

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

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



**МАТЕРІАЛИ
У ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

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

10 квітня 2021

**Дніпро
“Середняк Т.К.”
2021**

УДК 54(062.552)

Ч 34

Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021: Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2021 р., м. Дніпро. – Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2021. – 267 с.

ISBN 978-617-7953-87-5

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 агро виробництва; 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 978-617-7953-87-5

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

Голова комітету:

Кобець А.С., д.н. з держ.упр., проф., ректор ДДАЕУ.

Члени програмного комітету:

Чигвінцева О.П., к.т.н., доц., зав. кафедри хімії ДДАЕУ;

Чурсінов Ю.О., д.т.н., проф., зав. кафедри технології зберігання та переробки с.-г. продукції ДДАЕУ;

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

Науменко О.П., д.т.н., проф., зав. 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., проф., професор кафедри фізичної хімії ДВНЗ «УДХТУ»;

Ситар В.І., проф., професор кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ «УДХТУ»;

Черваков О.В., д.т.н., проф., зав. кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ «УДХТУ»;

Оковитий С.І., д.х.н., проф., з проректор з наукової роботи ДНУ ім. Олеся Гончара;

Вишнікін А.Б., д.х.н., проф., зав. кафедри аналітичної хімії ДНУ ім. Олеся Гончара, академік АН вищої школи України;

Варлан К.Є., к.х.н., доц., зав. кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук ДНУ ім. Олеся Гончара.

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Голова організаційного комітету:

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

Члени організаційного комітету:

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

Кабат О.С., к.т.н., доцент кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ «УДХТУ»;

Свердліковська О.С., д.х.н., професор кафедри ТПП та ПМ ДВНЗ «УДХТУ»;

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

Аніщенко А.О., к.х.н., доцент кафедри органічної хімії ДНУ ім. Олеся Гончара;

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

Бойко Ю.В., асистент кафедри хімії ДДАЕУ.

Секція 1

*Полімерне матеріалознавство
Хімія та технологія
композиційних наноматеріалів*

**СОРБЦІЯ ІОНІВ ХРОМУ ЗРАЗКАМИ
ПОЛІАНІЛІН-ФОСФАТНА КИСЛОТА**

Нестерівська С.П., Макогон В.М., Зелінський А.В., Яцишин М.М.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

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

solomiia.nesterivska@gmail.com

Питання очищення стічних вод виробництв від важких металів є актуальною науковою та прикладною проблемою сьогодення [1]. Серед важких металів високотоксичним забруднювачем довкілля і зокрема вод різного походження є сполуки хрому. Їхня наявність у природних водах має в основному антропогенне походження, а сам Cr(VI), який є основним постачальником іонів Cr(VI) та Cr(III) входить у двадцятку найбільш небезпечних важких металів і є високо канцерогенним та мутагенним [1]. Як відходи у виді стічних вод великотонажних виробництв, зокрема заводів з переробки шкіри, сталеплавильних комбінатів та багатьох інших, сполуки Cr(VI) завдяки високій розчинності і рухливості попадають у природні води.

Для видалення Cr(VI) із вод різного походження існує велика кількість методів. Однак, вважається, що вони не є бездоганними, недешевими і неефективними з огляду глибини поглинання іонів Cr. Альтернативою може бути використання адсорбційних методів утилізації сполук хрому аміновмісними полімерами, зокрема, і поліаніліном [1, 2]. Поліанілін (ПАН) досить легко синтезувати, а вихідні реагенти є недорогими.

Метою нашого дослідження є встановлення можливості використання зразків ПАН, допованого H_3PO_4 в процесі синтезу, в якості адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів різної концентрації. Ще одним завданням було встановити повноту адсорбції іонів Cr(III) із досліджуваних розчинів.

Зразок ПАН отримували окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних 0,5М розчинах H_3PO_4 за температури $20 \pm 1^\circ C$ [2, 3]. Отриманий зразок ПАН перебував у формі емеральдинової солі, утвореної під час синтезу

[2, 3]. Структура зразка ПАН є переважно аморфною [2, 3] і є необхідною властивістю для використання в якості сорбентів Cr(VI).

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$. 0,1 г адсорбента заливали 10 мл розчинів Cr(VI) і впродовж певного проміжку часу відбирали проби і фотометрували [2]. Концентрацію Cr(VI) в розчині визначали за градууювальною кривою. Відсоток поглинання Cr(VI) з розчину обчислювали за рівнянням:

$$П (\%) = 100 (C_0 - C_p) / C_0 , \quad (1)$$

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням:

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \quad (2)$$

де A_p – кількість сорбованого Cr(VI), мг/г; C_0 – початкова, а C_p – рівноважна концентрації Cr(VI), мг/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, г.

Математичну обробку кривих сорбції проводили використовуючи моделі псевдо-першого $\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t$ і псевдо-другого $t/q_t = t/q_{\max} + 1/(k_2 q_{\max}^2)$ порядків, де q_t – кількість розчину, мг/г, сорбованого упродовж часу t , хв; q_{\max} – максимальна сорбція йону металу, мг/г; k_1 і k_2 – константа Лагергрена, хв^{-1} , і швидкості реакції псевдо-другого порядку, $\text{г}/(\text{мг хв})$.

На рис. 1 зображені кінетичні криві поглинання та сорбції Cr(VI) зразком ПАН із розчинів різної концентрації Cr(VI).

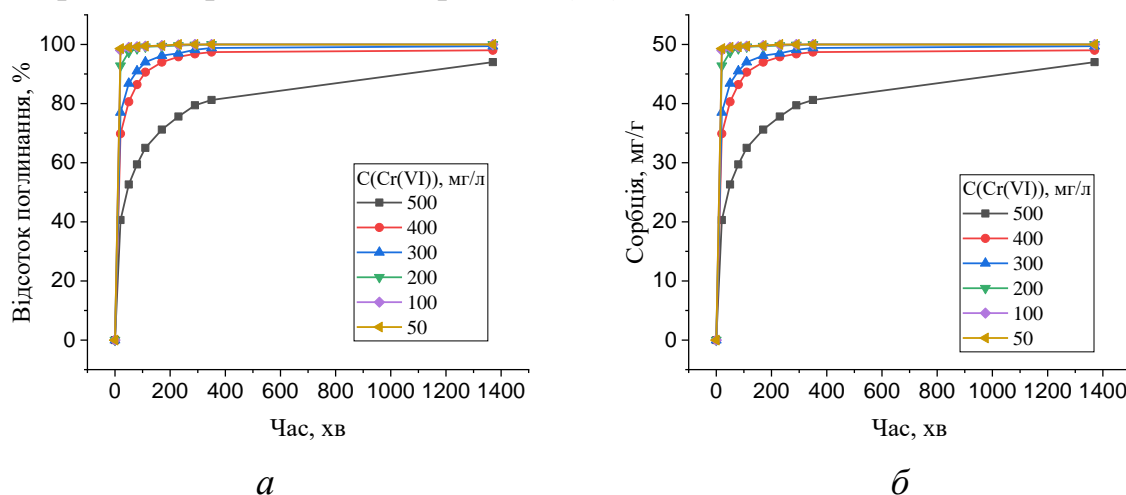


Рис. 1. Кінетика поглинання (а) та сорбції (б) Cr(VI) зразком ПАН із розчинів різної концентрації

Як бачимо повнота поглинання Cr(VI) зразком ПАН становить практично 100 %, а величина сорбції 45–50 мг/г адсорбента.

На рис. 2 зображені кінетичні криві розраховані за різними моделями.

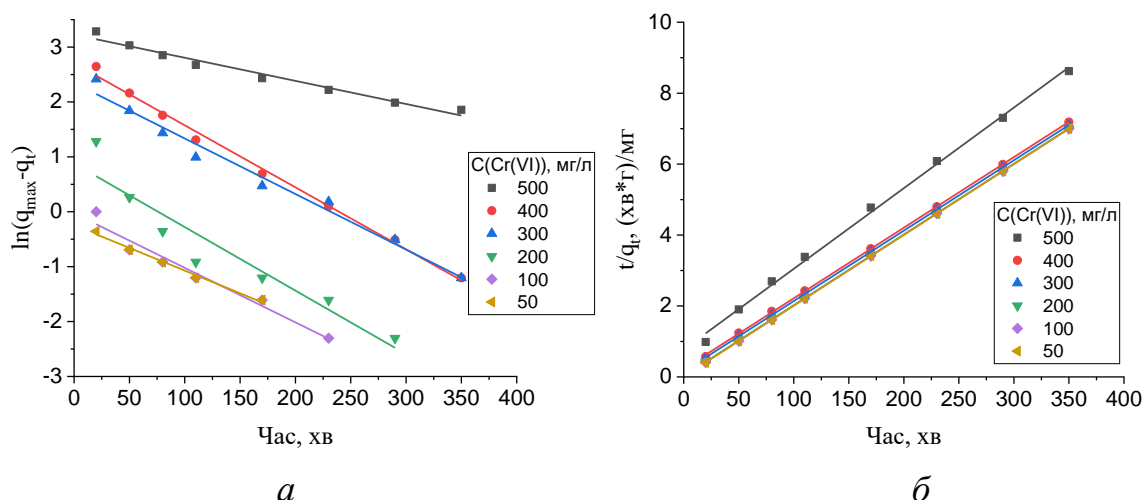


Рис. 2. Кінетичні криві псевдо-першого (а) та псевдо-другого (б) порядків сорбції Cr(VI) зразком ПАН із розчинів різної концентрації сорбтиву

Лінійні залежності, отримані за двома різними моделями показують гарну збіжність експериментальних даних з рівняннями кінетики для різних вихідних концентрацій Cr(VI). Однак, значення параметрів рівняння псевдо-другого порядку разом з коефіцієнтами кореляції (див. табл. 1), краще підходить для опису процесу сорбції. Розраховані величини q_e також дуже добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таблиця 1. Розраховані за лінеаризованим рівняннями кінетичних моделей параметри сорбції Cr(VI) зразком ПАН із розчинів різної концентрації

C(Cr(VI)), мг/л	Кінетична модель						
	псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку			
	$k_1 \cdot 10^3$, хв ⁻¹	R^2	q_e (розр), мг/г	$k_2 \cdot 10^4$, г мг ⁻¹ хв ⁻¹	R^2	q_e (розр), мг/г	q_e (експ), мг/г
500	9,69	0,9685	1683,91	6,67	0,9972	43,99	47,00
400	26,02	0,9937	506,47	17,41	0,9999	50,25	49,00
300	23,31	0,9774	222,12	25,65	0,9999	50,38	49,70
200	26,65	0,8829	7,56	129,40	1	50,18	50,00
100	22,87	0,9571	0,94	286,35	1	50,07	50,00
50	19,05	0,9879	0,57	308,84	1	50,10	50,00

На рис. 3 наведена порівняльна діаграма загального вмісту хрому та калію в розчинах до і після адсорбції, побудована за результатами рентгенівського енергодисперсійного флюорисцентного аналізу (Elvax Pro).

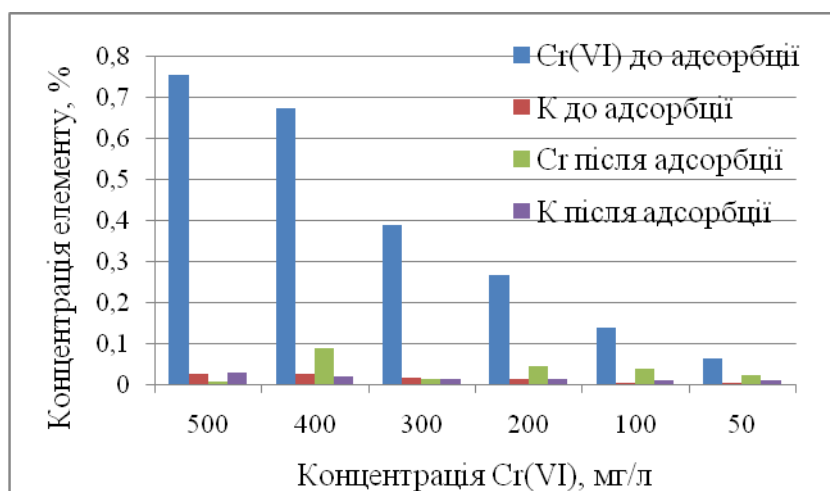


Рис. 3. Порівняльна діаграма вмісту Хрому в адсорбційних розчинах

Як бачимо, в процесі поглинання відбувається практично повна сорбція іонів Cr(VI), а також іонів Cr(III), утворених відновленням при окисненні емеральдинової форми поліаніліну. Такому перебігу процесу сприяють вибрані умови його проведення, а саме використання поліаніліну, допованого в процесі синтезу фосфатною кислотою.

Література

1. Jiang Y., Liu Z., Zeng G., Liu Y., Shao B., Li Z., Liu Y., Zhang W., He Q. (2018). Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(7). – P.6158-6174. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>
2. Нестерівська С., Макогон В., Яцишин М., Салдан І., Решетняк О., Пандяк Н. (2020). Адсорбційні властивості композитів глауконіт/поліанілін–фосфатна кислота стосовно Cr(VI). *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.*, 61(2). – С. 363-373. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.363>
3. Nesterivska S., Makogon V., Yatsyshyn Y., Saldan I., Reshetnyak O., German N., Stadnyk Y. (2020). Properties of the composites made of glauconite and polyaniline in aqueous solutions of phosphoric acid. *Chem. Chem. Technol.*, 14(4). – P. 487-495. <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.4>

**ВПЛИВ УПОРЯДКОВАНОЇ СТРУКТУРИ НАПОВНЮВАЧА
НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ,
МОДИФІКОВАНИХ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Місюра А.І.¹, Мамуня Є.П.², Маруженко О.В.²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

пр. Глушкова 4, 03022, м. Київ

andrii_misiura@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе 48, 02160, м. Київ

utamunya@ukr.net

Протягом останніх десятиліть, спостерігається значний інтерес до полімерних композитів, а кількість наукових публікацій по даній тематиці невпинно зростає, оскільки вони широко використовуються в якості конструкційних матеріалів в різних високотехнологічних галузях промисловості. При внесенні наповнювачів до полімерної матриці, можна покращити характеристики такого композитного матеріалу та отримати нові функціональні властивості. При цьому, технологія формування кінцевого продукту є нескладною, та типовою для полімерів.

Властивості композитів тісно пов'язані з їх структурою, зокрема, з розподілом наповнювача в полімерній матриці. На даний момент не достатньо вивченими залишаються системи з упорядкованим розподілом наповнювача. Одним з методів створення систем з упорядкованою структурою наповнювача є модифікація композитів, які містять феромагнітні наповнювачі, магнітним полем. В такому випадку магнітоактивні частинки наповнювача орієнтуються паралельно напрямку дії прикладеного зовнішнього магнітного поля.

Досліджено полімерні композити на основі поліпропілену (ПП) та кополіаміду (КПА), які наповнені дисперсним залізом (Fe) з розміром частинок ~ 3 мкм. Зразки виготовлено за допомогою одношнекового лабораторного екструдера, в який подавали механічну суміш порошків відповідного полімеру та заліза. Отримані після екструдювання стренги для всіх типів композитів, по-

дрібнювали до розмірів 0,5–1,5 мм, після чого поміщали у сталеву прес-форму і пресували при тиску 30 МПа та температури 175°C для ПП-Fe та 135°C для КПА-Fe, формуючи зразки у вигляді дисків діаметром 30 мм і товщиною 2 мм.

Модифікація композитів проводилась в зовнішньому постійному магнітному полі (МП) зі значенням магнітної індукції 0,3 Тл, яке створювалося постійними магнітами Nd-Fe-B діаметром 70 мм. Зразки нагрівалися в зазорі між магнітами в пічці з немагнітного матеріалу вище температури плавлення. Композит перебував у стані розплаву 10 хв., за в цей час частинки Fe орієнтувалися в напрямку прикладеного зовнішнього магнітного поля, котре було спрямовано перпендикулярно до поверхні зразка. Охолодження зразків відбувалось за кімнатної температури між полюсами магніту впродовж 20-30 хв. Механічні характеристики композитів (модуль Юнга E) вимірювали за допомогою обладнання для термомеханічного аналізу (ТМА) - ТМА Q400 (TA Instruments, США).

На основі залежностей навантаження/деформація (напрямок прикладеного навантаження паралельний до напрямку орієнтації наповнювача) було розраховано значення модуля пружності E композитів за формулою:

$$E = \frac{P}{\varepsilon} \quad (1)$$

де P – навантаження на зразок, ε – відносна деформація.

При розрахунках обрано інтервал навантаження 0,2-0,7 МПа, де залежність навантаження/деформація є близькою до лінійної. Отримані значення модуля пружності немодифікованих та модифікованих магнітним полем композитів ПП-Fe та КПА-Fe наведені на рис. 1, експериментальні значення позначені маркерами, а криві 1, 2, 4 – відповідають певним теоретичним моделям.

Всі можливі значення модулів для двофазних систем лежать всередині границь Вінера і не можуть їх перевищувати. Верхня границя (рис. 1, крива 4) описується так званою паралельною моделлю, що відповідає найбільшому можливому значенню E і задається формулою:

$$E = \varphi E_{df} + (1 - \varphi) E_p \quad (2)$$

Нижня границя Вінера (рис. 1, крива 1) описується послідовною моделлю, що відповідає найменшому можливому значенню E , її можна представити як:

$$\frac{1}{E} = \frac{\varphi}{E_{df}} + \frac{(1 - \varphi)}{E_p} \quad (3)$$

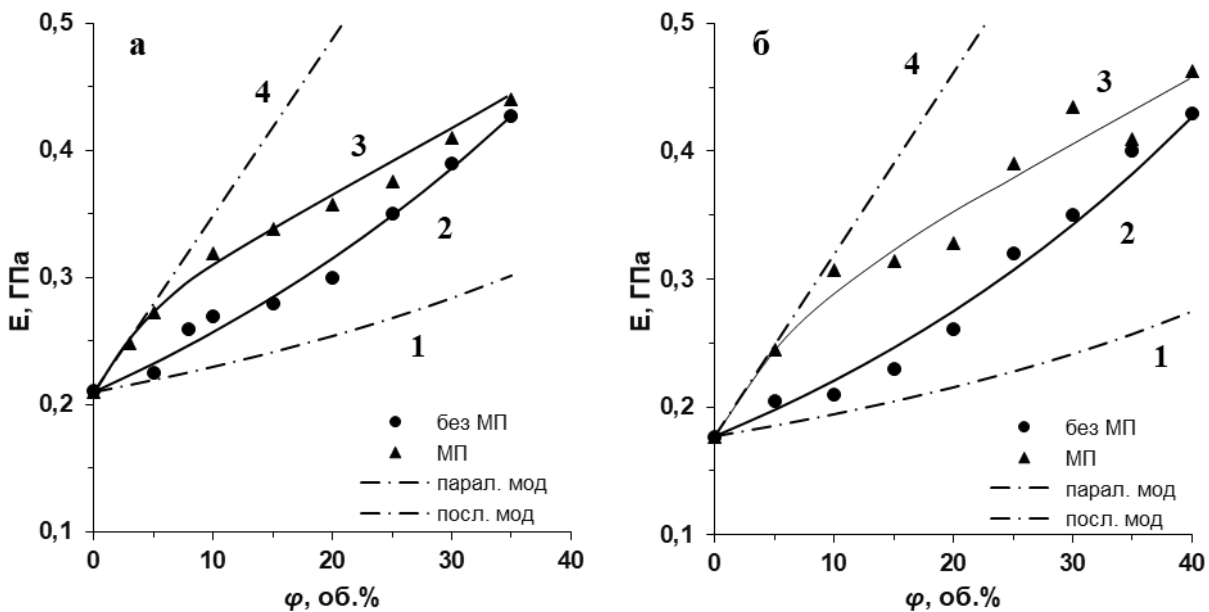


Рис. 1. Концентраційна залежність модуля пружності немодифікованих та модифікованих магнітним полем композитів ПП-Fe (а) та КПА-Fe (б).

Крива 1 – послідовна модель; крива 2 – модель Ліхтенекера для немодифікованих композитів; крива 3 – відповідає експериментальним даним модифікованих магнітним полем композитів; крива 4 – паралельна модель

Експериментальні значення модуля пружності немодифікованих композитів добре відповідають моделі Ліхтенекера (рис. 1, крива 2):

$$E = E_{df}^{\varphi} E_p^{(1-\varphi)} \quad (4)$$

де φ – концентрація дисперсного заліза (Fe) в композиті, E_{df} – значення модуля пружності дисперсної фази, визначена з рівняння (4), E_p – значення модуля пружності полімеру.

Підвищення модуля пружності немодифікованих композитів (крива 2) обумовлено збільшенням внеску модуля пружності дисперсного наповнювача

$E_{df} = 1,6$ ГПа, значення якого значно вище, ніж модуль пружності полімерів ПП та КПА ($E_p = 0,21$ і $0,17$ ГПа, відповідно) і, в той же час, на 2 порядки менше, ніж модуль блочного металу ($E_f = 180$ ГПа). Це вказує на великий вклад низькомодульної полімерної частини, що знаходиться між частинками металевої фази наповнювача, в загальну величину модуля E , а також на розсіювання навантаження на межі контактів частинка/частинка і частинка/полімер.

З рис.1 видно, що значення модуля пружності отримані для композитів, модифікованих магнітним полем, мають вищі значення, ніж для немодифікованих композитів. Найбільша різниця в значеннях модулів пружності спостерігається при малих концентраціях наповнювача (до 7 об.%), коли експериментальні точки майже збігаються з верхньою границею Вінера. В цьому випадку в об'ємі полімерної матриці спостерігається багато поодиноких стренгів, утворених частинками дисперсного заліза, і розташованих паралельно. Таким чином, система є близькою до одновимірної 1D і для неї реалізується паралельна модель за рівнянням (4).

При зростанні вмісту наповнювача вище 10 об.% Fe, значення модуля пружності модифікованих магнітним полем композитів відхиляється від максимальних значень і наближається до значення немодифікованих. Така поведінка відповідає особливостям структури композитів, оскільки за високих концентрацій наповнювача ($\varphi > 20$ об.%) стренги з частинок Fe починають потовщуватися, з'являються бокові гілки, і вони зливаються одна з одною. Таким чином, упорядкована одновимірна 1D структура наповнювача порушується і поступово трансформується в 3D структуру, при цьому морфологічна картина вихідних та модифікованих магнітним полем композитів стає схожою.

**POLYANILINE-TiO₂ PHOTOCATALYTIC COMPOSITE SYNTHESIS
FOR TOXICANTS DESTRUCTION**

Zahornyi M.M.¹, Tyschenko N.I.¹, Melnyk A.K.²,

Ragulya A.V.¹, Ievtushenko A.I.¹.

¹Institute for Problems in Materials Science (IPMS), Kyiv

mzahornyi81@gmail.com

²Institute for Sorption and Problems of Endoecology (ISPE), Kyiv

mak106@ukr.net

Introduction. Photocatalytic degradation is an efficient and economical method that attracted increasing attention [1–2]. Previous publications have been shown that TiO₂ is an excellent photocatalyst due to high chemical stability, photocatalytic activity [3]. But TiO₂ has a wide band gap (3.2 eV), which restricts its use to UV light occupies only 3%-5% of solar energy utilization. So, it is important to modify the optical response of TiO₂ from UV to visible light range by shortening its band gap. Thus, it is important to create a composite photogenerator based on TiO₂ to control the distribution of h⁺ (generation) and then apply for the effective destruction of organic toxicants due to the high concentration of oxide radicals.

This study devotes to prepare polyaniline/TiO₂ (PANI/TiO₂) photocatalysts with higher photocatalytic efficiency under UV-light irradiation compared to pure TiO₂.

Results and discussion. PANI/TiO₂ were formed *in situ* polymerization method. Polymerization on surface anatase was carried out at pH medium interval 2-4.

The samples were characterized by TEM (JEOL JEM-1400), UV-Vis absorption spectra “Cary” 300 Scan, UV–Vis-NIR spectrophotometer, Australia), chromatography 1260 Infinity of S/N DEACN 25033. Photocatalytic activity evaluated through the removal phenol in a 4 ml reactor with oxygen gas according to the methods of Laboratoire de Chimie-Physique CNRS UMR 8000. The temperature kept 20 °C. The weight of the photocatalysts used for each experiment kept 3.6 mg. A 300 W lamp of Xe served as a UV source. EPR spectra were recorded on a X-band spectrometer Bruker Eleksys E580 at 295 K, spectra recording conditions were following: frequency - 9.38 GHz (fig. 1).

