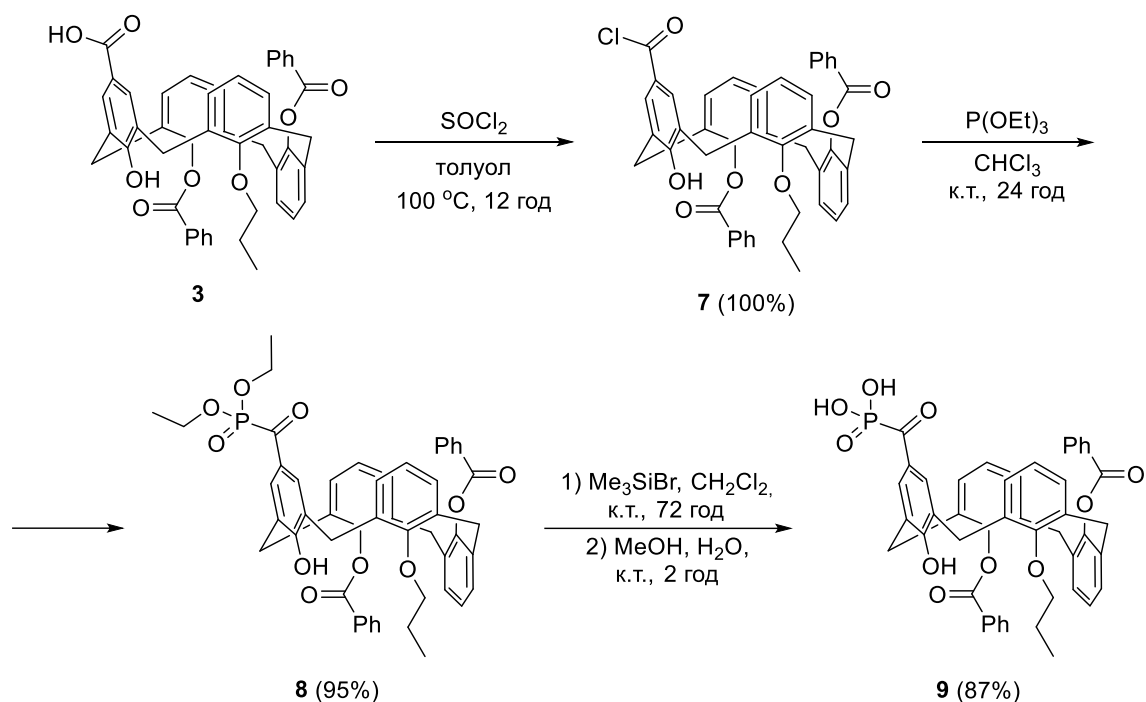


Схема 3

Література:

1. Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. (2009). Calixarenes in Bio-Medical Researches. *Current Medicinal Chemistry*, 16(13), 1630-1655. <https://doi:10.2174/092986709788186219>
2. Trybrat O.O., Yesypenko O.A., Shishkina S.V., Rusanov E.B., Karpichev Y.A., Kalchenko V.I. (2021). 25-Propyloxy-26,27-dibenzoyloxy-calix[4]arene as Precursor of Inherently Chiral Calixarenes with AB and ABC Substitution Patterns at the Upper Rim. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021(28), 3912-3919. <https://doi:10.1002/ejoc.202100624>

SYNTHESIS OF REACTIVE HYDROCARBON OLIGOMERS

Dariia Kichura

Lviv Polytechnic National University

12, St. Bandery str., 79013, Lviv

dariia.b.kichura@lpnu.ua

The hydrocarbon resins (HR) considered in this report are synthetic hydrocarbon resins made by polymerizing mixtures of unsaturated monomers (olefins, diolefins, and aromatic vinyl compounds) that are obtained as by-products from the cracking of natural gas liquids, gas oil, or petroleum naphthas. The resins are relatively low in molecular weight and they range from liquids to brittle solids in physical form. Most of the common plastics and resins such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc., are also derived from petroleum but they differ from the HRs being considered here in that they are made from pure monomers, they are of known, definite composition, and they are polymerized to much higher molecular weights.

The HRs described above are sometimes referred or simply as HRs. However, the term hydrocarbon resins, as used in the industry, includes not only HRs but also coal tar (indene-coumarone) resins, natural resins (rosin and polyterpenes), and certain condensation products of aromatic hydrocarbons and formaldehyde. Each kind of resin has properties that make it preferred for certain applications, though some interchange – ability is possible.

The main source of raw materials for petroleum resins are by-product refinery streams that result from the steam cracking of various petroleum fractions for ethylene production. Although the major products are ethylene and propylene, condensates containing a wide range of higher molecular weight products are also produced. These are usually fractionated into various cuts, for example, into:

- A C₅ fraction containing linear and alicyclic olefins and diolefins;
- A C₆-C₈ aromatic solvents fraction containing benzene, toluene, and xylene;

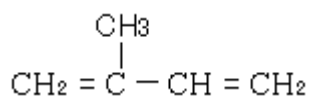
• A C₉+ heavy solvents cut containing dicyclopentadiene, styrene, indene, vinyltoluene, etc. This cut can be further fractionated to separate the cyclopentadiene and the aromatic olefinic compounds.

HRs are frequently classified or identified according to their origins:

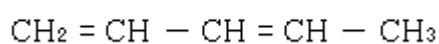
- Aliphatic or aliphatic/alicyclic resins are generally made from C₅ monomers.
- Aromatic resins are made from C₉ monomers.
- Reactive or cyclopentadiene resins are made from the cyclopentadiene fraction or from mixtures of cyclopentadiene with other monomers. These resins contain conjugated double bonds that can react with drying oils.

Within each classification, resin properties can vary widely depending on the source of the cracking feedstock and on the composition of the resin feedstock. Resin properties may be further modified by hydrogenation, which is used as a means of improving color and stability. An additional class of resins results from the oligomerization of one or more pure monomers to low molecular weight resins designed for specific end uses. Examples of such monomers are styrene, α or β-methylstyrene, vinyltoluene, and isobutylene. HRs are produced by catalytic or oligomerization (without (thermal) or with initiators). Friedel-Crafts catalysts such as aluminum chloride or boron trifluoride are usually used.

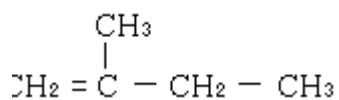
HRs is a kind of thermal plasticizing resin produced by C₅, C₉ fraction, by-products of petroleum cracking, through pretreatment, oligomerization and distillation. It isn't a high oligomer but a low oligomer with the molecular weight between 300-3000 c.u. (carbon units). Featured by acid value, easy mutual solubilities, resistant to water, resistant to ethanol and chemicals. It has the chemical stabilizing property to acid and alkaline, viscosity adjusting and thermal stabilizing. Generally, the HRs are not used independently, but have to be used together with other kinds of resins as promoters, adjusting agents and modifiers. The main raw materials to produce HRs are C₅ and C₉: the basic materials of C₅ resins are:



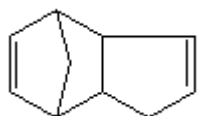
Isopentylene



Pentylene



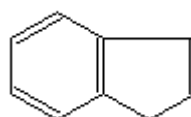
Methyl-butylene



Cycle pentylene

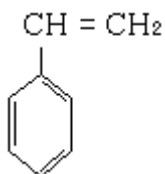


Pentylene

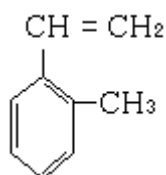


Dicyclopentadiene

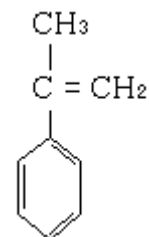
The basic materials of C₉ resins are:



Styrene



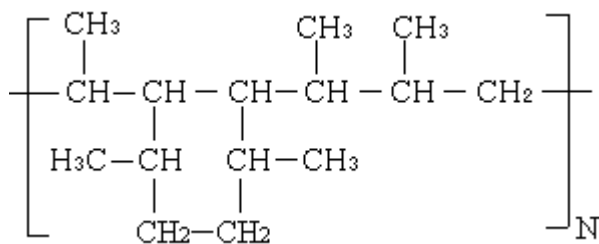
Vinyltoluene



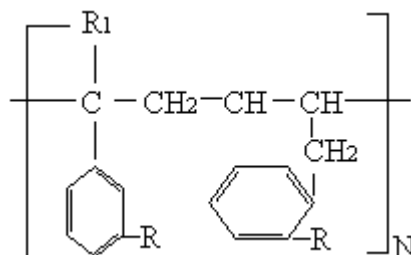
Methyl styrene

3. The chemical structure of petroleum resins:

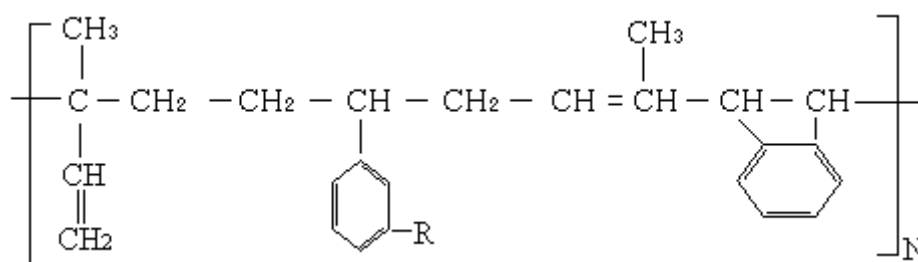
C₅ resins:



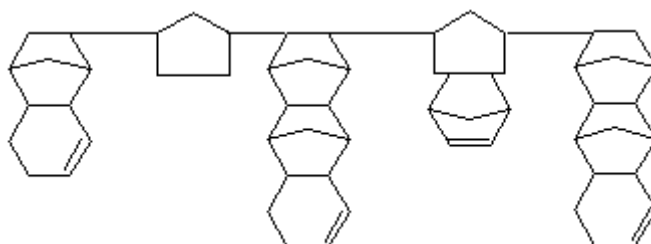
C₉ resins:



C₅/C₉ coolygomerizes resins:



DCPD resins:



HRs are used in the following areas:

HRs application	Compression adhesives	Thermo adhesives	Thermo-melt road indicating	Synthesis rubber	Meridian tyre	Paints	Printing inks
C ₅	A	A	A	A	A	B	B
C ₉		B	B	B		A	A
C ₅ /C ₉ coolygomerizing	B	A	B	A	A	B	B
DCPD resin				A		A	A

Note: A main B secondary

Properties and functions of HRs in different application areas: A – paints mainly use C₉ HRs, DCPD resins and C₅/C₉ coolygomerized resins with high softening points, HRs are added to paints can increase the final finishes of paints, the adhesiveness of paint films and the hardness. Resistance to acid and alkaline; B – rubbers mainly use C₅ HRs, C₅/C₉ coolygomerized resins and DCPD resins with low softening points, these kinds of resins have very good mutual solubilities with natural rubber particles, no affect to the sulphurization of rubber. Rubbers added with HRs will increase the strength, adhesiveness and softening property; C – adhesives HRs have very good adhesiveness, they can increase the adhesiveness of adhesives, resistance to acid, alkaline and water. Subsequently they will reduce the production cost; D – printing inks usually, the C₉ HRs and DCPD resins which hare high softening point are used for printing inks, they hare color spreading, fast dry and brightening effects and will increase the printing property; E – others HRs have certain unsaturation property and can be used as paper glutting agents, plastic modifiers etc.

HRs are non-hazardous products, however the direct sunshine and rain shall be avoided daring transportation. They can't be transported together with self-flammable materials, strong oxidizers and strong acid. HRs shall be stored in dry and cool area, the storage period is one year, but they can be used again if they out still up to specifications by inspection after one gear.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ 4-ФОРМАЗАНОНАФТАЛІМІДІВ

Дістанов В.Б., Певна Г.В.

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Кирпичьова 2, 61002, м. Харків

distanov@ukr.net

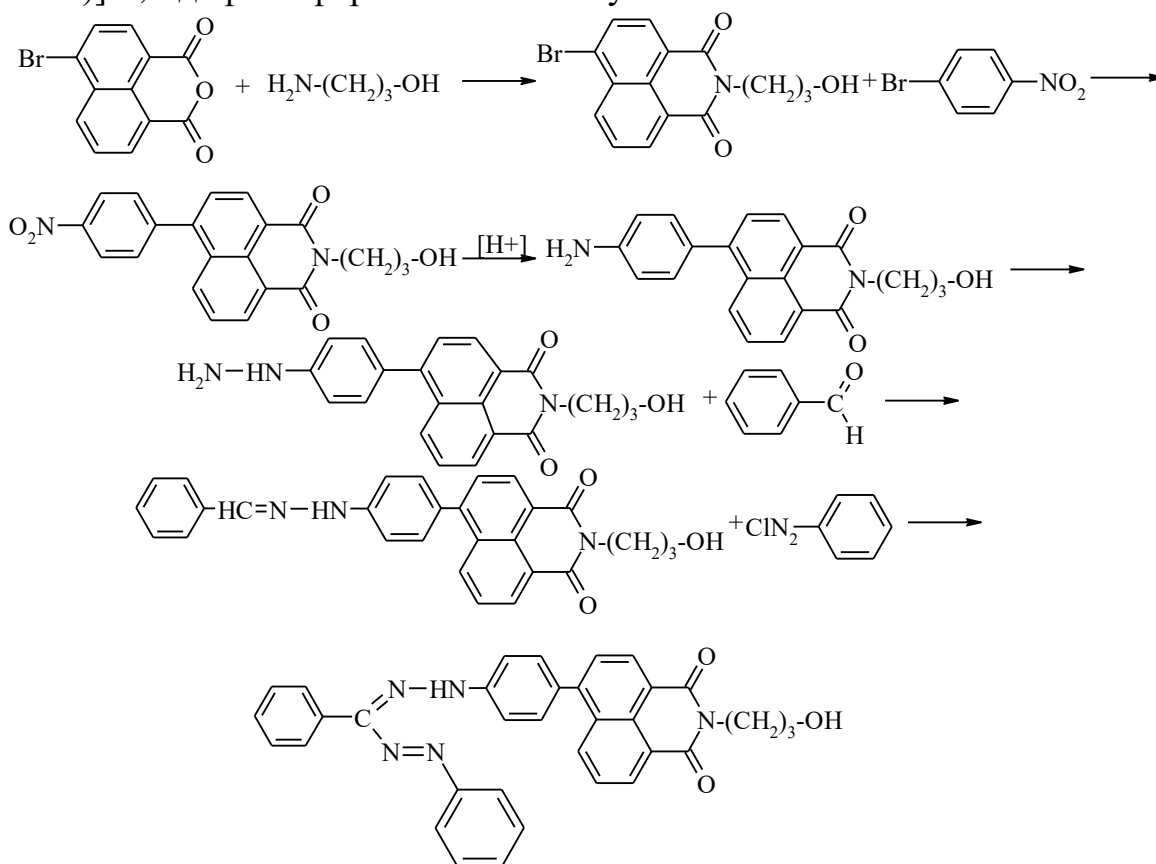
На даний час звертає на себе увагу отримання вільних радикалів. Одним з таких класів сполук є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних радикалів. Вердазили відіграють значну роль в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. В присутності вільних радикалів проходять такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окиснення, фотохімічні і радіаційно-хімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при вирішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, полімерів, гум, запобіганню зіпсуванню харчових продуктів і ліків. В біофізиці та молекулярній біології стабільні радикали використовуються як парамагнітні зонди. Перспективним є їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, які захищають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних вільних радикалів являється циклізація формазанів [2-4] під дією формальдегіду або галоїдалкілів. Формазани, в свою чергу, можна синтезувати взаємодією гідрозонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних.

Природа арильних або гетерильних замісників суттєво впливає як на спектральні характеристики відповідних вердазилів, так і на їх стабільність.

Синтез формазанів, які випромінюють світло, дозволить розширити їх області використання, наприклад, в якості фотохромних і термохромних матеріалів, а також може привести до отримання люмінесцентних стабільних вільних радикалів з новими можливостями [5-8].

В зв'язку з цим нами розроблений спосіб отримання 1-[*n*-(4-феніл-нафталоліл)]-3,5-дифенілформазанів за наступною схемою:



Розрахована геометрична і просторова структура сполук (рис. 1), яка моделювалась всевалентним напівемпіричним методом AM-1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного наближення VESCF в силовому полі MMX-M, яке реалізоване в пакеті PCModel. Аналіз квантово-хімічних розрахунків показав, що такі похідні на мають заборони на отримання циклічної структури.

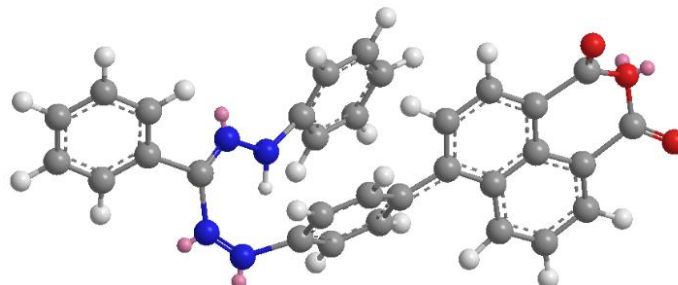
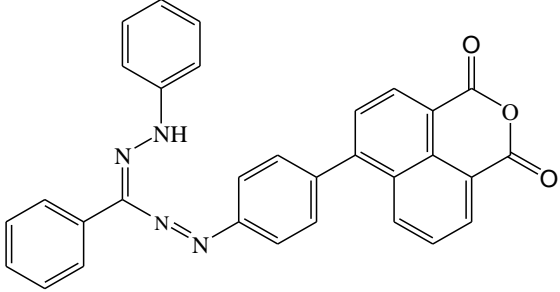


Рис. 1. Геометрична будова 1-[*p*-(4-фенілнафталоліл)]-3,5-дифенілформазану

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул формазанів у значній мірі залежить від геометричної конфігурації. Проведені квантово-хімічні розрахунки по визначенню просторової структури синтезованих сполук, показали, що не зважаючи на розгалуженість и непланарність 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану не має ніякої заборони для того, щоби пройшла реакція циклізації.

