

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

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



**МАТЕРІАЛИ
II МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

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

20 травня 2023 р.

**Дніпро
“Середняк Т.К.”
2023**

УДК 54(062.552)

Ч 58

Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. 20 травня 2023 р., м. Дніпро. – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2023. – 225 с.

ISBN 978-617-8245-15-3

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 978-617-8245-15-3

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

Голова комітету:

Кобець А.С., доктор наук з державного управління, професор, ректор ДДАЕУ;

Члени програмного комітету:

Баштаник П.І., к.т.н., доцент, доцент кафедри ТПП та ПМ ДВНЗ УДХТУ;

Варгалюк В.Ф., д.х.н., професор, декан хімічного факультету ДНУ;

Варлан К.Є., к.х.н., доцент, в.о. завідувача кафедри аналітичної хімії та хімічної технології ДНУ ім. Олесья Гончара;

Вишнікін А.Б., д.х.н., професор, професор аналітичної хімії та хімічної технології ДНУ ім. Олесья Гончара, академік АН вищої школи України;

Деркач О.Д., к.т.н., доц., зав. кафедри експлуатації машинно-тракторного парку ДДАЕУ;

Дудін В.Ю., к.т.н., доцент, зав. кафедри інжинірингу технічних систем ДДАЕУ;

Кабат О.С., д.т.н., професор, зав. кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ УДХТУ;

Науменко О.П., д.т.н., проф., професор кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ УДХТУ;

Ніколенко М.В., д.х.н., проф., зав. кафедри аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів ДВНЗ УДХТУ;

Проценко В.С., д.х.н., професор, професор кафедри фізичної хімії ДВНЗ УДХТУ;

Свердліковська О.С., д.х.н., професор, декан факультету економіко-гуманітарних наук та права, професор кафедри ТПП та ПМ ДВНЗ УДХТУ;

Ситар В.І., к.т.н., проф., професор кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ УДХТУ;

Черваков О.В., д.т.н., професор, зав. кафедри технології природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції ДВНЗ УДХТУ;

Чигвінцева О.П., к.т.н., доцент, завідувач кафедри хімії ДДАЕУ;

Чурсінов Ю.О., д.т.н., професор кафедри харчових технологій ДДАЕУ.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Голова організаційного комітету:

Чигвінцева О.П., к.т.н., доцент, завідувач кафедри хімії ДДАЕУ.

Члени організаційного комітету:

Петрушина Г.О., к.х.н., доцент, доцент кафедри хімії ДДАЕУ;

Рула І.В., к.т.н., доцент кафедри хімії ДДАЕУ;

Токар А.В., к.х.н., доцент, доцент кафедри хімії ДДАЕУ;

Кравченко С.В., к.х.н., доцент, доцент кафедри хімії ДДАЕУ;

Бойко Ю.В., старший викладач кафедри хімії ДДАЕУ.

Секція 1

Полімерне матеріалознавство.

*Хімія та технологія
композиційних наноматеріалів*

УДК 544.726+637.1

**ТРУБЧАСТІ ПОЛІМЕРНІ МЕМБРАНИ,
МОДИФІКОВАНІ НАНОКОМПОЗИТАМИ**

Куделко К.О., Рождественська Л.М., Пальчик О.В.,

Коломієць Є.О., Дзязько Ю.С.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03142, м. Київ

kathykudelko@gmail.com

Трубчасті мембранні фільтрувальні елементи, які виготовляються з полімеру політетрафторетилен (PTFE), характеризуються властивостями: хімічна стійкість, низький коефіцієнт тертя, висока стійкість до температурних коливань. Такі фільтри застосовуються у різноманітних галузях: в хімічній промисловості, сільському господарстві, для виробництві чистої води. Переважно, мембранні трубки з ПТФЕ використовуються як фільтруючий елемент для розділення рідин і газів. Зазвичай, це фільтри з мікропористою структурою, яка дозволяє пропускати рідини або гази, блокуючи при цьому проходження частинок. Функціональні властивості таких мембран роблять можливим застосовувати їх в сферах де необхідно відокремити цінні або токсичні компоненти. Застосування ПТФЕ мембран для розділення розчинів, в процесах де рушійною силою є тиск, наразі досить нове. ПТФЕ мембрани, завдяки стійкості і інертності можуть бути застосовані в медицині, харчовій промисловості при фільтруванні відходів молочної сироватки, для концентрування білку, розділення цукрів. Однак, при фільтруванні біологічних рідин відбувається забруднення поверхні мембран і зменшується її продуктивність. Одним із способом зменшення забруднення є модифікування поверхні та активного шару мембран.

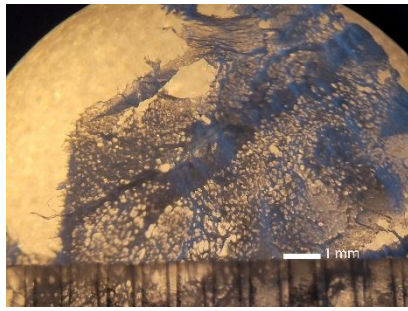
В ході експериментів підчас застосування таких трубчастих мікрофільтраційних мембран, для розділення рідин біологічного походження, встановлено, що ПТФЕ мембрана зазнає деформації при впливом тиску. Це позначається на її експлуатаційних характеристиках. Пропонується, модифікування

комерційно доступних мікрофільтраційних трубчатих ПТФЕ мембран неорганічними іонообмінними компонентами. В якості обробки комерційної мембрани для покращення її властивостей, пропонується введення неорганічної складової та органічного полімеру у поровий простір. Така обробка буде впливати як на еластичність/гнучкість, так і на фільтрувальні властивості. Очікується зменшення розмірів пор, завдяки змінам в поровому просторі від впливу наповнювачів, крім того, очікується підвищення стійкості мембрани до забруднювачів, що розширить можливості застосування ПТФЕ мембран. В якості неорганічної складової для заповнення пор трубчатої ПТФЕ мембрани (рис 1.) вибрано неорганічний іонообмінний матеріал – гідратований фосфат цирконію (ГФЦ), в якості закріплювача неорганічних частинок – вибрано полімер фторопласт 42л. Параметри вихідної ПТФЕ мембрани: зовнішній діаметр 10 мм, товщина стінки 1 мм.



Рис 1. Гнучка ПТФЕ мембрана

Проведено дослідження полімер-неорганічної складової наповнювача, а саме: допоміжну тефлонову поверхню методом пошарового нанесення обробляли вибраним полімером і неорганічним компонентом так формували декілька шарів. Показано (рис. 2), що полімер фторопласт 42л, нанесений на плоску поверхню, є досить рельєфним і тому, у поєднанні з неорганічними частинками, можливо сформувати додаткову пористість.



а



б

Рис. 2. Оптична мікроскопія: полімер фторопласт 42л (а), шар модифікатору: фторопласт 42л – ГФЦ, іоніт осаджено на шар полімеру (б)

Експеримент із модифікування вихідної мембрани включав пошарову обробку органічним полімером і розчином золю оксиду цирконію (1М); попередньо проводили дегазацію мембрани. Мембрану після обробки золем занурювали у фосфатну кислоту (1М) для утворення ГФЦ. Послідовно п'ятикратно модифікували мембрану. Після обробки компонентами мембрана стала більш жорстка і пружна. Дисперсна система золю ZrO_2 вивчена методом динамічного розсіювання світла (DLS) за допомогою приладу Zetasizer Nano (Malvern Instruments, UK). Згідно отриманих даних (рис. 3), дисперсія золя ZrO_2 за розподілом частинок складається із частинок: 75 % із середнім діаметром 25 нм і 25% – 223 нм.

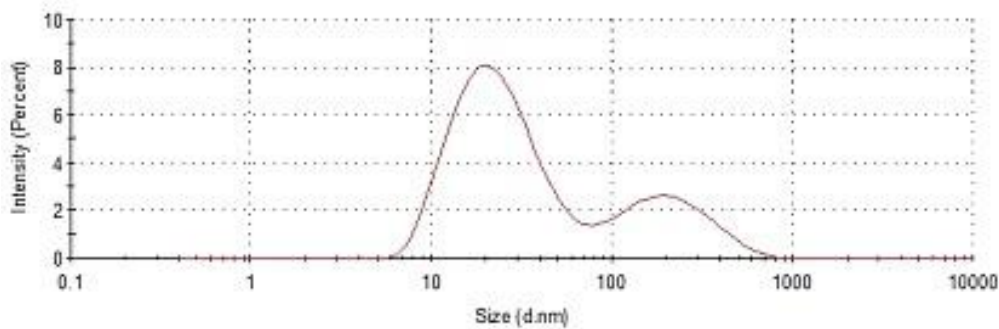


Рис. 3. Розподіл часток дисперсії ZrO_2 (1М) отриманих золь-гель методом

Мембранний потенціал модифікованої трубчатій ПТФЕ мембрани вимірювали за допомогою цифрового мультиметра XDM 1041 (OWON, China) та хлорсрібних електродів, діапазон концентрацій розчинів хлориду натрію становив 0,0001М - 0,5М (рис. 4).

Мембранний потенціал було розраховано за формулою [1]:

$$|Em| = (2tm - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{C1}{C2} \quad (1)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура; F – число Фарадея; $z = 1$, C_1 , C_2 – активності іонів натрію у більш концентрованому та менш концентрованому розчинах, відповідно; t_m – транспортне число іонів натрію в мембрані, як правило, є похідною від мембранного потенціалу (E_m); $E_{\text{вим}}$ – вимірюваний потенціал, який складається із E_m і електродною різницею потенціалів між двома електродами порівняння ($\Delta E_{\text{електр}}$), що створюється кожним електродом порівняння. Таким чином, вимірний мембранний потенціал ($E_{\text{вим}}$) можна визначити як [1]:

$$E_{\text{вим}} = E_m + \Delta E_{\text{електр}} \quad (2)$$

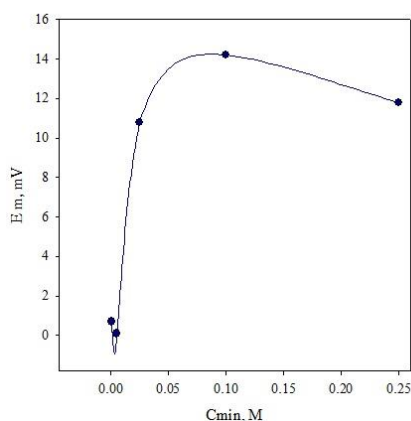


Рис. 4. Залежність мембранного потенціалу від концентрації NaCl

Теоретично розрахована величина мембранного потенціалу складає 18 mV. Зафіксовані значення мембранного потенціалу для вказаного діапазону концентрацій знаходяться в межах від 11 до 14 mV, для умови пар розчинів хлориду натрію, де зберігається співвідношення концентрацій кратне 2. Вплив фосфату цирконію, введеного в мембрану, є наслідком розрахованих показників, оскільки фосфат містить іонообмінні групи.

Проведене дослідження дозволило змінити функціональні властивості з ПТФЕ полімерної мембрани. Модифіковані мембрани можуть бути використані для фільтрації колоїдних розчинів, що містять високомолекулярні сполуки.

Література:

1. Kingsbury R.S., Flotron S., Zhu S., Call D.F., Coronell O. (2018). Junction potentials bias measurements of ion exchange membrane permselectivity. *Environ Sci Technol.* 52(8), 4929-4936. doi: 10.1021/acs.est.7b05317.

**ВІСКОЗИМЕТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ**

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

Особливістю будови полімерних іонних рідин іоненового типу (ПІР) є наявність фіксованих зарядів у полімерному ланцюзі, які визначають як конформацію макромолекули полімеру в розчині, так і характер взаємодії у макромолекулі та з протиіонами. Процес розчинення досліджуваних ПІР у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій за рахунок гідратацій відбувається зі зміною структури води. Це пояснюється гідрофобною гідратацією гідрофобних груп ланцюга макромолекули полімеру зі зміцненням структури води і гідрофільною гідратацією іоногенних груп – зі зміцненням структури води або її руйнацією (залежно від розміру замісника при четвертинному атомі Нітрогену).

Специфічною характеристикою поліелектролітів є концентраційна залежність приведеної в'язкості їх розчинів. Досліджено віскозиметричні властивості отриманих ПІР у сильно розведених водних і водно-етанольних розчинах. Проведені віскозиметричні дослідження водних розчинів ПІР показали, що синтезовані речовини є типовими представниками поліелектролітів – зі зменшенням концентрації приведена в'язкість полімеру зростає і проходить через максимум на відміну від монотонного зменшення у розчинах неіонних полімерів.

Швидке зростання приведеної в'язкості з розведенням пояснюється конформаційними змінами макромолекул ПІР, а саме: ступенем розширення полімерного клубка в розчині, який залежить від гнучкості ланцюга полімеру.

Збільшення величини приведеної в'язкості зі зменшенням концентрації характеризує ступінь розширення полімерного клубка в розчині при розведенні.

Зростання кількості гідрофобних ділянок у макромолекулі полімеру зменшує його поліелектролітний характер у розчині за рахунок згортання полімерного клубка і відповідного зменшення зовнішніх іонних ділянок полімеру.

Існує декілька ідеалізованих теорій пояснення ефекту поліелектролітного набрякання, однак для більш детального пояснення результатів, отриманих при дослідженні розчинів ППР різної будови застосовували напівемпіричні рівняння. Так, приведена в'язкість полімерів у розчині пов'язана з концентрацією рівнянням Фуосса-Штрауса:

$$\eta_{\text{пит}}/C = A/(1 + B \cdot \sqrt{c}) + D,$$

де A – характеристична в'язкість при нульовій іонній силі ($[\eta]$ у рівнянні Марка-Куна-Хаувінка); B – параметр, що характеризує міжмолекулярну взаємодію; C – концентрація полімеру у розчині; D – характеристична в'язкість при нескінченно великій іонній силі.

Аналіз параметрів рівняння Фуосса-Штрауса показав, що зі збільшенням характеристичної в'язкості ППР при нульовій іонній силі зростає роль міжмолекулярної взаємодії (A/B) у полімері, а коефіцієнт кореляції складає 0,94.

Роль міжмолекулярної взаємодії (A/B) в алкілароматичних ППР менша, ніж у аліфатичних ППР, що пояснюється, ймовірно, збільшенням внутрішньомолекулярних взаємодій у полімері між гідрофобними групами. Високі значення співвідношення характеристичної в'язкості при нульовій іонній силі до міжмолекулярної взаємодії аліфатичних ППР підтверджують існуючі уявлення поведінки макромолекули полімеру в розчині: збільшення дисоціації іоногенних груп полімеру приводить до утворення стрижнеподібної форми макромолекули внаслідок зростання внутрішньомолекулярних сил відштовхування однойменних зарядів. Найменша міжмолекулярна взаємодія характерна для аліфатичних ППР із низькою характеристичною в'язкістю, що зумовлено, ймовірно, жорсткою стрижнеподібною конформацією макромолекули полімеру.

УДК 678:547

**ПЛІВКОВІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ, МОДИФІКОВАНІ
ПОЛІМЕРНИМИ ІОННИМИ РІДИНАМИ**

Свердліковська О.С., Потапчук М.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

У роботі отримано контрольні 15% розчини первинної і вторинної триацетату целюлози (пТАЦ і вТАЦ, відповідно) і суміші триацетат целюлози (ТАЦ) на основі полімерних іонних рідин (ПІР). Встановлено, що введення ПІР в контрольні розчини ТАЦ не знижує прозорості плівок. Дослідження реологічних властивостей показали вплив ПІР на динамічну в'язкість композицій ТАЦ. Проведено порівняльну характеристику модифікованих ТАЦ композицій на основі пТАЦ і вТАЦ. Показано, що введення ПІР у діапазоні концентрацій 0,01–0,1% від маси ТАЦ знижує в'язкість контрольних розчинів пТАЦ і вТАЦ. Встановлено, що розчин вТАЦ має меншу в'язкість в діапазоні температур 22–38 °С у порівнянні з розчином пТАЦ.

Додавання ряду ПІР в інтервалі розглянутих концентрацій призводить як до збільшення в 1,1–1,7 разів, так і до зменшення у 0,5–0,9 разів динамічної в'язкості розчину ТАЦ. Імовірно, введення ПІР у композицію ТАЦ зменшує фізичні та хімічні взаємодії між молекулами, а також водні і ван-дер-ваальсівські взаємодії з навколишнім середовищем. Найбільше зменшення значень в'язкості спостерігається при температурі 38 °С. Найбільше збільшення динамічної в'язкості спостерігаються при введенні ПІР С-4-4 у кількості 0,1% від маси ТАЦ. Значне зменшення динамічної в'язкості спостерігається при введенні ПІР С-2-2 у кількості 0,1% від маси ТАЦ.

Дослідження впливу вмісту добавок у розчинах ТАЦ на їх термодинамічні параметри показали, що ентальпія розчинів синхронно змінюється з їх значеннями ентропії. Позитивні значення ентальпії вказують на ендотермічний характер процесу в'язкої течії розчинів ТАЦ.

Досліджено вплив ППР на фізико-механічні властивості плівок на основі композицій ТАЦ. Встановлено, що введення ППР у композиції ТАЦ призводить до збільшення міцності при розтягуванні плівок ТАЦ у 1,6-19,6 рази. При введенні ППР С-1-1 у кількості 0,1% від маси ТАЦ отримано максимальне значення міцності плівок ТАЦ.

При вивченні твердості плівок ТАЦ встановлено, що відносна твердість збільшується при введенні ППР в композиції ТАЦ. Максимальне підвищення відносної твердості спостерігається для концентрацій ППР 0,025-0,1% від маси ТАЦ. При концентрації 0,05% від маси ТАЦ ППР С-4-3 підвищує твердість плівки в 1,6 рази.

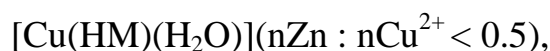
Збільшення міцності і твердості плівок ТАЦ супроводжуються зменшенням відносного подовження. Встановлено, що найбільше зменшення відносного подовження плівок ТАЦ спостерігається при додаванні в композицію ТАЦ добавки ППР С-3-3 у кількості 0,05%. Збільшення міцності при розтягуванні і твердості плівок ТАЦ при малих концентраціях ППР, імовірно, можна пояснити утворенням стійких зшитих структур. Збільшення ж концентрацій ППР призводить до руйнування цих структур і зниження ступеня зшивання макромолекул. При цьому відбувається зменшення міцності при розтягуванні і відносної твердості, а також зростання відносного подовження плівок ТАЦ.

У роботі проведено дослідження водостійкості, зміни геометричних розмірів модифікованих плівок ТАЦ. Встановлено, що полімерні композиції є міцними, еластичними плівковими матеріалами, нерозчинними у воді і органічних розчинниках. Введення добавок, що модифікують у полімерну композицію, призводить до збільшення статичної об'ємної ємності плівок на основі ТАЦ. Виявлено, що найбільш ефективним модифікатором плівок ТАЦ є ППР С-4-3 у кількості 0,01% від маси ТАЦ.

Встановлено, що модифікація композицій ТАЦ ППР не змінює оптичні властивості плівок. Однак, у діапазоні довжин хвиль 330-520 нм світлопропускання плівок ТАЦ збільшується, а оптична щільність зменшується. Це, ймовірно, можна пояснити наявністю в структурі полімерних плівок фрагментів, що утворюють систему зі сполученими π -зв'язками. У таких матеріалах π -електрони мають високу рухливість у межах ланцюга і порівняно невелику енергію збудження. Частина енергії, що проходить через такі полімери, поглинається у вигляді фотоелектронів.

**ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ МІДЬВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ
НА ОСНОВІ МАЛЕЇНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu^+** **Лагута О.В., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А., Коптева С.Д.***Дніпровський національний університет ім. О. Гончара**пр-т Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро**alexandr.banshee@gmail.com*

В [1] нами було показано, що при відновленні цинком йонів Cu^{2+} в присутності малеїнової кислоти (H_2M) в залежності від мольного співвідношення реагентів утворюється або комплексна сіль:



або композитна суміш $\{[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]x\text{Cu}^0, y\text{H}_2\text{O}\}(n\text{Zn} : n\text{Cu}^{2+} > 0.5)$.

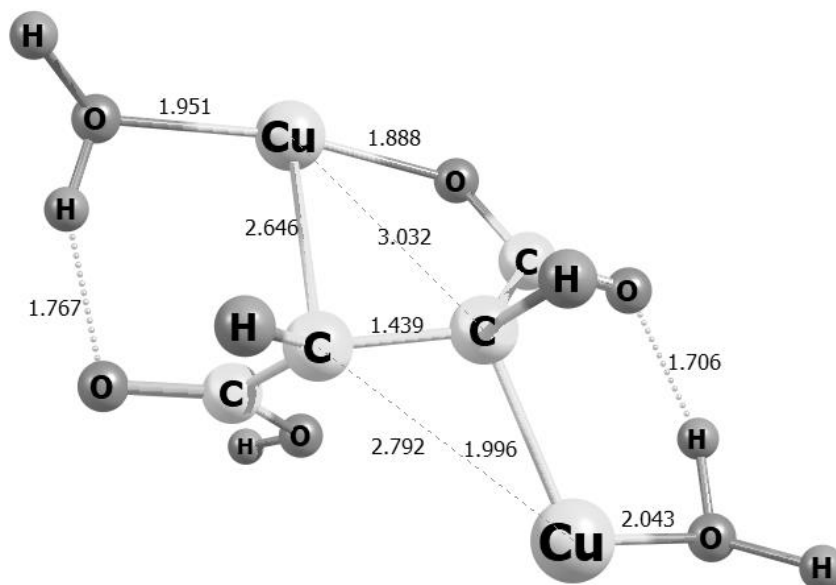
Дослідження властивостей означених композитів показало їх перспективність як бактерицидних препаратів. Виявлена залежність між бактериостатичною дією і вмістом у композитах атомарної міді дає можливість здійснювати цільовий синтез цього класу речовин з чітко заданою бактерицидністю.

Попередньо очікувалось, що композит загального складу $\{[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]x\text{Cu}^0, y\text{H}_2\text{O}\}$ являє собою суміш комплексної солі $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$ з нанодиспергованою металічною міддю. Однак, рентгеноструктурний аналіз не підтвердив цього припущення, а вказував на те, що атоми Купруму хімічно зв'язуються з молекулами комплексної солі, формуючи таким чином різноманітні біядерні сполуки.

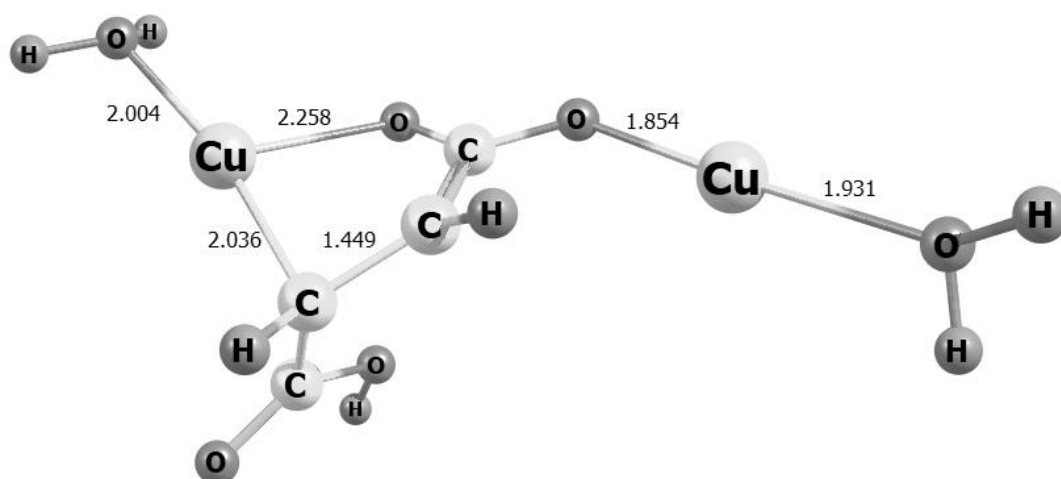
Використовуючи метод квантово-хімічного моделювання (Gaussian 09, AIM 2000, Chemcraft 1.8, Gauss Viever 5.0) ми оцінили можливість існування сполук $[\text{Cu}(\text{HM})(\text{H}_2\text{O})]$ з Cu^0 . Теоретичне обґрунтування утворення стійких π -комплексів атомарної міді з ненасиченими органічними кислотами представлено в роботі [2]. Тому, при формуванні вихідної структури, атоми Купруму розміщували біля атомів Карбону вінільного фрагмента малеїнової кислоти.

На рис. 1 наведено оптимізовану біядерну молекулу комплексу $[\text{Cu}(\text{HM})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (структура А). Як видно з цього рисунка, гідратований атом

Купруму дійсно міцно зв'язується з sp^2 -гібридизованим атомом Карбону, про що свідчить мала довжина Cu-C зв'язку (1.996 Å). Фіксація атома Купруму посилюється утворенням шестичленного циклу. Подібний шестичленний цикл утворює і Cu^+ йон. Додатково він входить і до п'ятичленного циклу.



(A)



(B)

Рис. 1. Конфігурація стійких біядерних структур $[Cu(HM)Cu(H_2O)_2]$

Надзвичайно цікавою особливістю даної біядерної структури є те, що, внаслідок перерозподілу електронної густини, атом Купруму у формально нульовому стані окиснення, на який чітко вказує його мультиплетність, має заряд, майже ідентичний заряду йона Cu^+ : $z(Cu^0) = +0.350$ e, $z(Cu^+) = +0.348$ e.

Розгляд інших варіантів зв'язування гідратованого атома Купруму з малеїновим комплексом Cu^+ дозволив виявити не менш стійкі структури, одна з яких представлена молекулою (В) на рис. 1. На ній атом Cu^0 утворює з атомом Оксигену іонізованої карбоксильної групи достатньо міцний σ -зв'язок, на що вказує його мала довжина (1.854Å). Характерно, що, як і у випадку структури (А), в структурі (В) заряди атомів Купруму і йонів Cu^+ позитивні, однак нерівноцінні: $z(\text{Cu}^0) = + 0.345 e$, $z(\text{Cu}^+) = + 0.249 e$.

Отримані результати можуть відображати принципові відмінності електронної будови σ - та π -комплексів.

Література:

1. Vargalyuk V. F., Polonskyuy V. A., Osokin Y. S., Lahuta O. V. (2021), Synthesis of copper composites containing maleic acid, Journal of Chemistry and Technologies, 29(3), 400-408. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i3.241965>
2. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonskyuy V. A. (2020), Formation of the π -complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous, Journal of Chemistry and Technologies, 28(2) 153-160. <https://doi.org/10.15421/082016>

УДК 678.027.3; 678.742.2; 678.046.5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБКИ
ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Криволапов Д.С., Баштаник П.І., Сухий К.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

bashtanyk@i.ua

Деревинно-полімерні композити (ДПК) – це термопласти (полівінілхлорид, поліолефіни), що наповнені деревинним борошном або волокнами різних порід дерев [1-3]. У порівнянні із деревостружковими плитами, вироби з ДПК мають високі фізико-механічні властивості, малу усадку та відсутність жолоблення, низьку вартість вихідної сировини та відносну простоту технологічного процесу отримання. Разом із вирішенням проблеми раціонального використання полімерних відходів виробництво виробів з ДПК забезпечує зниження собівартості продукції при збереженні, а по деяким параметрам і покращенні споживчих властивостей виробів [4].

У роботі досліджено процес переробки та властивості ДПК на основі вторинного поліетилену високої густини з показником текучості розплаву 0,6 г/10 хв. Полімерна матриця наповнювалась комбінованим наповнювачем: деревинне борошно марки М200 – 54 мас. %; кальцит – 11 мас. %. При виготовленні ДПК зважені компоненти (полімер, наповнювачі, модифікуючі добавки) змішувались у лопатевому змішувачі при обертах лопатей 800 об/хв. протягом 40-60 хвилин. Далі суміш подавалась у двошнековий гранулятор, де відбувалася гомогенізація композиційного матеріалу при температурі від 160 до 200 °С та частоті обертів шнеків 300 об/хв. Композиційний матеріал, отриманий у вигляді гранул, далі перероблювався методом екструзії у терасну дошку, з якої вирізалися зразки для досліджень.

Досліджено вплив вмісту модифікуючої добавки (стеаринової кислоти) на технологічні, фізико-механічні та експлуатаційні властивості ДПК. Вміст її у композиті змінювали від 0 до 1,25 мас %.

Для аналізу змащувального ефекту стеаринової кислоти під час екструдвання оцінювався крутний момент головного приводу екструдера. Крутний момент, який необхідний для повороту шнека екструдера, залежить від швидкості обертання шнека, ступеня заповнення циліндра екструдера та в'язкості розплаву у гвинтовому каналі шнека та в екструзійній головці. Встановлено, що при вмісті у композиті стеаринової кислоти до 0,9 мас. % крутний момент двигуна спочатку зростає. Але при збільшенні її вмісту у композиті більше 1,1 мас. % спостерігалось зниження крутного моменту. Це вказує на зменшення в'язкості розплаву композиту при такій концентрації стеаринової кислоти. Таким чином, можна зробити висновок, що стеаринова кислота у ДПК може використовуватись як мастильна речовина при вмісті 1,1 - 1,25 мас. %.

Матеріали з ДПК широко використовуються у будівництві та експлуатуються під впливом механічних навантажень різних типів. Тому для оцінки якості композитів важливими характеристиками механічних властивостей є міцність при вигині та ударна в'язкість. Встановлено, що при збільшенні вмісту стеаринової кислоти у композиті до 1,1 мас. % збільшується міцність при вигині матеріалу від 40,9 МПа до 51,3 МПа. А при подальшому збільшенні її вмісту міцність при вигині починає стрімко зменшуватись. Аналогічна тенденція спостерігається із ударною в'язкістю за Шарпі (на зразках з надрізом) – при збільшенні вмісту стеаринової кислоти до 1,1 мас. % ударна в'язкість композиту зростає від 7,0 до 11,9 кДж/м², а при подальшому додаванні кислоти – зменшується. Таку зміну фізико-механічних властивостей можна пояснити тим, що стеаринова кислота при вмісті від 0,8 до 1,1 мас. % працює як апрет, який покращує адгезію між целюлозою деревинного борошна та полімерною матрицею. При подальшому збільшенні вмісту стеаринової кислоти у композиті її надлишок діє як мастильна речовина, яка призводить до зменшення в'язкості розплаву, зменшення тиску у циліндрі екструдера та погіршенню монолітності композиту за рахунок утворення мікропор, що спричиняє погіршення міцнісних властивостей.

Виконані дослідження щодо модифікації ДПК на основі вторинного поліетилену високої густини стеариновою кислотою показали, що:

– введення у композит стеаринової кислоти у кількості 1,25 мас. % покращує його технологічні властивості – зменшується крутний момент головного приводу екструзійного обладнання, що зменшує затрати енергії та збільшує продуктивність процесу екструзії;

– раціональний вміст стеаринової кислоти, який забезпечує найбільш високі механічні показники ДПК становить 0,8–1,1 мас. %;

– отримані деревинно-полімерні композити будуть конкурентоспроможними у будівництві, оскільки відрізняються більш високими механічними показниками, низьким коефіцієнтом лінійного розширення, низьким водопоглинанням та меншою собівартістю.

Література:

1. Коршун О.А, Романов Н.М, Наназашвили И.Х., Бикбау М.Я. Экологически чистые древеснонаполненные пластмассы. Строительные материалы. 1997. № 5. С. 8-11.

2. Абушенко А.В., Воскобойников И.В, Кондратюк В.А. Производство изделий из древесно-полимерных композитов. Деловой журнал по деревообработке. 2008. № 4. С. 88–94.

3. Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида. Строительство: наука и образование. 2017. Т. 7. Вып. 3 (24). С 48–59.

4. Botros M.G. Development of new generation coupling agents for wood-plastic composites. In: The Global Outlook for Natural Fiber and Wood Composites 2003, New Orleans, Desember 3–5, 2003.

**ВУГЛЕПЛАСТИК КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ С-2**

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

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

diso@i.ua

Виконувані останніми роками наукові дослідження з розробки нових полімерних композитів мають безперечний теоретичний інтерес і важливе прикладне значення, оскільки дозволяють отримати матеріали конструкційного призначення, здатні зберігати свою працездатність в екстремальних умовах експлуатації.

З метою створення нового полімерного композиту з покращеними експлуатаційними характеристиками, ароматичний поліамід фенілон С-2 [1] армували хром-вмісним вуглецевим волокном (Cr-BB) у кількості 17 мас. %.

Хром-вмісне вуглецеве волокно, що містить у своєму складі оксид хрому Cr_2O_3 , за температури термічної обробки 800-900°C каталізує утворення фази нанорозмірного структурно-впорядкованого вуглецю, структурним елементом якого є графенові шари. Наявність в структурі Cr-BB мікронного розміру (діаметр волокна – близько 6-8 мкм) нанорозмірних фаз металу і структурно-впорядкованого вуглецю надає волокнистому наповнювачу комплекс нових властивостей, характерних для нанорозмірних об'єктів і відкриває широкі можливості їх практичного використання, зокрема, для виготовлення деталей конструкційного призначення [2].

Попередні наукові дослідження свідчили про те, що введення металу в структуру ВВ покращило його змочуваність полімерним в'язучим і впливало на взаємодію між полімером і наповнювачем на межі розподілу фаз, що сприяло покращенню міцнісних властивостей вуглепластику (ВП) [3].

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу Cr-BB на термічні і трибологічні властивості фенілону С-2.

Диференціально-термічний аналіз, проведений на дериватографі Q-1500Д системи Ф. Паулік, Й. Паулік, Л. Ердей свідчив про те, що армування ароматичного поліаміду Cr-BB дозволяє суттєво підвищити його термостійкість. Зокрема, дані термогравіметричного аналізу показали, що 10, 20 і 30%-ва втрата маси зразків ВП відбувалась відповідно на 13, 22 і 35°C вище, ніж для вихідного полімеру (рис. 1).

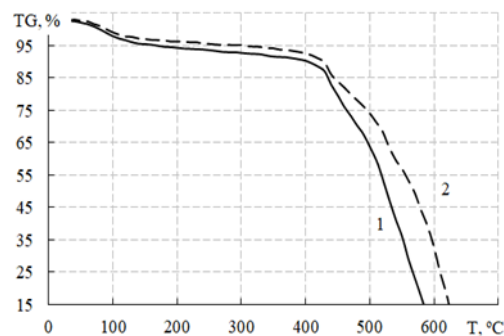


Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу фенілону С-2 (1) і вуглепластику на його основі (2)

Інтенсивна деструкція матеріалів, яка супроводжувалась суттєвою втратою маси, почала проявлятися за температури 600°C. На кривій диференційного термічного аналізу при цій температурі спостерігався екзотермічний пік, який характеризує процес розкладу полімерного в'язучого [4], причому його величина для композиту була більшою у порівнянні з вихідним полімером, що свідчило про більш інтенсивний процес розкладу ВП.

Вивчення процесів тертя та зносу без змазування ВП здійснювали на дисковій машині 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 HRC з жорсткістю поверхні $R_a = 0,16-0,32$ мкм.

Результати досліджень по вивченню впливу режимів експлуатації (швидкості ковзання $v = 1, 1,5$ і 2 м/с і питомого навантаження $P = 0,2-0,8$ МПа) на трибологічні властивості зразків свідчили про те, що розроблений ВП має низький коефіцієнт тертя і гарну зносостійкість.

Найбільш високі значення коефіцієнта тертя і інтенсивності лінійного зношування зберігались для зразків ВП, що експлуатувались при швидкості ковзання $v = 1$ м/с. В даних умовах при збільшенні питомого навантаження від 0,2 до 0,8 МПа відбувалось рівномірне падіння коефіцієнта тертя від 0,18 до 0,08, а інтенсивність лінійного зношування зменшилась більш, ніж на 20 %.

Коефіцієнт тертя зразків ВП при експлуатації в умовах швидкостей ковзання 1,5 і 2 м/с при збільшенні питомого навантаження зменшувався від 0,16 до 0,074 та від 0,12 до 0,07 відповідно. При $v = 1,0$ м/с зносостійкість ВП була більш, ніж у 10 разів вища, ніж у чистого полімеру; при $v = 1,5-2,0$ м/с зразки фенілону С-2 катастрофічно зношувались і втрачали свою працездатність, в то час, як ВП стабільно працював і мав інтенсивність лінійного зношування в межах $5,0-3,5 \cdot 10^{-9}$ [5]. Критерій працездатності PV зразків ВП становив $1,2$ МПа \cdot м/с, в той час як для чистого полімеру він не перевищував $0,8$ МПа \cdot м/с.

Таким чином, проведений комплекс досліджень ВП на основі фенілону С-2, армованого 17 мас. % Cr-ВВ, свідчив про його покращені термічні і трибологічні властивості. Вказаний матеріал має гарну термостійкість, низький коефіцієнт тертя, високу зносостійкість в широкому інтервалі режимів експлуатації, що дозволяє рекомендувати його до використання як матеріал вузлів рухомих з'єднань машин та механізмів.

Література:

1. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия. 1975. 256 с.
2. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе // Перспективные материалы. № 6. 2003. С. 16-20.
3. Чигвінцева О.П., Рула І.В. Вуглепластик конструкційного призначення на основі ароматичного поліаміду і метал-вмісного вуглецевого волокна // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. 2021. №71. С. 157-162.
4. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. М.: Знание. 1984. 64 с.
5. Чигвінцева О.П., Рула І.В., Токар А.В., Кравченко С.В., Петрушина Г.О. Вивчення властивостей вуглепластика на основі фенілона С-2 // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. Випуск 64. 2018. С. 236-242.

УДК 678.675.678.84.678.048

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПЕРЕРОБКИ У ВИРОБИ МОДИФІКОВАНОГО ФЕНІЛОНУ

Ситар В.І., Кабат О.С., Самохвалов А.О., Тлеуберлін Р.Є.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

kafmtaim@i.ua

Інтенсивний розвиток різних галузей техніки потребує розробки конструкційних матеріалів на основі полімерів з високими значеннями механічних та триботехнічних властивостей в широкому інтервалі температур. Саме цим вимогам відповідають матеріали на основі фенілону. Однак значна міжмолекулярна взаємодія і висока жорсткість ланцюгів макромолекул створюють значні труднощі для переробки його у виробі.

Виходячи з цього у даній роботі поставлена задача визначення впливу і оптимізація параметрів переробки фенілону, модифікованого кремнійорганічними добавками, в якості яких були вибрані лінійні органосилоксани. Модифікація фенілону кремнійорганічними домішками направлена на зменшення міжмолекулярної взаємодії у полімері, що приведе до зниження в'язкості розплаву, розширення інтервалу температур переробки та до інших позитивних ефектів. Ароматичний поліамід фенілон, внаслідок особливості його будови, має достатньо вузький інтервал температур переробки у виробі. Отримання виробів здійснюється із розм'якшеного стану. Це пов'язано з тим, що не доходячи до температури плавлення починається інтенсивна термічна деструкція матеріалу.

Виходячи з цього, проведено дослідження по виявленню впливу кремнійорганічних модифікаторів на температуру переробки фенілону. Встановлено, що модифікація фенілону органосилоксанами сприяє значному розширенню інтервалу температур переробки. Таким чином, модифікація фенілону органосилоксанами суттєво впливає на температури переходів полімеру. Завдяки цьому значно розширюється межа температур переробки фенілону у виробі. При цьому отримані виробі мають високі значення міцнісних характеристик у широкому інтервалі температур експлуатації.

**ОБГРУНТУВАННЯ МАТЕРІАЛУ ПЛАСТИН
РОТАЦІЙНОГО ВАКУУМНОГО НАСОСА**

Дудін В.Ю., Алієв Е.Б.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

dudin.v.yu@dsau.dp.ua

Найбільш навантаженими деталями пластинчатих ротаційних вакуумних насосів є пластини. Залежно від розміру насоса, перепаду тиску, матеріалу пластин, способу змащення і охолодження в таких насосах встановлюють від 2 до 30 пластин. Змащення зменшує тертя пластин об статор, а без змащення збільшується знос пластин і корпусу насоса.

Недоліки таких машин обумовлені, серед іншого, недосконалістю конструкції та обмеженнями, пов'язаними з використанням традиційних матеріалів. Тому використання нових полімерних композиційних матеріалів в якості конструкційного матеріалу для виготовлення пластин насоса не тільки усуває необхідність змащування робочих поверхонь, але і знімає обмеження на допустиму швидкість руху пластин по поверхні статора.

Згідно досліджень [1] для вакуумного насоса індивідуальної доїльної установки [2, 3] максимальне значення критерію дієздатності матеріалу PV – добуток тиску в парі на швидкість ковзання пластини по статору – становило $1,62 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$. Для використання в якості конструкційного матеріалу пластин вакуумного насоса було обрано вуглепластик на основі фенол-формальдегідної смоли ЛБС-1. Недоліком цього матеріалу є те, що він має дуже високий коефіцієнт тертя (до 0,35) при терті без змащення. З цієї причини було запропоновано використовувати матеріал з додаванням термічно розщепленого графіту [4].

Дослідження трибологічних властивостей вище вказаного матеріалу пластин проводились із застосуванням методу математичного планування багатофакторного експерименту, який дозволяє визначити математичні моделі процесів у вигляді рівнянь регресії. Згідно поставлених задач було обрано повнофакторний план другого порядку для 2 факторів. Факторами експери-

менту були обрані вміст термічно розщепленого графіту (x_1) і критерій дієздатності PV (x_2). Критеріями оптимізації є ваговий знос y_1 і коефіцієнт тертя y_2 .

Згідно результатів досліджень було отримано математичні моделі впливу досліджуваних факторів на ваговий знос та коефіцієнт тертя композиційного матеріалу, які у розкодованому вигляді мали вигляд:

$$I = 0,464 - 0,0305C + 0,0044C^2 - 0,0158PV - 0,0105CPV + 0,02(PV)^2, \quad (1)$$

де: I – ваговий знос композиційного матеріалу, мг;

C – вміст термічно розщепленого графіту, %;

PV – критерій дієздатності, МПа · м/с.

$$f = 0,32 - 0,041C + 0,003C^2 - 0,039PV + 0,0005CPV + 0,0038(PV)^2, \quad (2)$$

де f – коефіцієнт тертя композиційного матеріалу.

Графічні інтерпретації залежностей (1) та (2) представлено на рис. 1.

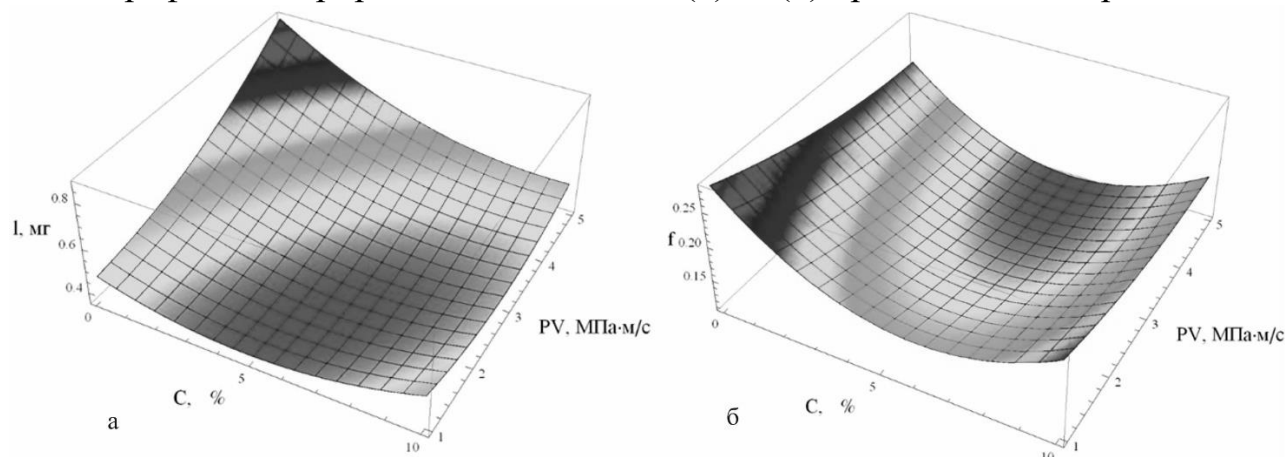


Рис. 1. Вплив досліджуваних факторів на ваговий знос матеріалу I (а)
та коефіцієнт тертя f (б)

Як свідчать отримані дані, оптимальні характеристики спостерігаються для матеріалу із вмістом термічно розщепленого графіту 5,7 %, але з огляду на найменший коефіцієнт тертя $f = 0,11$ при критерій дієздатності 1,62 МПа · м/с, як базовий обрано матеріал з вмістом 5,9 % графіту.

Результати випробувань вакуумного насоса індивідуальної доїльної установки при наробітку на відмову 4600 годин, показали, що його продуктивність складала 79 % від початкової. При цьому знос пластин у площині контакту зі статором знаходився у межах 0,02-0,04 мм, що склало 0,04-0,1 % зменшення лінійного розміру.

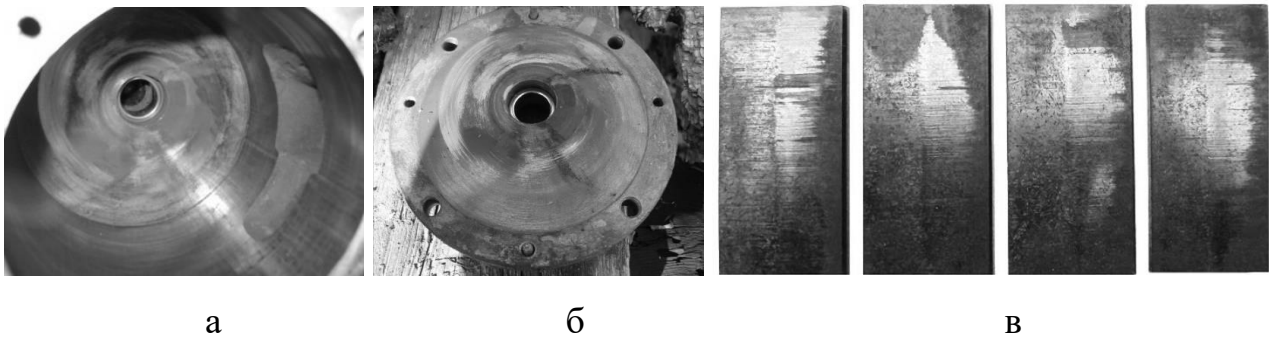


Рис. 2. Деталі досліджуваного вакуумного насоса (а, б, в) після виробничих випробувань у складі індивідуальної доїльної установки:

а – задня кришка; б – статор та передня кришка; в – пластини

Враховуючи результати досліджень трибологічних властивостей матеріалу та виробничих випробувань вакуумного насоса можна стверджувати, що прогнозований ресурс роботи експериментальних пластин складе близько 10000 годин.

Література:

1. Павленко С.І. Дослідження умов роботи в спряжені пластина-статор ротаційного вакуумного насоса індивідуальної доїльної установки / С.І. Павленко, В.Ю. Дудін, Е.Б. Алієв // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: техніка та енергетика АПК. - К., 2012. Вип. 170. ч.1. С. 169-180.

2. Дудін В.Ю. Підвищення надійності ротаційного пластинчатого вакуумного насоса індивідуальних доїльних установок / В.Ю. Дудін // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. Вінниця. 2014. Випуск 1 (84). С. 93-97.

3. Aliiev E., Dudin V., Yanovsky A., Study of air distribution phases of the small-sized rotary vane vacuum pump/ U.P.B. Sci. Bull., Series D, Vol. 84, Issue 1, 2022. 249–264.

4. Пат. 47930 А Україна, МПК (2006) C08L 61/00, C08K 7/00, C08K 13/00, F16C 33/16 (2006.01). Полімерна композиція / О.І. Буря, В.Ю. Дудін, О.Д. Деркач, Ю.П. Фесенко, В.М. Прокоп'єв; заявник і патентовласник О.І. Буря, Ю.П. Фесенко, В.М. Прокоп'єв. – № 2001 117715; заявл. 15.07.2002; опубл. 15.07.2002, Бюл. №7. 2002 р.

**ГІДРОГЕЛЕВІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ БАКТЕРІАЛЬНИХ
ЕКЗОПОЛІСАХАРИДІВ: ПЕРСПЕКТИВНИЙ СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ
ЕФЕКТИВНОСТІ АГРОХІМІКАТІВ ТА ЗБЕРЕЖЕННЯ ДОВКІЛЛЯ**

Ошиток Д.В., Крвавич А.С.

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Степана Бандери, 12, 79000, м. Львів

daria.oshytok.bt.2021@lpnu.ua

Агрохімікати використовуються для покращення врожайності та підвищення стійкості рослин до негативних факторів навколишнього середовища та відіграють важливу роль в сільському господарстві [1, 2]. Зазвичай агрохімічні препарати включають діючу речовину та інертні матеріали, що допомагають безпечно, легко та ефективно застосовувати їх у польових умовах. Найбільшим недоліком таких агрохімікатів є швидке вивільнення діючих речовин, що призводить до їх втрати внаслідок процесів деградації, а також через випаровування та вилуговування, що відбуваються після їх застосування на полі. В результаті концентрація діючої речовини в ґрунті дуже швидко падає нижче мінімальної ефективною концентрації, необхідної для підтримання біологічної ефективності. Для того, щоб підтримувати концентрацію на потрібному рівні, ці хімікати потрібно вносити знову і знову, що призводить до забруднення навколишнього середовища. Тому існує потреба в безпечних для довкілля та фізіологічно активних агрохімічних препаратах, що могли б підвищити ефективність агрохімікатів і таким чином зменшити частоту їх внесення [3].

Останні дослідження бактеріальних екзополісахаридів (ЕПС) надають доступ до широкого спектру полімерів з різноманітними функціональними можливостями для використання в агропромисловості. У цій роботі розглядається використання сумішей гелеутворюючих полісахаридів та бактеріальних ЕПС. Дія препарату базується на збільшенні водоутримуючої здатності ґрунту, впливу на біохімічні процеси сільськогосподарських культур, а також здатності повільно вивільняти агрохімікати, що мінімізує вплив на навколишнє середовище за рахунок зменшення вимивання, випаровування та деградації агрохімікатів.

У системах з контрольованим вивільненням, пестицид або інший біологічно активний агент інкорпорований у носій – полімерний матеріал. Ці системи здатні повільно і протягом тривалого часу доставляти діючу речовину до визначеної цілі з потрібною швидкістю, до того ж інкапсуляція агрохімікатів підвищує їхню безпеку та полегшує роботу з ними. Структуроутворювачем такого препарату виступають полісахариди, що здатні формувати гідрогелі. Полісахариди – це макромолекули, що складаються з моносахаридних одиниць, з'єднаних глікозидними зв'язками. Ці сполуки широко поширені в природі, в тому числі у водоростях (альгінат) та рослинах (целюлоза, пектин, циклодекстрин і крохмаль). Перевагами цих речовин є їхня низька вартість і доступність, що полегшує широкомасштабне виробництво продуктів на їх основі [4]. Одною з ефективних форм застосування таких сполук у агротехнологіях є гідрогелі. Така система доставки агрохімікатів збільшує водоутримуючу здатність ґрунту, а також забезпечує повільне вивільнення пестицидів. Утримання води в сільському господарстві сприяє підвищенню схожості насіння в ґрунті, а також зменшує втрати води та поживних речовин протягом циклу вирощування сільськогосподарських культур.

Гідрогелі на основі крохмалю є найбільш поширеними системами доставки агрохімікатів. В дослідженні інсектицидних носіїв на основі альгінату натрію та крохмалю було продемонстровано позитивну динаміку впливу системи-носія на профіль вивільнення речовини. Використання даних полісахаридів ефективно контролювало вивільнення інсектициду, оскільки 50% вільного хлорпірифосу вивільнялося лише за 1 день, тоді як 50% інкапсульованого інсектициду вивільнялося за 5 днів [5]. Варто зазначити, що альгінат у ґрунті частково піддається ферментативній або радіолітичній деградації з утворенням олігоальгінатів, які, як було встановлено, сприяють проростанню та пришвидшують ріст пагонів і росту коренів [6]. Ще одним біостимулюючим агентом є акриламід. Було помічено, що додавання гідро-гелів на основі акриламіду підвищило ферментативну активність ґрунтової амідази, крім того, збільшило ріст бактерій і концентрацію іонів NO_3^- і NH_4^+ у ґрунті [7]. Активність систем з контрольованим вивільненням може бути додатково підвищена, якщо вони склада-

ються з матеріалу, який після розкладання діє як добриво. Використання карбамідо-формальдегіду в препаратах з контрольованим вивільненням пестицидів є прикладом того, що окрім контролю швидкості вивільнення пестициду, препарат також діє як добриво під час його розкладання [8].

Важливим елементом гідрогелевих систем є додаткові компоненти, що роблять агрохімічний препарат не лише більш стійким до деградуючих факторів, а й більш ефективним в роботі, що досягається шляхом пришвидшення біохімічних взаємодій всередині рослини та покращенню проникності всередину основних рослинних макроелементів: азоту та фосфору. Бактеріальні ЕПС є безпечним та ефективним засобом досягнення даних цілей. Бактерії родів *Azotobacter* та *Bacillus* були загально визнаними як основні посівні культури, що використовуються в біодобривах для відновлення рівня азоту й фосфору в оброблюваних полях, а також захисту рослини від небезпечних фітопатогенів та мікроорганізмів [9]. Останні дані свідчать про те, що ЕПС представників родів *Azotobacter* та *Bacillus* мають величезне агроекономічне значення, включаючи виживання та підтримання мікробного співтовариства в середовищі їх проживання, виділення сидерофорів, які інгібують або зупиняють рух токсичних іонів і допомагають підтримувати іонний баланс та поглинання води корінням [10].

Таким чином, наведена вище інформація дає підстави стверджувати, що системи-носії на основі гелеутворюючих полісахаридів та бактеріальних ЕПС можуть бути використані для задоволення майбутнього попиту на продукти рослинництва, пов'язаного зі збільшенням кількості речовин, що стимулюють ріст рослин та підвищують ефективність агрохімікатів.

Література:

1. Campos EVR, de Oliveira JL, Fraceto LF (2014) Applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review. *Adv Sci Eng Med* 6:373–387. doi:10.1166/ asem.2014.1538

2. Swinnen JFM, de Gorter H, Rausser GC, Banerjee AN (2000) The political economy of public research investment and commodity policies in agriculture: an empirical study. *Agric Econ* 22:111–122. doi:10.1016/S0169-5150(99)00050-X
3. Campos EVR, de Oliveira JL, Fraceto LF (2014) Applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review. *Adv Sci Eng Med* 6:373–387. doi:10.1166/ase.2014.1538
4. Raemdonck K, Martens TF, Braeckmans K et al (2013) Polysaccharide-based nucleic acid nanoformulations. *Adv Drug Deliv Rev* 65:1123–1147. doi:10.1016/j.addr.2013.05.002
5. Roy A, Bajpai J, Bajpai AK (2009) Dynamics of controlled release of chlorpyrifos from swelling and eroding biopolymeric microspheres of calcium alginate and starch. *Carbohydr Polym* 76:222–231. doi:10.1016/j.carbpol.2008.10.013
6. Abd El-Rehim HA (2006) Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. *J Appl Polym Sci* 101:3572–3580. doi:10.1002/app.22487
7. Kay-Shoemaker JL, Watwood ME, Sojka RE, Lentz RD (2000) Soil amidase activity in polyacrylamide-treated soils and potential activity toward common amide-containing pesticides. *Biol Fertil Soils* 31:183–186. doi:10.1007/s003740050643
8. Bajpai A, Giri A (2003) Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. *Carbohydr Polym* 53:271–279. doi:10.1016/S0144-8617(03)00071-7
9. Morcillo RJL, Manzanera M. The Effects of Plant-Associated Bacterial Exopolysaccharides on Plant Abiotic Stress Tolerance. *Metabolites*. 2021 May 24;11(6):337. doi: 10.3390/metabo11060337. PMID: 34074032; PMCID: PMC8225083.
10. Rana S, Upadhyay LSB. Microbial exopolysaccharides: Synthesis pathways, types and their commercial applications. *Int J Biol Macromol*. 2020 Aug 15;157:577-583. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.084. Epub 2020 Apr 15. PMID: 32304790.

**NEW POLYMER COMPOUNDS BASED
ON EUROPIUM (III) CURCUMINATES**

Ivakha N.B.^{1,2}, Berezhnytska O.S.^{1,2}, Rohovtsov O.O.¹

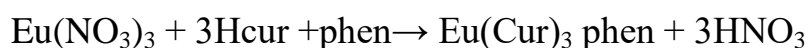
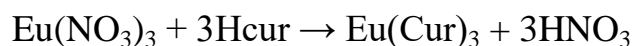
*¹ V.I.Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv*

*² National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv*

ivakhanadiia@gmail.com

Plants and herbal extracts have been used in various areas of human life for a long time. Among the compounds of this group, curcumin – the main curcuminoid, extracted from the dry roots of the plant *Curcuma longa* (a member of the ginger family *Zingiberaceae*) attracts special attention. Its advantage is non-toxicity, naturalness, low working concentrations, a wide range of practical applications from biological activity, i.e. pharmaceutical industry, to fluorescent properties, i.e. dyes, fluorescent labels, contrast agents. However, the use of pure curcumin is limited by a number of disadvantages that can be eliminated by obtaining coordination compounds based on it. Curcumin forms stable complexes with almost all metals and non-metals, as it is a monobasic bidentate ligand. So the choice of a complexing metal is based primarily on the desired functional properties of the synthesized coordination compounds. Mono- and mixed-ligand (with phenanthroline) europium(III) complexes with curcumin (Hcur, 1,7-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione) were synthesized with in order to study the luminescent characteristics of compounds. Besides polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out in the presence of europium curcuminates.

The synthesis of europium mono- and mixed-ligand complexes (MLC) was carried out according to the schemes:



Using a combination of IR-spectroscopy and thermogravimetry methods, it was established that the Eu(III) ion coordinates three molecules of curcumin, and the coordination sphere of the complex is supplemented by two molecules of water. In the case of a mixed-ligand complex, a phenanthroline molecule replaces H₂O molecules.

Fig. 1 shows the fluorescence spectra of the studied compounds with curcumin.