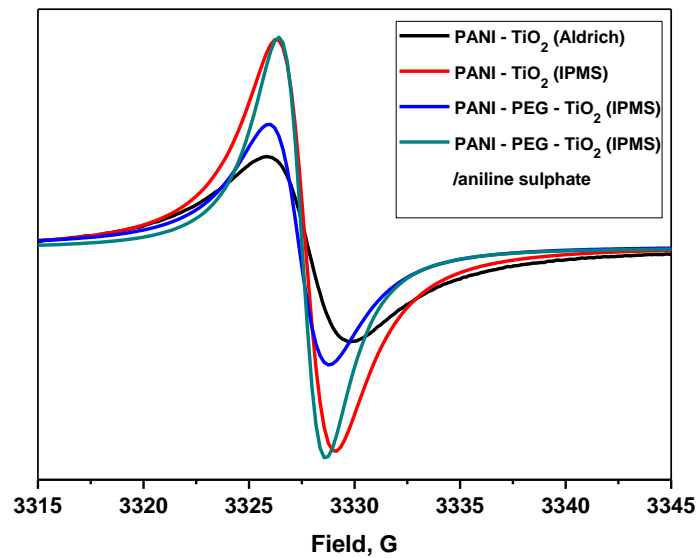


Fig. 1 EPR spectra of PANI-TiO₂ systems

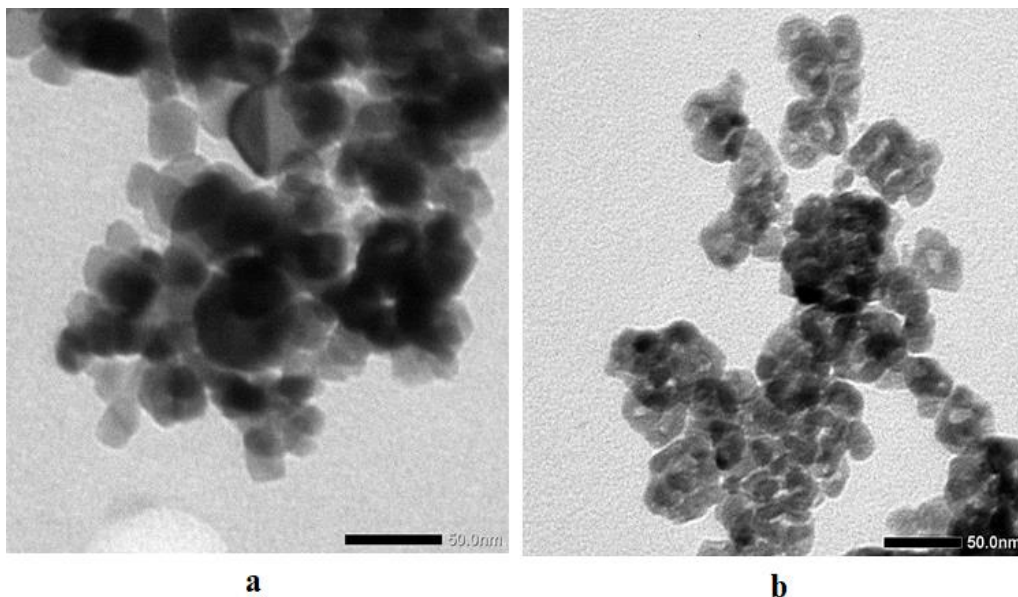


Fig. 2. TEM images of (a) TiO₂(IPMS), (b) PANI/TiO₂(IPMS)

Results of TEM have been shown in fig. 2. It is an interesting notice that PANI influences on the form and orientation particles TiO₂. There is roll oneself into a polymer coil for sample (fig. 2b).

The difference in the width and intensity of spectral line for the spectra of composites, recorded at room temperature (295 K) with different sources of the initial dioxide determined both by the morphology, and the size of the TiO₂ nanoparticles. Such factors effect on the interaction between charge carriers with lattice optical phonons of the PANI chains and on the dipole-dipole interactions between spins. Authors explained response-enhancing phenomenon of EPR signal intensity increase

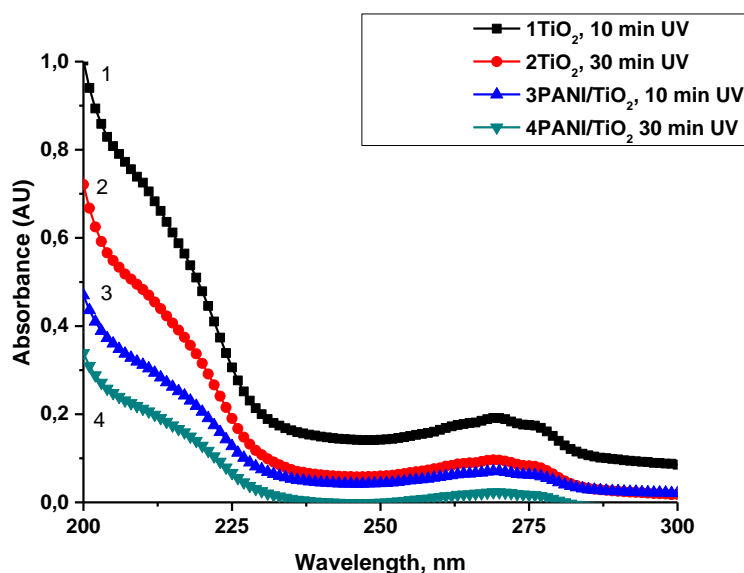


Fig. 3. UV spectra of degradation phenol with systems polymer/TiO₂ (IPMS) contact after UV irradiation during 10 and 30 min

in the case of TiO₂ (IPMS) /PANI composites by efficient charge separation, which also influenced on the photocatalytic activity (fig.3). Effective degradation of phenol occurred for PANI-TiO₂ composites, especially after 30 min of UV action.

Conclusions. In summary, PANI on surface particles TiO₂ has been successfully prepared via *in situ* polymerization method. The excellent photocatalytic effect of the PANI–TiO₂ is attributed to the synergistic effect between PANI and TiO₂ which promotes migration efficiency of the photogenerated carriers on the PANI–TiO₂ interface. Overall, conducting polymer-sensitized TiO₂ composites present a promising method for addressing environmental pollution.

Acknowledgements: This work was partially supported by the research project of NAS of Ukraine “Development of innovative photocatalytic nanostructured materials based on ZnO and TiO₂” (528/IPM-11/20).

References

1. Zahornyi M. Functional nanocomposites based of titanium dioxide. Monograph LAP Lambert Academic Publishing. 2018, 157. (ISBN: 978-613-8-27486-5).
2. Zahornyi M. (2017). Nanosized powders as reinforcement for photoactive composites (Overview). *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.*, 56(3-4), 130-147. doi:10.1007/s11106-017-9880-x
3. Adriana Zaleska-Medynska. Metal Oxide-Based Photocatalysis 1st Edition Fundamentals and Prospects for Application. Book Elsevier. 2018, 350 p. (ISBN: 9780128116340).

УДК 620.178.16:678.686

**RELATIONSHIP BETWEEN THE MAIN PHASES OF THE
DEFORMATION PROCESS OF WEAR-RESISTANT EPOXY
COMPOSITIONS UNDER CONTACT-DYNAMIC LOADING WITH THEIR
STRUCTURE AND VISCOELASTIC CHARACTERISTICS**

Poloz O. Yu.

LTD «New Technologies», Ak. Starodubov 1, Dnipro

ua.apolo@gmail.com

A significant amount of industrial equipment in Ukraine and the world operates under conditions of severe shock-abrasive wear under dynamic loading, to protect the restoration of which epoxy composite materials are used using high-hard Mohs fillers - silicon and boron carbides, silicon nitride, corundum, etc. Analysis of the terms of operation and causes of destruction of parts and equipment in contact with abrasive streams, showed that the problem of improving its reliability remains relevant for the mining, gas industry, a number of other industries. This problem is solved by the introduction of new wear-resistant materials, and further expansion of the range of wear-resistant parts and increase their service life is associated with the need to develop knowledge in the field of wear of epoxy compositions. However, studies, which consider the wear of epoxy compositions in the flow of abrasive materials, practically do not consider such important aspects of the problem as the stages of deformation and their relationship with characteristics of materials.

The aim of the work is to establish the behavior of wear-resistant epoxy materials for products operating in harsh dynamic conditions of interaction with the flow of solid particles (cyclones, pipelines, industrial pumping and ventilation equipment, etc.), taking into account the influence of elastic and viscous components of the energy of their deformation, structural features at the time of the active and passive phases of the process, the amount of deformation and wear resistance.

As an epoxy matrix used diene resin ED-20 in accordance with GOST 10587-84 (MM = 390 g / mol, the content of epoxy groups 21.2% wt.), Hardeners - industrial polyamines from different manufacturers - PEPA - Russia, CeTePox 1410H - Italy,

Epicure F-205 - England, Polyamine B - Sweden, Ancamine 2692 - USA). These hardeners allow to regulate the three-dimensional structure of epoxy composite materials, the energy of deformation and provide the necessary set of their physical and mechanical properties. In the matrix was introduced one of the most available with a high hardness on the Mohs filler (20-300 parts by weight per 100 parts by weight of resin) - silicon carbide F1000 with a particle size of 5-7 μm (TU U24.1-00222226-059 : 2006). The compositions were prepared by introducing into the epoxy diene resin ED-20 the active diluent - diglycidyl ether of diethylene glycol DEG-1 (10 parts by weight per 100 parts by weight of ED-20) with an epoxy group content of 25.7% of the mass. - unfilled compositions, filler - filled compositions in a reactor of periodic action at a temperature of 60°C, stirred for 15 minutes Hardeners were introduced into the composition before use at a temperature of 20-23°C with stirring. The compositions were cured by energy-saving technology at 20°C for 24 h with curing according to the developed optimal mode of 80°C \times 2.4 h + 100°C \times 2.1 h to improve their properties.

The influence of the deformation energy components - elastic and viscous on the course of active (introduction in the matrix) and passive (rebound) phases of the process is determined and rectilinear dependences between these parameters for unfilled epoxy compositions are established; for silicon-filled carbide composites, the nature of these dependences changes to nonlinear, which is due to the contribution to the process of deformation of the formed dispersed structure. The dependence of intensive gas abrasive wear of silicon carbide F1000 filled epoxy composites on the ratio of energies of elastic and viscous deformation is established and it is shown that at characteristic for industrial compositions elevated concentrations of filler (> 200 wt.h. per 100 wt.h. epoxy resin) has an impact on the process of deformation of the structural parameter A of the polymer-filler interaction and the density of the polymer layer at the phase boundary ρ_n . It was found that the wear resistance of industrial epoxy composites is consistent with the main parameters of the process of their deformation under contact-dynamic loading.

УДК 621.771:669.018

АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ГАЗОАРМОВАНИХ МЕТАЛІВ

Трофименко В.В.¹, Трофименко А.В.²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

²Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49010, м. Дніпро

antrof2005@gmail.com

Широке розповсюдження отримали енергетичні установки на основі електрохімічних генераторів з киснево-водневими паливними елементами. В таких установках ККД складає $60 \div 70\%$ що робить їх більш привабливими, ніж турбогенератори з відкритим циклом або двигун Стирлінга. Аналіз досліджень інших авторів показує, що заміна хімічних акумуляторів на регенеративні киснево-водневі паливні елементи дозволяє знизити масу усієї енергетичної установки, наприклад, орбітальної станції в 1,3 рази [1].

Використання водню в паливних елементах пов'язано з вирішенням такої важливої проблеми, як компактне і безпечне акумулювання водню на борту енергетичної установки. Водень можливо зберігати в газоподібному, рідинному і в зв'язаному станах у вигляді оборотних металогідридів.

У теплообмінних апаратах, зокрема, сонячному повітрянагрівачеві, робоча поглинаюча поверхня виконана у вигляді капілярної структури з тупиковими капілярами з газоармованого металу [2]. Поглинаюча капілярна структура інтенсифікує як поглинання випромінювання, наближаючи поглинач за характером процесу поглинання до абсолютно чорного тіла, так і тепловіддачу повітряному потоку за рахунок його турбулізації. Це підвищує ККД нагрівача. Тому завдання визначення найбільш раціональних геометричних параметрів (діаметра і довжини) капіляра є актуальною і необхідною у застосуванні газоармованого металу для теплообмінників.

В холодильниках-випромінювачах космічних енергоустановок завдання створення поверхні випромінювача зі ступенем випромінювальної здатності близьким до абсолютно чорного тіла також є важливим. Існуючі методи чорного покриття не вирішують цієї задачі, так як анодування і плазмове покриття поверхні випромінювача з часом руйнуються.

Закріплення тонкого шару газоармованого металу на поверхні ребер-випромінювачів призводить до бажаного результату, що пояснюється збільшенням наведеної ступені чорноти поверхні випромінювача [3, 4].

Використання газоармованого металу в якості тепловідводу в напівпровідниковій техніці за рахунок перенесення прихованої теплоти випаровування вимагає дослідження ефективної теплопровідності матеріалу, що підтверджує ефективність роботи.

Проведено дослідження структури і властивостей нових газоармованих металів, що мають монолітну матрицю і стільникову будову порового простору з метою визначення функціональних можливостей і перспективних областей їх використання.

Експерименти показали, що при кожній температурі, починаючи з певної швидкості натікання відбувалася деформація зразка в усьому його обсязі. Аналіз даних дозволив побудувати залежності (рис. 1), що характеризують критичні швидкості, перевищення яких призводить до того, що зім'яло газоармований метал, так як основним визначальним фактором в процесі насичення воднем є механічні властивості. Наприклад, для бронзи при підвищенні температури з 873 до 1073К граничні напруги зменшуються у п'ять разів металу на поверхні ребер-випромінювачів призводить до бажаного.

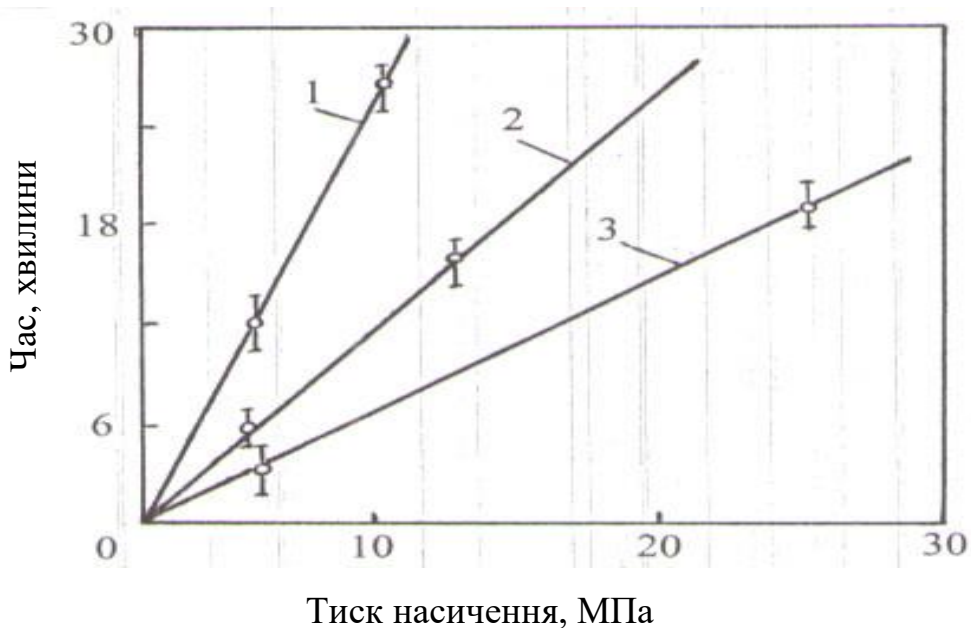


Рис. 1. Критичні швидкості заповнення воднем установки за температур насичення: 1 – 1073К; 2 – 873К; 3 – 773К

При цьому воднева проникність бронзи для подібного підвищення температури збільшується незначно. Витяги при 873 К практично не змінювали форму, а при більш високих температурах спостерігалось зім'яття.

З метою визначення функціональних можливостей і перспективних областей використання нових газоармованих металів, що мають монолітну матрицю і стільникову будову порового простору, була вивчена швидкість виділення водню зі зразків газоармованої бронзи. Зокрема, насичені при тиску водню 15 МПа зразки дегазували за різних температур (573; 673; 873 і 1073К) і фіксувалася зміна тиску у замкнутій системі за часом (рис. 2). З аналізу експериментів випливає, що найбільш інтенсивно водень виділяється при 1073К. Для температури 573К спостерігалася дуже незначна дегазація. Таким чином, активне виділення водню з газоармованої бронзи, попередньо насиченою при високому тиску, починається при температурах 573-623К. Узагальнені результати експериментів показують, що ємність акумулятора змінюється пропорційно тиску водню при насиченні газоармованої бронзи.

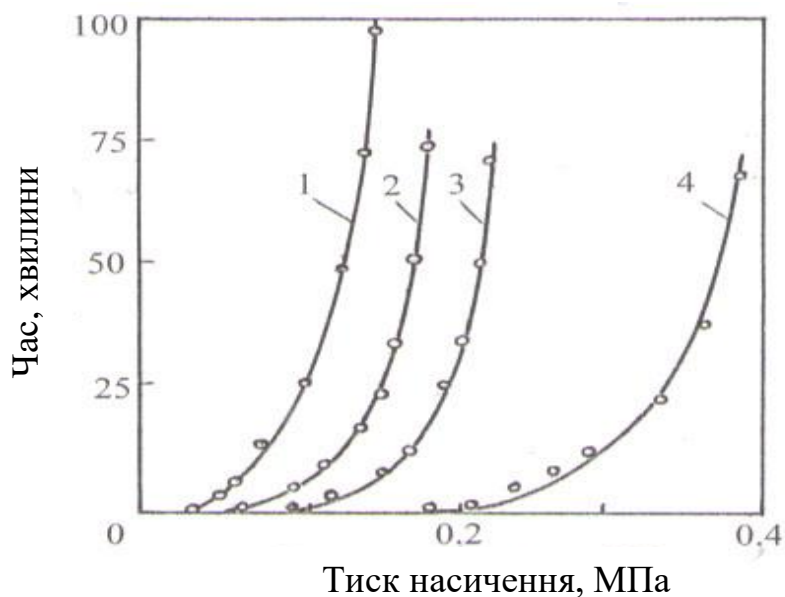


Рис. 2. Залежність швидкості виділення водню від температури:

1 – 573К; 2 – 673К; 3 – 873К; 4 – 1073К

Результати експериментів по визначенню впливу тиску насичення і щільності матеріалу на водневу ємність бронзи наведені в таблиці 1 (щільність, ємність і характеристики приведені для газоармованого металу; d – діаметр пори).

З аналізу експериментів випливає, що ємність газоармованого металу залежить, перш за все, від його щільності і макроструктури.

Таблиця 1. Воднева ємність бронзи

Номер зразку	Тиск водню при насиченні, МПа	Щільність, г/см ³	Ємність зразку, %	Характеристика макроструктури
1	10	5,85	0,018	Пори рівномірно розподілені в об'ємі, d = 0,2 мм
2	10	4,0	0,04	Пори рівномірно розподілені в об'ємі, d = 0,75 мм
3	25	6,1	0,031	Пори рівномірно розподілені в об'ємі верха раковини, d = 0,15 мм
4	25	4,1	0,095	Пори рівномірно розподілені в об'ємі, d = 0,65 мм
5	40	6,2	0,053	Пори рівномірно розподілені в об'ємі верха раковини, d = 0,25 мм
6	40	4,05	0,14	Пори рівномірно розподілені в об'ємі, d = 0,8 мм

У той же час, збільшення щільності матеріалу призводить до різкого зменшення водневої ємності. У цьому випадку також значно збільшується товщина стінок каналів і пор, ускладнюючи доступ водню, що набагато збільшує час насичення.

Література

1. Тернер Г., Джонсон А., Гендел М. Энергетические установки мощностью 25 кВт на основе солнечных батарей для космической станции // В сб.: "Прямое преобразование энергии". М.: Мир, 1975. – 342 с.
2. А.С. №1495595 СССР. Солнечный воздушнонагреватель / А.В. Трофименко, В.В. Трофименко. Опубл. 08.02.91, Бюл. №27.
3. А.С. №255141 СССР. Холодильник-излучатель / А.В. Трофименко, В.В. Трофименко. Опубл.01.06.87, Бюл. №22.
4. Возможности реализации преобразования энергии типа Хайдекс в космических энергоустановках / В.Ф. Присняков, В.А. Габринец, А.В. Трофименко и др. // "Пром. Теплоэнергетика". – Т.17. – №4. – 1995. – С. 39-61.

УДК: 678.6 : 677.5

МІЦНІСТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАМІДУ

Рула І.В., Чигвінцева О.П.

*Дніпровський державний аграрно-економічний університет
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, м. Дніпро
diso@i.ua*

Інтенсивний розвиток сучасної техніки суттєво залежить від використання в конструкціях машин і механізмів полімерних композиційних матеріалів. Ускладнення умов експлуатації рухомих з'єднань, підвищення температури та питомих навантажень, потребує використання високоміцних, зносостійких, тепло- та термостійких матеріалів багатofункціонального призначення.

З метою створення композитів конструкційного призначення як полімерну матрицю широко використовують ароматичні поліаміди. Ароматичний поліамід фенілон С-2 належить до конструкційних матеріалів інженерно-технічного призначення, що відрізняються високими фізико-механічними і теплофізичними властивостями у порівнянні з іншими промисловими термопластами. Особливістю цього полімеру є сполучення значної жорсткості і міцності з високою ударною в'язкістю та здатністю до пластичних деформацій під впливом навантажень. Полімерні композити на основі на основі фенілону С-2 знайшли своє застосування в авіаційній та аерокосмічній промисловостях, в машинобудуванні, приладобудуванні та інших галузях промисловості [1]. Поліамідну матрицю армували металвмісним вуглецевим волокном, що містить у своєму складі 17 мас. % хрому (Cr-ВВ). Спосіб одержання Cr-ВВ являє собою термічну обробку в інертній атмосфері гідратцелюлозного волокна, імпрегнованого оксидом хрому, що дозволяє одержати металвмісне вуглецеве волокно, що містить високодисперсні частки хрому. Таке волокно містить поряд із високодисперсним металом, нанорозмірний структурно-впорядкований вуглець і тому має особливий інтерес для одержання вуглепластиків (ВП), які використовуються для виготовлення деталей, що працюють у вузлах тертя [2, 3].

Дослідження міцнісних властивостей фенілону С-2 і вуглепластика на його основі, армованого 17 мас. % Cr-ВВ, здійснювали на випробувальній машині FP-100 згідно ДЕСТ 4651-82.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що армування ароматичного поліаміду металвмісним вуглецевим волокном дозволяє покращити міцнісні характеристики вихідного полімеру (табл. 1).

Таблиця 1. Механічні властивості фенілону С-2 і вуглепластика на його основі

Показники	Фенілон С-2	Фенілон С-2 + 17 мас. % Cr-BB
Межа міцності при стисканні σ_m , МПа	361	368
Межа текучості при стисканні σ_T , МПа	201,7	220,7
Модуль пружності при стисканні E, МПа	3314	3438
Відносна деформація ϵ , %	13,2	12,0
Ударна в'язкість, a, кДж/м ²	74,3	47,2
Шорсткість поверхні після випробувань на абразивне тертя, R _a , мкм	5,82	3,63

Аналіз впливу металу-наномодифікатору у складі армуючого волокна на міцність вуглепластика свідчить про те, що при армуванні полімерної матриці Cr-BB підвищуються межа міцності та межа текучості при стисканні та значно зростає (на 124 МПа) модуль пружності при стисканні порівняно з вихідним полімером.