Структура Отриманої сполуки підтверджена даними ПМР-спектроскопії, які наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Дані ПМР-спектроскопії 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану

Формула речовини	$\nu(\text{NH})$ м. д.	$\nu(\text{Ar})$ м. д.
	7.50	7.82, 7.58, 8.32, 7.60, 7.27, 7.01, 6.80, 6.83, 7.91, 7.85, 8.55, 7.69, 8.18, 7.79, 8.17

Досліджені спектрально-люмінесцентні властивості отриманих люмінофорів. Максимуми люмінесценції синтезованих сполук випромінюють світло в області 500-510 нм. При цьому абсолютний квантовий вихід формазанонафталенового ангідриду в порівнянні з відповідними імідами вище і досягає 79 %.

Література:

1. Полумбрик О. М. Химия вердазильных радикалов – Киев: Наукова думка, 1984. 252 с.
2. Дістанов В.Б. , Фалалєєва Т.В. , Дістанов В.В., Касатікова С.В. Використання реакції Ульмана в синтезі формазанів // Вісник НТУ «ХП». 2011. № 31. С. 53-63.

3. Дістанов В.Б., Лисова І.В., Дістанов В.В., Фалалєєва Т.В., Аніщенко А.О. Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів // Вісник НТУ «ХП». 2008. № 41. С. 145-155.

4. Дистанов В.Б., Дистанов В.В., Лысова И.В., Фалалеева Т.В. Синтез вердазилнафталевых ангидридов // Тези доповідей XXI Української конференції з органічної хімії. – Чернігів. – 2007. С. 151.

5. Дистанов В.Б., Фалалеева Т.В., Мироненко Л.С. Дневные флуоресцентные пигменты на основе меламина толуолсульфамидформальдегидного олигомера для эмалевых красок // Вісник НТУ «ХП». 2016. № 29 (1201). С. 76-80.

6. Дистанов В. Б., Мироненко Л. С., Фалалеева Т. В. Синтез формазано-нафталимидов и их применение в качестве люминесцентных составляющих дневных флуоресцентных пигментов // Тезисы докладов II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». – Уфа, БашГУ. 2016. С. 124-126.

7. Патент України № 112375 Формазано-нафталіміди як органічні люмінофори // В. Б. Дістанов, Т. В. Фалалєєва, В. В. Дістанов / Опубл. 12.12.2016. Бюл. № 23.

8. Distanov V. V. Development prospects of organic luminophores in science and technology // Thesis of III Sympozjum “Barwniki i pigmenty – synteza i kierunki zastosowań”. – Łódź, Polska. – 2000. – 2 P.

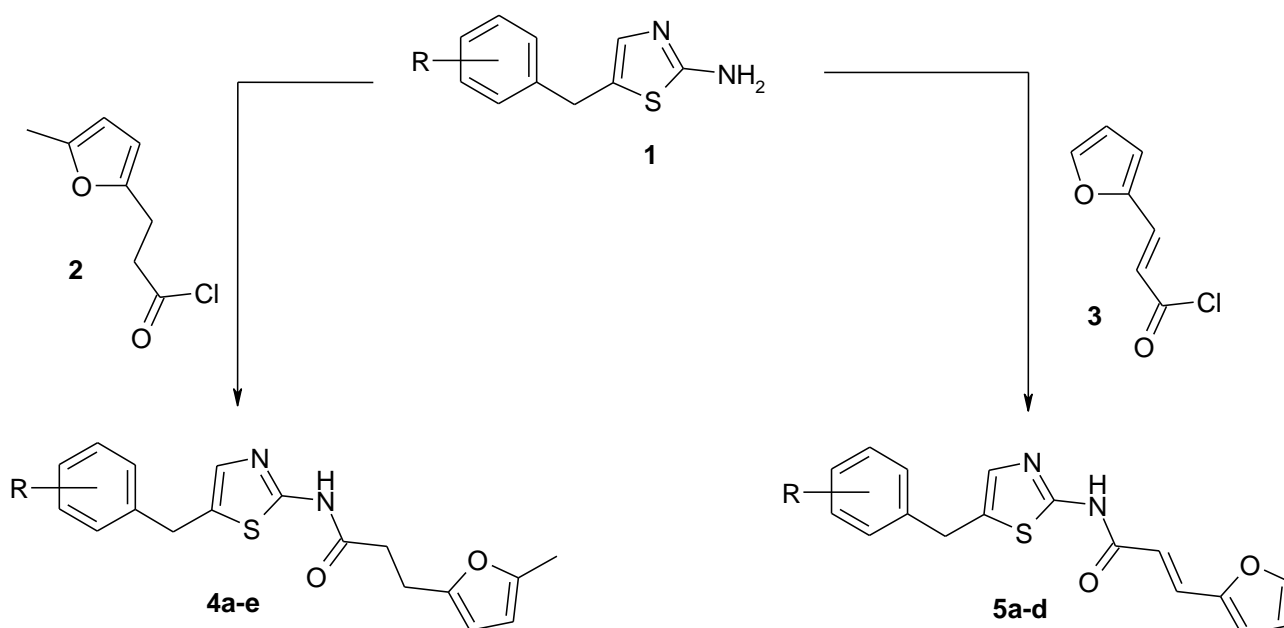
СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ

N-(5-АРИЛМЕТИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)-3-(5-МЕТИЛ-2-ІЛ)-ПРОПАНАМІДІВ І*N*-(5-АРИЛМЕТИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)-3-ФУРАН-2-ІЛАКРИЛАМІДІВ

Матійчук Ю.Е.

*Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького**вул. Пекарська, 69, 79010, м. Львів**yulm77@gmail.com*

Взаємодією 2-аміно-5-арилметилтіазолів **1** з хлорангідритами 3-(5-метил-2-іл)-пропанової **2** та 3-фуран-2-ілакрилової кислот **3** отримано серію нових амідів *N*-(5-арилметилтіазол-2-іл)-3-(5-метил-2-іл)-пропанамідів **4a-e** та *N*-(5-арилметилтіазол-2-іл)-3-фуран-2-ілакриламідів **5a-d**. Реакцію проводили при кімнатній температурі у середовищі діоксану в присутності триетиламіну як основи. Виходи продуктів становили 75–89%.



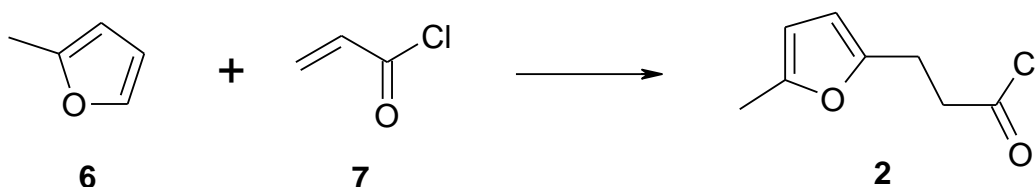
4a-e: R = 4-F (a); 4-Br (b); 2,5-Cl₂ (c); 2,4-Cl₂ (d), 3-CF₃(e)

5a-d: R = 3-CH₃ (a), 4-F (b), 2,5-Cl₂ (c), 3-CF₃ (d)

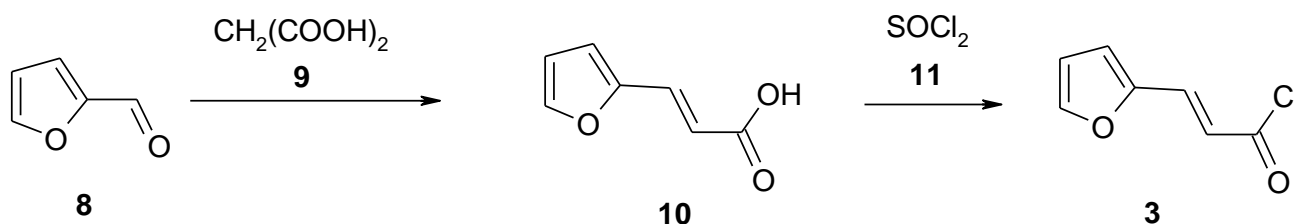
Отримані амід **4a-e** та **5a-d** – це високоплавкі речовини білого кольору, погано розчинні у неполярних розчинниках, добре у ДМСО та ДМФА. Їхня будова доведена за допомогою ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії. У спектрах наявні

сигнали усіх протонів з хімічними зміщеннями, що відповідають структурі молекул.

Хлорангідрид 3-(5-метил-2-іл)-пропананової кислоти **2** синтезували взаємодією сільвану **6** з акрилоїлхлоридом **7**, яка відбувалася при витримуванні зазначених реагентів без розчинника протягом 5 годин при кімнатній температурі.



3-Фуран-2-ілакрилоїлхлорид **3** був синтезований із 3-фурилакрилової кислоти **10** дією тіонілхлориду **11** в бензолі. Згадану кислоту **10** отримували за реакцією фурфуролу з маленовою кислотою **9**.



Досліджено протипухлинну дію синтезованих сполук. Встановлено, що вони володіють високою біологічною активністю, про що свідчать показники середніх значень GI_{50} , які становлять 0.09 – 6.81 μM . Найбільш чутливими до сполук **4a** та **4d** були лінії MDA-MB-435 (меланома); K-562, SR (лейкемія); KM12 (епітеліальний рак кишківника); SNB-75 (рак ЦНС). Для сполук **4c**, **4e** – K-562, SR (лейкемія); MDA-MB-435 (меланома). Сполуки **5a-d** проявляють високу чутливість майже до всіх ліній раку лейкемії, особливо до HL-60 (ТВ); меланоми, особливо до MDA-MB-435; раку молочної залози – HS 578T; раку ЦНС – SNB-75; раку нирок – RXF 393; раку яєчників – OVCAR-3; недрібноклітинного раку легень – NCI-H522 та раку простати – PC-3, DU-145.

Таблиця ілюструє активність сполук **4a-e** та **5a-d** у порівнянні з відомими лікарськими засобами – 5-фторурацилом (5-FU), цисплатином, а також природньою речовиною протипухлинної дії – куркуміном.

Таблиця 1. Протипухлинна активність сполук **4a-e** та **5a-d** і препаратів порівняння – 5-фторурацилу (5-FU), цисплатину, куркуміну на рівні GI_{50} , μM

Сполука	Вид раку*									
	Л	НКРЛ	ЕПК	РЦНС	М	РЯ	РН	РП	РМЗ	MG-MID
4a	0.12	0.92	0.09	0.33	4.92	0.32	0.58	0.32	1.69	1.03
4b	0.35	0.94	0.59	0.56	0.49	1.29	2.56	0.41	17.00	2.69
4c	0.13	1.09	0.13	0.53	1.68	0.42	0.68	0.33	0.34	0.59
4d	0.04	0.16	0.05	0.05	0.09	0.08	0.06	0.05	1.00	0.18
4e	0.20	0.54	45.35	0.41	2.18	0.38	0.54	0.35	2.64	5.84
5a	0.04	1.42	0.05	0.05	25.04	0.59	0.08	0.04	0.21	3.06
5b	0.03	12.58	0.06	0.05	0.04	0.37	0.05	0.04	0.12	1.48
5c	0.03	1.50	0.06	0.04	11.39	0.39	0.31	0.04	0.09	1.54
5d	0.03	0.17	0.10	0.05	0.12	0.09	0.09	0.04	0.08	0.09
5-FU	15.1	>100	8.4	72.1	70.6	61.4	45.6	22.7	76.4	52.5
Цисплатин	6.3	9.4	21.0	4.7	8.5	6.3	10.2	5.6	13.3	9.48
Куркумін	3.7	9.2	4.7	5.8	7.1	8.9	10.2	11.2	5.9	7.41

* Л – лейкемія, НКРЛ – недрібноклітинний рак легень, ЕПК – епітеліальний рак кишківника, РЦНС – рак ЦНС, М – меланома, РЯ – рак яєчників, РН – рак нирки, РП – рак простати, РМЗ – рак молочної залози

Як можна побачити, їх протипухлинна активність на рівні GI_{50} значно вища за 5-FU і співмірна або вища порівняно з цисплатином та куркуміном.

СИНТЕЗ 2-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 3,5-ДИГАЛОГЕНОТІОФЕНІВ ШЛЯХОМ МІГРАЦІЇ ГАЛОГЕНА

Чайка Н.А.^{1,2}, Швиденко К.В.¹, Швиденко Т.І.¹, Костюк О.М.¹

¹Інститут органічної хімії НАН України, Мурманська 5, 02660, м. Київ

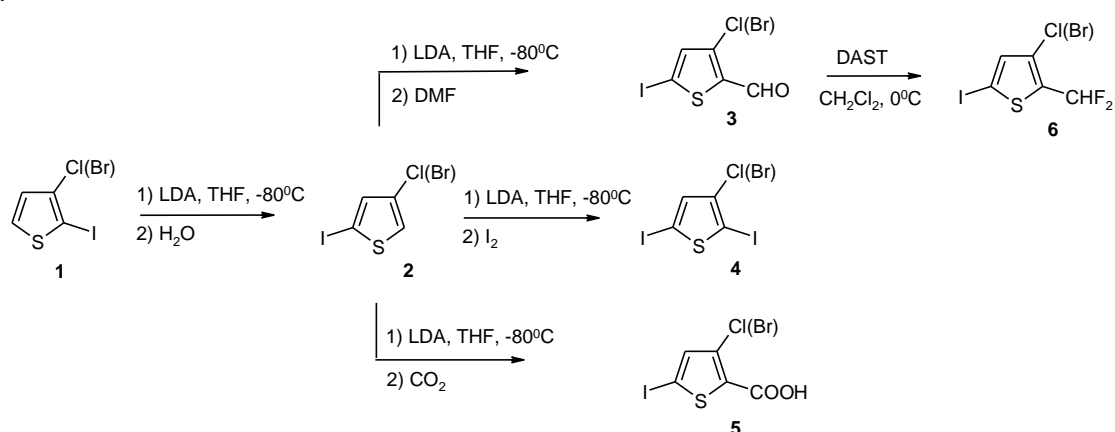
²Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

проспект Перемоги 37, 03056, м. Київ

shved1977@ua.fm

Нами запропонований зручний препаративний метод синтезу 2-заміщених похідних 3,5-дигалогенотіофенів, виходячи з доступних 2,3-дигалогенотіофенів. Метод ґрунтується на застосуванні halogen dance (HD) реакції для полігалогенотіофенів. Відомо, що міграційна активність галогенів збільшується в ряду $I > Br > Cl$ [1-3]. Як модельні сполуки нами були вибрані 2-йодо-3-бромотіофен і 2-йодо-3-хлоротіофен (**1**), для яких при дії LDA в якості основи спостерігається селективна міграція атома йоду з положення 2 в положення 5. Отримані дигалогенотіофени (**2**) надалі з успіхом були використані для синтезу ряду 2-заміщених похідних – йодо-, альдегідо- та карбонових кислот (сполуки **3-5**). Застосування DAST дозволяє з альдегідів (**3**) в м'яких умовах отримувати дифторометильні похідні (**6**), що можуть мати потенційну біологічну активність.



Література:

1. Sauter F., Fröhlich H., Kalt W. *Synthesis* 1989, V. 10, p. 771.
2. Fröhlich H., Kalt W. *J. Org. Chem.* 1990, V. 55, p. 2993.
3. Fröhlich J., Hametner C., Kalt W. *Monatsh. f. Chemie* 1996, V. 127, p. 325.

**ЗРУЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ 3-(N-КАРБАЗОЛІЛ)-4-ФЕНІЛ
ХІНОЛІН-2-ОНУ**

Аксьонова М.В., Піткович Х.Є., Литвин Р.З., Обушак М.Д.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

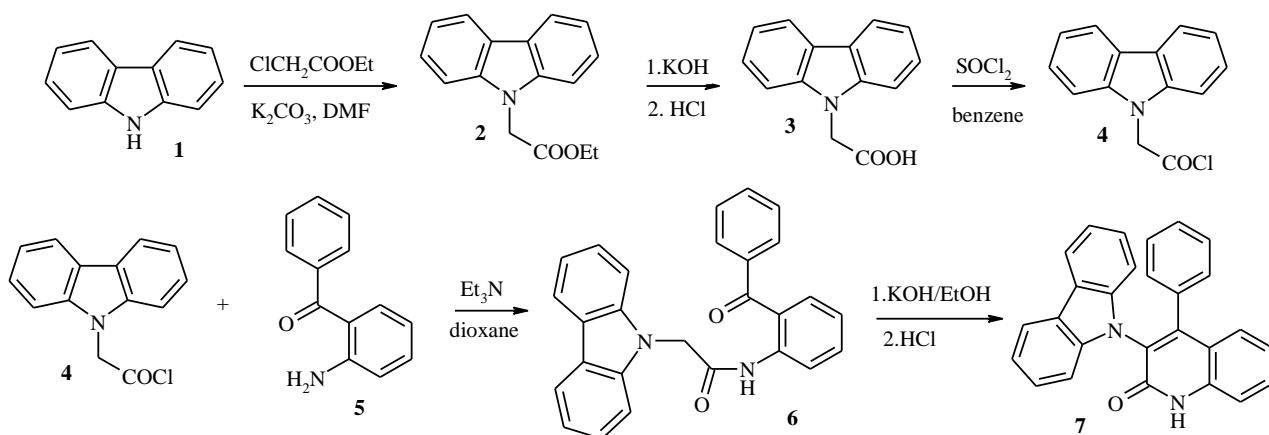
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

Myroslava.Aksonova@lnu.edu.ua

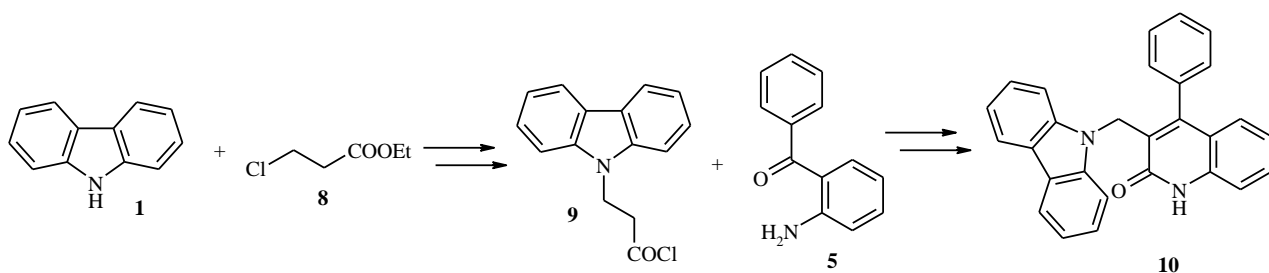
Конструювання сполук з поєднанням донорних та акцепторних фрагментів в одній молекулі є одним із сучасних трендів у створенні нових флуоресцентних матеріалів. Ортогональне розміщення таких структурних одиниць є вкрай привабливим з практичної точки зору, оскільки дозволяє отримувати сполуки з різноманітними фотофізичними ефектами, необхідними для створення ефективних матеріалів для сучасної оптоелектроніки. В цій роботі ми розробили практично зручний п'ятистадійний синтетичний підхід до конструювання 3-(N-карбазоліл)-4-фенілхінолін-2-ону **7**, в якому донорний фрагмент карбазолу розміщений відносно акцепторного хінолонового циклу під значним кутом завдяки стеричним перешкодам з боку фенільного ядра, введеного у положення 4 хінолону.