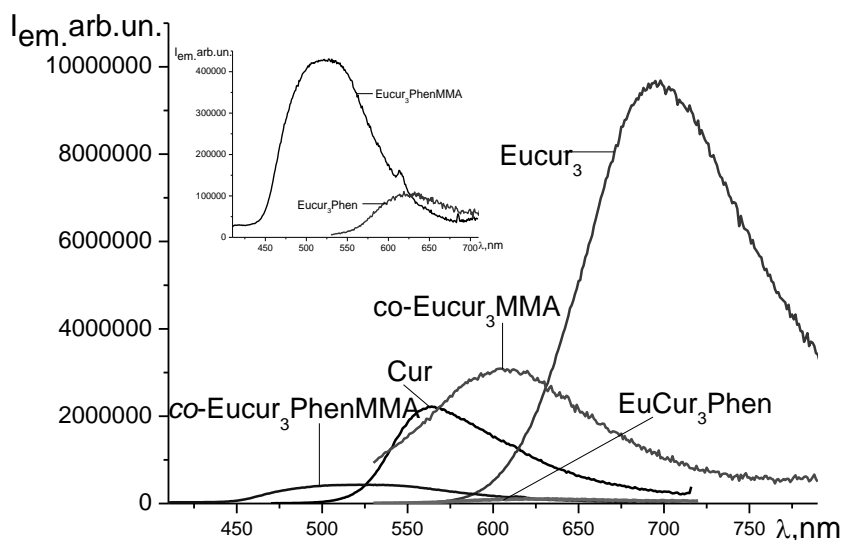


Figure 1. Fluorescence spectra of europium (III) complexes and copolymers

For europium (III) curcuminat, there is a significant shift of the emission band to the long-wavelength region at 133 nm compared to the spectrum of pure curcumin, which is due to the sensitizing effect of the europium ion, which is characterized by red luminescence. As can be seen from Fig. 1, the broad fluorescence band of curcumin overlaps the own emission of the Eu(III) ion. Substitution of water molecules in the nearest coordination environment of the lanthanide ion by the phenanthroline donor molecule causes a significant decrease in the fluorescence of the ligand, the relative emission intensity is 80 times lower compared to the $\text{EuCur}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex and 18 times – compared to the pure ligand, while the maximum of the emission band is located almost in the middle between the metal complex and ligand.

As can be seen from Fig. 1, upon intercalation of the monoligand complex into the MMA matrix, there is a three-fold decrease in emission compared to $\text{EuCur}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and a 1.5-fold increase compared to free curcumin, as well as a shift of

the band maximum to the region of high energies, which is due to the shielding effect of the polymer matrix. It is a consequence of steric complications that arose during polymerization processes. The band is wider, which may be due to the molecular fluorescence of the polymer matrix. The intercalation of MLC in the polymer matrix causes a shift of the maximum of the emission band compared to the monomer complex by 190 nm, which is very significant and may indicate both a change in the structure of the coordination polyhedron during polymerization and the appearance of new transitions. The detailing of the spectrum (inset of Fig. 1) confirms this opinion, since we observe the appearance of a band characteristic of the electro-dipole transition of the europium (III) ion $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ in the band characteristic of the ligand emission. The intensity of this band is three times higher than for the mixed ligand complex. Studies of the luminescent properties of europium (III) complexes have shown that the addition of extra molecules into the system causes a shift in the maximum of the emission band. This fact can be used for creating compounds that emit in a certain spectral range.

The fig. 2 shows SEM microphotographs of europium(III) curcuminates.

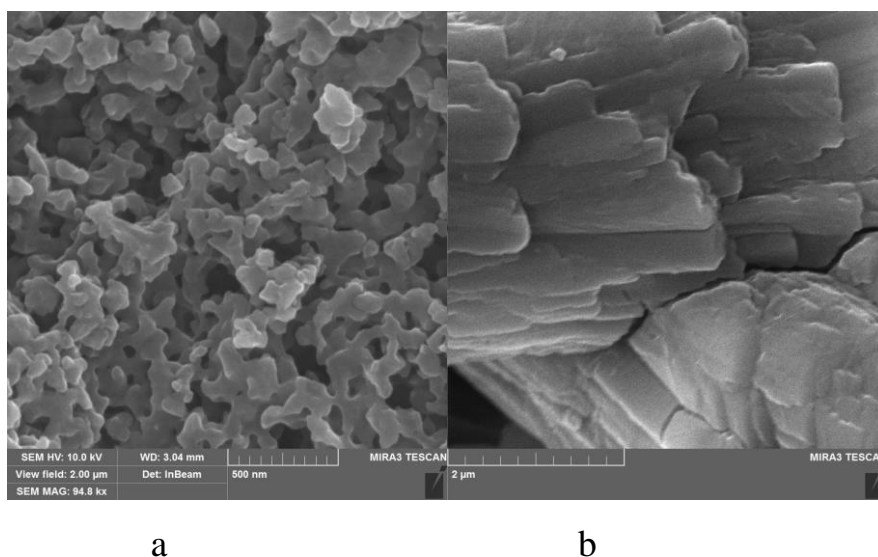


Figure 2. SEM microphotographs of Eucur₃ (a) and Eucur₃ · Phen (b)

Analysis of microphotographs shows the correlation between the morphology and dispersion of the system and its properties. When forming more ordered structures, as in the case of Eucur₃, we observe a more significant increase in the fluorescence of the complex (by 4.5 times) compared to the free ligand.

МОДИФІКАЦІЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ ОКСИНІТРАТОМ ГРАФІТУ

Вахітова Л.М.¹, Шологон В.І.¹, Вахітов Р.А.², Калафат К.В.¹

¹*Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії*

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

вул. Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ

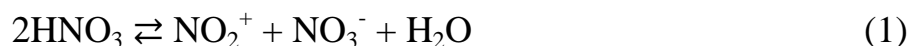
²*Київський національний університет технологій та дизайну*

Мала Шияновська вулиця, 2, 01011, м. Київ

lubovvakhitova@gmail.com

Оксид графіту (OG) та його окиснена сполука – графен, широко використовуються у різноманітних галузях науки і промисловості. У цьому дослідженні розглянуто синтез та ідентифікацію нової графітової сполуки – оксинітрату графіту (ONG) та приклади його застосування у вогнезахисних інтумесцентних системах.

В умовах синтезу оксинітрату графіту (обробка графіту димлячою нітратною кислотою та ізотермічна витримка отриманого продукту) процес окиснювальної інтеркаляції графіту димлячою нітратною кислотою здійснюється за рахунок рівноваги:



В кислоті утворюється катіон нітронію NO_2^+ , що окиснює вуглець графітової ґратки з виділенням діоксиду азоту та утворенням поліаренових катіонів C_n^+ :



Нітрат-аніон інтеркалюється в графітову матрицю для компенсації позитивного заряду вуглецю з утворенням внутрішньоґраткових іонних пар $\text{C}_n^+ \text{NO}_3^-$ згідно з рівнянням (1). При цьому нітратна кислота сольватує утворені структури ONG.

Результати FTIR-спектроскопії підтверджують присутність кисневмісних груп в отриманому нітраті оксиду графіту: смуги поглинання при 3422 см^{-1} (OH); 1775 см^{-1} (C=O); 1625 см^{-1} (-C=C-) неокисненого графіту; 1222 см^{-1} та 1044 см^{-1} валентні коливання C=O; коливання епоксидних груп при 1041 та

979 cm^{-1} . В свою чергу, дані ІЧ-спектра свідчать про наявність в ONG нітратної кислоти, як у вигляді інтеркальованого аніону NO_3^- (смуги поглинання 1676, 1413, 1307, 844 cm^{-1}), так і у формі сольватної кислоти HNO_3 (1413, 1393 cm^{-1}). РФА-дослідження продукту дозволяють ідентифікувати його як сполуку інтеркаляції графіту другого та третього ступенів інтеркаляції (при $\alpha \geq 0,7$), графенові ґратки якої по периферії функціоналізовані кисневовмісними групами.

Досліджено вплив ONG на характеристики коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола в інтервалі температур 200–800 $^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що інтеркальовані сполуки графіту підвищують термічну стабільність утвореного коксового шару при температурі > 600 $^{\circ}\text{C}$. При цьому оптимальні параметри утвореного коксу за значеннями коефіцієнта спучення та маси коксового залишку забезпечують графіти, які містять у своєму складі 15-25 % інтеркаланту. Вогнезахисна ефективність покриття у присутності ONG (рис. 1), випробувана в умовах стандарної пожежі, зростає приблизно на 30%.

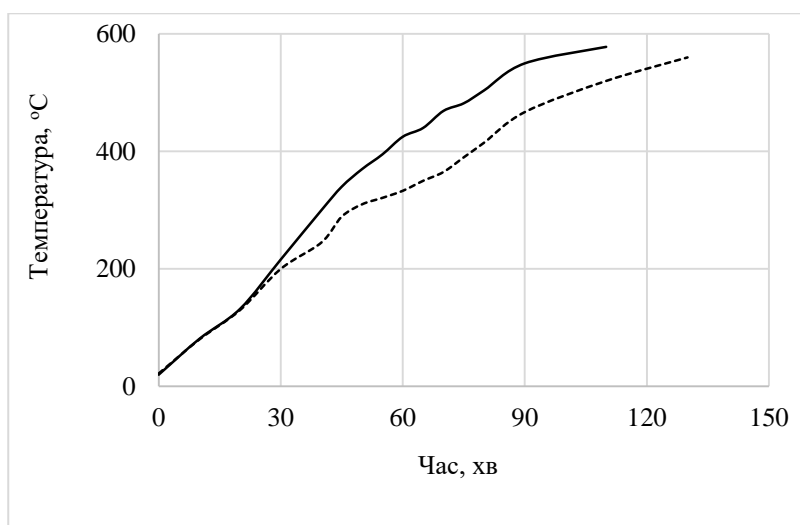


Рис. 1. Залежність температури металевих пластин (T , $^{\circ}\text{C}$), захищених інтумесцентними композиціями від часу (хв) впливу полум'я:

— без ONG; --- з ONG

Отримані результати дозволяють визначити оксинітрат графіту як перспективний модифікатор епоксидної інтумесцентної системи для підвищення її вогнезахисної ефективності.

ДИЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМІДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ З КАРДОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ ТА МЕТИЛТРИЕТОКСИСИЛАНУ

Шанталій Т.А., Драган К.С., Несін С.Д.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

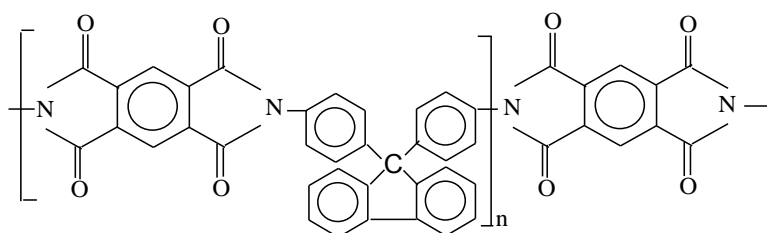
Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

shantaliitiana@gmail.com

Поліімідні наноккомпозити – це матеріали, які мають високі термічні та експлуатаційні характеристики, що визначається будовою макромолекул, а також внутрішньою і міжмолекулярною взаємодією сегментів ланцюга. Змінюючи будову полімерної матриці та неорганічної складової можна впливати на структуру та властивості наноккомпозитів, тим самим покращуючи термомеханічні, діелектричні та бар'єрні властивості. Наявність кардових угруповань у ПІ надає таким жорстколанцюговим ароматичним гетероциклічним полімерам специфічні властивості (підвищену теплостійкість і розчинність). Поєднання такої полімерної матриці з неорганічною складовою, яка утворена на основі тетраетоксисилану та метилтриетоксисилану, призводить до розпушення структури таких наноккомпозитів, що певним чином відображається на їх властивостях [1]. Ця робота присвячена вивченню діелектричних та термічних властивостей таких систем.

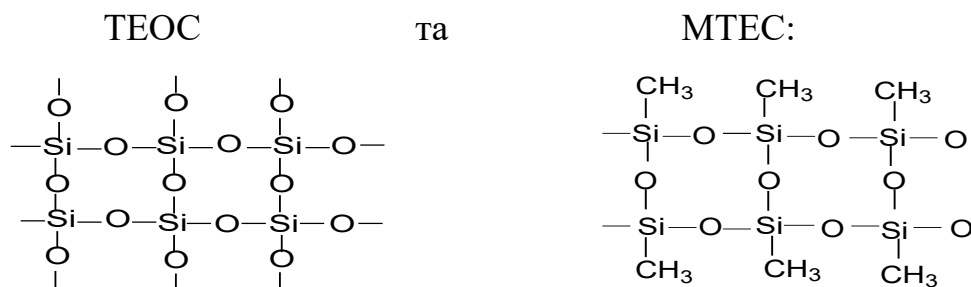
Вихідними компонентами для полімерної матриці слугували піромелітовий діангідрид та 9,9-біс-(4-амінофеніл)флуорен (анілінфлуорен), для неорганічної – суміш тетраетоксисилану (ТЕОС) та метилтриетоксисилану (МТЕС) при співвідношенні компонентів 1 : 2.

ПІ блок має наступну будову:



Будову одержаної неорганічної складової можна представити наступним

чином:



Дослідження даних нанокомпозитів методом діелектричної релаксаційної спектроскопії показали, що на значення діелектричної проникності даних матеріалів впливає кількість неорганічної складової. На рис. 1 наведено частотні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' для нанокомпозитів з різною кількістю ТЕОС : МТЕС = 1 : 2.

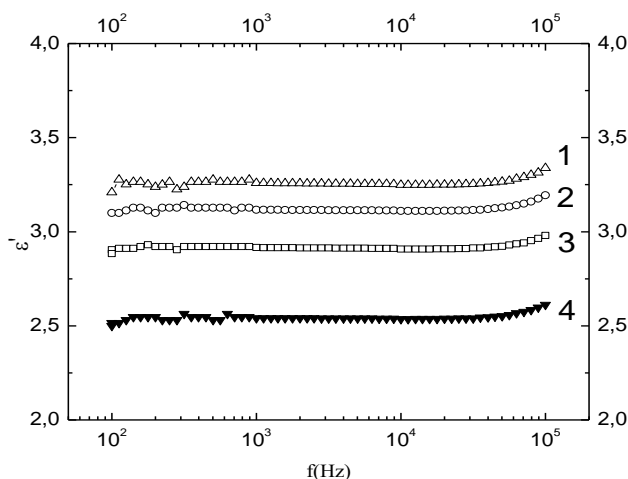


Рис. 1. Частотні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' для нанокомпозитів з різною кількістю (ТЕОС:МТЕС) = 1 : 2:
1 – 3%; 2 – 10%; 3 – 20%; 4 - 30%

Як видно з рисунку, частотні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' є типовими для усіх зразків і відрізняються тільки значенням ϵ' . Така залежність значень ϵ' на всьому частотному інтервалі для наведених зразків може бути пов'язана із поруватістю або дефектністю композита, оскільки значення ϵ' для ПІ ($\epsilon' = 3,18$) та SiO_2 ($\epsilon' = 3,8$) вищі, ніж такі для досліджених композитів. Поруватість або дефектність може утворюватися

внаслідок утруднення видалення води в ході термічної імідизації поліамідокислоти та утворення неорганічної сітки на основі ТЕОС та МТЕС при синтезі нанокомпозитів. При цьому, неорганічна сітка, утворена на основі МТЕС призводить до більш розпушеної структури у порівнянні з ТЕОС. Для наведених зразків спостерігається поступове зниження діелектричної проникності ϵ' при збільшенні кількості неорганічної складової від 3 до 30%. Одержанні результати узгоджуються з висновками, які були зроблені нами при вивченні подібних систем [2]. Такі значення ϵ' реалізуються за рахунок взаємного впливу полімерної матриці, яка є достатньо розпушеною за рахунок об'ємних замісників і розпушеної полімерної матриці.

На рис. 2 представлені експериментальні криві ТГА (а) та ДТГ (б) для цих нанокомпозитів. Термоокиснювальна деструкція проходить у три основні стадії: 1 стадія в області $T \approx (25-150)^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 5\%$; 2 стадія – $T \approx (490-670)^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 20\%$; 3 стадія – $T \approx (670-970)^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 50\%$.

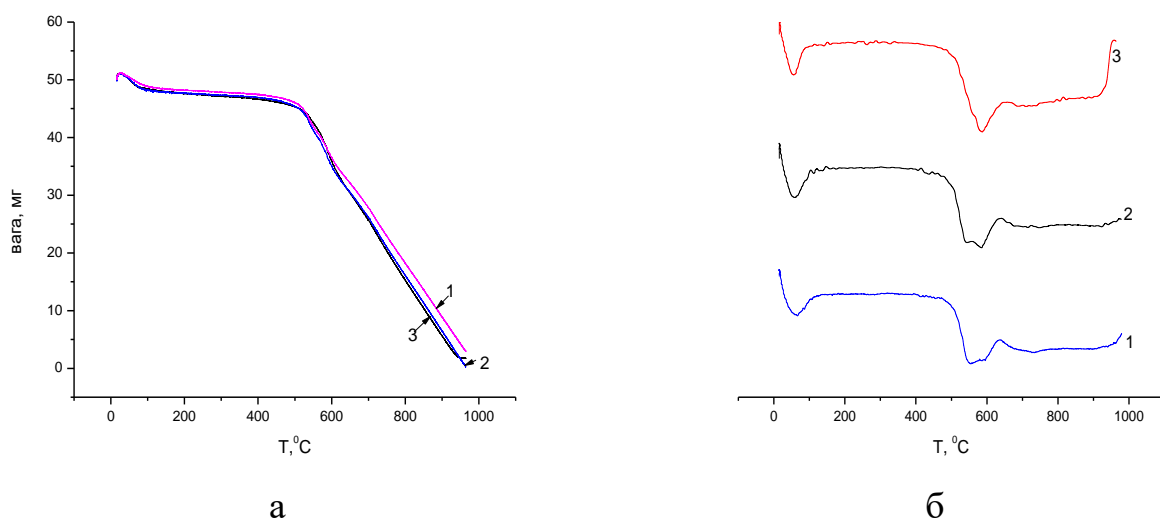


Рис. 2. Криві ТГА (а) та ДТГ (б) для нанокомпозитів з різною кількістю (ТЕОС : МТЕС) = 1 : 2; 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30%

Втрата ваги зразками на першій стадії деструкції пов'язана з внутрішньо-ланцюговою дегідратацією, яка відбувається внаслідок постімідизації ПАК при температурах $(80-150)^\circ\text{C}$. Також в цій області температур видаляються залишки висококиплячого розчинника. Більш високотемпературні 2 та 3 стадії розкладу ПІ обумовлені термоокисною деструкцією фрагментів макромолекул ПІ.

Процеси, які відбуваються в інтервалі температур (670-970) °С (високотемпературна стадія) частіше всього пов'язують із вигоранням вуглецевого каркасу. Наявність неорганічної складової у поліімідній матриці не впливає значним чином на термічні характеристики композитів.

Стадії термоокиснювальної деструкції та її закономірності, які були виявлені для вихідного ПІ і для інших поліімідовмісних композитів раніше [2, 3] зберігаються для даних композитів при вмісті неорганічної складової (15, 25, 30)%. Але, на відміну від всіх раніше досліджених нами зразків, поліімідовмісних нанокомпозитів, для вмісту суміші ТЕОС-МТЕС = 1 : 2 (5, 7, 10) % спостерігається розщеплення другої стадії розкладу на дві (друга та третя стадії, які знаходяться дуже близько одна від однієї, але кожна з них має свої відокремлені температурні максимуми, рис. 2б). При подальшому зростанні вмісту неорганічної складової до 30% спостерігається розширення цього інтервалу, але температура максимальної деструкції відповідає одному максимуму.

З огляду на отримані результати, можна зробити висновок про високу термічну стабільність вихідного ПІ та композитів, і можливість їх практичного застосування в умовах високих температур.

Література:

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М: «Химия». 1984. 1056 с.
2. Privalko V. P. Polyimides reinforced with the sol-gel derived organosilicon nanophase: synthesis and structure-property relationships / V.P. Privalko, T.A. Shantali, E.G. Privalko. // Chapter 4 in: Science and Technology of Polymer-Composites: from Nano- to Micro-scale / [Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang] // Kluwer. 2005. P. 63–76.
3. Шанталій Т.А., Несін С.Д., Карпова І.Л., Міненко М.М., Рухайло М.В., Нестеренко Г.М. Полімерний журнал. 2020. №1. С. 12 -19.

**ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИДАЛЕННЯ Cr(VI) ПОЛІАНІЛІНОМ,
ДОПОВАНИМ ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ**

Нестерівська С.П., Вірста Л.О., Яцишин М.М.

Львівський національний університет ім. І. Франка

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

solomiia.nesterivska@gmail.com

Забруднення природних вод іонами важких металів Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cr(III), Cr(VI), Cd(II), Zn(II), Ni(II) і Co(II) є серйозною екологічною проблемою через їхнє постійне накопичення в ґрунтах та водоймах. Іони важких металів (ВМ) у значній мірі потрапляють в біосферу завдяки антропогенному фактору і за концентрацій перевищуючих ГДК можуть викликати серйозні захворювання [1]. Серед перелічених іонів ВМ небезпечними забруднювачами навколишнього середовища є Cr(III) та Cr(VI) [2]. Однак Cr(VI) є в тисячу разів більш токсичним, ніж Cr(III). У водному середовищі Cr(VI) наявний у вигляді оксіаніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- і CrO_4^{2-}) [3]. Хром посідає п'яте місце серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [4]. Незважаючи на високу токсичність хрому його різновид Cr(III) є важливим мікроелементом, який необхідний для нормального функціонування підшлункової залози.

Типовими прикладами забруднення Cr(VI) природних вод, що призвело до появи «ракових сіл» у деяких регіонах провінції Ляонін (Китай) [5], екологічного лиха в окрузі м. Хінклі (штат Каліфорнія, США) [6] та ін.

Концентрація хрому у прісній та морській воді може коливатися від 0,1–117 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ та 0,2–50 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$, відповідно [7]. Очищення стічних вод виробництв і ґрунтових вод від Cr(VI) є актуальною науковою та прикладною проблемою. Для видалення Cr(VI) із вод різного походження розроблено багато методів, провідне місце серед яких посідає адсорбція [8–10]. Серед переліку адсорбентів Cr(VI) наявні аміновмісні полімери різної природи серед яких поліанілін (ПАН) [10]. Для ПАН властиві три основні його форми-стани: лейкоемеральдин; емеральдин та пернігранілін, яким відповідають різні ступені окиснення [10].

Аміно ($-NH-$) та іміно ($-N=$) групи, особливо емеральдинової солі ПАн є активними адсорбційними центрами для різних поліютантів серед яких Cr(VI). ПАн електропровідний порошкоподібний полімер, простий у приготуванні і може утворювати частинки різної дисперсності і морфології [10].

Метою нашого дослідження було використання зразків ПАн, допованого H_3PO_4 різної концентрації в процесі синтезу (умовне позначення зразків: ПАн(0,16); ПАн(0,80); ПАн(1,65); ПАн(3,30)) для видалення оксіаніонів Cr(VI) із водних розчинів. Концентрація H_3PO_4 вказана в дужках.

Зразки ПАн отримували окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах H_3PO_4 різних концентрацій, М: 0,16; 0,80; 1,65 і 3,30 за температури 20 ± 1 °С. Отриманий порошкоподібний зразок перебував у формі емеральдинової солі ПАн, утвореної під час синтезу [11].

Видалення Cr(VI) досліджували в статичних умовах за температури 20 ± 1 °С. Наважку 0,1 г адсорбента заливали 10 мл розчинів Cr(VI) і впродовж певного проміжку часу відбирали проби і фотометрували. Концентрацію Cr(VI) в розчині визначали за методикою [11]. Відсоток видалення Cr(VI) з розчину обчислювали за рівнянням:

$$B (\%) = 100 (C_0 - C_p) / C_0 ,$$

де C_0 – початкова, а C_p – рівноважна концентрації Cr(VI), мг/л

На рис. 1 зображені кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками ПАн із розчинів різної початкової концентрації Cr(VI). Як бачимо з рис. 1, приблизно 60–80 % видалення Cr(VI) досягається за перших 20 хв. Зі збільшенням концентрації кислоти, використаної в процесі синтезу, досягається вищий відсоток видалення поліютанта ~ 80 %. Відтак настає сповільнення, що очевидно зумовлене як зменшенням концентрації Cr(VI), так і зменшенням кількості адсорбційних центрів на поверхні ПАн. Однак характер кінетичних кривих видалення Cr(VI) усіма зразками ПАн після першої швидкої стадії є практично однаковим, що засвідчує про наявність другої значно повільнішої стадії видалення оксіаніонів Cr(VI). Характер залежності яка відповідає часовому проміжку від ~ 20 хв до ~ 180 хв може також засвідчувати про проникнення оксіаніонів Cr(VI) в агрегати ПАн.

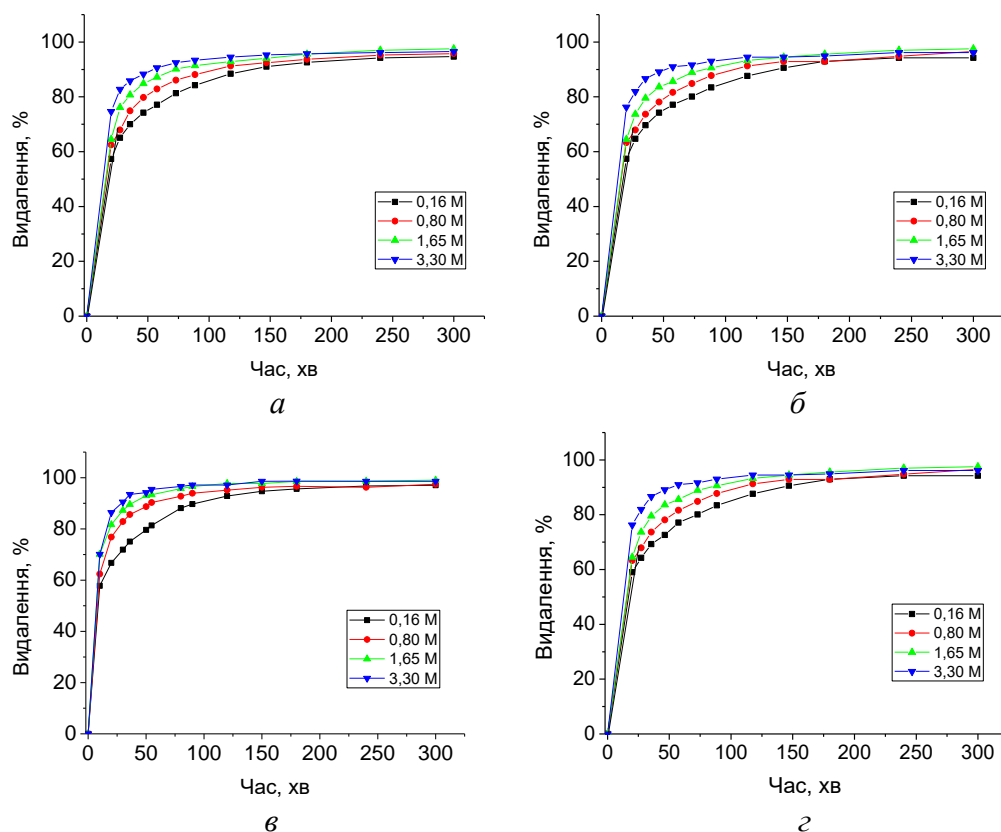


Рис. 1. Кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками: 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30). Концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л: а – 100; б – 150; в – 200; з – 250; д – 300

Наявність H_3PO_4 в макромолекулярних клубках ПАН забезпечує протонування аміно- ($-\text{N}^+\text{H}$) та іміно- ($-\text{N}^+=$) груп макромолекул ПАН, які є центрами адсорбції оксіаніонів Cr(VI). За умов проведення експерименту, утворений Cr(III) відновленням поліаніліном Cr(VI), чудово адсорбується макромолекулами ПАН. Упродовж часу дослідження 300 хв відсоток видалення становить 96–98 %, що є достатньо високим показником.

Література:

1. Shrestha R, Ban S., Devkota S., et al. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. J. Environ. Chem. Eng., <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
2. Miretzky P., Cirelli A.F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. J. Hazard Mater., 180, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>

3. Kalidhasan S., Kumar A.S.K., Rajesh V., Rajesh N. (2016). The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—A perspective. *Coordin. Chem. Rev.*, 317, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.004>
4. Wang Y., Su H., Gu Y. (2017). Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update. A review. *OncoTargets Ther.* 10, 4065–4079. <https://doi.org/10.2147/OTT.S139262>
5. Beaumont N.J., Austen M.C., Mangi S.C., Townsend M. (2008). Economic valuation for the conservation of marine biodiversity. *Mar. Pollut. Bull.*, 56(3), 386-396. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.11.013>
6. Konradt N., Dillmann S., Becker J., et al. (2023). Removal of Chromium Species from Low-Contaminated Raw Water by Different Drinking Water Treatment Processes. *Water*, 15(3), 516-538. <https://doi.org/10.3390/w15030516>
7. Xia S., Song Z., Jeyakumar P., et al. (2019). A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 49(12), 1027-1078. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1564526>
8. Rashid R., Shafiq I., Akhter P., et al. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 9050-9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
9. Kan C.-C., Ibe A.H., Rivera K.K.P., et al. (2017). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environ. Res.*, 27(4), 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>
10. Samadi A., Xie M., Li J., et al. (2021). Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. *Chem. Eng. J.*, 418, 129425. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cej.2021.129425>
11. Нестерівська С., Вірста Л., Яцишин М., та ін. (2022). Видалення Cr(VI) із водних розчинів зразками поліаніліну, допованого фосфатною кислотою. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.*, 63(2), 289-307. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.289>

**КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОФІЛЬНИХ
ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ**

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

¹*Рівненський державний гуманітарний університет*

вул. Пластова, 31 в, 33000, м. Рівне

galmart@ukr.net

²*Львівський національний університет ім. І. Франка*

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

aksimen@ukr.net

³*ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету*

водного господарства та природокористування»

вул. Орлова, 35, 33017, м. Рівне

m.v.yatskov@nuwm.edu.ua, hakalo.oks@ukr.net

Особливу увагу на сучасному етапі сконцентровано на одержанні композиційних матеріалів, які мають одночасно електропровідні і плівкоутворюючі властивості.

Відомі електропровідні полімери: поліанілін (ПАН) та поліортотолуїдин (ПоТІ) з системою спряжених зв'язків у вільному стані мають деякі фізичні властивості, які обмежують їх практичне застосування. А формування струмопровідних полімерних матеріалів на основі водорозчинних полімерних матриць поліакрилової (ПАК) та поліметакрилової (ПМАК) кислот дозволить формувати плівкові композити, що розширить їх сферу використання.

Дослідження кінетики окиснювальної полімеризації аміноаренів (аніліну, *o*-толуїдину) у розчині матричного полімеру доцільне для виявлення закономірностей утворення полімерних композитів ПАН – ПАК, ПоТІ – ПМАК. Проте інформації щодо механізму та кінетичних особливостей утворення композитів поліаміноарен – водорозчинна полімерна матриця в літературі недостатньо.

У роботі наведені результати щодо вивчення кінетичних закономірностей формування полімерних композитів на основі поліаренових сполук (ПАН, ПоТІ) у водних розчинах (гідрогелях) поліакрилової (ПАК) та поліметакрилової кислот (ПМАК), синтезованих методом окисної полімеризації *in situ*. Досліджено вплив водорозчинних матриць ПАК або ПМАК на кінетику окисної полімеризації аніліну, *o*-толуїдину.

Гнучкі полімерні плівки на основі спряженого поліаміноарену (ПАН, ПоТІ) і водорозчинних полімерних матриць ПАК та ПМАК отримували методом окисної полімеризації *in situ* розчинів аміноаренів у водному гелі мономерних сполук аніліну та *o*-толуїдину, згідно відомих методик [1, 2].

В результаті полімеризації утворювалися забарвлені полімерні дисперсії, стабільні до осідання протягом тривалого часу, колір яких залежав від концентрації мономеру. За невеликого вмісту ПАН утворювалось темно-зелене забарвлення, властиве електропровідній формі поліаміноарену (емеральдину), а за великих концентрацій мономеру – зелено-синє. Полімерні дисперсії виливали на тефлонову поверхню, монолітизували при нагріванні протягом години і спостерігали утворення гнучких, прозорих плівок, які зумовлені наявністю матриць ПАК і ПМАК [2, 3].

Кінетику окиснювальної полімеризації аміноаренів у розчинах ПАК та ПМАК досліджували методом спектрофотометрії [4], фіксуючи зміну оптичної густини від часу. Перебіг процесу полімеризації супроводжувався зміною оптичної густини і забарвлення розчину згідно закону Бугера-Ламберта-Бера. На основі вивчення кривих залежності оптичної густини від часу було встановлено суттєву різницю перебігу даного процесу в матриці ПАК або ПМАК порівняного з полімеризацією «вільного» аніліну чи *o*-толуїдину.

З'ясовано, що нагромадження продуктів окиснювальної полімеризації – аніліну у реакційній суміші ПАК–ПАН описується S – подібною кінетичною кривою, характерною для складних полімеризаційних процесів, зокрема, автокаталітичних [3, 4], а саме – після відносно повільної зміни оптичної густини

(D) протягом 60–70 хвилин відбувається різке її збільшення внаслідок перебігу реакції полімеризації з великим прискоренням [1].

Введення навіть невеликих кількостей ПАК до реакційної суміші, призводить до рівномірного нагромадження ПоГІ. На основі лінійної залежності $\ln D - t$, характерної для початкової та кінцевої ділянки кінетичної кривої, визначено константу швидкості процесу окиснення *o*-толуїдину, яка становила $(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. За наявності 0,07 % ПАК константа швидкості зменшилась до $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [3].

Отже, полімерна матриця ПАК або ПМАК впливає на початкові етапи полімеризаційного процесу, а саме, гальмує процес ініціювання полімеризації, та ріст полімерних ланцюгів ПАН та ПоГІ.

Література:

1. Аксіментьєва О.І., Конопельник О.І., Ціж Б.Р. [та ін.] Гнучкі елементи оптичних сенсорів на основі спряжених полімерних систем. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2011, Vol. 8, №2, С. 39–44.

2. Ноа С. Н., Liub С. D., Hsieha С. Н. et al. High dielectric constant polyaniline/ poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization. *Synthetic Metals*. 2008. Vol. 158. P. 630–637.

3. Мартинюк Г., Аксіментьєва О., Яцков М., Гакало О. Кінетичні особливості синтезу й електричні властивості композитів на основі спряжених поліаміноаренів та поліакрилової або поліметакрилової кислот. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2021, №3, С. 30–38.

DOI: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-3-5>

4. Аксіментьєва О., Мартинюк Г., Ціж Б., Ковальський Я. та ін. Формування гнучких елементів оптичних сенсорів на основі композитів поліаміноаренів і полівінілового спирту. 2021. *Праці НТШ Хім. науки*, LXVI, С. 7–21.

DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.001>.

**ПРИЩЕПЛЕНІ ПОЛІМЕРНІ ЩІТКИ З ВБУДОВАНИМИ
НАНОЧАСТИНКАМИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ
У БІОМЕДИЦИНІ**

Ліщинський О.Р.^{1,2}, Скіртач А.², Стецишин Ю.Б.¹

¹Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Степана Бандери, 12, 79013, м. Львів

²Гентський університет

вул. Пруфтейнстраат, 86 Н1, 9000, м. Гент, Бельгія

oslishchynskyi@gmail.com

Модифікація твердих неорганічних і органічних поверхонь з метою надання їм особливих поверхневих властивостей без погіршення фізико-механічних властивостей є одним із важливих напрямів розвитку сучасної хімії полімерів. Властивості поверхонь матеріалів не менш важливі, ніж властивості матеріалів в об'ємі, оскільки через поверхні відбувається їх взаємодія з навколишнім середовищем.

Найбільш перспективним напрямком модифікації поверхні матеріалів є виготовлення прищеплених “розумних” нанопокриттів, які здатні змінювати властивості поверхні у відповідь на незначні зміни навколишнього середовища (температури, рН тощо).

Полімерні щітки – це надтонкі полімерні покриття, які містять макромолекули, які прикріплені одним кінцем до міжфази, найчастіше на поверхні твердої підкладки [1]. Застосування прищеплених полімерних щіток із вбудованими наночастинками зі спеціальними властивостями має значний потенціал, особливо в галузях біомедицини та нанотехнологій [2-3].

Нові нанокompозитні прищеплені полімерні покриття на основі полі(метилового етеру диетиленглікольмонометакрилату) (ПОЕГМА188) мають принаймні три переваги. По-перше, температурно залежні антибактеріальних властивостей мають великий потенціал для застосування, від медичних лабораторій до пакування харчових продуктів, де інтенсивний ріст мікроорганізмів при підвищених температурах є природним, але небажаним про-

цесом. По-друге, наночастинки срібла, вбудовані в полімерну щітку, не мають жодного цитотоксичного ефекту на нормальні клітини за короткого часу впливу. По-третє, виділення іонів срібла з нанокompозитних покриттів ПOЕГМА188 у воду має пролонгований характер [2].

Базуючись на властивостях реагування на температуру прищеплених полімерних щіток ПOЕГМА188 з наночастинками CaCO_3 як матеріалу з контрольованим вивільненням біологічно активних речовин, ми вважаємо, що майбутні дослідження дозволять розробити нові платформи для тканинної інженерії з покращеним ростом клітин завдяки як наявності наночастинок, так і вивільнення біологічно активної речовини з наночастинок CaCO_3 [3].

Постійно постає питання про нові сфери використання таких нанокompозитів. Створення наноматеріалів на основі прищеплених полімерних щіток нового покоління, що мають тривалий ефект, здатність реагувати на кілька подразників і високу керованість відповіді, є ключовими питаннями полімерної нанохімії.

Література:

1. Bhayo A. M., Yang Y., He X. (2022). Polymer brushes: Synthesis, characterization, properties and applications. Prog. Mater. Sci., 130, 101000. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101000>
2. Nastyshyn S., Raczowska J., Stetsyshyn Y., Orzechowska B., Bernasik A., Shymborska Y., Brzywczy-Włoch M., Gosiewski T., Lishchynskyi O., Ohar H., Ochońska D., Awiuk K., Budkowski A. (2020). Non-cytotoxic, temperature-responsive and antibacterial POEGMA based nanocomposite coatings with silver nanoparticles. RSC Adv., 10(17), 10155-10166. <https://doi.org/10.1039/C9RA10874B>
3. Lishchynskyi O., Stetsyshyn Y., Raczowska J., Awiuk K., Orzechowska B., Abalymov A., Skirtach A.G., Bernasik A., Nastyshyn S., Budkowski A. (2021). Fabrication and impact of fouling-reducing temperature-responsive POEGMA coatings with embedded CaCO_3 nanoparticles on different cell lines. Materials, 14(6), 1417. <https://doi.org/10.3390/ma14061417>

**ІЗОЦІАНУРАТВМІСНІ ПІНОПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНИ,
НАПОВНЕНІ ДАКАРБАЗИНОМ, ДЛЯ МЕДИЦИНИ**

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

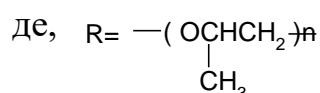
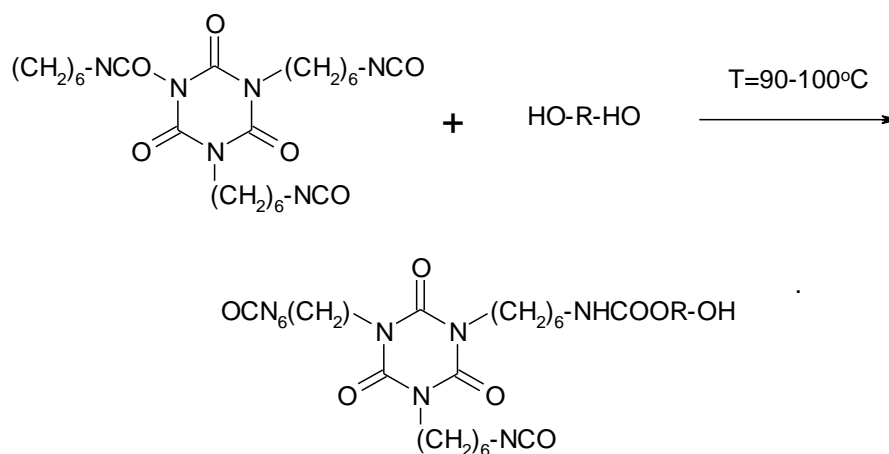
rozhnovarita@gmail.com

На сьогодні зростає кількість пацієнтів з бойовими ураженнями очей, які характеризуються значними ушкодженнями тканин ока та очної ямки, множинними осколковими пораненнями, часто у поєднанні з травмами обличчя та іншими частинами тіла. Виникає необхідність проведення відновлюючих та реконструктивних операцій на орбіті та окулоорбітальній ділянці. Відомо використання пінополіуретансечовин (ППУС) як імплантаційних матеріалів при проведенні відновлювальних операцій на орбіті та окулоорбітальній ділянці [1, 2] як перспективних матеріалів для даної області завдяки біосумісності та експлуатаційним характеристикам. Проте, актуальним залишишається питання розширення асортименту синтетичних матеріалів, які відповідали б необхідним вимогам щодо реконструктивних оперативних втручань на орбіті і інших частинах лицевого скелета.

Мета роботи – розробка композиційних матеріалів пролонгованої дії для медицини на основі ізоціануратвмісних пінополіуретансечовин та дакарбазином.

Дакарбазин (Dacarbazine, 5-(3,3-Диметил-1-триазено)-імідазол-4-карбоксамид) (ДАК), який застосовують при лікуванні різних злоякісних новоутворень, в тому числі сарком м'яких тканин, меланоми шкіри.

Олігоуретантриізоціанурати синтезували за різного мольного співвідношення 2,4,6-триізоціанат-(тирсгексаметилен)ізоціанурата (ГМТІЦ, Tolonate HDT-LV) до поліоксипропіденгліколю (ПОПГ, MM 1002) як 1:1; 1:1,5; 1:2,5 за температури в межах $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$ за реакцією:



З метою визначення фізико-механічних показників одержаних форполімерів на тefлонових підкладках формували плівки, які тужавіли під дією вологи повітря. За результатами проведених випробувань (табл. 1) оптимальні фізико-механічні властивості мають плівки отримані з форполімерів синтезованих за співвідношення компонентів (1:1 та 1,5). При збільшенні кількості ПОПГ від 1,0 до 1,5 моль знижувалась міцність при розриві, але прогнозовано зростало відносне подовження, що характерне для поліуретансечовинних систем.

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості плівок, одержаних на основі ізоціануратвмісних форполімерів

Зразок	Співвідношення ГМТЦ/ПОПГ, моль	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %
ФП-1	1:1	9,9	91,3
ФП-2	1:1,5	7,8	100,0
ФП-3	1:2,5	1,26	50,6

Адгезійна міцність при склеюванні сталевих грибоків для ФП-1 становило 5,25 МПа, а для ФП-2 становило 4,47 МПа. Вищий показник для співвідношення 1:1 обумовлений більшою кількістю вільних NCO-груп, які не взяли участь в утворенні поліуретанових зв'язків та являються промолутирами адгезії.

На основі синтезованих форполімерів (співвідношення ГМТІЦ до ПОПГ як 1:1 та 1:1,5) були синтезовані ППУС з ізоціануратвмісними фрагментами в макроланцюзі та проведена іммобілізація дакарбазину в кількості (0,5 та 1,0) мас. %.

Дакарбазин був попередньо розчинений в 1 мас. % дистильованої води. Розчин дакарбазину водили у форполімер та інтенсивно перемішували. Прискорювач полімеризації УП-606/2 в кількості 0,5 мас. % вводили аналогічним чином. Спінювання і тужавіння відбувалось у термошафі за температури 25°C. Отримані композиції являли собою еластичні дрібнопористі губки білого кольору.

ППУС з ізоціануратними фрагментами синтезовані за мольного співвідношення ГМТІЦ до ПОПГ як 1:1,5 та композиції з дакарбазином на їх основі були досліджені методами ДСК, ТГА.

Для дослідження динаміки вивільнення дакарбазину (рис. 1) були отримані дві серії полімерних зразків, які містять у своєму складі дакарбазин 0,5 мас. % (ППУС 1), що в перерахунку на діючу речовину складає (0,22 та 1) мас. %, (ППУС 2), що в перерахунку на діючу речовину складає 0,44 мас. %. Як полімерна основа було використані ППУС з ізоціануратними синтезовані на основі ФП-2 (мольне співвідношення ГМТІЦ до ПОПГ 1 до 1,5).

Для оцінки статистичної вірогідності досліджували по 3 зразки кожної серії, та контрольний зразок ППУС без дакарбазину. Кожен зразок був поміщений в бюкс з притертою пробкою, додано по 20 мл дистильованої води. Інкубація зразків проводилась у термостаті за температури (37 ± 1) °C. Періодично розчини зливали і досліджували спектри поглинання. Як розчин порівняння застосовували витяжку з контрольного зразка. Вивільнення дакарбазину в розчин вивчали спектрофотометричним методом. Спектр поглинання дакарбазину має максимум при довжині хвилі $\lambda = (329 \pm 2)$ нм).

За результатами дослідження динаміки вивільнення дакарбазиду зі зразків ППУС з ізоціануратними фрагментами ППУС-5 становить 17 діб, в той час як зі зразків ППУС 6 дакарбазин вивільняється впродовж 38 діб. За цей час з

полімерів вивільняється (36,74 та 31,58) % від введеного дакарбазину відповідно.

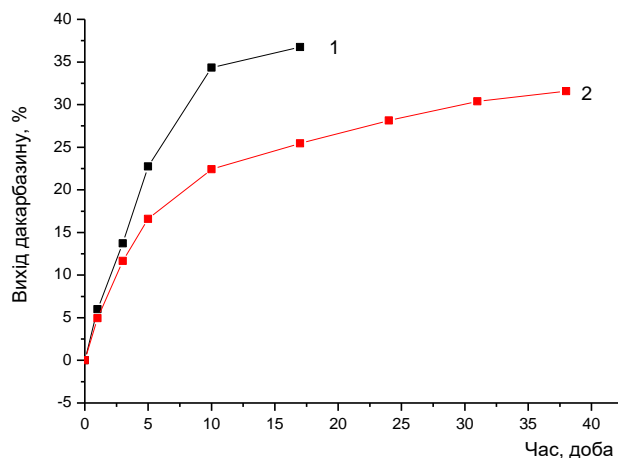


Рис. 1. Динаміка вивільнення дакарбазину зі зразків ППУС in vitro:
1 – ППУС-1, 2 – ППУС-2

Аналізуючи отримані результати динаміки вивільнення дакарбазину з пінополіуретанових композицій, що містить ізоціануратні фрагменти можна зробити висновок, що отримані композиції здатні пролонговано вивільняти лікарську речовину, а введенням ізоціануратних фрагментів до структури ППУС можна регулювати час та кількість виходу лікарської речовини у випадку різних клінічних проявів.

Література:

1. Galatenko N.A., Rozhnova R.A., Kuliesh D.V., Visloguzova1 T.V., Maletskyu 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., Maletskyu 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.

УДК: 621.926.5:539.215:531.36

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВТРАТИ
СТІЙКОСТІ РУХУ ПОЛІЗЕРНИСТОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ
ОБЕРТОВОГО БАРАБАНА**

Дейнека К.Ю.

*ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету
водного господарства та природокористування»*

вул. Орлова, 35, 33027, м. Рівне

k.yu.deineka@niwt.edu.ua

Новим напрямом суттєвого підвищення порівняно низької енергетичної ефективності є застосування автоколивного процесу переробки в машинах барабанного типу традиційних конструктивних рішень із гладкою поверхнею камери. Самозбудження автоколивань дозволяє привести у періодичний пульсаційний рух і активізувати пасивну частину внутрішнькамерного заповнення та значно посилити інтенсивність взаємодії частинок оброблюваного середовища із робочими органами та оточуючим середовищем.

Метою роботи було виявлення характеристик якісного характеру прояву механізму втрати стійкості руху двофракційного зернистого заповнення камери обертового барабана.

Параметри режимів руху визначались методом експериментальної візуалізації поведінки заповнення через прозору торцеву стінку барабана. Перехідні режими вивчались при неперервній повільній зміні швидкості обертання барабана. Усталені режими визначались шляхом фіксації та подальшої обробки стаціонарних картин руху заповнення у поперечному перерізі камери.

За допомогою відеозйомки було отримано картини руху на початку самозбудження автоколивань. Було використано однофракційне заповнення (рис. 1, а, б), що містить лише частинки крупної фракції, та двофракційне (рис. 1, в, г), що містить частинки крупної та дрібної фракції. Відносний розмір частинок крупної фракції у камері становив 0.0104, відносний розмір частинок дрібної фракції складав $0.13 \cdot 10^{-3}$. Ступінь заповнення камери становив 0.25–0.5.

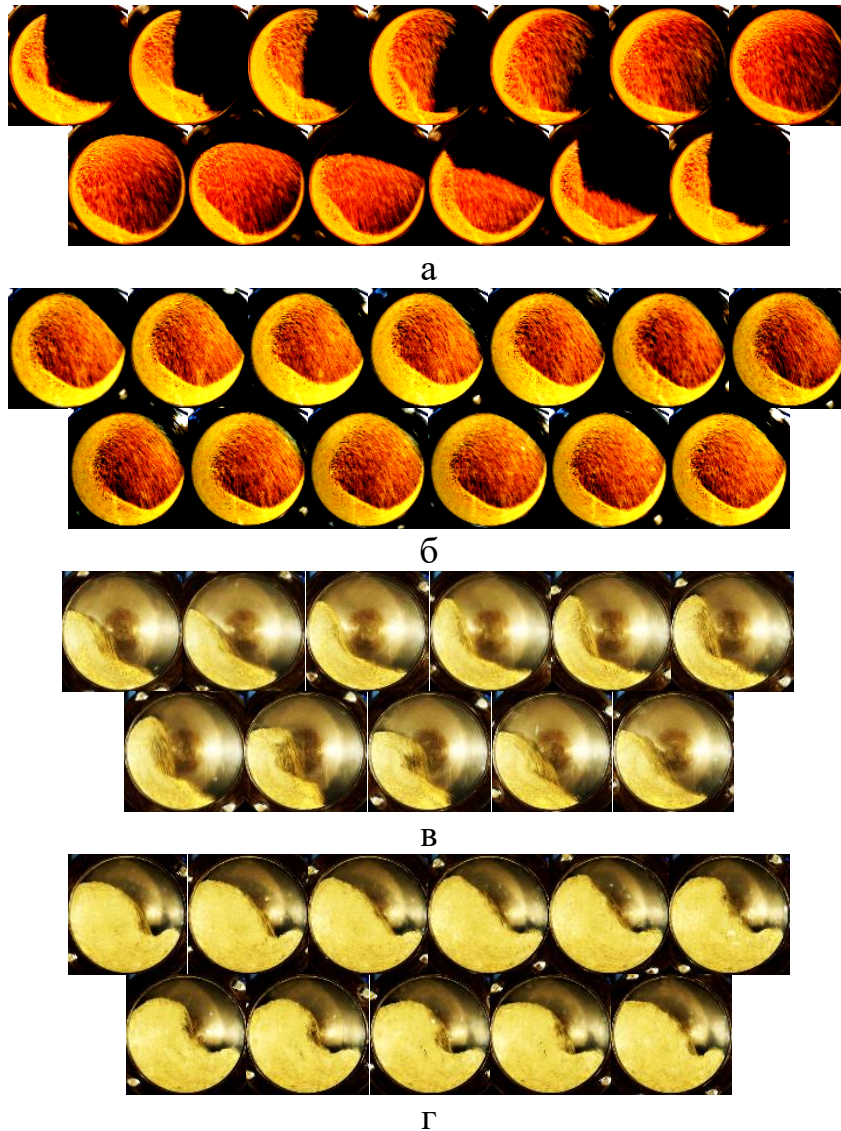


Рис. 1. Послідовні картини руху на початку самозбудження автоколивань зернистого заповнення обертового барабана для одного періоду коливань:
 а – однофракційне заповнення при ступені наповнення камери 0.25;
 б – однофракційне при наповненні 0.5; в – двофракційне при наповненні 0.25;
 г – двофракційне при наповненні 0.5

Метод візуалізації дозволив виявити суттєву нелінійність механізму прояву нестійкості при взаємних переходах циркуляційного та автоколивного режимів руху заповнення під час самозбудження та зникнення автоколивань. Ця нелінійність зумовлена особливостями дисперсії середовища та граничними умовами розглядуваної розподіленої коливальної системи. Встановлено, що

реалізація механізму нестійкості в значній мірі визначається фракційною структурою полізернистого заповнення та ступенем наповнення камери. При малому вмісті дрібної фракції режим самозбудження автоколивань має жорсткий характер (рис. 1, *а, б*). За умови малого ступеня наповнення камери, жорсткий режим самозбудження стає яскраво вираженим (рис. 1, *а*). Натомість при вмісті дрібної фракції, що є співмірним із об'ємом порожнин між частинками крупної фракції, режим виникнення автоколивань набуває м'якого характеру (рис. 1, *в, г*). За умови значного заповнення камери, м'який режим самозбудження стає явно вираженим (рис. 1, *г*). Жорсткому режиму самозбудження відповідає суттєво негармонійна форма автоколивань заповнення, м'якому режиму – квазігармонійна форма.

При жорсткому режимі самозбудження автоколивань виникає бістабільність. Біфуркаційні значення швидкості обертання та дилатансії мають два значення – верхнє та нижнє. За умови досягнення швидкості обертання та дилатансії верхніх біфуркаційних значень, відбувається стрибкоподібне виникнення усталених автоколивань із верхнім граничним значенням розмаху (рис. 1, *а, б*). При деякому подальшому збільшенні значення швидкості обертання, до утворення пристінкового шару, автоколивання зберігаються. У випадку зворотного зменшення швидкості обертання та дилатансії розмах автоколивань дещо зменшується. При зменшенні швидкості та дилатансії нижче за верхні біфуркаційні значення, автоколивання зберігаються і їх розмах неперервно зменшується нижче за верхнє граничне значення. Проявляється ефект затягування, який характеризується зривом автоколивань, при значенні параметрів коливної системи нижче точки збудження. За умови подальшого зменшення швидкості та дилатансії до досягнення нижніх біфуркаційних значень, розмах досягає нижнього граничного значення. При цьому автоколивання стрибкоподібно зриваються і виникає стійкий циркуляційних неперервний режим руху заповнення.

М'який режим самозбудження автоколивань характеризується моностабільністю. При цьому збігаються верхнє і нижнє біфуркаційні значення

відносної швидкості обертання та дилатансії. За умови переходу швидкості обертання та дилатансії через біфуркаційні значення, виникає плавне самозбудження автоколивачь (рис. 1, в, з). Із подальшим збільшенням швидкості та дилатансії розмах автоколивачь, починаючи з нуля, буде неперервно і досить повільно, без стрибків, зростати. У випадку зворотного зменшення швидкості обертання та дилатансії розмах автоколивачь поступово та неперервно, без стрибків, зменшується, доходючи до нуля. При досягненні швидкості та дилатансії біфуркаційних значень, автоколивачь плавно зникають і виникає циркуляційних режим руху заповнення.

Таким чином механізм втрати стійкості зернистої течії в обертовому барабані полягає у встановленні періодичного усталеного автоколивачьного режиму руху внаслідок втрати стійкості при переході двох неперервних режимів. Такими неперервними режимами руху є циркуляційний та режим пристінкового шару.

Особливості прояву механізму втрати стійкості зумовлені типом коливачьної системи. Обертовий заповнений барабан є автоколивачьною системою релаксаційного типу, в якій встановлюються стаціонарні коливачьня, що мають чітко виражений розривний характер. Самозбудження автоколивачьня відбувається у жорсткому режимі при виникненні бістабільності. Розривний характер коливачьня та коливачьний гістерезис посилюються зі зниженням ступеня заповнення камери та вмісту дрібної фракції. Зростання втрат енергії в коливачьній системі зумовлено підвищенням екстремального за період значення дилатансії та розмаху автоколивачьня.

Література:

Deineka K., Naumenko Yu. Revealing the mechanism of stability loss of a two-fraction granular flow in a rotating drum. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2022. Vol. 4. Issue. 1(118). P. 34–46. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.263097>

**DEVELOPMENT OF PERSPECTIVE COMPOSITES ON THE BASIS
POLYMERS FOR OPERATION IN THE CONDITIONS OF THE MOON**

O. Derkach¹, O. Kabat¹, D. Makarenko¹,

I. Husarova², H. Osinovi², B. Piskin³

*¹Dnipro State Agrarian and Economic University
Serhiia Yefremova Str., 25, 49600, Dnipro, Ukraine*

derkach.o.d@dsau.dp.ua

²«Yuznoye State Design Office», Dnipro, Ukraine

³Duzce University, Turkey

The program to establish a permanent human presence on the Moon, initiated by NASA, gives impetus to the development and implementation of new startups and scientific projects. Today, the Artemis program is operating, which aims to create the conditions for such a human presence on the moon. It is assumed that the next missions of Artemis-2 and Artemis-3 will already be manned. The appearance of such a program became possible, including due to the fact that water ice was discovered on the Moon. The presence of water creates additional conditions for the creation of permanent colonies. Ukrainian scientists are also trying to join water production programs [1]. Therefore, one of the important directions in the development of the Moon is the creation of machines for operation in conditions of vacuum, high and low temperatures. It is known from open sources that the temperature regimes on the Moon are very different and have both high and low temperatures. So, for example, near the equator, the regolith temperature reaches +120 °C. At night, it drops to -130 °C. It is worth noting that the lowest temperature recorded on the surface of the Moon was recorded at the bottom of the Hermit crater (-250 °C). Thus, in machines and mechanisms that can be involved in the extraction, for example, of water, either specially designed or known polymer-composite materials capable of working at high temperatures and not collapsing at low temperatures should be used.

Today, many polymer-composite materials for structural purposes have been

created that can meet the conditions of operation on the Moon. Some of them (Table 1) were obtained, including, in the laboratory conditions of DSAEU [2].

Table 1. Physical-mechanical and thermophysical properties of developed PCs

Material based on	Property indicators							
	Physical and mechanical			Thermophysical		Tribological (friction without oiling)		
	Density, kg/m ³	Compressive stress at yield σ_y , MPa	Hardness HB, MPa	Softening temperature by Vicat T_{VC} , °C	Temperature resistance, °C	Coefficient of friction f	The intensity of linear wear $I_h, \times 10^{-9}$	The temperature on the friction surface T , °C
Polyamide (aliphatic or aromatic)	1375-1575	180-280	160-250	180-330	320-380	0,15-0,25	5	65-80
Fluoro-polymer	1950-2000	20-35	50-67	210-300	465-480	0,12-0,20	2	40-55

As can be seen from Table 1, the high temperature resistance of the above composites can ensure the functionality of the mechanisms during the day. In order to establish the performance at night, at low temperatures, it is necessary to conduct additional scientific research.