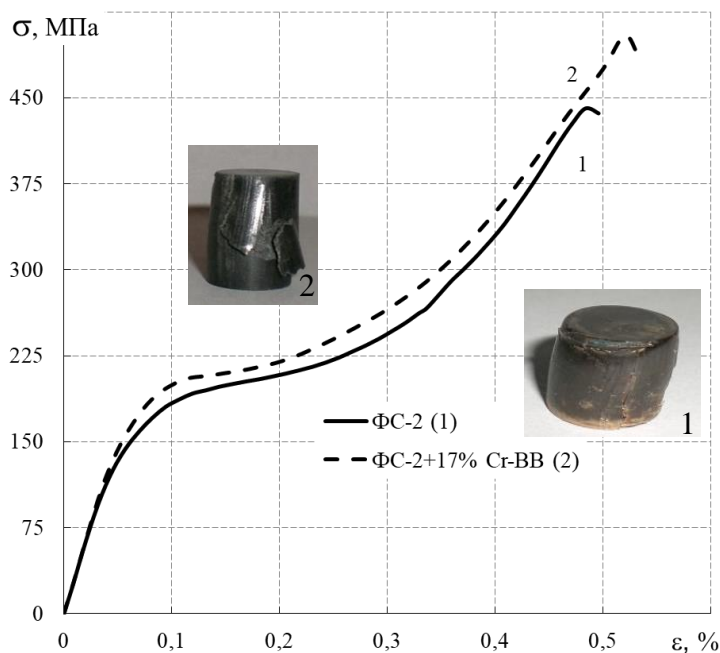


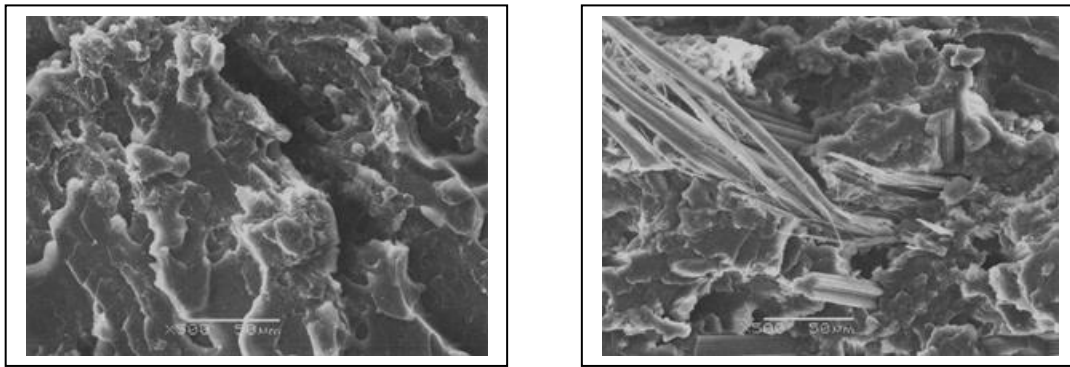
Рис. 1. Криві залежності межа міцності при стисканні – відносна деформація фенілону С-2 (1) і вуглепластика на його основі, армованого Cr-BB (2)

Суттєве зменшення (майже на 37 %) ударної в'язкості вуглепластика можна пояснити недостатньою адгезійною здатністю в'язучого до волокнистого наповнювача. Відомо [4], що особливості будови поверхні вуглецевих волокон після їх високотемпературної обробки не дозволяють досягнути оптимальної міцності зв'язку волокна з полімерною матрицею. Крихкість і ламкість вуглецевих волокон та їх значне пошкодження в процесі суміщення з вихідним полімером обумовлюють певні труднощі для розробки вуглепластиків з високою ударною в'язкістю.

Криві залежності межа міцності при стисканні – відносна деформація фенілону С-2 і вуглепластиків на його основі (рис. 1) є характерними для полімерних матеріалів. Наведені криві залежності $\sigma - \epsilon$ вихідного полімеру і вуглепластику на його основі згідно з класифікацією Херцберга [5] належать до кривих V типу, що характеризують пружну гетерогенно-пластичну поведінку матеріалів. На наведених залежностях є прямолінійна ділянка до напруження, яке відповідає межі пропорційності; ділянка, де спостерігається деяке відхилення від закону Гука, пов'язане з сегментальною рухливістю макромолекул, границя текучості, після якого розвивається пластична деформація та стадія деформаційного зміцнення та руйнування. Криві такого типу розглядають як результат конкретного розвитку двох процесів. Спочатку пластична течія відбувається з руйнуванням вихідної структури полімерного матеріалу, подальше накопичення деформації супроводжується руйнуванням попередньої структури полімерної структури в'язучого і перебудовою її в нову, що, як правило, характеризується більшою міцністю. По мірі збільшення кількості ланок полімеру, що набувають нової структури, зростає опір матеріалу деформації, настає стадія деформаційного зміцнення і крива залежності $\sigma - \epsilon$ починає знову підніматись. Чим вище піднімається крива, тим більш інтенсивно йде переорієнтація полімерних макромолекул.

Дослідження характеру руйнування матеріалів при стисненні показали, що зразки фенілону руйнувались пластично: вони мали бочкоподібну форму і не руйнувались до моменту деформування. Характер руйнування зразків вуглепластика (рис. 2) суттєво відрізняється від вихідного полімеру: вуглепластик

руйнувався крихко з подальшим відділенням фрагментів Cr-BB, а фенілон С-2 – пластично за рахунок втрати стійкості. На рис. 2б, видно кілька отворів від висмикнутих волокон, інші були зруйновані при розтягуванні. Це свідчить про те, що при руйнуванні зразків утворюється тріщина по полімерній матриці і, надалі, уламки зразків тримались на утворених мікрОВОЛОКНАХ.



а

б

Рис. 2. Електронні мікрофотографії зламу фенілону С-2 (а) та вуглепластика на його основі, армованого Cr-BB (б)

Література

1. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. Москва: Химия, 1975. – 256 с.
2. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е., Сметанина О.В. Металлоуглеродные волокна и полимерные композиции на их основе // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 1(57). – С. 170-180.
3. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 16-20.
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. – 376 с.
5. Херцберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. Пер. с англ. / Под ред Бернштейна М.Л., Ефименко С.П. – М.: Металлургия. – 1989. – 576 с.

**ТРИБОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНОПЛАСТИКІВ
НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ С-1**

Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

diso@i.ua

Розвиток основних галузей техніки, що забезпечують прогрес в різних сферах промисловості, суттєво залежить від досягнень в області отримання термостійких, високоміцних і зносостійких полімерних матеріалів.

Розроблені понад 60 років тому ароматичні поліаміди фенілони поряд з іншими полімерами широко використовують як полімерну матрицю для створення нових полімерних композитних матеріалів, що мають високу міцність у поєднанні термостійкістю і зносостійкістю. Ароматичні поліаміди і композити на їх основі використовують як конструкційні, електроізоляційні і антифрикційні матеріали в електротехнічній, радіотехнічній, автомобільній, авіаційній, нафто-видобувній, приладобудівній та медичній промисловостях.

З метою створення композиційного матеріалу з покращеними трибологічними властивостями ароматичний поліамід фенілон С-1 армували термостійким арамідним волокном терлон у кількості 15 і 25 мас. %.

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

Результати проведених досліджень (рис. 1) свідчать про те, що армування поліамідної матриці арамідним волокном терлон покращує його трибологічні властивості.

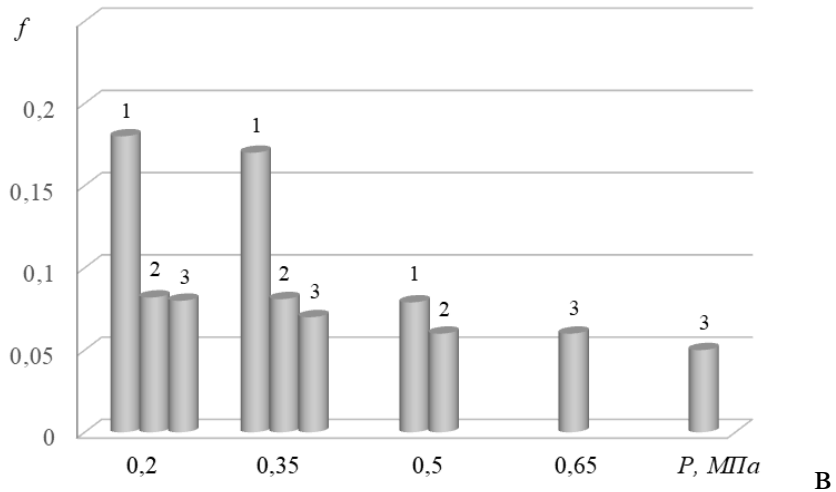
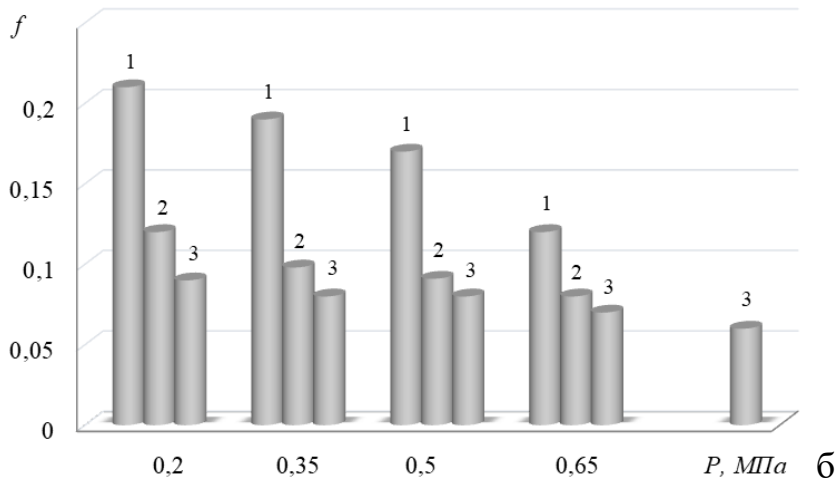


Рис. 1. Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілона С-1 (1) та органопластиків на його основі з вмістом терлона 15 (2) та 25 (3) мас. %, досліджених при швидкостях ковзання 1 (а), 1,5 (б) та 2 м/с (в)

Коефіцієнт тертя (f) ОП суттєво залежав від вмісту волокнистого наповнювача: мінімальні значення цього показника в усьому дослідженому діапазоні навантажень мав ОП, що містить 25 мас. % терлона. Коефіцієнт тертя ОП, армованого 25 мас. % терлона, при експлуатації в умовах швидкості ковзання $v = 1$ м/с в діапазоні питомих навантажень $P = 0,2-0,8$ МПа порівняно з вихідним полімером знизився в середньому відповідно на 27-63 %. При швидкостях ковзання 1,5 і 2 м/с вказаний ОП залишався працездатним до максимальних навантажень і мав коефіцієнт тертя в середньому у 2,5 рази нижчий, ніж у фенілона С-1. Зразок неармованого полімера в умовах тертя при $v = 1,5$ і 2 м/с залишався дієзданим до питомих навантажень 0,65 і 0,35 МПа відповідно, в той час як ОП, що містив 25 мас. % терлона, при вказаних режимах експлуатації показав гарну працездатність і мав низький коефіцієнт тертя (0,08-0,09). Зразок ОП, що містив 15 мас. % терлона, стабільно працював при $v = 1,5$ і 2 м/с до питомих навантажень 0,65 і 0,5 МПа відповідно маючи коефіцієнт тертя 0,12-0,08.

Інтенсивність лінійного зношування усіх досліджених матеріалів зі зростанням питомого навантаження збільшувалась. Зразки вихідного полімера при терті в умовах швидкостей ковзання 1,5 і 2 м/с катастрофічно зношувались при $P = 0,8$ МПа і 0,5-0,8 МПа відповідно. Органопластик, що містив 15 мас. % терлона, як і вихідний полімер, катастрофічно зношувався в умовах високих питомих навантажень і швидкостей ковзання.

Найбільш зносостійким матеріалом виявився зразок ОП, армованого 25 мас. % терлона: незалежно від режимів експлуатації він стабільно працював і мав незначний знос. При цьому поверхня зразків даного композита була скловидною, що свідчило про втомлюваний механізм зношування (рис. 2).

Отже, на підставі отриманих результатів трибологічних досліджень, можна зробити висновок, що армування фенілона С-1 арамідним волокном терлон у кількості 25 мас. % дозволяє отримати антифрикційний зносостійкий матеріал, який можна рекомендувати для експлуатації у вузлах тертя рухомих з'єднань.

Таблиця 1. Вплив режимів експлуатації на інтенсивність лінійного зношування фенілона С-1 і органопластиків на його основі, $I_h \cdot 10^{-8}$

Р, МПа	Фенілон С-1	С-1+15% терлона	С-1+25% терлона
$v = 1 \text{ м/с}$			
0,2	1,29	0,52	0,12
0,35	1,11	0,96	0,20
0,5	4,19	1,65	0,48
0,65	5,85	1,91	0,49
0,8	10,7	2,84	0,92
$v = 1,5 \text{ м/с}$			
0,2	10,5	0,62	0,19
0,35	2,69	1,39	0,20
0,5	5,53	4,97	1,17
0,65	29,4	22,5	0,82
0,8	–	–	3,23
$v = 2 \text{ м/с}$			
0,2	1,76	1,30	0,20
0,35	4,35	2,34	0,33
0,5	–	–	0,67
0,65	–	–	0,75
0,8	–	–	2,41

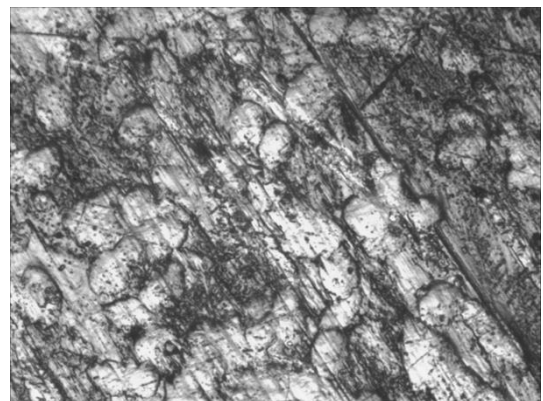
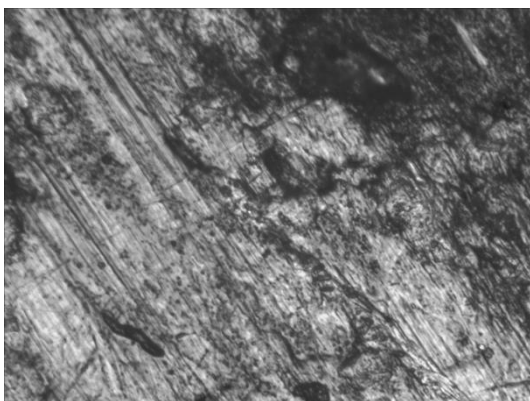


Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків органопластика, що містить 25 мас. % терлона, після тертя при режимах експлуатації: $v = 1,5$ і 2 м/с , $P = 0,8 \text{ м/с}$

УДК 614.841

**ДЕРЕВО-СТРУЖКОВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ
ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ПОЖЕЖНОЮ НЕБЕЗПЕКОЮ
НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ**

Михалічко Б.М., Лавренюк О.І.

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів

mykhalitchko@email.ua

В зв'язку з дефіцитом та зростанням вартості деревини на світовому ринку в останні роки суттєво зростає попит на деревні композиційні матеріали. Їх успішно використовують для повноцінної заміни натуральної деревини, цегли, бетону, пластмас, металу тощо. Це призвело до широкомасштабного застосування цих матеріалів у виробництві меблів, будівництві, гірничодобувній, хімічній, автомобільній промисловостях, машинобудуванні та багатьох інших галузях. Однак, суттєвим недоліком деревних композиційних матеріалів є підвищена пожежна небезпека.

В роботі представлені результати розробки нових дерево-стружкових композицій на основі епоксидних смол. До складу композиції окрім зв'язуючого, епоксидіанової смоли ЕД-20, та затвердника, поліетиленполіаміну, входить реакційно-здатний антипірен – купрум(II) гексафлуорсилікат. Висока схильність запропонованого антипірену до комплексоутворення з нітрогенумісним затвердником епоксидних смол і можливість утворювати міцні координаційні зв'язки Cu(II)-N відображається в суттєвому зниженні пожежної небезпеки модифікованих композицій [1–3].

Експериментально встановлено, що зразок, який містить антипірен у порівнянні зі зразком без антипірену відрізняється вищою термічною стійкістю. Початок деструктивних процесів зразків модифікованої дерево-стружкової композиції порівняно з немодифікованою зміщений в область вищих температур (182°C) у порівнянні із зразком без антипірену (176°C). Остання стадія термолізу зразка, який містить антипірен, завершується за більш низьких темпера-

тур (571°C) у порівнянні із зразком без антипірену (625°C). Це свідчить про самозгасаючий характер горіння купрумвмісного зразка.

Застосування в якості антипірену купрум(II) гексафлуорсилікату впливає і на показники групи горючості епоксіамінних композицій: максимальна температура газоподібних продуктів згоряння знижується на 625°C, втрата маси в результаті горіння зменшується на 74,6%, а тривалість досягнення максимальної температури зростає на 200 с. На відміну від немодифікованої композиції, яка належить до горючих матеріалів середньої займистості, композиція з антипіреном є важкогорючою.

По деревостружковому зразку з вмістом антипірену полум'я практично не спроможне поширюватися і після займання швидко згасає ще до досягнення нульової відмітки. Визначення тривалості горіння і тління вертикально закріплених деревостружкових зразків, отриманих з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном, свідчать про те, що їх можна віднести до найвищої категорії стійкості матеріалу до горіння ПВ-0.

За результатами експериментальних досліджень обґрунтовано оптимальний склад епоксіамінних композицій, що гарантує отримання на їх основі дерево-стружкових матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

Література

1. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridosilicate. *Arabian J. Chem.* 2020. Vol. 13(1). – P. 3060-3069.
2. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека.* 2017. №1 (3). – С. 84-89.
3. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіцій-вмісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій. *Вісник ЛДУ БЖД.* 2017. № 15. – С. 94-100.

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ЄВРОПІУ ПРИ 1600°C

Чудінович О.В.^{1,2}, Широков О.В.¹

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

вул. Кржижановського, 3, 03142, м. Київ

²Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

chudinovych_olia@ukr.net

Матеріали, на основі оксидів рідкісноземельних елементів мають широкий спектр застосування. Оксид лантану входить до складу високотехнологічних стекол спеціального призначення, що пропускають інфрачервоні і поглинають ультрафіолетові промені [1–3]. Фазові рівноваги у потрійних системах раніше вивчені не були. Вони потрібні для вибору оптимальних складів матеріалів з покращеними фізико-хімічними властивостями. Це обумовлює необхідність систематичного дослідження фазових рівноваг та побудови діаграм стану систем.

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La_2O_3 марки ЛаО–1, Y_2O_3 , Eu_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки “ЧДА”. Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у три стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 і 1600 °С на повітрі. Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), петрографії та електронної мікроскопії.

Дослідження твердофазної взаємодії оксидів лантану, ітрію та європію при температурі 1600 °С показало, що в системі утворюються три типи твердих розчинів: на основі кубічної модифікації $\text{C}-\text{Y}_2\text{O}_3$, гексагональної модифікації А–

La_2O_3 , моноклінної модифікації В– $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)$. Область гомогенності С–фази становить від 69 до 100 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Eu_2O_3) і 79–100 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 –(90 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Eu_2O_3). Область гомогенності В–фази проходять відповідно до її меж розчинності у обмежуючих подвійних системах La_2O_3 – Y_2O_3 (33–55 мол. % Y_2O_3), Eu_2O_3 – Y_2O_3 (0–33 мол. % Y_2O_3) та La_2O_3 – Eu_2O_3 (85–100 мол. % Eu_2O_3). Межа гомогенності В–фази становить 43 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Eu_2O_3) і 54 мол. % Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 – (90 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Eu_2O_3).

Межа області гомогенності твердих розчинів на основі А– La_2O_3 має невелику протяжність і увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ітрію і проходить відповідно до її меж розчинності в обмежуючих подвійних системах La_2O_3 – Y_2O_3 (0–27 мол. % Y_2O_3) та La_2O_3 – Eu_2O_3 (0–38 мол. % Eu_2O_3).

Література

1. Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal / Y. Chen, X. Lin, Y. Lin [et al.] // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 132. – P. 533–538. <https://doi:10.1016/j.ssc.2004.09.010>
2. Gong X. Crystal growth and spectral properties of Pr^{3+} : $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ / X. Gong, F. Xiong, Y. Lin // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 413–419. <https://doi:10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
3. U. Venkata Varadaraju. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 reinvestigation of luminescence of metal ions / U. Venkata Varadaraju // Ibid. – 2006. – Vol. 41, iss. 4 – P. 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>

**СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ДИЗАЙНЕРСЬКОГО КАРТОНУ
З РОЗРОБКОЮ ФІРМОВОГО СТИЛЮ**

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Белякова М.Д.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

Дизайнерські матеріали стають все популярнішими, а компанії-постачальники зміцнюють свої позиції на українському ринку, розширюючи асортимент пропонуванних зразків. Технологія виробництва дизайнерських паперів та картонів овіяна ореолом таємничості. Тонований в масі папір забарвлюється шляхом введення в паперову масу барвників, стійких до дії ультрафіолетового випромінювання і води. Металізовані колекції виготовляють приблизно тим же способом, додаючи в паперову масу подрібнені металеві частинки або мінеральні наповнювачі, які створюють на паперовій поверхні ефект металевого блиску. Папери, поверхня яких нагадує тканинне полотно, виробляють додаванням в паперову натуральних волокон бавовни або вовни. Такий папір навіть на дотик нагадує тканину. При виготовленні дизайнерських паперів та картонів з текстурною поверхнею на етапі фінального каландрування використовується набір спеціальних валів. Можна виготовити папір з опуклою або втиснутою фактурою, створити прозорий малюнок або візерунок на її поверхні. Сфери застосування дизайнерських паперів та картонів різноманітні. Одне з перших місць займають візитні картки. Світові стандарти диктують свої правила: візитна картка повинна бути виконана з високоякісного картону. Це допоможе підкреслити стабільність, фінансову надійність і успішність бізнесу. Колір картону обов'язково повинен бути білим. Практично у всіх колекціях присутня така позиція, головне, визначити, якій віддати перевагу. Ще одна серйозна ніша для використання дизайнерських паперів та картонів – це оригінальна, гарна, неповторна, яка підкреслює цінність, розкіш і ексклюзивний статус предмету упаковки. Для кожного окремого випадку призначена своя колекція. Наприклад, для ювелірних виробів компанія Gmund створила «дорогоцінну» колекцію дизайнерських паперів. Їх родзинка – наявність в паперовій масі подрібнених

частинок золота. Ми зі своїм асортиментом дизайнерських картонів вийшли на ринок ексклюзивної упаковки, наприклад для цукерок ручної роботи, коштовностей, дорогої парфумерії. Широке застосування мають, зокрема, наші дизайнерські картони при виготовленні упаковки для ексклюзивних касет, дисків невеликих тиражів. Сьогодні на дизайнерських паперах і картонах стали друкувати ресторанный меню, ярлики, рекламні матеріали, фірмові видання, вітальні картки.

Розроблено новий екологічний дизайнерський картон на основі вторинної сировини (паперу) низької вартості з бактерицидними властивостями зі збільшенням строку зберігання.

Розширено спектр кольорової гами дизайнерського паперу фіолетового кольору.

Створено фірмовий стиль дизайнерського картону для парфумерного бренду: логотип, візитні картки та упаковку.

Проведено системне дослідження оптичних властивостей дизайнерський папір на основі вторинної сировини (паперу). Виявлено покращення експлуатаційних властивостей принципово нового дизайнерського картону, що дозволяє вирішувати економічні і екологічні проблеми сучасності. Встановлено, що досліджуємі товщина і маса зразків: паперу без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 17% і зменшилась на 20%, відповідно. Показано, що щільність і пухлість дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 42%. Визначено, що вологість та гідрофільність дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 5% і зменшилася на 12%. Встановлено, що межа міцності дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 30%; без барвників без крохмалю зменшилася на 18%. Виявлено, що відносне подовження дизайнерського паперу на основі вторинної сировини без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 13%. Показано, що до складу дизайнерського паперу на основі вторинної сировини зольність без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 15%.

ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ ЕПОКСИДНО-АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИТІВ

Кіосе О.О., Савін С.М.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, 65082, м. Одеса

mazur.olesya@gmail.com

При отриманні великих блоків з термореактивних мономерів і олігомерів найбільшим затрудненням є забезпечення достатнього тепловідведення і компенсація усадки (контракції). Саме ці технологічні проблеми обмежують розмір полімерного виробу і вимагають особливих умов його формування. Одним із способів зниження контракції, а, отже, і внутрішньої напруги, та захисту системи від перегріву є застосування додаткових компонентів: наповнювачів, розріджувачів, введення в систему двох типів мономерів, що відтверджуються в різних температурних режимах або за різними механізмами. Головним недоліком при застосуванні наповнювача є неминуче збільшення міжфазного шару як окремої фази, що помітно знижує фізико-механічні характеристики композиту. Застосування двокомпонентних олігомер-олігомерних систем також призводить до зниження якості готового полімерного продукту, так як одна система є забруднюючим чинником для іншої, що не дозволяє досягти найбільшої глибини ступеню полімеризації.