Пропонований нами синтетичний підхід включає постадійне конструювання хінолонового циклу з дешевих ациклічних прекурсорів. На першій стадії алкілюванням карбазолу **1** етиловим естером хлороцтової кислоти отримали сполуку **2**. Естер **2** за допомогою лужного гідролізу перевели в кислоту **3**, яку далі за допомогою тіонілхлориду перетворили у хлорангідрид **4**. Ацилювання 2-амінобензофенону **5** хлорангідридом **4** проводили у діоксані за наявності надлишку триетиламіну. Отриманий амід **6** у результаті короткотривалого кип'ятіння амиду **6** зі спиртовими розчинами калій гідроксиду легко циклізується до цільового хінолону **7**. Загальний вихід хінолону **7** на п'яти стадіях коливається в межах 38–46 %. Слід відзначити, що такий метод синтезу можна масштабувати до мультиграмових кількостей, незначно втрачаючи у виході цільового хінолону (в одному з експериментів отримували 12,5 грам

сполуки **7**). Крім того, як показали наші досліди, стадії **3**→**7** можна проводити як однореакторний варіант синтезу, не виділяючи при цьому у чистому вигляді сполуки **4** та **6** (загальний вихід **7**–**38** %).



Аналогічний підхід ми застосували до синтезу сполуки **10**, в якій фрагменти карбазолу та хінолону розділені метиленою групою. Для цього на першій стадії карбазол **1** алкілювали етиловим естером 3-хлоропропіонової кислоти. Подальші перетворення були аналогічними до описаної схеми вище. Проте у цьому випадку сполуку **10** нам вдалося отримати з загальним виходом лише 8 %. В основному це пов'язано з конкурентним до алкілювання процесом елімінування галогеноводню із сполуки **8**, у результаті чого вже на першій стадії вихід є доволі низьким (46 %). З іншого боку, циклізація проміжного амідів типу **6** відбувається з певними складнощами і сполуку **10**, на відміну від **7**, ми очищали за допомогою колонкової хроматографії.



Підсумовуючи, ми розробили практично зручний метод синтезу 3-(N-карбазоліл)-4-фенілхінолін-2-ону, придатний до масштабування та з можливістю проведення деяких стадій як однореакторного варіанту синтезу. Досліджуємо хімічні та фотофізичні властивості сполук **7** і **10**.

УДК 547.672.1 + 547.759.32 + 547.869.54

СИНТЕЗ СПОЛУК ТИПУ ДОНОР–*para*-ФЕНІЛЕН–МАЛЕЇНІМІД

Бутенко С.О.¹, Єфімов І.А.¹, Кінжибало В.В.², Литвин Р.З.¹, Обушак М.Д.¹

¹*Львівський національний університет ім. Івана Франка*

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

²*Institute of Low Temperature and Structure Research*

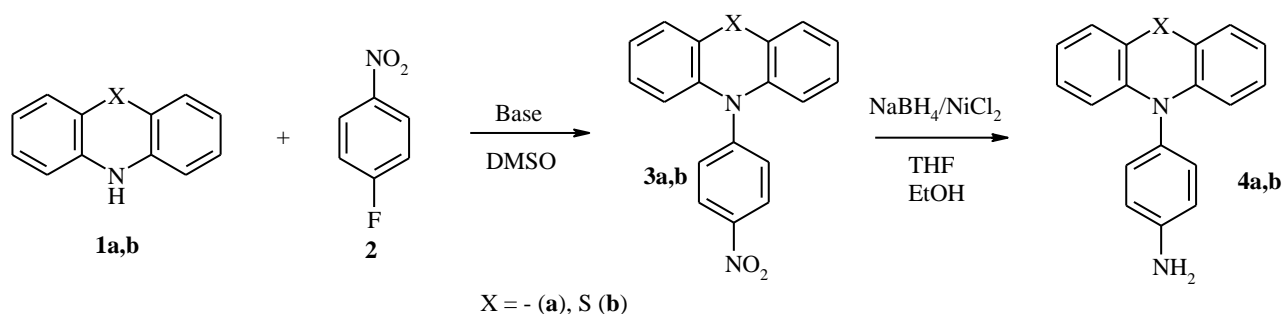
Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

Serhii.Butenko@lnu.edu.ua

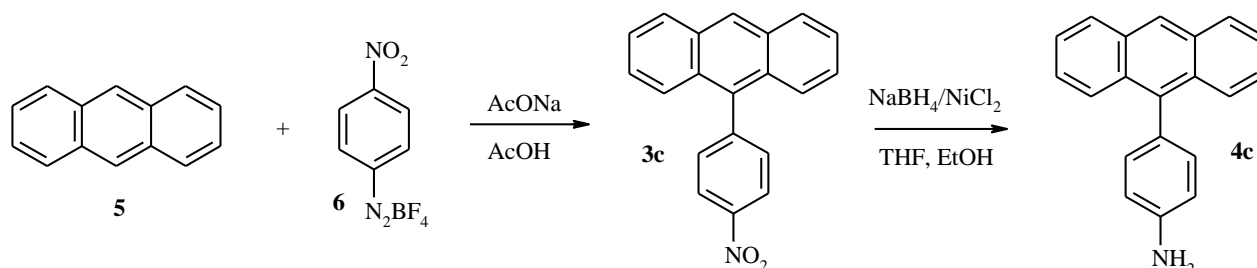
З хімічної точки зору малеїнімід та його похідні є широковідомими акцепторами Міхаеля чи ефективними дієнофілами. З іншого боку, квантовий вихід флуоресценції для N-заміщених малеїнімідів є вкрай низьким у зв'язку з швидкими інтеркомбінаційними переходами, характерними для такого класу сполук. Водночас, продукти приєднання нуклеофільних реагентів чи дієнофілів до подвійного зв'язку малеїнімідів – сукцинімідиди є доволі сильними акцепторами і у поєднанні в одній молекулі з донорними фрагментами інтенсивно флуоресціюють за механізмом внутрішньомолекулярного переносу заряду. Саме ці особливості хімічної та фотофізичної поведінки малеїнімідів вико ристовують для конструювання нових TURN/OFF сенсорів, флуоресцентних міток для біологічних об'єктів, візуалізації процесів у живих клітинах та для вирішення інших практично важливих завдань. У цій роботі ми розробили практично зручні синтетичні підходи до нових малеїнімідів, з'єднаних *para*-феніленовим містком з донорними карбо- чи гетероциклами – карбазолом, фенотіазином чи антраценом.

Логіка конструювання бажаних кінцевих сполук полягала у попередньому синтезі 4-донорзаміщених анілінів з циклізацією в малеїнімід на останній стадії. Для цього за допомогою реакції нуклеофільного ароматичного заміщення між карбазолом **1a** чи фенотіазином **1b** з 4-нітрофторобенzenом **2** отримано відповідні нітропохідні **3a,b** з високими виходами. Слід відзначити, що у випадку реакції карбазолу **1a** з 4-нітрофторобенzenом зручно використовувати як основу карбонат калію. У той же час, у випадку аналогічної реакції з

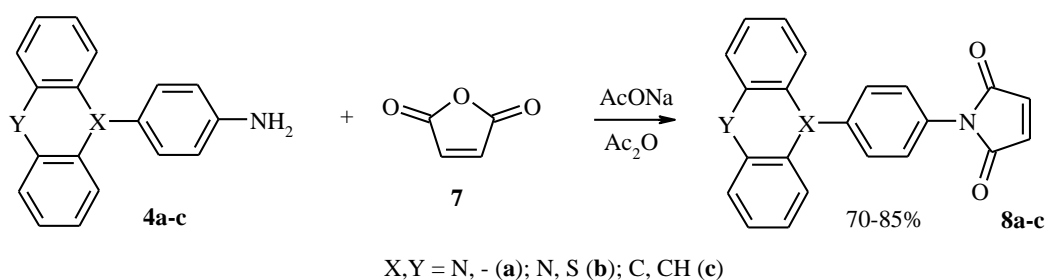
фенотіазином **1b** її проводили за наявності трет-бутоксиду калію в інертній атмосфері (запобігає окисненню фенотіазинового аніона і, як результат, запобігає утворенню яскраво забарвлених побічних продуктів). Отримані нітропохідні **3a,b** відновили за допомогою системи $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$ до відповідних амінів **4a,b** з виходами, близькими до кількісних.



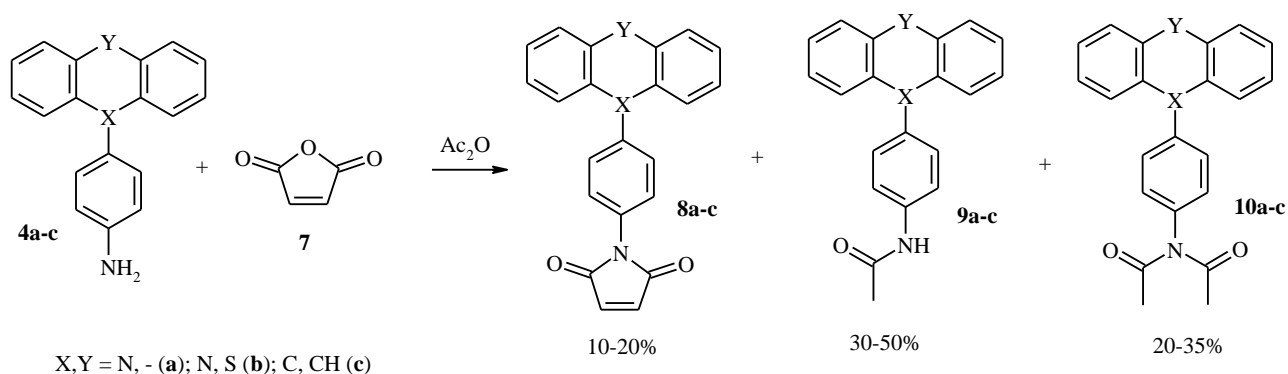
Для синтезу амінів типу **4** з антраценовим замісником скористалися наступною послідовністю реакцій. На першій стадії за допомогою реакції Гомберга-Бахмана-Хея між антраценом **5** та тетрафтороборатом 4-нітрофенілдіазонію **6** отримали нітропохідне **3c**. Вихід продукту невисокий (17%), зате вихідні реагенти дешеві. Далі, аналогічно як і у попередніх випадках, нітросполуку **3c** відновили до відповідного аміну **4c**.



Логічною завершальною стадією нашого підходу стала взаємодія амінів **4a-c** з малеїновим ангідридом **7**, яка гладко відбувається при проведенні реакції в оцтовому ангідриді за наявності стехіометричної кількості плавленого ацетату натрію з утворенням малеїнімідів **8a-c** (70-85%).



Цікаво зауважити, що проведення цієї ж реакції без ацетату натрію дає суміш продуктів **8-10**, причому бажані малеїніміди **8** стають міноним продуктами реакції (10–20 %), натомість основними є ацетиламіни **9** (30–50 %) та діацетиламіни **10** (20–35 %). Отримані продукти реакцій розділяли колонковою хроматографією. Слід зазначити, що у твердому стані сполуки типу **10** виявляють ефект фосфоресценції за кімнатної температури.



Будову всіх отриманих сполук надійно доведено на підставі даних ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії, а для сполук **8b** та **9c** будову доведено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 1.).

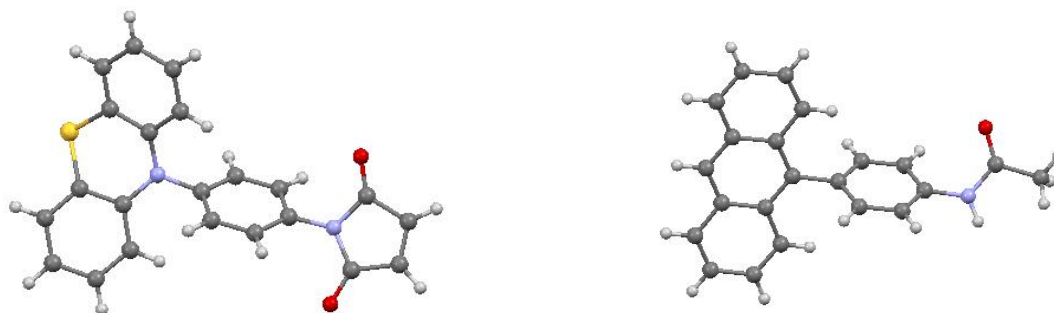


Рис. 1. Молекулярні структури сполук **8b** та **9c** за даними РСА

Отже, ми розробили практично привабливі підходи до синтезу нових малеїнімідів, з'єднаних *para*-феніленовим містком з донорними карбо- чи гетероциклічними фрагментами карбазолу, фенотіазину чи антрацену.

Секція 4

*Електроосадження металічних
і полімерних покриттів.*

*Захист від корозійного
руйнування.*

Лакфарбові та захисні покриття

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВУ НІКЕЛЬ–ЗАЛІЗО,
ОСАДЖЕНІ З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА**

**Проценко В.С., Сухацький О.Д., Павленко Л.М.,
Бутиріна Т.Є., Данилов Ф.Й.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

Vprotsenko7@ukr.net

Електроосаджені сплави нікель-залізо характеризуються низкою цінних експлуатаційних властивостей, серед яких можна відзначити корозійну стійкість, зносостійкість, підвищену мікротвердість, магнітні, декоративні і електрокаталітичні властивості [1]. Традиційно електролітичне осадження сплаву Ni–Fe проводиться із водних електролітів, хоча останніми роками були запропоновані альтернативні системи, серед яких відомі розчини на основі так званих низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES) [2]. DES являють собою нове покоління іонних рідин, для яких притаманна відносна дешевизна, доступність, екологічна привабливість, широке “електрохімічне вікно” та низка інших цінних фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей [3].

У даній роботі ми дослідили основні закономірності електрохімічного синтезу, особливості мікроструктури, морфології поверхні та електрокаталітичні властивості гальванічних покриттів нікель-залізо, одержаних із електроліту, що був приготований на основі DES, що отримав назву ethaline (евтектична суміш холін хлориду і етиленгліколю), в якому розчиняли хлоридні солі нікелю(II) (0,5 моль/л) та заліза(II) (0,025–0,05 моль/л) [4]. У деяких випадках для поліпшення фізико-хімічних властивостей електроліту (підвищення плинності та електропровідності) додавали певну кількість води (до 15 мас.%). Для запобігання окислення іонів заліза(II) атмосферним киснем до розчинів

додавали антиоксидант – аскорбінову кислоту (2 г/л). Електроосадження проводили в інтервалі катодних густин струму від 1 до 12 мА/см² при температурі 60 °С за умов безперервного перемішування електроліту на магнітній мішалці (500 об/хв).

Керований вплив на склад отримуваних покриттів і, відповідно, комплекс їх функціональних властивостей неможливий без встановлення закономірностей кінетики спільного електрохімічного розряду іонів Ni(II) і Fe(II) з ethaline. Нами було показано, що співосадження нікелю і заліза супроводжується прискоренням розряду іонів Fe(II) (більш електронегативного компоненту сплаву). При цьому в електроліті без додатково введеної води спостерігається "нормальний" механізм співосадження, тоді як в електроліті на основі ethaline з певною кількістю доданої води (більше 3 мас. %) реалізується "аномальний" механізм співосадження (переважне осадження заліза). Такий ефект інтерпретований з позицій відомих механізм електролітичного катодного виділення сплавів родини заліза [5] в контексті відповідних змін природи електроактивних частинок при введенні води до складу електроліту на основі іонної рідини.

Уперше показано, що аскорбінова кислота відіграє роль не тільки добавки-антиоксиданта, але і селективно інгібує процес розряду іонів нікелю(II) при осадженні сплаву Ni-Fe із електроліта на основі ethaline. Таким чином, для керованого впливу на кінетику співосадження і склад утворюваних покриттів сплавом запропоновано використовувати дві екологічно безпечні добавки до електроліту – воду і аскорбінову кислоту.

Вміст заліза в сплаві зростає як при збільшенні концентрації іонів Fe(II) в електроліті, так і при підвищенні катодної густини струму. Досліджені електроліти на основі DES дозволяють отримувати високоякісні нанокристалічні покриття сплавом нікель-залізо із вмістом заліза до 10–15 мас.%. Електрокаталітична активність осаджених покриттів була оцінена у реакції виділення водню у водному лужному середовищі (1 М NaOH). Виявлено, що навіть при відносно невеликому вмісті заліза у покритті (~2–7 мас.%) спостерігається суттєве підвищення електрокаталітичної активності (зростання

густини струму обміну реакції електровиділення водню). Електрокаталітичні властивості покриттів сплавом нікель-залізо, осаджених із дослідженого електроліту на основі DES, не поступаються описаним у літературі прототипам. Це розкриває додаткові можливості для потенційного використання таких покриттів як електрокаталізаторів для електролітичного синтезу водню у водневій енергетиці [6, 7].