References:

1. I. Husarova, H. Osinovi, O. Derkach. Vydobutok vody na Misyatsi bez zminy phazy liodu. XXV Mizhnarodna molodizhna naukovo-praktychna konferentsia "Ludyna I kosmos" / Zbirnyk tez, NTsAOM, Dnipro, 2023.
2. Aulin V.V., Derkach O.D., Makarenko D.O., Hrynkiv A.V. Vplyv rezhymiv ekspluatatsii na znoshuvannya detalei, vyhotovlenykh z polymerno-compozytnoho materialu. Problemy tribolohii. T.9, №4, 2018., p. 65-69.

**ПОЛІМЕР-МІНЕРАЛЬНІ КОМПОЗИТИ
НА ОСНОВІ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ ТА АЕРОСИЛУ**

Дутка В.С., Дутка Ю.В., Ковальський Я. П.

Львівський національний університет ім. І. Франка

вул. Університетська, 1, 79601, м. Львів

vdutka@ukr.net

Полімеризацією вінілових мономерів за наявності високодисперсних мінеральних наповнювачів можна отримувати органо-мінеральні композити, що мають комплекс цінних властивостей. Наявність високорозвиненої мінеральної поверхні чинить вплив на параметри полімеризаційного процесу та на молекулярні характеристики полімеру, який формується в наповненій системі. Важливу роль в таких системах грає вибіркова адсорбція компонентів, яка безумовно буде впливати на полімеризаційний процес.

У нашій роботі наведено результати вивчення різних аеросилів на полімеризацію вінілових мономерів у якості ініціаторів вивчали пероксидні сполуки. Як мономери використовували стирен (СТ), метилметакрилат (ММА), метилакрилат (МА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА). Всі мономери ретельно очищували від інгібіторів та фракціонували в атмосфері аргону. У всіх дослідах використовували промислові зразки аеросилів, а саме: аеросил А-175, алюмоаеросил (А1А), титаноаеросил (ТіА), метилаеросил (МеА). Питома поверхня досліджуваних зразків, визначена за низькотемпературною адсорбцією азоту, була для А-175 рівна 190 м²/г, для А1А – 170 м²/г, для ТіА – 120 м²/г, а для МеА – 190 м²/г. Розмір часточок наповнювачів був в межах 10 – 40 нм, а насипна густина 40 – 60 г/л. Вміст оксиду алюмінію в А1А складав 3,5 %. Вміст оксиду титану в зразках ТіА складав 40,3 %. Метилаеросил містив 4,0 % метоксильних груп. Як ініціатори (І) радикальної полімеризації застосовували пероксид бензоїлу (ПБ), олігомерний пероксид себацінової кислоти (ОСК) та дипероксид (диканоїлдипероксиадипінат) (ДП). Швидкість полімеризації (W) вивчали дилатометричним методом на початкових стадіях при інтенсивному

перемішуванні. При досягненні 100 % ступеня перетворення мономеру у полімер одержували композит, у якому рівномірно були розміщені часточки аеросилу по матриці полімеру.

Результати вивчення впливу аеросилів на швидкості полімеризації наведено у табл. 1. Збільшення вмісту аеросилів у полімеризаційній системі СТ у всіх випадках приводить до гальмування полімеризації або не впливають на швидкість. При полімеризації ММА та БМА збільшення вмісту аеросилу незначно збільшує швидкість процесу. Використання як ініціатора ПБ при полімеризації не змінювало швидкості процесу полімеризації СТ (табл. 1).

Такі закономірності полімеризаційного процесу пояснюються різною адсорбцією мономерів та пероксидних ініціаторів на поверхні аеросилу. Дослідження адсорбції ОСК на поверхні аеросилу вказує, що процес перебігає з утворенням водневих зв'язків між ОН-групами аеросилу та пероксидними групами ініціатора. Адсорбція ПБ у досліджуваних умовах не значна.

Таблиця 1.

Швидкість полімеризації СТ, ММА та БМА за наявності модифікованих аеросилів при температурі 348 К

Мономер	Ініціатор	Тип аеросилу	[I], моль/л	$W \cdot 10^4$, моль/л·с; $\Delta W = \pm 0,03W$				
				Вміст аеросилу, m, % мас				
				0	1,0	2,0	4,0	6,0
СТ	ПБ	A-175	0,025	2,45	2,46	2,47	2,49	2,51
СТ	ОСК	A-175	0,025	3,45	3,20	3,05	2,74	2,70
СТ	ОСК	AlA	0,025	3,45	3,18	3,04	2,75	2,68
СТ	ОСК	TiA	0,025	3,45	3,21	3,10	2,95	2,79
СТ	ОСК	MeA	0,025	3,45	3,46	3,44	3,43	3,43
ММА	ОСК	A-175	0,004	3,82	4,02	4,42	4,83	5,13
ММА	ПБ	A-175	0,004	3,27	3,35	3,46	3,55	3,61
БМА	ОСК	A-175	0,004	1,51	1,53	1,56	1,64	1,75

Ізотерми адсорбції наведені на рис.1. Адсорбція ОСК на аеросилі А-175 з розчину стирену добре описується рівнянням Ленгмюра.

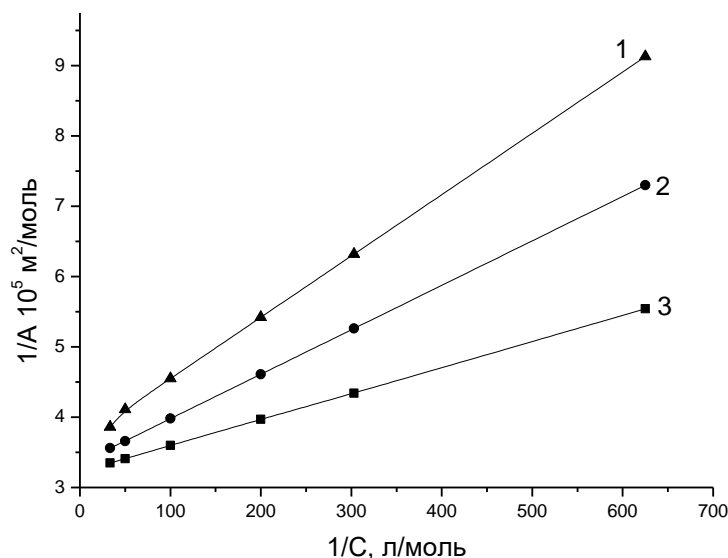


Рис. 1. Залежність $1/A$ від $1/C$ для процесу адсорбції ОСК на аеросилі.

Розчинник – стирол. Температура, К : 1 – 308; 2 – 313; 3 – 318

При полімеризації ММА, БМА, МА та БА за наявності аеросилу перебігає конкурентна адсорбція між молекулами мономеру та пероксиду. Вивчення швидкості полімеризації у гомогенній і в гетерогенній системах при різному вмісті ОСК дозволило визначити порядок реакції за ініціатором n (табл. 2).

Таблиця 2.

Вплив концентрації ОСК на швидкість полімеризації ММА, БМА, МА та БА при різних температурах за наявності аеросилу А-175

Мономер	Вміст аеросилу, m % мас	$W \cdot 10^4$, моль/л·с; $\Delta W = \pm 0,03W$								Порядок за ініціатором n
		Концентрація ОСК $C \cdot 10^3$, моль/л								
		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	
ММА T = 343K	0	1,81	2,37	2,61	2,76	2,91	3,40	3,70	–	0,49
	4,0	2,20	2,71	3,15	3,30	3,75	4,04	–	–	0,49
БМА T = 348K	0	–	–	–	–	1,28	1,54	1,65	1,83	0,47
	4,0	–	–	1,14	–	1,38	1,65	1,84	1,98	0,51
МА T = 338K	0	15,9	–	22,6	–	26,9	31,5	34,8	–	0,50
	4,0	24,0	–	34,8	–	43,4	49,9	56,3	–	0,53
БА T = 338K	0	10,3	–	15,0	–	18,4	22,0	23,8	–	0,50
	4,0	12,2	–	17,6	–	22,0	25,3	28,5	–	0,52

Для всіх випадків порядок реакції за ініціатором практично не відрізняється від теоретичного значення 0,5. Вказаний факт свідчить про те, що в гомогенних та наповнених аеросилом системах спостерігається в основному квадратичний обрив полімерних ланцюгів. Для акрилатів та метакрилатів при однаковому вмісті ОСК швидкість полімеризації в наповнених системах дещо вища, ніж в гомогенних (табл. 2). Порядок за ініціатором в наповнених системах у випадку СТ вищий, ніж в гомогенних, що може вказувати на невеликий вклад реакції лінійного обриву ростучих полімерних частинок на поверхні аеросилу в сумарну реакцію.

Аеросил, введений в полімеризаційну систему, збільшує швидкість термічного розкладу пероксидних ініціаторів (k). Збільшення вмісту аеросилу в полімеризаційній системі приводить до росту k у випадку ОПСК та ДП, тоді як для ПБ числове значення константи термолізу практично не змінюється. Зростання температури приводить до збільшення числових значень k . За температурною залежністю величин k було розраховано числові значення ефективної енергії активації ($E_{ак}$) процесу термічного розкладу пероксидних ініціаторів. Енергії активації процесу термічного розкладу пероксидів в наповнених системах менші, ніж для гомогенних систем, що вказує на вплив поверхні аеросилу на досліджувану реакцію.

Молекулярні маси полімерів, які формуються за наявності аеросилу, менші за відповідні величини для гомогенних систем, що свідчить про вплив поверхні на реакцію обриву полімерних ланцюгів.

**СОРБЦІЯ ВОДЯНОГО ПАРУ ПЛІВКАМИ
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ**

Іщенко О.В., Ляшок І.О., Опанащук І.В., Мельниченко А.Л.

Київський національний університет технологій та дизайну

вул. Мала Шияновська, 2, 01011, м. Київ

e.ishchenko5@gmail.com

Плівкові та гелеві системи на основі біополімерів знаходять широке застосування в фармакології та косметології. Вибір біополімерів для композиції – складна проблема, тому, що одержана система повинна здійснювати спрямовану доставку лікарської речовини до ушкодженої ділянки, забезпечувати її вивільнення в потрібний момент і в оптимальній кількості, необхідній для лікування. Альгінат натрію, крохмаль та його похідні – біосумісні полімери, завдяки наявності певних функціональних груп забезпечують можливість утворення зв'язків різної міцності між полімером-носієм і лікарським препаратом, це дає можливість регулювати активність і стабільність зв'язаної речовини та швидкість її дифузії

Для підтвердження гіпотези про можливість отримання функціональних фармакотерапевтичних систем досліджували сорбційні властивості плівок, межу міцності, кінетику вивільнення АФІ. Для отримання ізотерм сорбції парів води досліджуваними зразками використовували методом ізопієстичних серій, що є одним з варіантів гравіметричного методу побудови ізотерм.

При отриманні плівок з полімерних композицій на основі полісахаридів постає питання сумісності бінарних систем та термодинаміки змішування окремих компонентів. Досліджували термодинамічну сумісність композицій на основі карбоксиметильованого крохмалю (КМК) з додаванням альгінату натрію (Алг) та декаметоксину (ДКМ), оцінювали можливість утворення гомогенних та гетерогенних структур при формуванні плівок. В якості загального розчинника використовували воду.

Отримані ізотерми сорбції водяного пару плівками на основі композицій КМК/Алг, та з додаванням ДКМ при 25 °С мали вид, типовий для полімерних систем (рис. 1) та описуються теорією Флорі-Хаггінса. Отримані сорбційні дані використовували для розрахунку змін термодинамічних функцій енергії Гіббса змішування полімерів з розчинником Δg_m .

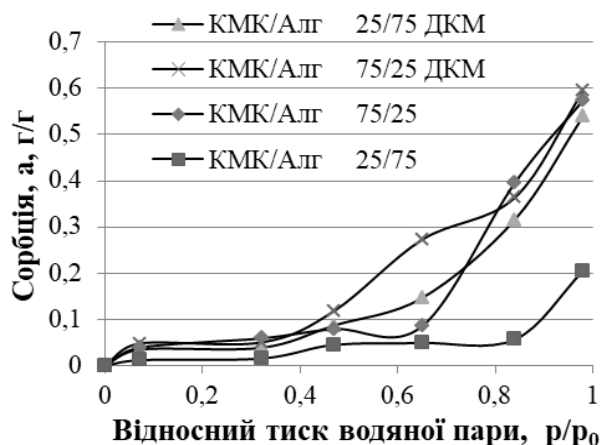


Рис. 1. Ізотерми сорбції водяного пару при температурі 25°C плівками на основі КМК та альгілату натрію з ДКМ (5 мас.%) (г)

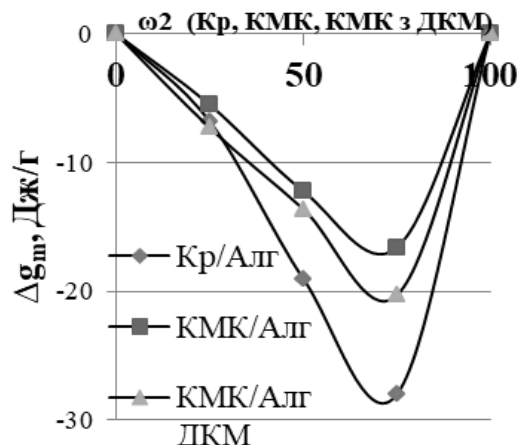


Рис. 2. Залежність середньої енергії Гіббса від концентрації Кр, КМК, КМК та ДКМ (5 мас.%) у плівках з альгілатом натрію

Аналізуючи сорбційні властивості плівок на основі Кр і КМК з альгілатом натрію показник сорбції a становить 0,2 г/г, а додавання ДКМ збільшує це значення до 0,55 г/г. З отриманих даних розрахунків енергії Гіббса (рис. 2) для всіх полімерних композицій встановлено характер системи з обмеженим набряканням. Від'ємні значення Δg_m характеризують термодинамічну стійкість отриманих матеріалів до дії води. Встановлено, що для композицій з альгілатом натрію спостерігається спорідненість компонентів з крохмалем, з додаванням КМК вона зменшується, а з додаванням 5 мас.% ДКМ у композицію КМК/Алг енергетична взаємодія між компонентами послаблюється та ступінь упорядкованості системи зменшується.

Таким чином, з отриманих даних можна зробити висновок про термодинамічну сумісність компонентів плівки, при цьому вони мають різні сорбційні властивості, що, в свою чергу, впливає на час розчинення лікувальної форми.

LiC ГІБРИДНИЙ СУПЕРКОНДЕСАТОР З ІОННОЮ РІДИНОЮ В ЯКОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ

Патлун Д.В., Хоменко В.Г.

*Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Мала Шияновська (Немировича-Данченка), 2, 01011, м. Київ
dimapatlun@gmail.com*

Електрохімічні конденсатори (або суперконденсатори) займають лідируюче положення на ринку хімічних джерел струму. Особливу увагу викликають гібридні суперконденсатори, у яких один електрод виготовляють з пористих вуглецевих матеріалів, а інший – з електрохімічно активних речовин, наприклад, сполук літію. Для таких конденсаторів неможливе використання неорганічних електролітів, а органічні мають відповідати ряду умов.

У роботі було запропоновано у якості електроліту використовувати іонну рідину N-алкіл-N-бутилпіролідин біс(тріфлуорометилсульфоніл)імід (Pyr14TFSI) з додаванням 0,1 М LiTFSI.

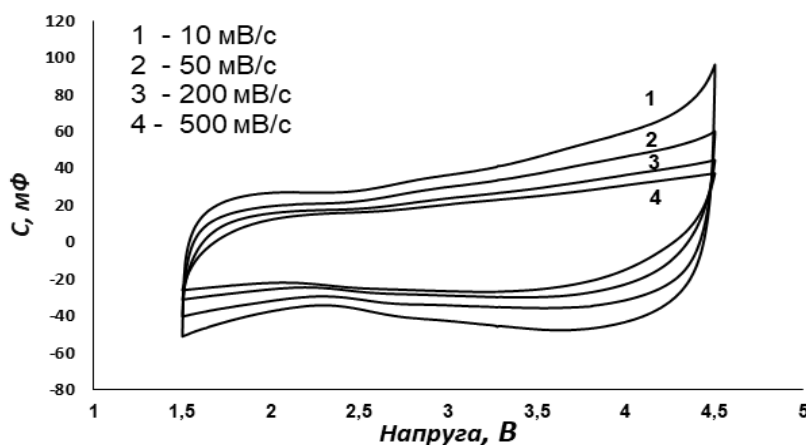


Рис. 1. Електрохімічна поведінка LiC конденсаторів з іонною рідиною Pyr14TFSI та 0,1М LiTFSI електролітом

Відповідно до рис. 1, LiC кондесатор маючи робочу напругу до 4,5 В показав гарну властивість швидкісного розряду зі збереженням до 80% ємності при збільшенні швидкості від 10 до 500 мВ/с. Прототип конденсатору досягає високої питомої енергії ~ 80 Вт · од/кг, зберігаючи питому потужність до 1 кВт/кг і циклічну стабільність понад 1000 циклів.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ФЕНІЛОН + ШУНГІТ**

Начовний І.І.¹, Павленко А.А.², Шехлов С.О.¹

¹ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

просп. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

dekan.udhtu@gmail.com, dmitri.serg25@gmail.com

² Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

aavsaa@ukr.net

Приведені результати досліджень композиційного матеріалу, в якому в якості матриці використовується ароматичний поліамід фенілон С2, а наповнювачем є шунгіт.

Шунгіт – природний вуглецевмісткий силікатний матеріал, якому притаманні унікальні фізико-хімічні властивості завдяки незвичайному складу, що полягає в рівномірному розподілі високодисперсних силікатів в аморфній вуглецевій матриці. При цьому високодисперсні частки є повністю біполярними, що забезпечує легкість проникнення його в полімери і дозволяє створювати композиційні матеріали [1].

Фенілон С2 – ароматичний поліамід, який має високі фізико-механічні показники, що дозволяє створювати композиційні матеріали, які працездатні у високонавантажених вузлах тертя.

В якості об'єкту дослідження використовувались зразки у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою 15 мм з вмістом шунгіту 0, 10, 20, 30 і 40% мас.

При проведенні досліджень визначались такі показники, як теплостійкість за Віка, зусилля руйнування зразків, розраховувався модуль пружності композицій, а також триботехнічні властивості – коефіцієнт тертя, інтенсивність зношування, температура нагріву зразків.

Триботехнічні дослідження проводились на машині тертя зі зворотно-поступальним рухом контртіла у вигляді квадратного штока, виготовленого зі

сталі 38Х2МЮА з твердістю робочої поверхні $HRC_3 = 46 \div 50$ після загартування. Умови досліджень: середня швидкість ковзання 1,0 м/с, навантаження на зразок 97Н, що відповідає питомому навантаженню 1,2 МПа.

Результати дослідів оброблені методами математичної статистики.

Встановлено, що оптимальний склад композиції за коефіцієнтом тертя становить 20 мас. %, при якому він становить 0,18, а в межах досліджених зразків становив від 0,18 до 0,30.

Аналогічні дослідження, проведені для композиції фторопласт – 4 + шунгіт, також показали, що оптимальний вміст за шунгітом становить 20 мас. %, при цьому коефіцієнт тертя становив 0,2 [2].

Література:

1. Павлик Г.Є., Місчанчук Б.Г., Покровський В.О., Орел І.Л. Дослідження Властивостей гідрофобізованого шунгіту// Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т.5. – №3. – С. 330-334.
2. Начовний І.І., Буря О.І., Начовний І.І., Кольмаз О.Ю., Калініченко С.В. Дослідження властивостей композиційних матеріалів фторопласт-4 + шунгіт // Композиційні матеріали. – 2015. – Т.9. – №1. – С. 45-47.

УДК 54-126:61.746:744+678.026.

**ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ
НА ВЛАСТИВОСТІ ДВОШАРОВИХ
ПОЛІАМІД-ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН**

Баран Н.М., Гриценко Т.О.

Національний університет «Львівська політехніка»

Інститут хімії та хімічних технологій

Кафедра хімічної технології переробки пластмас

вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів

Nataliia.M.Baran@lpnu.ua

Сучасні дослідження та розробки в галузі полімерних і мембранних технологій фокусуються на інноваціях, які забезпечують можливість вдосконалення властивостей відомих синтетичних мембран. Провідне місце у цих дослідженнях посідає одержання новітніх композиційних або гібридних мембран на основі функціональних полімерних гідрогелів. Двошарові полімерні гідрогелеві мембрани мають широкий потенціал застосування у медицині, косметології, фармації, біоінженерії та інших галузях.

Представлені результати дослідження впливу молекулярної маси (ММ) полівінілпіролідону (ПВП) на властивості двошарових поліамід-гідрогелевих мембран, які одержували модифікуванням гідрогелевих плівок на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП за допомогою нанесення ультратонких шарів на основі суміші поліаміду (ПА-6) з ПВП. Для досліджень використовували ПВП з ММ $12 \cdot 10^3$ і $360 \cdot 10^3$ г/моль.

Встановлено, що міцнісні, сорбційні властивості та проникність одержаних двошарових композиційних мембран можна регулювати в широких межах, використовуючи ПВП з різними молекулярними масами як у гідрогелевій підкладці, так і у модифікувальному розчині. Водночас міцність та водовміст цих мембран, а також їх коефіцієнти соле- і водопроникності є вищими у випадку використання у полімер-мономерній композиції високомолекулярного ПВП ($MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль) під час синтезу гідрогелевої підкладки та низькомолекулярного ($MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль) для одержання розчину ПА-6/ПВП для формування зміцнювального шару.

**ВИВЧЕННЯ БІОСУМІСНОСТІ ІЗОЦІАНУРАТВМІСНИХ
ПІНОПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ДАКАРБАЗИНОМ
МЕТОДОМ ІМПЛАНТАЦІЙНОГО ТЕСТУ**

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, вул. Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

d_kulesh@ukr.net

Створення та впровадження в медичну практику синтетичних полімерних матеріалів є актуальною задачею [1]. Полімери здатні повністю задовольняти вимогам до матеріалів медичного призначення та часто використовуються як біосумісні імплантати, що здатні до біоінтеграції у місці застосування. Затребуваним є іммобілізація лікарських препаратів на полімерних імплантаційних системах, завдяки чому відбувається не тільки заповнення тканинних дефектів при проведенні відновлювальних та реконструктивних операцій в медицині, а й спостерігається пролонгована лікувальна дія біологічно активної речовини, що значно пришвидшує реабілітацію та дозволяє повноцінно відновлювати втрачені функції організму.

З огляду на перспективність в розробці імплантаційних матеріалів на полімерній основі, нам представилось доцільним провести розробку ізоціануратвмісних пінополіуретансечовин (ППУС) з іммобілізованим дакарбазином (ДК). ДК відноситься до алкілюючих цитостатичних засобів триазенової структури. Оскільки препарат є структурним аналогом пуринових основ, він діє як антиметаболіт, пригнічуючи синтез ДНК в клітинах пухлин.

Метою роботи було вивчення біосумісності композиційних матеріалів на основі ізоціануратвмісних ППУС з ДК за допомогою імплантаційного тесту.

Були синтезовані ППУС з ізоціануратвмісними фрагментами у макроланцюзі та проведена іммобілізація ДК в кількості 0,5 і 1,0 мас. %. Отримані композиції являли собою еластичні дрібнопористі губки білого кольору.



Рис. 1. Дрібнопористий композиційний матеріал на основі ізоціануратвмісних ППУС з 1 мас. % ДК

Вивчення клітинних реакцій м'яких тканин на імплантацію розроблених композиційних матеріалів та оцінка їх біосумісності проводилася за допомогою імплантаційного тесту в організмі лабораторних щурів лінії Wistar. Усі маніпуляції з експериментальними тваринами проводилися під наркозом, а також з дотриманням принципів, викладених в Європейській конвенції по захисту хребетних тварин, що використовуються для експериментальних та інших цілей [2]. Дослідні зразки імпантували субкутально в область міжлопаточного простору. Тварин виводили з експерименту на 7, 14, 30 та 90 добу після операції шляхом передозування хлороформом. Дослідний матеріал (полімерний зразок з оточуючою сполучною тканиною) фіксували в 10% розчині формаліну та заливали у парафін після проведеної гістологічної обробки за стандартною методикою [3]. Парафінові зрізи забарвлювали гематоксиліном і еозином, проводили аналіз гістологічних препаратів за допомогою світлової мікроскопії.

Макроскопічно сполучнотканинні капсули оточували пористі імплантати, надійно фіксуючи їх в місці імплантації, унеможливаючи їх зміщення або міграцію у підшкірному просторі протягом всього терміну експерименту. Мікроскопічно показано, що вже через 7 діб після операції відбувалося відокремлення імпантованих зразків від оточуючих тканин шляхом формування захисного широкого лейкоцитарного валу з одночасним утворенням СТК, що відмежовувала чужорідний для організму імплантаційний матеріал. Формування СТК навколо імпантованих зразків ППУС різного складу було цілком закономірним, біологічно детермінованим і прогнозованим процесом. Характерними були яскраво виражені нейтрофільна та лімфоцитарна інфільтрації,

спостерігалася інтенсивна моноцитарно-макрофагальна реакція. При цьому навколо усіх зразків відбувався активний процес ангиогенезу, що сприяв виведенню продуктів метаболізму з вогнища запалення. Імобілізований на полімерному носії ДК, пролонговано вивільнявся в оточуючі імплантований зразок тканини, проявляючи біологічну активність та збільшуючи тривалість запального процесу в зоні розміщення імплантату за рахунок підвищеної реактивності клітинних реакцій. Поступово, на більш пізніх термінах дослідження, спостерігалася нормалізація клітинних реакцій навколо всіх імплантованих зразків з формуванням зрілої СТК з фібробластами, що активно синтезували колагенові волокна та інші компоненти екстрацелюлярного матриксу. Пориста структура матеріалів сприяла клітинам оточуючих тканин поступово проникати вглиб імплантованих зразків, викликаючи розвиток різної за інтенсивністю нейтрофільної та лімфоцитарної інфільтрації в їх структурі, а також протікання вираженої макрофагальної реакції на усіх термінах дослідження. Макрофаги брали активну участь у процесі реалізації захисно-компенсаторних механізмів реагуючи на наявність чужорідних тіл в живому організмі.

Таким чином, за результатами проведеного дослідження можна зробити висновок, що ізоціануратвмісні пінополіуретансечовини з дакарбазином біосумісні і можуть бути перспективними матеріалами для застосування в медицині.

Література:

1. Галатенко, Н.А., Рожнова, Р.А. Биологически активные полимерные материалы для медицины. Київ, Наукова думка. 2013. 211 с.
2. European convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes. Council of Europe, Strasbourg; 1986. 53 p.
3. Методики морфологічних досліджень: монографія / М.М.Багрій, В.А. Діброва, О.Г. Попадинець, М.І. Гришук; за ред. М.М. Багрія, В.А. Діброви – Вінниця: Нова Книга, 2016. – 328 с.

Секція 2

*Аналітична хімія навколишнього
середовища та продуктів
агровиробництва.*

*Інноваційні технології харчової
промисловості*

УДК 577.1+577.11+577.2+581.1

**СТИМУЛЮЮЧИЙ ВПЛИВ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИНУ
НА МОРФОМЕТРИЧНІ ПОКАЗНИКИ РОСЛИН НУТУ
ПРОТЯГОМ ПЕРІОДУ ВЕГЕТАЦІЇ**

**Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Копіч В.М.,
Ключко С.В., Пільо С.Г., Броварець В.С.**

*Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
вул. Академіка Кухаря, 1, 02094, м. Київ
vTsygankova@ukr.net*

Проведено дослідження впливу нових синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук, похідних піримідину: №1 – 2-етилсульфаніл-6-метил-піримідин-4-ол; № 2 – 6-метил-2-пропілсульфанілпіримідин-4-ол; № 3 – 2-бензилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол; № 4 – 2-ізопропіл-6-метилпіримідин-4-ол; № 5 – 4-гідроксипіримідин-2-тіолят натрію; № 6 – 2-метил-сульфанілпіримідин-4-ол; № 7 – 2-бензилсульфанілпіримідин-4-ол на ріст та розвиток протягом періоду вегетації важливої зерно-бобової культури нуту (*Cicer arietinum* L.) сорту Мексиканський.

Регулюючи ріст та розвиток рослин активність похідних піримідину порівнювали з активністю відомих регуляторів росту рослин: Івіном (*N*-оксид-2,6-диметилпіридин), Метіуром та Каметуром (натрієва та калієва солі 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину), а також фітогормонів ауксинів ІОК (1*H*-індол-3-оцтова кислота) та НОК (1-нафтилоцтова кислота).

Статистичний аналіз морфометричних показників 3-х тижневих рослин нуту свідчить, що найвищу активність за показниками середньої довжини пагонів (см), середньої довжини коренів (см) та середньої кількості коренів (шт) рослин нуту виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7. Морфометричні показники рослин нуту, вирощених на водному розчині похідних синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7, застосованих у концентрації 10^{-7} М, дорівнювали або перевищували аналогічні показники, отримані на рослинах нуту, вирощених на водному розчині з регуляторами росту рослин Івіном, Метіуром, Каметуром, а також ауксинами ІОК та НОК, застосованими в аналогічній концентрації 10^{-7} М.

Найвищу активність за показниками довжини пагонів (мм) рослин нуту, вирощених протягом трьох тижнів, виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 1, 2, 3, 5, 6 та 7, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 48,68–93,68%, порівняно з аналогічними показниками, отриманих на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль). Під впливом ауксинів ІОК, НОК та регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру, Каметуру спостерігалось підвищення середньої довжини пагонів (мм): на 55,26% – під впливом ІОК, на 44,74% – під впливом НОК, на 83,33% – під впливом Метіуру, на 79,82% – під впливом Каметуру, на 89,47% – під впливом Івіну, порівняно з аналогічними показниками, отриманими на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль).

Проведені дослідження також показали, що найвищу активність за показниками середньої довжини коренів (мм) рослин нуту, вирощених протягом трьох тижнів, виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7, застосовані у концентрації 10^{-7} М, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 40,00–63,33%, порівняно з аналогічними показниками, отриманими на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль). Під впливом ауксину ІОК та регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру, Каметуру спостерігалось підвищення середньої довжини коренів (мм): на 20% – під впливом ІОК, на 100% – під впливом Івіну, на 30% – під впливом Метіуру, на 23,33% – під впливом Каметуру, порівняно з аналогічними показниками, отриманими на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль).

Дослідження показників кількості коренів (шт.) рослин нуту, вирощених протягом трьох тижнів, показали, що найвищу активність за цими показниками виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 1, 5, 6 та 7, під впливом яких спостерігалось підвищення цих показників на 50,00–152,86%, порівняно з аналогічними показниками, отриманими на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль). Під впливом ауксинів ІОК, НОК та регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру, Каметуру спостерігалось підвищення середньої кількості коренів (шт.): на 50% – під впливом ІОК, на 35,71% – під впливом НОК, на 86,74% – під впливом Метіуру, на 67,86% – під впливом Каметуру, на 45,24% – під впливом Івіну, порівняно з аналогічними показниками, отриманими на рослинах нуту, вирощених на дистильованій воді (контроль).

Меншу рістрегулюючу активність виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 3 та 4, під впливом яких морфометричні показники тритижневих рослин нуту статистично достовірно не відрізнялись, або були нижчі аналогічних показників контрольних рослин нуту.

Підсумовуючи отримані дані, слід зазначити, що виявлення подібної ауксином ІОК та НОК, а також регуляторам росту рослин Івіну, Метіуру та Каметуру, стимулюючої ріст рослин активності синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7, пояснюється їх стимулюючим ефектом на проліферацію, подовження та диференціацію клітин, які є базовими процесами формування та розвитку пагонів та кореневої системи рослин нуту.

Аналізуючи зв'язок між хімічною структурою та біологічною активністю нових синтетичних сполук, похідних піримідину, можна висловити припущення, що висока подібна фітогормонам ауксином активність синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7 пов'язана з наявністю замісників в хімічних структурах сполук: сполуки № 1, що містить етилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 2, яка містить пропілтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6; сполуки № 5, що є натрієвою сіллю 4-гідроксипіримідин-2-тіоляту; сполуки № 6, яка містить метилтіогрупу у положенні 2 і гідроксильну групу у положенні 4 та сполуки № 7, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2 та гідроксильну групу у положенні 4.

В той же час, зниження ауксином активності у синтетичних сполук, похідних піримідину № 3 та 4 можна пояснити наявністю замісників в хімічних структурах цих сполук: сполуки № 3, яка містить бензилтіогрупу у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6 та сполуки № 4, яка містить ізопропільний замісник у положенні 2, гідроксильну групу у положенні 4 і метильну групу у положенні 6.

Отримані результати свідчать про перспективу застосування регуляторів росту рослин Івіну, Метіуру та Каметуру, а також нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 1, 2, 5, 6 та 7 для поліпшення формування та росту пагонів та коренів рослин нуту (*Cicer arietinum* L.) сорту Мексиканський протягом періоду вегетації.

УДК 636.085.55

ІННОВАЦІЙНІ РІШЕННЯ ПЕРЕРОБКИ ЗЕРНОВИХ КУЛЬТУР У ХАРЧОВІ ЕКСТРУДОВАНІ ПРОДУКТИ

Чурсінов Ю.О., Калина В.С., Троєкурова В.О.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

miss.troekurova@gmail.com

Нами розглянуто один з найбільш сучасних інноваційних процесів, а саме процес екструдювання як самостійних зернових культур, так і сумішей.

Екструзія – це короткочасний, механічний, термопластичний і високо-температурний процес виробництва харчових продуктів, тривалість якого може коливатися в діапазоні 30–90 с, при якому забезпечується краща засвоюваність готового продукту.

Основою екструзії є об'єднання процесів змішування, термообробки та формування виробів в одній машині. Перетворення відбуваються під дією різного виду механічних зусиль за умов присутності вологи і значного теплового впливу (до 200 °С).

З появою технології екструзії з'явилася можливість максимально вигідно переробляти такі культури, як: соя, рапс, пшениця, кукурудза, ячмінь, горох. В основі екструдювання зерна та зернової суміші (сировини) лежать два процеси – механічно-хімічний і “вибух” продукту. Останній відбувається в результаті різкої зміни тиску в зерні на виході з екструдера. Обидва процеси безупинні і протікають при високому ступені стиснення певної швидкості проходження сировини через екструдер. Вплив температури поєднується з ефектом різкого перепаду тиску в момент виходу продукту з фільтри екструдера. Помірний рівень теплового впливу 150 °С в кінці процесу протягом 3–4 с призводить до рівномірної денатурації нативного білка, не порушуючи первинні з'єднання амінокислот і тим самим зберігаючи поживну цінність протеїну. Активність ферментів (в першу чергу, інгібіторів трипсину в сої) знижується до прийнятої

норми, що забезпечує максимальну харчову та кормову ефективність. При проходженні крохмалю через екструдер він желатинізується і на виході збільшується в об'ємі, таким чином, що процес нагадує гаряче зволоження цього полісахариду. При виході продукту з установки волога випаровується і крохмальний гель швидко твердіє. У процесі екструзії в зерні кукурудзи і пшениці мікроорганізми гинуть повністю, а в ячмені їх залишається близько 2-3 %, через високу температуру (150-160 °C).

Після виходу продукту з отворів матриці в результаті різкого перепаду температури і тиску (між зонами високого (6-25МПа) і атмосферного тиску) відбувається миттєве (10-12 с) випаровування вологи. Акумуляована продуктом енергія вивільняється зі швидкістю, приблизно рівною швидкості вибуху, що призводить до утворення пористої структури і збільшення обсягу екструдату (розширенню). При цьому в результаті “вибуху” продукту відбуваються глибокі перетворення його структури: розрив клітинних стінок, деструкція і гідроліз.

На основі проведених досліджень встановлено, що обробка зернової сировини термопластичною екструзією забезпечує великий обсяг і різноманітність виробленої продукції та високий економічний ефект, обумовлений насамперед тим, що один екструдер може замінити цілий комплекс машин і механізмів, необхідних для виробництва продуктів. Його використання дозволяє зробити процес безперервним, легко контрольованим, універсальним за видами сировини, що переробляється, а також готових продуктів.

Інноваційні рішення щодо проблеми, яка розглядається, направлені на пошук оптимальних режимів роботи екструдерів, поширення видів зернових та різних сумішей для збагачення готових виробів білками, клітковиною, вітамінами та іншими речовинами. Крім того, дуже важливим є виготовлення, за допомогою екструзії, лікувально-профілактичних продуктів спеціального призначення.

УДК 544.723.23

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ КУПРУМУ(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМУ

Хом'як М.О., Камінський О.М., Чайка М.В., Денисюк Р.О.

Житомирський державний університет ім. І. Франка

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

alexkamin@ukr.net

Важкі метали є небезпечними забруднювачами водних ресурсів. Вони здатні накопичуватись у біологічних системах, що може призвести до порушень метаболізму та інших фізіологічних процесів у різних організмах. Тому контроль за концентрацією важких металів, зокрема, іонів Купруму(II), у воді та їх вилучення є важливим завданням для забезпечення якості водних ресурсів та охорони здоров'я людини [1]

Відповідно до прийнятої у 2020 р. Директиви ЄС [2] питну воду визнано головним харчовим продуктом, тому пошук шляхів очистки природної води від забруднювачів, зокрема, іонів важких металів, залишається актуальною задачею.

В даній роботі проведено синтез нанокompозиту SiO_2/β -нітросо- α -нафтолу, одержаного шляхом адсорбційної іммобілізації на поверхні кремнезему 1 % спиртового розчину $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

Одержаний нанокompозит використано для дослідження процесів адсорбції іонів Cu^{2+} з водних розчинів.

Для вивчення залежності ступеня вилучення (R, %) іонів Купруму(II) з водних розчинів від маси НК SiO_2/β -нітросо- α -нафтолу використано діапазон мас адсорбента: 0,06; 0,08; 0,1; 0,12 та 0,14 г, об'єм 0,1 М розчину купрум (II) нітрату 25 мл, час проходження адсорбції 1 год. Адсорбцію проводили за кімнатної температури (293 К) в статичному режимі. Концентрацію іонів Cu^{2+} до та після адсорбції визначали за допомогою фотоколориметра КФК-2 за довжини хвилі 670 нм. В якості розчину порівняння використано кювету (2 см) з дистильованою водою.

Ступінь вилучення іонів розраховували за формулою:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\% ,$$

де C_0 та C_p – вихідна та рівноважна концентрації іонів Cu^{2+} в розчині, визначені за калібрувальним графіком.

На рис. 1 зображено графік залежності ступеня вилучення іонів Cu^{2+} залежно від маси НК SiO_2 / β -нітрозо- α -нафтол.

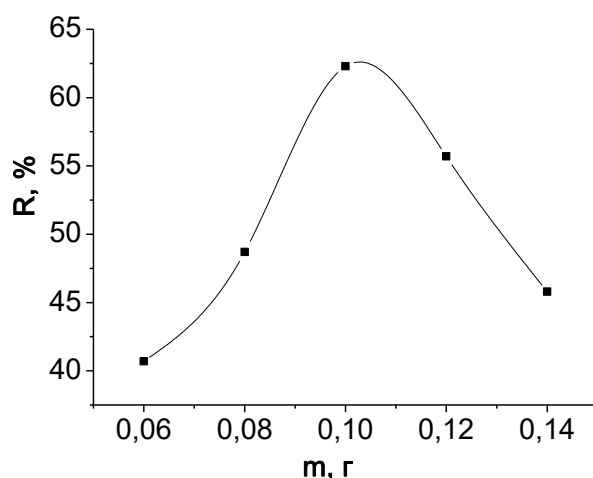


Рис. 1. Графік залежності ступеня вилучення іонів Купруму(II) від маси НК SiO_2 / β -нітрозо- α -нафтол

Встановлено, що максимального ступеня вилучення 62,3 % вдалося досягти при використанні маси НК SiO_2 / β -нітрозо- α -нафтолу 0,1 г за годину від початку контакту розчину з поверхнею адсорбенту.

Література:

1. Nisha Tomer, Apurva Goel, Vikas D. Ghule, Rajesh Malhotra (2021) A chromone based Schiff base: An efficient colorimetric sensor for specific detection of Cu (II) ion in real water samples. Journal of Molecular Structure, Vol. 1227, 2021, 129549. <https://doi:10.1016/j.molstruc.2020.129549>

2. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. Режим доступу до ресурсу: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184>.

УДК 663.918

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ШОКОЛАДНИХ МАС

Земелько М.Л.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

kushnir2609@gmail.com

Функціональні харчові продукти є оптимальною основою для введення оздоровлюючих компонентів, що створюють додаткову корисність, відповідають сучасним вимогам ринку та задовольняють потреби покупця [1].

При виготовленні харчових продуктів з функціональними компонентами актуальним є використання рослинних компонентів, які мають в своєму складі цінні макро- і мікронутрієнти. Тому в рецептурах шоколадних мас запропоновано використовувати фруктово-овочеві порошки, які виконують фітоестрогенні, антиоксидантні та пребіотичні функції. До того ж деякі з них можуть виступати в якості альтернативних джерел цукру і частково замінити цукрову пудру в композиціях.

Фруктово-овочеві порошки мають нижчу калорійність порівняно з цукровою пудрою, а також містять вітаміни та білки [2, 3].

Досліджено вплив грушевого, гарбузового, бурякового та апельсинового порошоків на в'язкість шоколадної маси (рис. 1). Саме вона визначає зовнішній вигляд шоколадних виробів та їх поведінку при охолодженні.

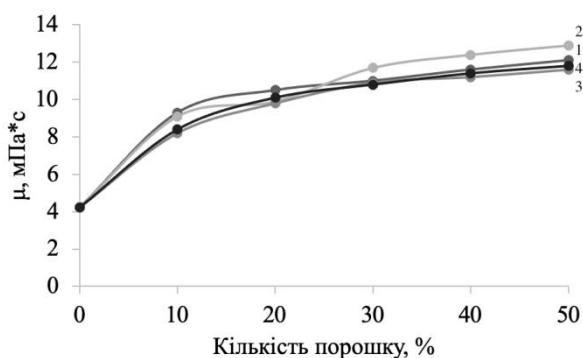


Рис. 1. Залежність в'язкості шоколадної маси від вмісту фруктово-овочевих порошоків (1 – грушевий порошок 2 – гарбузовий порошок, 3 – буряковий порошок, 4 – апельсиновий порошок)

На основі результатів дослідження в'язкості зразків шоколадних мас визначено, що повна заміна цукрової пудри функціональними порошками є недоцільною через значне підвищення показника в'язкості. Заміна частини цукрової пудри у кількості до 10 % не потребуватиме додаткових змін в технологічному процесі та буде економічно вигідною.

Література:

1. Козонова Ю. О., Поварова Н. М. Провідні тенденції у розвитку європейського ринку функціональних продуктів. *Холодильна техніка та технологія*. 2015. № 51(4), С. 92-96.

<https://doi.org/10.15673/0453-8307.4/2015.44785>

2. Суха десертна суміш багатофункціонального призначення : 122519 Україна. № u201708216; заявл. 07.08.2017 ; опубл. 10.01.2018, Бюл. № 1. 3 с.

3. Фруктово-овочевий десерт швидкого приготування : 87076 Україна. № a200607722 ; заявл. 10.07.2006 ; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19. 6 с.

УДК 664.346

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ДОБАВКИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ У ВИРОБНИЦТВІ МАЙОНЕЗНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Філінська Т.Г., Бей Є.А., Філінська А.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

f111nskaya@ukr.net

Фахівці IMARC Group відмічають зростання виробництва майонезу і очікують його прогнозоване збільшення в період з 2023 по 2028 роки на рівні 4,08% [1]. Майонезна продукція у широкому асортименті представлена в торгівельних мережах, вона використовується при виготовленні різноманітних продуктів, що подаються в закладах харчування, і має задовольняти вимогам різних груп споживачів. Сучасні напрями розвитку харчової індустрії орієнтовані на збільшення виробництва органічної продукції, на розроблення рецептур

безяєчних майонезів, збагачених нутрієнтами рослинного походження. Розширення асортименту майонезної продукції на вітчизняному ринку можливе завдяки впровадженню продуктових інновацій з використанням інгредієнтів натурального походження.

Запит споживачів на низькожирну, веганську продукцію спонукає науковців до пошуку нових рецептурних компонентів, дослідження їх властивостей, можливих змін у технологічному процесі та вивчення їх впливу на кінцевий продукт під час формування багатокомпонентної системи емульсійного типу.

В якості функціональних добавок у рецептурах низькожирних емульсійних продуктів використовують різноманітні за походженням, складом, будовою та властивостями компоненти, які мають характеризуватися високим показником вологоутримуючої здатності, щоб забезпечувати виготовлення продукції потрібної консистенції. Стабілізаторами слугують пектини, крохмалі і такі харчові Е-добавки, як гуарова камедь (E412), ксантан (E415), а також їх суміші. В якості ефективних загущувачів використовують білкові ізоляти рослинного походження і різні види борошна [2,3]. До рецептури низькожирних майонезів додають порошки зі шкірки винограду, кавуна, банану [4-6].

Дефіцит харчових волокон у раціоні харчування може бути частково поповнений за рахунок використання клітковини як компонента майонезних соусів. Одним із способів розширення асортименту майонезної продукції і збагачення її корисними нутрієнтами є введення до рецептури різних видів насіння, як у цільному вигляді, так і в подрібненому стані.

Вологоутримуючу здатність досліджуваних зразків клітковини і різних за розмірами фракцій подрібненого насіння визначали методом центрифугування. Найвище значення показника вологоутримуючої здатності має клітковина рослинна з насіння льону (739,6%), що дозволяє використовувати її у якості рецептурного компонента низькожирних майонезних продуктів з високою часткою водної фази. Інші досліджувані зразки клітковини, отримані з насіння кунжуту (314,7%), з висівок гречки (423,2%), з оболонки насіння пшениці

(450,7) мають дещо нижчу здатність утримувати вологу і можуть бути ефективними загущувачами у складі комплексних функціональних добавок. Результати дослідження вологоутримуючої здатності зразків різних за розмірами фракцій подрібненого насіння амаранту і насіння чіа наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1. Вологоутримуюча здатність подрібненого насіння чіа

№ зразка	Розмір фракції, мм	Вологоутримуюча здатність, %
1	1,00 - 1,25	443,0
2	0,50 - 1,00	535,0
3	0,25 - 0,50	628,5
4	до 0,25	668,8

За наведеними в табл. 1 результатами можна дійти висновку, що чим менші розміри фракції подрібненого насіння, тим вище їх показник вологоутримуючої здатності. До того ж використання дрібних частинок подрібненого насіння сприятиме формуванню більш однорідної структури кінцевого продукту.

Таблиця 2. Вологоутримуюча здатність подрібненого насіння амаранту

№ зразка	Розмір фракції, мм	Вологоутримуюча здатність, %
1	1,00 - 1,25	131,0
2	0,50 - 1,00	175,3
3	0,25 - 0,50	249,0
4	до 0,25	282,0

Порівнюючи дані табл. 2 і табл. 1 маємо дещо нижчі показники вологоутримуючої здатності зразків фракцій амарантового насіння у порівнянні з відповідними фракціями насіння чіа. Високі показники останнього можна пояснити значно більшим вмістом білку і харчових волокон. До того ж у насінні чіа міститься слиз, який складається з полісахаридів. Це пояснює його здатність утримувати кількість води, що в разі більше маси самого насіння [7].

Література:

1. Mayonnaise Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.imarcgroup.com/prefeasibility-report-mayonnaise-manufacturing-plant>.
2. Rose Carla Ferreira deMenezes, Queliane Cristina de Carvalho Gomes, Beatriz Santos deAlmeida, Márcia Felgueiras Rebelo deMatos, Laise CedrazPinto. Plant-based mayonnaise: Trending ingredients for innovative products. International Journal of Gastronomy and Food Science Volume 30, December 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100599>.
3. Herly Evanuarini, Nurliyani, Indratiningsih and Pudji Hastuti, 2015. Characteristic of Low Fat Mayonnaise Containing Porang Flour as Stabilizer. Pakistan Journal of Nutrition, 14: 392-395. <https://scialert.net/abstract/?doi=pjn.2015.392.395>.
4. Evanuarini H. The use of watermelon rind flour as stabilizer for reduced fat mayonnaise / H. Evanuarini, D. Amertaningtyas, D. Utama, A. Safitri // Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Ternak. – 2020. – Vol. 15, № 3. – P. 172-182. <https://doi.org/10.21776/ub.jitek.2020.015.03.5>.
5. Evanuarini H. The Quality of Low Fat Mayonnaise Using Banana Peel Flour as Stabilizer / H. Evanuarini, A Susilo // June 2020IOP Conference Series Earth and Environmental Science 478(1):012091. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/478/1/012091>.
6. Анан'єва В.В., Белінська А.П., Кричковська Л.В., Петров С.О., Петрова І.А. (2016). Research of technological properties of grape skin powder as an functional ingredient of mayonnaise sauce. Technology Audit and Production Reserves, 6(3(32)), 36–41. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.86540>.
7. Strashynskiy I., Grechko V., Fursik O., Pasichnyi V., Marynin A. Determining the properties of chia seed meal gel (December 15, 2021). Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/11 (114), 90–98. <https://ssrn.com/abstract=4008238>.

УДК 637.3

АНАЛІЗ ЗАСТОСУВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ У ПРОЦЕСАХ ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЇ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

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

Одним з основних напрямків застосування іонного обміну у процесах переробки молочної сироватки є її демінералізація, що передбачає вилучення мінеральних компонентів системи. Актуальним є проведення аналізу щодо лімітуючих факторів ефективності процесу демінералізації та щодо її впливу на стійкість білкової системи сироватки.

Згідно з відомими результатами досліджень, ступінь демінералізації сироватки після проходження повного циклу катіонування та аніонування, коливається в межах 90-99%, залежно від типу сироватки [1]. Базову схему демінералізації сироватки можна зобразити у наступному вигляді (рис. 1).

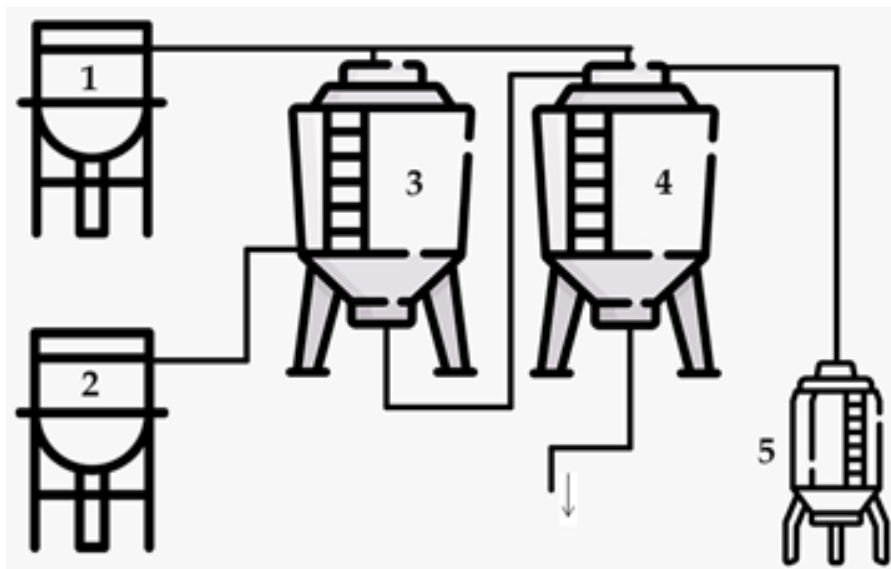


Рис. 1. Базова схема демінералізації молочної сироватки:

1 – блок дезінфекції; 2 – резервуар з реагентом; 3 – блок катіонування;

4 – блок аніонування; 5 – резервуар з реагентом

Така схема передбачає по чергову обробку катіонітом та аніонітом з попередньою дезінфекцією. Однак, існують і більш складні схеми, з поєднанням більшої кількості блоків обробки та зокрема утилізації елюатів, які забезпечують до 70% менші поточні витрати з більшими капіталовкладеннями.

На ефективність процесів демінералізації молочної сироватки вагомий вплив має коректний підбір іонообмінних смол, що застосовуються в технологічному процесі. При їх підборі визначальними факторами є селективність іонообмінної смоли до переважаючих мінеральних компонентів у системі сироватки, а також здатність смоли працювати в повну потужність у середовищі з високою концентрацією органічних компонентів.

За проведеними раніше дослідженнями встановлено, що з метою вилучення стабілізаторів білкової системи сироватки необхідно підбирати смоли з найбільшими значеннями селективності до катіонів кальцію та аніонів фосфатів [2]. Тому, надалі селективність смоли розглядається як параметр оптимальності, який визначається внутрішніми параметрами – природою матриці, формою функціональних груп та зовнішніми параметрами – умовами середовища, концентрацією та складом сироватки. Водночас, важливо визначити динаміку зміни цього параметру в процесі вилучення відповідних компонентів, залежно від ступеня заповнення іоніту цільовими іонами.

При проведенні демінералізації сироватки, за умов використання коректно підібраних смол, відбувається комплексний процес, що включає вилучення з білкової системи стабілізуючих іонів, зміну параметрів рН (внаслідок H^+ катіонування) та зміну тісно пов'язаних з ним Eh та gH_2 , що характеризують окисно-відновну рівновагу середовища. Також відбувається часткова денатурація або адсорбція певної частки білкових компонентів, що свідчить про вплив обробки сироватки іонним обміном на протолітичну рівновагу білкової системи як на комплексний фактор агрегативної стійкості білків [2].

Відомі результати досліджень, які свідчать про високу ефективність використання іонного обміну у порівнянні з іншими способами демінералізації сироватки, зокрема з електродіалізом. Застосовуючи іонний обмін, кінцевий сироватковий продукт знесолюють до ступеня 99%, а за допомогою електродіалізу лише до 90%. Такі результати забезпечуються завдяки застосуванню сильно-кислотного гелевого катіоніту на стирен-дивініл бензолній матриці Lewatit S1428 у поєднанні з слабо-основним макропористим аніонітом на полістирольній матриці Lewatit S3428 виробництва Bayer AG. Водночас, результати проведеної оцінки кумулятивної потреби в енергії обох процесів свідчать про значно більші затрати у випадку іонного обміну, зокрема утворюється втричі більший об'єм стічних вод з втричі більшими значеннями ХПК, що потребує втричі більше енергії [3].

Результати практичного застосування різних видів смол у демінералізації свідчать про ефективність роботи слабокислотних гелевих катіонітів на акриловій матриці типу D113 (еквівалентні: Lewatit CNP-80, Diaion WK-40, Dowex MWC-1, Purolite C104, Tulsion CX0-9), сильноосновних макропористих аніонітів на стирен-дивініл бензолній матриці типу D202 (еквівалентні: Lewatit MP600, Diaion PA412/416, Dowex MSA-2, Purolite A510, Amberlite IRA910, Duolite A-162, IONAC A651, Tulsion A36MP), а також сильноосновних гелевих аніонітів на стирен-дивініл бензолній матриці типу AB-17-8 chS, сильно-кислотних гелевих катіонітів на полістиреновій матриці типу 001x8 (еквівалентні: Lewatit S100, Dowex HCR, Purolite C100, ResinTech CG-8, Amberlite IR120, Tulsion T42), тощо. Водночас є свідчення про те, що макропористі смоли більш ефективні при обробці рідин з високим вмістом органічних речовин, що може бути враховано як фактор при виборі іонітів в процесах переробки сироватки [4, 5]. Вчені окреслюють ряд інших критичних точок даного способу. Зокрема, сироватка є рідиною з високим вмістом мінеральних компонентів, що призводить до коротких проміжків між регенераціями смол та призводить до високого споживання хімікатів для регенерації та високе сольове навантаження у відходах. Витрата промивної води також висока, особливо для вимивання

надлишку гідроксиду натрію зі слабких аніонітів. Окрім цього, відзначається висока питома поверхня іонообмінної смоли, у зв'язку з чим особливо важливим моментом є проведення якісної санітарної обробки та обов'язкова дезінфекція [1].

Таким чином, використання іонного обміну в процесах переробки молочної сироватки з метою демінералізації має високий потенціал та може бути ефективним з огляду на його вплив на комплексний фактор стійкості білків, зокрема протолітичну рівновагу. Високі поточні витрати можуть бути зменшені шляхом удосконалення базової схеми технологічного процесу, а також нівельовані високою якістю та вартістю білкової продукції. Проблема високого мінерального навантаження у відходах, зокрема елюатах потребує вирішення шляхом рециклінгу переважаючих мінеральних компонентів кальцію та фосфатів.

Література:

1. Gösta Bylund. Dairy processing handbook. Tetra Pak Processing Systems AB, 2015. – 442 p.
2. Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю. Дослідження агрегативної стійкості білків у процесах переробки підсирної сироватки. Науково-інноваційний супровід збалансованого природокористування: матеріали III Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (Україна, м. Рівне, 29-30 вересня 2022 р.). [Електронне видання]. Рівне: НУВГП, 2022. 198 с.
3. Greiter, Michael & Novalin, Senad & Wendland, Martin & Kulbe, Klaus-Dieter & Fischer, Johann. (2002). Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. Journal of Membrane Science – J. MEMBRANE SCI. 210. 91-102. 10.1016/S0376-7388(02)00378-2.
4. Patent of China CN2009101591949A.
5. Posekov A.Y. On ways demineralization of whey / A.Y. Posekov, E.V. Ulrih, V.G. Budrik // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2013. – No 1. – P. 3.

UDC 543.42:628.1.032

**HEAVY METALS DETECTION IN NATURAL WATER USING
LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY**

Goncharova I.V.^{1,2}, Sahraoui B.^{2,3}, Guichaoua D.³

¹ *State University of Trade and Economics, Department of Commodity Science
Safety and Quality Management, 19 Kyoto Str., 02156, Kyiv, Ukraine*

² *University of Angers, UMR CNR, Faculty of Sciences, Moltech-Anjou Laboratory
2 Bd. Lavoisier, 49045, Angers, France*

³ *University of Angers, UMR CNR, Photonics Laboratory, LPHIA, SFR Matrix
2 Bd. Lavoisier, 49045, Angers, France
irynga.goncharova@univ-angers.fr*

Water from natural sources is a complex dispersed system containing a wide range of particles, including organic and inorganic compounds, heavy metal ions, minerals, suspended solids, and microorganisms. The composition and ratio of these contaminants are determined by the conditions of its formation. The quality of water is defined by the different chemical, physical-chemical, biological properties that determine water suitability for certain uses [1].