Таким чином, метою даного дослідження було розробити методику комбінованого використання наповнювача з частковою кополімеризацією для двокомпонентних олігомер-олігомерних систем, що дозволяє суттєво збільшити їх початковий об'єм без ризику перегріву та руйнування.

В якості епоксидної складової застосовували олігомер EDR-20 (Чехія) та відтверджувачі двох видів: низькотемпературний – поліетиленполіамін (ПЕ-ПА), високотемпературний – триетаноламінтитанат (ТЕАТ-1). В якості другого компонента застосовували метилметакрилат (ММА), з додаванням ініціатора – пероксиду бензоїлу (0,02 М) та активатора - диацетилацетонату кобальта (II). В

систему додавали епоксидний наповнювач, який вимочували в мономері для його часткового набухання і подальшої кополімеризації з ММА і модифікованими поліглікольмалеїнатфталатами (м-ПГМФ). М-ПГМФ отримували шляхом поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів в присутності, в якості модифікаторів, ряду амінів: 1,2,3-бензотриазолу, триетаноламіну, о-амінофенолу, аніліну, дифенілкарбазиду, карбаміду, диметилформаміду, амідолу, п-аміноацетофенону. Для визначення кінетики кополімеризації з ММА готували 50% розчин м-ПГМФ в мономері. Ультрадиспергували ультразвуком УЗДН-1 та визначали початкові швидкості кополімеризації методом дилатометрії при температурах від 50°C до 70°C. Найменше значення температурного коефіцієнту реакції спостерігаються при застосуванні в якості модифікатора м-ПГМФ п-аміноацетофенону і сягає 1,7, в той час як без модифікатора температурний коефіцієнт реакції кополімеризації дорівнює 2,2.

Розмір крихти складав 2-3 мм, товщина шару, що змочувався мономером – 30-40 мкм. Були отримані гібридні композити, як ізотропні (шаруваті), так і анізотропні (наповнені епоксидною крихтою). Замість крихти для анізотропних композитів застосовували епоксидні плівки товщиною 0,5 мм. Визначено їх фізико-механічні характеристики (щільність, твердість, ударну міцність, температуру склування). Також була досліджена температурна залежність тангенса діелектричних втрат з використанням приладу електровимірювання Е-7-8 та показана незначна присутність додаткової фази граничного шару при спільному відтвердженні епоксидно-поліестерних композицій, додаткова сходинка на графіку залежності тангенсу діелектричних втрат від температури є вищою на порядок.

Запропонована методика може бути застосована для виготовлення великогабаритних блоків вагою до 5 кг. У той час як застосування монокомпонентних систем не дозволяє отримати готовий продукт масою більш ніж 200 г. Застосування м-ПГМФ дозволяє знижувати температурний коефіцієнт реакції, що дає додатковий захист системи від перегріву.

UDK 544.7

**AGRICULTURAL WASTES/POLYANILINE NANOCOMPOSITES
AS ADSORBENTS FOR REMOVAL OF ANIONIC DYES**

Soldatkina L.M.

Odesa National I.I Mechnikov University

2 Dvoryanska Str., 65082, Odesa

soldatkina@onu.edu.ua

At the present time adsorption is one of the attractive methods for the treatment of wastewaters but the method is the effective and an inexpensive method if used adsorbents are available cheap materials and do not require any expensive additional pre-treatment steps. In the last decades, there has been considerable interest in the synthesis of nanocomposites that include synthetic and natural polymers. It is an important area of composite research because such nanocomposites can be novel inexpensive adsorbents for the treatment of wastewaters containing various organic pollutants. However, information about using of agricultural wastes/polyaniline nanocomposites as adsorbents for treatment of wastewater of synthetic dyes is a few and limited [1].

The aim of this paper was to synthesize agricultural wastes/polyaniline nanocomposites as barley straw/polyaniline and corn stalks/polyaniline nanocomposites and investigate of possibility their application as adsorbents for removal of anionic dyes from aqueous solutions.

Direct Claret, Acid Red, and Acid Orange were selected as test probes. These dyes are widely used in the textile industry for colouring of products. In other hands, anionic dyes have mutagenic, allergenic, and carcinogenic effects on aquatic life and humans.

Barley straw and corn stalks are environmentally friendly and very low-cost agricultural wastes. In this study they were used as substrates for coating by polyaniline because the wastes are characterized by unique chemical compositions and contain natural polymers (cellulose and lignin). Barley straw and corn stalks were dried, milled and sieved to retain the fraction $< 250 \mu\text{m}$.

Polyaniline coated onto agricultural wastes was prepared via direct chemical polymerization of aniline onto surface of the wastes in aqueous acidic media using of ammonium peroxydisulfate at 298 K. Adsorption experiments were performed in static conditions. The concentration of the dyes was $1 \cdot 10^{-4}$ M.

The optimum adsorbent dose of unmodified barley straw and corn stalks, barley straw/polyaniline and corn stalks/polyaniline nanocomposites for the removal of all investigated anionic dyes is equal to 10 g/l. It was found that adsorption capacities of barley straw and corn stalks without their modification are small for the removal of anionic dyes in the range of pH = 4-10. Our results showed that adsorption capacity of barley straw/polyaniline nanocomposite is higher than the adsorption capacity of corn stalks/polyaniline nanocomposite. The barley straw/polyaniline nanocomposite removed 85-93% of Direct Claret, 88-94% of Acid Red, and 93-95% of Acid Orange in the range of pH = 4-10. The corn stalks/polyaniline nanocomposite removed 47-80% of Direct Claret, 80-83% of Acid Red, and 71-90% of Acid Orange in the range of pH = 4-10.

The experimental adsorption kinetic curves of dyes onto studied nanocomposites were analysed with the pseudo-first and pseudo-second order kinetic equations. It is estimated that the kinetic curves of anionic dyes adsorption on the barley straw/polyaniline and corn stalks/ polyaniline nanocomposites are well described with the pseudo-second order kinetic equation.

Thus, our results demonstrated that the barley straw/polyaniline and corn stalks/polyaniline nanocomposites are very efficient inexpensive adsorbents for removal of anionic dyes from aqueous solutions. The simplicity of synthesis and relatively high adsorption capacity of the agricultural wastes/polyaniline nanocomposites indicate that they are novel adsorbents which can be an alternative to expensive activated carbons.

Literature

1. Soldatkina L.M., Zavrichko M.A. Adsorption of anionic dyes on corn stalks modified by polyaniline: kinetics and thermodynamic studies. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. 8 (1). – P. 44-55.

УДК 544.726+637.1

**ПОЛІМЕРНІ ФІЛЬТРАЦІЙНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ
НАНОКОМПОЗИТАМИ, ЯКІ МІСТЯТЬ ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ**

Рождественська Л.М., Пальчик О.В.,

Куделко К.О., Огенко В.М.

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

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

kathykudelko@gmail.com

Полімерні полісульфонові (ПС) та поліамідні (ПАН) мембрани характеризуються високою стійкістю в агресивних середовищах при регенерації мембранних систем. Недолік цих матеріалів – адсорбція органічних речовин під час фільтрування, що призводить до забруднення мембран та зниження їх продуктивності. Наприклад, при фільтруванні молочної сироватки мембрани забруднюються білками. Одним із способів зменшення накопичення речовин білкової природи на поверхні полімерних мембран і поліпшення їх експлуатаційних властивостей (питомої продуктивності, селективності) є збільшення гідрофільності їх поверхні [1]. Для цього мембрани спрямовано модифікують гідрофільними полімерами. В результаті можуть бути отримані композитні ультрафільтраційні мембрани з регульованими фізико-хімічними властивостями.

В якості гідрофільного модифікатора нами був використаний композитний неорганічний наповнювач на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) і оксиду графену (ГО) [2]. ГО завдяки великій питомій поверхні і високій концентрації функціональних груп є перспективним матеріалом для вилучення токсичних неорганічних і органічних компонентів з водних розчинів. ГО містить на поверхні функціональні групи (фенольні, епоксидні, карбоксильні). Прогнозується, що введені вуглецеві частинки покращать морфологію базового полімеру і перешкоджатимуть фаулінгу (забрудненню мембран) під час баромембранного розділення. Через високу дисперсність ГО, доцільним є його використання у вигляді композитного матеріалу з іншим адсорбентом.

Тому модифікатором вибрали композитний матеріал ГДЦ-ГО, який інкорпорували до активного шару полімерних мембран шляхом спільного осадження з попередньо синтезованого золю ГДЦ, до якого додавали 0,5-2 мас.% (для ПС) та 0,5 мас. % (для ПАН) диспергованого ГО. ГО отримували хімічним окисленням графіту. Модифікатор являв собою сукупність частинок ГДЦ, оточених листочками ГО, а також наночастинки ГДЦ або їх агломератів. ГДЦ є повністю гідрофільним, в той час як ГО може містити як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки.

Показано, що додавання невеликої кількості ГО до ГДЦ зменшує щільність упаковки частинок останнього і перешкоджають їх агрегуванню в порівнянні з однокомпонентним ГДЦ [2]. У композитній ПС мембрані превалюють частинки розміром 200-300 нм з окремими включеннями агломератів частинок ГДЦ (рис. 1.).

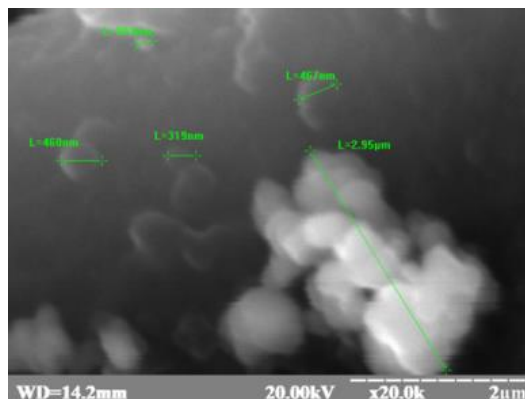


Рис. 1 СЭМ мікрофотографія частинок модифікатора, осаджених у активному шарі ПС мембрани

Введення неорганічного модифікатору збільшує гідрофільність мембрани. Більш щільна упаковка наночастинок композиту у порах мембран призводить до формування вторинного затримуючого шару всередині пор полімеру. Товщину цього шару розраховували з рівняння Козені-Кармана [3]: вона становила близько 0,9 мкм. Ця величина є співставною з товщиною активного шару мембрани, тому модифікатор може змінювати і інші її характеристики. Цей факт підтверджують дані сорбції-десорбції азоту. Наявність вторинної пористості призводить до збільшення (ПС) питомої поверхні мембрани і об'єму мікропор,

в той же час розмір пор змінюється незначно (табл. 1). На збільшення гідрофільності поверхні вказує зменшення крайового кута змочування.

Таблиця 1. Зміна характеристик пористої структури мембран при модифікуванні

Характеристика	ПС	ПС-ГДЦ-ГО	ПАН	ПАН-ГДЦ-ГО
Площа поверхні, м ² /г	14,62	17,79	10,5	9,7
Об'єм мікропор, см ³ /г · 10 ⁻³	4,67	6,69	3,49	3,34
Радіус пор, нм	30,12	30,72	–	–
Радіус мікропор, нм	1,56	1,64	–	–
Краєвий кут змочування, °	52	41	55	50

Тестування композитних мембран здійснювали при ультрафільтрації молочної сироватки з використанням тангенціальної комірки. Було показано, що модифікування покращує здатність мембран до концентрування білка. Більш високі значення затримуючої здатності були знайдені для мембран, що містять неорганічні частинки (близько 40%). Як видно з рис. 2, залежності об'єму пермеату молочної сироватки від часу являють собою лінійні залежності для композитної мембрани, а для вихідної ПС мембрани спостерігається тенденція до зменшення потоку.

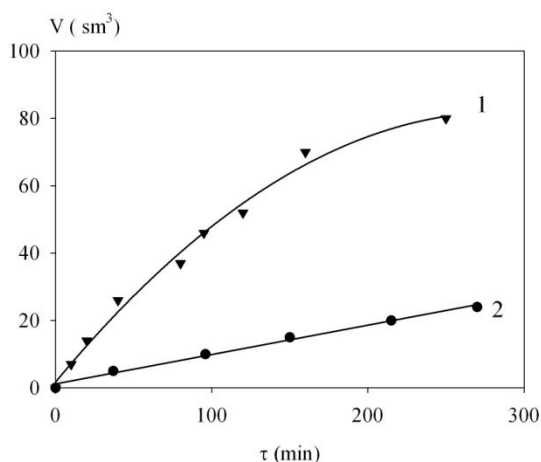


Рис. 2. Об'єм пермеату молочної сироватки від часу ультрафільтрації (1 – ПС мембрана, 2 – модифікована мембрана ПС-ГДЦ-ГО)

Проведено тестування мембран шляхом фільтрування розчину калібранту – яєчного білку овальбуміну (ОВА, 45кДа, 1 г дм⁻³). В результаті баромембранного розділення ступінь затримки ОВА для мембрани ПАН склала 95-97%, для ПАН-ГДЦ-ГО – 99%.

Оскільки ПС мембрани характеризуються високою продуктивністю, то при інкорпоруванні неорганічного модифікатора до активного шару мембрани відбувається формування як агрегатів частинок ГДЦ, так і більш великих частинок композиту ГДЦ-ГО. Вуглецевий компонент перешкоджає злипанню наночастинок, сприяє їх розпушенню (збільшенню пористості), проте він спричинює адсорбцію органічних речовин. У випадку ПАН мембран, при наповненні модифікатором ГДЦ-ГО (0,5 %) утворюються ланцюгові агрегати наночастинок (50-150 нм). Негативно заряджені функціональні групи (гідроксильні в разі ГДЦ і карбоксильні в разі ГО) на поверхні частинок обумовлюють високі значення дзета-потенціалу в нейтральному та слабкокислому середовищах. Композитна мембрана яка містить ГДЦ-ГО, виявляє стійкість до забруднення органічними речовинами завдяки додатковій гідрофілізації полімерного носія. Проведене дослідження дозволило створити функціональні мембрани з гідрофільними властивостями для ефективного вилучення білкових компонентів із розчинів біогенного походження. Мембрани можуть бути використані для фільтрації й інших колоїдних розчинів, що містять високомолекулярні сполуки.

Література

1. Bildyukevich A.V, Plisko T.V, Usosky V.V, Ovcharova, A.A., Volkov V.V (2018). Hydrophobization of polysulfone hollow fiber membranes. *Petrol. Chem.*, 58(4). – P. 279-288. <http://doi: 10.1134/S0965544118040035>
2. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M. et al. Composite on the basis of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. (2018). *Him. Fiz. Technol. Poverhni* 9(4). – P. 417-431.
3. McCabe W.L, Smith J.C., Harriot P. Unit operations of chemical engineering, New York: McGraw-Hill, 2005. – 403 p.

**INTERMOLECULAR INTERACTIONS
IN COMPLEX SYSTEMS «POLYAMIDE-SILICA GEL»:
THE QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION**

Tokar A.¹, Kabat O.¹, Chigvintseva O.¹, Dašić P.²

¹ Dnipro State Agrarian and Economic University

Sergiya Yefremova st., 25, 49600, Dnipro

² High Technical Mechanical School

of Professional Studies Trstenik, 37240, Serbia

atokar_2004@ukr.net

The nature of some interaction between aromatic polyamide and silica gel has not been previously explored. The presence of interaction of these components was determined indirectly, starting from an increase in the level of physical, mechanical and thermal properties of polymer composite materials based on aromatic polyamides and silica gel. Therefore, the main purpose of our research is to determine the nature of the interaction of silica gel with aromatic polyamide. To solve this problem, it is necessary to study in detail the features of intermolecular interactions that occur at the level of individual macromolecule links using the broad capabilities of quantum-chemical calculation methods.

At the initial stages of the study, the question of choosing typical model compounds that would provide the possibility of adequate reproduction of the structure and intermolecular interactions occurring in the systems under study, and at the same time were characterized by such important features as simplicity and convenience in terms of quantum-chemical calculations becomes very important. In this case, the primary task is to create such theoretical models that would take into account the presence of basic structural fragments of macromolecules and characteristic interactions between them without significantly detailing the internal structure of individual components of super molecular systems.

As evidenced by our previous studies of the structure of polymer composites based on aramidic binders and fillers, the structure of N-phenylbenzamide (**1**) is quite

consistent with the composition of the monomer link of polymers of this type. As for the filler, which was silica gel, the best model compound in the simplest approximation can be the structure of the composition $H_4[Si_4O_{10}]$ (**2**), which is a tetracyclic cage system built of silicon and oxygen atoms, on the surface of which isolated from each other four hydroxyl groups are situated. Taking into account the amorphous nature of silica gel, which is characterized only by local symmetry in certain fragments of the structure (clusters), this approach to the choice of a modified molecular model, in our opinion, is justified. On the other hand, the cluster method is effective not only for modelling localized condition state, but also for numerous surface effects that can be fundamentally important in the conditions of active intermolecular interactions.

Using a three-parameter hybrid density functional in the B3LYP/6-311++G(d,p) approximation, we optimized the geometry of model compounds (**1**, **2**) *in vacuo* while simultaneously calculating the corresponding sets of vibrational frequencies, according to which localized stationary points were characterized as minima on the potential energy surface. The electron density distribution with the determination of atomic charges for the studied structures was established in the framework of natural bond orbitals (NBO) theory [1, 2]. The results are shown in Figure 1.

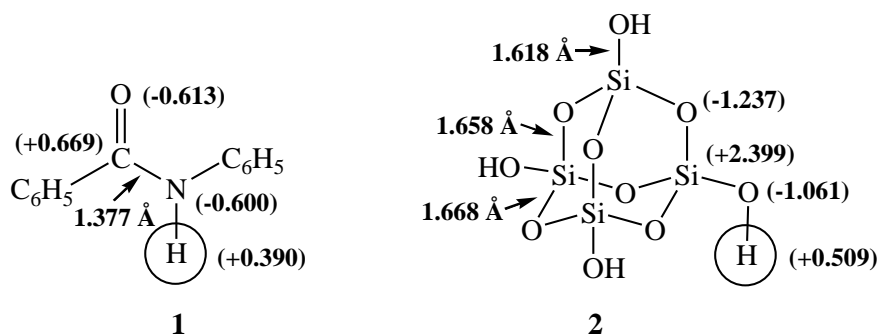


Figure 1. The structures of model compounds with certain values of NBO atomic charges as well as some bond lengths (Å)

The obtained data have generated great interest both in terms of the structure of individual sections (structural fragments) of the phenylon polymer matrix, and their interaction with silica gel with the possible formation of typical hydrogen bonds. Based on this assumption, we have suggested theoretical models that recreate the direct interaction of N-phenylbenzamide (**1**) molecules with the tetracyclic cage struc-

ture of $\text{H}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (2). Splitting the equilibrium geometry of dimers into separate components with their subsequent optimization in the B3LYP/6-311++G(d,p) approximation led to the formation of “isolated” structures that were obtained earlier. The calculation of vibrational frequencies for all intermolecular complexes indicated the absence of imaginary vibrations, which allowed us to characterize them as minima on the potential energy surface. When evaluating the energy parameters of localized structures, special corrections for the basis set superposition error obtained according to the Boys-Bernardi procedure were taken into account [3]. The calculation results are shown in Figure 2.

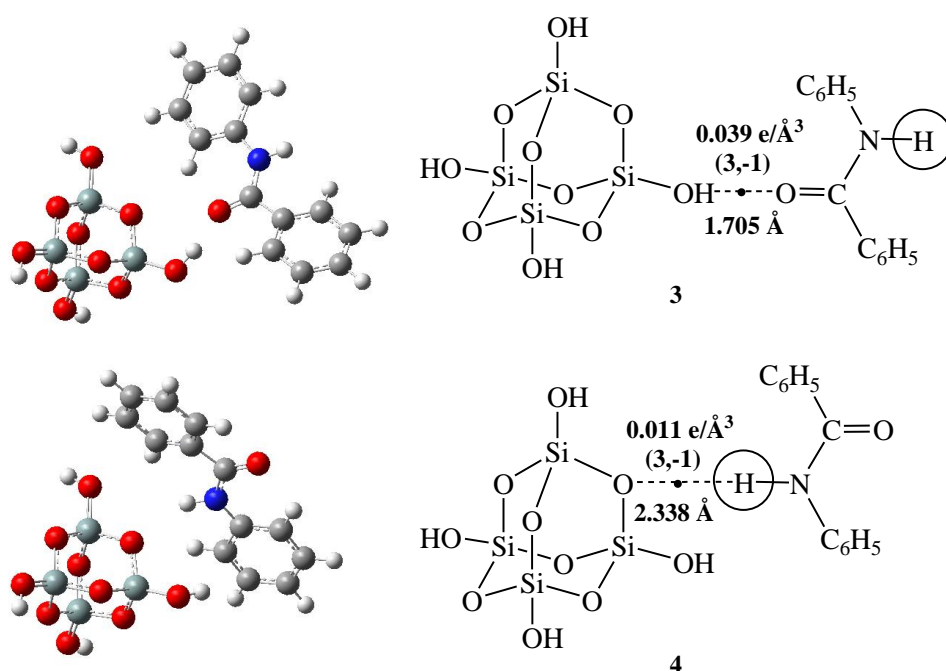


Figure 2. The structures of complexes in the system “polyamide-silica gel” with some hydrogen bond lengths (Å) as well as electron densities in (3,-1) critical points

It should be noted that the greatest contributions to the stabilization energy of structures (3, 4), along with weak interactions of an electrostatic nature, are made by strong hydrogen bonds formed with the participation of a bridged amide group and a hydroxyl (~77%), as well as the oxygen atom of the cage fragment (~23%), which were evaluated in the framework of the atoms-in-molecules (AIM) Bader’s theory [4]. The calculated stabilization energies are 32.4 and 12.5 kJ/mol, respectively. Considerable attention was also paid to the determination of the general energy effects for

solvation of unrelaxed geometries of intermolecular complexes using the polarizable continuum method *PCM-B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)* ($\epsilon=78.4$) without any detalization of the structure for individual hydrate shells. In this case, the energy difference for the structures (**3**, **4**) was at least 12.0 kJ/mol in favor of the first type interaction.

As a result the quantum-chemical calculations indicate that it is possible to apply quantum chemistry methods and techniques to study the features of intra- and intermolecular interactions at the level of individual sites – structural fragments of macromolecules. The results of calculations are well within the structure of polymer materials and may be fundamentally important in terms of preliminary assessment of the affinity of individual components when creating new composites based on them.

References

1. Weinhold, F. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals* / F. Weinhold, C. R. Landis. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2012. – P. 132–133.
2. Weinhold, F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives / F. Weinhold // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, N 30. – P. 2363–2379.

Way of Access: <https://doi.org/10.1002/jcc.23060>

3. Sordo, J. A. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error / J. A. Sordo // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 537, N 1–3. – P. 245–251.

Way of Access: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)

4. Kolandaivel, P. Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis / P. Kolandaivel, V. Nirmala // *J. Mol. Struct.* – 2004. – Vol. 694, N 1–3. – P. 33–38.

Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030>

УДК 541.64:542.954

ТЕРМОСТІЙКІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ КАРДОВИХ ПОЛІІМІДІВ ТА ЕТОКСИСИЛАНІВ

Шанталій Т.А., Драган К.С.

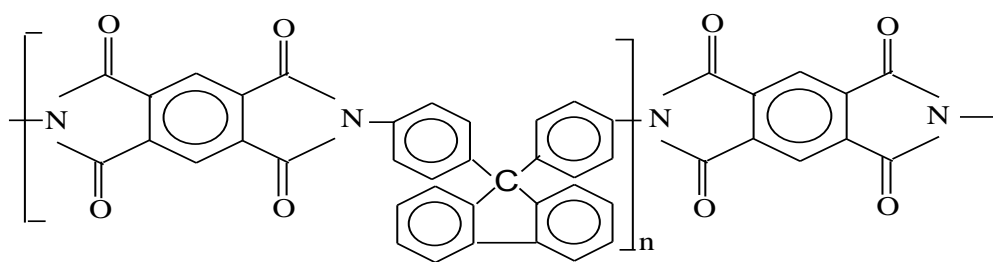
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ

shantaliitiana@gmail.com

Полііміди є термостійкими полімерами, які мають високу стійкість до термічної та термоокислювальної деструкції. Вироби з них широко використовуються в якості термостійких плівкових мембран, які здатні ефективно розділяти рідини та гази в умовах підвищених температур. Одним з недоліків плівкових матеріалів на основі ПІ є їх висока густина ($\rho \approx 1,35-1,48 \text{ г/см}^3$), що обмежує галузі застосування таких матеріалів. Наявність об'ємних кардових заміників у ПІ приводить до послаблення міжмолекулярної взаємодії та зменшення густини пакування, надає таким жорстколанцюговим ароматичним гетероциклічним полімерам специфічні властивості (підвищена теплостійкість і розчинність) [1, 2].