Література:

1. Torabinejad V., Aliofkhaezai M., Assareh S., Allahyarzadeh M. H., Rouhaghdam A. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings – a review. *J. Alloys Compd*, 2017. Vol. 691, P. 841-859.
2. Yanai T., Akiyoshi T., Yamaguchi T., Takashima K., Morimura T., Nakano M., Fukunaga H. Effect of primary amines on magnetic properties of Fe-Ni films electroplated in a DES-based plating bath. *AIP Adv.* 2018, Vol. 8, Art. No. 056106.
3. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev*, 2014. Vol. 114, P. 11060-11082.
4. Danilov F. I., Bogdanov D. A., Smyrnova O. V., Korniy S. A., Protsenko V. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloy from a choline chloride-containing ionic liquid. *J. Solid State Electrochem*, 2022. Vol. 26, P. 939-957.
5. Zech N., Podlaha E. J., Landolt D. Anomalous codeposition of iron group metals. I. Experimental results. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. Vol. 146. P. 2886-2891.
6. Buccheri B., Ganci F., Patella B., Aiello G., Mandin P., Inguant R. Ni-Fe alloy nanostructured electrodes for water splitting in alkaline electrolyser. *Electrochim. Acta.*, 2021. Vol. 388, Art. No. 138588.
7. Li R., Li Y., Yang P., Wang D., Xu H., Wang B., Meng F., Zhang J., An M. Electrodeposition: synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. *J. Energy Chem.*, 2021. Vol. 57, P. 547-566.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАТРІЙ НОНІЛСУЛЬФОНАТУ
НА РТУТНОМУ ЕЛЕКТРОДІ**

Аміруллоєва Н.В.

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

вул. Чернишевського, 24А, 49005, м. Дніпро

namirulloeva@gmail.com

У роботі [1] описано новий підхід до розробки інгібіторних композицій, заснований на формуванні в об'ємі розчину поліелектролітних комплексів (ПЕК). Такого роду асоціація катіоноактивних олігомерів з низькомолекулярними поверхнево-активними речовинами (ПАР), супроводжувалася різким збільшенням адсорбційної здатності макрочастинок на різних межах розділу фаз. Очевидно, використання в якості компонента ПЕК поверхнево-активного аніону (наприклад, натрій нонілсульфонату $C_9H_{19}SO_3Na$) може призвести до більш істотного зростання адсорбційної активності асоціата. Оцінка поверхнево-активних та інгібіторних властивостей ПЕК, отриманих на основі $C_9H_{19}SO_3Na$, вимагає вичерпних відомостей про адсорбцію та інгібіторні властивості останнього на різних межах розділу фаз. У завдання цієї роботи входило дослідження адсорбції $C_9H_{19}SO_3Na$ на ртутному електроді.

Встановлено, що при введенні в розчин $C_9H_{19}SO_3Na$ відбувається зниження ємності подвійного шару поблизу потенціалу нульового заряду електрода (рис. 1). На підставі отриманих даних при потенціалі максимальної адсорбції ($E = -0.6$ В) визначена величина граничної адсорбційної ємності (табл. 1) і за моделлю двох паралельних конденсаторів розраховані ступені заповнення електрода органічним адсорбатом (θ).

Виявилося, що адсорбції $C_9H_{19}SO_3Na$ на ртуті адекватно описані ізотермою Фрумкіна (рис. 2). Аналіз представлених в табл. 1 даних свідчить про істотне зростання значення константи адсорбційної рівноваги при адсорбції $C_9H_{19}SO_3Na$ на ртуті в порівнянні з натрій бутилсульфонатом [2].

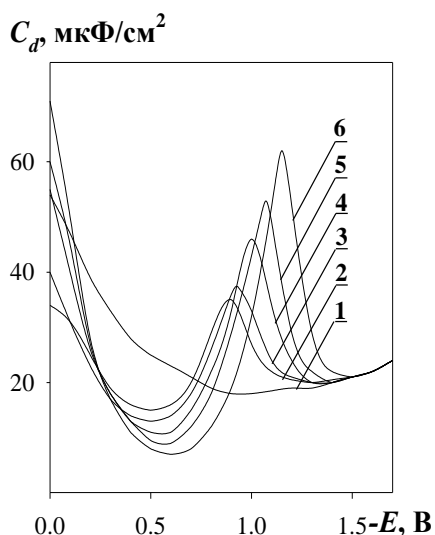


Рис. 1. Залежність ємності подвійного електричного шару від потенціалу ртутного електрода при адсорбції нонілсульфоната натрію. Концентрація, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,025; 5 – 0,05; 6 – 0,1

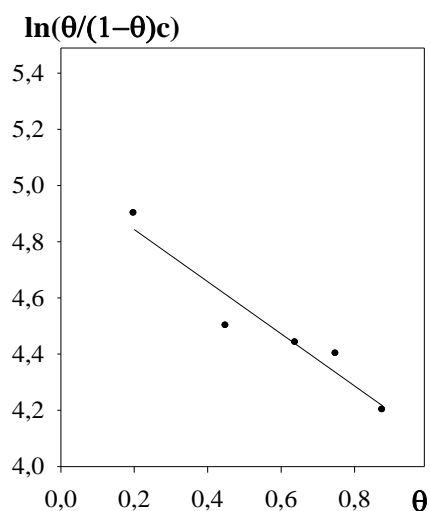


Рис. 2. Ізотерма адсорбція натрій нонілсульфонату на ртутному електроді

Таблиця 1. Параметри адсорбції натрій нонілсульфонату на ртутному електроді

Межа поділу фаз	C_d мкФ/см ²	a	B	$-\Delta\bar{G}_0^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ кДж/моль
Ртуть/р-н	5.7	-0.45	156.0	22.5	2.2

Це пов'язано зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга і посиленням виштовхування органічного аніона розчинником на межу розділу фаз. Крім того, величина атракційної сталої виявилася менш негативною, ніж у разі йона бутилсульфонату, що свідчить про зниження відштовхування між органічними аніонами в поверхневому шарі.

Для оцінки природи адсорбційних сил на ртутному електроді було використано підхід [3]: вільна енергія адсорбції ($\Delta\bar{G}_0^0$) складається з енергії взаємодії адсорбату і розчинника з металом ($\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, $\Delta\bar{G}_{P/Me}^0$) і вільна енергія адсорбції ПАР на межі розчин/повітря ($\Delta\bar{G}_{A/B}^0$).

Для розрахунку величини $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$ визначили значення вільної енергії Гіббса при адсорбції натрій нонілсульфонату на межі розчин/повітря методом максимального тиску бульбашки (табл. 1). З використанням значення $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, а також з урахуванням величини $\Delta\bar{G}_{P/Me}^0$, яка дорівнює на ртутному електроді – 2.5 кДж/моль [4], розраховали енергію взаємодії адсорбату з ртутним електродом. Наведені в табл. 1 результати розрахунку $\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ показують, що при адсорбції натрій нонілсульфонату на Hg взаємодія адсорбат-електрод незначна і вносить мінімальний вклад у вільну енергію Гіббса. Основний внесок при адсорбції нонілсульфонатного аніона дає взаємодія вуглеводневого радикалу з розчинником, який за рахунок ефекту «гідрофобної гідратації» витискає добавку на межу розділу фаз.

Література:

1. Данилов Ф. И., Образцов В. Б., Амируллоева Н. В. Адсорбция и ингибиторные свойства ассоциатов на основе водорастворимых полимеров. *Электрохимия*, 2010. Т. 46, № 10. С. 1-8.
2. Амируллоева Н. В., Пивонос В. В., Образцов В. Б. Адсорбция бутилсульфоната натрия на ртути. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008. № 2, С. 166-168.
3. Электродные процессы в растворах органических соединений. Под ред. Дамаскина Б. Б. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 312 с.
4. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. О возможности оценки свободной энергии адсорбции органических веществ на границах раздела воздух/раствор и металл/раствор. *Электрохимия*, 1994. Т. 30, С. 1357.

**ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ФОРМУВАННЯ ОЛІГОМЕРНИХ
ПОКРИТЬ НА АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВАХ**

Герцик О.М.¹, Гула Т.Г.¹, Ковбуз М.О.¹, Пандяк Н.Л.²

¹*Львівський національний університет ім. Івана Франка*

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

o_hertsyk@yahoo.com

²*Національний лісотехнічний університет України*

вул. Ген. Чупринки, 103, 79057, м. Львів

pandyakn@ukr.net

Перспективним для модифікування поверхонь магнітом'яких матеріалів, зокрема аморфних металевих сплавів (АМС), вироби з яких часто використовуються в екстремальних умовах, є використання гетерофункційних олігопероксидних покриттів. Такі плівки є не тільки захисними інертними ізолюючими покриттями, але також придатні для іммобілізації біологічно-активних речовин.

На контактних та зовнішніх поверхнях стрічкових зразків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ формували олігомерні покриття шляхом витримування 10 хв у 1% водно-аміачному розчині гетерофункційного олігопероксиду (ОП) на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА) (ВА:ВЕР:МА=1:1:1), який проявляє високу адгезійну здатність до металевих поверхонь. Для міцнішого закріплення нанесених шарів, здійснювали попередню термообробку АМС-електродів, після чого витримували їх у розчині плівкоутворювача (Т+ОП) (рис. 1). У іншому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки відпалювали (ОП+Т) при температурах 373 та 473 К протягом 1 години (рис. 2).

Дані потенціометричних досліджень свідчать про те, що хімічний опір зовнішньої поверхні стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ дещо вищий від контактної. У випадку $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, в основному, простежується обернена залежність, що пов'язано із структурною відмінністю сплаву при 3% вмісті Nb. Очевидно, наявність купруму та ніобію підвищує активність поверхні, сприяючи

утворенню щільного захисного оксидного шару, про що свідчать значення початкові та кінцеві значення потенціалів, які, на 0,2–0,3В додатніші у порівнянні із АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$.

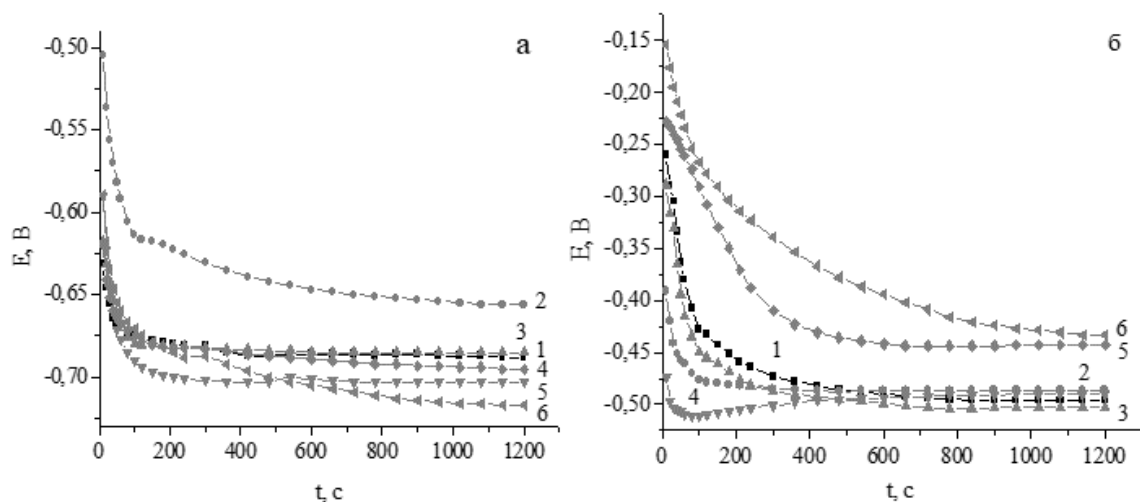


Рис. 1. Кінетика встановлення потенціалу контактної (1,3,5) та зовнішньої (2,4,6) боків стрічки АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ (а) та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ (б), вкритих плівкою ОП (1,2), вкритих плівкою ОП після попередньої 1-о годинної термообробки (Т+ОП) при 373 К (3,4) і при 473 К (5,6) у 0,5М водному розчині NaCl

Термообробка поверхні АМС як до нанесення олігомеру, так і з плівкою сприяє закріпленню захисного покриття. Поверхня попередньо відпалених зразків характеризується вищою спорідненістю до олігопероксиду у зв'язку з переходом поверхневих гідроксидів Fe в оксиди, на яких інтенсивніше адсорбуються макромолекули. Наступна після нанесення олігомеру термообробка зразків зумовлює повну дисоціацію пероксидних зв'язків в адсорбованих олігопероксидах і, очевидно, часткове зшивання полімеру, що помітно знижує його відшарування внаслідок довготривалого витримування в агресивному середовищі.

Результати досліджень методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) (табл. 1) підтверджують, що у випадку $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ зовнішня поверхня стрічки володіє вищою спорідненістю до полімеру, оскільки опір R_2 на межі покриття-метал вищий від контактної. Подібна залежність простереігається і у випадку $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$. Величина R_2 в цілому вища у АМС

$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{V}_{7,4}$ у порівнянні із $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{V}_{14,0}$, Отже, наявність купруму та ніобію в сплаві сприяє формуванню щільних захисних шарів.

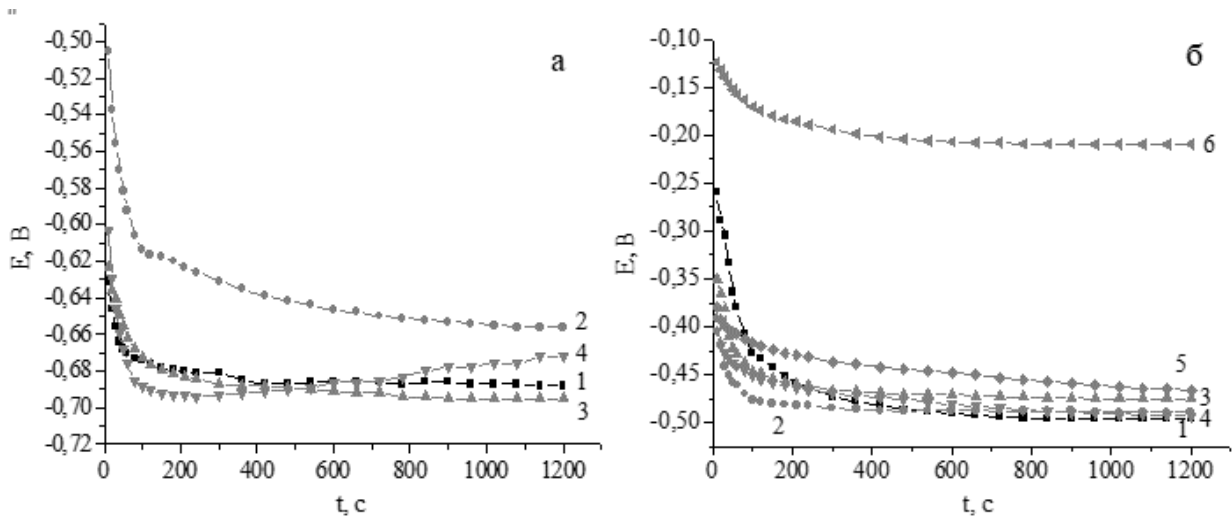


Рис. 2. Кінетика встановлення потенціалу контактної (1,3,5) та зовнішньої (2,4,6) поверхонь стрічки АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{14,0}\text{Si}_{14,0}$ (а) та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{V}_{7,4}$ (б), вкритих плівкою ОП (1,2), вкритих плівкою ОП за наступної термообробки протягом 1 години при 373 К (3,4), при 473 К (5,6) у 0,5М водному розчині NaCl

Таблиця 1. Результати ЕІС контактної (к) та зовнішньої (з) поверхонь АМС, попередньо покритих плівкою олігопероксиду, у 0,5 М водному розчині NaCl

АМС	Тривалість формування плівки, хв	Поверхня	R_2 , Ом·см ²	$Q_{dl} \cdot 10^4$, Ф·см ⁻²	α	R_f
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{V}_{14,0}$	—	к	2370	10,12	0,77	50,6
		з	5950	7,82	0,83	39,1
	10	к	870	18,28	0,75	91,4
		з	3220	4,52	0,77	22,6
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{V}_{7,4}$	—	к	3180	0,54	0,80	2,72
		з	6640	0,15	0,84	0,75
	10	к	1920	0,53	0,80	2,63
		з	9230	0,25	0,82	1,23

Однак, у 0,5 М розчині NaCl величини R_2 , Q_{dl} та R_f вказують, що у формуванні захисних шарів беруть участь безпосередньо йони Cl^- , які гідратуючись відтягують на себе молекули води і, тим самим, знижують ємність подвійного електричного шару.

ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЯ ОЛОВА В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Ковальов С.В., Свиридов А.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

sv_kovalyov@i.ua

Покриття олова широко застосовується в харчовій промисловості у зв'язку з тим, що олово є єдиним металом всі солі якого не токсичні. Тому тара, яка виготовлена зі сталі з нанесеним шаром олова дуже розповсюджена, як для зберігання харчів у побуті, так і для створення їх стратегічних запасів, на випадок війни або виникнення надзвичайних ситуацій природного або техногенного походження. Але олово є дорогим металом, тому задача зменшення товщини шару з покращенням фізико-механічних характеристик є актуальною.

Одержання нового матеріалу нанесенням олов'яного покриття на стрічку, зі зменшенням товщини шару олова, виключення органічних добавок з електролізу лудіння та покращенням фізико-механічних властивостей покриття.

Склад сірчаноокислого електроліту, моль/л: SnSO_4 - 0,72 та H_2SO_4 - 0,36. Всі реагенти мали клас не нижче ч.д.а. Електроди виготовлялися з листа електротехнічної міді товщиною 0,3 мм и розміром $2,5 \times 2,5$ см.

Щільність струму осадження становила 60 А/дм^2 . Час електролізу 4 секунди. В експериментах з електроосадженням в магнітному полі, комірка містилася в постійному магнітному полі з індукцією: 0,5; 1; 1,5; 2 та 2,5 мТ. Напрямок ліній індукції було паралельно поверхні електрода. Детальний опис конструкції комірки приведено в [1]. Попередні данні про вплив магнітного поля на електрокристалізацію олова наведені в роботі [2].