Currently, providing the population with clean drinking water has become a priority task around the world. The demand for safe water is increasing due to the growing population and higher water quality standards. However, the issue is further complicated by the increasing level of water pollution, which poses a serious threat to human health and the environment according to the World Health Organization [2].

This problem is most acute today during the hostilities in Ukraine. Since the Russian invasion of Ukraine on February 24, 2022, more than 5000 rockets have been fired. Missile strikes are not only accompanied by consequences for people and infrastructure, but the environment suffers from them (air, water, soil). First of all, the level of heavy metal ions, different organic and inorganic contaminants in the natural resources increases significantly. The ecology of Ukraine will continue to feel the serious consequences of enemy shelling for several more decades.

Therefore, the quality monitoring of water is a critical part of environmental management and protection, and to be able to qualitatively and quantitatively determine contamination and impurity levels in water is especially important during martial law and post-war recovery of Ukraine.

For water quality evaluation, the general focus is on the detection of the levels of heavy metals ions, total phosphorus, total nitrogen, chemical oxygen demand, total organic carbon, and permanganate salt presented in a water samples. It is known that most of the current detection techniques are based on the traditional optical and mass spectroscopy measurements require long detection cycle, and some of them need the use of specific chemicals which may cause secondary pollutions.

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a novel atomic emission spectroscopic technique used to determine the elemental composition of a sample by analyzing the spectrum of light emitted by a laser-induced plasma. LIBS has applications in ecology, medicine, pharmacology, agriculture, commodity science etc. This method has several advantages, including no need sample pre-treatment, fast and easy operation, chemicals free during the process and can identify multi-state substances simultaneously, rapidly and remotely [3].

LIBS allows detect trace elements in natural water samples with high sensitivity and accuracy. By analyzing the spectrum of light emitted by a laser plasma in the water sample, LIBS can identify the presence and concentration of various elements, which can be indicators of different water contaminations.

Experimental LIBS system includes five main components. These are the laser source, the optical path, the spectrometer, and the data analysis unit. For the first series of experiments we built setup for the single-pulse LIBS consists Q-switched Nd:YAG high-power laser EKSPLA H 400 with a pulse duration of 10-15 ns, a repetition rate of 10 Hz, maximum pulse energy of 850 mJ, and output at the fundamental wavelength of 1064 nm using Shimadzu UV 1800 Spectrophotometer.

We primarily focused on the application of LIBS for the detection of heavy metals in natural water samples. Firstly, a series of experiments was prepared using LIBS for the determination of Cu, Pb, Cd and Cr in model solutions.

The LIBS spectra containing information on all elements were collected immediately after microplasma generation. On the basis of LIBS spectra for model solutions of 500 µg/mL CuCl₂, Pb(NO₃)₂, CdCl₂ and CrCl₃ the values of the wavelength were selected and calibration curves were constructed. The model solutions were placed into quartz cuvettes, as well as the model solutions were dropped into aluminum plates and dried [4]. Based on the calibration curves, the content of Cu, Pb, Cd and Cr in water samples from the natural sources of Angers (the rivers Loire and Maine, the lake Maine) was calculated.

Therefore, by investing in water quality monitoring and using advanced technologies, such as Laser-induced breakdown spectroscopy, it is possible better manage and protect the water resources, which are essential for public health, agriculture, and economic development. Our main goal is to help in creation of environmental sensors to assess and improve the availability and quality of water, which are essential and crucial for health and wellbeing in general around the world and for Ukraine in this particularly difficult war period.

References

1. Westall F., Brack A. (2018). The Importance of Water for Life. *Space Science Reviews*. 214(50), 23 p. <https://doi.org/10.1007/s11214-018-0476-7>
2. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, 584 p.
3. Khan Z. H., Ullah M. H., Rahman B., Talukder A. I., Wahadoszamen Md., Abedin K. M., and Haider A. F. M. Y. (2022). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for trace element detection: a review. *Journal of Spectroscopy*, 2022 ID 3887038. 25 p. <https://doi.org/10.1155/2022/3887038>
4. Yang X. Y., Hao Z. Q., Li C. M., Li J. M., Yi R. X., Shen M., Li K. H., Guo L. B., Li X. Y., Lu Y. F., and Zeng X. Y. (2016). Sensitive determinations of Cu, Pb, Cd, and Cr elements in aqueous solutions using chemical replacement combined with surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Express*. 24(12) 8 p. doi:10.1364/OE.24.013410

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ДЕСЕРТНИХ МАЙОНЕЗІВ ІЗ НАПОВНЮВАЧАМИ**

Александрова О.С., Земелько М.Л.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

lenaaleksandrova007@ukr.net

Десертні майонези – це новий тренд у світі, який дозволяє створювати десерти зі зниженою енергетичною та підвищеною біологічною цінністю. Вони мають кремоподібну консистенцію та являють собою складну тонкодисперсну, стійку емульсію прямого типу (олія у воді), в якій рівномірно розподілені усі компоненти рецептурного складу.

Десертні майонези можуть допомогти зменшити кількість цукру, жирів та холестерину в десертах, покращити текстуру та смак десертів, а також збільшити вміст білків, вітамінів та мінералів. Разом з тим, важливо враховувати вміст калорій та інших поживних речовин у десертному майонезі [1-5].

Враховуючи переваги десертних майонезів актуальним є дослідження та обґрунтування їх корисних властивостей. Структура майонезів дозволяє збагачувати їх різними видами функціональних інгредієнтів. Технологія виробництва передбачає отримання стабільних емульсій на основі рослинної олії. Об'єктами дослідження стали зразки десертних майонезів з наповнювачами. У ролі наповнювачів було обрано лущиння насіння подорожника (псиліум). Псиліум багатий водорозчинними волокнами, має пребіотичні властивості а також може виступати в якості стабілізатора готового продукту. Показники якості десертного майонезу із псиліумом наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Показники якості десертного майонезу

Показник	Характеристика
Смак та запах	Притаманний без стороннього смаку та запаху
Колір	Кремувато-жовтий
Консистенція	Однорідна, густий продукт з поодинокими вкрапленнями наповнювача
Масова частка вологи, %	18,8
Кислотне число, мг КОН/г	0,9
Стійкість емульсії, %	97

Використання псиліуму є доцільним, оскільки дозволяє розширити асортимент десертних майонезів зі зниженою енергетичною цінністю та підвищеним вмістом харчових волокон.

Література:

1. Маркова, Ю. В. (2014). Вивчення харчової цінності рослинних олій. Наукові праці Чорноморського державного університету імені Петра Могили, 38(268), 132-136.
2. Neff, K. (2019). *The Mayonnaise Cookbook: 50 Sensational Recipes for Your Favorite Creamy Condiment*. Chronicle Books.
3. Raikos, V. (2016). Chapter 1: Emulsion Science and Technology. In *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques* (pp. 3-26). CRC Press.
4. Shimada, Y., Sumiyoshi, M., & Yamauchi, F. (2006). Effect of Egg Yolk on the Physical Properties and Sensory Evaluation of Low-Fat Mayonnaise. *Journal of Food Science*, 71(6), S485-S490. [Електронний ресурс]. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00189.x>
5. United States Department of Agriculture. (2021). *Mayonnaise, low-calorie or diet, low sodium or no salt added*. [Електронний ресурс]. URL: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/172283/nutrients>

УДК 631.1

НАДАННЯ ОЗДОРОВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕКСАМ

Городяню В.С., Лакіза О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

gvladislav1509@gmail.com, 0665278949ol@gmail.com

Оздоровчі компоненти в борошняних виробах можуть мати позитивний вплив на здоров'я людини. Такі компоненти можуть включати в себе вітаміни, мінерали, клітковину та інші корисні речовини. Вітаміни та мінерали, такі як вітамін Е, кальцій, магній та інші, можуть підтримувати здоров'я серця, кісток та інших органів. Клітковина допомагає знизити ризик розвитку захворювань травної системи та підвищення рівня цукру в крові.

Високий вміст в продуктах переробки насіння конопель біофлавоноїдів сприяє поліпшенню циркуляції крові в серці та судинах, попереджає розвиток атеросклерозу. Завдяки насиченості конопляного шроту каротиноїдами, він є ефективним засобом профілактики онкологічних захворювань, хвороб очей. Цинк, що входить до складу шротів, впливає на безліч процесів – ріст та розвиток організму, захист організму від вірусів та інфекцій, роботу нервової системи, нормалізує роботу підшлункової залози та печінки, зміцнює чоловічу сечостатеву систему. Високий вміст магнію сприяє нормалізації діяльності м'язів, виведенню токсинів з організму, зниженню рівня холестерину.

В роботі представлено результати оптимізації складу і властивостей кексів «Столичний» оздоровчого призначення з додаванням конопляного шроту. Проведено лабораторну випічку кексів з заміною пшеничного борошна на конопляний шрот в кількостях 0; 3; 5; 7 та 10%. Рецепт зразків кексів включала борошно, шрот, меланж, цукор, вершкове масло, сіль, ванільний цукор, оцет яблучний, соду харчову. Готове тісто закладали у силіконові форми, попередньо змащені вершковим маслом. Форми з тістом розміщували у печі, заздалегідь розігрітій до температури 210 °С. Випікання кексів проводили за температури 200 °С протягом 35 хв. Після випікання кекси в формах охолоджували 10-15 хв., потім звільняли від форми і продовжували охолоджувати ще 30-40 хв [1].

Було проведено органолептичну оцінку кексів згідно з ДСТУ 4505:2005 [2]. Результати свідчать про повну відповідність органолептичних показників кексів з додаванням конопляного шроту вимогам нормативно-технічної документації. Вологість кексів з додаванням конопляного шроту у різних концентраціях представлена в табл. 1.

Таблиця 1. Вологість кексів з додаванням конопляного шроту

Показник	Вміст конопляного шроту, %				
	Контроль	3	5	7	10
Вологість, %	21,3	23,5	23,5	25,3	28,4

Як свідчать дані табл. 2, при додаванні конопляного шроту від 3 до 10 % відбувається поступове зростання вологості м'якушки кексів, але в рамках вимог НТД. Результати визначення лужності кексів з додаванням конопляного шроту у різних концентраціях представлена в таблиці 2.

Таблиця 2. Лужність кексів з додаванням конопляного шроту

Показник	Вміст конопляного шроту, %				
	Контроль	3	5	7	10
Лужність, град	1,8	1,8	1,6	2,1	2,8

Як свідчать дані табл. 3, збільшення концентрації шротів підвищує лужність готових виробів. Однак, додавання конопляного шроту у концентраціях 3-5% не викликає зростання лужності кексів вище норми. При концентрації конопляного шроту 7% лужність кексів перевищує норму 2 град. згідно вимог НТД [2].

За результатами експериментальних досліджень було обрано оптимальний вміст конопляного шроту (5 %) в рецептурі кексів, який дозволяє забезпечити відповідний рівень органолептичних та фізико-хімічних показників готового виробу згідно вимог нормативно-технічної документації.

Література:

1. Лабораторний практикум з технології хлібопекарного та макаронного виробництв / за редакцією Дробот В.І. // Навчальний посібник. – К. Центр навчальної літератури, 2006. – 341с.
2. ДСТУ 4505:2005. Кекси. Загальні технічні умови. – Чинний від 2006-10-01. – Київ: Держстандарт України, 2005.

УДК 664.681

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОШНЯНИХ КОНДИТЕРСЬКИХ
ВИРОБІВ З КОМПЛЕКСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ
ОЗДОРОВЧОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Андріянова М.В., Почтар А.О., Головенко В.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

andriianova@ukr.net

Серед борошняної кондитерської продукції значне місце займає вівсяне печиво. Його популярність можна пояснити оздоровчою направленістю, різноманітністю смаку і доступною вартістю. Але недоліком виробів є незбалансований хімічний склад, а саме високий вміст жирів та вуглеводів. Тому ці вироби потребують корегування хімічного складу, а саме збагачення білковими речовинами, вуглеводами, вітамінами, макро- та мікроелементами та іншими важливими для організму людини біологічно активними компонентами. Корегування хімічного складу продукту можливо за рахунок повної або часткової заміни борошняної та/ або цукристої складових у рецептурі печива, або за рахунок внесення комплексних функціональних добавок оздоровчого призначення [1–3].

На сьогодні актуальним серед виробників та науковців є пошук регіональної сировини, за допомогою якої можна збагатити продукт біологічно активними речовинами, необхідними для організму людини. Комплексне використання гарбуза є перспективним напрямком досліджень у харчових технологіях, насамперед, завдяки високому вмісту корисних речовин. Гарбуз містить у собі величезну кількість речовин, необхідних для нормальної роботи нашого організму. До його складу, крім води, входять азотисті і білкові речовини, органічні кислоти, клітковина, крохмаль, каротин, глюкоза, фруктоза, сахароза, солі міді, фосфору, заліза, цинку, а також у достатній кількості вітаміни А, В1, В2, С, D, Е, РР та ін. У насінні гарбуза є білок, клітковина, залізо, мідь, магній, марганець

і фосфор, а також амінокислоти: аргінін і глютамінова кислота. У них також міститься цинк, кальцій, калій, фолієва кислота, селен, і ніацин.

Тому з метою урізноманітнення асортименту борошняної кондитерської продукції та внесення функціональних добавок оздоровчого призначення запропоновано комплексне використання гарбуза сорт Медовий десерт у рецептурі вівсяного печива.

Для дослідження взято базову рецептуру вівсяного печива [4], до якої додавали пюре гарбуза сирого та запеченого у кількостях 1, 5, 10, 15%. В результаті отримані зразки печива, результати дослідження яких представлені у табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні показники якості досліджених зразків

Назва показника	Кількість функціональної сировини в рецептурі вівсяного печива								За ДСТУ 3781:2014
	Пюре сирого гарбуза, %				Пюре запеченого гарбуза, %				
	1	5	10	15	1	5	10	15	
Упік, %	12,5	12,5	12,5	12,4	11,7	12,9	10,8	11,9	6-14
Масова частка вологи, %	8,4	5,6	6,9	7,0	3,3	4,6	5,5	6,1	≤ 15
Лужність, град	1,76	1,44	1,76	1,92	1,92	1,44	1,92	1,76	≤ 2
Загальний вміст золи, %	1,4	1,18	1,09	1,14	1,07	1,02	0,85	1,19	–

Усі досліджені зразки печива мають світло-коричневий колір, правильну форму, рівні краї без пошкоджень, гарно пропечені з рівномірною пористістю. Лише при додаванні 15% пюре сирого гарбуза печиво має легкий присмак та аромат гарбуза. Тому за результатами досліджень органолептичних показників якості, можна зробити висновок, що зразки вівсяного печива з додаванням пюре сирого та запеченого гарбуза відповідають вимогам ДСТУ 3781:2014 «Печиво. Загальні технічні умови».

Таким чином, встановлено доцільність внесення пюре сирого та запеченого гарбуза сорту Медовий десерт до рецептури вівсяного печива, що дозволяє отримати борошняні кондитерські вироби оздоровчого призначення та урізноманітнити асортимент даної продукції.

Література:

1. Дорохович В.В. Перспективи розроблення органічних борошняних кондитерських виробів спеціального призначення (2021). Хлібний та кондитерський бізнес, 2, 24-26.

2. Андріянова М.В., Головенко В.О., Голуб Л.С., Черваков О.В., Руднева Л.Л. (2022). Математичне моделювання процесу іонообмінного очищення сиропів у крахмалопаточковій промисловості. Наук. вісник Полтавського ун-ту економіки і торгівлі. Серія «Технічні науки», 3, 5-9.

<https://doi.org/10.37734/2518-7171-2022-3-1>

3. Бачинська Я. Використання нетрадиційної сировини при виробництві борошняних кондитерських виробів як прогресивний напрямок створення продуктів підвищеної біологічної цінності (2017). International Electronic Scientific Journal., 3(2), 71-80. <https://doi.org/10.22178/pos.19-11>

3. Ростовський В. С., Новікова О. В. Технологія виробництва борошняних кондитерських виробів: навч. посіб. Київ : Ліра-К, 2009. 547 с.

УДК 621.923

РОЗРОБКА МІКРОФЛЮЇДНОГО БІОСЕНСОРУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ З РОБОЧИМ ЕЛЕКТРОДОМ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ МАНГАНУ

Полтавець В.В.

*Інститут фізичної хімії Польської академії наук
вул. Каспажака, 44, 01-224, м. Варшава, Польща
vpoltavets@ichf.edu.pl*

Контроль цукрів у сільському господарстві, у процесах переробки та виробництва харчової промисловості – один з найважливіших технологічних

етапів. Тому є потреба у розробці сенсорів з високою чутливістю та легких у використанні.

На даний час близько 85% ринку біосенсорів складають датчики глюкози, яка також є одним із найпопулярніших аналітів у науковій літературі, на цю тему публікується понад 1000 публікацій на рік [1]. Класично, у біосенсорі для визначення глюкози поверхня електродів модифікується ферментом глюкозооксидазою, який є активною, високостабільною, добре вивченою та комерційно доступною оксидоредуктазою [2]. Під час використання працює принцип електрохімічного виявлення перекису водню як продукту ферментативного окиснення аналіту (глюкози). У нашому сенсорі як природний високоселективний каталізатор розкладання H_2O_2 я використовую електрохімічно нанесений діоксид мангану. Матеріал екологічно чистий та досить легко формується на поверхні підкладки.

Використання MnO_2 у мікрофлюїдних системах дозволить нам аналізувати дуже невеликі за об'ємом зразки, також невеликі розміри пристроїв дозволяють їх легко переносити.

Мікрофлюїдний чіп складається з двох основних частин. Власне набір мікроканалів, витравлених у полідиметилсилоксановому полімері (ПДМС). У нашому випадку T-подібна форма каналів шириною 180 мкм дозволяє по черзі протікати двом рідинам: фосфатний буфер (рН 7.4, 0.1 М) та розчин глюкози заданої концентрації у фосфатному буфері (0.2 мМ). Друга частина являє собою скло ІТО (провідний сплав оксиду індію та оксиду олова у співвідношенні 9:1 на поверхні скла) з нанесеними на нього робочим та протиелектродами.

Формування електродів починаю з покриття ІТО каптон-плівкою, потім вирізаю потрібної форми електродів лазером. Дбайливо видаляю плівку з решти поверхні (рис.1.1) та стравлюю у розчині хлориду заліза (III) та соляної кислоти. Видаляю плівку, що залишилася, і готую поверхню до нанесення каталізатора. Скло обробляється в ультразвуковій ванні почергово в розчинах ацетону, ізопропанолу та дистильованій воді. Потім наношу плівку MnO_2 електрохімічним методом і висушую при температурі 60 °C протягом 15 годин. Розчин ферментів глюкозооксидази (2 мг/мл (100-250 тис. од./ мг. твердої речовини)) додаю на поверхню і висушую на повітрі. Для закріплення ферментів на поверхні, електрод

протягом 6 хв перебуває у парах глютарового альдегіду (рис. 1.2). Ширина робочого електроду 2 мм, відстань між робочим та протиелектродами 2 мм. Як протиелектрод я використовувала графіт, який наносився як спрей і висушувався на повітрі.

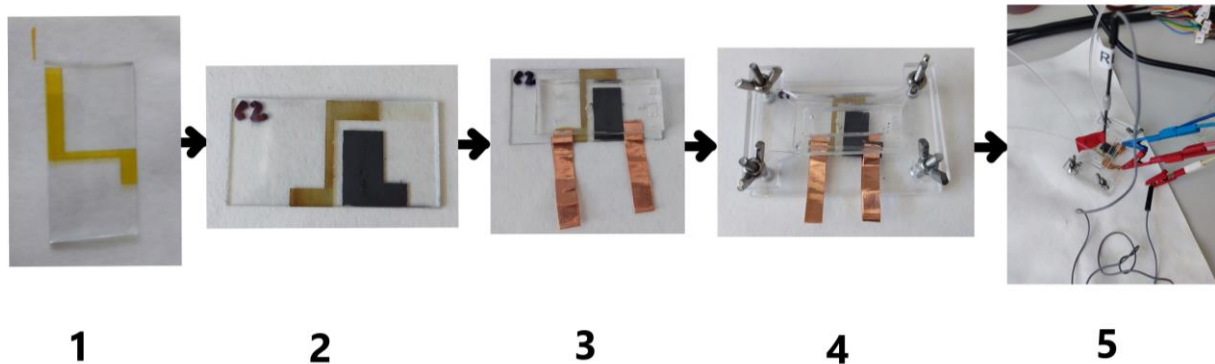


Рис. 1. Процес формування мікрофлюїдної комірки

ПДМС комірка каналами до електроду розташовується на поверхні скла і закріплюється (рис. 1.3, 1.4). У відповідні отвори встановлюю трубки, з'єднані зі шприцами в програмованому насосі, трубку для зливу, між електродами розташовується гель-Ag/AgCl 3М електрод порівняння (рис. 1.5).

Така система є гідродинамічною і варто враховувати особливості потоку рідини. Нам потрібно стежити, щоб потік був ламінарним, що характеризується гладкою і постійною течією. Для нашої системи обрана була оптимальна швидкість течії рідини 20 мкл/хв (перевірка за числом Рейнольдса).

В процесі тестування виникла проблема, а саме наслідки електрохімічних процесів на поверхні робочого електроду. Аналіз має місце при потенціалі 0.45 V vs. Ag/AgCl 3МКCl, проте в процесі каталітичного розкладання перекису водню в присутності MnO_2 Mn^{+4} відновлюється до Mn^{+3} і, можливо, навіть до Mn^{+2} . Однак під час анодної поляризації відбувається зворотне окислення Mn^{+3} до Mn^{+4} [3], але в процесі електрод може змиватися. Тому була обрана наступна схема пропускання рідини. Розчин глюкози протікає лише обмежений час, а потім у стаціонарних умовах відбувається реакція розкладання перекису водню і окиснення Mn^{+3} . Вже після каталізу протікає фосфатний буфер і готує поверхню електроду до нових вимірів (рис. 2).

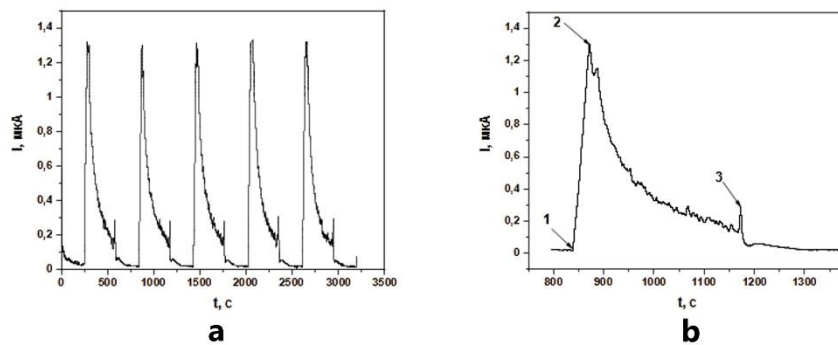


Рис. 2. Хроноамперометрична залежність, отримана в розробленій мікрофлюїдній комірці під час програмованого протікання рідини, концентрація розчину глюкози 0.2 мМ.: а – усі цикли, б – один з циклів

(1 – початок протікання розчину глюкози 20 мкл/хв, 2 – рідина не рухається, 3 – початок протікання буферного розчину 20 мкл/хв)

Тестування комірки демонструє високі та відтворювані результати. Розрахована чутливість цього електроду становить $117,8 \text{ мкА/мМ} \cdot \text{см}^2$, що порівняно або перевершує електроди з використанням благородних металів і таких коштовних матеріалів як графен або вуглецеві нанотрубки.

Також слід зазначити, що електроди можуть легко бути розчинені з поверхні і після підготовки ІТО заново нанесені й використовуватися в біосенсорі. ПДМС осередок також використовується десятки разів. Такий підхід забезпечує зрештою невисоку вартість пристрою та його екологічність.

Література:

1. Witkowska Nery, E.; Kundys, M.; Jeleń, P. S.; Jönsson-Niedziółka, M. (2016). Electrochemical Glucose Sensing: Is There Still Room for Improvement? *Anal. Chem.*, 88 (23), 11271–11282. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03151>.
2. Wang, L.; Gao, X.; Jin, L.; Wu, Q.; Chen, Z.; Lin, X. (2013). Amperometric Glucose Biosensor Based on Silver Nanowires and Glucose Oxidase. *Sens. Actuators B Chem.*, 176, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.077>.
3. Jeong, J.-H.; Park, J. W.; Lee, D. W.; Baughman, R. H.; Kim, S. J. (2019). Electrodeposition of $\alpha\text{-MnO}_2/\gamma\text{-MnO}_2$ on Carbon Nanotube for Yarn Supercapacitor. *Sci. Rep.*, 9, 11271. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47744-x>.

УДК 504.05+502.05+502.65

**ВИЗНАЧЕННЯ МІНЕРАЛЬНОГО АЗОТУ У ВІДВАЛАХ ГРАНІТНОГО
КАР'ЄРУ ТА ПРИЛЕГЛИХ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ УГІДЬ**

**Петрушина Г.О.¹, Максимова Н.М.², Чушкіна І.В.³,
Базель Я.Р.⁴, Ковальова Л.С.¹**

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

*²«Технічний університет «Метінвест політехніка»
вул. Південне шосе, 80, 69008, м. Запоріжжя*

*³Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»
пр. Дмитра Яворницького, 19, 49005, м. Дніпро*

*⁴Університет Павла Йозефа Шафаріка в Кошицях
вул. Мойзесова 11, м. Кошице, Словацька Республіка
petrushyna.h.o@dsau.dp.ua*

Внаслідок розкривних робіт у кар'єрах відбувається переміщення покривних порід у відвали, при цьому порушується ґрунтовий покрив, вирубуються дерева, порушується балансовий режим підземних вод. Все це має суттєвий вплив на екологічний стан довкілля. Відвали видобутку граніту порушують природний ландшафт; є джерелом пилу та інших шкідливих речовин, які можуть негативно впливати на якість повітря в околицях кар'єру; можуть містити токсичні речовини, які можуть проникати у ґрунт та забруднювати його на тривалий час; вони можуть стати джерелом забруднення води у довкіллі, оскільки токсичні речовини з них можуть потрапляти в річки, озера та інші водні джерела, погіршуючи їхню якість.

Часто на місцях розробки корисних копалин, які видобуваються відкритим способом, виникають різні види ерозії, оскільки поверхня землі очищається від рослинності, при цьому зменшується стійкість ґрунту. Це негативно впливає на стан ґрунтового покриву – у результаті падає біологічна продуктивність рослин, знижуються врожаї.

У Рибальському кар'єрі м. Дніпро, який розташований біля злиття річок Самара та Дніпро, насипи складаються з пухких порід, які характеризуються активним самозаростанням. Для того, щоб скоротити площі відчуження, відбувається періодичне досипання розкритих порід поверх лежалих відвалів. Це негативно впливає на екологічний стан земель, зокрема відбувається забруднення ґрунтів прилеглих сільськогосподарських угідь внаслідок вітрової ерозії, спостерігаються суфозійні процеси на прилеглих територіях, порушується суцільність рослинного покриву тощо.

Пил відвалів кар'єру забруднює ґрунти внаслідок механічного перенесення, яке у значній мірі відбувається на ділянках, що не захищені спеціальним екрануючим покриттям або озелененням. Таке забруднення може відбуватись у радіусі до 3-4 км [1]. Це призводить до зменшення врожайності ґрунтів, для деяких культур – майже вдвічі.

Метою роботи є дослідження впливу відвалів Рибальського гранітного кар'єру на родючість ґрунту поля, що знаходиться в 20 м від відвалу, відсіпання розкритими породами якого періодично поновлюється, та ґрунту суфозійної воронки, що утворилась у підніжжя біля відвалу. Для цього провели аналіз зразків відвалу та ґрунту поля на різні показники, в тому числі на вміст нітратів та катіонів амонію.

Пробопідготовку зразків ґрунту проводили за ДСТУ 4287:2004. Вміст нітратів та катіонів амонію визначали фотоколориметричним методом за МВВ №81/12-0723-10 та МВВ №81/12-0727-10 відповідно. Концентрацію нітрогеновмісних речовини досліджували у ґрунтах тіла відвалу, його підніжжя, ґрунтах сільськогосподарського поля, що були відібрані (згідно ДСТУ ISO 10381) у різних його частинах, зокрема вглибині на відстані 10 і 20 м від ґрунтової дороги, що проходить між відвалом та полем, та поблизу із дорогою. Як контроль відібрано зразки ґрунту на віддаленій від відвалу стороні поля.

Згідно ДСТУ 4362:2004 класифікація ґрунтів України охоплює наступне групування за вмістом мінерального азоту (сума NO_3^- та NH_4^+):

Ступінь забезпеченості	Мінеральний азот (N, мг/кг)	Ступінь забезпеченості	Мінеральний азот (N, мг/кг)
Дуже низький	менше 10	Підвищений	25-30
Низький	11-15	Високий	31-35
Середній	16-24	Дуже високий	більше 35

Найменше значення мінерального азоту у зразку, що був відібраний на відкості обриву на висоті 3 м та глибині 10 см і становив 6,2 мг/кг. Також дуже низьким значенням цього показника характеризуються зразки, відібрані з борту суфозійної воронки та у підшви відвалу – 8,6 та 8,7 мг/кг відповідно. На початку поля біля відвалу та у 10 м від воронки вміст мінерального азоту становив 15,1 та 18,9 мг/кг відповідно, що є нижчим, ніж у зразках, відібраних на різних ділянках всередині поля, – у середньому 22,1 мг/кг. Отримані дані підтверджують наявність ерозійних процесів, і як наслідок – забруднення родючих ґрунтів речовинами з поверхні відвалів розкривних порід та зменшення їх якості.

Та частина застарілого відвалу, на якій вже відбулось утворення рослинного покриву, містить його у кількості 19,0 мг/кг, що є близьким до значення мінерального азоту на полі (середній ступінь забезпеченості). Це свідчить про сприятливі умови для інтенсивного самозаростання недіючої частини відвалу. Однак на лежалі відвали продовжують відсипати розкривні породи, що порушує цей процес. Додатковим фактором пилового переносу з утвореного насипу на прилеглі сільськогосподарські угіддя є активізація суфозійних процесів, що негативно впливає на стійкість рослинного покриву.

Відвал діючий та відсипка розкривних порід може відбуватись періодично ще протягом понад десяти років. Тому задля попередження деградації родючих земель необхідно в майбутньому передбачати додаткові заходи з пилопригнічення.

Література:

1. Високолян Н.М., Мартиненко А.П. Рекультивація земель, порушених Живанівським родовищем гранітів. Наукові записки. Вип. 10. Част. I., Кіровоград: КНТУ, 2010. С. 80–82.

УДК 631.8:633.15

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ІНГІБІТОРІВ НІТРИФІКАЦІЇ
ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ НЕПРОДУКТИВНИХ ВТРАТ АЗОТУ В ПОСІВАХ
ОЗИМИХ ЗЕРНОВИХ КОЛОСОВИХ КУЛЬТУР**

**Крамарьов С.М.¹, Чупіков О.М.¹, Хорошун К.О.¹, Петрушина Г.О.¹,
Малоок М.В.², Матросов О.С.²**

¹*Дніпровський державний аграрно-економічний університет
вул. Сергія Єфремова, 25, 49009, м. Дніпро*

²*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро
kramaryov2017@gmail.com*

Азотний фонд ґрунту розподіляється на чотири головні групи: 1) мінеральний азот (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+); 2) легкогідролізуємий (аміди, частина амінів); 3) важкогідролізуємий азот (аміни, частина амідів, необмінного амонію і гумінів); 4) негідролізуємий азот (гуміни, меланіни, бітуми, необмінний амоній). Для характеристики забезпеченості ґрунтів доступним для живлення рослин азотом використовують дані про вміст мінеральних або легкогідролізуємих форм азоту. Вважається, що абсолютна кількість легкогідролізуємого азоту у ґрунтах знаходиться в прямій залежності від вмісту гумусу і валового азоту. Запаси легкогідролізуємого азоту в чорноземах складають: в орному шарі 0,1-0,3 т/га і в метровому – 0,4-0,9 т/га. В процесі сільськогосподарського використання зменшуються запаси в ґрунті мінеральних форм азоту. У розорюваному чорноземі, порівняно з цілинними аналогами, найбільш інтенсивно процес зменшення мінеральних форм азоту виражений в орному шарі, сягаючи 60-90% від загальних втрат азоту.

В основному непродуктивні втрати азоту відбуваються від його вимивання у нижні генетичні горизонти (вертикальна міграція і вимивання за межі ґрунтового профілю атмосферними опадами, що дуже сильно проявляється при зрошенні) і пов'язані з міграційною здатністю, яка характерна для його нітратних форм. Цей процес можливо призупинити з використанням інгібіторів нітрифікації, які селективно діють на мікроорганізми з роду *Nitrosomonas* і таким чином гальмують перетворення амонійних форм Нітрогену в нітратні. На

нітрифікацію, також впливає наявність того чи іншого біометалу в ґрунтовому середовищі, що пригнічує розвиток бактерій. Ці метали, також можуть виконувати роль мікродобрива. Серед них для рослин озимих зернових колосових культур дуже важливий є мікроелемент Купрум. Купрум може приєднати до чотирьох монодентантних лігандів, що забезпечить утворення чотирьох різних речовин. В свою чергу, залучення його іонів може вплинути на фіксацію і залучення Нітрогену, метаболізм, стійкість до різних захворювань. Враховуючи це, метою дослідження є синтез нових інгібіторів нітрифікації на основі Купруму із наступним дослідженням їх структури, властивостей та біологічної активності.

Синтез дослідних речовин в загальному вигляді можна зобразити схемою:



де: a – частка 4-аміно-1,2,4-триазолу; b – частка диціандіаміду; c – частка води, як ліганду; d – частка води, як продукту реакції.

Можна передбачити у відповідності із поставленою схемою утворення 4 речовин з імовірними емпіричними формулами:

1. $[\text{Cu}(\text{ATC})_1(\text{DCD})_1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$;
2. $[\text{Cu}(\text{ATC})_2(\text{DCD})_1(\text{H}_2\text{O})_1]\text{SO}_4$;
3. $[\text{Cu}(\text{ATC})_1(\text{DCD})_2(\text{H}_2\text{O})_1]\text{SO}_4$;
4. $[\text{Cu}(\text{ATC})_2(\text{DCD})_2]\text{SO}_4$.

Комплексні сполуки отримувались шляхом змішування водних розчинів похідних речовин. При цьому одразу випадав осад синього кольору. Осади відфільтровувались, промивались та висушувались на повітрі. Потім цей матеріал був використаний для дослідження фізико-хімічних властивостей та біологічної активності. Повністю висушена речовина зважувалась та фасувалась у ємності із пластика.

Достатньо широко в сільському господарстві використовують рідкі комплексні добрива (РКД) та карбамідно-амонійні суміші КАС-28. Є можливість розчиняти інгібітори нітрифікації в них та разом вносити у ґрунт.

Нами проведено дослідження розчинності комплексних сполук у розчині КАС-28, оскільки це добриво більш розповсюджено та має великий вміст амонійного і амідного Нітрогену. До речі, розчинність отриманих речовин у воді є вкрай низькою. Розчинність встановлювалась поступовим додаванням

розчину КАС-28, що був розведений водою у співвідношенні 1:1 до повного розчинення точної маси речовини. Отримані розчини зберігалися для встановлення їх стійкості. Протягом восьми місяців стан розчину не змінився. Встановлення вмісту основного елементу, Купруму здійснювалось йодометричним методом визначення окисників. Титрування здійснювалось натрій тіосульфатом. Як індикатор був використаний розчин крохмалю. Дослідження структури шляхом виявлення функціональних груп та зв'язків проходило методом інфрачервоної спектроскопії. Знято відповідні ІЧ спектри поглинання та проведене порівняння з літературними даними. В ході роботи було встановлено приналежність усіх максимумів поглинання зв'язкам та групам лігандів.

У роботі заплановано дослідження динаміки зміни кількості амонію та нітрату у дослідних зразках. Експеримент проводився впродовж 140 діб. Найбільше значення середньої арифметичної кількості амонію було притаманно зразку CuNIs-3+N, що містив ґрунт, оброблений розчином дослідної речовини № 3 та сульфатом амонію. В свою чергу, максимальне значення середньої арифметичної кількості нітратів було найменшим для зразку CuNIs-2+N, який містив речовину № 2 та сульфат амонію. Це свідчить про те, що різне співвідношення лігандів у речовинах по різному здійснює вплив на фази процесу нітрифікації. Так, у першому випадку краще проходило інгібування втрати амонію, а накопичення нітратів було середнім у порівнянні з іншими речовинами. В другому ж випадку, інгібування втрати амонію мало середній характер, але швидкість накопичення нітратів була найменшою (табл. 1).

Таблиця 1. Кількісна характеристика проходження нітрифікації

N з/п	Зразок	Середня арифметична кількість, мг		Швидкість нітрифікації, %
		амоній	нітрат	
1	CuNIs-1 + N	107,87	50,18	31,75
2	CuNIs-2 + N	108,43	39,70	26,79
3	CuNIs-3 + N	119,31	49,87	29,48
4	CuNIs-4 + N	101,10	55,29	35,35
5	АТС + N	111,07	41,95	27,41
6	DCD + N	104,30	53,20	33,77
7	N	104,03	56,98	35,33

Найменша швидкість нітрифікації була для дослідного зразка № 2. Вона була, також менша за усі контрольні досліди та становила 26,8 %. Навпаки, найменш ефективною (майже на рівні контролю) була дослідна речовина № 4. Хоча на перших місяцях дослідів швидкість нітрифікації гальмувалась. Така закономірність може бути пояснена ступенем біологічної активності речовин та стійкістю речовини у часі. Якщо розподілити на періоди 140-денне інкубаційне дослідження, можна простежити зміну ступеню пригнічення у відсотках від максимально зареєстрованого результату (табл. 2).

Таблиця 2. Зміна ступеню пригнічення

N з/п	Зразок	Пригнічення нітрифікації від максимального зареєстрованого результату, % за кількість діб				
		0-28	28-56	56-84	84-112	112-140
1	CuNIs-1 + N	35,19	83,34	54,056	16,49	2,38
2	CuNIs-2 + N	56,02	83,48	76,76	71,59	49,64
3	CuNIs-3 + N	51,85	56,77	8,00	7,68	25,46
4	CuNIs-4 + N	59,26	85,54	27,49	Близько до 0	
5	АТС + N	64,36	100,00	70,01	59,34	28,71
6	DCD + N	59,73	91,88	36,71	Близько до 0	

Відомо, що ефективність дії інгібіторів нітрифікації залежить від їх стійкості у ґрунті. Речовини АТС та DCD з часом втрачають ефективність, яка не перевищує 100 діб. Зокрема, до 56 доби здійснюється поступове зростання пригнічення нітрифікації речовинами до досягнення максимального значення. Далі всі інгібітори, включаючи ліганди, поступово або стрімко втрачають свою дію. Провівши порівняння всіх речовин, дослідна речовина CuNIs-2 виявилася в декілька разів стійкішою, не зважаючи на те, що протягом 0-56 доби промислові інгібітори були більш ефективними.

Таким чином, одержано нові комплексні сполуки, які мають властивості інгібіторів нітрифікації. Орієнтовно встановлені склад та структура за допомогою елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Встановлений вміст металу та наявність функціональних груп і зв'язків, які притаманні лігандам, свідчить про утворення комплексних сполук та можливий спосіб приєднання. Запропоновано рекомендації із використання CuNIs-2 для модифікації добрив з метою усунення проблеми не продуктивних втрат Нітрогену та Купруму в чорноземних ґрунтах.

УДК 631.85:631.851

**ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА АГРОХІМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ
ОРТО- ТА ПОЛІФОСФАТІВ АМОНІЮ ЗА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ
ДЛЯ ПЕРЕДПОСІВНОЇ ІНКРУСТАЦІЇ ПОСІВНОГО МАТЕРІАЛУ**

**Крамарьов С.М.¹, Фролов С.В.¹, Пашова В.Т.¹, Хорошун К.О.¹,
Артеменко В.О.¹, Сергієнко А.В.¹, Петрушина Г.О.¹, Крамарьов О.С.²**

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49009, м. Дніпро

²ДУ Інститут зернових культур НААН України

вул. Володимира Вернадського, 14, 49009, м. Дніпро

kramaryov2017@gmail.com

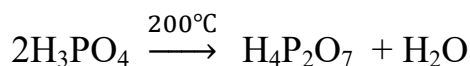
Важливим фактором, який впливає на врожайність сільськогосподарських культур, є рівень забезпеченості ґрунтів фосфором в доступній для рослин формі. Найбільш широко розповсюджений спосіб підвищення рівня засвоюваних фосфатів в ґрунтовому розчині – внесення водорозчинних фосфорних добрив. Вони повинні забезпечувати рівномірне надходження аніонів ортофосфатної кислоти у ґрунтовий розчин впродовж всього вегетаційного періоду, в результаті чого може досягатись оптимальний режим мінерального живлення рослин. Відразу ж після внесення у ґрунт фосфорних добрив, рівень вмісту водорозчинних фосфатів поступово знижується внаслідок їх адсорбції кореневими системами рослин, мікроорганізмами, поглинання зовнішньою поверхнею ґрунтових мінералів, фіксацією оксидами і гідроксидами алюмінію і феруму, поглинанням ґрунтовими колоїдами і т. ін.

Поряд з цим у ґрунті навколо гранул внесених добрив утворюється тривало існуючі високо концентровані області, в яких зосереджуються фіксовані фосфати і поряд з ними присутні аніони H_2PO_4^- і HPO_4^{2-} , які в залежності від рН ґрунтового розчину, знаходяться в різній мірі в доступній для рослин формі. Для фосфору характерна дуже низька його міграція у ґрунті. Зокрема, коефіцієнт дифузії водорозчинних фосфатів у ґрунті дуже низький і варіює в чорноземах звичайних в межах $9,2-10 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. З вище перелічених причин у

всіх ґрунтово-кліматичних зонах України коефіцієнт використання фосфору з фосфоровмісних добрив невисокий і варіює в межах 17% за розкидного способу внесення добрив та до 27% за локального. У зв'язку з цим виникає необхідність в проведенні пошуку шляхів підвищення рівня доступності фосфору для рослин з внесених в ґрунт фосфоровмісних добрив і зростання коефіцієнту використання з них рухомих форм фосфору. В основному низький коефіцієнт використання фосфору з фосфорних добрив обумовлений фіксацією його аніонів катіонами двовалентних металів з утворенням слаботорозчинних фосфатів.

Для зменшення рівня хімічного зв'язування аніонів ортофосфатної кислоти H_2PO_4^- в слаботорозчинні фосфати кальцію та магнію в чорноземних ґрунтах і фосфати алюмінію та феруму в кислих дерново-підзолистих і сірих лісових ґрунтах нині в виробничих умовах широко використовують сіль поліфосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, водний розчин якої випускається під торговою маркою рідкі комплексні добрива.

Численні польові досліді, проведені на карбонатних ґрунтах переконливо показали їх незаперечні переваги у порівнянні з амонійними солями ортофосфатної кислоти. Це пояснюється тим, що поліфосфати амонію взаємодіють з ґрунтовими мінералами переважно за сорбційними, а не хімічними механізмами, що призводить до значно меншого руйнування карбонату кальцію, який є основою родючості ґрунтів. Однак, виробництво поліфосфатів амонію пов'язано з великими енергетичними витратами, викликаними необхідністю нагрівання екстракційної або термічної ортофосфатної кислоти до 200 °С, щоб від двох молекул цієї кислоти відірвати одну молекулу H_2O з подальшим утворенням пірофосфатної кислоти за такою схемою:



Тому для вирішення цієї проблеми ми пішли іншим шляхом, використавши як добриво значно дешевший, не дефіцитний водний розчин солі монофосфату амонію. У розчині цієї солі створили середовище з рН 5,5, яке характерне для корневих ексудатів, ввівши до складу даного розчину сульфатну і

лимонну кислоти. Завдяки слабко кислій реакції даного добрива, аніон H_2PO_4^- , який утвориться після дисоціації монофосфату амонію в ґрунтовому розчині, не буде з великою швидкістю взаємодіяти з катіонами кальцію та магнію і значно більш тривалий проміжок часу буде знаходитись у доступній для рослин формі.

Отримані таким чином розчини монофосфату амонію з рН 5,5 нами були використані для проведення передпосівної інкрустації насіння соняшнику. Справа в тому, що всім без виключення сільськогосподарським культурам на початку їх онтогенезу потрібен фосфор в доступній формі у вигляді аніону H_2PO_4^- . І він міститься в насінні усіх сільськогосподарських культур у вигляді органо-мінеральної речовини фітину. Але після двох тижнів від початку проростання насіння усі наявні в ендоспермі насінини запаси фітину будуть повністю вичерпані і виникає дефіцит фосфору. Якщо в цей період росту рослин не провести ліквідацію його дефіциту, то це ж відразу призведе до зниження врожайності сільськогосподарських культур. В зв'язку з цим для ліквідації цього дефіциту перед пророщуванням насіння соняшнику оброблялось водними розчинами 0,001% концентрації монофосфату амонію з рН 5,5. В попередньо проведених дослідженнях нами вже була встановлена ця оптимальна концентрація водного розчину монофосфату амонію, яка використовувалась для проведення передпосівної інкрустації насіння. Подальше збільшення концентрації водного розчину монофосфату амонію призводить до зростання осмотичного тиску і сольового індексу, який викликає пригнічення росту та розвитку рослин. На стадії проростання насіння рухомі форми фосфору сильно впливають на ріст і розвиток первинних корінців, які під його впливом стають довшими і більш розгалуженими проникаючи у більш глибоко розташовані шари ґрунту. Тому основна наша увага була зосереджена на рості і розвитку кореневої системи проростків соняшнику на початку онтогенезу рослин.

Лабораторну схожість насіння і енергію його проростання визначали згідно з Державним стандартом України 4138-2002 «Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості» та Міжнародною асоціацією з контролю за якістю насіння ISTA. Схожість і енергію проростання визначали у відсотках до загальної кількості взятого на пророщування насіння, як середнє між чотирма пробами. Для визначення цих показників з фракції чистого насіння відбирали

підряд чотири проби по 100 насінин і пророщували їх у чашках Петрі між фільтрувальним папером. Чашки Петрі розміщували у термостаті, де підтримували температуру +20°C. За проростанням насіння спостерігали щоденно впродовж 7 діб. Схожість виражали відсотковим відношенням кількості насіння, що проросло, до загальної кількості висіяного. Через три доби пророщування визначали енергію проростання, а через 7 – лабораторну схожість. Отримані дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Вплив водних розчинів монофосфату амонію з рН 5.5
на ріст і розвиток первинних корінців соняшнику

№ з/п	Варіанти дослідів	Поява сходів, %	Довжина корінців, см
1	Контроль (вода)	60	2,5
2	Монофосфат амонію	40	3,7
3	Монофосфат амонію рН 5,5 H ₂ SO ₄	65	5,0
4	Монофосфат амонію рН 5,5 лимонна кислота	65	5,0
5	Монофосфат амонію рН 5,5 H ₂ SO ₄ + лимонна кислота	65	5,1
6	Монофосфат амонію рН 5,5 H ₂ SO ₄ + лимонна кислота + карбамід	71	6,2

З наведених в табл. 1 даних найвищу ефективність було виявлено у варіанті 6, в якому довжина первинних корінців у порівнянні з варіантами 3-5 була більшою на 1,0-1,2 см, а у порівнянні з монофосфатом амонію з рН 6,5 первинні корінці соняшнику були довшими на 2,5 см.

Отже, результати досліджень свідчать, що для зменшення фіксації рухомих форм фосфору з водних розчинів монофосфату амонію в бакових сумішах, що використовуються для проведення передпосівної інкрустації насіння з використанням монофосфату амонію, потрібно підтримувати рН 5,5.

**ОЦІНКА ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЦІННОСТІ КОРМІВ
ДЛЯ ВЕЛИКОЇ РОГАТОЇ ХУДОБИ**

Рула І.В.¹, Карлова Л.В.¹, Карлов С.О.², Колбаса Д.С.¹

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

rula.i.v@dsau.dp.ua, karlova71@ukr.net

²Фермерське господарство «Івер Тільдум»

вул. Тільдум 50, 7877, м. Хьойланнет, Норвегія

Scripkaromeo20@gmail.com

На сьогоднішній день у тваринництві, з метою прогнозування росту, розвитку та продуктивних якостей сільськогосподарських тварин, зокрема великої рогатої худоби, при розрахунку норм годівлі значну увагу приділяють енергетичній цінності кормів. Як відомо, корми містять енергію, що накопичена в білках, жирах та вуглеводах, і саме за їх співвідношенням в кормах і розраховують загальну поживну цінність останніх.

Більшість авторів рекомендує розраховувати енергетичну цінність кормів за класичними методиками в кормових або обмінних одиницях [1]. Поживність кормів раніше прийнято було визначати за кормовими одиницями (КО), які в різних країнах світу визначали з урахуванням різних величин: 1 кг сухого вівса, крохмального еквіваленту, 1 кг сухого ячменя (скандинавська кормова одиниця), тощо. В наукових дослідженнях проводять визначення енергетичної цінності кормів також прямим методом – розрахунком обмінної енергії корму за різницею вмісту валової енергії (ВЕ) корму, який згодовують тваринам, та виділеної енергії з калом, сечею і газами шляхом спалювання середніх зразків корму у калориметричній бомбі. Тому для оцінки термохімічних змін, що відбуваються в дослідних зразках ячменя та пшеничних висівок, та уточнення енергетичної цінності кормів, були застосовані термогравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) аналізи [2]. Дослідження проводили в динамічному режимі зі швидкістю

нагрівання 10 °C/хв в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey", з чутливістю гальванометрів TG, DTG, DTA 500 мкВ. Маса зразків становила 100 мг, еталонний зразок – Al₂O₃. Енергія активації термоокиснювальної деструкції зразків була визначена за методом Бройдо [3].

Результати досліджень зразків висівок пшеничних та ячменя представлені у вигляді кривих (рис. 1) втрати маси (а), диференціально-термічного (б) та диференційно-термогравіметричного (в) аналізів. Як видно, дериватограми досліджуваних зразків (рис.1) мають однотипний характер, зі зміщенням ендотермічних піків у різні термічні діапазони. Механізми реакцій термічного розкладання досліджуваних зразків достатньо складний. Однак зміни ентальпії, які виражалися в ендо- та екзотермічних ефектах, дають можливість припустити наявність перебігу наступних процесів.

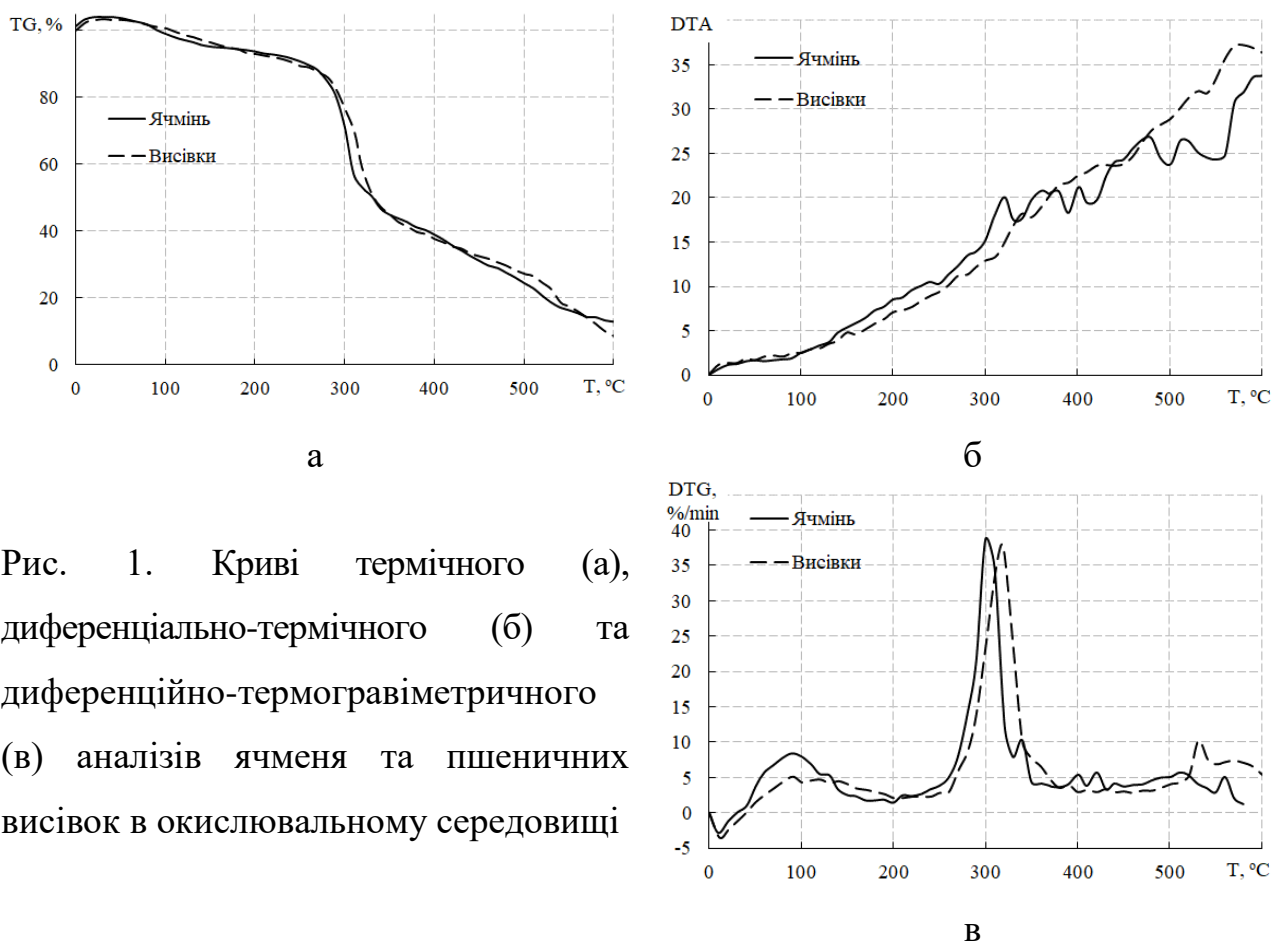


Рис. 1. Криві термічного (а), диференціально-термічного (б) та диференційно-термогравіметричного (в) аналізів ячменя та пшеничних висівок в окислювальному середовищі

Незначна втрата маси зразків, що супроводжується невеликим ендотермічним ефектом, відбувається в температурному інтервалі від 80 до 150 °С, що пояснюється наявністю в дослідних зразках ~ 1,5 % вологи.

Значна втрата маси зразків ячменя та пшеничних висівок відбувається в температурному інтервалі 220-370 °С, зразки при цьому втрачають ~ 42 % ваги, а енергія активації процесу термодеструкції зразків на даному етапі найбільша і складає 64 кДж/моль для ячменя та 75 кДж/моль для пшеничних висівок. В цьому температурному інтервалі розкладаються жири, фосфоліпіди, складні вуглеводи, такі як геміцелюлоза та целюлоза [4], тому даний етап характеризується високими значеннями DTG, а також супроводжується незначними ендотермічними ефектами.

Таким чином, проведені дослідження дають можливість кількісно оцінити процес зневоднення зразків під час нагрівання, визначити зону їх термічної стійкості та початок інтенсивної термічної деструкції, а отримані експериментальні значення теплових ефектів добре корелюють з літературними даними.

Література:

1. Богданов Г.О., Кандиба В.М., Ібатуллін І.І. та ін. (2012). Норми і раціони повноцінної годівлі високопродуктивної великої рогатої худоби. Довідник-посібник. К.: Аграрна наука, 296 с.

2. Kharytonov M., Martynova N., Babenko M., Rula I., Sytnyk S., Bagorka M., Gavryushenko O. (2019). Bioenergetic assesment of sweet sorghum grown on reclaimed lands. Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering. Т. 12, Vol. 12.№ 3. Р. 89-92. <http://acta.fih.upt.ro/pdf/archive/ACTA-2019-3.pdf>

3. Broido, A. A. (1969): Simple. Journal Polymer of Science, 7(3): 1761–1763.

4. Мельник О.Ю., Ковбаса В.М., Перепелиця О.П., Лазаренко М.В. (2005). Дослідження термічної стійкості модифікованих крохмалів різних видів. Харчова промисловість. № 4. С. 56.

Секція 3

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

ДЕКОНТАМІНАЦІЯ ОТРУЙНИХ РЕЧОВИН

В МІКРОЕМУЛЬСІЇ «ОЛІЯ У ВОДІ»

Вахітова Л.М., Короткіх М.І., Дзюба О.І.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

вул. Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ

lubovvakhitova@gmail.com

Однією з вимог до сучасних деконтамінаційних систем є універсальність, що передбачає одночасне розкладання речовин VX, GB, GD та HD – типу за нуклеофільним та окиснювальним механізмами. Пероксид водню (H_2O_2) у вигляді нейтральної форми проявляє окиснювальну активність, а в лужних середовищах трансформується в пероксид аніон HO_2^- , що є потужним α -нуклеофілом. Суттєвим обмеженням щодо застосування гідрофільного агенту H_2O_2 для розкладання отруйних органічних речовин є висока гідрофобність субстратів.

Метою даного дослідження є вивчення кінетики нуклеофільного розкладання пероксид-аніоном (HO_2^-) 4-нітрофенілового естеру діетилфосфорної кислоти (параоксон, PO) та окиснення пероксидом водню метилфеніл сульфідом (MPhS) в мікроемульсії типу «олія у воді» у присутності активаторів (NH_4HCO_3 чи $B(OH)_3$). Для утворення мікроемульсій використовували детергенти трьох типів: катіонний – цетилпіридиній хлорид (CPCl), аніонний – додецилсульфат натрію (SDS) та нейтральний – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенілполіетиленгліколь (X-100).