Для одержання нанокомпозитів на основі ПІ та суміші етоксисиланів використовували двохстадійний метод синтезу поліімідів. На першій стадії синтезували поліамідокислоту (ПАК) з кінцевими етоксисилановими групами при взаємодії 9,9-біс-(4-амінофеніл)флуорена (анілінфлуорена), з піромелітовим діангідридом у присутності 3-амінопропілтриетоксисилану. Шляхом додавання до розчину поліамідокислоти різної кількості суміші ТЕОС:МТЕС=1:1 ((5, 7, 10, 20, 30) % від маси вихідної ПАК) одержували прекурсори поліімідних нанокомпозитів. Після проведення реакцій гідролізу та термічної імідизації одержували нанокомпозити, де поліімідний блок має таку будову:



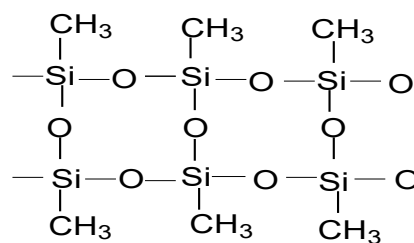
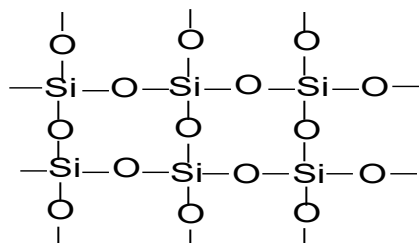
Будову одержаної неорганічної складової можна представити наступним

чином:

TEOC

або

MTEC:



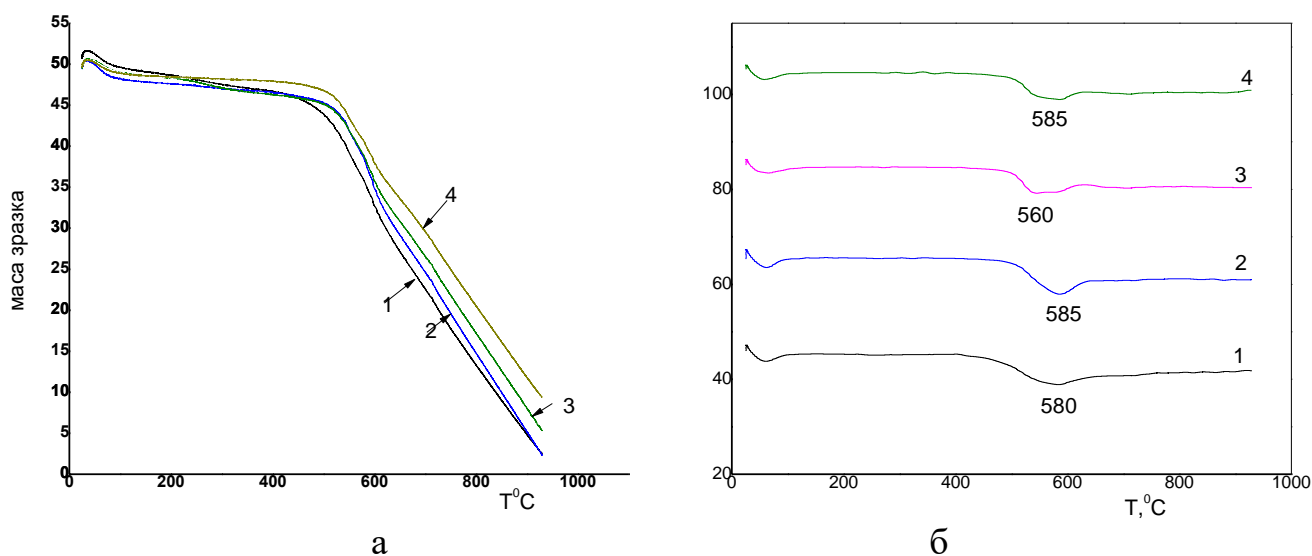
Стійкість зразків до термоокислювальної деструкції визначали методом термогравіметричного аналізу. Результати цих досліджень представлені в таблиці та на рис. 1.

Таблиця. Термічні характеристики поліімідовмісних композитів

Характеристики	Вміст TEOC-MTEC = 1:1, %						
	0	5	7	10	15	20	30
Т-ра деструкції, °С	25-	25-	25-	25-	25-	25-	25-
$T_{п1} - T_{к1}$	150	110	110	105	115	120	120
$T_{п2} - T_{к2}$	490-	360-	500-	490-	480-	500-	485-
	670	695	665	670	650	650	670
$T_{п3} - T_{к3}$	670-	695-	660-	670-	650-	575-	570-
	910	960	970	965	970	810	855
Втрата ваги, % Δm_1	5	5	5	5	5	5	5
Δm_2	20	20	20	20	20	20	20
Δm_3	50	50	50	50	50	50	50
Т-ра макс. дестр., °С $T_{д1}$	85	60	60	65	65	60	60
$T_{д2}$	585	580	590	585	580	560	585
$T_{д3}$	750	750	750	750	765	700	715

Як видно, вихідний ПІ і нанокompозити на його основі характеризуються високою стійкістю до термоокислювальної деструкції, яка проходить в 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 $\approx 50\%$. Втрату ваги на першій стадії деструкції ми пов'язуємо з внутрішньо-ланцюговою дегідратацією, яка відбувається внаслідок пост-імідизації ПАК при температурах $(80-150)^\circ\text{C}$ та видаленням залишків висококиплячого розчинника. Більш високотемпературні 2 та 3 стадії розкладу ПІ обумовлені термоокисною деструкцією фрагментів макромолекул ПІ. Процеси, які відбуваються в інтервалі температур $(670-970)^\circ\text{C}$ найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого каркасу.



Вміст ТЕОС : МТЕС, % 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30

Рис 1. Експериментальні криві ТГА(а) та ДТГ (б) нанокompозитів

З огляду на отримані результати, можна зробити висновок про майже однакову термічну стабільність вихідного ПІ та композитів. Таким чином, з використанням методу золь-гель технології одержано нанокompозити на основі поліімідної матриці з карбовими замісниками та суміші тетраетоксисилану і метилтриетоксисилану, які характеризуються високою термостійкістю, що дозволяє використовувати ці матеріали в умовах підвищених температур.

Література

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М: «Химия». 1984.– 1056 с.
2. Н.В. Козак, Т.А. Шанталій, Є.В. Лобко та інш. Полімер. журн. – 2011. Т.33. № 4.– С.356-360.

**ВПЛИВ АПРЕТУВАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН
ОЛІГОУРЕТАНАМИ НА АГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ СИСТЕМИ
«ПОЛІПРОПІЛЕН – БАЗАЛЬТОВЕ ВОЛОКНО»**

Панфілова О.А., Баштаник П.І., Кузьменко М.Я.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

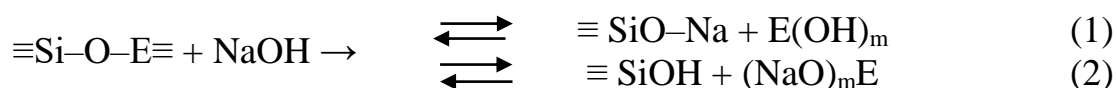
пр. Гагаріна, 8, 49600, м. Дніпро

olexandra.panfilova@gmail.com

Дослідження базальтопластиків на основі поліпропілену має певний науковий інтерес [1-4]. Підвищення механічних властивостей цих композитів можна досягти за рахунок зростання адгезійної міцності у системі «термопласт – базальтове волокно». У роботі ця проблема вирішувалася апретуванням базальтових волокон олігоуретанами. Вивчали властивості базальтопластиків на основі поліпропілену А4-71 (Україна). Армування поліпропілену проводили базальтовими волокнами із джуту ЖБТР 0-330 (ТУУ 00292729.001-96) з лінійною густиною 330 текс. Для апретування базальтових волокон використовували 5 % розчини олігоуретанів у циклогексаноні.

Адгезійну міцність у системі «поліпропілен – базальтове волокно» визначали при оптимальних технологічних параметрах: температурі 210°C і тривалості адгезійної взаємодії 15 хв. Встановлено, що при цих умовах досягалися найвищі показники адгезійної міцності у вихідній системі (22,9 МПа).

Перед апретуванням проводили активацію базальтового волокна 0,5 н. водним розчином NaOH. Ця операція дозволила активувати поверхневі шари волокон за рахунок їх взаємодії з водним розчином гідроксиду натрію за схемами 1 та 2:



де E – Si, Mg, Al і т.д [4].

Одночасно із процесом активації відбувалося видалення замаслювача з поверхні базальтових волокон. Встановлено раціональний час активації базальтових волокон – 2 години.

Досліджували залежність адгезійної міцності системи «ПП – БВ» від концентрації апрету на базальтовому волокні, яку змінювали від 0,25 до 1,25 мас.%. Аналізуючи експериментальні дані, можна зробити висновок, що використання в якості апретів розчинів олігоуретанів доцільно, бо призводить до підвищення адгезійної міцності системи «ПП – БВ». При використанні у якості апрету олігоуретанів адгезійна міцність зростала при збільшенні концентрації апрету на базальтовому волокні до 1,0 мас.%. При подальшому збільшенні концентрації апрету адгезійна міцність не змінювалася. Надлишок апрету на базальтовому волокні здійснював пластифікуючу дію, що могло призвести до зменшення адгезійної міцності.

Таким чином, використання розчинів олігоуретанів як апретів для системи «поліпропілен – базальтове волокно» дало змогу підвищити адгезійну міцність системи від 22,9 до 80,0 МПа. Використання у якості апретів для базальтових волокон олігоуретанів дозволить підвищити механічні властивості базальтопластиків і розширити діапазон навантажень виробів із них.

Література

1. Coughlin N., Drake B., Fjerstad M., Schuster E., Waeye T., Weerakkody A., Letcher T. Development and Mechanical Properties of Basalt Fiber-Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene for In-Space Manufacturing Applications. *Journal of Composites Science*. 2019. № 3 (89). – 17 p.
2. Демешкин А.Г, Шваб А.А. Экспериментальное исследование механических свойств непрерывного базальтового волокна применительного к производству композитных материалов. *Вестник СГТУ. Серия «Физико-математические науки»*. 2011. № 3(24). – С. 185-188.
3. Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А., Васильева О.Г. Базальтопластики – полимерные композиционные материалы XXI века. *Вестник СГТУ*. 2005. № 2(7). – С. 32-35.
4. Баштаник П.І., Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Євтушенко Я.І., Ігоніна Г.М., Головань А.Г.. Модифікація базальтопластиків [(алкокси) (акрилата-цилокси)] титанатами та титаноксанатами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. №2. – 13 с.

**КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ АДСОРБЦІЇ ХРОМУ КОМПОЗИТАМИ
ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ/ПОЛІАНІЛІН-СУЛЬФАТНА КИСЛОТА**

Сидорко М.С.¹, Нестерівська С.П.¹, Яцишин М.М.¹, Кордан В.М.¹,

Думанчук Н.Я.², Решетняк О.В.¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів

sydorkomaria98@gmail.com

²Львівський медичний інститут

вул. В. Поліщука, 76, 79018, м. Львів

nataliya.dymanchuk@ukr.net

Найпоширенішими ступенями окиснення хрому, які зустрічаються в природі є Cr(III) і Cr(VI). Сполуки Cr(VI) добре розчинні у воді, а іони Cr(VI) є надзвичайно рухливими у навколишньому середовищі, тоді як Cr(III) менш лабільний і легко осідає або адсорбується великою різноманітністю існуючих органічних та неорганічних субстратів при нейтральних значеннях рН. Відомо, що сполуки Cr(III) є у 10–100 разів менш токсичними, ніж Cr(VI) [1]. Таким чином, відновлення Cr(VI) до Cr(III) лежить в основі поглинання Cr(VI) і зменшення його токсичності. Основними джерелами забруднення вод сполуками хрому є стічні води багатьох виробництв, зокрема з видобутку та переробки хромвмісних руд, промислові гальванічні цехи, виробництва з переробки шкіри, виробництва фарб, тощо.

Важливим способом утилізації сполук хрому з вод різного походження є адсорбційні методи. Серед адсорбентів сполук хрому – природні мінерали (мінеральні глини), різні композитні матеріали на їхній основі та багато інших природних та синтетичних матеріалів [2]. Для посилення адсорбційних властивостей стосовно Cr(VI) та Cr(III) часто використовують композити на основі різних матеріалів із поліаніліном. Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів в макромолекулах якого міститься велика кількість аміно (–N(H)–) та іміно (–N=) груп, які є основними адсорбційними центрами іонів хрому [3].

Адсорбційні властивості композитів природний мінерал/поліанілін, допований сульфатною кислотою (ПМ/ПАН-СК), досліджували на модельних водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ з концентрацією 100 мг/л Cr(VI) в статичних умовах. Природними мінералами вибрані: каолін (Кн), глауконіт (Гл) та цеоліт (Цт). Підготовку мінералів та синтез композитів проводили за раніше описаною методикою [4]. Співвідношення ПМ : ПАН в композитах, визначене за результатами термічного аналізу, становить ~ 1 . Визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) у розчинах проводили спектрофотометрично за піком при 360 нм (Cadas 100) [4]. Вміст адсорбента становив 0,1 г, а об'єм розчину адсорбтиву – 10 мл. Визначення загального вмісту хрому у фільтратах та адсорбентах після адсорбції проводили енергодисперсійним X-RED флюорисцентним аналізом (Elvax Pro).

Як бачимо з рис. 1, видалення та адсорбція Cr(VI) із розчинів з концентрацією 100 мг/г, відбувається досить швидко і практично на 93–96 % впродовж ~ 10 хв. Після швидкої стадії настає повільніша стадія впродовж якої повнота видалення та адсорбції Cr(VI) всіма адсорбентами є практично однаковою і становить 100 % і 10 мг/г, відповідно. Очевидно, що питома поверхня адсорбентів є практично однаковою, що призводить до практично однакових результатів. Основним адсорбентом є поліанілін, нанесений на нано- та мікрочастинки ПМ. Адсорбція Cr(VI) чистими ПМ становить ~ 2 –3 %

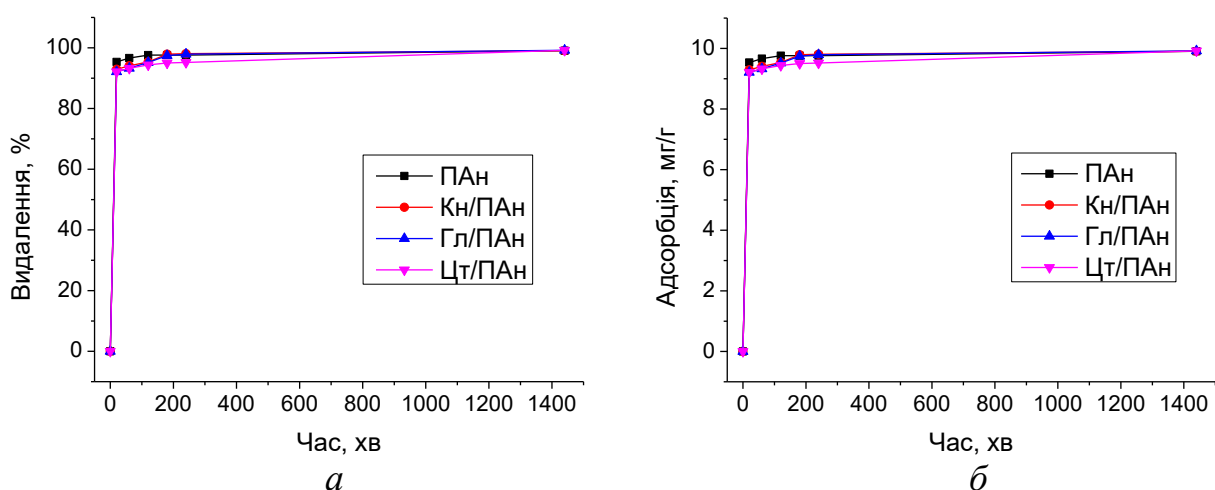


Рис. 1. Кінетика поглинання (а) та адсорбції (б) зразками ПМ/ПАН-СК з розчинів з концентрацією Cr(VI) 100 мг/л

Визначення загального вмісту хрому в розчині до і після адсорбції проводили в об'ємі 2 мл і масі сухого адсорбента ~0,1 г.

Розраховані за кінетичною моделлю реакції псевдодругого порядку [4] відповідні залежності зображено на рис. 2, а параметри адсорбції наведено в табл. 1.

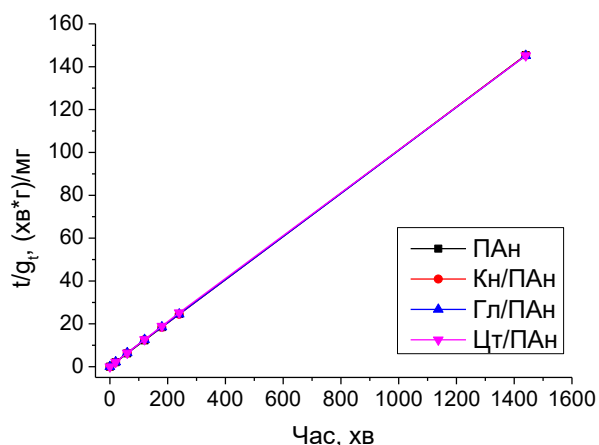


Рис. 2. Кінетичні залежності адсорбції Cr(VI) адсорбентами за концентрації розчину Cr(VI) – 100 мг/л

Прямі лінії на рис. 2, побудовані за рівнянням псевдодругого порядку, показують гарну збіжність експериментальних даних з кінетичним рівнянням псевдодругого порядку для різних композитів.

Розраховані значення адсорбції також дуже добре узгоджуються з експериментальними даними.

Коефіцієнти кореляції (R^2) для рівняння псевдодругого порядку становлять 0,9999 для всіх зразків. Це свідчить про те, що адсорбція Cr(VI) на ПАН, допованому сірчаною кислотою і нанесеному на поверхні ПМ, належним чином представлена процесом швидкості перебігу за псевдодругим порядком.

Таблиця 1. Параметри адсорбції Cr(VI) композитами ПМ/ПАН, розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдодругого порядку

Зразки	k_2 , мг/г×хв	R^2	Адсорбція Cr(VI), мг/г	
			Розрахована	Експериментальна
ПАН	0,058	0,9999	9,91	9,90
КН/ПАН	0,042	0,9999	9,92	9,90
Гл/ПАН	0,034	0,9999	9,94	9,92
Цт/ПАН	0,021	0,9999	9,94	9,92

Значення констант швидкості (k_2) адсорбції зменшуються при переході від зразка ПАН до зразка Цт/ПАН, однак вони мають високі значення.

Дослідження розчинів адсорбтиву та сухого залишку адсорбента за допомогою енергодисперсійного X-RED флюорисцентного аналізу показали, що в розчині адсорбтиву практично відсутній хром тоді як сухий адсорбент містить кількість хрому еквівалентну концентрації хрому у вихідному розчині.

Очевидно, що адсорбція іонів Cr(VI), яка протікає з великою швидкістю, відбувається на поверхні ПАН як зразка ПАН, так і зразках ПМ/ПАН носить електростатичний характер. Перетворення Cr(VI) у Cr(III) відбувається завдяки окисненню емеральдинової форми поліаніліну в перніграніліновий стан з наступною адсорбцією Cr(III) на поліаніліні. Розглядаючи отримані результати, можна стверджувати, що адсорбційна ємність, синтезованих як ПАН, так і композитів в рази перевищує 10 мг/г. Про що може засвідчувати практично однаковий характер кінетичних кривих та адсорбційні ємності досліджених зразків в яких основним адсорбентом слугує поліанілін. Окислювально-відновний потенціал Cr(VI), за описаних умов дослідження, є достатньо високим не дивлячись на значення рН, які становлять 4,5 – 6,0.

Література

1. Ruotolo L.A.M., Gubulin J.C. (2005). Chromium(VI) reduction using conducting polymer films. *React. Funct. Polym.*, 62(2). – P. 141–151.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.004>

2. Renu, Agarwal M., Singh K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *J. Water Reuse Desal.*, 7(4). – P. 387–419.

<https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104>

3. Baruah P., Mahanta D. (2016). Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr(VI) from aqueous medium. *Bull. Mater. Sci.*, 39(3). – P. 875–882. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>

4. Сидорко М., Нестерівська С., Яцишин М., Макогон В., Думанчук Н., Решетняк О. (2020). Властивості композитів природний мінерал/поліанілін, допований сульфатною кислотою. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.*, 61(2). – С. 321–334.

<https://doi.org/10.30970/vch.6102.321>

**КОМПОЗИЦІЙНІ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ ІОНІТИ
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Дзязько Ю.С.¹, Перлова О.В.², Іванова І.С.²,

Пальчик О.В.¹, Коломієць Є.О.¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

пр. Академіка Палладіна, 42/44, 03142, м. Київ

dzyazko@gmail.com

²Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

вул. Дворянська, 2, 65082, м. Одеса

Не зважаючи на розвиток альтернативної енергетики, значна частина електроенергії, що виробляється у розвинених країнах, припадає саме на атомні електростанції: за оцінками МАГАТЕ, частка ядерної енергетики до 2030 року залишатиметься в межах від 12,4 % до 14,4 % світового виробництва енергії. У зв'язку з цим актуальною є проблема шкідливого впливу урану та його сполук на довкілля, яка виникає при видобутку та переробці уранових руд. Іншими джерелами сполук урану, які зумовлюють їх потрапляння до джерел питного водопостачання, є теплові електростанції, вугільні шахти, підприємства з переробки каміння тощо. Зважаючи на високу токсичність та радіоактивність, вміст урану у питній воді є жорстко регламентованим – для розчинних сполук урану ГДК становить 0,015 мг дм³ або менше. Для вилучення слідових кількостей сполук урану з води традиційно використовують адсорбцію та іонний обмін. Серед відомих сорбційних матеріалів, які використовуються для видалення U(VI)-вмісних іонів, перевагою полімерних сорбентів є висока швидкість сорбції [1-4], а неорганічних – селективність [5].

Нами розроблено полімер-неорганічні матеріали на основі катіонообмінних [1, 2] та аніонообмінних [3] гелевих смол. Композиційні іоніти отримано шляхом введення до полімерних матриць неорганічних наповнювачів: гідрофосфату цирконію (ГФЦ) – до катіоніту, гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ)

– до аніоніту. При осадженні неорганічної складової у полімері застосовано оригінальний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір інкорпорованих частинок. Основою такого підходу є рівняння Оствальда-Фрейдліха, адаптоване до формування фосфатів та гідроксидів в іонообмінних полімерах [2, 3]. Модифіковане рівняння враховує розчинність неорганічної складової, обмінну ємність полімеру, концентрацію та об'єм розчинів реагентів тощо.

З використанням методу трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що модифікатори знаходяться у фазі полімерів, в основному, у формі неагрегованих наночастинок, розмір яких становить 3-6 нм (аніоніт, рис. 1) та 4-20 нм (катионіт).