Нами одержані зразки покриття для яких, шляхом розрахунку через масу осаду, отримані значення виходу за струмом (ВС) олова. Слід зазначити, що щільність струму 60 А/дм^2 є високим значенням, що не дозволяє отримати високі значення ВС. Проте комбінація високих значень щільності току та

застосування магнітного поля малої індукції дозволила підвищити ВС. На залежності наведеній на рис. 1 ВС має значення близько 60% при використанні магнітного поля індукцією 1 і 2 мТ. При індукції магнітного поля 1,5 мТ одержано максимальне значення ВС – 73,9%. В цих же умовах нами одержано і максимальну товщина осаду олова 1,54 мкм.

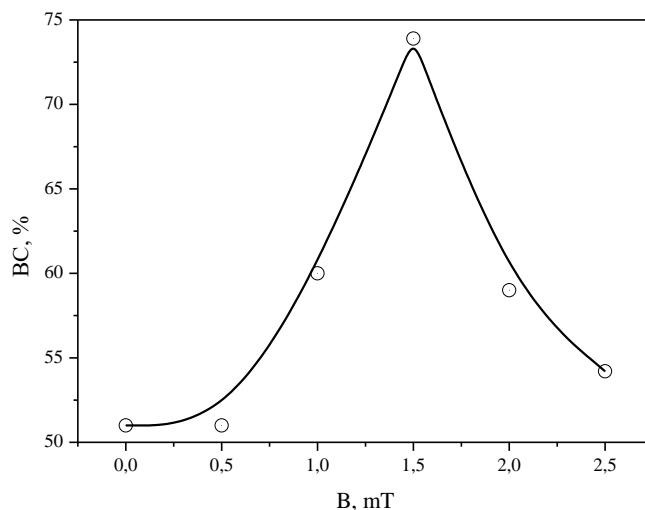


Рис. 1. Вихід за струмом олова в залежності від індукції магнітного поля

Виходячи з отриманих значень ВС від індукції магнітного поля (рис. 1) можна визначити, що найкращі умови для електрохімічного осадження олова є щільність струму 60 А/дм² та застосування магнітного поля з індукцією 1,5 мТ, при якій ВС має значення 73,9%.

Література:

1. Пат. 119771 Україна, Спосіб електрохімічного одержання покриттів в магнітному полі. Ковальов С. В.; Гірін О. Б.; Косолапов А. О.; заявник патентовласник державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». № а201611847; заяв. 23.12.16; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.

2. Kovalyov S. V., Girin O. B., Debiemme-Chouvy C. Properties of Tin Films Electrodeposited Under a Weak Magnetic Field. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018, Vol. 54, № 6. P. 593-598. [DOI: 10.3103/S1068375518060066](https://doi.org/10.3103/S1068375518060066).

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ Ni-P ПОКРИТТІВ

Королянчук Д.Г., Овчаренко В.І., Лахман М.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

kafmat@i.ua

Вироби, покриті електролітичним сплавом нікель-фосфор, можуть становити інтерес у багатьох галузях промисловості, таких як електроніка (магнітні записуючі пристрої), нафтова та газова промисловість, виробництво медичного обладнання. При електрохімічному осадженні металевих покриттів відбувається реакція виділення водню, яка є одним з найважливіших технологічних процесів, оскільки водень, як газ, є дуже перспективним видом палива, оскільки його спалювання не призводить до забруднення атмосфери.

При виробництві водневих паливних елементів головною проблемою є використання каталізаторів. У якості електродних матеріалів, що мають хороші каталітичні властивості, застосовують дорогі платиноїди. Створення електродних матеріалів для електролізерів та паливних елементів на основі сплавів нікелю є дуже перспективним напрямом з погляду економії ресурсів.

Застосування нікелевих сплавів, як захисних покриттів, дозволяє підвищити рівень міцності та зносостійкості виробів у цілому, а також створити можливість заміни електропокриттів на основі хромових сплавів, отримання яких здійснюється в екологічно небезпечних умовах.

Нікельовані вироби вигідніше відрізняються від хромованих. Наприклад, формування хромових електролітичних покриттів супроводжується появою пористості [1], що при виготовленні медичних інструментів є негативним фактором, так як у порах хрому можливе існування бактерій та вірусів, які не гинуть навіть при стерилізації. Тому створення покриттів, що мають меншу пористість або взагалі її відсутність, призведе до позитивного ефекту.

Попередньо були отримані покриття сплавом Ni-P з розробленого нами електроліту [2], мікротвердість яких становила понад 1000 HV. Також були визначені режими осадження, при яких можна отримувати електролітичні осадки, що мають кристалічну (рис. 1а) або аморфну (рис. 1б) структуру. Дослідження проводилися на електронному мікроскопі РЕМ-106И та дифрактометрі ДРОН-2 у мідному випромінюванні.

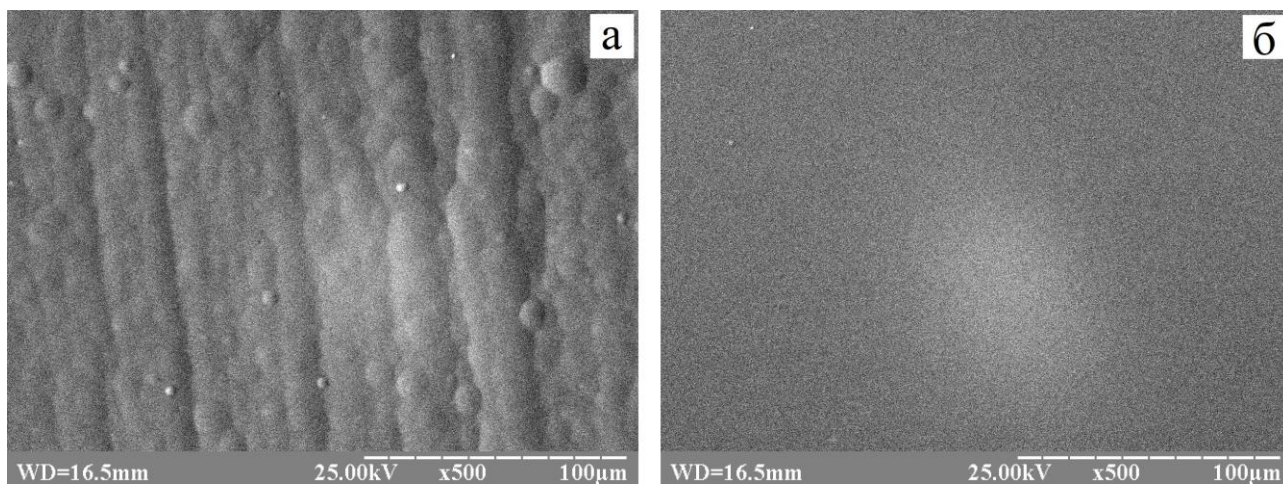


Рис. 1. Морфологія поверхні покриттів сплавом Ni-P, одержаних при густині струму $12,5 \text{ A/дм}^2$ і температурах електроліту 50°C (а) та 70°C , $\times 500$

В результаті проведених досліджень встановлено, що отримані електролітичні покриття сплавом Ni-P мають високу відбивну здатність та низьку шорсткість. Використання певних режимів термічної обробки призводить до збільшення твердості та зносостійкості покриттів.

Література:

1. Гири́н О. Б. Особенности текстуробразования в электролитических хромовых покрытиях. *Металлы*, 1986. № 2, С. 173-175.

2. Електроліт для електроосадження Ni-P покриттів [Текст]. Короляничук Д. Г., Овчаренко В. І., Коломієць О. В., Гірін О. Б. (Україна); заявник патентовласник державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", опубл. 25.03.2020, Бюл. №6. 2 с.

УДК 547.82; 667.6; 574.6

НЕОБРОСТАЮЧЕ ЗАХИСНЕ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ АЛКІДНОЇ ЕМАЛІ, МОДИФІКОВАНОЇ КАТІОННИМ БІОЦИДОМ

Рогальський С.П.¹, Морозовська І.О.², Джужа О.В.¹,

Шелудько Є.В.¹, Тарасюк О.П.¹, Протасов О.О.²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАНУ

Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ

²Інститут гідробіології НАНУ

пр. Героїв Сталінграду, 12, 04210, м. Київ

sergey.rogalsky@gmail.com

В зв'язку із заборною використання токсичних антифоулянтів на основі сполук міді та олова у складі морських фарб, актуальною проблемою є розробка екологічно безпечних полімерних покриттів для підводних конструкцій, які мають високу стійкість до біобростання. Перспективним класом біоцидів є довголанцюгові онієві солі, які включають катіони 1,3-діалкілімідазолію, 1-алкілпіридинію, 1-алкілхінолінію, N-алкілгуанідинію. Такі сполуки проявляють широкий спектр активності проти бактерій, грибів, мікробних біоплівки [1-4] і мають значно меншу екотоксичність у порівнянні з олово- та мідь-вмісними біоцидами [5]. Метою цієї роботи було отримання захисного покриття з необростаючими властивостями на основі промислової алкідної емалі, модифікованої гідрофобним катіонним біоцидом олеатом 1-додецилпіридинію. Перевагами цієї сполуки є рідкий стан за кімнатної температури, а також висока розчинність у лакофарбових розчинниках. Це забезпечує гомогенний розподіл біоцидної домішки у полімерному покритті.

Для отримання захисного покриття використовували корабельну алкідну емаль ПФ-167 (Технобудсервіс, Україна). Катіонний біоцид олеат 1-додецилпіридинію (RugC₁₂-олеат) синтезували за схемою 1. RugC₁₂-олеат – маслоподібна речовина світло-коричневого кольору. Біоцидну домішку додавали до фарби у кількості 5 масових відсотків і гомогенізували за допомогою змішувача Dispermat® (Німеччина). Зразки контрольних і модифікованих покриттів отримували фарбуванням сталених пластин з розмірами 8 × 2.5 × 0.02 см у два

шари. Загальна товщина покриття становила 300 ± 10 мкм, вміст біоциду в ньому – 8%.

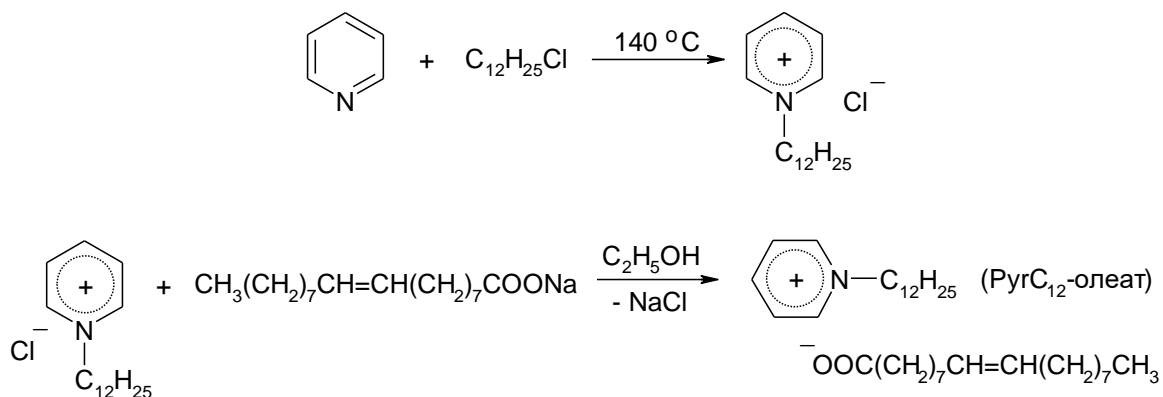


Схема 1. Синтез катіонного біоциду

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6): $\delta = 0,84$ (т, 6Н, CH_3), 1,22 (м, 38Н, CH_2), 1,78 (м, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1,88 (т, 2Н, CH_2COO), 1,96 (м, 2Н, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 4,64 (т, 2Н, NCH_2), 5,3 (кв, 2Н, $\text{CH}=\text{CH}$), 8,15 (т, 2Н, $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 8,6 (т, 1Н, $\text{C}_4\text{-H}$), 9,25 (д, 2Н, $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_6\text{-H}$)

Поверхневі властивості досліджували визначенням крайового кута змочування на приладі Drop Shape Analyzer DSA25E (Krüss, Німеччина). Топографію поверхні покриттів досліджували на атомному силовому мікроскопі NT-206 (Мікротестмашини, Білорусь) зі стандартним зондом CSC37 із жорсткістю консолі 0.3 – 0.6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі із швидкістю 10 мкм/с і кроком 0.3 нм. Для дослідження стійкості покриттів до біообростання експериментальні субстрати закріплювали на стенді і поміщали у воду р. Дніпро на глибину 1–1.5 м. Через 143 доби зразки вилучали і фіксували в 4% розчині формальдегіду. Кількість і масу прикріплених гідробіонтів визначали стандартним методом [4].

Результати дослідження поверхні покриттів на основі алкідної емалі ПФ-167 методом крайового кута змочування свідчать про її гідрофобні властивості, які мало змінюються після введення катіонного біоциду (рис. 1).

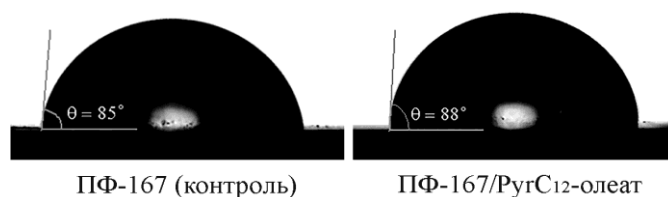


Рис. 1. Крайовий кут змочування поверхні захисних покриттів

Аналіз 2D АСМ-зображення рельєфу поверхні (рис. 2) свідчить про зернисту структуру поверхні покриттів ПФ-167, яка характеризується присутністю сферичних часточок з діаметром близько 1.5 мкм. Середньоарифметична шорсткість поверхні R_a становить 44 нм для контрольного покриття і 76 нм для модифікованого (рис. 2а, б).

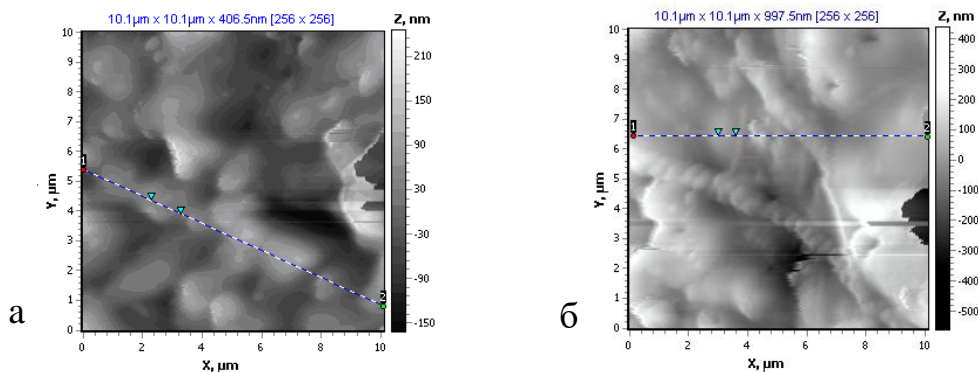


Рис. 2. 2D АСМ зображення поверхні (а) ПФ-167, (б) ПФ-167/PyrC₁₂-олеат

Середньоквадратична шорсткість R_q , яка характеризує стандартне відхилення профілю поверхні, становить 56 нм для контрольного покриття і 99 нм для зразка ПФ-167/PyrC₁₂-олеат. Таким чином, не зважаючи на більшу шорсткість модифікованого покриття у порівнянні з контрольним, вона залишається на рівні нанорозмірів. Це свідчить про відсутність на поверхні покриття зручних ніш для прикріплення агентів обростання. Рис. 3 містить зображення експериментальних субстратів після витримки впродовж 143 діб в р. Дніпро.

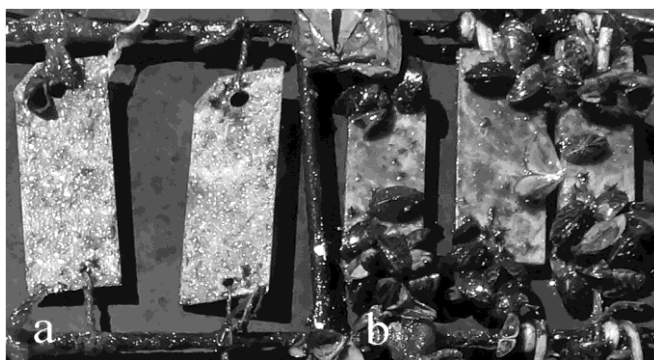


Рис. 3. Експериментальні субстрати після експозиції (143 доби) в р. Дніпро: а – ПФ-167/PyrC₁₂-олеат, б – ПФ-167 (контроль)

Кількість прикріпленої біомаси, яку утворювали переважно молюски *Dreissena polymorpha*, становила 5891 ± 613 г/м² на поверхні контрольного

покриття (емаль ПФ-167) і 400 ± 55 г/м² на поверхні модифікованого покриттям ПФ-167/РутС₁₂-олеат. Таким чином, введення до складу покриття катіонного біоциду у кількості 8% зменшило кількість прикріпленої до поверхні біомаси майже в 14 разів. В цілому, отримані результати свідчать про перспективність застосування катіонних біоцидів для підвищення стійкості захисних покриттів підводних конструкцій до біообростання у прісній воді.