На рис. 1 представлені кінетичні дані з нуклеофільного заміщення PO та окиснення MPhS в мікроемульсіях (ME), що містять H_2O_2 - HO^- в присутності та відсутності активаторів. Константи швидкості другого порядку $k_{HO_2^-}$ (нуклеофільне заміщення) та $k_{H_2O_2}$ (окиснення) є позірними величинами. Вони

розраховані із загальних концентрацій HOO^- аніону та H_2O_2 , що знаходяться в системі в залежності від рН.

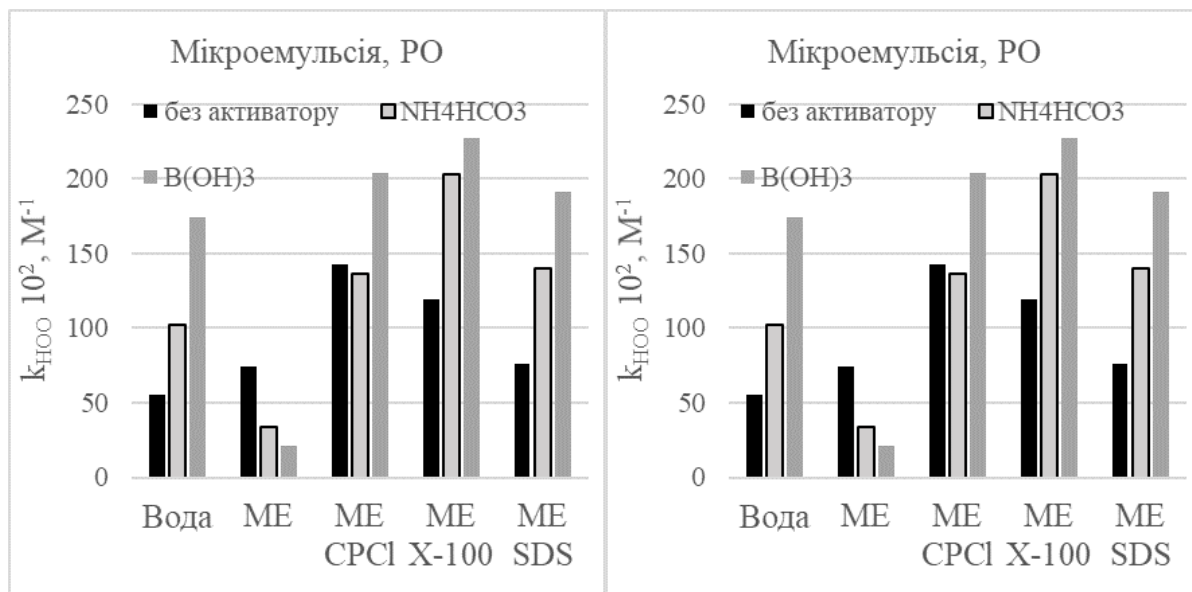


Рис. 1. Значення констант швидкості другого порядку розкладання параоксону та метилфенілсульфиду у мікроемульсіях

За результатами вивчення кінетики можливо запропонувати рейтинг досліджених деконтамінаційних систем у напрямку зменшення універсальної окиснювально-нуклеофільної ефективності: $\text{ME X-100} \geq \text{ME CPCI} > \text{ME SDS}$. Оскільки не спостерігається критична різниця окисно-нуклеофільної активності аніонів HCO_3^- , $\text{B(OH)}_3(\text{OOH})^-$ та $\text{B(OH)}_2(\text{OOH})^{2-}$, то слід віддати перевагу бікарбонат-каталізованим системам. Окрім економічних та екологічних переваг NH_4HCO_3 є більш розчинною речовиною у воді (9,59г/100 г води), аніж B(OH)_3 (2,66 г/100 г води), що значно спрощує приготування деконтамінаційних розчинів у польових умовах

Отримані результати дозволяють констатувати, мікроемульсії, що містять пероксид водню, катіонний детергент та активатор, забезпечують високий рівень солюбілізації субстратів – симуляторів бойових отруйних речовин, підвищують реакційну здатність окиснювачів і нуклеофілів (у порівнянні з водними розчинами), прості в приготуванні та екологічні. Перелічені обставини дають підстави розглядати ці середовища як перспективні складові для руйнування екотоксичних сполук за окиснювально-нуклеофільним механізмом.

**СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ Cu(II)
З ТРІС-(ГІДРОКСИМЕТИЛ)-АМІНОМЕТАНОМ**

Гуляєв В.М., Коваленко А.Л., Філімоненко О.Ю.,

Кізимішина Т.О., Бреже О.Р.

Дніпровський державний технічний університет

вул. Дніпробудівська, 2, 51900, м. Кам'янське

ddtu.kafpb@ukr.net

Комплексні сполуки використовують в різних галузях хімічної технології, вони володіють біологічною активністю, проявляють цитотоксичну, анти-вірусну дію, їх можна використовувати для синтезу рідкоземельних металів [1]. Раніше нами одержано координаційні сполуки Cu(II) з тріс-(гідроксиметил)-амінометаном – $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ – ТРІС частково протонованого $[\text{Cu}(\text{ТРІС}_{2-\text{H}})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [2] та протонованого типів $[\text{Cu}(\text{ТРІС})_2\text{SO}_4]$ [3] з метою одержання іммобілізованих лікувальних препаратів та сорбентів афінної хроматографії.

Розроблені методи синтезу сполук Cu(II) з ТРІС – частково протонованого типу $[\text{Cu}(\text{ТРІС}_{2-\text{H}})\text{NCS}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сполука одержана шляхом обробки комплексу $[\text{Cu}(\text{ТРІС}_{2-\text{H}})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ водним розчином NaNCS .

Сполука $[\text{Cu}(\text{ТРІС}_{2-\text{H}})\text{NCS}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є мікрокристалічною речовиною блакитного кольору, розчиняється у воді і органічних розчинниках – метанол, диметилсульфоксид, не розчиняється в етанолі, естерах і ацетоні. Молекулярна електропровідність мілі-молярних свіжоприготовлених водних розчинів сполуки при 20 °С складає 100, 139, 125, 140 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, з часом не змінюється, що вказує на бінарний характер електролітів. рН розчину – 7,60 і з часом не змінюється.

Сполука $[\text{Cu}(\text{ТРІС}_{2-\text{H}})\text{NCS}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ досліджена методами електронної і ІЧ-спектроскопії, магнетохімії. Електронні спектри сполуки в індивідуальному стані характеризуються широкою полосою поглинання з максимумом $\sim 16800 \text{ см}^{-1}$, яка розщеплюється. Біля $\sim 6500 \text{ см}^{-1}$ і 4500 см^{-1} є два максимуми і

один перегин кривої в області $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$. Можна передбачити, що симетрія координаційного октаедричного поліедру наближається до квадратної піраміди, з витягнутим аксиальним зв'язком. Криві поглинання у воді, характеризуються широкою асиметричною полозою поглинання з максимумом $\sim 15900 \text{ см}^{-1}$.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів $[\text{Cu}(\text{TPIC}_2\text{-H})\text{NCS}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}(\text{TPIC}_2\text{-H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ свідчить, що крива поглинання сполуки $[\text{Cu}(\text{TPIC}_2\text{-H})\text{NCS}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ суттєво відрізняється від спектру $[\text{Cu}(\text{TPIC}_2\text{-H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, що свідчить про змінну дентатності TPIC. В області поглинання NCS-груп спостерігаються полоси, які свідчать про містковий характер зв'язку ц.і. з NCS-групами. Дані температурної залежності магнітної сприйнятливості свідчать про сильну обмінну взаємодію антиферомагнітного типу між атомами міді ($I = 10 \div 27 \text{ см}^{-1}$). Сполука $[\text{Cu}(\text{TPIC}_2\text{-H})\text{NCS}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в індивідуальному стані має полімерну будову і характеризується цис-розташуванням двох аміногруп в екваторіальній площині.

Література:

1. Синтез нових комплексних сполук на основі амінокислотних похідних 1,2-нафтохінону / М. В. Русин, С. І. Троценко, О. Б. Миколів, Л. Р. Журахівська, Н. Г. Марінцова // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 131-134.

2. Гуляев В.М. Коваленко А.Л., Філімоненко О.Ю., Мартемянов В.В., Кізімішина Т.О. / Синтез координаційних сполук Cu(II) з 2-аміно-2-гідроксиметил-1,3-пропандіолом, їх модифікація та бактерицидна дія // Журнал «Питання хімії та хімічної технології». ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, 2022. – 4 (143) – С.31-39.

3. Коваленко А.Л., Богиня О.С., Кізімішина Т.О., Діброва М.В. Комплексні сполуки Cu(II) з аміноспиртами – фармакологічні бактерицидні речовини та сорбенти афінної хроматографії / Матеріали XIV Всеукраїнської науково – практичної конференції «Біотехнологія XXI століття», присвячена 135 річчю від дня народження Палладіна. – Київ: КПІ. – 20 травня 2020 р. – С. 123.

УДК 547.759.4

СИНТЕЗ НОВИХ 4-ОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДО[4,5-*b*]- ІНДОЛІЗИНІВ

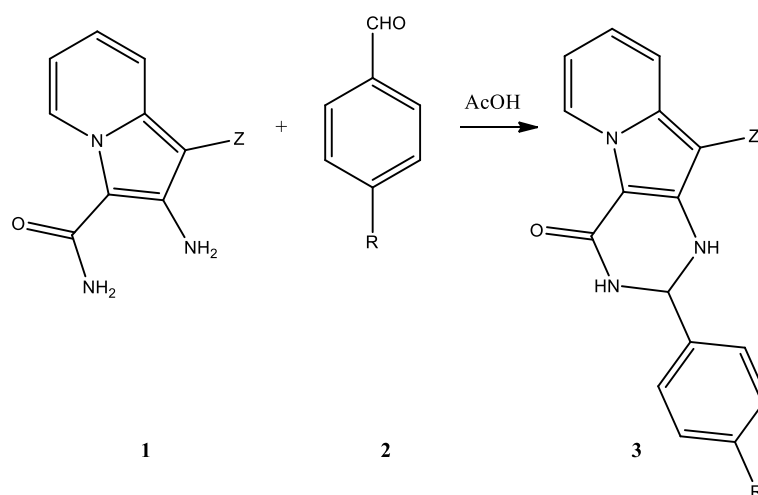
Кашнер О.Ю., Хорошилов Г.Є.

Луганський національний університет ім. Т. Шевченка

вул. Ковалю, 3, 36014, м. Полтава

tauglygena@gmail.com

Продовжуючи вивчати синтетичні можливості індолізинів **1** [1] ми ввели в реакцію з ними ароматичні альдегіди **2**. При кип'ятінні суміші **1** з невеликим надлишком **2** в оцтовій кислоті, були отримані з високим виходом гідровані піримідо[4,5-*b*]індолізини **3**.

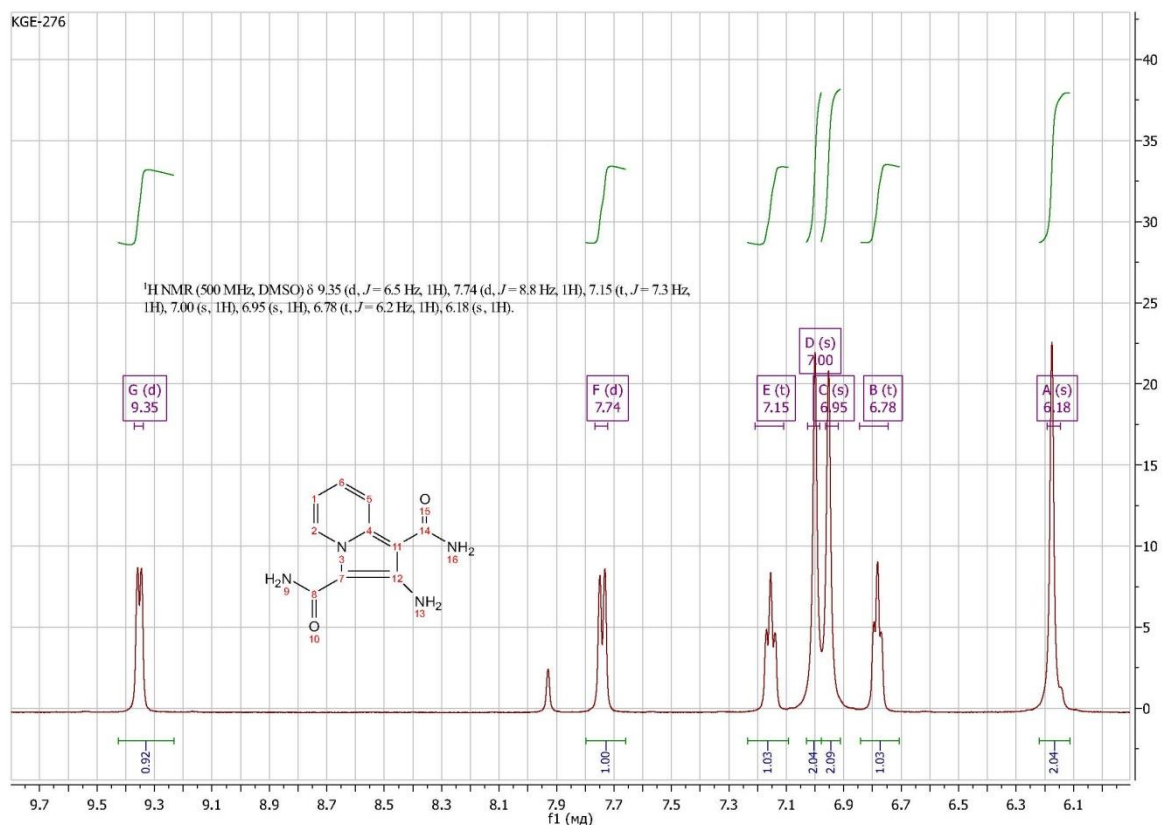


Z= CN, COOEt; R= H, Cl, CH₃O.

Будову сполук **3** беззаперечно підтверджено за допомогою ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C та хромато-мас-спектрометрії. Так, в спектрах ЯМР ¹H крім сигналів протонів піридинового циклу та ароматичного фрагменту, присутні 2 сигнали у вигляді синглетів NH груп та сигнал протону Н-2 піримідинової системи.

Ми не ризикнули ввести в ці перетворення індолізин **1c** (Z=CONH₂), який було отримано за раніш апробованою методикою [2].

В якості прикладу наведено частину спектру ЯМР ¹H сполуки **1c** (відсутні сигнали розчинника та домішок води).



Література:

1. Кашнер О.Ю., Хорошилов Г.Є., Красюк В.А., Дубко Т.І. Вивчення реакційної здатності похідних індолізіну з утворенням нових спірозаміщених сполук. 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. – С. 210-211.

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 р. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2021. – С. 83.

1,2,4-ТРИАЗОЛВМІСНІ ШИФОВІ ОСНОВИ З ПРОТИТУБЕРКУЛЬОЗНОЮ АКТИВНІСТЮ

Сливка М.В., Король Н.І., Фізер М.М., Шарга Б.М.

Ужгородський національний університет

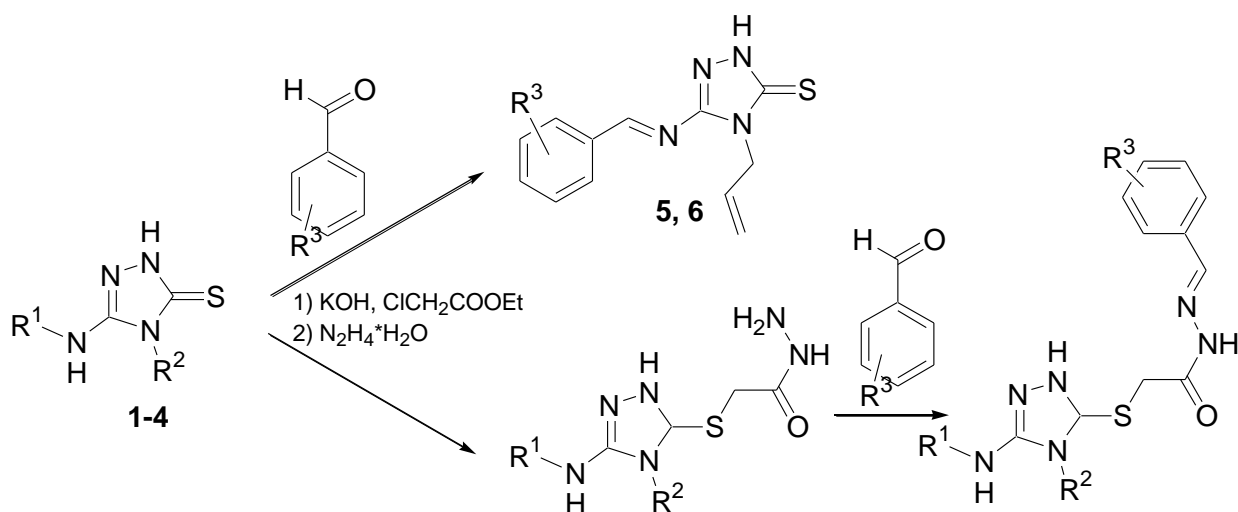
вул. Підгірна, 46, 88000, м. Ужгород

nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

В літературі описані дані, які вказують на протитуберкульозні властивості похідні симетричних триазолів [1-3], причому сполуки, які містили фрагмент гетерілгідразону проявляли достатньо високий рівень активності. Базуючись на цьому, а також на проведених QSAR дослідженнях, нами було виділено ряд сполук-лідерів серед 5-аміно-4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонів, що містять зазначені фрагменти та проведено їх синтез (схема 1).

Цільові сполуки синтезовано шляхом додавання до розчину вихідного триазолу **1-4** в етановій кислоті відповідного альдегіду; реакційну суміш нагрівали на водяній бані протягом 1 години і до гарячої маси додавали малими порціями дистильовану воду до появи помутніння; утворений осад кристалізували із водно-етанольної суміші (6:4).

Схема 1



$R^1 = \text{H}$ (1, 2, 3, 7, 9, 11); C_6H_5 (4, 8, 10, 12); 7, 8

$R^2 = \text{allyl}$ (1, 2); C_6H_5 (3, 4, 7-12);

$R^3 = 4\text{-(CH}_3)_2\text{N}$ (5, 9); $2,4\text{-Cl}_2$ (6, 11, 12); 3-NO_2 (10)

Сполуки **5, 6, 9-12** було протестовано на біологічну активність по відношенню до штамів туберкульозу. Отримані результати зведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Протитуберкульозна активність триазолів 5, 6, 9-12

Сполука	Концентрація	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5
5	0.500 мг/мл	+	+	-	-	-
	0.250 мг/мл	-	+	-	-	-
6	0.500 мг/мл	+	+	+	+	+
	0.250 мг/мл	-	-	-	-	-
9	0.500 мг/мл	+	+	-	+	-
	0.250 мг/мл	-	-	-	-	-
10	0.500 мг/мл	+	+	-	-	-
	0.250 мг/мл	-	+	-	-	-
11	0.500 мг/мл	+	+	-	-	-
	0.250 мг/мл	+	+	-	-	-
12	0.500 мг/мл	-	+	-	-	-
	0.250 мг/мл	-	-	-	-	-

Примітка: +: чутливий, препарат подавляє розвиток туберкульозу,

- : стійкий, палички туберкульозу стійкі до репарату.

Література:

1. Küçüküzgel S. G., Çıkla-Süzgün P. (2015) Recent advances bioactive 1,2,4-triazole-3-thionesю European Journal of Medicinal Chemistry, 97, 830-870.

2. Mobinikhaledi A., Foroughifar N., Khanpour M., Ebrahimi S. (2010) Synthesis of some novel Schiff bases containing 1,2,4-triazole ring. European Journal of Chemistry, 1, 33-36.

3. Seelam N., Shrivastava S. P., Prasanthi S., Gupta S. (2016) Synthesis and in vitro study of some fused 1,2,4-triazole derivatives as antimycobacterial agents. Journal of Saudi Chemical Society, 4, 411-418.

УДК 546.05 + 546.06

**ЕЛЕКТРОННА БУДОВА π -КОМПЛЕКСІВ СКЛАДУ $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}]$
З МАЛЕЇНОВОЮ КИСЛОТОЮ В ЯКОСТІ ЛІГАНДУ
У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ**

Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.

Дніпровський національний університет ім. О. Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро

protactinium91.jk@gmail.com

Дослідження π -комплексів Купруму(I) з органічними лігандами викликають суттєвий інтерес завдяки можливим способам їх використання. Серед сфер їх застосування можуть бути каталізатори органічних реакцій, речовини з антибактерицидними властивостями та багатофункціональні композити.

В попередніх роботах нами були проведені квантово-хімічні розрахунки комплексів складу $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, де L – молекулярна та депротоновані за першим та другим ступенем дисоціації молекули малеїнової кислоти [1, 2]. З'ясована їх геометрична будова, енергетика зв'язків, особливості розподілу потенціалу електронної густини між атомами в комплексах, енергетичні ефекти утворення досліджуваних сполук та розподіл ефективного заряду (NBO) на лігандах та атомах комплексоутворювачах (Купруму). Для доповнення попередньо отриманих результатів представляло інтерес дослідити електронну будову π -комплексів $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, зокрема граничні молекулярні орбіталі. Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмного пакету Gaussian 09 на рівні DFT. Більш детально методика виконання розрахунків наведена в роботі [3].

Для всіх комплексів вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) більшою мірою розподіляється на (Cu_2Cl_2) -фрагменті та частково на молекулах малеїнової кислоти (рис. 1). А нижча вакантна молекулярна орбіталь (НВМО) навпаки, розподіляється майже повністю на молекулах органічного ліганду (рис. 2) за рахунок утворення слабких водневих зв'язків атомом Гідрогену карбоксильної

групи та атомом Хлору (Cu_2Cl_2)-фрагменту. Суттєво відрізняється від інших досліджуваних комплексів форма ВЗМО у комплексі $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$. Це може бути зумовлено тим, що молекула $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$ є нейтральною, а $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HM})_2]$ та $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$ є аніонними комплексами. Для досліджуваних комплексів були розраховані енергії ВЗМО та НСМО (табл. 1).

Таблиця 1. Енергії ВЗМО, НСМО та E_{gap}

Комплекс	$E(\text{ВЗМО}), \text{ а.о.}$	$E(\text{НСМО}), \text{ а.о.}$	$E_{\text{gap}}, \text{ а.о.}$
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$	-0,27814	-0,09828	-0,17986
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$	-0,21405	-0,06027	-0,21378
$[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$	-0,18967	-0,01327	-0,17647

З результатів, наведених в табл.1 видно, що стабільність комплексів спадає в ряду $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2] \rightarrow [\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{M}^{2-})_2]$. Таким чином, з точки зору електронної будови МО комплекс $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{HM}^-)_2]$ є найбільш стабільним серед досліджуваних комплексів у водному розчині. Отримані результати доповняють уявлення про структуру та будову комплексів $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ у водному розчині з малеїною кислотою в якості ліганду.

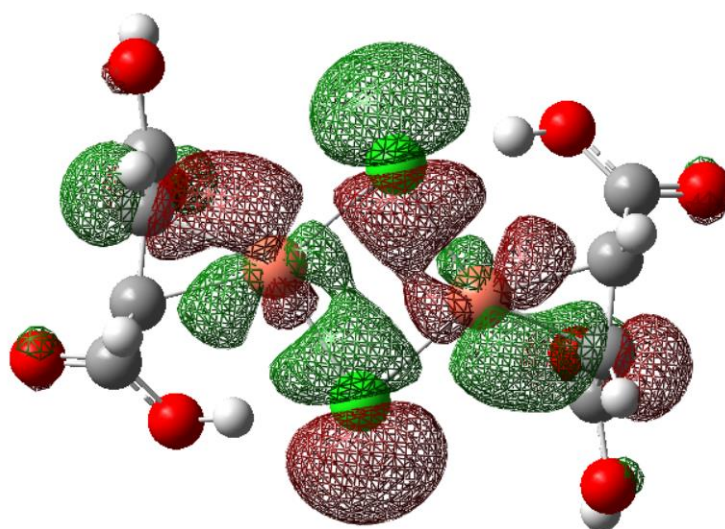


Рис. 1. ВЗМО комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

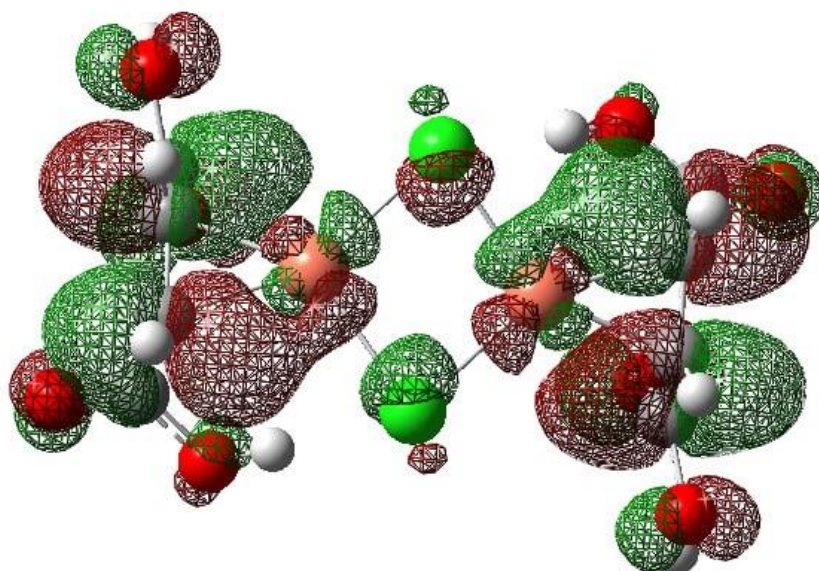


Рис. 2. НВМО комплексу $[\text{Cu}^+_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{M})_2]$

Література:

1. Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А. (2023). Моделювання кластерів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ у водному розчині. Хімічні проблеми сьогодення, С. 22-22.
2. Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф. (2023). Квантово-хімічне моделювання π -комплексів $[\text{Cu}^+_2\text{Cl}_2(\pi\text{L})_2]$ з малеїновою кислотою в якості ліганду. Актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи, 116-118.
3. Kurasova Y.D., Vargalyuk V.F., Polonsky V.A. (2022). Quantum chemical modeling of aquachlorocomplexes of Cu^+ with acrylic, maleic and fumaric acids. Journal of Chemistry and Technologies, 30(3), 530-536. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.263280>

ГАЛОГЕНУВАННЯ 3-МЕТИЛ(ФЕНІЛ)-2-(ПРОП-2-ІН-1-ІЛТІО)-7-(ТРИФЛУОРОМЕТИЛ)ХІНАЗОЛІН-4(3H)-ОНІВ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.

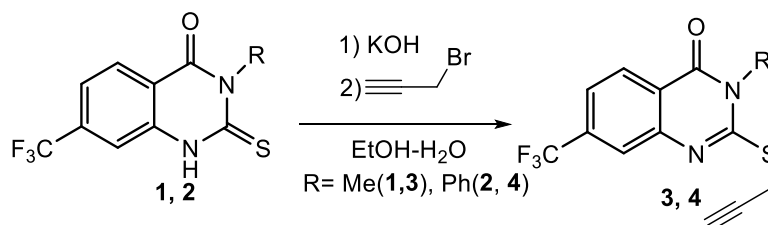
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000 м. Ужгород

diana.kut@uzhnu.edu.ua

Хіназоліновий фрагмент входить до складу багатьох природних алкалоїдів. Перспективним методом синтезу конденсованих похідних хіназоліну є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ). Метою даної роботи є дослідити регіональність електрофільної гетероциклізації S-алкінільних тіоестерів 7-CF₃-заміщеного хіназолін-4-ону під впливом таких електрофільних реагентів як галогени.

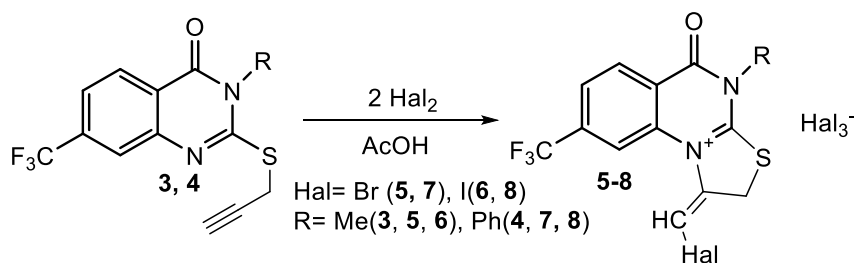
Об'єктом дослідження вибрано 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтїо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-они **3**, **4**, які одержували реакцією алкілювання 3-метил(феніл)-2-тіоксо-7-(трифлуорометил)-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-онів **1**, **2** пропаргілбромідом в спиртово-лужному середовищі.



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 в якості електрофільних реагентів брому та йоду 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 галогенофункціоналізованих поліконденсованих хіназолінів. Взаємодія тіоестеру **3** з галогенами в середовищі хлороформу при кімнатній температурі та постійному перемішу-

ванні 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 йодом та бромом регіоселективно аелює 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. Слід відмітити, що в результаті галогенування тіоестеру **3** утворюється один конфігураційний ізомер.



Введення фенільного замісника в положення 3 тіоестеру **4** не впливає на регіоселективність та стереоселективність галогенування 3-феніл-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-7-(трифлуорометил)хіназолін-4(3*H*)-ону. Встановлено, що галогеноіндукована циклізація тіоестеру **4** в середовищі льодяної оцтової кислоти відбувається з утворенням солей **7**, **8** ангулярної будови.

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 галогенів і отримано потенційно біологічно активні солі тіазолінохіназолінів ангулярної будови. Показано, що природа галогену та природа замісника в положенні 3 хіназоліну не впливають на регіоселективність процесу галогеноіндукованої циклізації.

УДК 628.4.033:362.12

РОСЛИННІ ЗАЛИШКИ – ЕКОЛОГІЧНА КАТАСТРОФА ЧИ УПУЩЕНА ВИГОДА

Науменко О.П., Кулініч М.А., Плахотін К.О., Науменко О.О.

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет»

просп. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

olexandr.p.naumenko@gmail.com

Щорічно комунальники та садівники [1, 2] кілька разів згрібають тони рослинних залишків до куч – власноруч створюючи місце зимового затишку не тільки мілким тваринам, а й умови до збереження та розмноження шкідників. При розчиненні залишки виділяють газу, серед яких найбільш руйнівним за впливом на навколишнє середовище вважається метан – більше CO_2 за об'ємом у 5...6 разів та за активністю у 20 разів. Незважаючи на заборону та значні штрафи, люди продовжують палити купи рослинних залишків, надовго руйнуючи ґрунт під вогнищем. Тліючі купи виділяється вкрай отруйні речовини, як-то бензопірен та діоксини. При тлінні 100 кг рослинних залишків утворюється десь 5 кг золи, викидається майже 0,3 кг чадного газу та до 1 кг мікрочастинок, які вміщують пил, окис азоту, пестициди, радіонукліди, важкі метали...

Моделювання на прикладі опалого листя направлене на дослідження можливості створення в умовах комунальних господарств та присадибних ділянок ресурсозберігаючої екотехнології та доступного автономного обладнання утилізації рослинних залишків з отриманням практичної вигоди.

Література:

1. Utilization of residues on homestead and outdoor plots / O.P. Naumenko, M.A. Kulinich, K.O. Plakhotin // Proceedings of the I International Scientific and Practical Conference, 10 – 13 January Milan, Italy, P. 625-626.

Режим доступу: <https://current-issues-of-science-and-integrated-technologies.pdf>.

2. Marketing component of resource-saving environmental technologies of fallen leaves utilization / O.P. Naumenko, M.A. Kulinich, K.O. Plakhotin, O.O. Naumenko // Економічний вісник. Дніпро: ДНВЗ УДХТУ, 2022. №16(2). – С.137-143.

**СИНТЕЗ НАСИЧЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ З
ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ
ПОДВІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА ПОДАЛЬШОГО
ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЛКІЛЮВАННЯ**

Семено В.В.¹, Куніцький А.Г.², Григоренко О.О.¹

¹Київський національний університет ім. Т. Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, м. Київ

² Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»

проспект Перемоги, 37, 03056, м. Київ

volodymyrsemeno@gmail.com

Сучасні тренди в розробці нових лікарських засобів – концепція виходу з площини [1], та використання конформаційно утруднених будівельних блоків [2] – значно змінили класичні уявлення та вимоги до структури біологічно активних сполук. Зокрема, медичні хіміки почали використовувати насичені будівельні блоки частіше, ніж великі ароматичні молекули [3]. Як логічний висновок з вищесказаного, особливої уваги набула концепція використання біоізостерного заміщення [4]. Слід також відзначити, що піролідиновий фрагмент є одним з найбільш розповсюджених вторинних амінів, який зустрічається у медичній хімії [5]. В той же час, деякі біциклічні біоізостери піролідину досі залишаються невідомими.

В рамках попередніх досліджень було розроблено метод синтезу ряду біцикло[2.1.0]пентанів («хаузанів»), що у загальному вигляді ґрунтується на приєднанні електрофілів до подвійного зв'язку циклопентанкарбоксилату **1** із утворенням адуктів **2** [6]. За дії гексаметилдисилазиду літію похідні **2** зазнають внутрішньомолекулярної циклізації, а шляхом подальшого лужного гідролізу естерного угруповання було синтезовано ряд хаузанкарбонових кислот **3** (Схема 1).

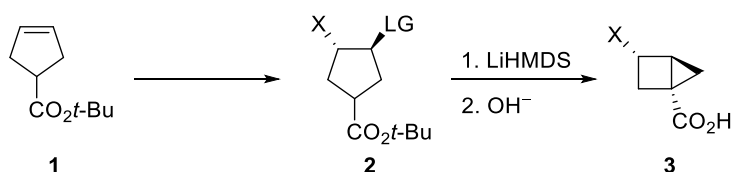


Схема 1. Синтез хаузанкарбонових кислот

Використовуючи вищеописаний підхід, нами був розроблений мультиграмовий, препаративний метод отримання біциклічних похідних піролідину, який ґрунтується на наступних перетвореннях (Схема 2). Виходячи з комерційно доступної кислоти **4**, проводилось перегрупування Курціуса та зняття Вос-захисту, таким чином отримували ключовий інтермедіат – амін **5**, з якого в ході подальшого перетворення синтезували відповідний тозил-сульфамід **6**, останній вступав у реакцію електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку в різних умовах, таким чином були отримані прекурсори **7** для подальшої циклізації.

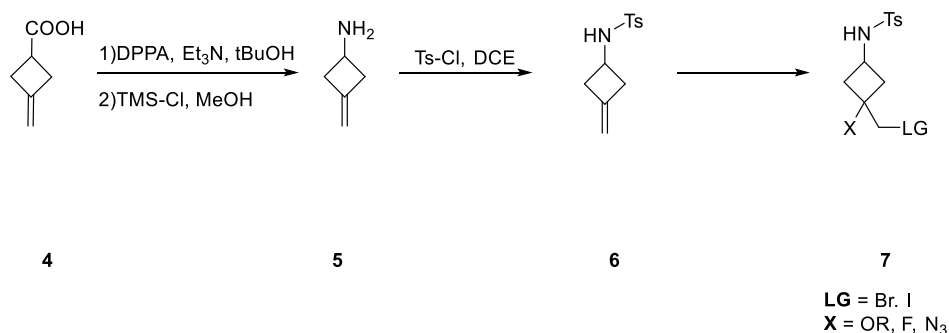


Схема 2. Синтез прекурсорів для внутрішньомолекулярної циклізації

Прекурсори **7** зазвичай утворювалися у вигляді суміші двох діастереомерів **7-1** та **7-2**, для розділення останніх була успішно підібрана хроматографічна система розчинників. Таким чином, ізомер **7-1** отримували у чистому вигляді. Після широкого підбору умов, серед яких були такі основи як трет-бутоксид натрію, бутиллітій, поташ та гідроксид калію у різних розчинниках, були знайдені оптимальні умови для проведення внутрішньомолекулярної циклізації. Оптимальною основою для отримання сполук по типу **11** виявився гідрид натрію, а розчинником диметилформамід.

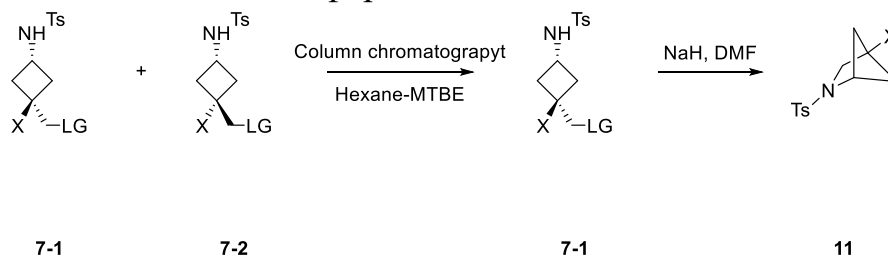


Схема 3. Отримання біциклічних біоізостерів

Таким чином, була отримана низка тозилатів **11**, які є біоізостерами піролідину. Наразі проводиться інтенсивна робота по пошуку оптимальних умов видалення тозилного захисту та вимірюванню фізико-хімічних характеристик детозильованих амінів у порівнянні з їх моноциклічними аналогами. Повний список отриманих толизатів наведений на рисунку **1**.

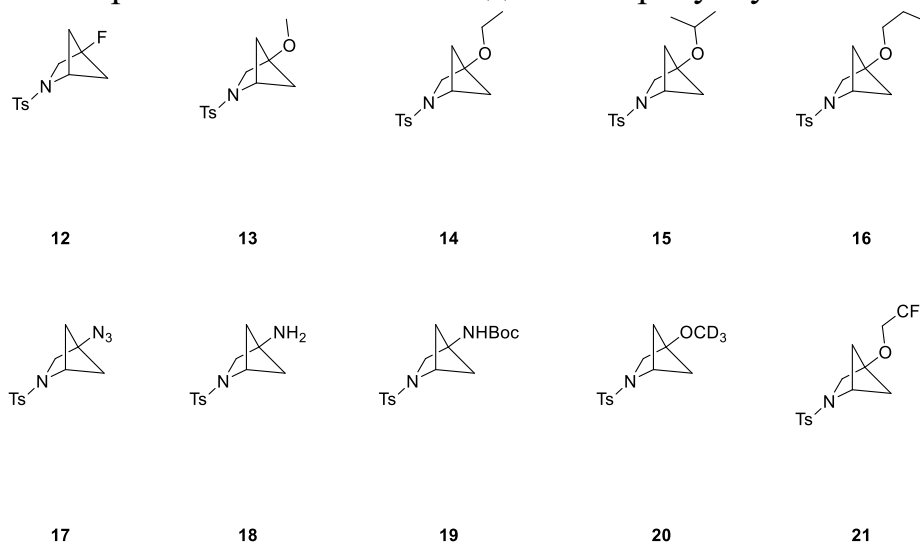


Рис 1. Список отриманих сполук

Література:

1. Lovering, F.; Bikker, J.; Humblet, C. Escape from flatland: increasing saturation as an approach to improving clinical success. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 6752-6756.
2. Mann A. Conformational restriction and/or steric hindrance in medicinal chemistry. In *The Practice of Medicinal Chemistry*, 3rd ed.; Wermuth, C., Ed.; Academic Press/Elsevier: Amsterdam, **2008**; 363.
3. Goldberg F.W.; Kettle, J. G.; Kogej T.; Perry, M. W.; Tomkinson, N. P. Designing novel building blocks is an overlooked strategy to improve compound quality. *Drug Discov. Today* **2015**, *20*, 11-17.
4. Burkhard, J. A.; Wagner, B.; Fischer, H.; Schuler, F.; Müller, K.; Carreira, E. M. Synthesis of azaspirocycles and their evaluation in drug discovery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3524-3527
5. Roughley, S. D.; Jordan, A. M. The medicinal chemist's toolbox: an analysis of reactions used in the pursuit of drug candidates. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451-3479.
6. Semeno V. V., Vasylychenko V. O., Vashchenko B. V., Lutsenko D. O., Iminov R. T., Volovenko O. B. Grygorenko O. O. Building the Housane: Diastereoselective Synthesis and Characterization of Bicyclo[2.1.0]pentane Carboxylic Acids. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2321–2337.

УДК: 547.79-3:542.057

**«ONE-POT» СИНТЕЗ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ
3-R-5-(2-АМІНОФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ЯК ЛІГАНДІВ**

Шабельник К. П., Гапонов О. О., Коптева С. Д.,

Оковитий С. І., Коваленко С. І.

Запорізький державний медико-фармацевтичний університет

пр. Маяковського, 26, 69035, м. Запоріжжя

Дніпровський національний університет ім. О. Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро

kovalenkosergiy@gmail.com

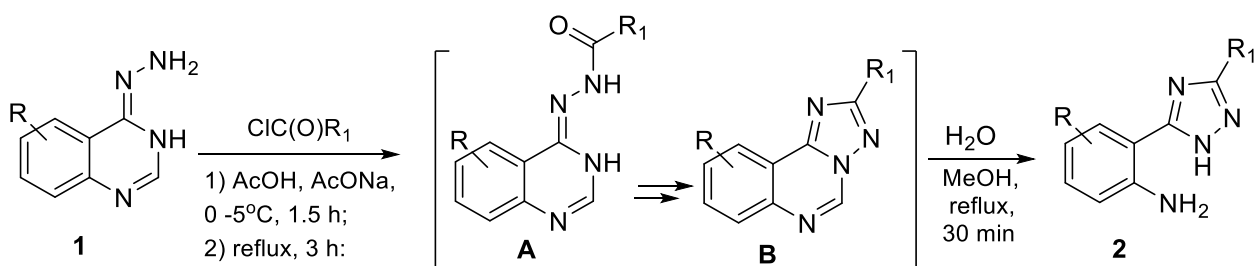
Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових лігандів, які здатні утворювати кінетично та термічно стабільні металокомплекси. Певної уваги у цьому плані заслуговують похідні 1,2,4-триазолів, по-перше, для них характерна різнопланова біологічна активність [1, 2]; по-друге, це можливість синтезу на їх основі бідентатних лігандів, які є найбільш затребуваними об'єктами у хімії, за рахунок їх здатності координуватися з перехідними металами [3, 4]. Структура гетероциклу та варіювання функціональних замісників дозволили синтезувати координаційні сполуки з різноманітними властивостями (антикорозійні та фотоматеріали, полімери, барвники, біологічно активні сполуки та ін.). Зрештою, відомі металокомплекси з високою протипухлинною, антимікробною та протигрибковою активністю і, цілком імовірно, що взаємодії ліганд-метал є важливими у механізмі біологічної дії даних сполук.

Цікавими лігандами (HL) у реакціях комплексоутворення могли б виступити і 3-R-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазоли – бінуклеофіли, які за рахунок наявності у молекулі атомів Нітрогену та амінофенільного фрагменту можуть забезпечувати утворення донорно-акцепторних зв'язків з іонами перехідних металів. Методи синтезу деяких із них відомі і включають у себе декілька стадій: ацилювання 4-гідразинохіназоліну активованими кислотами, гетероциклізація 4-ацил-гідразинохіназолінів та нуклеофільна деградація триазоло[1,5-с]хіназолінів [5]. Тим більш, що для даного класу сполук характерна висока

протимікробна [6], рістрегулююча [7] активність та фунгіцидна дія щодо фітопатогенних грибів [8]. Отже, розробка простих методів синтезу 3-R-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазолів, дослідження їх поведінки у реакціях комплексоутворення та вивчення впливу комплексоутворювача на біологічну дію, безперечно, є своєчасним та актуальним.

Для цільових 3-R-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазолів **2** був розроблений «one-pot» синтез, який полягав у взаємодії 4-гідразинохіназолінів **1** з хлорангідрідами кислот у оцтовій кислоті при наявності натрій ацетату без виділення проміжних продуктів реакції, з наступним розщепленням піримідинового циклу утворених 2-R-триазоло[1,5-с]хіназолінів (інтермедіат **B**) під дією нуклеофілу (вода) за кислотного каталізу. Важливим при проведенні синтезу є поетапне підняття температури (від 0-5 °С при ацилюванні до 130 °С при гетероциклізації) та видалення розчинників з реакції під вакуумом (схема 1). При цьому цільові продукти утворюються з виходами 80-95%. Крім того, для урізноманітнення структури продуктів реакції нами обрано 2 точки рандомізації, які є замісниками у бензойному кільці хіназоліну та зрештою, у ацильній групі реагенту. Зазначене надало можливість простежити вплив замісників на процес комплексоутворення та деякі кореляції між структурою та протимікробною активністю.

Схема 1

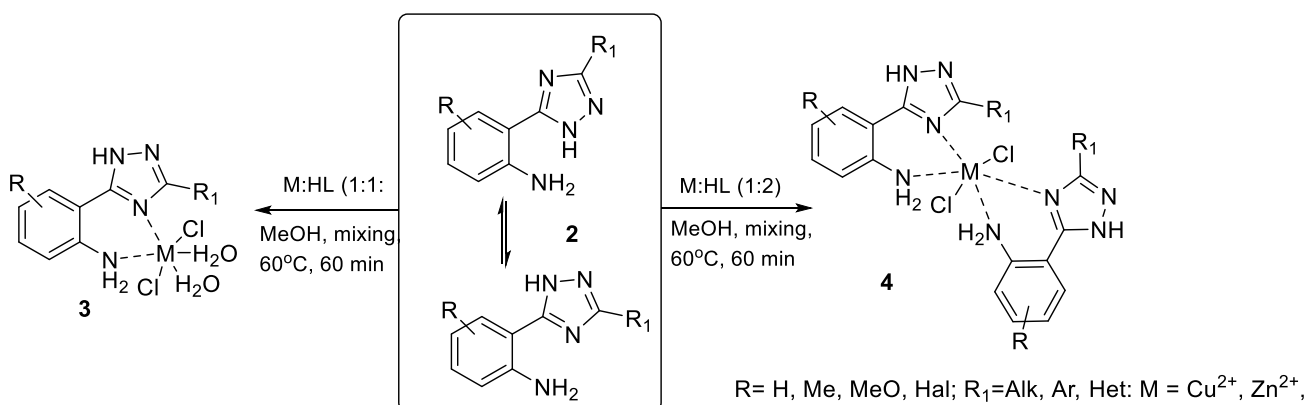


R= H, Me, MeO, Hal; R₁=Alk, Ar, Het

Важливо, що для сполук **2** характерна азол-азольна таутомерія відповідно до наявності атомів водню у циклі (N1-H, N2-H і N4-H) та існування кожного таутомеру у вигляді як мінімум 2 конформерів за рахунок можливості обертання замісників у положеннях 3 і 5 [8], а отже можливості утворення

різноманітних комплексів (схема 2). Так, взаємодія сполук **2** із $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ або $\text{ZnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при співвідношенні реагентів $\text{M}:\text{HL}=1:1$ у метанолі проводить до утворення запропонованих нами сполук **3** (схема 2). Комплекси **3** є стабільними, зеленого або жовтого кольору. Ймовірно, комплекси **4** також утворюються і при взаємодії сполук **2** із зазначеними солями при співвідношенні реагентів $\text{M}:\text{HL}=1:2$. Вони мають подібне забарвлення, але відрізняються розчинністю (не розчинні в органічних розчинниках).

Схема 2



Попередньо будова синтезованих сполук підтверджена елементним аналізом, спектрофотометрією, ЯМР-спектрами, остаточної структури будуть встановлені за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Проведені мікробіологічні дослідження комплексу іонів Cu(II) з 2-(3-феніл-1H-1,2,4-триазол-5-іл)аніліном (структури **4**) показали, що він проявляє антибактеріальну активність щодо штамів *Ps. aeruginosa* та *St. aureus* (МІК 25 мкг/мл; МБЦК 50 мкг/мл) та протигрибкову активність щодо штаму *C. albicans* (МІК та МФЦК 50 мкг/мл). По відношенню до штамів мікобактерій туберкульозу *M. tuberculosis H37Rv* та *M. fortuitum* досліджені сполуки виявились малоактивними.

Література:

1. Abdelli A., Azzouni S., Plais R., ... Prim D. (2021). Recent advances in the chemistry of 1,2,4-triazoles: Synthesis, reactivity and biological activities. *Tetrahedron Letters*, 86, 153518. doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.153518.

2. Teixeira M. M., Carvalho D. T., Pinto E. (2022). New Antifungal Agents with Azole Moieties. *Pharmaceuticals*, 15, 1427. doi.org/10.3390/ph15111427.

3. Haasnoot J. G. (2000). Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 200–202: 131–185. doi:10.1016/s0010-8545(00)00266-6.

4. Aromí G., Barrios L. A., Roubeaub O., Gamez P. (2011). Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials *Coordination Chemistry Reviews*, 255: 485–554. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038.

5. Kholodnyak S. V., Schabelnyk K. P., Zhernova G. O., ...Okovytyy S. I., Shishkina S. V. (2015). Hydrolytic cleavage of pyrimidine ring in 2-aryl-[1,2,4]-triazolo[1,5-c]quinazolines: physico-chemical properties and hypoglycemia activity of the synthesized compounds. *NEWS OF PHARMACY*, 3(83): 9-17.

6. Білий А.К., Коваленко С.І., Антипенко Л.М., Камишний О.М., Поліщук Н.М. Протимікробна та протигрибкова активність 2-[3-гетерил-1Н-1,2,4-триазол-5-іл]феніл}амінів та продуктів їх гетероциклізації. Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. 2013. № 2(12), С. 80-82.

7. Білий А. К., Коваленко С. І., Приходько О. Б., Емець Т. І. Дослідження рiстстимулюючої активності 2-гетерил[1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів та продуктів їх нуклеофільної деградації. Запорізький медичний журнал. 2013. № 2(77), С. 83-86.

8. Antypenko L., Sadykova Z., Shabelnyk K., Hassan F, Steffens Karl, Kovalenko S., Meyer Vera, Garbe Leif (2019). Synthesis and mode of action studies of novel {2-(3-R-1H-1,2,4-triazol-5-yl)phenyl}amines to combat pathogenic fungi. *Archiv der Pharmazie*, 352(10), 1900092. doi.org/10.1002/ardp.201900092.

9. Pylypenko O.O., Okovytyy S.I., Sviatenko L.K., Kovalenko S.I. (2022). Tautomeric behavior of 1,2,4-triazole derivatives: combined spectroscopic and theoretical study. *Struct Chem.*, 34, 181–192. doi.org/10.1007/s11224-022-02057-0.

**РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 1-МЕТИЛ-3-АЛКІЛ-2-(ГІДРОКСИМІНО-
МЕТИЛ)ІМІДАЗОЛІЙ БРОМІДІВ У ПРОЦЕСАХ ПЕРЕНОСУ
ФОСФОНІЛЬНОЇ ГРУПИ**

Шумейко О.Є., Карпичев Є.А. Бураков М.І.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ

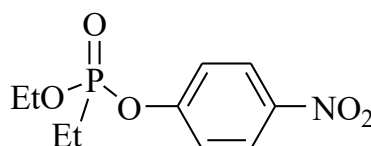
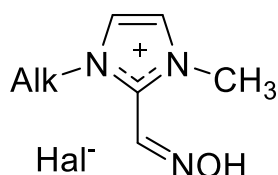
вул. Харківське шосе 50, 02155, Київ

Інститут органічної хімії НАНУ

вул. Мурманська, 5, 02660, Київ

ashumeiko@ukr.net

Амфифільні 1-метил-3-алкіл-2-(гідроксимінометил)імідазолій броміди (I – III) є привабливою основою для міцелярних систем, здатних ефективно розщеплювати етери кислот фосфору та сірки [1]. Перевагою даних сполук є оптимальне співвідношення основності та нуклеофільності їх функціональної оксимної групи, що дозволяє проводити процеси розщеплення складноестерних зв'язків з високими спостережуваними швидкостями у відносно «м'яких» умов ($\text{pH} \leq 9.5$).



$\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ (I), $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (II), $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (III).

4-нітрофенілдиетилфосфонат (НФДЕФС)

Вивчення реакційної здатності сполук I – III у процесах розщеплення модельного фосфорорганічного субстрату НФДЕФС та їх аналіз у рамках псевдофазної розподільної моделі (див. табл.) показало, що нуклеофільність оксиматної групи при варіюванні довжини алкільного замісника, істотно не змінюється, у той час як міцелярні ефекти, що спостерігаються, відрізняються дуже істотно. Це є наслідком того, що найбільший внесок у зростанні швидкості реакції, що спостерігається, вносить ефект концентрування учасників

реакції в міцелах, який, у свою чергу, безпосередньо залежить від гідрофобних властивостей речовин I – III [2].

Таблиця. Фізико-хімічні властивості сполук I – III

та їх реакційна здатність у процесах розщеплення НФДЕФС (вода; 25 °С)

№	pK_a	χ	$K_2^M / V_M, c^{-1}$	$K_2^M, л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$	$K_S, л/моль$	ККМ (моль/л)
I	8.48 ($\chi = 1.0$)	1.0	0.58	0.29	55	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	7.93 ($\chi = 0.1$)					
II	8.53 ($\chi = 1.0$)	1.0	0.54	0.22	100	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	7.77 ($\chi = 0.1$)					
III	7.74 ($\chi = 0.1$)	0.25	0.50	0.20	190	$2.5 \cdot 10^{-4}$
		0.125				

Примітка: величини pK_a отримані спектрофотометричним методом; χ – мольна частка сполук I – III у соміцелах із ЦТАБ

Література:

1. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 1) / Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. // Укр. хім. ж. 2020. Том 86. № 7. С. 3-31.

2. Reactivity of nucleophiles and α -effect in substitution processes at electron - deficiency centers (Part 2) / Popov A., Kapitanov I., Serdyuk A., Shumeiko A. // Укр. хім. ж. 2020. Том 86. № 8. С. 77-100.

**TD DFT ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОМЕР-ЗАЛЕЖНОЇ
ФОСФОРЕСЦЕНЦІЇ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ**

Мінаєв Б.П., Панченко О.О.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

бул. Т. Шевченка, 81, 18031, м. Черкаси

panchenko9b@gmail.com

У зв'язку з екологічними проблемами та зростаючими витратами на рідкоземельні матеріали, в даний час розпочато розробку матеріалів без важких атомів з тривалим (триpletним) випромінюванням як альтернативу фосфоресцентним функціональним матеріалам на основі рідкоземельних металів для багатьох сучасних технологій, включаючи оптичні датчики та органічні світлодіоди (OLED) [1-2]. Багато повністю органічних сполук з термічно активованою уповільненою флуоресценцією (TADF) добре зарекомендувало себе в технології OLED як випромінювачі TADF та/або хости TADF [3]. Повністю органічні випромінювачі, що демонструють сильну фосфоресценцію при кімнатній температурі (RTP), добре конкурують зі звичайними фосфоресцентними випромінювачами на основі Pt-, Pd-, Os-, Ru-, Ir, які зазвичай використовуються як індикатори (люмінесцентні зонди) оптичних датчиків кисню [4]. Нове покоління повністю органічних матеріалів TADF також показало багатообіцяючу чутливість до кисню [5]. За відсутності кисню час життя RTP і TADF, які використовуються як люмінесцентні зонди оптичних датчиків кисню, зазвичай знаходиться в діапазоні від мікросекунд до мілісекунд [1]. У присутності кисню RTP і TADF можна повністю гасити, і швидко флуоресценцію, що раніше спостерігалось лише для органічних сполук. Стратегія молекулярного дизайну донор-акцептор (DA) широко використовується для розробки як RTP, так і TADF сполук. У найкращих випадках сполуки RTP з відносно великим синглетно-триpletним розщепленням (ΔE_{ST}), є локально збудженими (1LE) або являють собою синглетні стани з перенесенням заряду (1CT) та можуть бути близько розташовані з вищим триpletним станом 3CT . У

цьому випадку можна отримати високі швидкості міжсистемного перетину (ISC) (вище 10^{11} c^{-1}), що сприяє ефективному заселенню найнижчого локально збудженого (^3LE) триплетного стану та його подальшої емісійної релаксації, завдяки чому одержується ефективна RTP.

Нами за допомогою численних теоретичних підходів було досліджено результати фосфоресценції при кімнатній температурі і термічно активованої затриманої флуоресценції для двох повністю органічних нещодавно синтезованих ізомерів (скорочено TPA24DBT, TPA35DBT), що містять два електрон-донорні трифеніламіни і один електрон-акцепторний дибензотіофен-2-іл(феніл)метанон (рис. 1). З метою оцінки потенціалу нових ізомерних люмінофорів для застосування в OLED та кисневих датчиках, вплив молекулярних замін двох похідних TPA та дибензотіофен-2-іл(феніл)метанону (DBT) було проведено структурну оптимізацію всіх ізомерів в рамках теорії функціоналу густини (DFT) з функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G(p,d) (рис. 1). Молекули було одержано в синглетному основному стані (S_0) і в першому збудженому триплетному стані (T_1); (одержано за допомогою підходу UB3LYP без обмежень за спіном). Було отримано та проаналізовано реальні частоти коливань, що вказують на точний глобальний мінімум на поверхні потенційної енергії для кожного ізомеру.

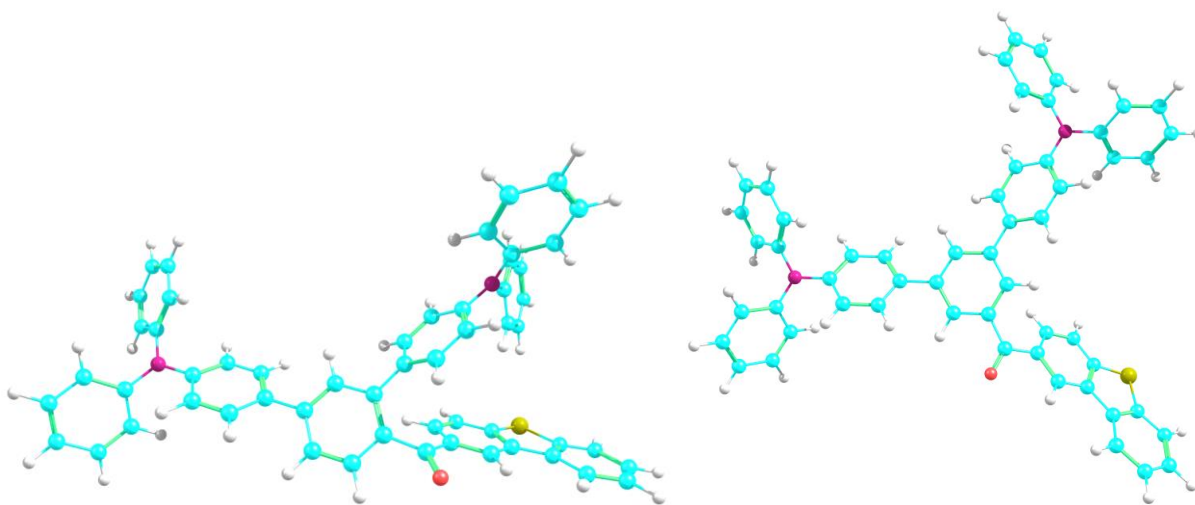


Рис. 1. Оптимізовані структури молекул TPA24DBT і TPA35DBT

Відповідно до результатів TD DFT, видимий хвіст утворюється в обох ізомерах шляхом переходу з переносом заряду (СТ) $S_0 \rightarrow S_1$ НОМО-LUMO природи (203 \rightarrow 204) і зустрічається приблизно на 429-439 нм. Відповідно до прогнозів TD DFT він є дуже інтенсивним, має велику силу осцилятора f та узгоджується з експериментальними значеннями поглинання. Природа $S_0 \rightarrow S_1$ переходу відповідає перенесенню заряду від правого фрагмента ТРА до акцепторної частини DBT (рис. 2). Для ізомерів ТРА24DBТ і ТРА35DBТ спостерігаються невеликі загальні густини для НОМО і LUMO електронів (в області найближчого фенільного кільця ТРА для ізомеру ТРА24DBТ). У ізомері ТРА35DBТ густина НОМО розміщена дещо делокалізовано серед двох донорних частин ТРА через центральне фенільне кільце (рис. 2) і перекриття з розподілом LUMO акцептора DBТ є вищим, а також СТ хвостом інтенсивності поглинання.