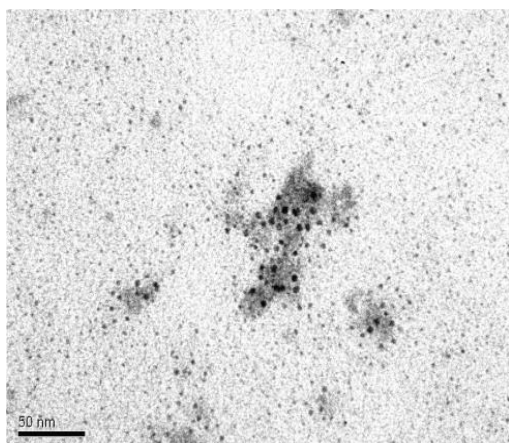


Рис. 1. Наночастинки ГДЦ, інкорпоровані до полімерної аніонообмінної матриці

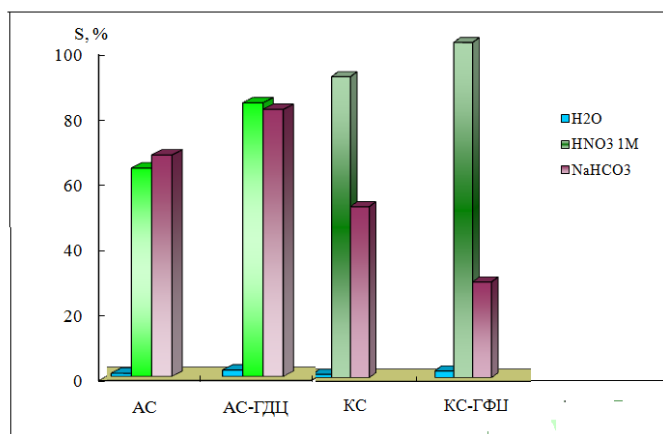


Рис. 2. Ступінь десорбції сполук U(VI) при обробці іонітів регенеруючими розчинами

Для всіх композитів виявлено, що модифікування обумовлює збільшення ступеня видалення розчинних сполук урану (VI) з нітратних та сульфатних розчинів, де вони знаходяться у катіонній та аніонній формі відповідно. Для модифікованих сорбентів характерними також є більш висока швидкість сорбції порівняно з вихідними смолами.

Для дослідження десорбції використано розчини HNO₃, NaHCO₃ та трило-ну Б. Встановлено, що композити регенеруються більш повно (рис. 2) і з більш

високою швидкістю, ніж немодифіковані полімерні іоніти. Для десорбції ураніл-іонів необхідно 90-180 хв; константи швидкості десорбції досягають $(0,23-5,68) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при використанні 0,01-1 М розчинів NaHCO_3 та трилону Б. Експериментально доведено, що воднева форма полімер-неорганічного катіоніту може бути відновлена на 99,5% 0,1-0,5М розчинами NaHCO_3 та на 86% – 0,05М розчином трилону Б, а гідроксильна форма композиційного аніоніту – на 80 1М розчином NaHCO_3 . Встановлено, що полімер-неорганічні катіоніт та аніоніт зберігають високу сорбційну здатність по відношенню до сполук урану (VI) на протязі 10 циклів сорбції-регенерації.

Література

1. Dzyazko Yu. S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. (2017) Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment*, 69. – P. 142-152.
2. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. (2017) Formation of Zirconium Hydrophosphate Nanoparticles and Their Effect on Sorption of Uranyl Cations. *Nanoscale Res. Letters*, 12, 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
3. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. (2018) Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 210. – P. 3-15.
4. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. (2017) Sorption of uranium (VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions. *Colloid J.*, 79(2). – P. 270-277.
5. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. (2020) Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.*, 10(12). – P. 4591–4602.

**ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ
НАНОЧАСТИНКАМИ ГІДРОФОСФАТУ СТАНУМУ**

Дзязько Ю.С., Федіна І.В., Яценко Т.В.

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

пр. Академіка Палладіна, 42/44, 03142, м. Київ

dzyazko@gmail.com

Для протонпровідних мембранних матеріалів, які застосовуються у паливних елементах, важливою проблемою є зберігання значної електропровідності при підвищених температурах, які запобігають отруєнню платинового каталізатора. Рішенням проблеми є інкорпорування до полімеру неорганічної іонообмінної складової. Проте модифікатор може неоднозначно впливати на функціональні властивості мембран: результатом модифікування може бути як їх покращення, так і погіршення [1]. Ця проблема обумовлена складною пористою структурою набряклих іонообмінних мембран, яка включає гідрофільні мікро- і мезопори, а також гідрофобні мезо- та макропори. Відповідно, модифікатор може осаджуватися у різних порах, розмір яких визначає геометричні параметри та морфологічні особливості інкорпорованих частинок. Мета роботи полягає у розробці способів одержання однотипних частинок в іонообмінних полімерах та встановлення їх впливу на електропровідні властивості композитів.

Мембрану Nafion-117 (Dupont) модифіковано наночастинками гідрофосфату стануму (IV) (ГФС). Способи синтезу передбачають осадження у полімерній матриці лише неагрегованих наночастинок або агрегатів: глобулярних чи дендритних (рис. 1). Нативні частинки розташовані у гідрофільних порах, а агрегати – у гідрофобних. Одержано також матеріали, які містять масивні агломерати, локалізовані у гідрофобних макропорах. Для отримання ТЕМ зображень, аналогічні методи синтезу застосовували для сильнокислотного гелевого катіоніту Dowex HCR-S (Dow Chemical), адже пориста структура його та мембрани Nafion є ідентичною.

Мембрани імпрегнували деіонізованою водою та проводили імпедансні вимірювання в інтервалі температур 20-100° С. Електропровідність на постійному струмі ідентифікується у високочастотній області спектрів адмітансу, де помітним є вузьке плато. В якості прикладу на рис. 2 наведено спектри для мембрани, модифікованої дендритними агрегатами наночастинок. При підвищенні температури від 20 до 90° С електропровідність зростає на порядок, проте за вищої температури спостерігається тенденція до її зниження внаслідок дегідратації мембрани. Встановлено, що для мембрани, модифікованої наночастинами ГФС, така тенденція не спостерігається, а для мембрани, що містить глобулярні агрегати або агломерати, зниження електропровідності відбувається вже при 40° С. Це значно нижче робочої температури немодифікованого полімерного матеріалу (80° С).

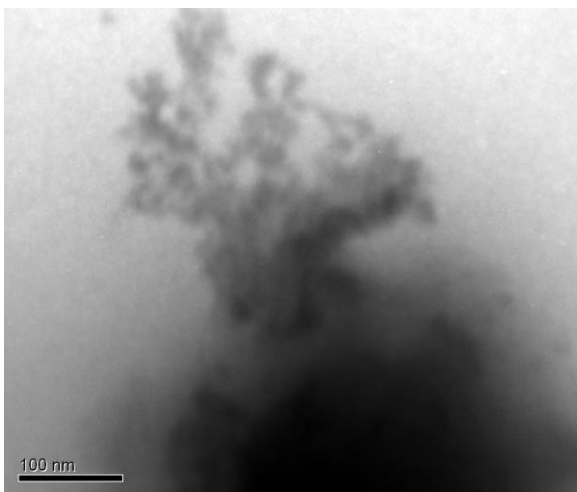


Рис. 1. Дендритні агрегати ГФС, інкорпоровані до катіонообмінного іоніту

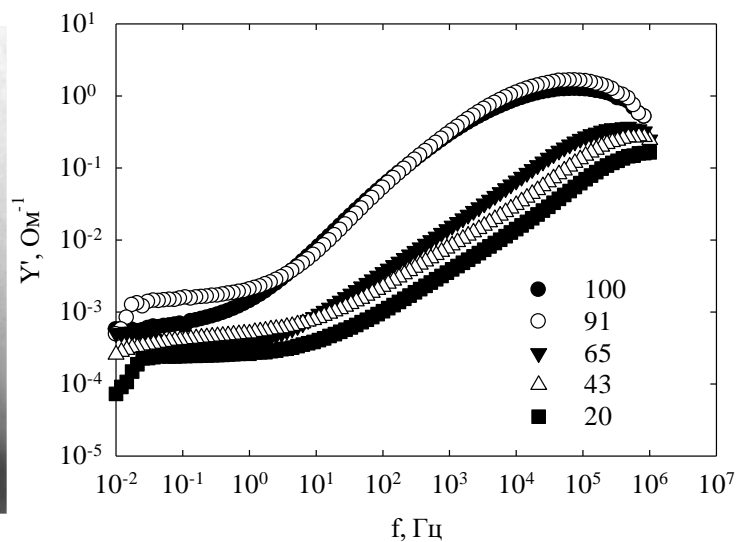


Рис. 2. Спектри адмітансу для мембрани Nafion-117, модифікованої дендритними агрегатами наночастинок ГФС. Цифрами позначено температуру (град С), за якої проводили вимірювання

За умов постійної температури досліджено електропровідність мембран, які містять різну кількість води. Залежність електропровідності мембран від

вмісту води носить перколяційний характер аналогічно композиту на основі катіонообмінної смоли [2]. Для температури 20° С знайдено, що агрегати (як глобулярні, так і дендритні) збільшують поріг перколяції, а неагреговані наночастинки – зменшують (рис. 3). Таким чином, мембрани, які модифіковані саме наночастинками, здатні зберігати електропровідні властивості при зменшенні вмісту води. Функцію акумулятора води виконує поверхня наночастинок, де зосереджена зв'язана вода. Аналогічний ефект виявляється й при 100° С для мембрани, модифікованої неагрегованими наночастинками ГФС. У цьому випадку мембрани, які містять агрегати наночастинок, не виявляють електропровідні властивості.

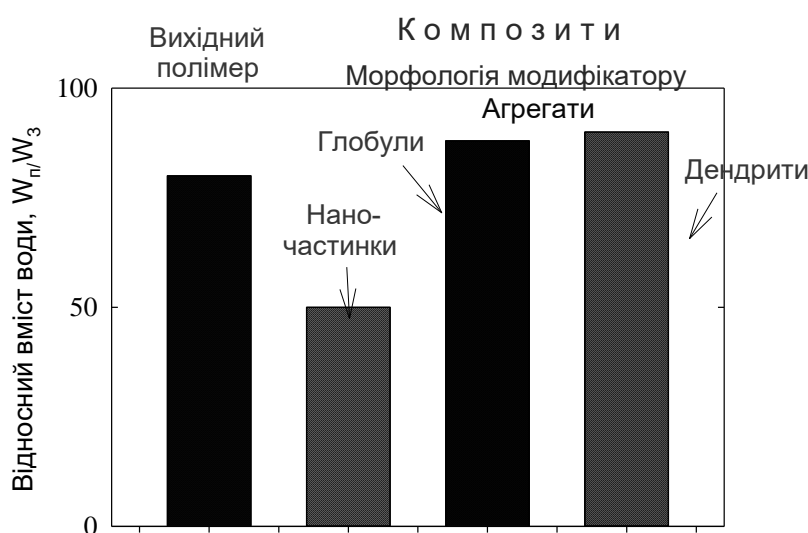


Рис. 3. Вплив морфологічних особливостей ГФС на поріг перколяції електропровідності при 20°С

Література

1. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. (2019) Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review). *Springer Proceedings in Physics*, 222. – P. 235-253.
2. Dzyazko Y.S., Ponomareva L.N., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. (2013) Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Russ. J. Electrochem.*, 49(3). – P. 209–215.

УДК 631.1.678

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ У КОНСТРУКЦІЯХ АГРОРОБОТІВ ТА СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ТЕХНІКИ

Деркач О.Д., Макаренко Д.О., Муранов Є.С., Субочев О.І., Деркач П.О.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

derkach.o.d@dsau.dp.ua

Україна входить в десятку країн Європи з найбільш стрімким розвитком роботів в агровиробництві. До агророботів можна віднести: малі агро модулі, безпілотні тягові агрегати, безпілотні літальні апарати, автономні платформи тощо (рис. 1).

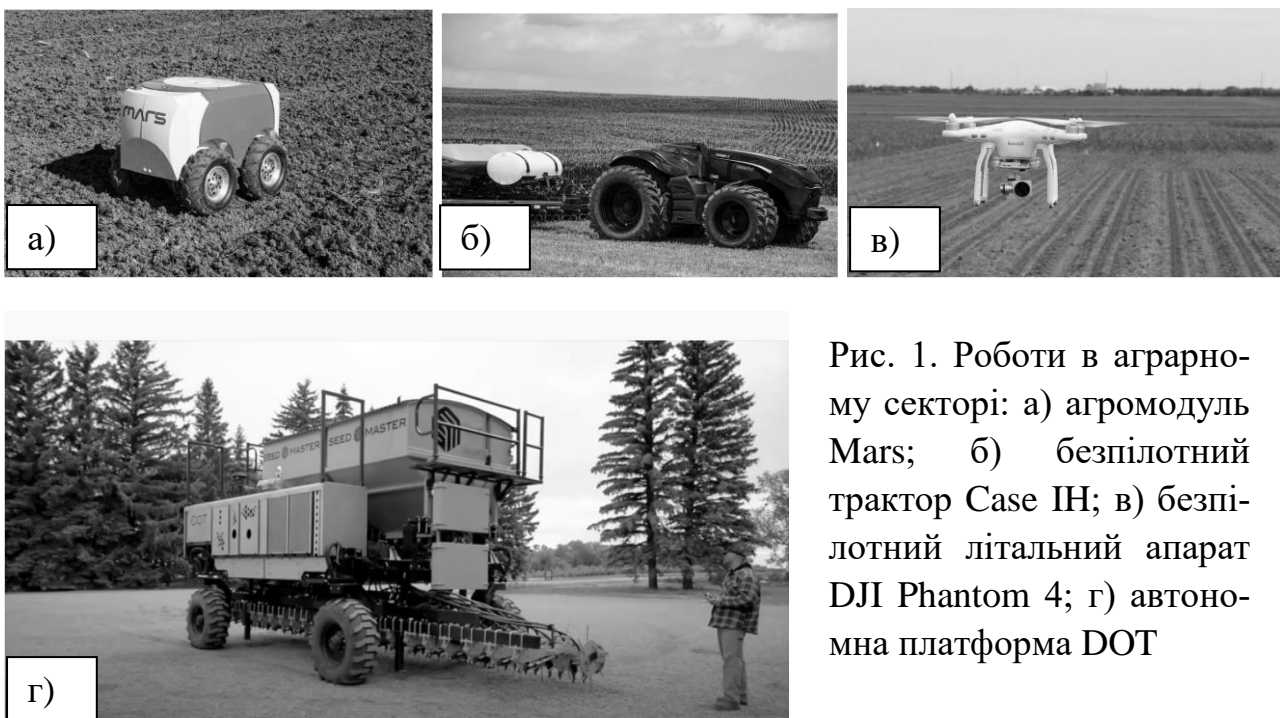


Рис. 1. Роботи в аграрному секторі: а) агро модуль Mars; б) безпілотний трактор Case IH; в) безпілотний літальний апарат DJI Phantom 4; г) автономна платформа DOT

Агророботи дозволяють суттєво знизити затрати на виробництво с.-г. продукції, вчасно реагувати на зміни в технологіях вирощування та використовуватися, незалежно від часу доби. У той же час, надійність роботів повинна бути високою. Адже, якщо періодичність їх технічного (сервісного) обслуговування буде мала, ефективність і без того дорогих на сьогоднішній день цих агрегатів

знижуватиметься, а термін окупності зростатиме. Крім того, такі машини повинні будуватися на принципі «Free Maintenance», тобто бути необслуговуваними в процесі використання протягом сезону або певного комплексу робіт. Для досягнення такого ефекту в конструкціях роботизованих агрегатів застосовуються полімерні композити – це конструкційні пластики, які володіють рядом високих фізико-механічних, міцнісних, триботехнічних характеристик, мають стійкість до дії агресивних середовищ.

Розглянемо деякі з них. Так, для того, щоб важкі дрони, наприклад, дрони-обприскувачі виробництва фірми XAG (рис. 2, а) мали високе ефективне навантаження (вантажопідйомність до 25 кг), їх остов виготовляється з вуглепластикових пустотілих трубок (рис. 2, б). Розташовані на кінцях остовів двигуни створюють підйомну силу, яка змушує остови працювати на згин.

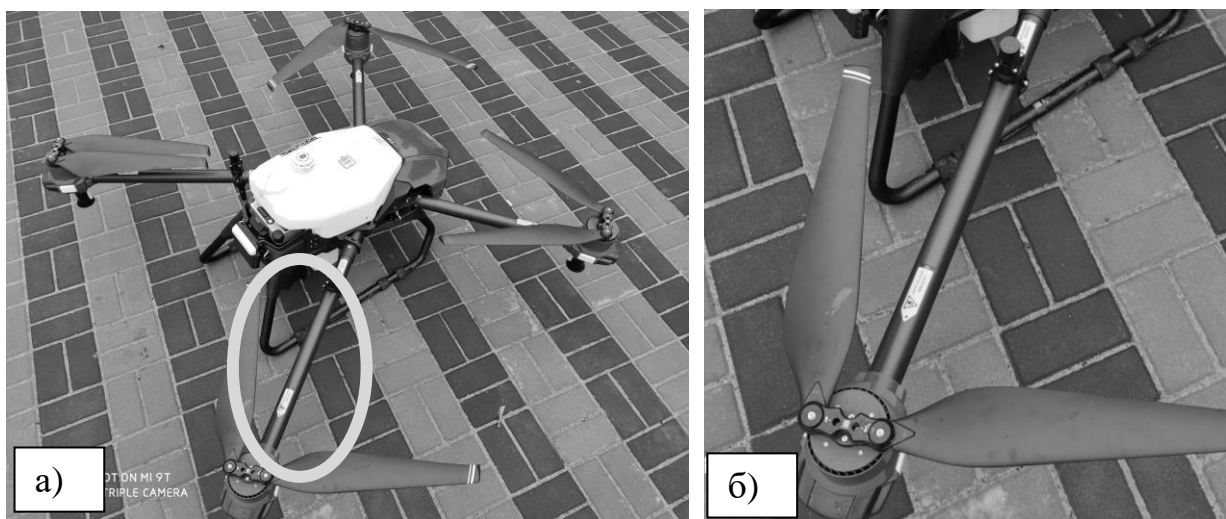


Рис. 2. Квадрокоптер XAG (а), остов якого виконаний із вуглепластику

Як правило, для отримання такої конструкції використовуються епоксидні смоли, бакелітові лаки та інші термореактивні в'язучі. Крім того, полімерні композити, переважно з ABS-пластиків, армованих вуглецевими волокнами використовуються для виготовлення вентиляторів.

Те ж стосується і нероботизованої техніки, але яка вже знайшла впровадження в технологіях цифрового землеробства: сівалки, зернозбиральні комбайни. Для підвищення надійності зернозбиральних комбайнів обґрунтовані

режими експлуатації деталей, виготовлених з вуглепластиків [1]. А для підвищення технічного рівня сівалок типу Turbosem запропоновано нову конструкцію паралелограмних механізмів, в яких використовуються полімерні композити на основі вуглепластиків УПА-6-30 [2 – 5]. Це дало змогу підвищити темп робіт посівних комплексів на 10,5 %, а довговічність вказаних механізмів зросла з 10 тис. га до 17 тис. га наробітку. Слід відзначити, що регламентом технічного обслуговування серійних сівалок було передбачено проведення змащування шарнірів паралелограмних механізмів (а це 300 точок обслуговування для сівалки Turbosem II 19-60) через кожні 48 годин наробітку або до 400 га засіяної площі. Аналогічні впровадження були здійснені в сівалках John Deere 1890, Horsch Maestro 36.5 та інших, які застосовуються в технологіях цифрового землеробства і до яких висуваються високі агротехнічні та експлуатаційні вимоги.

Дуже укрупнено можна виокремити такі рекомендації для застосування полімерних композитів при виробництві вітчизняної техніки (табл. 1).

Таблиця 1. Деякі рекомендації для застосування полімерних композитів

Матеріал	Застосування	Деякі властивості композитів		
		Густина, г/см ³	Границя міцності при стисканні, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
УПА-6-30	Зернозбиральні комбайни, сівалки	1,2...1,4	128	41
ABS-пластики	Дрони	1,02...1,08	46...80	30
Вуглецеві волокна	Дрони, міцнісні деталі машинобудування	1,11	44	13

Також, за нашими дослідженнями, повинна бути збільшена доля використання конструкційних пластиків у рухомих спряженнях автономної платформи DOT, так як її керування здійснюється дистанційно і роботи виконуються згідно закладеної програми тривалої дії.

Література

1. Буря, А.Д. Деркач, В.И. Шемавнев. Разработка математической модели влияния режимов эксплуатации на трение и изнашивание углепластиков на основе полиамида 6 // Трение и износ. Т.26, № 1., 2006. – С. 98 – 104.
2. Деркач О.Д., Артемчук В.В., Муранов Є.С. До питання технологічності отримання деталей з полімерних композитів для посівної техніки. – Х: Вісник ХНТУСГ ім. Петра Василенка. – 2017. – № 181. – С. 157-166.
3. Деркач А., Макаренко Д., Науменко Н. Применение углепластиков в широкозахватных посевных машинах // Научни Известия. Scientific Technical Union of Mechanical Engineering, Year XXIII, ISSUE 15 (178), June 2015. III International Scientific and technical Congress “Agricultural Machinery”, 22-25.06.2015, Varna, Bulgaria. – С. 82-84.
4. Універсальний дисково-анкерний сошник. Патент на корисну модель № 94773, від 25.11.2014р., Бюл. № 22.
5. Посівний комплекс. Патент на корисну модель № 94776 від 25.11.2014 р., Бюл. № 22.

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ ТВЕРДНИКА НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСУЛЬФІДНИХ КОМПОЗИТІВ

Носова А.М.¹, Сухий К.М.¹, Беляновська О.А.¹, Григоренко Т.І.²

¹ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

²Харбінський політехнічний університет

Харбін, Китайська Народна Республіка

ikichemisty@gmail.com

Для підвищення адгезійних та фізико-механічних властивостей композитів на основі епоксидної смоли та полісульфідного каучуку, які отверджуються без термічної обробки, перед введенням твердника необхідно спочатку провести реакцію тіоетерифікації (ПРТЕ) між меркаптановими групами каучуку та оксидними циклами епоксидної смоли при підвищеній температурі [1, 2]. Проведення ПРТЕ дозволяє значно підвищити когезійну та адгезійну міцність, деформаційну здатність, роботу руйнування та питому ударну в'язкість порівняно з механічною сумішшю епоксидної смоли та полісульфідного каучуку.

Мета роботи – вивчення впливу кількості твердника на властивості епоксидно-полісульфідних композитів на основі продуктів ПРТЕ.

Об'єктами дослідження були епоксидна смола марки Ерікоте -828 (вміст епоксидних груп 22,8%, молекулярна маса 380 та динамічна в'язкість 12,5 Па·с) і рідкий тіокол марки І (в'язкість при 25°C 28 Па·с, вміст сульфгідрильних груп 3,1%). Реакцію тіоетерифікації проводили при 160°C протягом 2 годин при ретельному перемішуванні.

В якості твердника використовували диетилентриамін (ДЕТА).

Отвердження композицій проводили диетилентриаміном ДЕТА за двома режимами:

- 25°C/24 год. + 50°C/8 год. (режим І);
- 25°C/24 год. + 120°C/3 год. (режим ІІ).

Встановлено, що досить ефективно регулювати властивості епоксидно-тіокольних сумішей можливо шляхом зміни кількості введеного твердника (рис. 1), тобто шляхом зміни співвідношення амінних (А) та епоксидних (Е)

груп. Зі збільшенням вмісту ДЕТА показники міцності при розтягуванні, деформації при розриві та роботи руйнування матеріалу значно зростають.