Література:

1. Cornellias A., Perez L., Comelles F., Ribosa I., Manresa A. Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in water solutions. *J. Colloid. Interface Sci.* 2011. 355, P.164-171.
2. Venkata Nancharaiah Y., Kiran Kumar Reddy G., Lalithamanasa P., Venugopalan V. P. The ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium demonstrates comparable antimicrobial and antibiofilm behavior to a cationic surfactant. *Biofouling*. 2012. 28, P. 1141-1149.
3. Bergamo V. Z, Donato, R. K., Dalla Lana D. F., Donato K. J. Z., Ortega G. G., Schrekker H. S., Fuentesfria A. M. Imidazolium salts as antifungal agents: strong antibiofilm activity against multidrug-resistant *Candida tropicalis* isolates. *Lett. Appl. Microbiol.* 2014. 60, P. 66-67.
4. Rogalskiy, S. P., Morozovskaya, I. A., Boretskaya, M. A., Cherniavskaya, T. V., Tarasiuk, O. P., Dzhuzha, O. V., Sheludko, Ye. V., Bogomolov, Yu. I., Protasov, A. A. Periphyton development on the protective coating, modified by the cation biocide. *Hydrobiological Journal*. 2020. 56(1), P. 57-69.
5. Trush M., Metelytsia L., Semenyuta I., Kalashnikova L., Papeykin O., Venger I., Tarasyuk O., Bodachivska L., Blagodatnyi V., Rogalsky S. Reduced ecotoxicity and improved biodegradability of cationic biocides based on ester-functionalized pyridinium ionic liquids. *Environ. Sci. Poll. Res.* 2019. 26, P. 4878-4889.
6. Faria S.I., Teixeira-Santos R., Gomes L.C., Silva E.R., Morais J., Vasconcelos V., Mergulhão F.J. M. Experimental assessment of the performance of two marine coatings to curb biofilm formation of microfoulers. *Coatings* 2020. 10. P. 893.

ОФСЕТНІ ТИПОГРАФСЬКІ ФАРБИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В., Дугіна Є.Є.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

Очікується, що розмір глобального ринку офсетних чорнил між 2022 і 2028 роками буде спостерігати зростання завдяки розгортанню продуктів для цілого ряду застосувань, таких як плакати, картонні пакувальні матеріали, каталоги, друк книг, журнали, гральні карти, календар та інші. Використання чорнил для офсетного нанесення забезпечує ряд переваг, включаючи текстурні покриття, яскравість і високу потертість з блиском. Крім того, численні виробники випускають різні типи офсетних чорнил, які знижують вартість друку високошвидкісними чорнилами та допомагають оптимізувати експлуатаційну ефективність принтерів, сприяючи розвитку галузі протягом передбачуваного періоду.

На українському ринку працюють лише три виробника поліграфічних фарб: «Планета-Инкс» (м. Репки, Чернігівська обл.), ТОВ «Европрінт» (м. Львів) та ВАТ «УкрНДІСВД» (м. Київ). На ринку представлено широкий вибір фарбових матеріалів, які різняться за ціновою категорією і своїм характеристикам. Українські постачальники відзначають приріст впродовж останніх років в сегментах УФ-фарб та фарб для флексографічного способу друку і стабільність продажу стандартної тріадної офсетної фарби, що відповідає світовим тенденціям. До відомих світових компаній у галузі офсетних чорнил належать Fujifilm, Flint Group, Yip's Chemical, DIC, Huber Group, Sicra, Toyo Ink, Dainichiseika Color and Chemicals, Sakata Inx, T&K Toka, Siegwark та інші. Ряд виробників офсетного чорнила зосереджені на прийнятті стратегічних кроків, таких як придбання, співробітництво, партнерство, а також розробки продуктів для зміцнення своїх позицій на ринку. Сировина, що використо-

вується для виробництва вітчизняних фарб імпортується з-за кордону, відповідно подекуди фарби вітчизняних виробників коштують дорожче ніж імпортні, що призводить до нерентабельності їх виробництва. Високі ціни на сировину, велика кількість конкуруючих підприємств, невисока рентабельність продукції та інші аспекти є перешкодою на шляху до стабільності в умовах українського ринку. Тому вітчизняні виробники прикладають максимум зусиль для утримання своїх позицій на ринку і конкурування із зарубіжними, оскільки більшість українських замовників віддають перевагу імпортним фарбам.

Таким чином, метою роботи є розробка удосконаленого складу офсетної типографської фарби на основі рослинних олій з покращеними характеристиками.

Вперше створено новий склад офсетних типографських фарб на основі рослинних олій синього та блакитного кольору: пігмент ультрамарин – 17-18%, пігмент білий – 4%, алкідний лак – 40%, толуол – 22-23%, ляна олія – 14-18%, сикатив універсальний – 1,5%. У якості прототипу було обрано зразок імпортної офсетної фарби Martinez Ayala “Ecogloss” іспанського виробництва.

Проведено системні дослідження оптичних та фізико-механічних властивостей нових офсетних типографських фарб на основі рослинних олій. Проаналізовано вплив компонент складу офсетних типографських фарб на основі рослинних олій на їх експлуатаційні властивості.

Показано, що глянець нової офсетної фарби кращий за прототип імпортної офсетної фарби у 1,05 рази. Покривна здатність висушеної плівки прототипу вища за нову офсетну фарбу відповідного у 1,2 рази. Показники оптичної густини нової офсетної фарби вищі за імпортну офсетну фарбу у 1,0-1,1 рази. При перевірці на лугостійкість зразки нової та імпортної офсетної фарби залишилися без змін. Результати дослідження кислотостійкості як нової офсетної фарби, так і прототипу офсетної фарби показали, що зразки офсетної фарби залишилися без змін. Найкраща дисперсність у нової офсетної фарби синього кольору та прототипу офсетної фарби блакитного кольору. Твердість прототипу офсетної фарби вища за зразки нової офсетної фарби відповідних кольорів у 1,2 рази. Встановлено, що всі зразки нової фарби відповідають

стандарту. Досліджувані зразки нової офсетної фарби знаходяться на рівні значень відносної густини прототипу. Однак швидкість закріплення імпортованої фарби більша за цей показник для нової офсетної фарби у 1,1 рази. Адгезія нової офсетної фарби блакитного кольору (як і для прототипу офсетної фарби блакитного та синього кольорів) має відмінні результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів (1_1), натомість зразок нової офсетної фарби синього кольору отримав гірші результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів 2_1 , відповідно, відбулося незначне відшаровування покриття частковими та цілими смугами. З досліджених об'єктів найкращою є нова офсетна фарба блакитного кольору.

Але результати дослідження властивостей створених офсетних типографських фарб на основі рослинних олій показали низький рівень показників твердості, швидкості кінцевого закріплення.

УДК 544.635

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АКВАКОМПЛЕКСІВ МАНГАНУ(II) В ПРИСУТНОСТІ АНІОНІВ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Кучай І.М., Середюк В.О., Варгалюк В.Ф., Плясовська К.А.

Дніпровський національний університет ім. Олеса Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро

kuchay_i_n@ukr.net

У зв'язку з необхідністю поліпшення термодинамічних характеристик процесу електроокиснення аквакомплексів мангану (II), який є базовим первинним етапом електрохімічного синтезу MnO_2 , ведеться активний пошук комплексних структур з мінімальною енергією електронного переходу. Обнадійливими у цьому відношенні слід вважати монозаміщені аніонами органічних кислот комплекси $[Mn(H_2O)_5(L)]^+$. Ми провели квантово-хімічне моделювання (Gaussian 09) і дослідили вплив структури органічних лігандів (акрилат- та малеїнат-йони) на розподіл електронної густини в системі і, як наслідок, – на

**DFT-РОЗРАХУНКИ *l*-АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ
ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЛЯ СТАЛІ 17ГС**

Калин Т.І.¹, Мельник Д.О.²

*¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, 76019, м. Івано-Франківськ*

*²Івано-Франківський національний медичний університет
вул. Галицька, 2, 76000, м. Івано-Франківськ*

kalyntetyana68@gmail.com

Серед екобезпечних інгібіторів корозії можна виділити речовини природнього походження, зокрема, вітаміни, так як вони містять функціональні групи, гетероатоми, ароматичні цикли, наявність яких зумовлює значне зниження швидкості корозії [1].

Метою дослідження було визначення електронних параметрів *l*-аскорбінової кислоти та продуктів її перетворення як ефективного інгібітора корозії сталі 17ГС у модельному середовищі (максимальне значення захисного ефекту спостеріглося при концентрації аскорбінової кислоти 1 г/л (80,95%), при подальшому збільшенні вмісту її він зменшувався). Аскорбінова кислота (**1**) є стійкою у кристалічному стані, але при розчиненні її в умовах проведення даного дослідження вона перетворюється в аскорбат-йон (**2**), який швидко окиснюється на повітрі та перетворюється на дегідроаскорбінову кислоту (**3**), яка адсорбується на поверхні металу і може зазнавати гідролізу, перетворюючись на 2,3-дикетогулонову кислоту (**4**). Розраховані електронні параметри, такі як верхня зайнята ($E_{\text{ВЗМО}}$) і нижча вакантна ($E_{\text{НВМО}}$) молекулярні орбіталі та їх різниця ($\Delta E_{\text{НВМО-ВЗМО}}$), а також деякі структурні характеристики досліджуваних сполук з використанням теорії функціоналу щільності (DFT).

Взаємодія між інгібітором та металом відбувається через передачу електронів від зайнятих орбіталей інгібітора (переважно з ВЗМО) до *d*-орбіталі металу [2], а також через перехід електронів з *d*-орбіталі металу на незайняту орбіталь (переважно НВМО) інгібітора. Зв'язуюча здатність інгібітора з

поверхнею металу зростає зі збільшенням енергії ВЗМО та зменшенням енергії НВМО. Найвище значення $E_{\text{ВЗМО}} = -0,533$ еВ аніону **2** порівняно з іншими, також найменше значення $E_{\text{НВМО}} = -4,255$ еВ дегідроаскорбінової кислоти **3**, свідчить про кращу ефективність їх інгібування.

Зі зменшенням енергетичної щільності ($\Delta E_{\text{НВМО-ВЗМО}}$) реакційна здатність молекули збільшується, що призводить до кращої ефективності інгібування. Встановлено, що сполука **3** має найменше значення енергетичної щільності $0,14642$ еВ порівняно з іншими формами; це може свідчити, що молекула дегідроаскорбінової кислоти **3** могла б мати кращі показники як інгібітора.

Дипольний момент (μ) – це ще один важливий електронний параметр, що є результатом нерівномірного розподілу зарядів на різних атомах у молекулі. Високе значення дипольного моменту, ймовірно, збільшує адсорбцію між інгібітором та поверхнею металу. Енергія деформації зростає зі збільшенням μ , що полегшує адсорбцію молекули на поверхні заліза. Крім того, об'єм молекул інгібітора також збільшується зі збільшенням μ , це збільшує площу контакту між молекулою та поверхнею заліза та збільшує здатність інгібітора інгібувати корозію. У нашому дослідженні значення $3,99$ D аніону **2** вказує на його кращу ефективність інгібування порівняно з іншими. Висока енергія іонізації свідчить про високу стабільність і хімічну інертність і навпаки. Низька енергія іонізації $0,533$ еВ аніону **2** вказує на його високу ефективність інгібування порівняно з іншими.

Отже, враховуючи вищевказане, можна стверджувати, що аскорбат-йон **2** та дегідроаскорбінова кислота **3** є найбільш імовірними формами інгібітора, які утворюються при використанні аскорбінової кислоти у даному дослідженні.

Література:

1. Sekine I., Nakahata Y., Tanabe H. Corrosion inhibition of mild steel by activity of ascorbic and folic acids. *Corros. Sci.*, 1988. 28(10), 987-1001.
2. Issa R. M., Awad M. K., Atlam F. M. Quantum Chemical Studies on the Inhibition of Corrosion of Copper Surface by Substituted Uracils. *Applied Surface Science*, 2008. 255(5), 2433-2441.

**ШЛЯХИ КЕРУВАННЯ КІЛЬКІСНИМ СКЛАДОМ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНИХ ПОКРИТТІВ**

Каракуркчі Г.В.¹, Сахненко М.Д.², Степанова І.І.², Індіков С.М.²

¹*Національний університет оборони України ім. Івана Черняхівського*

Повітрофлотський проспект, 28, 03049, м. Київ

²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків

anyutikukr@gmail.com

Плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) у лужних розчинах електролітів є одним із ефективних методів модифікування поверхні вентильних металів, в результаті якої на оброблюваній поверхні формуються рівномірні міцно-адгезовані покриття, що володіють підвищеною зносостійкістю, корозійною тривкістю та каталітичною активністю [1]. Означені характеристики, прогнозовано, будуть залежати від складу модифікованої поверхні, зокрема від вмісту допувальних компонентів, що інкорпуються до утворюваного гетерооксидного шару [2].

Враховуючи те, що перебіг плазмо-електролітного оксидування вентильних металів суттєво залежить від типу оброблюваного матеріалу, актуальним напрямом досліджень є виявлення закономірностей взаємозв'язку та шляхів керування кількісним складом синтезованих плазмо-електролітних покриттів на сплавах алюмінію та титану, що і обумовило мету даної роботи.

Плазмо-електролітне формування покриттів здійснювали на зразках сплавів алюмінію (АД0, АЛ25) та титану (ВТ1-0, ОТ4-1) із лужних електролітів варійованої концентрації на основі дифосфату калію із додаванням солей допувальних компонентів. Для синтезу покриттів використовували зразки різної геометричної форми (прямокутні, циліндричні, складної форми) та ступеню шорсткості. Густина струму плазмо-електролітної обробки варіювали в межах 1-5 А/дм², час – від 1 до 10 хв. Для ПЕО модельних зразків використовували лабораторну установку, яка включала стабілізоване джерело струму

Б5-50, електролітичну комірку із охолодженням та перемішуванням електроліту, датчик температури, робочі електроди та самописець MTech ADC-UI18. Параметрами контролю електрохімічного синтезу слугували напруга процесу (іскріння й формування) та кількісний склад синтезованого гетерооксидного шару, зокрема вміст металу-допantu в поверхневих шарах.

За результатами комплексу експериментальних досліджень та встановлених закономірностей щодо впливу основних технологічних параметрів на перебіг процесу плазмо-електролітного оксидування [3-5], запропонована класифікація чинників впливу на морфологію та склад плазмо-електролітних покриттів на сплавах алюмінію та титану (рис. 1).



Рис. 1. Класифікація чинників впливу на параметри плазмо-електролітних покриттів на вентильних металах

Визначено дві основні групи чинників: зовнішні (притаманні безпосередньо оброблюваній поверхні) та зовнішні (технологічні параметри (умови), в яких відбувається синтез) Показано, що варіювання параметрів (значень) указаних факторів дозволяє отримувати покриття різного складу та морфології, а значить керувати процесом електрохімічного синтезу.

При цьому було з'ясовано, що із досліджених внутрішніх чинників, найбільший вплив на перебіг процесу здійснює тип та склад оброблюваного матеріалу. Для ефективного синтезу покриттів доцільно використовувати комплексні електроліти, зокрема дифосфатні. Це дозволяє проводити обробку

складнолегованих (багатокомпонентних) сплавів алюмінію та титану із видаленням із поверхневих шарів легувальних елементів під час плазмо-електролітної обробки. Вплив інших досліджених чинників для даного виду електрохімічної обробки вентильних металів не має суттєвого значення, що дозволяє синтезувати рівномірні та міцноадгезовані покриття на зразках різної форми, шорсткості та поруватості. Завдяки цьому спрощується етап попередньої підготовки поверхні для плазмо-електролітного синтезу гетерооксидних шарів [6].

Вплив зовнішніх чинників (тип, склад, температура електроліту, гідродинамічні умови, густина струму обробки, напруга, час оксидування) на синтез плазмо-електролітних покриттів є більш багатофакторним. Це проявляється в тому, що варіювання означених чинників (поєднання у різних комбінаціях та зміна кількісних показників) дозволяє гнучко керувати процесом плазмо-електролітної обробки, що обумовлює можливість розроблення раціонального способу формування гетерооксидного шару.

Внаслідок зміни параметрів зовнішніх та внутрішніх чинників дозволяє трансформуватися морфологія поверхні та склад синтезованих покриттів на сплавах алюмінію та титану. Зокрема, підвищення робочої густини струму та часу оксидування дозволяє пришвидшити процес інкорпорації металу-допantu в матрицю оксиду оброблюваного металу. Відображенням указаних змін є трансформація морфології поверхневих гетерооксидних шарів, вона стає більш розвиненою і шорсткою зі збільшеним вмістом допувального компоненту.

Таким чином, встановлені закономірності дозволяють гнучко керувати складом та морфологією, а відтак і властивостями сформованих плазмо-електролітних покриттів [7]. В цілому запропонований підхід може стати основою уніфікованої технології плазмо-електролітної обробки вентильних металів різного типу та складу з формуванням поліфункціональних покриттів.

Перспективи подальших досліджень пов'язані з адаптацією запропонованої технології для плазмо-електролітної обробки інших конструкційних матеріалів і розширення спектра використовуваних допантів.

Література:

1. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Medkov M. A., Adigamova M. V., Sergienko V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307, Part C. P. 1219-1235. [doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.060).
2. Sulka G. *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020. 484 p.
3. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Галак О. В. Особливості одержання металоксидних каталітичних систем плазмово-електролітичним оксидуванням алюмінію та титану в пірофосфатних електролітах. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. № 22(1194). 2016. С. 171-176.
4. Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Luhovskyi I. S., Drobakha H. A., Mayba M. V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- and cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291, 13 p. [doi:10.1155/2019/6381291](https://doi.org/10.1155/2019/6381291).
5. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. Effect of Doping Metals on the Structure of PEO Coatings on Titanium. *International Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 2018. Article ID 4608485, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/4608485>.
6. Karakurkchi A. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Tulenko M. V., Dzheniuk A. V. Analysis of technological approaches to electrochemical surface treatment of aluminum alloys. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2020. Vol. 3, No.12(105). P. 44-55. [doi:10.15587/1729-4061.2020.206014](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206014).
7. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Yermolenko I., Pavlenko S., Yevsieiev V., Pavlov Y., Yemanov V. Determining features of application of functional electrochemical coatings in technologies of surface treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2019. Vol. 3, No. 12(99). P. 29-38. [doi:10.15587/1729-4061.2019.171787](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.171787).

**ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ДЮРАЛЮМІНІЮ КОМПОЗИЦІЄЮ
НА ОСНОВІ ГУАРОВОЇ КАМЕДИ ТА СОРБАТУ КАЛІЮ**

Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Тимусь М.Б.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів

oliakhlopyk@gmail.com

Сплави системи Al–Cu–Mg знайшли широке застосування в різних галузях промисловості. Дюралюмінієвим сплавам властиве утворення на їх поверхні стійкої оксидної плівки внаслідок взаємодії з киснем повітря. Ця плівка до певної міри захищає сплав від корозії в багатьох нейтральних і слабокислих середовищах, а також в атмосферних умовах. Проте, на поверхні інтерметалічних включень вона більш дефектна, що часто стає причиною локальної корозії дюралюмінію [1].

Відомо [2, 3], що органічні сполуки, отримані з рослинної сировини, є ефективними інгібіторами корозії алюмінію та його сплавів. Їх захисна дія, як і адсорбція на металі, залежить в основному від структури молекули, молекулярної маси та природи функціональних груп, які є донорами або акцепторами електронів [4]. У працях зазначено [3, 4], що органічні сполуки, які містять в молекулах декілька функціональних груп, є більш ефективними інгібіторами корозії, ніж монофункціональні. Зокрема, водорозчинні природні полімери виявилися перспективними інгібіторами корозії [3-5]. Наявність великої кількості полярних у молекулі, схильність до утворення комплексів з металами та накриття більшої площі поверхні у порівнянні з низькомолекулярними сполуками робить їх перспективними інгібіторами корозії. Вони не токсичні та біодеградабельні [5].

Гуарова камедь (ГК) – природний водорозчинний неіоногенний полісахарид, що екстрагується з насіння гуарової рослини *Cyamopsis tetragonolobus* родини бобових [5]. Раніше показано [6], що у хлоридному середовищі ефективність інгібування корозії металу цим біополімером є недостатня. Тому у

даній роботі зроблено спробу підсилення захисної дії ГК на алюмінієвому сплаві в нейтральному хлоридному розчині шляхом поєднання в одній композиції з калієвою сіллю сорбінової кислоти (КСК).

Імпедансні спектри знімали за потенціалу вільної корозії в діапазоні частот 10000...0,01 Гц на приладі Gill AC на потенціостаті Gill AC з використанням насиченого хлоридсрібного електрода порівняння Ag/AgCl та платинового допоміжного.

Використовували зразки зі сплаву Д16Т розміром 100 × 20 мм товщиною 5 мм з робочою частиною 1 см². Перед випробуванням зразки шліфували, полірували та знежирювали етиловим спиртом. Корозивним середовищем слугував 0,1%-вий розчин натрій хлориду, в який додавали ГК та КСК, як окремі речовини, так і їх композиції зі сталю сумарною концентрацією 2 г/л.

На рис. 1 наведено частотні залежності модуля імпедансу сплаву Д16Т, одержані після 3 та 24 год експозиції у досліджуваних середовищах.

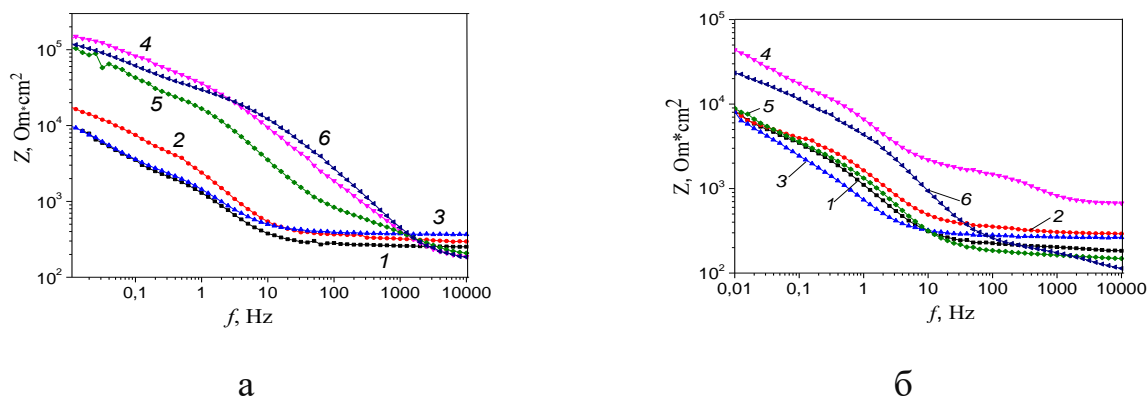


Рис. 1. Частотні залежності модуля імпедансу сплаву Д16Т після 3 год (а) та 24 год (б) експозиції: 1) неінгібований 0,1 % NaCl; 2) +2 г/л ГК; 3) + 2г/л КСК; 4) ГК + КСК (1:1); 5) ГК+КСК (1:3); 6) ГК+ КСК (3:1)

Встановлено (рис. 1а), що значення модуля імпедансу за частоти 0,1 Гц зразків сплаву після 3-х годинної експозиції в хлоридному розчині за додавання 2 г/л КСК є найнижчими ($9,3 \cdot 10^3$ Ом·см²). За одночасного використання для інгібування корозивного розчину ГК та КСК, за різного співвідношення компонентів у композиції, модуль імпедансу алюмінієвого сплаву зростає на порядок. Після 24 год (рис. 1б) експозиції значення модуля імпедансу сплаву у всіх

розчинах знижуються у кілька разів. Однак співвідношення захисних властивостей композиції ГК + КСК (1:1) у порівнянні з іншими розчинами зберігається. Захисний ефект композиції можна пояснити синергічною взаємодією її обох компонентів. Очевидно, що при одночасному введенні в розчин ГК та КСК на поверхні сплаву формується адсорбційна плівка, яка є більш досконалою за своєю природою та покриває більшу частину електрохімічно активних ділянок.

Для розрахунку опору переносу заряду, шляхом обробки імпедансних спектрів сплаву Д16Т, використано базову еквівалентну схему Рандле та програму ZView 2 [7]. Результати розрахунків подані у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики еквівалентного кола, одержані моделюванням імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву (рис. 1б)

Крива	R_{ct} , Ом · см ²	$Q(Y_0)$, с/Ом · см ²	$Q(n)$
1	10930	$3,28 \cdot 10^{-4}$	0,64
2	8999	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,62
3	16508	$5,54 \cdot 10^{-4}$	0,65
4	327200	$7,25 \cdot 10^{-5}$	0,45
5	12661	$2,90 \cdot 10^{-4}$	0,62
6	25940	$7,36 \cdot 10^{-5}$	0,65

Аналіз отриманих даних (табл. 1) свідчить про схильність сплаву до корозійного руйнування в неінгібованому розчині, при цьому опір переносу заряду знижується до 10930 Ом·см², а складова елемента сталої фази Y_0 сягає рівня $3,28 \cdot 10^{-4}$ с/Ом·см². Опір переносу заряду сплаву в хлоридному розчині за додавання композиції ГК+КСК за масового співвідношення компонентів 1:1 збільшується на порядок і більше. Композиція ГК+КСК за спів відношення компонентів 3:1 забезпечує зростання R_{ct} у 28 разів. Композиція з переважачим вмістом сорбату калію практично не проявляє інгібувальну дію стосовно алюмінієвого сплаву (табл. 1).

Також слід відзначити суттєвий вплив композиції на провідність корозивного розчину (табл. 1). Опір електролітичного розчину (модуль імпедансу за частоти 1000 Гц) за присутності в ньому композиції на основі ГК та КСК, за рівного їх співвідношення, суттєво зріс (рис. 1), що, ймовірно, викликане

зменшенням кількості іонів алюмінію в корозивному розчині внаслідок гальмування корозії металу. Це дані непрямо свідчить про осадження захисної плівки на поверхні сплаву у даному розчині.

Встановлено, що ефективність інгібування корозії дюралюмінієвого сплаву гуаровою камеддю в 0,1% розчині хлориду натрію суттєво збільшується її поєднанням в одній композиції з сорбатом калію, що підтверджується результатами електрохімічних імпедансних досліджень. Оптимальне співвідношення компонентів композиції, за якого значення опору переносу заряду є максимальним та відповідає найвищій корозивній тривкості дюралюмінієвого сплаву, становить 1:1.

Література:

1. Yasakau K. A., Zheludkevich M. L., Ferreira M. G. S. Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection. Intermetallic Matrix Composites. Properties and Applications, 2018. P. 425-462.
2. Kornii S., Khlopyk O., Karpenko O., Tymus M., Pokynbroda T. Aluminum alloy corrosion inhibition by technical glycerol. New corrosion resistant materials and coatings. 2020. P. 5.
3. Umoren S., Eduok U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 140. P. 314-341.
4. Biopolymers Based Green Composites. Thermal and Physico-chemical Characterization. J. Polym. Environ. 2012. Vol. 20. P. 412-421.
5. Palumbo G., Berent K., Proniewicz E., Banaś J. Guar Gum as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Pure Aluminium in 1-M HCl Solution. Materials. 2019. Vol. 12. P. 2620.
6. Корній С. А., Зінь І. М., Тимусь М. Б., Хлопик О. П. Корозійний захист вуглецевої сталі композицією на основі природного полісахариду. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2020. Т. 56, № 5. С. 23-28.
7. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. Pomerantsev A. L. In Progress in Chemometrics Research. Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005. P. 89-102.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Брикова О.		126
Аксiментьєва О.І.	83	Броварець В.С.		130
Аксiонова М.В.	235	Бровко О.О.		37
Амiруллоєва Н.В.	244	Будiшевська О.		45
Анацький А.С.	104	Буркевич Б.В.		258
Андрусевич Я.В.	130	Бутенко С.О.		237
Б		Бутирiна Т.Є.		241
Бабенко В.О.	79	В		
Базель Я.Р.	145	Вакарик Н.М.		93
Баланенко А.Д.	97	Варгалюк В.Ф.		212, 260
Баран М.М.	217	Верещак В.Г.		214
Баранов Ю.С.	152	Вiслогузова Т.В.		19
Барщевська Г.К.	27	Вiшнiкiн А.Б.		145
Баштаник П.І.	74, 75	Власов В.С.		173
Бережницька О.С.	47, 164	Власов С.В.		173, 174, 175
Беседюк В.Ю.	138	Г		
Бєляновська О.А.	77	Галатенко Н.А.		29, 33, 41
Биков О.І	27	Галечко Г.М.		12
Бiлявська Л.	126	Герцик О.М.		247
Бойко Ю.В.	61	Гладирь I.I.		29

Година Д.М.	217	Єфімова І.В.	162
Городянюк В.С.	101	Ж	
Григорка Г.В.	171	Жук Л.П.	97
Гриценко В.П.	41	З	
Гула Т.Г.	247	Зінченко О.В.	24
Гуляєв В.М.	104	Зінь І.М.	268
Д		І	
Данилов Ф.Й.	241	Іванченко А.В.	105, 108
Дейнека К.Ю.	86	Іваха Н.Б.	164
Демченко В.Ф.	152, 156	Індіков С.М.	264
Денисенко В.Д.	33	Іщенко М.В.	115
Денисюк Р.О.	111	Іщенко О.В.	142
Деркач О.Д.	67, 71	К	
Джужа О.В.	254	Кабак А.І.	75
Дістанов В.Б.	227	Кабат О.С.	65
Дубко Т.І.	210	Калин Т.І.	262
Дугіна Є.Є.	258	Калько А.Д.	134
Дутка В.С.	12	Кальченко В.І.	220
Є		Камінський О.М.	111
Єжова В.Д.	24	Каракуркчі Г.В.	264
Єсипенко О.А.	220	Каулін В.Ю.	113
Єфімов І.А.	237	Кашнер О.Ю.	210

Кінжибало В.В.	237	Кут М.М.	167
Ковальов С.В.	250	Кучай І.М.	260
Ковальова Л.С.	145	Л	
Ковальський Я.П.	12	Лакіза О.В.	101
Ковбуз М.О.	247	Лахман М.С.	252
Козак Н.В.	21	Лацик Б.В.	173
Козлова Г.А.	29	Лендел В.Г.	167
Коляда М.К.	142	Лесич А.В.	75
Копіч В.М.	130	Левтеров О.О.	113
Коржан Л.П.	115	Литвин Р.З.	235, 237
Корнієнко О.А.	27	Ловинська В.М.	148
Корній С.А.	268	Ляшок І.О.	142
Королянчук Д.Г.	252	М	
Корчик Н.М.	138	Макаренко Д.О.	67, 71
Костюк О.М.	234	Макарчук Я.В.	156
Кофанов В.І.	156	Максимова Н.М.	145
Красюк В.А.	210	Мамуня Є.П.	5
Крутоус Д.І.	71	Мандрика А.Г.	214
Кубинець В.Є.	148	Марковська Л.	90
Кулеш Д.В.	41	Мартинюк Г.В.	83
Курасова Ю.Д.	212	Матійчук Ю.Е.	231
Кут Д.Ж.	167	Мельник Д.О.	262

Михайліченко Є.М.	67	Пандяк Н.Л.	247
Мірі М.	174	Пархоменко Н.Й.	90
Місюра А.І.	5	Пархоменко Н.Г.	15
Могильна І.О.	97	Пасенко О.О.	214
Морозова Л.П.	120	Певна Г.В.	227
Морозовська І.О.	254	Петрушина Г.О.	145
Музичка Л.В.	176	Пилипенко А.М.	5
Муранов Є.С.	67, 71	Писаренко С.В.	111
Мустяца О.Н.	15	Пікула І.І.	65
Н		Пільо С.Г.	130
Наражайко Л.Ф.	19	Піткович Х.Є.	235
Науменко М.М.	67	Плаван В.П.	142
Нечаєва Л.Ю.	33	Плешко Н.Р.	171
Нещадим О.О.	101	Плюта К.В.	124
О		Плясовська К.А.	260
Обушак М.Д.	235, 237	Повідайчик М.В.	169, 170
Овчаренко В.І.	252	Поліщук Н.В.	83
Онисько М.Ю.	167, 169, 171	Полонський В.А.	212
Осокін Є.С.	212, 214	Попов А.Ф.	161
П		Примушко С.О.	29
Павленко Л.М.	241	Протасов О.О.	254
Павлюк О.В.	217	Проценко В.С.	241

Р		Смолій О.Б.	200
Робота Л.	90, 126	Снігур Д.В.	124
Рогальський С.П.	254	Снігур М.	47
Рожнова Р.А.	19, 29, 33	Соболь О.В.	104
Рубік Хінек	148	Сокол О.Д.	108
Рула І.В.	61, 148	Сорока О.В.	105
С		Степанова І.І.	264
Савельєв Ю.	90, 126	Сула М.П.	65
Савельєва О.	90	Сухацький О.Д.	241
Самойленко Т.Ф.	37	Сухий К.М.	74, 77
Сахненко М.Д.	264	Т	
Сачко А.В.	93	Тарасюк О.П.	254
Свердліковська О.С.	258	Тимусь М.Б.	268
Свиридов А.В.	250	Токар А.В.	79
Сема О.В.	93	Толкунов В.С.	162
Сергієнко Я.О.	77	Толстов О.Л.	24
Середюк В.О.	260	Травінська Т.	126
Ситник С.А.	148	Трибрат О.О.	220
Сливка М.В.	171	Трофименко А.В.	9
Смирнова О.В.	162	Трофименко В.В.	9
Смілий П.М.	134	Трунова О.К.	164
Смітюк Н.М.	97		

У		Ш	
Уїргуї Х.	175	Шанталій Т.А.	21
Ф		Швець І.І.	113
Федоренко Ю.С.	142	Швиденко К.В.	234
Фізер М.М.	171	Швиденко Т.І.	234
Філімоненко О.Ю.	104	Шелудько Є.В.	254
Фролова Л.А.	74	Шуляк О.І.	15
Х		Шумейко О.Є.	161
Хамар О.О.	12	Шунькін І.С.	74
Харитонов М.М.	148	Щ	
Хлопик О.П.	268	Юринець І.	45
Хорошилов Г.Є.	210	Юшкевич С.В.	27
Ц		Я	
Циганкова В.А.	130	Ярова Н.В.	37
Ч		Яцков М.В.	83, 134, 138
Чайка М.В.	111	Яшнова А.В.	71
Чайка Н.А.	234	Ященко Л.М.	37
Черваков О.В.	258	А	
Черенок С.О.	220	Аnishchenko А.А.	179
Чигвінцева О.П.	61, 79, 145	В	
Чигиринець О.Е.	47	Baran N.M.	53
		Bei I.	51

Belyanovskaya E.A.	56	M	
Berezhnyy B.V.	53	Marinkovič T.	182,193
Budzinska V.	51	Mazepa A.V.	179
C		Milentijević G.	182,193
Chursinov Y.O.	117	Milosavljević M.M.	182,193
D		Moravskiy V.	55
Dovha Y.	55	N	
Dulebova L.	53, 55	Nosova A.N.	57
G		P	
Grytsenko O.M.	53	Prokopenko O.M.	57
H		R	
Hryhorenko T.	57	Rusanov E.B.	179
K		S	
Khomenko B.S.	206	Shtamburg V.G.	178, 179
Kichura D.	223	Slisenko O.	51
Klots E.A.	178	Sliusarchuk L.I.	206
Kravchenko S.V.	178, 179	Sukhyy K.M.	57
Kucherenko A.	55	Y	
Kudryavtsev I.M.	117	Yeromin O.O.	57
Kuleshov S.V.	206	Z	
L		Zheleznova L.I.	206
Lutsenko M.V.	117		

З М І С Т

Секція 1. Полімерне матеріалознавство.

Хімія та технологія композиційних наноматеріалів 4

Місюра А.І., Мамуня Є.П., Пилипенко А.М.

Особливості структури та електропровідності
металонаповненого полімерного композиту 5

Трофименко В.В., Трофименко А.В.

Вплив пластичної деформації на форму пористих литих металів 9

Дутка В.С., Ковальський Я.П., Хамар О.О., Галечко Г.М.

Одержання та фізико-хімічні властивості
полімер-полімерних композитів 12

Мустяца О.Н., Шуляк О.І., Пархоменко Н.Г.