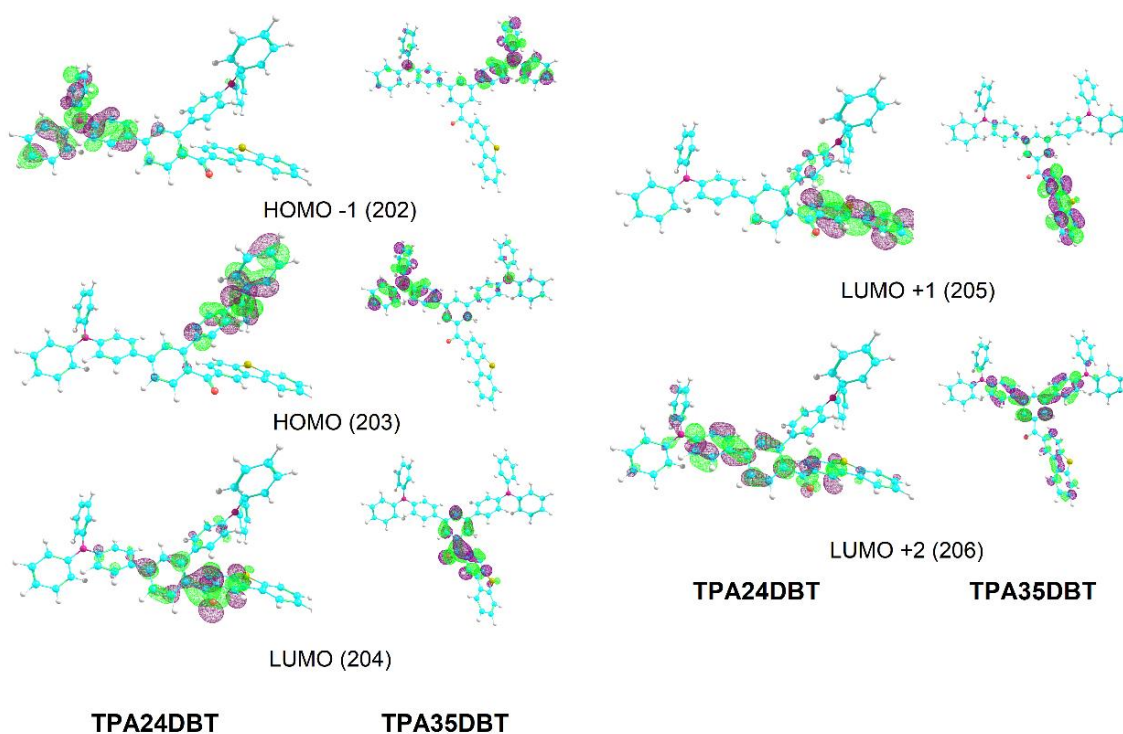


Рис. 2. Орбіталі НОМО-1, НОМО та LUMO, LUMO+1, LUMO+2 досліджуваних ізомерів

Отже, нами досліджено два ізомерні похідні трифеніламіну та дибензо-тіофен-2-іл(феніл)метанону як активні електрооптичні матеріали для електролюмінесцентних приладів та оптичних сенсорів. Для цих сполук була виявлена або термічно активована уповільнена флуоресценція, або фосфоресценція при кімнатній температурі, що сильно залежить від положень заміщення донорних і акцепторних груп. Такі дуже різні фотофізичні властивості досліджуваних ізомерів зумовлені різними енергетичними щілинами між їх низько розташованими синглетними та триплетними станами з різним типом перенесення заряду та локально збудженою природою, а саме 0.27 еВ для ТРА24DBТ і 0,32 еВ для ТРА35DBТ.

Література:

1. Uoyama H. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence / H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi // *Nature*. – Vol. 492. – 2012. – P. 234–238.
2. Zhang G. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging / G. Zhang, G.M. Palmer, M.W. Dewhirst, C.L. Fraser // *Nat. Mater.* – Vol. 89. – 2009. – P. 747–751.
3. Hong G. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones / G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J.M. Busch, S. Bräse, G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J.M. Busch, S. Bräse // *Adv. Mater.* – Vol. 33. – 2021. – P. 2005630.
4. Quaranta M. Indicators for optical oxygen sensors / M. Quaranta, S. M. Borisov, I. Klimant // *Bioanal. Rev.* – Vol. 4. – 2012. – P. 115–157.
5. Tonge C. M. Color-Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence in Oxadiazole-Based Acrylic Copolymers: Photophysical Properties and Applications in Ratiometric Oxygen Sensing / C. M. Tonge, N. R. Paisley, A. M. Polgar, K. Lix, W. R. Algar, Z. M. Hudson // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – Vol. 12. – 2020. – P. 6525–6535.

УДК [552.574.08:533.587]:535.33:544.18

**КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ
ЕЛЕКТРОННОГО СТАНУ АТОМІВ КАРБОНУ У СИСТЕМІ
«МЕТАН-ВУГІЛЛЯ» В УМОВАХ ЕФЕКТИВНОЇ
СОРБЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ**

Токар А.В., Вакуленко А.В.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49009, м. Дніпро

atokar_2004@ukr.net

На початковому етапі досліджень принципового значення набуває питання вибору модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного відтворення особливостей будови ароматичних фрагментів вуглефікованої органіки та міжфазних взаємодій у системі «метан-вугілля», й одночасно були б достатньо простими з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків, що спрямовані на вивчення сорбційної здатності циклічних структур із системою спряжених зв'язків по відношенню до газоподібних вуглеводнів.

За допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення $RVE1RVE/6-311++G(d,p)$ нами було досліджено особливості міжмолекулярних взаємодій, які виникають між двома цілком неполярними молекулами – бензену та метану. Слід зауважити, що взаємодії такого типу викликають значну зацікавленість, перш за все, з точки зору теоретичного обґрунтування їх природи, а також можуть слугувати відправною точкою для здійснення попереднього оцінювання деяких енергетичних та спектральних характеристик цих систем. У випадку споріднених взаємодій, що виникають між ароматичними фрагментами молекул, частіше за все мають справу із проявами так званих *стекінг*-ефектів [1–3], які відіграють вирішальну роль у забезпеченні стабільності багатьох макромолекул, у тому числі й біополімерів, що містять ділянки гетероциклічної будови, зокрема протеїнів та нуклеїнових кислот. Одержані результати наведено на рис. 1.

При цьому подовжений зв'язок $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ спрямований переважно до подвійного зв'язку кільця, а не до центру молекули бензену. Відповідно, слід припустити, що сорбційна взаємодія еволюційно супроводжується зміною частот коливань у молекулі метану під впливом слабких дисперсійних сил, й не пов'язана із дією магнітного поля, індукованого всередині ароматичного кільця. Відтак, розвиток системи спряження є важливою структурною характеристикою вугілля, що пов'язана із проявами міжфазної взаємодії.

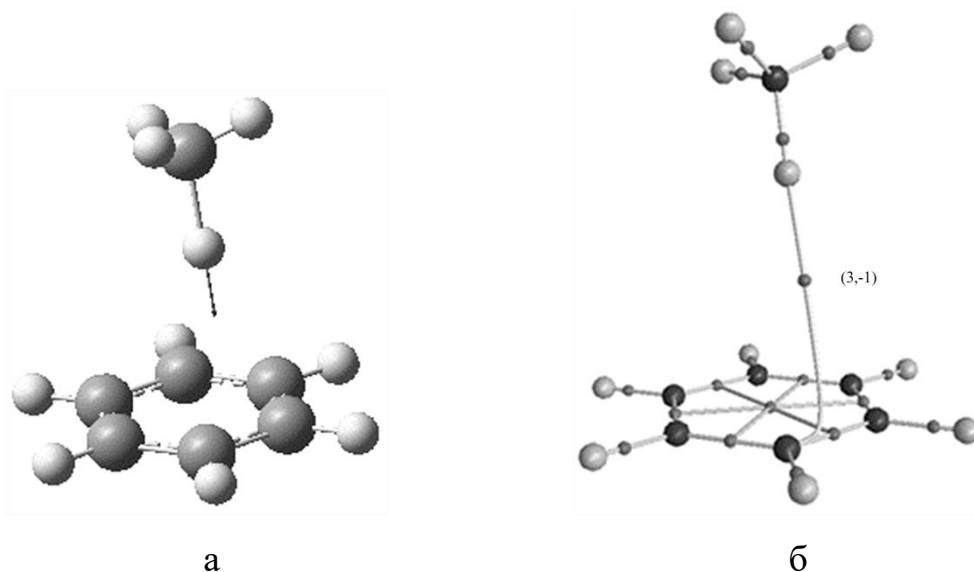


Рис. 1. Візуалізація результатів моделювання взаємодії бензенового кільця з метаном: а – один з можливих коливальних станів системи із відповідним вектором переміщення; б – молекулярний граф комплексу $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$

При визначенні енергетичних параметрів міжмолекулярних взаємодій типу $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$, окрім електронних енергій, до уваги приймалися також спеціальні поправки на нульові коливання та похибки суперпозиції базисних наборів відповідно до розрахункової процедури Бойза-Бернарді. Одержані результати свідчать про енергетичні ефекти взаємодій, що не перевищують 1,9 кДж/моль та виникають на відстанях 3,159–3,174 Å. Розрахунок у межах АІМ-теорії Бейдера [4] значень електронної густини $\rho(r) = 0,0035$ ат. од. та лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r) = 0,0024$ ат. од. у єдиній (3,-1) критичній точці між молекулами (рис. 1) вказує на дисперсійний характер взаємодій, що принаймні на один порядок поступаються енергії типових внутрішньомолекулярних ковалентних зв'язків.

Особливої уваги заслуговує також визначення деяких термодинамічних параметрів, що стосуються процесів утворення та руйнування досліджуваного комплексу молекул. Для взаємодій зі стехіометрією типу $A + B = C$ спеціальні поправки до величин ΔH° , ΔS° та ΔG° , як відомо, дорівнюють добуткам $R \cdot T$, $R \cdot T \times (1 + \ln R' \cdot T)$ та $-R \cdot T \times \ln R' \cdot T$ (де R' відповідає величині універсальної газової сталої, вираженої у л·атм / моль·К), що за стандартних умов становлять +2,5 кДж/моль, +34,9 Дж/моль·К та -7,9 кДж/моль, відповідно. Розраховані значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення комплексу $C_6H_6 \cdot CH_4$ становлять +2,7 кДж/моль, -43,3 Дж/моль·К та +15,6 кДж/моль. При цьому незначний внесок ентальпійного фактору добре узгоджується із невеликою енергомісткістю досліджуваних взаємодій, тоді як більш вагомий внесок ентропійної складової легко пояснюється суттєвими обмеженнями у поступальних, обертальних та коливальних ступенях свободи молекул в умовах зв'язування. Останнє стає особливо помітним при аналізі базових спектральних характеристик досліджуваної системи.

Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай є більшими за аналогічні параметри, одержані експериментальним шляхом. При цьому головним джерелом помилок частіше за все є результат нехтування ефектами ангармонічності, а також відсутність повноти описання електронних кореляцій у зв'язку із застосуванням обмежених наборів базисних функцій. Для підвищення точності розрахункових даних у відтворенні головних спектральних характеристик досліджуваних систем слід скористатись допоміжними значеннями так званих масштабуючих множників, які у випадку гібридного функціоналу неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE становили 0,9944 та 0,9948 для базисних наборів 6-311+G(d,p) та 6-311++G(d,p), відповідно.

Одержані паралельно методом ІЧ-спектроскопії результати свідчать, що найбільш інтенсивні смуги коливань розташовані на ділянках спектру 3207 та 689 cm^{-1} й відповідають валентним та деформаційним коливанням бензенового кільця. Особливу зацікавленість викликають також смуги поглинання в області 3163 та 1324 cm^{-1} , що характеризують аналогічні коливання у «зв'язаній» молекулі метану. При цьому найбільш імовірна резонансна частота коливань,

яка відповідає безпосередній взаємодії молекул у комплексі $C_6H_6 \cdot CH_4$ за стандартних умов становить близько 3170 cm^{-1} .

Часткове зміщення одного з атомів Гідрогену молекули метану в бік ароматичної системи призводить до мало помітних змін у симетрії абсолютного тетраедру, що у свою чергу супроводжується несуттєвими змінами вихідних станів гібридизації окремих атомів Карбону як у арильному фрагменті, так й у самій молекулі CH_4 . Зокрема, розрахункові дані, одержані у межах NBO-теорії [4], переконливо свідчать на користь $s^{0,95}p^{1,79} / s^{1,10}p^{2,52}$ гібридного стану атомів Карбону бензенового кільця проти $s^{1,16}p^{3,24}$ -гібридизації карбонового атома метильної групи, що цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про особливості будови цих систем у основному енергетичному стані. Проте, вже за умов переходу у збуджений або активований стан (зокрема, при підвищенні тиску або температури у системі), мабуть варто розраховувати на більш суттєві зміни геометричних параметрів та енергетичних характеристик досліджуваних молекул, що потребують подальшого теоретичного вивчення.

Література:

1. Munshi P., Guru Row T.N. (2005). Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm.*, 100, 608-611. <https://doi.org/10.1039/B511944H>
2. Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J. (2005). Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J. Chem. Phys.*, 122, 144104. <https://doi.org/10.1063/1.1877092>
3. Hill J., Platts J.A., Werner H.-J. (2006). Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 35, 4072-4078. <https://doi.org/10.1039/B608623C>
4. Kolandaivel P., Nirmala V. (2004). Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 694(1-3), 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030>

NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION AT NITROGEN
AS WAY OF CREATING OF P-N BOND

Shtamburg V.G.¹, Klots E.A.¹, Kravchenko S.V.,² Anishchenko A.A.³,
Shishkina S.V.⁴, Mazepa A.V.⁵

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology*

²*Dnipro State Agrarian and Economic University*

svtailor@ukr.net

³*Oles Gonchar Dnipro National University*

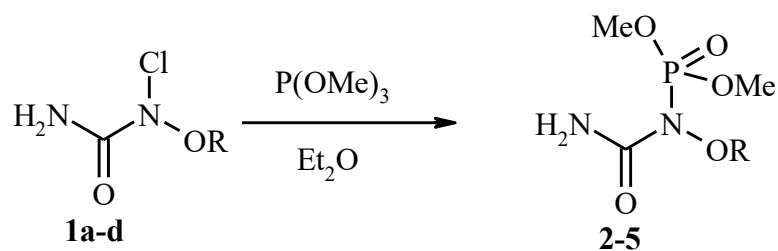
⁴*Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

⁵*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute
of National Academy of Sciences of Ukraine*

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 remained unstudied.

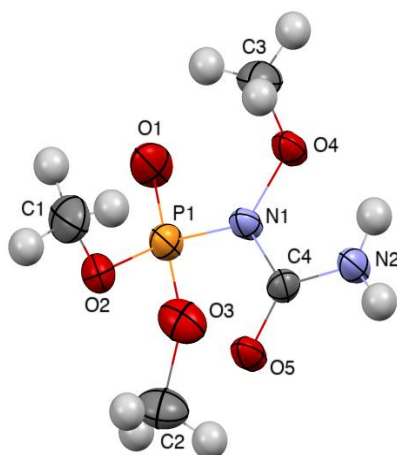
As a rule the common *N*-phosphorylureas are obtained as the result of the amines interaction with dialkyl isocyanatidophosphate, e.g. [1,2]. But the interaction of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas with trimethyl phosphite or triphenylphosphine had never been reported before. The *N*-alkoxy-*N*-chloroureas interaction with P-nucleophiles had not been reported as well. The synthesis of the *N*-phosphorylureas from other *N*-chloroureas is either unknown.

We have studied the interaction *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-d** with trimethyl phosphite in ether. The *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a-d** react with trimethyl phosphite selectively forming the *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2-5** [3].

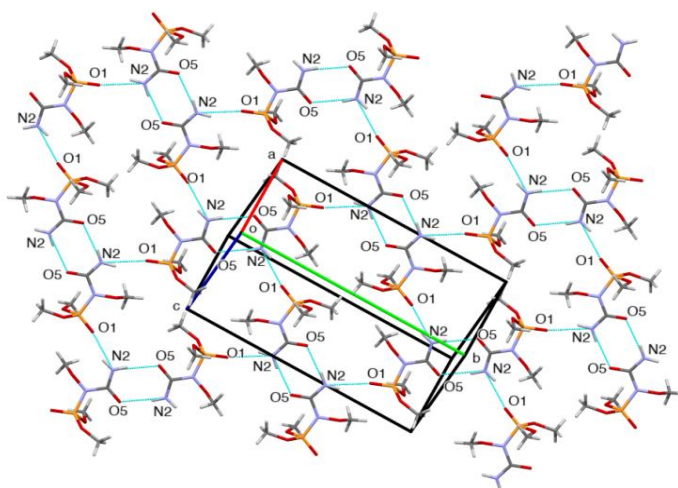


R=Me(**1a,2**), Et(**1b,3**), n-Bu(**1c,4**), i-Pr(**1d,5**)

The structure of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2–5** has been proved by the ^1H , ^{13}C , ^{13}P NMR spectra and mass spectra. Also, its structure of compounds **2,4** has been confirmed by the XRD study [3].



Molecular structure of *N*-methoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)urea **2** according to X-ray diffraction data. Thermal ellipsoids are shown with 50% probability.



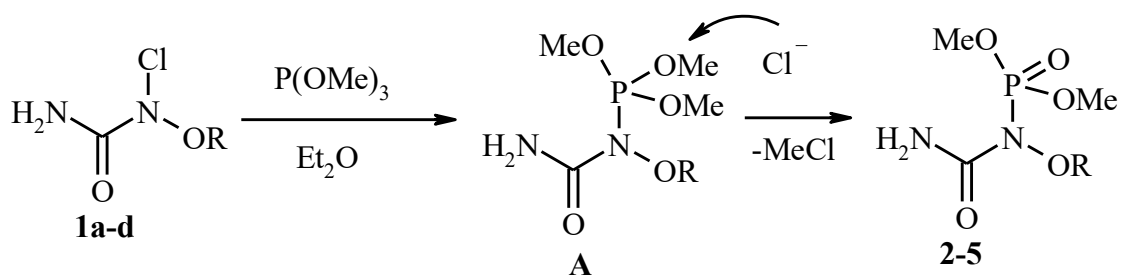
The layer formed by hydrogen bonds (cyan dotted lines) between molecules *N*-methoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)urea **2**.

In compounds **2, 4** both nitrogen atoms have planar configuration. The

carbamoyl group and the N–O bond lie within the plane. Thus, it has been found that *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas have a number of structural features different from those of anomeric ureas [4–7].

The obtained *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas **2–5** are the products of the nucleophilic substitution at nitrogen. This reaction is new synthetic route to the *N*-phosphorylureas.

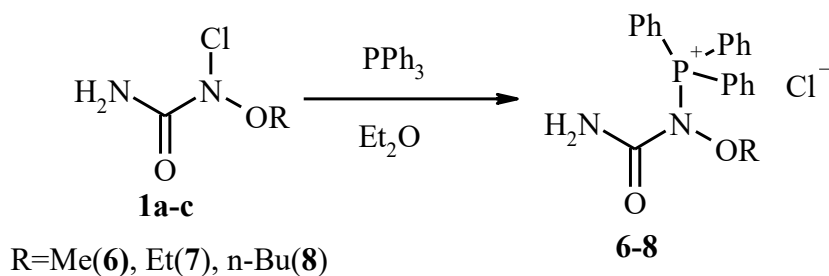
It may be proposed this is another possible mechanism of *N*-alkoxy-*N*-phosphorylureas **2–5** formation.



R=Me(**2**), Et(**3**), n-Bu(**4**), i-Pr (**5**)

At the first stage the labile *N*-alkoxy-*N*-(trimethoxyphosphonium)urea chlorides **A** formed by the nucleophilic substitution at the nitrogen in the *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **2a–c**. At the second stage the *O*-demethylation of the intermediate **A** by the chloride anion takes place (this is the kind of Arbuzov reaction). It yields *N*-alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas **2–5**.

We had found that *N*-alkoxy-*N*-chloroureas **1a–c** interact with triphenylphosphine selectively yielding the compounds **6–8**.



The structure of *N*-alkoxy-*N*-(triphenylphosphonium)ureas chlorides **6–8** has been characterized by the ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra. These compounds easily decompose by the action of the moisture of air and in the protonic solvents.

Thus, the possibility of the N–P bond formation by *N*-alkoxy-*N*-chloroureas interaction with *P*-nucleophiles had become clear. This result has a significant value for the better understanding of the synthetic importance of *N*-alkoxy-*N*-chloroureas.

Thus compounds **2–8** are the unknown kinds of *N*-alkoxyureas and may be regarded as the potential biologically active scaffolds.

References:

1. Shatrava Iu., Ovchynnikov V., Gubina K., Shishkina S., Shishkin O., Amirkhanov V. (2016). Varieties in structures of Co(II), Ni(II) and Cu(II) coordination compounds based on dimethyl pyridin-2-ylcarbamoylphosphoramidate. *Structural Chemistry*, 27(5), 1413–1425.

2. Carboni M., Michail A., Carter W., Liu S., Lin W. (2013). Highly porous and stable metal–organic frameworks for uranium extraction. *Chemical Science*, 4, (6), 2396–2402.

3. Shtamburg V.G., Klots E.A., Shtamburg V.G., Anishchenko A.A., Shishkina S.V., Mazepa A.V. (2023). Nucleophilic substitution at nitrogen atom. *N*-Alkoxy-*N*-(dimethoxyphosphoryl)ureas, synthesis and structure. *J. Mol. Struct.*, 1277, (5), 134865. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134865>.

4. O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, V.G. Shtamburg, A.V. Tsygankov, E.A. Klots, A.V. Mazepa, R.G. Kostyanovsky. (2006). Pyramidal Amide Nitrogen in *N*-Acyloxy-*N*-alkoxyureas and *N*-Acyloxy-*N*-alkoxycarbamates. *Mendeleev Commun.*, 16 (4), 222–223. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n04ABEH002195>

5. V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Kravchenko, A.V. Tsygankov, A.V. Mazepa, E.A. Klots, R.G. Kostyanovsky. (2006). *N*-Chloro-*N*-alkoxyureas: synthesis, structure and properties. *Mendeleev Commun.*, 16 (6), 323–325. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n06ABEH002382>

6. V.G. Shtamburg, O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Kravchenko, V.V. Shtamburg, V.B. Distanov, A.V. Tsygankov, R.G. Kostyanovsky. (2007). Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas. *Mendeleev Commun.*, 17 (3), 178–180. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.05.016>

7. O.V. Shishkin, V. G. Shtamburg, R. I. Zubatyuk, D.A. Olefir, A.V. Tsygankov, A.V. Prosyaniuk, A.V. , Mazepa, R.G. Kostyanovsky. (2009). Chiral Ureas with Two Electronegative Substituents at 1-*N* and Unusual Case of Coexisting a Pyramidal and Almost Planar 1-*N* in The Same Crystal, *Chirality*, 21 (7), 642–647. <https://doi.org/10.1002/chir.20668>

СИНТЕЗ ТА АНТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ

Музичка Л.В.¹, Гуменюк Н.І.², Смолій О.Б.¹, Вринчану Н.О.²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

вул. Академіка Кухаря, 1, 02094, м. Київ

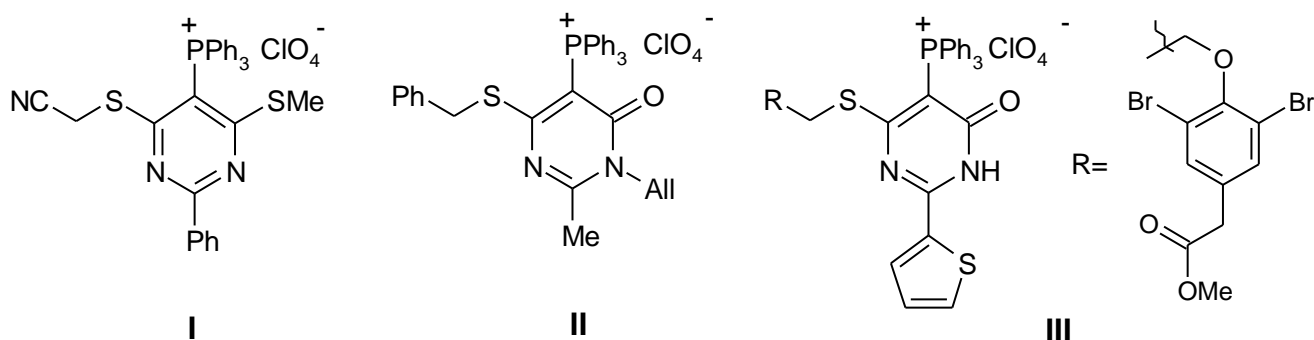
²ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України»

вул. Антона Цедіка, 14, 03057, м. Київ

liubovmuzychka@gmail.com

Поширення резистентності мікроорганізмів до антимікробних препаратів протягом останніх десятиліть привело до необхідності пошуку нових ефективних речовин з антибактеріальною активністю. Чималий інтерес до сполук онієвої природи, зокрема фосфонієвих похідних, зумовлений широким спектром антимікробної активності четвертинних фосфонієвих солей [1, 2]. Серед сполук трифенілфосфонію маловивченими на сьогодні залишаються антимікробні властивості фосфонієвих солей гетероциклічного ряду, в тому числі функціональнозаміщених похідних піримідину.

З метою пошуку перспективних антимікробних агентів були отримані нові функціоналізовані трифенілфосфонієві солі (I-III) шляхом циклізації продуктів приєднання трифенілфосфораніліденацетонітрилу до ацилізотіоціанатів з подальшим N-, S-алкілюванням [3].



Дослідження антимікробної активності функціоналізованих трифенілфосфонієвих солей проводили відносно клінічних ізолятів грампозитивних (*S. aureus* 222) та грамнегативних (*P. aeruginosa* 449) бактерій з визначенням

мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) [4]. Штам *S. aureus* 222 є метицилінрезистентним (MRSA), що підтверджено попередніми дослідженнями.

Отримані дані свідчать, що досліджувані сполуки **I** та **II** виявляють виразну антистафілококову активність щодо *S. aureus* 222, МІК сполуки **I** становить 0,585 мкг/мл, сполуки **II** – 1,17 мкг/мл. Встановлено, що при модифікації піримідинового циклу залишком естеру 4-гідрокси-3,5-дибромфенілоцтової кислоти (сіль **III**), антимікробна активність щодо *S. aureus* нівелювалася (МІК > 200,0 мкг/мл). Згідно з результатами проведених експериментів, сполуки **I-III** не виявляють антисиньогнійної активності, значення МІК щодо *P. aeruginosa* 449 становило $\geq 200,0$ мкг/мл.

Таким чином, отримані дані свідчать про перспективність подальшого пошуку сполук з антимікробною дією серед фосфонієвих похідних.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту 2021.01/0022.

Література:

1. Chavarria D., Borges A., Benfeito S., Sequeira L., Ribeiro M. (2023). Phytochemicals and quaternary phosphonium ionic liquids: Connecting the dots to develop a new class of antimicrobial agents. *J. Adv. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.jare.2023.02.004>
2. Ermolaev V.V., Arkhipova D.M., Miluykov V.A. (2022). Sterically hindered quaternary phosphonium salts (QPSs): Antimicrobial activity and hemolytic and cytotoxic properties. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 86. <https://doi.org/10.3390/ijms23010086>
3. Van Meervelt L., Smolii O.B., Mishchenko N.I. (1996). A challenging syntetic approach to phosphonium ylide-betaines of the pyrimidine series. *Tetrahedron.* 26, 8835-8852. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00425-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00425-5)
4. European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing. Routine and extended internal quality control for MIC determination and disk diffusion as recommended by EUCAST: Version 12.0. EUCAST, 2022. 23 p.

УДК 544.478, 547.261, 661.97, 542.973; 66.097.3; 544.032, 534.8, 534-18

**ВПЛИВ ЗВУКОВИХ КОЛИВАНЬ НА ТЕКСТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРОМИСЛОВОГО КАТАЛІЗАТОРА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ**

**Баран М.М., Ткаченко Т.В, Бурдейний В.Г., Поважний В.А.,
Каменських Д.С., Євдокименко В.О.**

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
вул. Академіка Кухаря, 1, 02094, м. Київ*

baranmaria48@gmail.com

У якості промислового каталізатора синтезу метанолу обрано вітчизняний каталізатор СНМ-У (ТУ-У-6-04687873.047-2000. Каталізатор мідно-цинковий (метанольний)). Ізотерми записували на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e®. Структурно-пористі характеристики зразків розраховували за ізотермами адсорбції/десорбції (–196 °С) азоту за допомогою програмного забезпечення NOVAVin™. Питома поверхня та пористість каталізатора були розраховані за допомогою методів Брунауера–Еммета–Теллера (ВЕТ) і Барретта–Джойнера–Халенди (ВН) відповідно. Метод ВЕТ використовували для розрахунку питомої поверхні зразків у діапазоні відносного тиску 0,05-0,65 ізотерм адсорбції та десорбції азоту. Усі досліджувані зразки каталізатора показують ізотерми з петлею гістерезису IV типу, що вказує на наявність мезопор [1, 2]. Як вихідний, так і відновлений зразки СНМ-У демонструють організовані пористі структури з вузьким розподілом пор за розміром 2-30 нм (розраховані за ізотермами адсорбції). Виявлено зміни в характері ізотерми та у формі петлі гістерезису, що свідчить про те, що структура пор змінюється після відновлення каталізатора. Збільшується як питома поверхня (з 55,9 до 72,1 м²/г), так і об'єм пор (з 0,199 до 0,218 см³/г). У той же час відбувається зменшення їх діаметру (з 7,8 до 3,3 нм). Висока площа поверхні та загальний об'єм пор нанокаталізатора Cu/ZnO/Al₂O₃ пояснюється включенням фаз Al₂O₃ у цільовий каталізатор [3, 4]. Згідно з [1] можна зробити висновок, що менша площа поверхні вихідного

СНМ-У пояснюється більшим розміром пор і геометрією пор. Після проведення процесу гідрування питома поверхня каталізатора знижується ($66,5 \text{ м}^2/\text{г}$), що згідно з роботами [5] можна пояснити накопиченням вуглецю на активних центрах, що з часом може призводити до зменшення кількості активних центрів і зниження активності каталізатора. Ці дані добре узгоджуються з XRD дослідженнями. Проте, при активації каталізатора акустичними коливаннями *in situ* текстурні властивості СНМ-У стають схожими на ті, що характерні для вихідного відновленого каталізатора: питома поверхня $71,7$ проти $72,1 \text{ м}^2/\text{г}$, об'єм пор – $0,227$ проти $0,218 \text{ см}^3/\text{г}$, діаметр пор $3,3 \text{ нм}$.

Таким чином, активація каталітичного процесу гідрування оксидів вуглецю звуковими коливаннями *in situ* на промисловому мідь-цинк-алюміній-оксидному каталізаторі дозволяє підтримувати текстурні характеристики каталізатора, як до початку процесу.

Література:

1. Jiao W.Q., Yue M.B., Wang Y.M., He M.-Y. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 147, P. 167-177.
2. Liu H., Liu C., Yin C. et al. Preparation of highly active unsupported nickel–zinc–molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 174, 264-276.
3. Sierra I., Erc̃na J., Aguayo A.T. et al. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 106, P. 167–173.
4. Albadi J., Jalali M., Samimi H.A. Preparation and Characterization of an Efficient Nano-Inorganic Composite of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ for the Catalytic Amination of Aryl Halides in Aqueous Conditions. *Catal Lett*. 2018. V. 148, P. 3750–3756.
5. Characterization of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for methanol synthesis / Kim H, Yang J.F., Han C.H. et al. *Materials Science Forum*. 2011. 695, P. 105–108.

СИНТЕЗ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ ТЕРМІНАЛЬНОГО 2-БУТІНІЛТІОХІНОЛІН-3-КАРБАЛЬДЕГІДУ

Сабо Т.Ш., Онисько О.М., Онисько М.Ю.

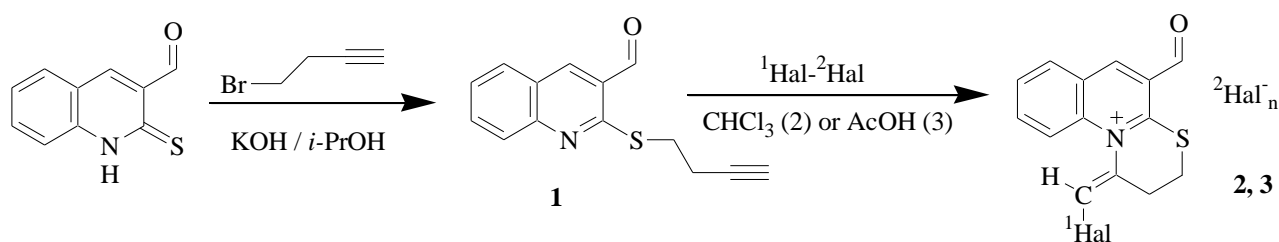
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000, м. Ужгород

szabotibor11@outlook.com

Поліконденсовані функціональні похідні хіноліну проявляють різноманітну біологічну активність, в тому числі як засоби для лікування вірусних інфекційних захворювань. Аелювання нітрогеновмісних гетероциклів до 3-функціоналізованого хіноліну розширює можливості пошуку біоактивних сполук. Електрофільна циклізація ненасичених алкінільних тіопохідних хіноліну під дією галогеновмісних електрофілів створює передумови для синтезу поліконденсованих гетероциклів на базі хіноліну.

Галоциклізація пропаргільних тіоестерів хіноліну добре досліджена. Подовження карбонового ланцюга в термінальному алкінільному заміснику може вплинути на регіохімію процесу галоциклізації. Для з'ясування впливу довжини алкінільного замісника на процес галоциклізації ми провели галогенування бромом та бромідом йоду 2-бутінілтїохінолін-3-карбальдегіду **1** в середовищі хлороформу чи оцтової кислоти. Встановлено, що в даних умовах відбувається регіоселективна бром- чи йодо-індукована циклізація з утворенням тіазинохіноліній три- та моно-бромідів **2, 3** з екзоциклічною галогенометиліденовою групою у вигляді одного конфігураційного ізомеру.



¹Hal = Br (2), I (3)

²Hal = Br (2,3)

n = 3 (2), 1 (3)

КАРБОКСИЛАТИ ТА ГАЛОГЕНІДИ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЮ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОГІДРИНУ

Казаков О.А., Бахалова Є. А., Швед О. М., Книжник І. А.

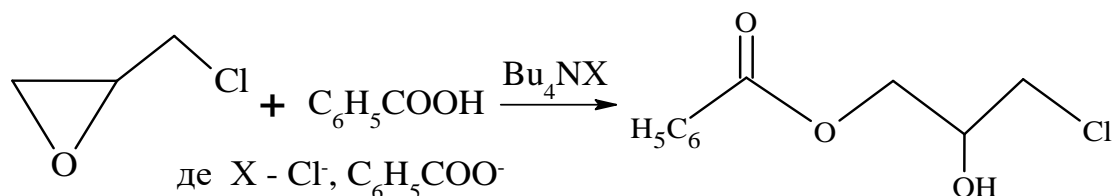
Донецький національний університет ім. В. Стуса

вул. 600-річчя, 21, 21000 м. Вінниця

kazakov.o@donnu.edu.ua

Продуктами ацидолізу епіхлоргідрину (ЕХГ) є гліцидилкарбонові естери, які використовуються як компоненти фарб, покриттів, лікарських препаратів, твердників піщаних сумішей в металургії, охолоджуючих агентів для низькотемпературних процесів та антикорозійного покриття. Ефективними каталізаторами ацидолізу ЕХГ виступають солі тетраалкіламонію.

Метою роботи є дослідження впливу будови тетраалкіламонієвих солей на їх каталітичну активність у реакції бензойної кислоти з ЕХГ:



Об'єкти дослідження: бензойна кислота, ЕХГ – реагент і розчинник, каталізатори – тетрабутиламоній хлорид та синтезований бензоат. Дослідження проводилися при 60°C. Контроль за перебігом реакції здійснювали потенціометричним кислотно-основним титруванням. Методи дослідження: кінетичні, потенціометричні, кореляційний аналіз, спектроскопія ¹H ЯМР.

За результатами дослідження встановлено нульовий порядок реакції за бензойною кислотою та перший за обома солями. Розраховано спостережувані та каталітичні константи швидкості реакції. Доведено, що бензоат та хлорид тетраалкіламонію є ефективними каталізаторами реакції. Показано, що ефективність каталізу залежить від радіусів іонів солей та нуклеофільності аніона. Це узгоджується з механізмом переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою, *in situ* каталізатором якого є карбоксилати тетраалкіламонію.

ВАРІЮВАННЯ ВПЛИВУ ПОЛЯРНОСТІ РОЗЧИННИКА ЯК МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ НУКЛЕОФІЛЬНОГО РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ

Бахалова Є. А., Казаков О. А., Швед О. М.

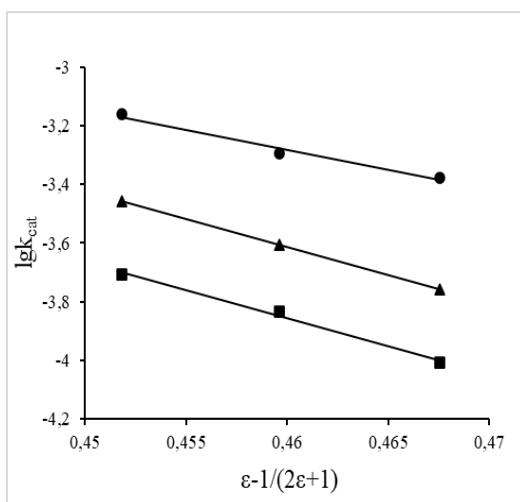
Донецький національний університет ім. В. Стуса

вул. 600-річчя, 21, 21000, м. Вінниця

je.bahalova@donnu.edu.ua

Реакція 2-(хлорметил)оксирану (епіхлоргідрину, ЕХГ) з бензойними кислотами лежить в основі добування термостійких епоксидних матеріалів. Швидкість та регіоселективність реакції залежить від низки чинників, зокрема, природи та полярності розчинника. Ефективними каталізаторами реакції є солі тетраалкіламонію, йонна будова яких впливає на закономірності реакції, що дає змогу ідентифікувати механізм стадії розкриття циклу.

З метою ідентифікації механізму стадії розкриття циклу оксирану досліджено вплив полярності розчинника в системі «ЕХГ– PhCOOH – Bu₄NCl». Розчинники: ЕХГ та суміші ЕХГ:ТГФ (1:1 і 7:3 об.), що дозволило проварювати діелектричну проникність (ϵ) від 15 до 23. Кількісна оцінка впливу ϵ на швидкість реакції проведена за рівнянням Лейдлера–Ейрінга (рис.). Показано, що із зниженням ϵ каталітичні константи швидкості зростають, тобто відбувається делокалізація заряду у перехідному стані лімітуючої стадії. Це характерно для



процесів, які відбуваються за S_N2 механізмом. Тож, стадія розкриття циклу оксирану в системі з йонними каталізаторами є лімітуючою і описується як бімолекулярне нуклеофільне заміщення.

Рисунок. Залежність ($\lg k_{cat}$) каталітичної константи швидкості реакції від функції Кірквуда $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$, ■ 313, ▲ 323, ● 333 К.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АВТООКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В АПРОТОННОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

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

Харківське шосе, 50, м. Київ

anjuta.efimova@gmail.com

Кисень відіграє ключову роль в багатьох біохімічних процесах, але якщо він у надлишку, у неналежній формі чи у непотрібному місці, то він стає потенційною отрутою. Особливо небезпечні його реактивні форми та оксиген-центровані радикали, наприклад, супероксид-аніон та гідроксильний радикал. Ці активні форми можуть викликати необоротні пошкодження ліпідних компонентів клітинних мембран внаслідок окиснення. Антиоксидантну роль в таких процесах відіграє вітамін С на поверхні мембран, де, знаходячись у водному середовищі, аскорбінова кислота сприяє захопленню потенційно небезпечних окисників. Разом з тим відомо, що при окисненні аскорбінової кислоти киснем у присутності каталізаторів в якості проміжного продукту утворюється супероксид-аніон, який в свою чергу також може окиснювати аскорбінову кислоту до дегідроаскорбінової кислоти. Дослідження окремих аспектів цього процесу є метою цієї роботи.

Нами досліджено процес окиснення молекулярним киснем аскорбінової кислоти в середовищі диметилсульфоксиду. За зміною концентрацій з часом тих форм аскорбінової кислоти, що утворювалися у досліджуваному розчині, слідкували спектрофотохімічним методом. Нами вивчено явище автоокиснення аскорбінової кислоти в середовищі диметилсульфоксиду та спектрально доведено існування різних форм аскорбінової кислоти у розчині, що може свідчити про наявність супероксид-аніона як медіатора окиснення аскорбінової кислоти до дегідроаскорбінової кислоти в апротонному середовищі.

Таким чином, аскорбінова кислота може діяти як водорозчинний, так і ліпофільний антиоксидант. Це доведено дослідженням ініційованого азодіізо-бутиронітрилом окиснення кумолу в гетерофазних умовах в присутності аскорбінової кислоти в апротонному та протонному середовищах при варіюванні концентрації аскорбінової кислоти. Цей факт дає можливість використовувати досліджену систему у подальших стадіях дії аскорбінової кислоти у процесах радикального окиснення.

**КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ЕПІМЕРИЗАЦІЇ 7-БРОМОХОЛЕСТЕРОЛ
БЕНЗОАТУ В ТЕТРАГІДРОФУРАНІ У ПРИСУТНОСТІ ДОБАВОК
ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ**

Пономарьов М.Є., Корольчук В.В., Кулик І.Б.*, Каменська Т.А.

Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського»

Берестейський просп., 37, 03056, м. Київ

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

вул. Академіка Кухаря, 1, 02000, м. Київ

myk.ponomaryov@gmail.com

Кінетику епімеризації 7-бромохолестерол бензоату вивчали в ТГФ. Для проведення експериментів брали зразки епімерно чистого 7 α -бромохолестерол бензоату (епімерна чистота 100%, вміст броміду 98%) та суміші 7 α - та 7 β -епімерів (вміст 7 α -епімеру 70 %, вміст броміду 98%) Тетрагідрофуран як розчинник було обрано з таких резонів: добре розчиняє як субстрат - бензоат 7-бромохолестеролу, так і добавки солей, добре сольватує катіони солей, збільшуючи активність аніонів, побічна реакція дегідробромовання бензоату 7-бромохолестеролу в ТГФ відбувається повільно і практично не впливає на процес епімеризації. Крім того, ТГФ є низькокиплячим розчинником і може бути видалений з реакційної суміші навіть за низьких температур при тиску водоструминного насоса.

Кінетику епімеризації вивчали на приладі “Anton Parr” в термостатованих кюветах, похибка встановлення температури була меншою 0,1 °С. Кінетичні досліди проводили за 5 температур – 20, 25, 30, 35, 40 °С як у відсутність добавок солі, так і у присутності солі – тетрабутиламоній броміду Bu_4NBr . Константи швидкості розраховували згідно з методикою, наведеною в [1], а кінетичні параметри реакцій епімеризації (як перетворення 7 α -епімера в 7 β -епімер, так і перетворення 7 β -епімера в 7 α -епімер) розраховували за методикою, наведеною в [2] за рівнянням Ейрінга-Поляні.

У відсутність добавок солей швидкість епімеризації 7-бромохолестерол бензоату є вкрай малою. За стандартної температури 25 °С величини констант швидкості епімеризації 7 α -епімера в 7 β -епімер в ТГФ $2,12 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, що відповідає часу напівперетворення 90,8 години, зворотня реакція має константу швидкості $1,49 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, що відповідає часу напівперетворення 12,9 годин.

Введення невеликих добавок солі – тетрабутиламоній броміду Bu_4NBr в реакційну систему збільшує швидкість епімеризації з неймовірною ефективністю. Так, за температури 25 °С в ТГФ у присутності концентрації Bu_4NBr 0,003 моль/дм³ константа швидкості епімеризації 7 α -епімера в 7 β -епімер псевдопершого порядку (сама реакція з мономолекулярної стає бімолекулярною завдяки дії каталізатора) дорівнює $40,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, швидкість епімеризації $\alpha \rightarrow \beta$ зростає у 190 разів, так само, як і швидкість зворотнього процесу. При цьому введення добавок солі Bu_4NBr не впливає на положення епімерної рівноваги за постійної температури.

Залежності констант швидкості епімеризації від концентрації Bu_4NBr в ТГФ мають вигляд кривих з максимумами (рис. 1).

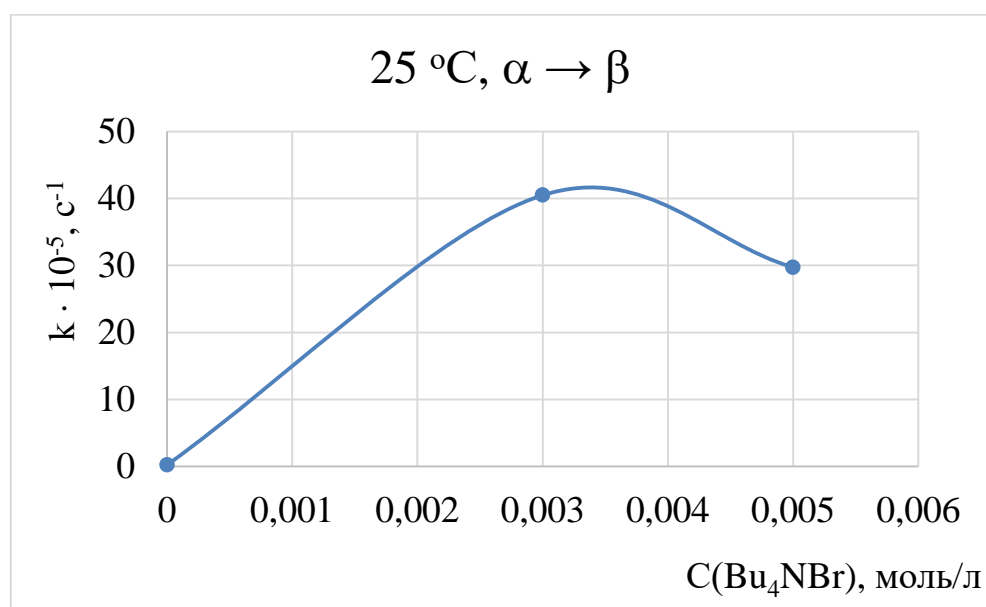


Рис. 1. Залежності констант швидкості епімеризації від концентрації Bu_4NBr в ТГФ

Такий вигляд кривих нагадує криві, характерні для спеціальних сольових ефектів і суттєво відрізняється від вигляду аналогічних кривих для дослідів у диглімі, де проявляються лінійні залежності констант швидкостей від концентрацій солі (нормальний сольовий ефект). Розраховані величини ефективності дії добавки (за рівнянням Вінштейна (1) в ТГФ є надзвичайно високими і лежать в інтервалі 20000 – 80000.

Час встановлення епімерної рівноваги в ТГФ при концентрації Bu_4NBr 0,003 моль/дм³ для температури 30 °С складає 15 хвилин, а для температури 20 °С складає 30 хвилин. Такі показники тривалості процесу є чудовими з точки зору проведення процесу епімеризації за вказаних умов у промисловому масштабі.

В результаті досліджень температурних залежностей сольових ефектів були визначені кінетичні параметри для процесів епімеризації $\alpha \rightarrow \beta$ і $\beta \rightarrow \alpha$ в ТГФ (ентальпії активації ΔH^\ddagger_α і ΔH^\ddagger_β , ентропії активації ΔS^\ddagger_α і ΔS^\ddagger_β , вільні енергії активації ΔG^\ddagger_α і ΔG^\ddagger_β). Їхні значення наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Кінетичні параметри епімеризації бензоату 7-бромохолестеролу в тетрагідрофурані

Концентрація солі $C(\text{Bu}_4\text{NBr}) \cdot 10^3$, моль/дм ³	0	0,003	0,005
ΔH^\ddagger_β , кДж/моль ($\beta \rightarrow \alpha$)	56,9	61,3	70,3
ΔH^\ddagger_α , кДж/моль ($\alpha \rightarrow \beta$)	84,0	84,5	97,9
ΔS^\ddagger_β , кДж/моль ($\beta \rightarrow \alpha$)	-152	-102	-67
ΔS^\ddagger_α , кДж/моль ($\alpha \rightarrow \beta$)	-78	-44	+6,2
ΔG^\ddagger_β , кДж/моль ($\beta \rightarrow \alpha$)	102,2	91,9	90,3
ΔG^\ddagger_α , кДж/моль ($\alpha \rightarrow \beta$)	107,4	97,6	96,0

Каталітична дія Bu_4NBr на епімеризацію бензоату 7-бромохолестеролу в ТГФ полягає в сильному збільшенні ентропії активації процесів епімеризації (при цьому ентальпії активації навіть зростають), демонструючи новий вид гомогенного каталізу, також при збільшенні концентрації солі Bu_4NBr від 0 до

0,005 моль/дм³ спостерігаємо зменшення вільних енергій активації ΔG^\ddagger_α із 107 до 96 кДж/моль і ΔG^\ddagger_β з 102 до 90 кДж/моль за рахунок сильного збільшення ентропій активації – відповідно ΔS^\ddagger_α з -78 до +6 Дж/моль·К і ΔS^\ddagger_β з -152 до -67 Дж/моль·К. При цьому ентальпії активації процесів суттєво зростають – на 13 кДж/моль.

Як видно з таблиці 1, тепловий ефект епімеризації $\beta \rightarrow \alpha$ є екзотермічним в становлячи -27 кДж/моль в ТГФ. Така енергетика процесів епімеризації призводить до того, що константа рівноваги епімеризації $\beta \leftrightarrow \alpha$ є більшою одиниці, цільовий 7 α -епімер переважає в рівноважній суміші – в ТГФ константа рівноваги змінюється від 5,4 за температури 40 °С до 10,1 за температури 40 °С. Розрахунки за рівнянням ізобари показують, що за температури 10 °С константа епімерної рівноваги $\beta \leftrightarrow \alpha$ мусить зрости до 14,9, що забезпечує рівноважну молярну частку цільового 7 α -епімера 0,937.

Проведені експерименти та їхній аналіз дозволяють запропонувати новий шлях до максимізації вмісту цільового 7 α -епімера в реакційній суміші для дегідробромовання з високим виходом бензоату 7-дегідрохолестеролу.

З отриманої при бромованні холестерол бензоату суміші епімерів випаровують розчинник, кристали бензоату 7-бромохолестеролу розчиняють у розчині Cu_4NBr в ТГФ за температури 10 °С, перемішують 2 години до встановлення епімерної рівноваги, в утвореній суміші переважання цільового 7 α -епімера є дуже значним (більше 90%). Після цього за потреби ТГФ випарюють (повністю або частково), сіль Cu_4NBr висаджують малополярним розчинником, у якому будуть вести дегідробромовання і відфільтровують.

Література:

1. Benson S.W. The Foundations of Chemical Kinetics. New York – Toronto – London: McGraw Hill Book Company, Inc., 1960. 603 p.
2. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. . New York – London – Sydney – Toronto: John Wiley & Sons, 1972. 541 p.

**ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ СОЛЬОВИХ ЕФЕКТІВ ПРИ
ДЕГІДРОБРОМУВАННІ 7 α -БРОМОХОЛЕСТЕРОЛ БЕНЗОАТУ
В ТЕТРАГІДРОФУРАНІ У ПРИСУТНОСТІ ДОБАВОК
ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ**

Пономарьов М.Є., Корольчук В.В., Каменська Т.А.

Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського»

Берестейський просп., 37, 03056, м. Київ

myk.ponomaryov@gmail.com

Дегідробромування бензоату 7-бромохолестеролу є ключовою стадією в синтез вітаміну D₃. Вдосконалення перебігу цієї реакції відкриває шлях до отримання вітаміну вищої якості і з більшим виходом при менших витратах. Реакція дегідробромування бензоату 7-бромохолестеролу є надзвичайно складною, може відбуватись за різними механізмами і сильно ускладнюється наявністю двох епімерів – 7 α -бромохолестерол бензоату з аксіальним положенням атома бромового і 7 β -бромохолестерол бензоату з екваторіальним положенням атома бромового, які, як вважалось [1] дають при дегідробромуванні різні продукти – цільовий 5,7-холестадиєн-3 β -ол бензоат і побічний 4,6-холестадиєн-3 β -ол бензоат.

Тому нами було вивчено кінетику дегідробромування 7 α -бромохолестерол бензоату в ТГФ вердазильним методом. Трифенілвердазил використовували в якості внутрішнього індикатора реакції дегідробромування, швидкість реакції відслідковували за зміною оптичного поглинання при 720 нм.

В присутності трифенілвердазильних радикалів швидкість реакції підпорядковується першому порядку і лінійно залежить від концентрації субстрата – 7 α -бромохолестерол бензоату. Концентрація вердазила не впливає на швидкість реакції, завдяки великому надлишку (приблизно у 100 разів) концентрації субстрату кінетичні криві витрати вердазила мають характер прямої низхідної лінії (рис. 1)

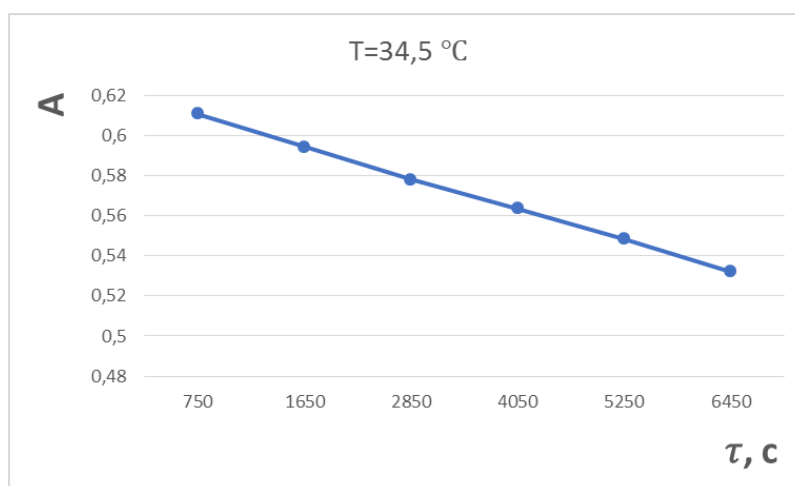


Рис. 1. Кінетична крива досліду дегідробромування 7α-бромохолестерол бензоату в ТГФ за температури 34,5 °С (А–оптична густина розчину вердазилу)

Вивчались вплив температури на швидкість реакції дегідробромування 7α-бромохолестерол бензоату у відсутність солей та у присутності солі тетрабутиламоній броміду різних концентрацій (табл. 1, рис. 2).

Таблиця 1. Умови і результати кінетичних дослідів дегідробромування бензоату 7α-бромохолестеролу (7α-BrXB) у ТГФ у присутності Bu₄NBr

№	t, °C	c(7α-BrXB), моль/дм ³ · 10 ³	c(Bu ₄ NBr), моль/дм ³ · 10 ³	k, c ⁻¹ · 10 ⁷	b, дм ³ /моль
1	25	26,6	–	0,434	2320
2		17,4	2	2,45	
3		27,8	3	3,07	
4		8,52	5	3,40	
5	30,5	23,0	–	0,716	1860
6		26,8	1,25	2,98	
7		12,4	2	3,38	
8		12,2	5	3,40	
9	37,5	17,2	–	1,414	1520
10		17,9	2	5,71	
11		13,8	3	6,42	
12		12,2	5	7,54	

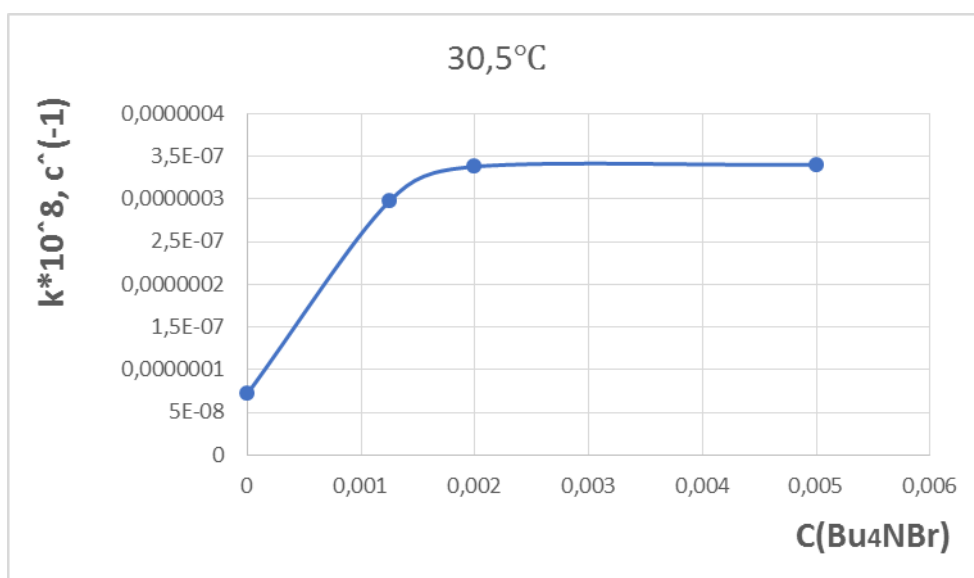


Рис. 2. Залежність швидкості дегідробромовання

7α-бромохолестерол бензоату в ТГФ від концентрації солі Bu₄NBr

Для усіх температур спостерігається прояв спеціального сольового ефекту – при низьких концентраціях солі Bu₄NBr спостерігається різке зростання швидкості дегідробромовання в інтервалі концентрацій 0 – 0,003 моль/дм³, далі при збільшенні концентрації швидкість реакції практично не змінюється. Згідно з сучасними уявленнями, прояв спеціального сольового ефекту пов'язують з дією частинок солі (аніонів, катіонів чи іонних пар солі) на контактну іонну пару (КІП) субстрата, в нашому випадку – 7α-бромохолестерол бензоату. В ТГФ прояви спеціального сольового ефекту дуже сильні. Параметр *b* в рівнянні Вінштейна, який показує ефективність дії добавки, дорівнює 1520 за температури 37.4 °С, 1860 за температури 31 °С і 2320 за температури 25 °С, значно перевищуючи типові значення від кількох десятків до кількох сотень. Як і нормальний сольовий ефект, так і спеціальний сольовий ефект мають чисто каталітичну природу, відрізняючись за місцем дії каталізатора – аніона солі. При нормальному сольовому ефекті аніон солі діє на ковалентний субстрат, при спеціальному сольовому ефекті аніон солі діє на контактну іонну пару субстрата [2].