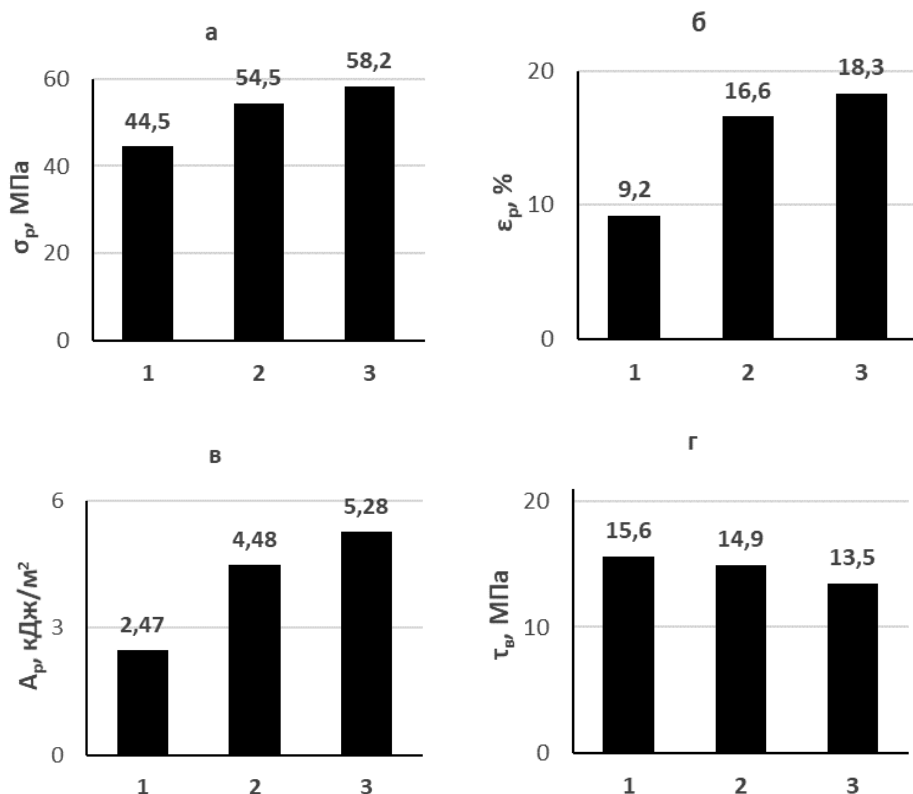


Рис. 1. Залежності міцності при розтягуванні σ_p (а), деформації при розриві ϵ_p (б), роботи руйнування A_p (в) і міцності при зсуві (τ_b) (г) від співвідношення амінних (А) та епоксидних груп (Е) в композитах на основі ПРТЕ (100 мас.ч. Ерікоте-828 + 20 мас.ч. тіоколу). А/Е дорівнює: 1 (1), 1.25 (2) і 1.5 (3).

Зразки були отверджені за режимом І

Було встановлено, що при надлишку твердника адгезійна міцність не збільшується, а навпаки зменшується. Таким чином, надлишок твердника позитивно впливає на деформаційні та міцнісні властивості епоксидно-полісульфідного композиту, але спричинює зниження адгезійної міцності. Це може свідчити про те, що надлишок твердника в об'ємі зразка полімеру має посилюючий вплив на властивості матеріалу (а можливе виділення твердника на поверхню зразка не має помітного негативного ефекту). У клейовому з'єднанні таке вивільнення частини твердника на межі клейового з'єднання призводить до зменшення адгезійної міцності.

Пластифікуюча дія надлишку твердника чітко видно з даних таблиці. Зі збільшенням співвідношення А/Е зменшуються динамічний модуль пружності,

вимірний при 25°C (тобто в області склоподібного стану полімеру), і модуль високоеластичності $E_{в.э}$, а також параметри n_c , T_c^H , T_c^K і температури $tg \delta_m$ і E''_m .

Таблиця 1. Вплив кількості твердника на динамічні механічні властивості епоксидно-полісульфідних композитів ¹⁾

Параметри	Співвідношення аміних і епоксидних груп		
	1:1	1,25:1	1,5:1
Динамічний модуль пружності, E' , при 25°C, ГПа	1,58/1,43 ²⁾	1,45/1,26	1,30/1,16
Модуль високоеластичності, $E_{в.э}$, при $T = T_c + 50^\circ\text{C}$, МПа	18,6/28,5	16,3/21,6	12,4/13,6
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивання, M_c , кг/кмоль	621,9/396,0	679,6/548,7	891,8/857,4
Густина вузлів хімічної сітки, n_c , кмоль/м ³	1,77/2,78	1,62/2,00	1,23/1,28
Температура початкової ділянки переходу зі склоподібного стану у високоеластичний, T_c^H , °C	71,1/92,8	70,9/92,0	65,5/80,3
Температура кінцевої ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний, T_c^K , °C	89,2/119,8	86,9/114,1	82,2/102,8
Максимальне значення кута механічних втрат, $tg \delta_m$	0,9802/0,3614	0,8218/0,4831	0,9303/0,5841
Температура $tg \delta_m$, °C	88,3/128,3	87,6/111,4	84,3/101,6
Максимальне значення модуля втрат, E''_m , МПа	177,4/96,2	154,9/149,7	232,7/179,0
Температура $T_{E''_m}$, °C	82,8/115,0	81,6/106,2	77,5/94,9

Примітки:

¹⁾ Концентрація тіоколу складає 20 мас.ч. на 100 мас.ч. Епікоте-828;

²⁾ до риски – зразки отверджені за режимом I; після риски – за режимом II.

Таким чином, змінюючи кількість введеного твердника, тобто змінюючи співвідношення амінних та епоксидних груп, можна ефективно регулювати властивості епоксидно-полісульфідних композитів. Зі збільшенням вмісту твердника ДЕТА значно збільшуються міцність при розтягуванні, деформація при розриві та робота руйнування матеріалу.

Література

1. Kochergin Yu.S., Kulik T.A., Grigorenko T.I. Special-Purpose Epoxy Adhesives. Polymer Sci. Ser. C, 2007. – Vol. 49. – No. 1. – P. 17-21.

DOI: 10.1134/S1811238207010043

2. Pyrikov A.V., Loiko D.P., Kochergin Yu.S. Modification of Epoxy resins with liquid polysulfide and carboxylated butadiene rubbers. Polymer Science. Ser. D, 2010. Vol. 3. – No. 3. – P.185–189. DOI:10.1134/S1995421210030068

УДК 631.4:615

ВПЛИВ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН НА КРОВОТВОРНУ СИСТЕМУ КРОЛЕНЯТ ТА ОСТЕОІНТЕГРАЦІЮ PLA ІМПЛАНТАТІВ

Степченко Л.М., Рибалка М.А.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет,

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

stepchenko@gmail.com, rubalka.mihail@gmail.com

На тлі збільшення травматичних випадків виникає проблема щодо інтенсифікації репаративного остеогенезу при лікуванні травм, яка є актуальною як для тварин, так і для людини. На даний час наявна велика кількість видів матеріалів та методів лікування, що успішно використовуються за для відновлення посттравматичних ушкоджень кісткової тканини. Особливу увагу заслуговоюють імплантати, які здатні не тільки виправляти, але й замінювати дефекти кісткової тканини [4]. Матеріали, які застосовують для створення імплантатів, поділяються наступним чином: біосумісні, що здатні до біодеградації, та біоінертні, що не здатні до цього процесу. Застосування біоінертних імплантатів є більш актуальним, якщо враховувати відсутність необхідності у реоперації [2]. Одним

із матеріалів, що здатний до біодеградації, є PLA, який додатково володіє остеointеративними властивостями та високою біосумісністю. При цьому процеси, що відбуваються під час остеointegraції, повністю характерні для репаративного остеогенезу.

Наявна певна кількість фармакологічних препаратів та біологічно активних добавок, що можуть впливати на процеси остеointegraції. Одним із представників біологічно активних добавок, що мають хелатні властивості та низьку токсичність, є біологічна активна кормова добавка гумінової природи «Гумілід», яка розроблена в Науково-дослідній лабораторії з гумінових речовин ім. проф. Л.А.Христової. За рахунок хелатних та регуляторних властивостей біологічно активні добавки гумінової природи впливають на процес всмоктування та розподіл макро- та мікроелементів, які беруть участь у репаративному остеогенезі [3]. Окрім того, гумінові речовини можуть впливати на остеointegraцію за рахунок збільшення активності остеобластів [1]. Слід зазначити, що задля всебічної характеристики репаративного остеогенезу необхідно, окрім аналізу даних гістологічних параметрів кісткової тканини, додавати дослідження гематологічних показників, так як вони корелюють з процесом репаративного остеогенезу. Актуальність використання PLA імплантатів та можливість впливу Гуміліду на репаративний остеогенез зумовлює необхідність вивчення впливу Гуміліду на остеointegraцію PLA імплантатів.

За для нашого дослідження був проведений модельний експеримент щодо вживлення імплантатів до тімяної кістки кроленят. На тлі проведення досліду Гумілід додавали до води кролятам модельної групи, а також інтактним що до операції кролятам. Також були сформовані контрольні групи прооперованих кроленят та інтактних кроленят, які не отримували Гумілід. Системну та місцеву дію гумінових речовин при застосуванні PLA на організм кроленят в цілому та стан кісткової тканини визначали за загальними гематологічними показниками, рівню макро- та мікроелементів в крові та тканині кісток. Одночасно були проведені гістологічні дослідження кісткової тканини та імплантатів. Отримані результати були статистично оброблені.

За результатами дослідження встановлено, що у PLA імплантатах кроленят, що отримували біологічно активну добавку гумінової природи з питною водою, визначено достовірне збільшення клітин кісткової тканини. Водночас при місцевому застосуванні Гуміліду процес збільшення кісткової тканини був не достовірним. Цей факт може свідчити про наявність системної та відсутність локальної дії Гуміліду на остеоінтеграцію PLA імплантатів.

Стосовно динаміки гематологічних показників, слід зауважити що з 14-ї доби дослідження у кроленят, що мали модельну операцію та отримували Гумілід, не відзначено достовірного збільшення лейкоцитів. У кроленят операційної модельної групи, що не отримували Гумілід, загальна кількість лейкоцитів у крові була достовірно вище в порівнянні з тваринами контрольної групи. Дана тенденція говорить про наявність певного протизапального впливу гумінових кислот на організм кроленят. За результатами нашого дослідження відзначено також здатність Гуміліду впливати на процес еритроцитопоезу та синтез гемоглобіну у кроленят як на тлі імплантації їм PLA імплантатів, так і в умовах нормального фізіологічного стану.

Література

1. Çalışır, M., Akpınar, A., Poyraz, Ö., Göze, F., & Çınar, Z. (2015). The histopathological and morphometric investigation of the effects of systemically administered humic acid on alveolar bone loss in ligature-induced periodontitis in rats. *Journal of Periodontal Research*, 51(4), 499–507.
2. Prakasam, M., Locs, J., Salma-Ancane, K., Loca, D., Largeteau, A., & Berzina-Cimdina, L. (2017). Biodegradable materials and metallic implants – a review. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(4), 44.
3. Stepchenko, L. M., & Skorik, M. V. (2012). Vpliv gidrogumatu na vmist mineral'nih elementiv u tkaninah i organah kurchatbrojleriv [Influence of hydrohumat on the content of mineral elements in the tissues and organs of broiler chickens]. *Theoretical and Applied Veterinary Medicine*, 13(3), 93–96 (in Ukrainian).
4. Winkler, T., Sass, F. A., Duda, G. N., & Schmidt-Bleek, K. (2018). A review of biomaterials in bone defect healing, remaining shortcomings and future opportunities for bone tissue engineering. *Bone & Joint Research*, 7(3), 232–243.

УТИЛІЗАЦІЯ Cr(VI) КОМПОЗИТАМИ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН

Влад Х.І.¹, Верещагін О.М.², Яцишин М.М.¹,

Зелінський А.В.¹, Решетняк О.В.¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка

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

kristinavlad1998@gmail.com

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина

Очищення вод від важких металів і хрому, зокрема, є одним із важливих напрямків сучасних прикладних досліджень. Відомо, що Cr(VI) є в 500 разів токсичнішим ніж Cr(III), а в природних водах він може бути наявним у вигляді оксіаніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- і CrO_4^{2-}) [1]. Основними джерелами забруднення природних вод сполуками хрому є стічні води багатьох виробництв, зокрема з видобутку та переробки хромвмісних руд, промислові гальванічні цехи, виробництва з переробки шкіри, виробництва фарб та засобів консервування деревини, тощо. Практично всі джерела забруднень хромом є антропогенними.

Для видалення іонів Cr(VI) та Cr(III) із вод використовують природні та синтетичні аміновмісні полімери [2]. Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів (ЕПП) і є речовиною з високим вмістом аміно ($-\text{N}(\text{H})-$) та іміно ($-\text{N}=\text{}$) груп в полімерній молекулі, а також її кінцевих ($-\text{NH}_2$) груп, які є основними адсорбційними центрами іонів Cr(VI). Поліанілін може набувати за певних умов найбільшу кількість форм-станів, що є його надзвичайно важливою властивістю і виокремлює його серед інших представників ЕПП [3]. Однак, володіючи широким спектром фізичних і хімічних властивостей, ПАН є крихким – порошкоподібним полімером. Для посилення його механічних властивостей і розширення меж застосування, його наносять на різні матриці-носії серед яких біополімери [4]. Важливим біополімером, який використовують для матриць-носіїв ПАН, є целюлоза (Цел) – волокнистий полімер з високими хімічними і механічними властивостям, що має значний попит для створення композитних матеріалів із ЕПП та поліаніліном зокре-

ма [5]. Композити поліаніліну з біополімерами можуть бути цікавими матеріалами для утилізації сполук хрому з вод різного походження.

Зразки ПАН отримували хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у 0,5 М водних розчинах хлоридної кислоти (HCl). Зразки композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) отримували *in situ* за наявності суспензії мікрофібрилярної целюлози. Вміст у полімеризаційних розчинах Цел становив 1,25, 2,5 5,0 і 10,0 г, а вміст Ан – 2,5 г. Нами використано відбілену целюлозу торгівельної марки Linters (помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050) виробник ADM, США. Розчинник – дистильована вода.

Адсорбційні властивості композитів Цел/ПАН, в яких ПАН перебував у допованому HCl стані в процесі синтезу, досліджували в статичних умовах на модельних водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ за вихідної концентрації Cr(VI) 250 мг/л. Маса адсорбента становила 0,1 г, об'єм розчину адсорбтиву – 10 мл. Визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) у розчинах проводили спектрофотометрично в межах 350–600 нм (Cadas 100). Визначення загального вмісту хрому у фільтратах та сухих адсорбентах після адсорбції проводили X-RED флюорисцентним аналізом (Elvax Pro).

Як бачимо з рис. 1, видалення та адсорбція Cr(VI) відбувається швидко зразком ПАН практично на ~80 % і повільніше на зразках композитів – ~50 %. Зразок чистої целюлози адсорбує незначну кількість Cr(VI) – 2–3 % (рис. 1).

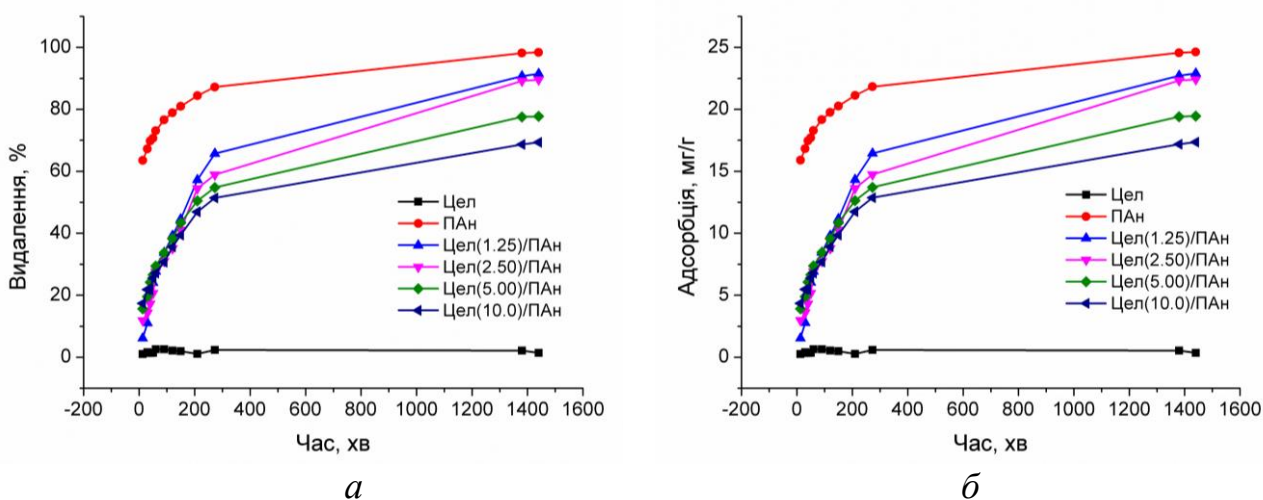


Рис. 1. Кінетика видалення (а) та адсорбції (б) Cr(VI), досліджуваними адсорбентами

На початкових стадіях впродовж ~ 200 хв адсорбція іонів Cr(VI) протікає, головню, на поверхні частинок ПАН, прикріплених до мікрофібрил Цел, яка слугує матрицею носієм для ПАН. По завершенню стадії швидкої адсорбції відбувається поглинання (сорбція) іонів Cr(VI) об'ємом плівки ПАН на мікрофібрилах Цел. Тривалість цієї стадії ~ 24 год і за цей час досягаються максимальні значення адсорбованого хрому.

Для проведення флюорисцентного аналізу використовували 2 мл розчину та сухий залишок $\sim 1,0$ г. Дослідження розчинів адсорбтиву та сухих адсорбентів після адсорбції за допомогою X-RED флюорисцентного аналізу показує, що вміст загального хрому зменшується в розчині і збільшується на адсорбенті (рис. 2). Кращі адсорбційні властивості проявляють зразки ПАН та Цел(1,25)/ПАН, адже в цих зразках міститься найбільше адсорбента – поліаніліну.

На рис. 2 зображено діаграми вмістів хрому та калію в зразках розчинів та адсорбентів. На абсцисі маси адсорбентів представлені в вихідних масах компонентів взятих для синтезу.

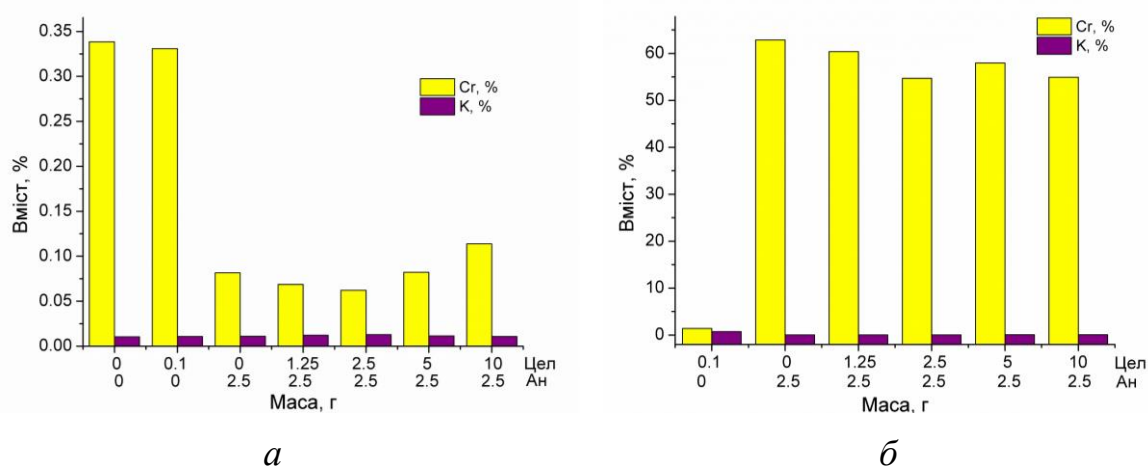


Рис. 2. Вміст хрому та калію у розчинах (а) та адсорбентах (б) після поглинання досліджуваними адсорбентами

Як бачимо з рис. 2, а, у розчині після витримування над чистою Цел вміст хрому змінився незначно, що підтверджує рис. 1, а. У зразку Цел після витримування у розчині Cr(VI), виявлено незначний вміст хрому (рис. 2, б).

Витримування розчину Cr(VI) над зразком ПАН та зразками композитів Цел/ПАН призводить до суттєвого зменшення вмісту хрому в розчинах адсорбти-

ву та збільшення в сухому адсорбенті. Залишок Cr(VI) в розчині зумовлений неповним видаленням, як бачимо з рис. 1. Очевидно за умов проведення дослідження (додавання кислоти для встановлення рН 2–3 не проводили) тривалість процесу поглинання мусила бути збільшена. Максимальна адсорбція іонів Cr(VI) чистим ПАН сягає значення 24 мг/г.

Адсорбція іонів Cr(VI) відбувається, головню, завдяки електростатичній взаємодії з аміногрупами ПАН. Адсорбований Cr(VI) окиснює емеральдинову форму ПАН в пернігранілін. Відновлений Cr(III), як засвідчують вище приведені результати адсорбується поліаніліном. Механізм цієї адсорбції слід ретельно дослідити. Досліджені адсорбенти можуть мати застосування для видалення Cr(VI), як такі, які проявили значну адсорбційну ємність стосовно хрому.

Література

1. Siró I., Plackett D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. 17, 459-494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
2. Barrera-Díaz C.E. Lugo-Lugo V., Bilyeu B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.*, 223–224. – P. 1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
3. Song E., Choi J.-W. (2013). Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomater.*, 3(3). – P. 498-523.
<https://doi.org/10.3390/nano3030498>
4. Liu X., Zhou W., Qian X., Shen J., An X. (2013). Polyaniline/cellulose fiber composite prepared using persulfate as oxidant for Cr(VI)-detoxification. *Carbohydr. Polym.*, 92(1). – P. 659-661. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.083>
5. Qiu B., Xu C., Sun D., Qiang W., Hongbo G., Xin Z., Brandon L.W., Jack H., Thomas C.H., Zhanhu G., Suying W. (2015). Polyaniline coating with various substrates for hexavalentchromium removal. *Appl. Surf. Sci.*, 334. – P. 7-14.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>

UDC 544.773.432; 547.995.1

КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Будішевська О.Г., Собуцький О.П., Костик О.А.

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 790013, м. Львів

Olha.H.Budishevaska@lpnu.ua

Очищення стічних вод промислових виробництв, зокрема, стічних вод харчової промисловості і підприємств з перероблення сільськогосподарської продукції є важливою екологічною проблемою. Широко відоме використання полімерних синтетичних аніонактивних флокулянтів, таких, як похідні гідролізованого поліакриламідру, кополімери акриламідру і акрилової кислоти та інші. Однак синтетичні полімерні флокулянти, зокрема, катіонні, є недешевими, та важко розкладаються у природі. Відомо також, що мономер акриламід має нейротоксичні і канцерогенні властивості. Отже, використання таких синтетичних катіонних поліелектролітів у процесі очищення питної води є сумнівним. Тому одержання і використання екологічно безпечних флокулянтів на основі природних біополімерів, які є біодеградабельними і нетоксичними залишається перспективним і актуальним питанням.

Метою роботи є синтез катіонованого крохмалю (КК) через взаємодію амінуючого реагенту (АР) 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду з кукурудзяним крохмалем (Кр), дослідження його структури та дослідження процесу осадження компонентів сироватки після виробництва кисломолочного сиру дією одержаного катіонного крохмалю як флокулянта.

Катіонний крохмаль з амонійними групами КК одержували взаємодією АР з крохмалем у присутності NaOH «напівсухим» методом (рис. 1). Досліджено залежність ступеня заміщення гідрогену груп OH у ланках крохмалю на амонійні фрагменти (СЗ) від співвідношення реагентів та визначені оптимальні умови.

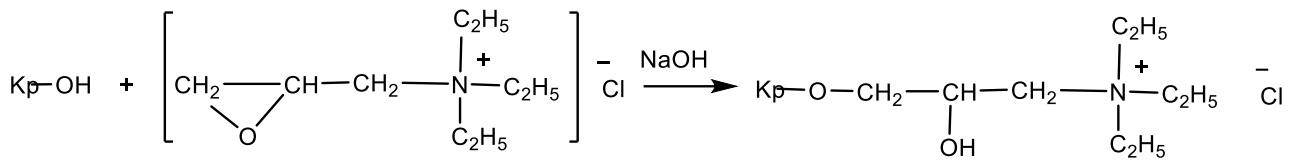


Рис.1. Утворення катіонного крохмалю через взаємодію 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду з кукурудзяним крохмалем

Структуру ККр підтверджували ІЧ спектроскопією, вміст нітрогену визначали методом К'ельдаля. Ступінь заміщення гідрогену у ланці крохмалю фрагментами з амонійною групою визначали за вмістом нітрогену [1].

Одержаний КК із ступенем заміщення 0,21 досліджено як флокулянт у процесі освітлення сироватки після одержання кисломолочного сиру (фірма «Галичина»). Дослідження освітлення проводили турбідиметричним методом з використанням світлофотометра UNICO 1201.

Показано, що швидкість освітлення залежить від концентрації КК і рН сироватки. У склад протеїнів сироватки входять, в основному, α -лактоглобулін, β -лактоглобулін, сироватковий альбумін та органічні кислоти. Найбільша швидкість освітлення спостерігається у перші 10 хвилин при концентраціях КК 3,7 - 58,0 мг/л і рН сироватки нижче ізоелектричних точок протеїнів сироватки, а саме, при рН 3,8. Турбідиметричні дослідження флокуляції при рН вище ізоелектричних точок протеїнів сироватки, а саме при рН 7,4 свідчили, що освітлення сироватки не відбувається.