Механо-хімічне отримання нанокompозитів на основі
поліетилену і домішок неорганічних сполук 15

Віслогузова Т.В., Рожнова Р.А., Наражайко Л.Ф.

Біосумісні антибактеріальні плівкові матеріали, наповнені
срібловмісними кремнеземними нанокompозитами 19

Козак Н.В., Шанталій Т.А.

Динамічні характеристики та проникність поліімідних
нанокompозитів при фізичному старінні 21

Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л.

Синтез та властивості фотохімічно активних гідрофільних
полімерних композитів, що містять нанокристалічний
TiO₂ для очищення стічних вод від органічних забруднювачів 24

Юшкевич С.В., Корнієнко О.А., Биков О.І., Барщевська Г.К.

Фазові рівноваги в системі La₂O₃–Dy₂O₃ 27

**Примушко С.О., Козлова Г.А., Гладирь І.І., Рожнова Р.А.,
Галатенко Н.А.**

Синтез та властивості нових поліуретансечовин медичного
призначення, які містять як подовжувачі діаміни
з атомами кисню в ланцюзі 29

<i>Денисенко В.Д., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Нечаєва Л.Ю.</i>	
Поліуретанові композиції з дакарбазином медичного призначення на основі пінополіуретансечовин	33
<i>Самойленко Т.Ф., Яценко Л.М., Ярова Н.В., Бровко О.О.</i>	
Механічні властивості полімерних епоксиретанових композиційних матеріалів, наповнених мерсеризованою конопляною кострицею	37
<i>Кулєш Д.В., Галатенко Н.А., Гриценко В.П.</i>	
Біологічне оцінювання композиційного матеріалу на основі сітчастого поліуретану з дакарбазином в експерименті	41
<i>Будішевська Ольга, Юринець Ірина</i>	
Катіонний крохмаль як флокулянт для осадження бичачого сироваткового альбуміну	45
<i>Снігур М., Бережницька О.С., Чигиринець О.Е.</i>	
Зелений синтез наночастинок срібла	47
<i>Slisenko Olga, Bei Iryna, Budzinska Vira</i>	
Dual network polymer composites based on acrylic acid and 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimetoxysilane for agriculture applications	51
<i>Grytsenko O.M., Dulebova L., Baran N.M., Berezhnyy B.V.</i>	
Structure formation peculiarities of nickel-filled polyvinylpyrrolidone copolymers	53
<i>Kucherenko A., Dovha Y., Dulebova L., Moravskiy V.</i>	
Analysis of damage of metal shell on polymer granules	55
<i>Nosova A.N., Belyanovskaya E.A., Yeromin O.O., Prokopenko O.M., Sukhyu K.M., Hryhorenko T.</i>	
The effect of heating in air and hot water on the dynamic mechanical properties of epoxy-thiocol polymers	57
<i>Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В., Рула І.В.</i>	
Органопластики антифрикційного призначення на основі фенілону С-П	61

Кабат О.С., Пікула І.І., Сула М.П. Фторполімери для вузлів тертя машин і механізмів	65
Деркач О.Д., Михайліченко Є.М., Науменко М.М., Макаренко Д.О., Муранов Є.С. Підвищення надійності сільськогосподарських автономних платформ (агророботів) застосуванням полімерних композитів	67
Макаренко Д.О., Деркач О.Д., Муранов Є.С., Крутоус Д.І., Яшнова А.В. Вплив графіту на властивості вторинного поліетилену	71
Фролова Л.А., Баиштанік П.І., Шунькін І.С., Сухий М.К. Вплив природи катіона на властивості композиційних матеріалів ПВС/бентоніт/ПШГ	74
Баиштанік П.І., Кабак А.І., Лесич А.В. Термопластичні базальтопластики з покращеними механічними властивостями	75
Сухий К.М., Сергієнко Я.О., Беляновська О.А. Фізико-хімічні властивості органомодифікованого монтморилоніту	77
Токар А.В., Бабенко В.О., Чигвінцева О.П. ЯМР спектральні дослідження внутрішньомолекулярних взаємодій у системах на основі фенілону	79
Мартинюк Г.В., Аксіментьєва О.І., Яцков М.В., Поліщук Н.В. Перколяційні ефекти в полімер-полімерних композитах	83
Дейнека К.Ю. Фактори технологічної та енергетичної ефективності автоколивного процесу подрібнення у барабанному млині	86
Савельєв Ю., Марковська Л., Пархоменко Н., Савельєва О., Робота Л. Мультифункціональні поліуретанові матеріали для захисту від дії агресивних факторів оточуючого середовища та техногенних факторів	90

Секція 2. Аналітична хімія навколишнього середовища та продуктів агровиробництва. Інноваційні технології харчової промисловості	92
Сема О.В., Сачко А.В., Вакарік Н.М.	
Вплив параметрів процесу обсмажування на фізико-хімічні показники кави	93
Баланенко А.Д., Жук Л.П., Смітюк Н.М., Могильна І.О.	
Вибір барвника для спектрофотометричного визначення кількісного вмісту натаміцину	97
Городянюк В.С., Лакіза О.В., Нецадим О.О.	
Покращення споживчих властивостей формового хліба	101
Гуляєв В.М., Соболев О.В., Анацький А.С., Філімоненко О.Ю.	
Розробка рецептур функціональних продуктів на основі сироватки з козиного молока	104
Іванченко А.В., Сорока О.В.	
Перспективи використання природних дисперсних сорбентів для вилучення важких металів із водних середовищ	105
Іванченко А.В., Сокол О.Д.	
Отримання хімічно активованого сорбенту на основі природної сировини.	108
Камінський О.М., Писаренко С.В., Чайка М.В., Денисюк Р.О.	
Про можливості процесів міцелоутворення за різних температур в системі «натрій лаурилсульфат – вода»	111
Лєвтерєв О.О., Каулін В.Ю., Швець І.І.	
Дослідження здатності поглинання нітратів іонообмінними смолами Hydrolite ZGA 304 та Hydrolite ZGD 890	113
Коржан Л.П., Іщенко М.В.	
Тест-система на основі метаванадату амонію для визначення вмісту гідротартрату	115
Kudryavtsev I.M., Chursinov Y.O., Lutsenko M.V.	
Innovative sorting equipment for the food industry	117

Морозова Л.П.

Використання дифеніламіну в аналітичній хімії 120

Плюта К.В., Снігур Д.В.

Вольтамперометричне визначення кармоазину з однієї краплі на модифікованому β -циклодекстрином вугільно-пастовому електроді 124

Травінська Т., Робота Л., Брикова О., Савельєв Ю., Білявська Л.

Водні дисперсії іономерних поліуретанів в якості носіїв біологічно активних сполук і композити на їх основі 126

Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Коніч В.М., Пільо С.Г., Броварець В.С.

Розробка нових регуляторів росту рослин нуту на основі похідних оксазолу 130

Яцков М.В., Калько А.Д., Смілий П.М.

До якості води річкового басейну Прип'яті 134

Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.

Перспективи застосування молочної сироватки у лікувально-профілактичному харчуванні 138

Ищенко О.В., Плаван В.П., Ляшок І.О., Коляда М.К., Федоренко Ю.С.

Екологічно безпечний спосіб захисту насіння із застосуванням модифікованих полісахаридів 142

Петрушина Г.О., Чигвінцева О.П., Вішнікін А.Б., Базель Я.Р., Максимова Н.М., Ковальова Л.С.

Кінетика відновлення бісмутовмісного 18-молібдодифосфату 145

Ситник С.А., Ловинська В.М., Харитонов М.М., Рула І.В., Рубік Хінек, Кубинець В.Є.

Термічний аналіз біомаси лісоутворюючих видів 148

Баранов Ю.С., Демченко В.Ф.

Сучасні методи визначення пестицидів в Україні 152

Кофанов В.І., Демченко В.Ф., Макачук Я.В.

Досвід використання «коршельних» колонок у ВЕРХ для визначення мультизалишків пестицидів 156

Секція 3. Актуальні проблеми синтезу, структури та реакційної здатності органічних та елементоорганічних сполук	160
Шумейко О.Є., Попов А.Ф.	
6.7-Диметокси-3,4-дигідро-2H-ізохінолін-1-ілідено-ацетонітрил в деяких реакціях аелювання	161
Єфімова І.В., Смирнова О.В., Толкунов В.С.	
Вплив біологічно ативних речовин на кінетику окиснення систем з аскорбіною кислотою	162
Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К.	
ІЧ-Люмінесценція координаційних β-дикетонатних сполук Ln(III)	164
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.	
Телурогалогенування 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-онів	167
Повідайчик М.В., Онисько М.Ю.	
Ефективний синтез 5-йодометил-2-фенілімінотіазолідину	169
Повідайчик М.В., Онисько М.Ю.	
Синтез та алкілування оксо(тіоксо)піримідинів	170
Плешко Н.Р., Григорка Г.В., Фізер М.М., Сливка М.В.	
1,2,4-Триазол-3-тіони з довгими алкільними замісниками як аніонні поверхнево-активні речовини	171
Лацик Б.В., Власов С.В., Власов В.С.	
Дослідження протимікробної активності бензиламідів 4-оксо-5-метилтієно[2,3-d]піримідин-6-карбонової кислоти	173
Мірі М., Власов С.В.	
Протимікробні гібриди кумарину з 3-ціано-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофеном	174
Уїргуй Х., Власов С.В.	
Протимікробна активність етил 2-{{(кумарин-3-іл)карбоніл}аміно}-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилатів	175

Музичка Л.В., Смолій О.Б.

Синтез нових функціоналізованих похідних 7-дезапурину 176

Shtamburg V.G., Klots E.A., Kravchenko S.V.

New phosphorus containig *N*-alkoxyureas 178

**Shtamburg V.G., Anishchenko A.A., Kravchenko S.V.,
Mazepa A.V., Rusanov E.B.**

3-Alkoxy-1-phenyl-5(thien-2-yl)hydantoinids, 3-alkoxy-1,5-bis(phenyl)hydantoinids and 1-alkoxy-3-aryl-3a,8a-dihydroxy-1,3,3a,8a-tetrahydroindeno[1,2-*d*]imidazole-2,8-diones 179

Milentijević Goran, Marinković Tijana, Milosavljević Milutin M.

Stability testing of alkaline alkyl xanthates
of solid consistency 182

Marinković Tijan, Milentijević Goran, Milosavljević Milutin M.

Optimization OF *N*-ethyl-*O*-isopropylthioncarbamate
synthesis reaction parameters by thionformate aminolysis 193

Sljusarchuk L.I., Zheleznova L.I., Kuleshov S.V., Khomenko B.S.

Obtaining of cobaltate of neodymium and its x-ray powder
diffraction investigation 206

Кашинер О.Ю., Хорошилов Г.Є., Красюк В.А., Дубко Т.І.

Вивчення реакційної здатності похідних індолізіну
з утворенням нових спірозаміщених сполук 210

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Варгальок В.Ф., Полонський В.А.

Особливості будови хлоридних π -ацидоаквакомплексів
 Cu^+ з акриловою кислотою 212

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

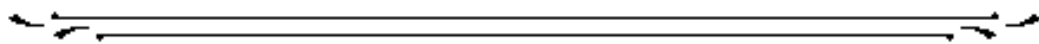
Стабілізація ортокремнієвої кислоти розчинами деяких кислот,
ab initio-дослідження 214

Павлюк О.В., Година Д.М., Баран М.М.

Дизайн та синтез нових ізооксазоловмісних сульфоніламідів
як потенційних біоцидних агентів 217

Трибрат О.О., Єсипенко О.А., Черенок С.О., Кальченко В.І.	
25-Пропілокси-26,27-добензоїлокси-калікс[4]арен як прекурсор для синтезу внутрішньохіральных фосфороорганічних похідних	220
Kichura Dariia	
Synthesis of reactive hydrocarbon oligomers	223
Дістанов В.Б., Певна Г.В.	
Синтез та дослідження 4-формазанонафталімідів	227
Матійчук Ю.Е.	
Синтез та протипухлинна активність <i>N</i> -(5-арилметилтіазол-2-іл)-3-(5-метил-2-іл)-пропанамідів і <i>N</i> -(5-арилметилтіазол-2-іл)-3-фуран-2-ілакриламідів.	231
Чайка Н.А., Швиденко К.В., Швиденко Т.І., Костюк О.М.	
Синтез 2-заміщених похідних 3,5-дигалогенотіофенів шляхом міграції галогена	234
Аксьонова М.В., Піткович Х.Є., Литвин Р.З., Обушак М.Д.	
Зручний метод синтезу 3-(<i>N</i> -карбазоліл)-4-фенілхінолін-2-ону.	235
Бутенко С.О., Єфімов І.А., Кінжибало В.В., Литвин Р.З., Обушак М.Д.	
Синтез сполук типу донор– <i>пара</i> -фенілен–малеїнімід	237
Секція 4. Електроосадження металічних і полімерних покриттів. Захист від корозійного руйнування. Лакофарбові та захисні покриття	240
Проценко В.С., Сухацький О.Д., Павленко Л.М., Бутиріна Т.Є., Данилов Ф.Й.	
Електрокаталітичні покриття сплаву нікель–залізо, осаджені з електроліту на основі низькотемпературного евтектичного розчинника.	241
Аміруллоєва Н.В.	
Дослідження властивостей натрій нонілсульфонату на ртутному електроді	244

<i>Герцик О.М., Гула Т.Г., Ковбуз М.О., Пандяк Н.Л.</i>	
Вплив термообробки на формування олігомерних покриттів на аморфних металевих сплавах	247
<i>Ковальов С.В., Свиридов А.В.</i>	
Електрокристалізація олова в магнітному полі	250
<i>Королянчук Д.Г., Овчаренко В.І., Лахман М.С.</i>	
Перспективи застосування Ni-P покриттів	252
<i>Рогальський С.П., Морозовська І.О., Джужа О.В., Шелудько Є.В., Тарасюк О.П., Протасов О.О.</i>	
Необростаюче захисне покриття на основі алкідної емалі, модифікованої катіонним біоцидом	254
<i>Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В., Дугіна Є.Є.</i>	
Офсетні типографські фарби на основі рослинних олій	258
<i>Кучай І.М., Середюк В.О., Варгалюк В.Ф., Плясовська К.А.</i>	
Деякі особливості електроокиснення аквакомплексів мангану(II) в присутності аніонів органічних кислот	260
<i>Калин Т.І. Мельник Д.О.</i>	
DFT-розрахунки <i>l</i> -аскорбінової кислоти та її протикорозійні властивості для сталі 17ГС	262
<i>Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Степанова І.І., Індіков С.М.</i>	
Шляхи керування кількісним складом функціональних плазмо-електролітних покриттів	264
<i>Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Тимусь М.Б.</i>	
Інгібування корозії дюралюмінію композицією на основі гуарової камеді та сорбату калію	268
<i>Авторський покажчик</i>	272



У конференції прийняли участь 260 викладачів, науковців, аспірантів і студентів із 45 навчальних і наукових закладів та 1 ТОВ 20 міст України та зарубіжжя

№ з/п	Назва закладу	Місто
1	Harbin Institute of Technology, Harbin	China
2	Technical University of Kosice	Košice, Slovakia
3	Faculty of Technical Science, University of Priština Kosovska Mitrovica	Serbia
4	Institute of Low Temperature and Structure Research	Poland
5	Факультет тропічного землеробства Чеського університету природничих наук, Прага	Чеська Республіка
6	Вінницький національний аграрний університет	Вінниця
7	ДВНЗ «Український державний хіміко- технологічний університет»	Дніпро
8	Дніпровський державний аграрно-економічний університет	
9	Дніпровський національний університет ім. Олеса Гончара	
10	Придніпровська державна академія будівництва та архітектури	
11	ТОВ «Компанія Біо Ресурси»	
12	Український державний університет науки і технологій	
13	Житомирський державний університет ім. Івана Франка	Житомир
14	Івано-Франківський національний медичний університет	Івано- Франківськ
15	Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу	

16	Дніпровський державний технічний університет	Кам'янське
17	ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України»	Київ
18	Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України	
19	Інститут гідробіології НАНУ	
20	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України	
21	Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України	
22	Інститут органічної хімії НАН України	
23	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України	
24	Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України	
25	Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України	
26	Київський національний університет ім. Тараса Шевченка	
27	Київський національний університет технологій та дизайну	
28	Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»	
29	Національний транспортний університет	
30	Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського	
31	Донецький національний технічний університет	

32	Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького	Львів
33	Львівський національний університет ім. Івана Франка	
34	Національний лісотехнічний університет України	
35	Національний університет «Львівська політехніка»	
36	Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України	
37	Технічний університет «Метінвест Політехніка»	Маріуполь
38	Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова	Одеса
39	Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України	
40	Луганський національний університет ім. Тараса Шевченко	Полтава
41	ВСП "Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету водного господарства та природокористування"	Рівне
42	Рівненський державний гуманітарний університет	
43	ДВНЗ «Ужгородський національний університет»	Ужгород
44	Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»	Харків
45	Національний фармацевтичний університет	
46	Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича	Чернівці

Наукове видання

**МАТЕРІАЛИ
І МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**“Теоретичні та експериментальні аспекти
сучасної хімії та матеріалів”**

TASX 2022

*присвячена 100-річчю Дніпровського державного
аграрно-економічного університету*

Відповідальні за випуск – Чигвінцева О.П., Рула І.В.

Підписано до друку 16.05.2022 р.

Формат 60 × 80/16. Папір офс.

Ум. друк. арк. 16,85. Ум. вид. арк. 11.75. Тираж 100 прим. Зам. № 6578

Видавець “ФОП Середняк Т.К.”, 49000, Дніпро, 18, а/с 1212

Ідентифікатор видавця у системі ISBN: 7373

49000, Дніпро, 18, а/с 1212

Тел. (096) 308-00-38, (056) 798-04-00

E-mail: 7980400@gmail.com www.isbn.com.ua

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Адверта»

49000, м. Дніпро, Короленко 3/308

тел.(066) 55-312-55, (056) 798-22-47 E-mail: 7980400@gmail.com

www.adverta.com.ua

www.vk.com/izdatelstvo_adverta

www.facebook.com/adverta.Izdatelstvo