В табл. 2 наведені кінетичні параметри дегідробромовання 7α-бромохолестерол бензоату в ТГФ. Як видно з даних таблиці, добавки солі Bu₄NBr

знижують і так невисоку ентальпію активації реакції з 66,2 до 48,9 кДж/ моль. Вклад каталізатора Bu_4NBr в прискорення реакції в ТГФ полягає в звичному для хімічних реакцій зниженні ентальпії активації, при цьому значення ентропії активації відчутно знижуються, очевидно, тому, що в перехідному стані реакції дегідробромовання утворюється комплекс з додатковою координацією однієї частинки – нею, майже напевно, є аніон броміду.

Таблиця 2. Кінетичні параметри дегідробромовання 7α -бромохолестерол бензоату в ТГФ

$C(\text{Bu}_4\text{NBr}) \cdot 10^3$, моль/дм ³	0	2
ΔH^\ddagger , кДж/моль	66,2	48,9
ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	-163,5	-207,6
ΔG^\ddagger , кДж/моль	115,0	110,8

Узагальнюючи отримані в даній роботі дані щодо впливу добавок солі на кінетичні параметри дегідробромовання 7α -бромохолестерол бензоату в ТГФ, потрібно відзначити загальну тенденцію – сольові ефекти проявляються дуже енергійно – параметри ефективності дії добавки (b в рівнянні Вінштейна) при дії Bu_4NBr в ТГФ перевищує звичні для гетеролітичних реакцій значення десь у 10 разів, що є дуже значним зростанням. Швидше за все, воно пов'язане з епімеризацією 7α -бромохолестерол бензоату в 7β -епімер, який реагує в реакції дегідробромовання приблизно на порядок швидше, ніж 7α -епімер.

Література:

1. Яхимович Р.И. Химия витаминов D. Київ : Наукова думка, 1978. 248 с.
2. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev M.E., Stambirsky M.V. (2007). Nature of salt effects and mechanism of covalent bond hentrolysis. Progress in reaction Kinetics and Mechanism, 32, 51-71. <https://doi:10.3184/146867807X227471>

**РЕГРЕСІЙНА НЕЛІНІЙНА ПАРАБОЛІЧНА МОДЕЛЬ
ПРОГНОЗУ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ
ПОХІДНИХ АДАМАНТАНУ МЕТОДОМ ГЕНЧА**

Кучай І.М., Омельянчик Л.О.

Запорізький національний університет

вул. Гоголя, 62, 69000, м. Запоріжжя

dr.ihor.kuchai@gmail.com

Кінетична модель в методі Генча ґрунтується на взаємодії біологічно (фізіологічно або фармакологічно) активної речовини певної концентрації (доза) C з біологічною мішенню T (target) – фермент (білок), РНК-фермент (рибозим) або рецептор – і, як результат, утворенням комплексу. Для адамантанових похідних матиме наступний вигляд [2]:



Для розрахунку константи рівноваги K_C використовується вираз відношень рівноважних концентрацій:

$$K_C = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{[(Ad - R) \div T]}{[(Ad - R)] [T]}$$

Концентрація $C (Ad - R)$ поблизу біологічної мішені прямо пропорційна (коефіцієнт пропорційності μ , який пов'язаний з параметрами, що характеризують транспорт через клітинні біомембрани до мішені) кількості адамантанового похідного, яке введене у біооб'єкт (*in vitro*, *in vivo*) C_o : [3]

$$[(Ad - R)] = \mu \cdot C_o$$

Отже, концентрація C_o може виступати в ролі біологічної активності похідного адамантану. Зручніше використовувати десятковий логарифм її оберненої величини [1–3]:

$$-\log C_o \equiv -\lg C_o = (\log C_o)^{-1} = \log \frac{1}{C_o}$$

При застосуванні моделі «випадкових блукань» (для транспорту речовини до мішені) очікується, що похідні на своєму шляху проходять ряд водно-ліпідних шарів, і у цьому випадку в якості базового параметра, який описує просування похідних до біомішені (у тому числі рецептора) доцільно використовувати величину характеристики розподілу речовини в різних фазах. Для цієї мети, як відомо, використовують фізико-хімічний параметр – ліпофільність – десятковий логарифм коефіцієнта розподілу ($\log P \equiv \lg P$) речовини в суміші *n*-октанол–вода. Ліпофільність або $\log P$ щодо похідних адамантану у системі *n*-октанол–вода визначається виразом [1],[2],[3]:

$$\log P = \log \frac{C (Ad - R)_{n\text{-октанол}}}{C (Ad - R)_{\text{вода}}} = \log C (Ad - R)_{n\text{-октанол}} - \log C (Ad - R)_{\text{вода}}$$

Для з'ясування яким же чином $\log P$ пов'язаний з біологічною активністю в межах фармакокінетичної моделі застосовується метод комп'ютерного моделювання (*in silico*) проходження похідного через велику (*N*) кількість водно-ліпідних шарів. Чисельними ж методами отримано розв'язки систем кінетичних рівнянь, які описують дані процеси, відображають параболічний тип залежності $\log \frac{1}{C_o}$ від $\log P$ [3]:

$$\log \frac{1}{C_o} \propto \log P + (\log P)^2$$

При певних значеннях $\log P$ досягається максимум біологічної активності введеного адамантанового похідного $\log \frac{1}{C_o}$:

$$\frac{\partial \left(\log \frac{1}{C_o} \right)}{\partial (\log P)} \rightarrow \max(\mu)$$

і ця інформація широко використовується при розробці потенційних біологічно й фармакологічно активних речовин.

Зрозуміло, що не тільки величина ліпофільності впливає на ефективність біодинаміки й фармакодинаміки. З погляду теоретичної й органічної хімії,

очевидно, що взаємодія молекул речовини з біомішенню (рецептором) пов'язана з параметрами електронної структури субстрату, зокрема електронною густиною, дипольним моментом, надделокалізованістю тощо. Також важливими є й геометричні і стереометричні особливості будови молекул-лідерів. Якщо ж мова йде про ряд похідних адамантану, які відрізняються різним набором замісників, то зрозуміло, що біологічна активність може виражатися, аналогічно рівнянню Гамета, через емпіричні константи замісників [1],[3].

Таким чином, враховуючи вклад ліпофільності, електронних ефектів, стеричних факторів та інших параметрів (дипольний момент молекули, заряд окремих атомів) загальне рівняння Генча (з параболічною формою залежності) для описання біологічної активності похідних адамантану має вираз [3]:

$$\log \frac{1}{C_o} = a \log P + b (\log P)^2 + c \sum_{i=1}^N E_i + d \sum_{j=1}^N \sigma_j + \dots + Const$$

Як відомо, з регресійного аналізу, для знаходження варіабельних коефіцієнтів-параметрів ($a, b, c, d, \dots, Const$) використовують прийом МНК.

Якщо ж замість загальної ліпофільності системи для адамантанових похідних використовувати тільки парціальні внески від замісників (π_x), тоді рівняння Генча має вигляд [3]:

$$\log \frac{1}{C_o} = a \sum_{i=1}^N \pi_i + b \left(\sum_{i=1}^N \pi_i \right)^2 + c \sum_{i=1}^N E_i + d \sum_{j=1}^N \sigma_j + \dots + Const$$

Література:

1. Liquid Chromatography on the Different Methods for the Determination of Lipophilicity: An Essential Analytical Tool in Medical Chemistry // J. Soares, A. Santos. – 2022, 10, 340.
2. Кучай І.М., Омелянчик Л.О. Базові теоретичні моделі оцінки ліпофільності похідних адамантану. // XXV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос». Дніпро: 12-14 квітня 2023. – 355 с.
3. Орлов В., Ліпсон В. // Медична хімія. Харків: 2005. – 461с.

Секція 4

*Електроосадження металічних
і полімерних покриттів.*

*Захист від корозійного
руйнування.*

Лакофарбові та захисні покриття

УДК 544.65

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ НІКЕЛЕВИХ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ З
ВИКОРИСТАННЯМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ
РОЗЧИННИКІВ**

Проценко В.С., Бутиріна Т.Є., Махота Д.О., Павленко Л.М., Боброва Л.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

Vprotsenko7@ukr.net

Використання водню як потенційної і вельми перспективної альтернативи викопному вуглецевому паливу стало лейтмотивом розвитку сучасної енергетичної галузі людства і претендує на статус одного з основних рушіїв суспільної і економічної трансформації в контексті забезпечення сталого розвитку. Наразі вважається, що технологія «зеленого» водню вже практично готова до широкомасштабного впровадження [1]. Втім, на шляху розробки і вдосконалення водневої енергетики ще потрібно розв'язати низку проблем, в тому числі наукового і технологічного характеру. Зокрема, важливою задачею є створення високоефективних і відносно дешевих і доступних електрокаталізаторів для електролізу води. Одними з найперспективніших електрокаталізаторів, що придатні для використання як для електролітичного виділення водню, так і кисню, є матеріали на основі нікелю [2].

Актуальною є задача підвищення електрокаталітичної активності нікелю, одним з перспективних напрямків якої є їх електрохімічна модифікація у так званих низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES) [3]. DES – це різновид низькотемпературних іонних рідин евтектичного складу, що характеризується екологічністю, дешевизною, доступністю, непалярністю, нелеткістю та низкою інших сприятливих фізико-хімічних і технологічних властивостей [4].

У даній роботі ми дослідили можливості катодної і анодної модифікації нікель-вмісних електрокаталізаторів з використанням електрохімічних систем на основі DES.

Катодна модифікація проводилася шляхом додавання іонів церію(III) в електроліт для осадження нікелю, що містив хлорид нікелю(II) в DES – евтектичних сумішах холін хлориду з етиленгліколем та карбамідом (так звані ethaline та reline, відповідно [4]).

Було показано, що принциповою відмінністю електролітів двох розглянутих типів є те, що за приблизно однакових інших умов електроліти на основі reline дозволяють одержувати покриття із суттєво більшим вмістом церію (до ~60%), ніж електроліти на основі ethaline, в яких максимально спостережний вміст церію не перевищував ~2,6%. Таким чином, у випадку ethaline слід говорити про мікромодифікацію нікелевої матриці церієм.

Виявлено певну кореляцію між вмістом церію в покритті і зростанням електрокаталітичної активності покриття в реакції виділення водню. З'ясовано, що зростання електрокаталітичної активності обумовлене як підвищенням реальної площі поверхні електроду, так й істинно каталітичною дією, що напевне пов'язана зі збільшенням концентрації та активності поверхневих активних сайтів. Для підвищення електрокаталітичної активності покриттів у реакції виділення водню доцільним є збільшення вмісту церію в осадженому матеріалі, для чого слід підвищувати концентрацію іонів церію(III) в розчині та знижувати температуру, за якої проводиться електроосадження. Висока електрокаталітична активність покриттів стабільно зберігається протягом тривалого часу катодної поляризації у водному розчині 1 М NaOH.

Анодну модифікацію нікелю (у вигляді нікелевої фольги) проводили шляхом потенціостатичної обробки в ethaline і reline. Встановлено, що анодне розчинення нікелю в досліджених системах відбувається за умов реалізації сольової пасивації, що в залежності від використаного потенціалу приводить як до полірування, так і розтравлювання поверхні електроду. Розтравлювання приводить до збільшення істинної поверхні електроду і, напевне, збільшення

концентрації активних поверхневих каталітичних центрів, що в кінцевому рахунку приводить до помітного зниження поляризації реакції виділення водню у водному лужному середовищі. Зазначимо, що така анодна обробка з використанням водних електролітів не видається ефективною, оскільки при цьому на поверхні формуються щільні пасивуючі оксидні плівки, що гальмує електрохімічне виділення водню.

Таким чином, новітні екологічно привабливі електроліти на основі низькотемпературних евтектичних розчинників можуть бути ефективно застосовані для катодної та анодної модифікації поверхні нікель-вмісних електрокаталізаторів для електролітичного розщеплення води. Основними чинниками електрохімічної модифікації такого типу в загальному випадку є:

- модифікація і мікрomodифікація хімічного складу поверхні,
- збільшення концентрації активних каталітичних центрів на електродній поверхні,
- зростання істинної площі поверхні, що доступна для електрохімічної реакції.

Отримані результати можуть бути використані для подальшого удосконалення технологій електролітичного синтезу «зеленого» водню.

Література:

1. Lagioia G., Spinelli M.P., Amicarelli V. (2023). Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives. An overview of perspectives and the current state of affairs. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48, 1304-1322.
2. Gong M., Wang D.Y., Chen C.C., Hwang B.J., Dai H. (2016). A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Res.*, 9, 28-46.
3. Zhang C., Fu Y., Gao W., Bai T., Cao T., Jin J., Xin B. (2022). Deep eutectic solvent-mediated electrocatalysts for water splitting. *Molecules*, 27, 8098.
4. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.*, 114, 11060-11082.

**ОФСЕТНА ФАРБА ЖОВТОГО І ЧОРНОГО КОЛЬОРІВ
НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ І МІНЕРАЛЬНИХ ОЛІЙ**

Свердліковська О.С., Журавель В.В., Буркевич Б.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

У роботі проведені дослідження з розробки й формулювання рекомендацій для оптимізації нового складу друкарських фарб для офсетного друку з покращеними регульованими експлуатаційними властивостями.

Запропоновано розробку, в основу якої покладено отримання оптимального складу (алкідна смола (Корезинал 350 X, 41–43%), полімеризоване лляне або лляне масло (10–18%), уайт-спірит (25%), пігмент (12–18%), діоксид титану (2%), диспергатор (2%), сикатив (універсальний, 2%) офсетної друкарської фарби жовтого і чорного кольорів на основі рослинних і мінеральних олій з покращеними експлуатаційними властивостями.

Показано, що глянець нової офсетної фарби кращий за прототип імпоротної офсетної фарби у 1,2 рази. Покривна здатність висушеної плівки прототипу жовтого кольору вища за нову фарбу відповідного кольору у 1,3 рази. Показники оптичної густини нової офсетної фарби вищі за імпортну офсетну фарбу у 1,0–1,2 рази. При перевірці на лугостійкість зразки нової блакитної, жовтої фарби, та виробничої жовтої фарби залишилися без змін, а зразок виробничої синьої фарби змінив колірний тон (втратив насиченість). Результати дослідження кислотостійкості поліграфічної фарби показали, що зразки блакитної, жовтої та імпоротної оранжевої фарби залишилися без змін. При цьому в імпортній синій фарбі відбулось розчинення лакофарбової плівки, зразок вважається частково зруйнованим. Найкраща дисперсність у прототипу синього кольору. Зі зразків нової офсетної фарби кращий перетир у фарби блакитного кольору – різниця з прототипом у 1 мкм. Твердість прототипу офсетної фарби вища за нові зразки відповідних кольорів у 0,7–0,9 рази.

Встановлено, що обидва зразки нової фарби відповідають стандарту. Досліджувані зразки знаходяться в оптимальних значеннях відносної густини за алкідною основою ($0,9-1,2 \text{ г/см}^3$). Однак швидкість закріплення виробничої фарби синього кольору більша за нову в 1,25 рази. Усі фарби, окрім нової жовтої, мають відмінні показники теплостійкості при 60°C (не розкладаються при нагріванні та не змінюють колірний тон). Адгезія типографських офсетних фарб показала, що всі зразки фарб (як у випадку жовтого кольору, так і у випадку блакитного кольору) мають відмінні результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів (1_1), натомість зразок прототипу імпоротної синьої фарби отримав гірші результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів 2_1 відповідно, відбулося незначне відшаровування покриття частковими та цілими смугами. З розглянутих об'єктів найкращою є нова типографська офсетна блакитного кольору.

Але результати дослідження властивостей створених офсетних фарб показали низький рівень показників твердості, відносної густини, швидкості кінцевого закріплення.

УДК 628.315

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
В ПРОЦЕСАХ РЕГЕНЕРАЦІЇ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ В
КОМБІНОВАНИХ СИСТЕМАХ ОЧИЩЕННЯ ФЕРУМОВМІСНИХ
СТІЧНИХ ВОД**

Яцков М.В., Корчик Н.М., Мисіна О.І., Буденкова Н.М.

Національний університет водного господарства та природокористування

вул. Соборна, 11, 33028, м. Рівне

o.i.mysina@nuwm.edu.ua

Для удосконалення технологічної схеми очищення ферумовмісних стічних вод від операцій травлення проведені та впроваджені результати досліджень по створенню комбінованих систем очищення [1, 2]. З метою зменшення витрати хімічних реагентів та забезпечення ефективного наступного знешкодження

токсичних відходів рекомендуємо включати додаткове технологічне обладнання для локальних циклів регенерації технологічних розчинів та стічних вод від операцій травлення. Регенерація розчинів від операцій травлення здійснюється способом [3] хімічного осадження лужним реагентом та гідроген пероксидом в кисло-окисному середовищі.

В даній роботі наведені результати дослідження по визначенню основних кінетичних та термодинамічних параметрів хімічного осадження, а саме: рН, Eh, ступінь перетворення, швидкість.

В табл. 1 наведені дані, що дозволяють визначити термодинамічно стійкі форми сполук феруму в умовах хімічного осадження в інтервалі рН від -1 до 10,2 та інтервалі Eh від 0,7 В до -0,6 В.

За умов рівноважного процесу в композиційних системах (діаграма Пурбе) можна стверджувати, що інтервалу Eh від -0,414 до -0,1 В відповідають наступні рівноважні перетворення $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_2 \leftrightarrow H_2O$, а в точці Eh від -0,1 В та більше такі: $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3 \leftrightarrow H_2O$. На підставі проведених теоретичних розрахунків (рівняння Нернста) для отриманих експерименталь-

Таблиця 1.

рН	-1	1,3	2,2	3,5	5,8	6,8	8,2	10,2
Концентрація феруму у розчині, моль/л	0,6	0,198	0,16	0,12	0,075	0,064	0,038	0,0012
Час, с	0	30	79	186	381	400	502	695
Ступінь перетворення	0	0,67	0,73	0,8	0,88	0,89	0,94	0,998
Eh, В	0,35	0,33	-0,043	-0,17	-0,36	-0,43	-0,61	-0,61
Співвідношення форм $Fe^{3+}: Fe^{2+}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$5,7 \cdot 10^{-21}$	$2,9 \cdot 10^{-22}$	$1,2 \cdot 10^{-25}$	$3,9 \cdot 10^{-27}$

ним шляхом значень рН та Eh встановлено, що в даних умовах вміст форми $\text{Fe}(\text{OH})_3$ складає $< 0,01\%$. В реальних умовах дослідним шляхом визначено, що у вихідному розчині $\text{pH} = -1$, $E_h = 0,35 \text{ В}$ і співвідношення форм $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ складає 0,119 (10,6%). В інтервалі $\text{pH} \ 3,5 - 4,0$ значення $E_h \approx 0 \text{ В}$, відповідно співвідношення форм $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ може складати 0,004 (0,4%) і значно збільшується при додаванні гідроген пероксиду до 52%, що відповідає зміні E_h від 0,1 В до 0,7 В. В результаті забезпечуються умови хімічного осадження йонів феруму у формі гідроксосполук у кисло-окисному середовищі. Ці перетворення відповідають такій рівновазі $\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Застосування гідроген пероксиду разом з лужним реагентом дозволяє збільшити ступінь перетворення на 30 % при їх знешкодженні [3]. Невідповідність теоретичних та експериментальних досліджень пояснюється тим, що реальні процеси хімічного осадження протікають у нерівноважних і декомпозиційних системах (в умовах додавання хімічних реагентів в процесі очищення, наявності інших йонів металів у розчинах травлення, в тому числі йонів Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) та знаходяться під впливом різних кінетичних факторів.

Топохімічні реакції, які протікають при очищенні ферумовмісних стічних вод від операцій травлення, що включають стадії утворення колоїдно-дисперсних частинок гідроксокомплексів феруму та їх кристалів, мають певні кінетичні особливості. Відомо, що на характер перебігу окремих стадій впливає природа та концентрація компонентів. В даній роботі досліджували технологічні розчини хлоридного та сульфатного типів з загальною концентрацією феруму 0,6 моль/л. При цьому концентрація Fe^{3+} для сульфатного типу становить не більше 8%, а для хлоридного – від 50% та більше. В табл. 2 наведені експериментальні дослідження кінетичних параметрів для окремих стадій процесу: 1) індукції; 2) утворення осаду; 3) розділення осаду від розчину.

Таблиця 2.

Тип розчинів	pH	Концентрація, моль/л	Швидкість, 10 ⁻³ моль/с
Сульфатний	1) pH = -0,5÷1,15	0,6 – 0,28	1,69
	2) pH = 1,15÷6,7	0,28 – 0,239	0,038
	3) pH = 6,7÷11	0,239 – 0,009	0,53
Хлоридний	1) pH = -1÷1,3	0,6 – 0,19	6
	2) pH = 1,3÷5,8	0,19 – 0,01	0,002
	3) pH = 5,8÷10,2	0,01 – 0,001	0,005

Встановлено, що автокаталіз (стадія 1) більш виражений для розчинів хлоридного типу (швидкість процесу у 3,6 раза більша, ніж для сульфатного типу). Явищу «імпеданса» відповідає зменшення швидкості на стадії 2 і воно більш виражене для хлоридного типу порівняно з сульфатним (порівняно зі стадією 1 у 3000 разів).

Таким чином, отримана інформація про термодинаміку та кінетику в процесах регенерації та знешкодженні розчинів травлення в комбінованих системах очищення ферумовмісних стічних вод є необхідною для наступного моделювання процесів в промислових умовах.

Література:

1. Кирилюк С. В. Очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21 / Нац. ун-т водного господарства та природокористування. Рівне, 2017. 206 с.

https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/20852/1/diss_Kyryliuk.pdf

2. Yatskov M., Korchyk N., Mysina O., Budenkova N. Creation of a combined system for treatment of iron-containing wastewater from etching operations. *Technology Audit and Production Reserves*. 2021. Vol. 6, № 3(62). P. 21–26.

<https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.247550>

3. Yatskov M., Korchyk N., Budenkova N., Mysina O. Development of a resource-saving technology for the treatment of ferrum-containing wastewater from etching operations. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Vol.6, № 10(120). P. 16–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.267949>

**ОСОБЛИВОСТІ ТЕКСТУРОУТВОРЕННЯ МІДНИХ ПОКРИТТІВ
ПРИ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Гірін О.Б., Ковальов С.В., Міщенко В.І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

girin@ua.fm

Метою роботи було виявлення особливостей кристалографічної текстури мідних електропокривів, одержаних в магнітному полі, та їх застосування для експериментальної перевірки концепції електрокристалізації металів/сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану. Зазначена концепція, яка детально висвітлена в роботі [1], вносить докорінні зміни в сучасні уявлення щодо формування фаз металів/сплавів при електрокристалізації. На основі нових уявлень були експериментально продемонстровані та пояснені численні ефекти виникнення метастабільних структур (аморфної та квазікристалічної), поліморфних фаз та високодефектних кристалічних фаз в металах і сплавах, утворення проміжних фаз (в тому числі карбідів і гідридів), евтектик, інших хімічних сполук тощо [1].

Ідея дослідження полягала у наступному. Якщо припустити, що текстуроутворення металу, який електрокристалізується, відбувається в результаті орієнтованої кристалізації переохолодженої металеві рідини, котра постійно оновлюється, то слід очікувати виникнення кристалографічної текстури внаслідок дії на металеву рідину, що твердіє, незначної сили. Причому кристалографічні площини кристалічних решіток зерен, перпендикулярні осі текстури, що має виникнути, матимуть меншу поверхневу енергію в порівнянні з усередненою поверхневою енергією площин решіток безладно орієнтованих зерен (в разі хаотичної орієнтації зерен за відсутності силового впливу).

Вищезазначену ідею експериментально перевіряли з використанням методів рентгенотекстурного аналізу (ДРОН-2) та скануючої електронної мікроскопії (РЕМ-106І). Досліджували особливості кристалографічної текстури

та морфології поверхні мідних покриттів, що були електрокристалізовані як в звичайних умовах, так і під незначним силовим впливом. Силовий вплив був обумовлений магнітним полем низької індукції (0,5 мТ) [2] в установці, схема якої наведена на рис. 1а. Вектор індукції був спрямований паралельно поверхні зростаючих покриттів. Мідні покриття одержували в сірчанокиислому електроліті при температурі 25°C і густині струму 7,0 А/дм².

В результаті виконаних досліджень було встановлено, що за відсутності силового впливу кристалічні решітки зерен одержаних мідних покриттів були орієнтовані хаотично, а зеренні агрегати мали досить великий розмір (рис. 1b). Слід зазначити, що одержаний результат знаходиться в протиріччі з даними роботи [3], згідно з якими характерною текстурою міді, електрокристалізованої в аналогічних умовах, була аксіальна текстура з віссю [110].

Як показали результати експериментів, вплив магнітного поля низької індукції на електрохімічне фазоутворення міді призводив до формування в покриттях аксіальної текстури з віссю [111] і подрібненню зеренних агрегатів (рис. 1c). Оскільки в кубічній системі, до якої відноситься мідь з ГЦК решіткою, взаємно перпендикулярні кристалографічні площини та напрямки мають однакові індекси, то формування текстури з віссю [111] означає, що кристалічні решітки зерен міді орієнтуються щільноупакованими площинами (111) паралельно поверхні покриттів. Оформлення поверхні мідних шарів щільно упакованими площинами (111) в поєднанні з подрібненням структури забезпечило підвищення мікротвердості покриттів більш ніж у два рази (з 1450 до 3300 МПа) й відбивної здатності – у півтора рази (з 24 до 37%).

Зрозуміло, що силовий вплив магнітного поля навіть надзвичайно високої індукції не в змозі призвести до виникнення в мідних покриттях напруження, близького до значення межі текучості міді (62 МПа), необхідного для початку пластичного деформування твердого мідного покриття, щоб у ньому виникла текстура. Тому зародження та розвиток кристалографічної текстури в міді, електрокристалізованої при незначному силовому впливі, не може відбуватися інакше, як шляхом орієнтованого твердіння переохолодженої металевої рідини.

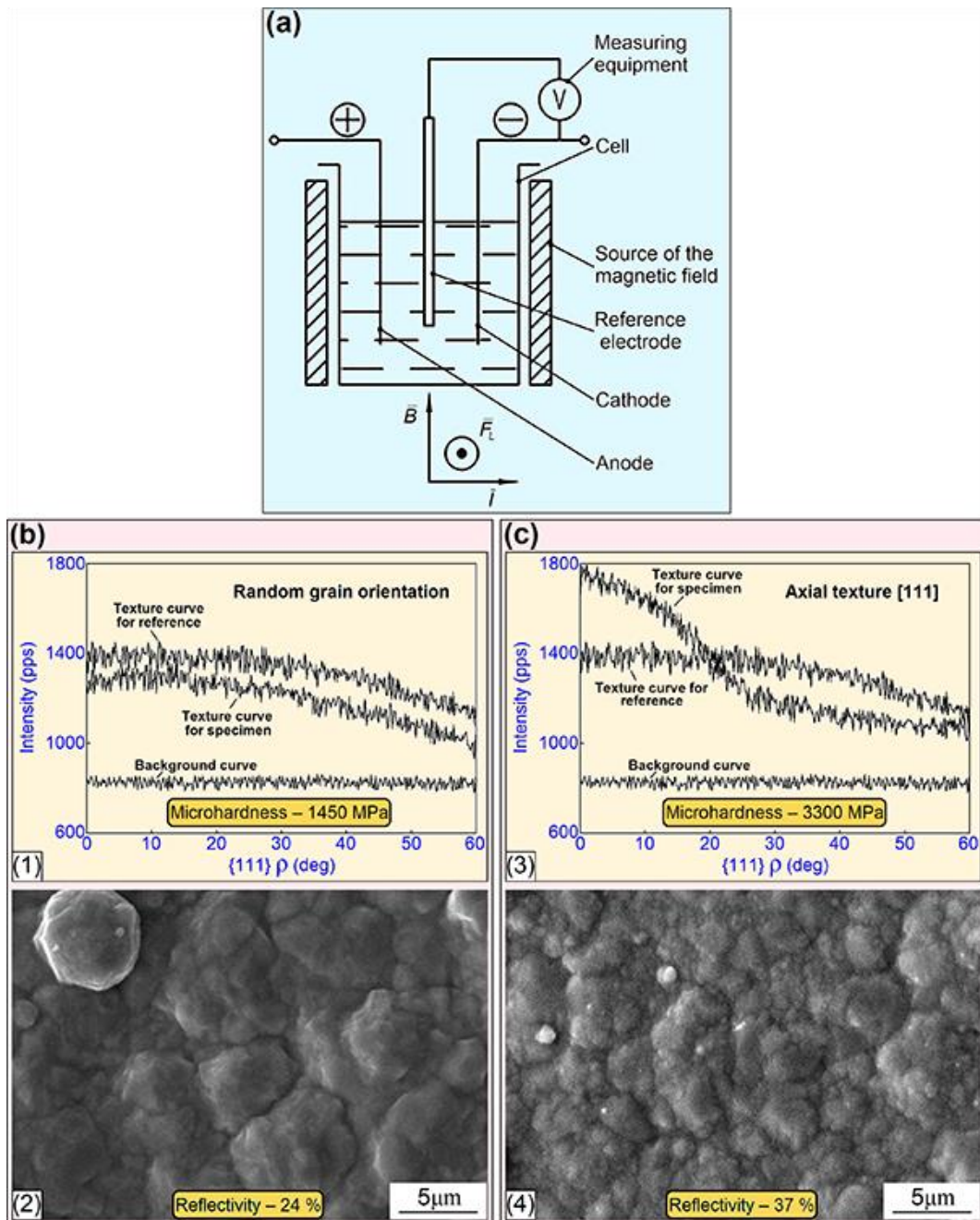


Рис. 1. (а) Схема установки для електрокристалізації покриттів у магнітному полі. (б) Текстураграма інтерференції $\{111\}$ (1) і SEM зображення (2) мідного покриття, електрокристалізованого за відсутності силового впливу. (с) Текстураграма інтерференції $\{111\}$ (3) і SEM зображення (4) мідного покриття, електрокристалізованого під силовим впливом магнітного поля [2]

Орієнтація кристалічних решіток зростаючих зерен мідних покриттів щільно упакованими площинами паралельно фронту кристалізації (тобто поверхні покриттів) під незначним силовим впливом може бути пояснена

прагненням деформованої твердіючої системи до мінімуму внутрішньої енергії. Так, згідно з даними роботи [4], поверхнева енергія кристалографічної площини (111) ГЦК решітки має мінімальне значення, яке дорівнює 0,838 усередненої поверхневої енергії ГЦК кристалу. Причому, по даних роботи [4], гномостереографічна проекція (001) рівнів однакової поверхневої енергії кристалів з ГЦК решіткою має глибокий мінімум у полюсі (111). Тому розвиток аксіальної текстури з віссю [111] в мідних покриттях, електрокристалізація яких відбувається під незначним силовим впливом, призводить до зменшення їх внутрішньої енергії за рахунок зменшення поверхневої енергії зерен, що виходять на поверхню.

Таким чином, на прикладі мідних електропокриттів експериментально встановлено ефект виникнення кристалографічної текстури з мінімальною поверхневою енергією в металах/сплавах при електрокристалізації під впливом магнітного поля низької індукції. Одержаний результат є черговим доказом справедливості концепції електрокристалізації металів/сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Література:

1. Girin O.B. (2022). Review – Electrochemical phase formation via a supercooled liquid state stage: metastable structures and intermediate phases. *J. Electrochem. Soc.*, 169(9), 092511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac88f9>
2. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C., Mishchenko V.I. (2021). Copper electrodeposition under a weak magnetic field: effect on the texturing and properties of the deposits. *J. Appl. Electrochem.*, 51(2), 235-243. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01492-3>
3. Girin O.B. (2014). Crystallographic texture formation in metals being electrodeposited at the external force influence. *Am. J. Mater. Sci.*, 4(3), 150-158. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20140403.06>
4. Girin O.B., Vorob'ev G.M. (1992). Full characteristics of relative anisotropy of surface energy of metallic crystals, *Russ. Metall.*, 6, 90-98.

УДК 620.197.6

**ЗАХИСНИЙ ЕФЕКТ КОМПОЗИЦІЙНОГО ІНГІБУВАЛЬНОГО
ПІГМЕНТА НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ТА ВОЛАСТОНІТУ НА
АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ**

Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Дацко Б.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів

oliakhlopuk@gmail.com

Одним із найбільш поширених та ефективних засобів контролю корозії алюмінієвих сплавів є використання захисних лакофарбових покриттів. Для покращення ізоляційних властивостей та протидії підплівковій корозії у такі покриття вводять антикорозійні пігменти, зокрема цинку ортофосфат (ЦФ) [1]. Основним недоліком цього інгібувального пігмента є недостатні захисні властивості в середовищі атмосферних опадів внаслідок малої розчинності.

Відомо [2], що природний силікат кальцію (СК) підсилює захисну дію інгібувального цинк фосфатного пігмента. Однак за додавання суміші ЦФ і СК у лакофарбове в'язуче безпосередньо під час приготування фарби не забезпечується тісної взаємодії між цими компонентами, а протикорозійна ефективність інгібованого покриття в атмосферному середовищі залишається низькою.

Мета цього дослідження – вивчити ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву в середовищі кислих атмосферних опадів композиційним пігментом на основі природного силікату кальцію та монофосфату цинку (МФЦ), одержаним методом механохімічної модифікації.

В дослідженні використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т розміром 100×20 мм товщиною 5 мм та площею робочої частини 1 см². Зразки металу перед зануренням у корозивне середовище шліфували і знежирювали ацетоном. Корозивним середовищем, яке моделює кислі атмосферні опади, слугував 0,1%-вий розчин NaCl підкислений до pH = 5 додаванням H₂SO₄. В

середовище додавали просту суміш СК та МФЦ та композиційний пігмент “СК/МФЦ” за концентрації 1 г/л. Композиційний пігмент отримували механо-хімічною модифікацією силікату кальцію монофосфатом цинку у високоенергетичному планетарному млині Retsch PM100. Масове співвідношення в помольній суміші між МФЦ та СК становило від 1 до 3.

Імпедансні спектри алюмінієвого сплаву знімали на потенціостаті/гальваностаті VersaStat 3 за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000...0.01 Гц. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 мВ. Використовували триелектродну комірку, яка складалася з насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого зразка.

На рис. 1 наведено імпедансні залежності сплаву Д16Т, одержані після 3 годин експозиції у досліджуваних середовищах.

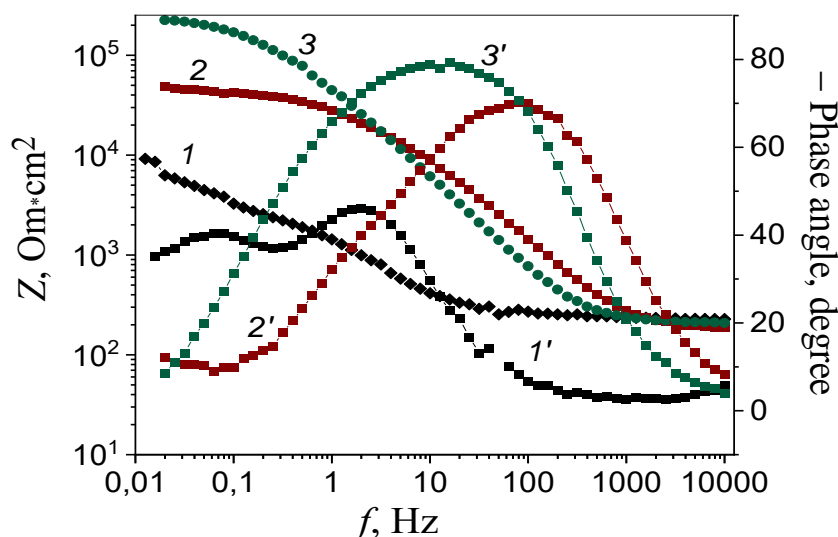


Рис. 1. Частотні залежності модуля імпедансу (1, 2, 3) та фазового кута (1', 2', 3') алюмінієвого сплаву після 3 годин експозиції в: 1) 0,1% розчині NaCl; 2) + 1 г/л простої суміші компонентів за співвідношення воластоніт/монофосфат цинку рівним 3/1; 3) +1 г/л композиційного пігменту

Встановлено, що найнижчі значення модуля імпедансу за частоти 0,1 Гц ($Z_{0,1}$) спостерігаються для зразків сплаву в неінгібованому розчині та становлять $3,1 \cdot 10^3$ Ом·см². При внесенні в корозивний розчин простої суміші воластонітної та фосфатної складових пігмента $Z_{0,1}$ алюмінієвого сплаву

підвищується до $4,0 \cdot 10^4$ Ом·см². Найбільше зростання параметра $Z_{0.1}$ сплаву і відповідно захисних властивостей спостерігається за додавання в хлоридний розчин композиційного пігмента “воластоніт/фосфат”, синтезованого механохімічно. Модуль імпедансу сплаву при цьому досягає значення $1,9 \cdot 10^5$ Ом·см². Такий результат можна пояснити дифузійними процесами масопереносу та хімічною взаємодією обох компонентів в процесі механохімічного отримання композиційного пігмента з утворенням на частинках воластоніту фосфатних сполук кальцію та цинку з достатньою для інгібування корозії розчинністю, які водночас не знижують рН корозивного середовища.

Максимум фазового кута сплаву у витяжці композиційного пігменту досягає 80°, що також свідчить про високі захисні властивості утвореної захисної плівки та узгоджується з даними роботи [3].

Отже, методом механохімічного модифікування отримано композиційний інгібувальний пігмент на основі природного силікату – воластоніту і кислотої солі – монофосфату цинку. Виходячи з даних електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що отриманий композиційний пігмент має високі захисні властивості на алюмінієвому сплаві в середовищі слабокислих атмосферних опадів, за протикорозійною ефективністю переважає просту суміш силікату кальцію з монофосфатом цинку і є перспективним для застосування в лакофарбових покриттях на алюмінієвих сплавах.

Література:

1. Naderi R., Attar M.M. The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating. *Corrosion Science*. 2010. V. 52. P.1291-1296.
2. Hare C.H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments. *Paint & Coatings Industry*. 1998. P. 74–82.
3. Mohammed E.A.A., Keersmaecker M. De, Adriaens A. Inhibition of the corrosion of iron heritage objects after treatment with long-chain monocarboxylic acids in ethanolic solutions. *Progress in Organic Coatings*. 2016. V.101. P. 225–232.

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ КОБАЛЬТУ
З ВУГЛЕЦЕВИМ НАНОМАТЕРІАЛОМ**

Короляничук Д.Г., Овчаренко В.І., Казанкіна В.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

kafmat@i.ua

Електролітична кристалізація металів відома вже майже два століття, однак, і на сьогоднішній день є актуальною. В умовах економії матеріалів та захисту виробів від агресивного середовища електролітичні металеві покриття на даний момент являють собою один з найбільш затребуваних та перспективних матеріалів. Саме завдяки процесу електрокристалізації вдалося реалізувати отримання матеріалів, яке за звичайних умов неможливо, або потрібні досить складні умови для їх одержання.

Електропокриття широко використовуються як у оборонній та ракетно-космічній промисловості, машинобудуванні, приладобудуванні, енергетиці, електроніці, медицині, для захисту матеріалів від корозії так і в повсякденному житті людини.

Наприклад, кобальтові покриття, які наносяться на поверхню металів електрохімічним методом, характеризуються низкою особливих фізико-хімічних та механічних властивостей.

Маючи високу твердість, ці покриття виступають у ролі твердих мастил при терті поверхонь металевих матеріалів з малими швидкостями відносного переміщення та високими питомими тисками. Завдяки високій корозійній стійкості вироби з кобальтовими покриттями використовуються в газовому середовищі, яке містить сірку; в порівнянні з хромовими та нікелевими покриттями вони більш стійкі до впливу слабких кислот. Покриття на основі кобальту застосовують у виробництві елементів пам'яті електронно-обчислювальних пристроїв. Крім цього, зносостійкі кобальтові покриття використовуються для

декоративного захисту різних поверхонь від абразивного і комбінованого зносу [1–3].

Поряд із позитивними властивостями електролітичних покриттів кобальтом слід зазначити і недоліки, зокрема високу вартість цього металу та його солей. Тому актуальними є отримання композиційних покриттів для зниження витрат дорогого кобальту і які мають низку специфічних властивостей, що вигідно відрізняють їх від покриттів чистим металом.

В якості наповнювача використовувався порошок вуглецевого наноматеріалу (ВНМ). Композиційні покриття кобальт-ВНМ товщиною 3-15 мкм одержували в стандартному сірчанокислотному електроліті наступного складу: CoSO_4 концентрацією 250 г/л, H_3BO_3 концентрацією 40 г/л, H_2SO_4 концентрацією 40 г/л при наступних умовах: температура електроліту 30°C , густина струму 6-8 А/дм² [2], із введенням в об'єм певної кількості вуглецевого наноматеріалу (0,5-10 г/л). Електроліз проводили у гальваностатичному режимі. Електроди в комірці розташовувалися вертикально. Для рівномірного розподілу ВНМ використовували перемішування. Вихід за струмом визначали за допомогою мідного кулонометра, і його величина склала 93-95 %.

При осадженні використовували розчинний кобальтовий анод, у якості підкладки застосовували мідну фольгу.

Дослідження морфології поверхні кобальтових електропокриттів без наповнювача та композиційних електролітичних покриттів кобальт-ВНМ (рис. 1) проводили методом растрової електронної мікроскопії [4, 5] на мікроскопі РЕМ–106И в режимі вторинних електронів. Прискорююча напруга – 25 кВ, струм пушки – 105 мА.

За результатами досліджень встановлено, що при додаванні ВНМ в електроліт навіть у незначних кількостях відбувається подрібнення зерен осадів.

Крім електронно-мікроскопічних досліджень було проведено визначення мікротвердості покриттів на приладі ПМТ-3. Встановлено, що введення ВНМ у осад кобальту призводить до збільшення мікротвердості приблизно на 25%.

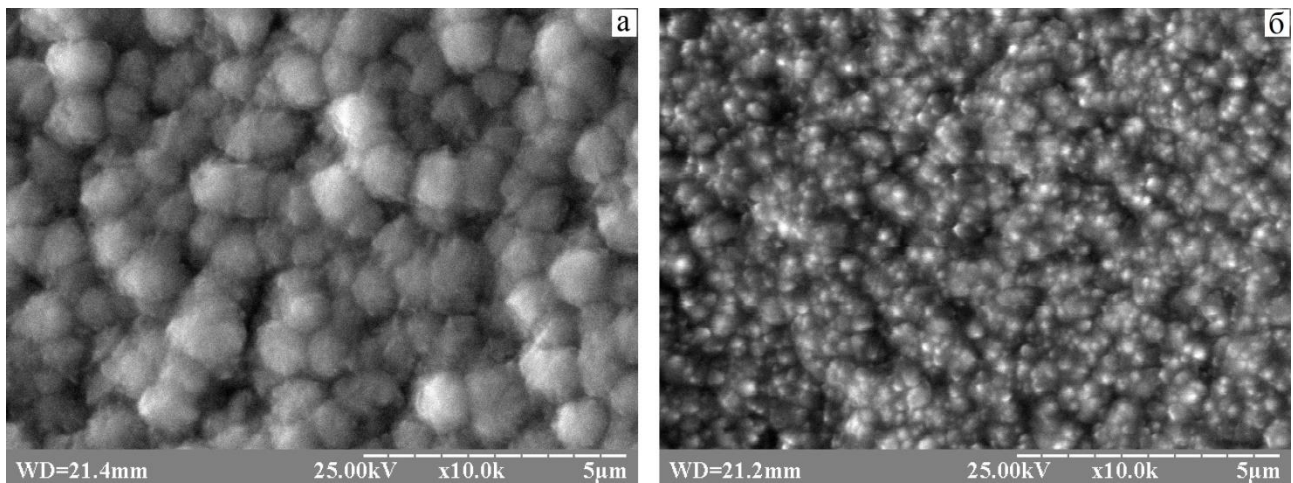


Рис. 1. Растрові електронно-мікроскопічні зображення осадів електроосадженого кобальту ($\times 10000$):

а – концентрація ВНМ 0 г/л, б – концентрація ВНМ 2,0 г/л.

Температура електроліту $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, густина струму $i = 10\text{ А/дм}^2$

Література:

1. Наумов Л. В. Закономерности электроосаждения сплава кобальт–никель при различных режимах электролиза / Л. В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – №1 (25). – С. 76–84.
2. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника: Справочник / Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галль [и др.]. – М. : Metallurgiya, 1987. – 736 с.
3. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – М. : «Химия», 1977. – 272 с.
4. Смирнова А. В. Электронная микроскопия в металловедении: Справочник / А. В. Смирнова, Г. А. Кокорин, С. М. Полонская [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1985. – 192 с.
5. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М.: Metallurgiya, 1982. – 632 с.

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИТТЯ
З ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Макєєва І. С., Смірнов М. О.

*Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Мала Шияновська (Немировича-Данченко), 2, 01011, м. Київ
irenmakeeva05@gmail.com*

Метод електрохімічного осадження є найкращим для створення фотокаталітичних покриттів на металевих поверхнях. При цьому покриття є композитними. Отримання нанокомпозитних покриттів з різним типом часток є одним з перспективних напрямків функціоналізації поверхні. В якості інертної фази виступають різні матеріали: TiO_2 [1], SiC [2], Al_2O_3 [3], TiN [4], вуглецеві нанотрубки [5], полімери, наприклад політетрафторетилен і поліетилен.

Введення діоксиду титану у склад композиційного електрохімічного покриття збільшує мікротвердість у 2 рази у порівнянні з чистими металами. Присутність діоксиду титану сприяє осадженню покриття з більш компактною структурою, з підвищеними антикорозійними властивостями та зносостійкістю. Фотокаталітичні властивості діоксиду титану у складі композиційного електрохімічного покриття визначаються металом.

Найбільш активно застосованою матрицею для композитів є нікель, так як він має високі декоративні та механічні властивості, а також стійкість до корозії. Нікель широко застосовується у якості як функціонального, так і декоративного покриття і є найбільш перспективним матеріалом для отримання TiO_2 -вмісних композиційних електрохімічних покриттів. Сумісне осадження декількох металів дозволяє отримувати покриття з більш високими антикорозійними та декоративними властивостями, з більшою твердістю та опором механічному зносу та дії температури у порівнянні з індивідуальними металевими покриттями. Сплав олово – нікель (65 мас. % Sn і 35 мас. % Ni) відрізняється високою корозійною стійкістю, якісним зовнішнім виглядом, не викликає подразнень при контакті з шкірою людини.

У роботі проводили вивчення закономірностей процесів осадження композиційних електрохімічних покриттів олово - нікель - діоксид титану. Присутність діоксиду титану у складі електроліту приводило до поляризації електродних процесів осадження олова та нікелю. Експериментально отримали данні про вплив рН електроліту, густини струму та концентрації діоксиду титану на склад, мікроструктуру та властивості сплаву олово-нікель при електроосадженні та визначили умови отримання композиційного покриття олово – нікель – діоксид титану. Спостерігався принциповий вплив рН електроліту (оптимальна величина складала 3,0) на його стабільність та якість покриттів. Виділення нікелю та олова у сплав відбувається з ефектом деполіризації, який обумовлено утворенням інтерметалічних сполук NiSn_2 та Ni_3Sn_2 , а введення діоксиду титану призводить до збільшення поляризації процесу відновлення сплаву. Вивчили морфологію та фазовий склад покриттів. Введення у електроліт $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ призводить до втручення діоксиду титану у склад покриття в кількості 0.7 мас. %.

Література:

1. Katamipour A., Farzam M., Danaee I. et al. (2014). Effects of Sonication on Anticorrosive and Mechanical Properties of Electrodeposited Ni–Zn–TiO₂ Nanocomposite Coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 254, 358–363.
2. Gyftou P., Pavlatou E.A., Spyrellis N. (2008). Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Properties of Ni/nano-SiC Composites. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5910–5916.
3. Thiemig D., Bund A. (2009). Influence of Ethanol on the Electrocodeposition of Ni/Al₂O₃ Nanocomposite Films. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4164–4170.
4. Fa-feng Xia, Meng-hua Wu, Fan Wang et al. (2009). Nanocomposite Ni–TiN Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition. *Curr. Appl. Phys.*, 9, 44–47.
5. Gia Vu Pham, Anh Truc Trinh, Thi Xuan, Hang To et al. (2014). Incorporation of Fe₃O₄ /CNTs Nanocomposite in an Epoxy Coating for Corrosion Protection of Carbon Steel. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 5, 035016–035022.

УДК 621.35

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ІНКОРПОРАЦІЇ ДОПУВАЛЬНИХ
КОМПОНЕНТІВ ПІД ЧАС ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОЇ ОБРОБКИ
СПЛАВІВ ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

**Каракуркчі Г.В.¹, Сахненко М.Д.², Зюбанова С.І.²,
Корогодська А.М.², Єрмоленко І.Ю.²**

*¹Національний університет оборони України ім. І. Черняховського
Повітрофлотський проспект, 28, 03049, м. Київ*

*²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків
anyutikukr@gmail.com*

Застосування сплавів алюмінію та титану достатньо поширене на сьогодні та має значні перспективи подальшого розвитку. Зазначені матеріали використовуються у багатьох галузях промисловості, зокрема як каталізатори для нейтралізації токсичних речовин. Одним із методів одержання таких каталітичних систем є плазмо-електролітне оксидування (ПЕО), яке дозволяє в одному технологічному процесі одержати високорозвинену оксидну матрицю оброблюваного металу та формувати оксидне покриття із комплексом функціональних властивостей [1]. Закордонними та вітчизняними вченими досить активно проводяться дослідження щодо синтезу оксидних покриттів на вентильних металах методом ПЕО та вивчення їх характеристик. Вагомий внесок в розробку даного наукового напрямку зроблено дослідниками США, Великобританії, Канади, Франції та інших країн. Особливо слід зазначити внесок українських вчених, зокрема В.І. Черненко, Л.О. Сніжко (Дніпро, УДХТУ), Б.І. Байрачний, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь (Харків, НТУ “ХП”), М.Д. Клапків, М.М. Студент (Львів, ФМІ НАНУ ім. Г.В. Карпенка).

Проте численні наукові розробки з цього напрямку носять переважно дослідно-прикладний характер та вирішують лише окремі технологічні задачі. ПЕО під час одержання функціональних матеріалів розглядається переважно як

етап створення розвиненої оксидної матриці металу-носія, в яку в подальшому інкорпорується допувальні компоненти.

Тому, метою роботи була поставлена оптимізація існуючих складних та багатостадійних технологій одержання металоксидних каталітичних матеріалів та дослідження особливостей інкорпорації допувальних компонентів під час плазмо-електролітної обробки сплавів вентильних металів.

Для експериментальних досліджень використано сплави алюмінію (титану), які відносяться до різних систем легування та відрізняються галузями застосування, зокрема: первинний алюміній А99, технічний алюміній АД0, деформівні сплави Д16 та АМц, ливарний сплав АК12М2МгН, а також технічний титан ВТ1-0 та титановий деформівний сплав ОТ4-1. Для ПЕО модельних зразків використовували лабораторну установку, що включає стабілізоване джерело струму Б5-50, електролітичну комірку із охолодженням та перемішуванням електроліту, датчик температури, робочі електроди та самописець МТех ADC-UI18.

Доведено, що факторами впливу на перебіг процесів плазмо-електролітної обробки модельних зразків сплавів вентильних металів у розчинах дифосфатів є сукупність технологічних параметрів, серед яких основними є густина струму обробки, час ПЕО та напруга процесу оксидування [2].

Встановлено, що формування міцноадгезованих гетерооксидних покриттів із широким спектром функціональних властивостей на сплавах алюмінію та титану реалізується в одному технологічному процесі плазмо-електролітною обробкою у лужних розчинах дифосфатів за присутності сполук металів-допантів.

Особливістю запропонованого технологічного підходу є поєднання парціальних процесів гомогенізації поверхневих шарів та формування розвиненої оксидної матриці металу носія, до складу якої інкорпоровані оксиди цільових компонентів. У підсумку це забезпечує одержання поліфункціонального матеріалу, в якому синергетично поєднані характеристичні властивості оксидної матриці та допувальних компонентів.

На підставі проведеного аналізу вимог до каталітичних матеріалів для допування монооксидних матриць алюмінію (титану) під час плазмо-електролітної обробки було обрано перехідні метали – манган та кобальт, які є поширеними компонентами каталітичних систем.

Дослідженнями кінетичних закономірностей ПЕО легованих сплавів Al та Ti (AK12M2MgH та OT4-1) у розчинах дифосфатів було підтверджено механізм формування монооксидних матриць оброблюваних матеріалів у чотири стадії (доіскрова, іскріння, мікродугових та дугових розрядів). Доведено, що на перших двох етапах перебігає гомогенізація поверхневих шарів сплавів по основним легувальним елементам [3], що забезпечує формування рівномірних монооксидних шарів на багатокомпонентних модельних зразках.

Встановлені закономірності дозволяють зробити припущення, що інкорпорація допувальних компонентів до складу утворюваного оксидного шару може бути забезпечена введенням додаткових компонентів у базовий електроліт та проведення ПЕО в мікродуговому режимі. Показано, що такий підхід забезпечує гомогенізацію поверхневого шару, введення металів-допантів до складу оксидної матриці основного металу, забезпечуючи формування суцільного оксидного шару на оброблюваній поверхні з рівномірним розподілом цільових компонентів по поверхні та товщині одержаного гетерооксидного покриття [4].

Розроблена концепція плазмо-електролітного формування гетерооксидних покриттів була екстрапольована на леговані сплави алюмінію (титану) іншого складу. На досліджуваних сплавах алюмінію (титану) сформовані гетерооксидні покриття, доповані до 36,0 ат.% манганом та 24,0 ат.% кобальтом, за густини струму 2–20 А/дм² для сплавів алюмінію та 1–5 А/дм² для сплавів титану. За умови послідовного оксидування в електролітах обох типів можливо одержати гетерооксидний шар, допований одночасно обома активними компонентами.

Варіювання параметрів ПЕО дозволяє керувати процесом формування та характеристиками синтезованого гетерооксидного покриття [5, 6].

Прогнозовано, що синтезовані металооксидні системи мають комплекс підвищених функціональних властивостей [1], з урахуванням синергізму властивостей їх складових.

Література:

1. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.

2. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Каракуркчі Г. В., Галак О. В. Особливості одержання металооксидних 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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>.

**SYNTHESIS OF N-ALKYL-O-PROPYL THIONCARBAMATE
FROM TOCARBAMIC ACID SALTS****Marko Agatonović, 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. *The paper presents the optimized synthesis of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates by the aminolysis reaction of sodium-propylxanthogenacetate (NaPrXAc) and primary, secondary and cycloalkylamines. Also, an overview of comparative procedures for the synthesis of thioncarbamate starting from potassium propylxanthate (KPrX) and corresponding amines in the presence of different oxidizing agents: hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and potassium peroxodisulfate is given. The structure of the synthesized compounds was confirmed by FTIR, ¹H and ¹³C NMR and MS instrumental methods and elemental analysis, and the purity was determined by the gas chromatography method. The synthesized compounds can be used as selective reagents for copper and zinc ore flotation. The described procedures are characterized by a high degree of conversion and product purity, mild reaction conditions without the use of organic solvents as a reaction medium, and some are technologically applicable at the industrial level of production.*

Keywords: *potassium propylxanthogenate, sodium hypochlorite, propyl thioncarbamate, aminolysis, oxidation, catalyst*

Introduction. Thiocarbamates are compounds that are derivatives of thiocarbamic acid [1], namely thiol- and thione-esters. Their structural characteristics, such as the direct connection of the thioacyl group and nitrogen, contribute to their pronounced biological activity [2]. These compounds have a very wide spectrum of action, so they are industrially produced (patented procedures) and used as fungicides [3-5], bactericides [4, 6], herbicides [7, 8], germicides [9], pesticides [10-12].] and insecticides [13, 14]. Also, alkylthiocarbamates are used as polymerization accelerators and selective flotation reagents [15].

Thiocarbamates can be obtained by the reaction of O,S-diethradithiocarboxylic acid in an aqueous or alcoholic solution with primary or secondary amines, as well as by the reaction of monothiocarboxylic acid chloride O-esters with amines [16]. Thiocarbamates are also obtained by reacting, in one step, alkaline xanthates, amines and an oxidizing agent [17]. The synthesis of

thiocarbamates from thiols and isocyanates can be performed in the presence of a catalyst with and without the presence of a solvent [18]. Apart from known synthesis procedures [19-23], 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 xanthates and amines in the presence of nickel(II) sulfate heptahydrate as a catalyst [25], and by the oxidation reaction of amine salts of xanthogenic acid using hydrogen peroxide or sodium hypochlorite, a high yield of isopropylthiocarbamate is achieved [26]. By oxidation of amine salts of dithiocarbamic acids using ammonium peroxydisulfate as an oxidizing agent, thiuram disulfides are obtained [27], so potassium peroxydisulfate was analogously used in the oxidation reaction of amine salts of xanthogenic acid in order to obtain thioncarbamate in this work.

This paper describes the synthesis procedures of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates by the reaction of the sodium salt of propylxanthogen acetic acid (NaPrXAc) and the corresponding amines (Figure 1). Also presented are three comparative synthesis procedures starting from potassium propylxanthate and amine in the presence of different oxidizing agents: potassium peroxydisulfate, hydrogen peroxide and sodium hypochlorite [26].

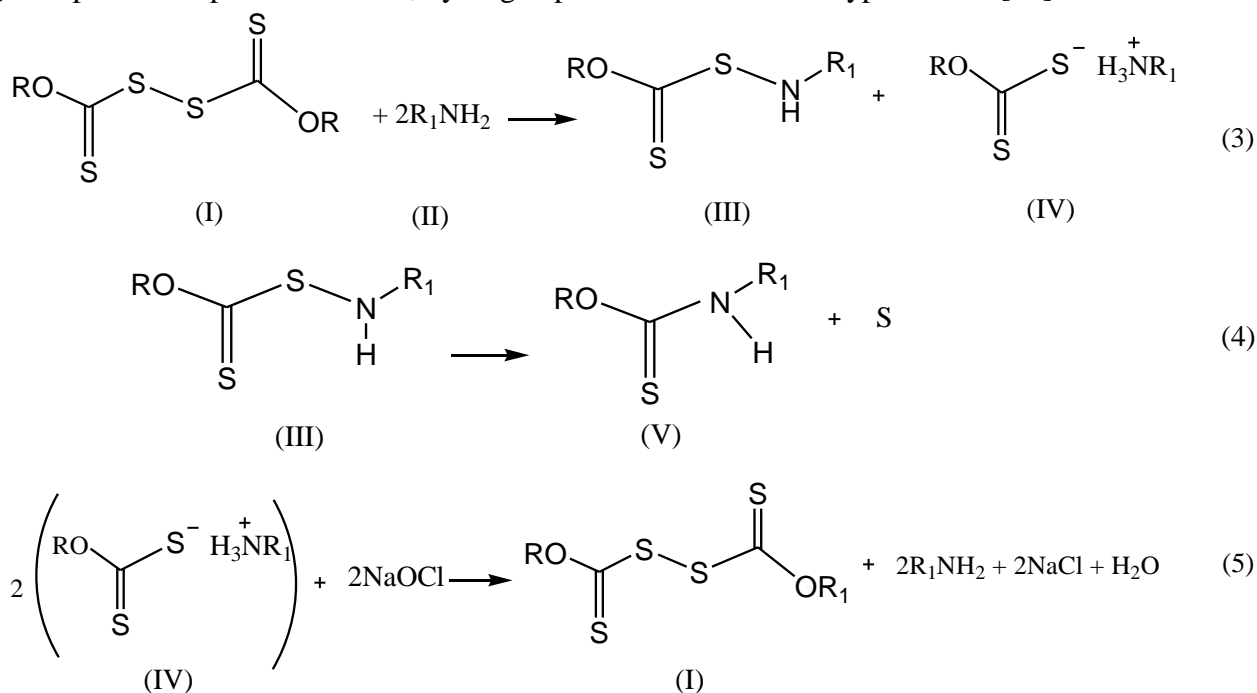


Fig. 1. Proposed reaction mechanism

Experimental part. In the experimental part of the work, the synthesis of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates was carried out using oxidative and catalytic synthesis procedures, and the reaction products were characterized by FTIR, ¹H and ¹³C NMR

data, which are given in the tables 5 and 6. The purity was determined by the gas-chromatographic method (tables 2-5) and confirmed by determining the elemental composition (table 5).

Optimization of the synthesis procedure by aminolysis of NaPrXAc with n-propylamine was carried out in relation to: reaction time, molar ratio of NaPrXAc and amine, and then the synthesis of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates was carried out according to the defined optimal procedure. Also, the procedure for synthesis by oxidation of amine salts of isobutyl xanthogenic acid using different oxidizing agents: potassium peroxodisulfate, as well as hydrogen peroxide and sodium hypochlorite [26] was given. Products with the following N-alkyl substituents were obtained: n-propyl, sec-butyl, isopropyl, isobutyl, isopentyl, cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, di-n-propyl and di-n-butyl, and the corresponding data from ¹H and ¹³C NMR spectra and results of elemental analysis are given in table 5, and data from FTIR and MS spectra in table 6.

2.1. Synthesis of sodium chloroacetate (NaClAc). Sodium chloroacetate was synthesized according to the literature procedure [15].

2.2. Synthesis of sodium propylxanthogen acetate (NaPrXAc). 15.1 g (0.08 mol) of 92.0% potassium propylxanthogenate was placed in a 250 cm³ three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, reflux condenser, thermometer and dropping funnel and 50 cm³ of water was added. The substance dissolves with stirring (the temperature of the solution decreases). After complete dissolution, 15 cm³ (0.08 mol) of 35.2% NaClAc solution is added using a dropping funnel over the course of one hour, while maintaining a temperature of 28 to 30 °C. If working with purified KPrX, whose solution has a pH of 7, the pH is adjusted to 12 by adding sodium carbonate. The yield is 90.6%.

2.3. General procedure for synthesis of thiocarbamate by aminolysis of sodium propylxanthogen acetate (Method 1). 60.0 cm³ (0.08 mol) of NaPrXAc is added to a 250 cm³ three-necked flask equipped with a magnetic stirrer, reflux condenser, thermometer, and dropping funnel, turn on the stirrer, and slowly, using the dropping funnel, add 0.16 mol of the amine. The temperature starts to rise up to 35 °C and is maintained at that value for half an hour, and then starts to decrease. Turn on the heating so that the temperature of the reaction mixture rises to 45 °C and continue stirring for another hour. The color of the reaction mixture changes from yellow to brown and finally to pale blue when the reaction is complete. After cooling, the reaction mixture is transferred to a separatory funnel, the organic phase is separated from the aqueous part, acidified with hydrochloric acid solution (1:1) to pH 2. After separation, the organic layer is washed twice with warm distilled water, dried with anhydrous sodium sulfate and purified by fractional vacuum distillation.

Product yields and purity determined by gas chromatography (GC) are given in Table 3.

2.3.1. Optimization of the synthesis of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate (Method 1) in relation to the molar ratio of reactants. In a manner analogous to method 1, the synthesis of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate was carried out, whereby the amount of n-propylamine was changed: 0.14 mol, example 2; 0.12 mol, example 3; 0.10 mol, example 4; 0.08 mol, Example 5 and 0.06 mol, Example 6. The reaction yields of Examples 2-6 and the results of GC analysis are given in Table 2.

2.3.2. Optimization of the synthesis of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate (Method 1) in relation to reaction time. In a manner analogous to method 1, the synthesis of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate was carried out, whereby the total reaction time was varied (initial time when the reaction is exothermic and subsequent heating) at a constant mole ratio of reactants, namely: 1.2 hours, example 7; 1.4 hours, example 8; 2.0 hours, Example 9 and 2.5 hours, Example 10. Reaction yields of Examples 7-10 and GC analysis results are given in Table 2.

2.4. General procedure for the synthesis of thiocarbamate from potassium propylxanthate and amine in the presence of potassium peroxydisulfate (Method 2). 0.250 mol of 92.0% potassium propyl xanthogenate and 100 cm³ of water are added to a 500 cm³ three-necked flask equipped with a reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer and a magnetic stirrer. After dissolution with stirring, 0.137 mol of amine sulfate solution [26] is added, whereby the amine salt of xanthogenic acid is formed. After that, the prepared solution of potassium peroxydisulfate is added gradually, using a dropping funnel, 35.5 g (0.130 mol) of 98% potassium peroxydisulfate is dissolved in 75 cm³ of water, during 1.0 hours, maintaining the temperature of the reaction mixture from 25 to 30°C. When the potassium peroxydisulfate solution is added, the suspension of the amine salt of xanthogenic acid passes into the solution, when the reaction is complete. The reaction mixture is filtered using a Bichner funnel, sulfur is separated as a filtration cake, and the filtrate is thiocarbamate dispersed in the aqueous phase. The filtrate is transferred to a separatory funnel, the thiocarbamate is extracted twice with 50 cm³ of diethyl ether, the organic phase is dried with anhydrous sodium sulfate and purified by vacuum distillation. The yield and purity of the product, determined by the GC method, are given in Table 4.

2.5. General procedure for the synthesis of thiocarbamate from potassium propylxanthate and amine in the presence of hydrogen peroxide (Method 3). In a manner analogous to the previously described procedure [26], the synthesis of thiocarbamate was carried out in the presence of hydrogen peroxide as an oxidizing agent, and the yields and purity of the products, determined by the GC method, are given in Table 4.

2.6. General procedure for the synthesis of thiocarbamate from potassium propylxanthate and amine in the presence of sodium hypochlorite (Method 4). In a manner

analogous to the previously described procedure [26], the synthesis of thiocarbamate was carried out in the presence of sodium hypochlorite as an oxidizing agent, and the yields and purity of the products determined by the GC method are given in Table 4.

2.7. Structural instrumental analysis. ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker AC 250 device, at 250 MHz when recording ^1H NMR and 62.89 MHz when recording ^{13}C NMR spectra. Spectra were recorded at room temperature in deuterated chloroform (CDCl_3) 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, incorporating a Trace GC 2000 (ThermoFinnigan, Austin, TX, USA), an integrated GC-MS/MS system. DIP (direct insertion probe) mode was used to apply the samples to the column. Ionization conditions: ion source temperature 200°C , maximum electron excitation energy 70 eV, current 150 μA .

FTIR spectra were recorded in transmission mode on a BOMEM apparatus (Hartmann&Braun). The elemental analysis was performed on the VARIO EL III Elemental analyzer, and the obtained analysis results are largely in 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 ionization detector and a column packed with 5% OV-210 on Gas-Chrom Q: length 2 m, diameter 0.3175 cm (1/8"). Conditions for performing GC 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 rate $1\text{ cm}^3/\text{min}$,
- Air flow: $250\text{ cm}^3/\text{min}$ (purity 99.99%),
- Hydrogen flow: $25\text{ cm}^3/\text{min}$ (99.99% purity).

Results. This work represents a continuation of the examination of the possibility of applying known and new methods of thioncarbamate synthesis with the aim of conquering applicable synthesis methods at the semi-industrial level of production. Research within the work is focused on examining the possibility of applying the well-known method of synthesizing thioncarbamate from NaPrXAc and amines [15] and applying the acquired technology at a semi-industrial level. Also, synthesis methods starting from potassium propylxanthate and amines in the presence of various oxidizing agents were examined: sodium hypochlorite, hydrogen peroxide and potassium peroxodisulfate. All the mentioned methods are experimentally and technically acceptable for

syntheses of thioncarbamates on a semi-industrial level and meet the principles of green technologies. As part of the thiocarbamate synthesis test described by Method 1, the NaPrXAc synthesis procedure was optimized in relation to the molar ratio of the reactants NaClAc and KPrX and the pH of the reaction medium, whether technical or purified KPrX was used. The optimization results are given in Table 1.

Table 1. Effect of reactants molar ratio and pH on yields of NaPrXAc
(reaction time 1.0 hour; temperature 30 °C)

Experiment number	KPrX (mol)	NaMHA (mol)	Mole ratio of reactants	pH reaction mixtures	Yield (%)
1	0.08	0.08	1.0:1.0	13	89.6
2	0.08	0.096	1.0:1.2	10	88.9
3*	0.08	0.08	1.0:1.0	12	94.8

* Purified KPrX (pH adjusted with sodium carbonate)

As can be concluded from Table 1, changing the molar ratio of reactants has no effect on the increase in product yield (89.6% at a molar ratio of 1:1; 88.9% at a molar ratio of 1:1.2). Using purified KPrX, at the same mole ratio of reactants 1:1, the product yield increases to 94.8%.

The continuation of the work was related to the optimization of the synthesis procedure of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate, described by Method 1, by varying the following synthesis parameters: molar ratio of reactants and reaction time at a temperature of 35 to 45 °C. The test results for defining the optimal conditions for the synthesis of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate are presented in Table 2.

Table 2. Yields of the N-n-propyl-O-propyl thioncarbamates with respect to reactants molar ratio (NaPrXAc and n-propylamine) and reaction time

Primer	NaPrXAc (mol)	n-PrNH ₂ (mol)	Time (h)	Yield (%)	GC Pure (%)
1	0.08	0.16	1.5	89.5	99.1
2	0.08	0.14	1.5	87.5	98.6
3	0.08	0.12	1.5	85.0	97.9
4	0.08	0.10	1.5	82.2	97.8
5	0.08	0.08	1.5	70.6	86.8
6	0.08	0.06	1.5	55.2	78.8
7	0.08	0.16	1.2	86.9	97.8
8	0.08	0.16	1.4	87.2	98.8
9	0.08	0.16	2.0	89.4	99.1
10	0.08	0.16	2.5	89.6	99.2

Reaction temperature from 35 to 45 °C

Based on the results shown in table 2, it can be seen that the optimal amount of n-propylamine used is 0.16 mol and Na_iBXAc 0.08 mol, whereby the yield of N-n-propyl-O-propylthiocarbamate of 89.5% was achieved, in course 1, 5 hours. Extending the reaction time has no effect on the yield and purity of the product, while reducing the amine concentration to equivalent to NaPrXAc or less significantly affects the yield and quality of the product.

Table 3. Yields and purity of N-alkyl, N,N-dialkyl i N-cykloalkyl-O-propyl thioncarbamates obtained by method 1

No.	Amine	Reacton temp. (°C)	Time (h)	Boiling point (°C/20 mmHg)	GC Pure (%)	Yield (%)
1	EtNH ₂	30-40	1.5	118-120	98,2	81,2
2	nPrNH ₂	35-45	1.5	128-130	99,1	85,6
3	nBuNH ₂	35-50	2.0	138-140	98,3	84,5
4	sekBuNH ₂	30-48	2.1	135-137	99,2	84,4
5	iPrNH ₂	32-50	2.5	126-128	99.4	83.1
6	iBuNH ₂	34-50	2.0	146-148	99.7	89.6
7	iPentNH ₂	32-50	1.7	190-193	99.1	86.2
8	cPrNH ₂	30-40	2.0	130-133	97.6	74.1
9	cPentNH ₂	32-55	2.0	176-178	97.9	76.8
10	cHeksNH ₂	30-55	2.5	177-179	98.8	81.9
11	Et ₂ NH	30-50	2.0	142-146	98.4	87.9
12	Pr ₂ NH	30-50	2.0	176-178	99.0	86.3
13	Bu ₂ NH	30-50	1.7	190-192	99.3	86.6

Based on the results presented in Table 3, it can be seen that the application of method 1 gives satisfactory yields and purity of the product. In addition, it can be observed that higher yields were achieved in the reactions of NaPrXAc and secondary amines than with primary amines. The highest yield was achieved during the synthesis of N,N-dibutyl-O-propylthiocarbamate. It is obvious that the steric hindrance of the nucleophilic attack of amines by alkyl groups decreases with the displacement of the branching site, which can be stated on the basis of the increase in the yield of N-isoalkyl-O-thiocarbamates where the branching of the alkyl groups is further from the nitrogen atom. In the case of cyclic amines, the yield decreases from cyclohexyl to cyclopropylamine. Such a result indicates that the influence of the steric effect of different conformational forms of cyclic amines is the smallest in the case of cyclohexylamine, which indicates that the reactivity of the amino group in the equatorial position of cyclohexylamine is more pronounced. Based on the above, it can be concluded that the increase in reactivity is influenced by the positive inductive effect of alkyl groups, and that the steric effect has less influence, especially in the case of cyclic amines, on the reactivity and thus on the yield of thioncarbamate. The yields and purity of the

synthesized N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates, obtained according to methods 2, 3 and 4, using different oxidizing agents, are shown in Table 4.

Table 4. Yields and purity of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cykloalkyl-O-propylthiocarbamates obtained by the use of different oxidants

No.	Compound	Yield (%)			GC Pure (%)		
		H ₂ O ₂	NaOCl	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	NaOCl	K ₂ S ₂ O ₈
1	PrOC(S)NHEt	87.2	75.1	86.3	98.6	98.6	98.3
2	PrOC(S)NHPr	88.6	76.5	87.7	97.2	98.5	97.5
3	PrOC(S)NHnBu	88.5	76.8	88.6	99.2	99.2	99.1
4	PrOC(S)NHsBu	88.3	77.2	85.4	99.1	99.1	99.3
5	PrOC(S)NHiPr	87.1	75.0	88.2	99.2	99.1	99.0
6	PrOC(S)NHiBu	87.6	77.5	88.7	97.8	97.1	97.2
7	PrOC(S)NHiPent	87.1	82.0	87.3	97.9	97.6	97.7
8	PrOC(S)NHcPr	77.4	75.6	82.2	98.6	98.0	98.0
9	PrOC(S)NHcPent	83.6	72.4	82.7	98.5	98.1	98.1
10	PrOC(S)NHcHeks	84.7	75.6	84.8	97.9	97.2	97.2
11	PrOC(S)N(Et) ₂	88.8	81.7	86.5	97.5	97.6	97.6
12	PrOC(S)N(Pr) ₂	87.2	84.0	88.0	98.8	98.1	98.1
13	PrOC(S)N(Bu) ₂	88.9	85.1	90.7	97.9	97.2	99.2

As can be seen from Table 4, based on the realized yields of reaction products, the most effective oxidizing agent is potassium peroxodisulfate, followed by hydrogen peroxide, and the lowest yields were achieved using sodium hypochlorite. By considering the results shown in Tables 3 and 4, it can be concluded that the yields are relatively close and slightly higher in oxidative processes compared to the yields obtained using Method 1. Analysis of the impact of the applied synthesis method on the yield and quality of the product would inevitably lead to the analysis of the mechanisms of the investigated reactions. The speed of the thioncarbamate synthesis reaction using method 1 is determined by the nucleophilicity of the amine, i.e. with the rate of amine attack on the thioacyl group. The reaction rate depends on the concentration of both reactants, and the approach of the nucleophile depends on the structure of the alkyl residue and the structure of the substrate [15]. Certain conclusions can be drawn from tables 3 and 4, but for a detailed definition of the reaction mechanism, it is necessary to study the kinetics of the system and determine the activation thermodynamic quantities. The reaction mechanism of the synthesis of thiocarbamate from KPrX and amine in the presence of an oxidizing agent consists of two steps: step 1) oxidation of xanthate to dixanthate – a fast process and step 2) which determine the speed of the overall reaction of the system, i.e. nucleophilic heterolysis of the persulfide bond [28], when thioncarbamate is obtained as a product. It was established that in the synthesis of N-alkyl-, N,N-dialkyl-O-ethyl- and O-isopropylthiocarbamates [26] lower yields are achieved in the presence of sodium hypochlorite, which is also the case in the synthesis of N-alkyl, N,N -dialkyl and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamate. It was assumed that active chlorine builds chloramine derivatives that cannot carry out nucleophilic heterolysis of the dixanthogen disulfide bond [28], which affects the reduction of the thioncarbamate yield.

Table 5 and 6 shows the results of the analysis of the synthesized products N-alkyl, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthioncarbamates.

Table 5. ¹H and ¹³C NMR data, and results of elemental analysis of synthesized N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cykloalkyl-O-propylthioncarbamates

No.	¹ H NMR (δ/ppm)	¹³ C NMR (δ/ppm)	Elementary analysis Calculated/Found
2	6,40 (1H, d, <i>J</i> =6,6, N-H), 4,13-4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,20-3,57 (2H, dq, NCH ₂), 1,94-2,15 (1H, hex, CH(CH ₃) ₂), 1,52-1,70 (2H, sex, CH ₂ CH ₃), 0,90-1,05 (9H, m, CH(CH ₃) ₂ ,CH ₂ CH ₃).	189,8 (C=S), 77,69 (OCH ₂), 44,70 (NCH ₂), 27,70 (CH(CH ₃) ₂), 22,25 (CH ₂ CH ₃), 18,96 (CH(CH ₃) ₂), 1,20 (CH ₂ CH ₃).	%C 60,78; %H 10,66; %N 6,44; %O 7,36; %S 14,75
			%C 60,81; %H 10,70; %N 6,39; %O 7,34; %S 14,76
4	6,20 (1H, d, <i>J</i> =6,5, N-H), 4,12-4,26 (2H, dd, <i>J</i> =6,4, OCH ₂), 3,76-3,90 (1H, qv, NCH), 1,92-2,19 (2H, m, CH ₂ CH ₃), 1,42-1,69 (4H, m, NCHCH ₃ i CH(CH ₃) ₂), 0,87-1,21 (9H, m, CH(CH ₃) ₂ i CH ₂ CH ₃).	189,16 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 50,75 (NCH), 29,22 (CH ₂ CH ₃), 28,84 (CH(CH ₃) ₂), 19,87 (NCHCH ₃), 19,23 CH(CH ₃)CH ₃), 18,96 (CH(CH ₃)CH ₃), 10,20 (CH ₂ CH ₃).	%C 63,62; %H 11,09; %N 5,71; %O 6,52; %S 13,07
			%C 63,58; %H 11,16; %N 5,76; %O 6,46; %S 13,04
5	6,22 (1H, d, <i>J</i> =6,8, N-H), 4,33-4,47 (1H, m, OCH ₂), 4,15-4,28 (1H dd, <i>J</i> =6,7, NCH), 3,97-4,11 (1H, m, OCH ₂), 1,90-2,15 (1H, m, CH ₂ CH(CH ₃) ₂), 1,12-1,26 (6H, q, NCH(CH ₃) ₂), 0,94-1,01 (6H, t, CH ₂ CH(CH ₃) ₂).	189,12 (C=S), 77,66 (OCH ₂), 45,23 (NCH), 27,66 (CH ₂ CH(CH ₃) ₂), 22,18 (NCH(CH ₃)CH ₃), 21,76(NCH(CH ₃)CH ₃), 18,94 (CH ₂ CH(CH ₃) ₂).	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29
			%C 54,69; %H 9,82; %N 8,06; %O 9,15; %S 18,28
6	6,40 (1H, d, <i>J</i> =6,4, N-H), 4,19-4,28 (2H, q, OCH ₂), 3,09-3,44 (2H, sex, NCH ₂), 1,90-2,19 (1H, m, NCH ₂ CH), 1,74-1,89 (1H, qv, OCH ₂ CH), 0,93-1,01 (12H, m, NCH ₂ CH(CH ₃) ₂ i OCH ₂ CH(CH ₃) ₂).	189,94(C=S), 77,75(OCH ₂), 50,40 (NCH ₂), 28,28 (NCH ₂ CH), 27,73 (OCH ₂ CH), 20,05 (NCH ₂ CH(CH ₃) ₂), 19,96 (OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 18,97 (OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₃)	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29
			%C 54,75; %H 9,85; %N 8,11; %O 9,18; %S 18,11
7	6,33 (1H, d, <i>J</i> =6,6, N-H), 4,17-4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,16-3,61 (2H, dq, NCH ₂), 1,89-2,15 (1H, m, NCH ₂ CH ₂ CH), 1,63-1,76 (1H, m, OCH ₂ CH), 1,38-1,56 (2H, m, NCH ₂ CH ₂), 0,87-1,01 (12H, m, OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ and (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂).	189,63 (C=S), 77,67 (OCH ₂), 37,71 (NCH ₂), 37,29 (NCH ₂ CH ₂), 27,66 (OCH ₂ CH), 25,46 (NCH ₂ CH ₂ CH), 22,29 (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 22,16 (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 18,94 (OCH ₂ CH(CH ₃) ₂).	%C 59,07; %H 10,41; %N 6,89; %O 7,87; %S 15,77;
			%C 59,11; %H 10,38; %N 6,93; %O 7,82; %S 15,76

8	6,42 (1H, d, $J=6,8$, N-H), 4,20-4,36 (2H, dd, $J=6,7$, OCH ₂), 1,42-1,54 (2H, m, CH(CH ₃) ₂ i 1-Cpr), 0,82-0,97 (10H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2-Cpr).	189,8 (C=S), 77,88 (OCH ₂), 28,21 (CH(CH ₃) ₂), 25,21 (1-Cpr) 20,56 (CH(CH ₃) ₂), 7,32 (2-Cpr).	%C 55,45; %H 8,73; %N 8,08; %O 9,23; %S 18,51
			%C 55,34; %H 8,56; %N 8,21; %O 9,14; %S 18,65
9	6,32 (1H, d, $J=6,6$, N-H), 4,16-4,27 (2H, dd, $J=6,7$, OCH ₂), 1,81-2,15 (5H, m, 1- i 2-Cpent), 1,43-1,67 (7H, m, 3-Cpent i CH(CH ₃) ₂).	189,28(C=S), 77,78 (OCH ₂), 56,43 (C1-Cpent), 37,78 (C2-Cpent), 32,31 (C2-Cpent), 27,75 (CH(CH ₃) ₂), 23,56 (C3-Cpent), 23,03 (C3-Cpent), 18,99 (CH(CH ₃)CH ₃), 18,74 (CH(CH ₃)CH ₃).	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94
			%C 57,14; %H 10,04; %N 7,45; %O 8,42; %S 16,95
10	6,23 (1H, d, $J=6,4$ N-H), 3,66-3,74 (1H, m, 1-Cheks), 1,87-2,12 (2H, m, 2-Cheks), 1,50-1,78 (3H, m, 4- i 2-Cheks), 1,05-1,44 (6H, m, 3-Cheks, 4-Cheks i CH(CH ₃) ₂), 0,89-1,00 (6H, m, CH(CH ₃) ₂).	189,41(C=S), 77,62(OCH ₂), 52,29 (C1-Cheks), 32,39 (C2-Cheks), 32,05 (C2-Cheks), 27,64 (CH(CH ₃) ₂), 25,27 (C4-Cheks), 24,60 (C3-Cheks), 24,47(C3-Cheks), 18,97 (CH(CH ₃) ₂).	%C 59,66; %H 9,51; %N 6,96; %O 7,95; %S 15,93
			%C 59,64; %H 9,58; %N 6,90; %O 7,97; %S 15,91
12	4,19-4,22 (2H, d, $J=6,5$, OCH ₃), 3,74- NCH ₂ (2H, sex, NCH ₂), 1,97-2,11 (1H, qv, CH), 1,52-1,82 (4H, m, 2(CH ₂ CH ₃)), 0,87-1,00 (12H, qv, N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ i CH(CH ₃) ₂).	187,76 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 27,79 (CH(CH ₃) ₂), 21,20 N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ , 19,83 (CH(CH ₃)CH ₃), 19,08(CH(CH ₃)CH ₃), 11,18 (CH ₂ CH ₃), 11,07 (CH ₂ CH ₃).	%C 61,35; %H 9,83; %N 6,50; %O 7,43; %S 14,89
			%C 61,39; %H 9,78; %N 6,48; %O 7,50; %S 14,85
13	4,19-4,22 (2H, d, $J=6,8$, OCH ₂), 3,70-3,77 (2H, t, N(CH ₂) CH ₂), 3,38-3,45 (2H, t, N(CH ₂) CH ₂), 1,50-1,75 (4H, m, N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 1,23-1,40 (5H, qv, 2(CH ₂ CH ₃) i CH(CH ₃) ₂), 0,90-1,00 (12H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2(CH ₂ CH ₃)).	187,59(C=S), 77,64 (OCH ₂), 48,65 (N(CH ₂) ₂) 29,99 (N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 28,70 (CH(CH ₃) ₂), 20,05 ((CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂), 19,97(CH(CH ₃)CH ₃), 19,10 (CH(CH ₃)CH ₃), 13,71 (CH ₂ CH ₂ CH ₃), 13,66(CH ₂ CH ₂ CH ₃).	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94
			%C 57,14; %H 10,16; %N 7,35; %O 8,43; %S 16,92

s – singlet; *d* – doublet; *dd* – double doublet; *t* – triplet; *q* – quartet; *dq* – double quartet; *qv* – quintet; *sex* – sextet; *hept* – heptet; *m* – multiplet; *Cpr* – cyclopropane ring; *Cpent* – cyclopentane ring; *Cheks* – cyclohexane ring (numbering starts with nitrogen and oxygen atoms)

Table 6. FTIR and MS data of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cykloalkyl-O-propylthioncarbamates

Jedinjenje	IR, ν_{\max} cm^{-1}	61
2	3259, 3051, 2963, 2935, 2875, 2727, 1705, 1524, 1464, 1406, 1332, 1262, 1199, 1124, 1037, 989, 891, 780	175.31
4	3246, 2966, 2934, 2876, 2727, 1701, 1519, 1456, 1403, 1330, 1272, 1202, 1123, 1049, 1022, 998, 782, 723	185.32
5	3248, 2969, 2935, 2874, 1700, 1519, 1475, 1403, 1368, 1314, 1205, 1120, 1039, 96, 728	161.23
6	3252, 2961, 2934, 2873, 1522, 1468, 1406, 1385, 1332, 1201, 1126, 1090, 997	175.34
7	3259, 2959, 2935, 2873, 1522, 1469, 1405, 1367, 1326, 1243, 1194, 1125, 1046, 989	189.34
8	3244, 2967, 2938, 2876, 1526, 1474, 1412, 1392, 1338, 1212, 1134, 1088, 987	169.23
9	3251, 2960, 2872, 2111, 1698, 1653, 1519, 1470, 1404, 1347, 1293, 1203, 1168, 1088, 1050, 991, 964, 738, 653	187.32
10	3399, 3244, 2933, 2855, 2662, 2103, 1700, 1515, 1450, 1403, 1347, 1251, 1172, 1015, 970, 892, 744	201.35
12	2964, 2934, 2875, 2730, 1700, 1499, 1465, 1422, 1370, 1318, 1285, 1247, 1226, 1172, 1044, 965, 938, 894, 751	203.38
13	2960, 2933, 2873, 2732, 1735, 1690, 1652, 1501, 1466, 1423, 1274, 1210, 1170, 1042, 965, 916	231.46

Conclusion. The laboratory procedure for the synthesis of N-alkyl-, N,N-dialkyl- and N-cycloalkyl-O-propylthiocarbamates by the aminolysis reaction of NaPrXAc was optimized. Synthesis of thioncarbamate was carried out by oxidation of amine salts of xanthogenic acid using different oxidizing agents: hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and potassium peroxodisulfate. Satisfactory yields and product quality are achieved by the aminolysis reaction, lower yields are achieved in catalytic reactions, while in oxidation reactions of amine salts of xanthogenic acid, the highest yield is achieved using potassium peroxodisulfate. The structure of the synthesized

compounds was confirmed by FTIR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, as well as by MS spectrometry, and the purity was determined by GC analysis.

Taking into account the importance of synthesized compounds as selective flotation reagents by applying new methods of their synthesis, significant improvements are achieved in terms of: yield and purity of the obtained compounds, simplicity of the procedure, low impact on the environment and short time of synthesis compared to known synthesis methods.

Acknowledgments: The authors thank the Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia for financial support (Project 43007).

References:

1. W. Walter, K. D. Bode, Syntheses of thiocarbamates, *Angew. Chem.* **79** (1967) 281-293.
2. A. B. Glazsrin, A. N. Denisov, V. P. Talzi, B. P. Savin, Tiokarbamats, Prommiilennostm po proizvodstvu mineralnih udobreniy, seriz, Himicheskie sredstva zaoitmi rasteniy, Nauchno-issledovalteski institut Tehniko-ekonomicheskii isledovanii, Moskva, 1988, pp. 1–32.
3. D. Minić, Hemija pesticida, Beograd (1944), str. 282.
4. P. T. Agrawal, Y. A. Ali, S. P. Deshmukh, Antibacterial and antifungal activities of some novel *N*-lactosides, *Int. J. Chem. Sci.* **7** (2009) 775–783
5. Y. Zhou, L. Wang, L. Han, F. Meng, C. Yang, Synthesis, antifungal activities, and potential detoxification of *N*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyl)thiocarbamates, *Carbohydr. Res.* **344** (2009) 1289–1296.
6. V.P. Savin, V.P. Talzi, N.O. Bek, Carbon-13 and proton NMR studies of salts formed as a result of the reaction of heterocumulenes: carbon dioxide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide with secondary amines, *Zh. Org. Khim.* **20** (1984) 1842-1851.
7. M.M. Milosavljević, S. Ražić, Synthesis of *N*-alkyl *O*-ethylthioncarbamate and *N,N*-dialkylthioncarbamate and kinetics investigation by the integral mode of the tangential method, *Вопросы химии и химической технологии* (3) (2005) 50-54.
8. A. Gerstner, Herbicide formulation for direct application, DE102008032537(2010).
9. F. Kunihiko, S. Kuniaki, O. Haruki, Germicidal nad acaricidal compositions, US4101670 (1978).
10. J. K. Rinehart, *S*-naphthyl *N*-alkylthiolcarbamates, US4059609 (1977).
11. J. K. Rinehart, Method of controlling pea aphids, US4055656 (1977).
12. Kuchikata M, Ikari H, Kuyama H, Metallic salts of polydithio-carbamic acid as microbiocides and algicides, JP54028817 (1979).
13. Kunihiko F, Kuniak S, Germicidal and acaricidal compositions, US4101670 (1978).
14. H. Kisida, M. Hatakoshi, Thiocarbamate compounds, and their use, US4486449 (1984).

15. M. Milosavljević, Doktorska disertacija, Kinetika i optimizacija reakcija sinteze tion- i tiolkarbamata, Leskovac, 2006.
16. H. Millauer, G. Edelman, Process for the preparation of thiocarbamic acid O-esters, US3963768 (1976).
17. G. Calcagno, Preparation of thion- and thiol-carbamic esters, US4298524 (1981).
18. B. Movassagh, M. Soleiman-Beigi, Synthesis of thiocarbamates from thiols and isocyanates under catalyst and solvent-free conditions, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 137–140.
19. V. J. Hall, G. Siasios, E.R.T. Tiekink, Triorganophosphinegold(I) Carbonimido- thioates, *Aust. J. Chem.* **46** (1993) 561–570.
20. M. Milosavljević, A. D. Marinković, S. Đorđević, Sinteza *N*- i *N,N*-dialkil-*S*-alkiltiolkarbamata premeštanjem *N*- i *N,N*-dialkil-*O*-alkiltionkarbamata, *Hem. Ind.* **60** (2006) 27-32.
21. B. Movassagh, Y. Zakinezhad, 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. F. Karrer, Phenoxy-phenoxy-alkyl-thionocarbamate compounds, US4060629 (1977).
23. P. Reich, D. Martin, Cyanic acid esters. IV. Molecule spectroscopic investigations of cyanic acid esters, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2063–2069.
24. W. Walter, K. D. Bode, Oxidation products of thiocarboxylic acid amides. XV. Oxidation of thiocarbamic acid *O*-aryl esters to ortho-substituted aryloxyiminomethanesulfenic acids, *Ann.* **698** (1966) 122–130.
25. G. Jonhson, M.F. Rafferty, Amide, sulfonamide, urea, carbamate, thiocarbamate, and thiourea derivatives of 4-hydroxybenzylamine having anti-inflammatory and analgesic activity, US4980366 (1990).
26. S.S. Milisavljević, A. D. Marinković, M. M. Milosavljević, Novi postupak sinteze *N*-alkil-, *N,N*-dialkil-*O*-etil- i *O*-izopropiltiolkarbamata oksidacijom aminskih soli ksantogene kiseline, *Hem. Ind.* **64** (5) (2010) 401–409.
27. L. Eisenhuth, H. G. Zengel, Proces for the preparation of thiuram disulfides, US4459424 (1984).
28. M. Milosavljević, M. Sovrlić, A. D. Marinkovic, D. D. Milenković, A novel synthesis of *N*-alkyl and *N,N*-dialkyl *O*-ethyl thiocarbamates from diethyl dixanthogenate using different oxidants, *Monats. Chem.* **141** (2010) 749-755.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Бураков М.І.		137
Аксіментьєва О.І.	43	Бурдейний В.Г.		153
Александрова О.С.	91	Буркевич Б.В.	9, 174	
Алієв Е.Б.	23	Бутиріна Т.Є.		171
Андріянова М.В.	95	В		
Андрусевич Я.В.	72	Вакуленко А.В.		143
Артеменко В.О.	108	Варгалюк В.Ф.	13, 124	
Б		Вахітов Р.А.		33
Базель Я.Р.	101	Вахітова Л.М.	33, 116	
Баран М.М.	153	Вірста Л.О.		39
Баран Н.М.	67	Волощук І.В.		72
Бахалова Є.А.	156, 157	Вринчану Н.О.		151
Баштаник П.І.	16	Г		
Беседюк В.Ю.	84	Гакало О.І.		43
Бєй Є.А.	80	Галатенко Н.А.	48, 68	
Боброва Л.С.	171	Гапонов О.О.		133
Бойко Ю.В.	19	Гірін О.Б.		179
Бреже О.Р.	118	Головенко В.О.		95
Броварець В.С.	72	Городянко В.С.		93
Буденкова Н.М.	175	Григоренко О.О.		130

Гриценко В.П.	68	З	
Гриценко Т.О.	67	Земелько М.Л.	79, 91
Гуляєв В.М.	118	Зінь І.М.	183
Гуменюк Н.І.	151	Зюбанова С.І.	191
Д		І	
Дацко Б.М.	183	Іщенко О.В..	62
Дейнека К.Ю.	52	К	
Денисенко В.Д.	48	Кабат О.С.	22
Денисюк Р.О.	77	Казаков О.А.	156, 157
Дзюба О.І.	116	Казанкіна В.М.	186
Дзязько Ю.С.	5	Калафат К.В.	33
Драган К.С.	35	Калина В.С.	75
Дудін В.Ю.	23	Каменська Т.А.	159, 16
Дутка В.С.	58	Каменських Д.С.	153
Дутка Ю.В.	58	Камінський О.М.	77
Є		Каракуркчі Г.В.	191
Євдокименко В.О.	153	Карлов С.О.	112
Єрмоленко І.Ю.	191	Карлова Л.В.	112
Єфімова І.В.	158	Карпичев Є.А.	137
Ж		Кашнер О.Ю.	120
Журавель В.В.	174	Кізимішина Т.О.	118

Ключко С.В.	72	Куделко К.О.	5
Книжник І.А.	156	Кулеш Д.В.	68
Коваленко А.Л.	118	Кулик І.Б.	159
Коваленко С.І.	133	Кулініч М.А.	129
Ковальов С.В.	179	Куніцький А.Г.	130
Ковальова Л.С.	101	Курасова Ю.Д.	124
Ковальський Я.П.	58	Кут Д.Ж.	127
Колбаса Д.С.	112	Кут М.М.	127
Коломієць Є.О.	5	Кучай І.М.	167
Копіч В.М.	72	Л	
Коптєва С.Д.	13, 133	Лагута О.В.	13
Корній С.А.	183	Лакіза О.В.	93
Корогодська А.М.	191	Ліщинський О.Р.	46
Король Н.І.	122	Ляшок І.О.	62
Корольчук В.В.	159, 163	М	
Королянчук Д.Г.	186	Макєєва І.С.,	189
Короткіх М.І.	116	Максимова Н.М.	101
Корчик Н.М.	84, 175	Малоок М.В.	104
Крамарьов О.С.	108	Мартинюк Г.В.	43
Крамарьов С.М.	104, 108	Матросов О.С.	104
Крвавич А.С.	26	Махота Д.О.	171
Криволапов Д.С.	16	Мельниченко А.Л.	62

Мисіна О.І.	175	Павленко Л.М.	171
Мінаєв Б.П.	139	Пальчик О.В.	5
Міщенко В.І.	179	Панченко О.О.	139
Музичка Л.В.	151	Патлун Д.В.	64
Н		Пашова В.Т.	108
Науменко О.О.	129	Петрушина Г.О.	101, 104, 108
Науменко О.П.	129	Пільо С.Г.	72
Начовний І.І.	65	Плахотін К.О.	129
Несін С.Д.	35	Поважний В.А.	153
Нестерівська С.П.	39	Полонський В.А.	13, 124
Нечаєва Л.Ю.	48	Полтавець В.В.	97
О		Пономарьов М.Є.	159, 163
Овчаренко В.І.	186	Потапчук М.О.	11
Оковитий С.І.	133	Почтар А.О.	95
Омельянчик Л.О.	167	Проценко В.С.	171
Онисько М.Ю.	127, 155	Р	
Онисько О.М.	155	Рождественська Л.М.	5
Опанащук І.В.	62	Рожнова Р.А.	48
Осокін Є.С.	124	Рула І.В.	19, 112
Ошиток Д.В.	26	С	
П		Сабо Т.Ш.	155
Павленко А.А.	65	Самохвалов А.О.	22

Сахненко М.Д.	191	Філінська Т.Г.	80
Свердліковська О.С.	9, 11, 174	Фролов С.В.	108
Семено В.В.	130	Х	
Сергієнко А.В.	108	Хлопик О.П.	183
Ситар В.І.	22	Хом'як М.О.	77
Скіртач А.	46	Хоменко В.Г.	64
Сливка М.В.	122	Хорошилов Г.Є.	120
Смирнова О.В.	158	Хорошун К.О.	104
Смірнов М.О.	189	Хорошун К.О.	108
Смолій О.Б.	151	Ц	
Стецишин Ю.Б.	46	Циганкова В.А.	72
Сухий К.М.	16	Ч	
Т		Чайка М.В.	77
Ткаченко Т.В.	153	Черваков О.В.	9
Тлеуберлін Р.Є.	22	Чигвінцева О.П.	19
Токар А.В.	143	Чупіков О.М.	104
Толкунов В.С.	158	Чурсінов Ю.О.	75
Троєкурова В.О.	75	Чушкіна І.В.	101
Ф		Ш	
Фізер М.М.	122	Шабельник К.П.	133
Філімоненко О.Ю.	118	Шанталій Т.А.	35
Філінська А.О.	80	Шарга Б.М.	122

Швед О.М.	156, 157	К	
Шехлов С.О.	65	Kabat O.	56
Шологон В.І.	33	Klots E.A.	147
Шумейко О.Є.	137	Kravchenko S.V.	147
Я		М	
Яцишин М.М.	39	Makarenko D.	56
Яцков М.В.	43, 84, 175	Mazepa A.V.	147
А		Milentijević G.	195
Agatonović M.	195	Milosavljević M.M.	195
Anishchenko A.A.	147	О	
В		Osinovyi H.	56
Berezhnytska O.S.	30	Р	
Д		Piskin B.	56
Derkach O.	56	Р	
Г		Rohovtsov O.O.	30
Goncharova I.V.	88	С	
Guichaoua D.	88	Sahraoui B.	88
Н		Shishkina S.V.	147
Husarova I.	56	Shtamburg V.G.	147
І			
Ivakha N.B.	30		

З М І С Т

Секція 1. Полімерне матеріалознавство.

Хімія та технологія композиційних наноматеріалів 4

Куделко К.О., Рождественська Л.М., Пальчик О.В.,

Коломієць Є.О., Дзязько Ю.С.

Трубчасті полімерні мембрани, модифіковані нанокompозитами 5

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В.

Віскозиметричні властивості полімерних іонних рідин
іоненового типу 9

Свердліковська О.С., Потанчук М.О.

Плівкові полімерні матеріали на основі природних полімерів,
модифіковані полімерними іонними рідинами 11

Лагута О.В., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А., Коптєва С.Д.

Особливості будови мідьвмісних композитів на основі
малеїнатних комплексів Cu^+ 13

Криволапов Д.С., Баштаник П.І., Сухий К.М.

Дослідження процесу переробки деревинно-полімерних композитів . . . 16

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

Вуглепластик конструкційного призначення на основі фенілону С-2 . . . 19

Ситар В.І., Кабат О.С., Самохвалов А.О., Тлеуберлін Р.Є.

Оптимізація технологічних параметрів переробки у виробі
модифікованого фенілону 22

Дудін В.Ю., Алієв Е.Б.

Обґрунтування матеріалу пластин ротаційного вакуумного насоса 23

Ошиток Д.В., Кравич А.С.

Гідрогелеві системи на основі бактеріальних екзополісахаридів:
перспективний спосіб підвищення ефективності агрохімікатів та
збереження довкілля 26

<i>Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Rohovtsov O.O.</i>	
New polymer compounds based on europium (III) curcuminates	30
<i>Vaxitova L.M., Shologon V.I., Vaxitov P.A., Kalaфat K.B.</i>	
Модифікація вогнезахисних інтумесцентних систем оксинітратом графіту	33
<i>Шанталій Т.А., Драган К.С., Несін С.Д.</i>	
Діелектричні та термічні властивості поліімідних нанокомпозитів з кардовими замісниками на основі тетраетоксисилану та метилтриетоксисилану	35
<i>Нестерівська С.П., Вірста Л.О., Яцишин М.М.</i>	
Ефективність видалення Cr(VI) поліаніліном, допованим фосфатною кислотою	39
<i>Мартинюк Г.В., Аксіментьєва О.І., Яцков М.В., Гакало О.І.</i>	
Кінетичні особливості синтезу полімер-полімерних композитів на основі гідрофільних полімерних матриць	43
<i>Ліщинський О.Р., Скіртач А., Стецишин Ю.Б.</i>	
Прищеплені полімерні щітки з вбудованими наночастинками як перспективний матеріал у біомедицині	46
<i>Денисенко В.Д., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Нєчаєва Л.Ю.</i>	
Ізоціануратвмісні пінополіуретансечовини, наповнені дакарбазином, для медицини	48
<i>Дейнека К.Ю.</i>	
Експериментальне вивчення механізму втрати стійкості руху полізернистого завантаження обертового барабана	52
<i>Derkach O., Kabat O., Makarenko D., Husarova I., Osinovyi H., Piskin B.</i>	
Development of perspective composites on the basis polymers for operation in the conditions of the moon	56

<i>Дутка В.С., Дутка Ю.В., Ковальський Я.П.</i>	
Полімер-мінеральні композити на основі вінілових полімерів та аеросилу	58
<i>Ищенко О.В., Ляшок І.О., Опанащук І.В., Мельниченко А.Л.</i>	
Сорбція водяного пару плівками на основі композицій альгінату натрію	62
<i>Патлун Д.В., Хоменко В.Г.</i>	
LiC гібридний суперкондесатор з іонною рідиною в якості електроліту	64
<i>Начовний І.І., Павленко А.А., Шехлов С.О.</i>	
Дослідження триботехнічних властивостей композиційного матеріалу фенілон + шунгіт	65
<i>Баран Н.М., Гриценко Т.О.</i>	
Вплив молекулярної маси полівінілпіролідону на властивості двошарових поліамід-гідрогелевих мембран	67
<i>Кулеш Д.В., Галатенко Н.А., Гриценко В.П.</i>	
Вивчення біосумісності ізоціануратвмісних пінополіуретансечовини з дакарбазином методом імплантаційного тесту	68
<i>Секція 2. Аналітична хімія навколишнього середовища та продуктів агровиробництва. Інноваційні технології харчової промисловості</i>	71
<i>Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Копіч В.М., Ключко С.В., Пільо С.Г., Броварець В.С.</i>	
Стимулюючий вплив похідних піримідину на морфометричні показники рослин нуту протягом періоду вегетації	72
<i>Чурсінов Ю.О., Калина В.С., Троєкурова В.О.</i>	
Інноваційні рішення переробки зернових культур у харчові екструдовані продукти	75
<i>Хом'як М.О., Камінський О.М., Чайка М.В., Денисюк Р.О.</i>	
Адсорбційне вилучення іонів купрум(II) з водних розчинів композитом на основі кремнезему	77

Земелько М.Л.	
Дослідження впливу функціональних компонентів на властивості шоколадних мас	79
Філінська Т.Г., Бей Є.А., Філінська А.О.	
Функціональні добавки рослинного походження у виробництві майонезної продукції	80
Яцков М.В., Корчик Н.М., Беседюк В.Ю.	
Аналіз застосування іонного обміну у процесах демінералізації молочної сироватки	84
Goncharova I.V., Sahraoui B., Guichaoua D.	
Heavy metals detection in natural water using laser-induced breakdown spectroscopy	88
Александрова О.С., Земелько М.Л.	
Дослідження властивостей десертних майонезів із наповнювачами	91
Городянюк В.С., Лакіза О.В.	
Надання оздоровчих властивостей кексам	93
Андріянова М.В., Почтар А.О., Головенко В.О.	
Дослідження властивостей борошняних кондитерських виробів з комплексними функціональними добавками оздоровчого призначення	95
Полтавець В.В.	
Розробка мікрофлюїдного біосенсору для визначення глюкози з робочим електродом на основі діоксиду мангану	97
Петрушина Г.О., Максимова Н.М., Чушкіна І.В., Базель Я.Р., Ковальова Л.С.	
Визначення мінерального азоту у відвалах гранітного кар'єру та прилеглих сільськогосподарських угідь	101
Крамарьов С.М., Чупіков О.М., Хорошун К.О., Петрушина Г.О., Малоок М.В., Матросов О.С.	
Перспективи використання інгібіторів нітрифікації для зменшення непродуктивних втрат азоту в посівах озимих зернових колосових культур	104

<i>Крамарьов С.М., Фролов С.В., Пашова В.Т., Хорошун К.О., Артеменко В.О., Сергієнко А.В., Петрушина Г.О., Крамарьов О.С.</i>	
Порівняльна оцінка агрохімічної ефективності орто- та поліфосфатів амонію за їх використання для передпосівної інкрустації посівного матеріалу	108
<i>Рула І.В., Карлова Л.В., Карлов С.О., Колбаса Д.С.</i>	
Оцінка енергетичної цінності кормів для великої рогатої худоби	112
<i>Секція 3. Актуальні проблеми синтезу, структури та реакційної здатності органічних та елементоорганічних сполук</i>	115
<i>Вахітова Л.М., Короткіх М.І., Дзюба О.І.</i>	
Деконтамінація отруйних речовин в мікроемульсії «олія у воді»	116
<i>Гуляєв В.М., Коваленко А.Л., Філімоненко О.Ю., Кізимішина Т.О., Бреже О.Р.</i>	
Синтез функціональних препаратів Cu(II) з тріс-(гідроксиметил)-амінометаном	118
<i>Кашнер О.Ю., Хорошилов Г.Є.</i>	
Синтез нових 4-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідо[4,5-b]-індолізинів	120
<i>Сливка М.В., Король Н.І., Фізер М.М., Шарга Б.М.</i>	
1,2,4-Триазолвмісні шифові основи з протитуберкульозною активністю	122
<i>Курасова Ю.Д., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.</i>	
Електронна будова π -комплексів складу [Cu ₂ Cl ₂ L] з малеїновою кислотою в якості ліганду у водному розчині	124
<i>Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.</i>	
Галогенування 3-метил(феніл)-2-(проп-2-ін-1-ілтіо)-7- (трифлуорометил)хіназолін-4(3H)-онів	127
<i>Науменко О.П., Кулініч М.А., Плахотін К.О., Науменко О.О.</i>	
Рослинні залишки – екологічна катастрофа чи упущена вигода	129

Семено В.В., Куніцький А.Г., Григоренко О.О.	
Синтез насичених біциклічних похідних з використанням електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку та подальшого внутрішньомолекулярного алкілювання	130
Шабельник К.П., Гапонов О.О., Коптева С.Д., Оковитий С.І., Коваленко С.І.	
«One-pot» синтез та перспективи застосування 3-R-5-(2-амінофеніл)-1,2,4-триазолів як лігандів	133
Шумейко О.Є., Карнічев Є.А., Бураков М.І.	
Реакційна здатність 1-метил-3-алкіл-2-(гідроксіміно-метил)імідазолій бромідів у процесах переносу фосфонільної групи	137
Мінаєв Б.П., Панченко О.О.	
TD DFT дослідження ізомер-залежної фосфоресценції при кімнатній температурі	139
Токар А.В., Вакуленко А.В.	
Квантово-хімічні дослідження особливостей електронного стану атомів карбону у системі «метан-вугілля» в умовах ефективної сорбційної взаємодії	143
Shtamburg V.G., Klots E.A., Kravchenko S.V., Anishchenko A.A., Shishkina S.V., Mazepa A.V.	
Nucleophilic substitution at nitrogen as way of creating of P-N bond	147
Музичка Л.В., Гуменюк Н.І., Смолій О.Б., Вринчану Н.О.	
Синтез та антимікробна активність нових функціоналізованих трифенілфосфонієвих солей	151
Баран М.М., Ткаченко Т.В., Бурдейний В.Г., Поважний В.А., Каменських Д.С., Євдокименко В.О.	
Вплив звукових коливань на текстурні характеристики промислового каталізатора низькотемпературного синтезу метанолу	153
Сабо Т.Ш., Онисько О.М., Онисько М.Ю.	
Синтез та гетероциклізація термінального 2-бутінілтіохінолін-3-карбальдегіду	155

Казаков О.А., Бахалова Є.А., Швед О.М., Книжник І.А.	
Карбоксилати та галогеніди тетраалкіламонію як каталізатори ацидолізу епіхлогідрину	156
Бахалова Є.А., Казаков О.А., Швед О.М.	
Варіювання вплив полярності розчинника як метод дослідження механізму нуклеофільного розкриття циклу 2-(хлорметил)оксирану бензойною кислотою	157
Єфімова І. В., Смирнова О. В., Толкунов В. С.	
Спектральне дослідження процесу автоокиснення аскорбінової кислоти в апротонному середовищі	158
Пономарьов М.Є., Корольчук В.В., Кулик І.Б., Каменська Т.А.	
Кінетичні параметри епімеризації 7-бромохолестерол бензоату в тетрагідрофурані у присутності добавок тетрабутиламоній броміду	159
Пономарьов М.Є., Корольчук В.В., Каменська Т.А.	
Температурні залежності сольових ефектів при дегідробромованні 7 α -бромохолестерол бензоату в тетрагідрофурані у присутності добавок тетрабутиламоній броміду	163
Кучай І.М., Омелянчик Л.О.	
Регресійна нелінійна параболічна модель прогнозу біологічної активності похідних адамантану методом Генча	167
Секція 4. Електроосадження металічних і полімерних покриттів.	
Захист від корозійного руйнування. Лакофарбові та захисні покриття	
	170
Проценко В.С., Бутиріна Т.Є., Махота Д.О., Павленко Л.М., Боброва Л.С.	
Електрохімічна модифікація нікелевих електрокаталізаторів для водневої енергетики з використанням низькотемпературних евтектичних розчинників	171
Свердліковська О.С., Журавель В.В., Буркевич Б.В.	
Офсетна фарба жовтого і чорного кольорів на основі рослинних і мінеральних олій	174

Яцков М.В., Корчик Н.М., Мисіна О.І., Буденкова Н.М.

Визначення термодинамічних та кінетичних параметрів в процесах регенерації розчинів травлення в комбінованих системах очищення ферумовмісних стічних вод 175

Гірін О.Б., Ковальов С.В., Міщенко В.І.

Особливості текстуроутворення мідних покриттів при електрокристалізації в магнітному полі 179

Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Дацко Б.М.

Захисний ефект композиційного інгібувального пігмента на основі фосфату та воластоніту на алюмінієвому сплаві 183

Королянчук Д.Г., Овчаренко В.І., Казанкіна В.М.

Структура та властивості композиційних електролітичних покриттів кобальту з вуглецевим наноматеріалом 186

Макєєва І.С., Смірнов М.О.

Електроосадження покриття з фотокаталітичними властивостями 189

Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Зюбанова С.І.,

Корогодська А.М., Єрмоленко І.Ю.

Дослідження особливостей інкорпорації допувальних компонентів під час плазмо-електролітної обробки сплавів вентильних металів 191

Marko Agatonović, Goran Milentijević, Milutin M. Milosavljević

Synthesis of N-alkyl-O-propyl thioncarbamate from tocarbamic acid salts 195

Авторський покажчик 208

У конференції прийняли участь 216 викладачів, науковців, аспірантів і студентів із 38 навчальних і наукових закладів, 1 конструкторського бюро та 1 фермерського господарства 20 міст України та зарубіжжя

№ з/п	Назва закладу	Місто
1	University of Angers, UMR CNR, Faculty of Sciences, Moltech-Anjou Laboratory; Photonics Laboratory, LPNIA, SFR Matrix	Angers, France
2	Duzce University, Turkey	Duzce, Turkey
3	Faculty of Technical Science, University of Priština Kosovska Mitrovica	Serbia
4	Гентський університет	Гент, Бельгія
5	Фермерське господарство «Івер Тільдум»	Хьойланнет, Норвегія
6	Інститут фізичної хімії Польської академії наук	Варшава, Польща
7	Університет Павла Йозефа Шафаріка в Кошицях	Кошице, Словацька Республіка
8	Донецький національний університет ім. В. Стуса	Вінниця
9	Державне конструкторське бюро «Південне»	Дніпро
10	ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»	
11	Дніпровський державний аграрно-економічний університет	
12	Дніпровський національний університет ім. О. Гончара	
13	Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»	

14	Житомирський державний університет ім. І. Франка	Житомир
15	Технічний університет «Метінвест Політехніка»	Запоріжжя
16	Запорізький державний медико-фармацевтичний університет	
17	Запорізький національний університет	
18	Дніпровський державний технічний університет	Кам'янське
19	Державний торговельно-економічний університет, кафедра товарознавства управління безпекою та якістю	Київ
20	ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України»	
21	Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України	
22	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України	
23	Інститут органічної хімії НАН України	
24	Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України	
25	Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України	
26	Київський національний університет ім. Т. Шевченка	
27	Київський національний університет технологій та дизайну	
28	Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»	
29	Національний університет оборони України ім. І. Черняхівського	

30	Львівський національний університет ім. І. Франка	Львів
31	Національний університет «Львівська політехніка»	
32	Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України	
33	Фізико-хімічний інститут імені А.В. Богатського НАН України	Одеса
34	Луганський національний університет ім. Т. Шевченка	Полтава
35	ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету водного господарства та природокористування»	Рівне
36	Національний університет водного господарства та природокористування	
37	Рівненський державний гуманітарний університет	
38	ДВНЗ «Ужгородський національний університет»	Ужгород
39	Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»	Харків
40	Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького	Черкаси

Наукове видання

**МАТЕРІАЛИ
II МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

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

TACSX 2023

Відповідальні за випуск – Чигвінцева О.П., Рула І.В.

Підписано до друку 19.05.2023 р.

Формат 60 × 80/16. Папір офс.

Ум. друк. арк. 8,7. Ум. вид. арк. 8,4. Тираж 100 прим. Зам. №

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