Одержані результати дозволяють розглядати катіонний крохмаль, одержаний запропонованим методом як перспективний біодеградабельний, нетоксичний флокулянт для осадження речовин сироватки після виробництва кисломолочного сиру і подальших досліджень використання флокулянта ККр як у вітчизняних виробництвах харчової промисловості для очищення стічних вод, так і для очищення побутових стічних вод.

Література

1. Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin / O. A. Kostyk, O. H. Budishevskaya, V. B. Vostres [et al.] // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – N 6. – P. 113 – 120.

УДК 678.4

**ВДОСКОНАЛЕНА ТЕХНОЛОГІЯ ОБРОБЛЕННЯ ПОДРІБНЕНОГО
ВУЛКАНІЗАТУ ДЛЯ ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ У СКЛАДІ
ЕЛАСТОМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Ващенко Ю.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

vashch1961@gmail.com

Проблема ефективної утилізації відходів виробництва та споживання гумових виробів залишається актуальною, незважаючи на вдосконалення технології виробництва нових виробів та їх вторинної переробки

Одним з сучасних методів вторинної переробки зношених гумових виробів, зокрема шин, залишається їх механічне подрібнення з використанням різних технологічних схем та обладнання. Перспективним напрямком застосування продуктів подрібнення еластомерних виробів є створення композиційних матеріалів, які містять подрібнений вулканіза́т (ПВ) або гумову крихту. Але при додаванні подрібненого вулканіза́ту до складу еластомерних матеріалів суттєво погіршуються їх міцнісні характеристики, внаслідок слабкої взаємодії поверхні гумової крихти з еластомерною матрицею. Для усунення цього недоліку доцільним є поверхнева модифікація подрібненого вулканіза́ту.

В ДВНЗ УДХТУ розроблена технологія поверхневої модифікації подрібненого вулканіза́ту модифікуюче-регенеруючими складами, яка дозволяє ефективно використовувати його в еластомерних композиційних матеріалів різного призначення [1]. З метою подальшого вдосконалення цієї технології запропоновано використовувати для оброблення поверхні гумової крихти поверхнево-активні речовини, які отримано на основі поновлювальної сировини рослинного та тваринного походження, зокрема етери жирних кислот (ЕЖК).

Для дослідження використано подрібнений вулканіза́т з розміром частинок від 0,8 до 8 мм. ПВ отримували як зі зношених покришок, так і подрібненням різних типів гумовотехнічних виробів. Оброблення ПВ здійснювали на валко-

вому гумо переробному обладнанні. Ефективність процесу модифікації оцінювали по зміні комплексу властивостей гум, в порівнянні як з необробленим ПВ, так і з промисловим регенератом РШТ, який отримано з шинної гумової крихти термомеханічним способом.

Для оброблення поверхні подрібненого вулканізату застосовано ЕЖК, отриманих на основі різних олій та курячого жиру. Використовували як індивідуальні компоненти, так і композиційні інгредієнти на основі ЕЖК з фенолоформальдегідними смолами, ароматичними діамінами, олігомерними дисульфідами.

В залежності від фізичного стану модифікуючих систем (рідкі, тверді, воскоподібні) розроблені певні технологічні прийоми оброблення поверхні подрібненого вулканізату. На основі проведених досліджень вибрано температурно-часові параметри процесу оброблення ПВ та технологічні схеми застосування модифікаторів.

Оброблений подрібнений вулканізат досліджено у складі еластомерних композицій промислового призначення для виготовлення елементів шин, гумового взуття, конвеєрних стрічок, формових гумовотехнічних виробів різного призначення. Аналіз результатів показав доцільність використання вдосконаленої технології оброблення гумової крихти в залежності від дисперсності подрібненого вулканізату, виду модифікуючих добавок та призначення еластомерних матеріалів.

Таким чином, вдосконалена технологія поверхневої модифікації гумової крихти, яка передбачає використання різних етерів жирних кислот та композицій на їх основі, та забезпечує підвищення комплексу властивостей еластомерних композиційних матеріалів.

Література

1. Ващенко Ю.М. Аспекти ресурсозбереження при виробництві та експлуатації еластомерних матеріалів. *Питання хімії та хімічної технології*. 2013. № 3. – С. 56-63.

**МОДИФІКОВАНИЙ КРОХМАЛЬ
У БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СИСТЕМАХ**

Іщенко О.В., Плаван В.П., Ляшок І.О.

Київський національний університет технологій та дизайну

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

e.ishchenko5@gmail.com

Біологічно активні системи (БАС) – це полімерні системи з активними речовинами, з контрольованою фармакокінетикою. Для покращення механізму контрольованого вивільнення лікарських речовин у БАС вибір полімеру має велике значення та визначається такими властивостями: біосумісність, здатність до біодеструкції, молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл, фізико-механічні властивості, ступінь кристалічності [1]. Класичними полімерами, що знайшли широке застосування в медицині, як основний компонент перев'язувальних засобів, є целюлоза та інші похідні полісахаридів [2]. Покриття на основі природних та синтетичних полімерів можуть залишатись на рані до повного розсмоктування полімеру, або можуть бути безболісно вилучені розчиненням у воді. Останнім часом серед нових ранових пов'язок переважають полімерні композиційні матеріали у вигляді гелів, порошків, плівок та пластирів. Їх отримують з суміші полімерів, які мають різну термодинамічну сумісність. Перевага таких матеріалів полягає в можливості зміни складу і структури в широкому діапазоні, для покращення рівня біологічної активності.

Метою роботи є дослідження впливу прогнозованої модифікації крохмалю на поліпшення властивостей біологічно активних систем.

Введення функціональних груп в молекулу крохмалю дозволяє змінювати його сорбційні властивості, кінетику вивільнення лікарського засобу. Карбоксиметильований крохмаль (Na-КМК) утримує вологи в 23 рази більше від своєї ваги. Механізм процесу модифікації впливає на властивості ефірів крохмалю, етерифікуючим агентом якого є монохлороцтова кислота (МХОК). Амілоза є основою кристалічної структури крохмалю і при її мерсеризації, утворюється адитивна сполука загальної формули $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot n \cdot H_2O$. Процес карбоксиме-

тилювання проходить при достатній кількості води, для проникнення в кристалічну решітку лужної амілози молекул МХОК. Для покращення проникнення МХОК необхідно створити умови для отримання більш гідратованої комплексної сполуки лужного крохмалю з 5 молями води. Але з основною реакцією карбоксиметилування протікає і побічна реакція омилення монохлорацетату лугом натру. В результаті утворюються побічні продукти – гліколят натру і хлорид натру. З утворенням гліколяту зменшується вміст МХОК, для отримання карбоксиметильованого крохмалю з необхідним ступенем етерифікації (γ). Тому вміст води в реакційній масі при карбоксиметилуванні необхідно підтримувати на максимально-можливому низькому рівні. Початкова стадія процесу модифікації - мерсеризація обмежена концентрацією лугу і знаходиться в діапазоні 20-27%. При цьому утворюється комплексне з'єднання крохмалю $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$. При більш низьких концентраціях NaOH кристалогідрати лужного крохмалю містять деякий надлишок води, яка сприяє утворенню побічних продуктів і знижує, тим самим, ступінь етерифікації крохмалю. При збільшенні концентрації мерсеризаційного лугу вище зазначених меж – кількість кристалізаційної води стає нижче 3 молей, та не дає МХОК проникати в кристалічну решітку лужного крохмалю, що призводить до отримання низькорозчинних в воді і лугах Na-КМК. Це підтверджується (рис. 1) результатами вимірювань вмісту нерозчинних у воді фракцій Na-КМК в залежності від концентрації мерсеризаційного лугу ($C_{NaOH}, \%$). Всі експериментальні точки, групуються навколо кривої з мінімальними значеннями вмісту нерозчинних фракцій в зазначеній області концентрацій мерсеризаційного лугу. Наведені результати (рис. 2), показали, що мінімальні значення γ залежить від кристалічності вихідних матеріалів. Між ступенем кристалічності вихідного матеріалу і ступенем етерифікації Na-КМК, які отримані при оптимальних умовах мерсеризації, спостерігається прямопропорційна залежність. Аморфізація полісахаридів хімічним або механічним методами, сприяє підвищенню її реакційної здатності до карбоксиметилуванню і зниженню витрат МХОК при отриманні простих ефірів високої якості.

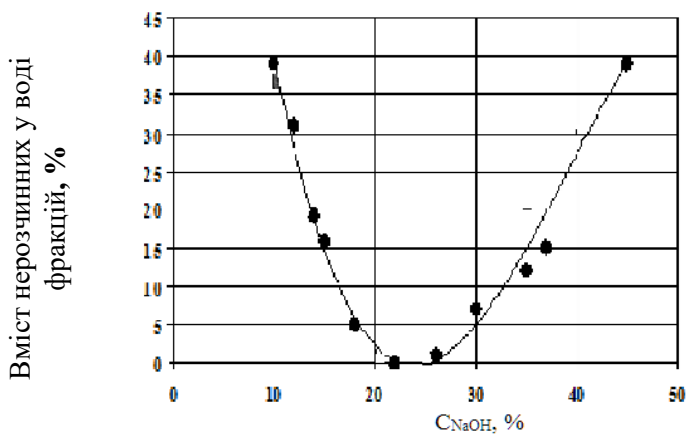


Рис. 1. Вплив концентрації лугу на вміст нерозчинних у воді фракцій Na-КМК (●)

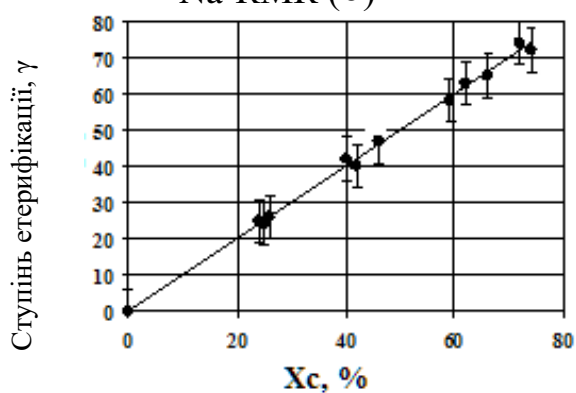


Рис. 2. Залежність ступеню етерифікації від ступеню кристалічності вихідних полісахаридів (крохмалю, целюлози)

кість вивільнення лікарських речовин, розчинення, на фізико-механічні характеристики плівкових матеріалів.

Література

1. Antosik, Adrian K., and Katarzyna Wilpiszewska. "Natural composites based on polysaccharide derivatives: preparation and physicochemical properties." *Chemical Papers* 72.12 (2018): 3215-3218.
2. Tavares K. M. et al. Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties // *Carbohydrate polymers*. – 2019. – Т. 223. – С. 115055.
3. Іщенко О. В. Використання водорозчинних полімерів для отримання плівок медичного призначення / О. В. Іщенко, Н. В. Ісак, В. І. Бессарабов, В. П. Плаван, І. В. Ресницький // *Легка промисловість*. – 2017. – № 1. – С. 30–33.

Таким чином, з проведених досліджень можна зробити висновок, що кристалічні решітки упорядкованих областей крохмалю, в технологіях отримання простих або складних ефірів виконують роль своєрідного «хімічного реактору». При дотриманні оптимальних умов мерсеризації досить провести етерифікацію кристалічної частини крохмалю, щоб забезпечити високу розчинність їх Na-ефірів у воді і прозорість. Таким чином використання модифікованого крохмалю з різним ступенем етерифікації для отримання біологічно активних систем, буде впливати на швид-

Секція 2

*Аналітична хімія навколишнього
середовища та продуктів
агровиробництва.*

*Інноваційні технології харчової
промисловості*

УДК: 613:632.95.028:633.491

БАГАТОЦІЛЬОВЕ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДОЛОГІЇ QUECHERS ДЛЯ КОНТРОЛЮ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ КСЕНОБІОТИКІВ

Баранов Ю.С., Сенін С.А.

*Українська лабораторія якості та безпеки продукції АПК Національного
університету біоресурсів та природокористування України
вул. Машинобудівників, 7, 08162, Київська обл., с.м.т. Чабани
bar_res@ukr.net*

Тотальне забруднення продукції агропромислового комплексу та об'єктів довкілля залишками ксенобіотиків здебільшого антропогенного походження створює нові проблеми в аналітичній хімії навколишнього середовища та продуктів агровиробництва. В галузі контролю безпеки довкілля та продуктів харчування виникла необхідність визначення великої кількості пестицидів різних хімічних груп, ПХБ, ПАВ, мікотоксинів, інших забруднювачів при сумісній присутності. Для вирішення цих проблем міжнародна аналітична спільнота сконцентрувалась на розробці MRM методів визначення залишків ксенобіотиків, які базувались на досягненнях аналітичного приладобудування: комп'ютерного програмного забезпечення, капілярних хроматографічних колонок, твердофазної екстракції (ТФЕ), оригінальних систем інжекції проби, нових детекторів для ГРХ та ВЕРХ, в першу чергу мас-спектрометричних, автоматизованих систем екстракції та очистки екстрактів, нових селективних сорбентів та реактивів. Завдяки реалізації більшості досягнень значно спростились вимоги до чистоти аліквот, що ін'єктують у хроматограф, в рази підвищилась селективність та зменшилась межа кількісного визначення (МКВ) аналітичних методик, автоматизувались процеси пробопідготовки, інжектування, керування роботою приладів та значно прискорився процес отримання протоколів вимірювання.

Наприкінці ХХ-го сторіччя в світі була розроблена достатня кількість MRM методів визначення залишків ксенобіотиків, в першу чергу пестицидів, у різних матрицях об'єктів довкілля та харчових продуктів. Підсумком багаторі-

чної роботи аналітиків по розробці MRM методів визначення залишків поліютантів стали відповідні аналітичні стандартні методики, які було гармонізовано в Україні. Незважаючи на очевидні переваги стандартних MRM (висока селективність, одночасне визначання багатьох аналітів, достатні МКВ та задіяні сучасні аналітичні методи та прилади – капілярна хроматографія, ТФЕ, селективні детектори. Методики були досить трудомісткі, клопіткі, витратні та довготривалі.

У 2003 р. М. Anastassiades, S.J. Lehotay розробили метод пробопідготовки QuEChERS для визначення мультизалишків пестицидів. Пізніше, як показала аналітична практика, методологія пробопідготовки QuEChERS, яка заснована на багатоцільовій екстракції та дисперсійній ТФЕ у поєднанні з сучасними аналітичними методами (ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС; капілярний електрофорез) стала основним інструментом визначення мультизалишків ксенобіотиків у різних матрицях.

У 2007 р. УЛЯБП АПК НУБіП України приймала участь у міжнародній валідації стандартного методу EN 15662-2008 Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE - QuEChERS-method, результати якої ввійшли у міжнародний стандартний метод. Переваги методу QuEChERS заявлені у аббревіатурі назви (швидкий ефективний, дешевий, легкий, надійний, безпечний). Безумовно, метод пробопідготовки QuEChERS не є універсальним, але сама методологія QuEChERS дуже приваблива для хіміків-аналітиків за рахунок очевидних переваг, в першу чергу дисперсійної ТФЕ. Обмеження методу викрили ще на першому етапі його створення, тому автори рекомендували застосовувати QuEChERS в першу чергу для визначення неполярних або мало полярних гідрофобних молекул пестицидів у матрицях з вмістом ліпідів не більше 4%. Це обмеження задекларовано у першій версії аналітичного стандарту EN 15662, пізніше було запропоновано принципово новий підхід для визначення залишків ксенобіотиків в матрицях з високим вмі-

стом ліпідів – так зване друге покоління QuEChERS (EMR-Lipid розширене вилучення ліпідів матриці).

В УЛЯБП АПК НУБіП України методологію QuEChERS було використано для визначення мультизалишків пестицидів, деяких ПХБ, ПАВ у зерновій продукції, ґрунті, врожаї сільськогосподарських культур при виконанні рутинних аналізів, розроблено оригінальну мультизалишкову методику (з використанням елементів QuEChERS) визначення пестицидів в рослинних оліях та олієвмістній сировині, продукції бджільництва. Широко застосовувалась методологія QuEChERS при дослідженні динаміки інактивації пестицидів в межах проведення державних випробувань пестицидних формуляцій для їх подальшої реєстрації в Україні (аналіз зелених рослин, ґрунту, зернової продукції). В якості інструментальних методів аналізу в поєднанні з пробопідготовкою QuEChERS застосовували капілярну ГРХ/МС/ДЕЗ та ВЕРХ/МС/МС.

Також в УЛЯБП АПК НУБіП України неодноразово виконували моніторингові дослідження зразків об'єктів довкілля та продукції АПК з зон екологічних катастроф, використовуючи методологію QuEChERS та базу приладу ГРХ/МС (Agilent 7890), при цьому виконували швидкий скринінг 926 аналітів (пестициди, метаболіти пестицидів, деякі ПАВ та ПХБ).

Не зважаючи на те, що для визначення мікрокількостей мікотоксинів у харчових продуктах використовують здебільшого імуноферментний аналіз, тонкошарову та високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) з флуориметричним детектуванням, метод QuEChERS в поєднанні з ВЕРХ/МС/МС в останній час все більше застосовується для комплексного визначення мікотоксинів. Тим більш, що зазначені методи об'єднують декілька недоліків: тривала та високовартісна підготовка проб, водночас недостатньо висока селективність. Останній показник є дуже важливим у практиці випробувальних лабораторій, оскільки будь-які невідповідності рівня афлатоксинів у харчових продуктах необхідно підтверджувати або спростовувати арбітражним методом.

Перевагою методу високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (LC-MS/MS) з використанням модифікованої

пробопідготовки QuEChERS для визначення мікотоксинів є поєднання, з одного боку, більш швидкої та менш затратної за собівартістю пробопідготовки QuEChERS, а з іншого – високоселективного та арбітражного методу LC-MS/MS.

Наразі можна зустріти методики одночасного визначення від 5 до 25 мікотоксинів в зернових продуктах за допомогою методу LC-MS/MS у поєднанні з різними модифікаціями пробопідготовки QuEChERS.

На відміну від стандартної методики для екстракції пестицидів, у модифікованому методі QuEChERS на етапі екстракції використовували 2% або 3% розчин мурашиної кислоти в ацетонітрилі, а замість магнію сульфату – натрію сульфат. Крім того, є приклади застосування пробопідготовки QuEChERS для екстракції мікотоксинів без другого етапу очищення пробі – дисперсійної твердофазної екстракції.

Наші дослідження показали, що використання пробопідготовки QuEChERS для екстракції мікотоксинів (афлатоксинів B1, B2, G1, G2, T-2 токсину та зеараленону) в тій чи іншій модифікації задовольняє всі основні валідаційні критерії, зокрема повернення (70-110%) та середнє квадратичне відхилення (не більше 15%).

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

**МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНТРОЛЮ БЕЗПЕКИ
ВИКОРИСТАННЯ ГЕРБІЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ
НА ОСНОВІ ОКСИФЛУОРФЕНУ**

**Демченко В.Ф., Заєць Є.Р., Баранов Ю.С., Кофанов В.І.,
Ольшевський С.В., Яструб Т.А.**

ДУ «Інститут медицини праці ім. Ю.І. Кундієва

Національної академії медичних наук України»

вул. Саксаганського, 75, м. Київ

chemioh@ukr.net

Оксифлуорфен (2-хлор- α,α,α -трифторо-*p*-толіл 3-етокси-4-нітрофеніловий ефір (IUPAC), CAS RN [42874-03-3], є діючою речовиною декількох гербіцидів з класу дифенілових етерів. Станом на 2019 р. в Україні було зареєстровано 5 гербіцидних препаратів на основі оксифлуорфену, що використовуються проти однорічних дводольних та злакових бур'янів на соняшнику, цибулі, яблунях. У 2019 р. проходили державні випробування гербіцида на основі оксифлуорфену з метою розширення сфери його використання на соняшнику, цибулі та сої [1].

Для здійснення аналітичного контролю залишків оксифлуорфену на різних етапах випробувань виникає потреба в уніфікації, удосконаленні та модифікації методик визначення залишкових кількостей діючої речовини в об'єктах виробничого та навколишнього середовища, продукції АПК з використанням хроматографічних методів аналізу.

Мета. Розробити оптимальні умови пробопідготовки та хроматографічного визначення залишкових кількостей оксифлуорфену для контролю безпечного застосування гербіцида на соняшнику, цибулі та сої.

Методи та апаратура. Капілярна газорідинна хроматографія (ГРХ), хроматограф «КРИСТАЛЛЮКС-4000М» з комп'ютерним програмним забезпеченням (ПЗ) «NetChromWin» (ф. «Метахром», РФ), хромато-мас-спектрометр «Clarus 600» (ф. «PerkinElmer», США) з базою мас-спектрів «NIST-08»; високо-

ефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), хроматограф «Shimadzu» LC-20 ADXR з діодно-матричним детектором, ПЗ «LabSolution».

Результати. Обґрунтовано оптимальні умови підготовки проб, селективного визначення оксифлуорфену методами капілярної ГРХ з застосуванням з електронозахоплюючим та мас-детектором, ВЕРХ з діодно-матричним детектором.

Умови хроматографування на газовому хромато-мас-спектрометрі «Clarus 600»: хроматографічна капілярна колонка «Elite-5MS» (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм); програмування температури термостата колонок від 80°C до 130°C зі швидкістю 20°C/хв, від 130°C до 240°C зі швидкістю 5°C/хв, від 240°C до 280°C зі швидкістю 20°C/хв, температура джерела іонів – 300°C, температура інжектора – 280 °C; об'ємна витрата газу-носія (гелій) – 20 см³/хв. Час утримання оксифлуорфену – 17,04 хв. Виявлено набір характерних іонів мас-спектрів оксифлуорфену (252 а.о.м. – 99 %, 63 а.о.м. – 40,9 %, 79 а.о.м. – 29,4 %) для подальшого кількісного аналізу.

Умови хроматографування на газовому хроматографі «КристалЛюкс-4000М»: хроматографічна капілярна колонка PE-5 (30 м × 0,53 мм × 0,5 мкм), температура термостата колонок 230°C, випарника – 260°C, детектора – 270°C; об'ємна витрата газу-носія (азот ОСЧ) – 30 см³/хв, тиск газу-носія на колонку – 0,5 атм. Час утримання оксифлуорфену – 1,3 хв. Мінімальна кількість що детектується – 0,02 нг.

Умови хроматографування на рідинному хроматографі «Shimadzu»: колонка хроматографічна ZORBAX Eclipse C 18 (150 мм х 4,6 мм); рухома фаза – метанол + 0,1 % Н₃РО₄ водний розчин, 80 + 20 за об'ємом; швидкість потоку елюента – 1,0 мл/хв; температура колонки – 30°C; довжина хвилі детектування – 230 та 273 нм. Об'єм проби, що хроматографують – 20 мкл. Час утримання оксифлуорфену – 6,7 ± 0,5 хв, мінімальна кількість, що детектується – 0,02 нг [2].

Відбір проб повітря здійснювали на фільтри «синя стрічка» та концентруючі патрони з силікагелем. Досліджуваний аналіт екстрагували хлороформом, концентрували під вакуумом та аналізували методами ГРХ.

Оптимізацію умов пробопідготовки проводили з врахуванням коефіцієнта розподілу оксифлуорфену в системі октанол/вода (рН 7, 20°C, Log P 4,86), розчинності в органічних розчинниках, константи дисоціації, тиску насиченої пари та інших фізико-хімічних показників [3].

Підготовку проб ґрунту та рослинного матеріалу проводили за методологією QuEChERS – екстракція ацетонітрилом з сольовим комплексом, очистка екстрактів методом дисперсійної твердофазної екстракції (сорбенти PSA та силікагель С18) [4]. Кінцевий екстракт концентрували під вакуумом та аналізували методами ГРХ та ВЕРХ.

Запропоновані методичні підходи було використано для оцінки якості виробничого середовища та довкілля, дослідження динаміки залишків гербіцида у ґрунті, рослинних об'єктах та сільгосппродукції при його застосуванні на соняшнику, цибулі та сої.

Висновки. Розроблені методи дослідити динаміку залишків препарату в повітрі, об'єктах навколишнього середовища та сільськогосподарській продукції, що дозволило обґрунтувати гігієнічні нормативи для контролю безпеки використання гербіцида на основі оксифлуорфену на цибулі, соняшнику та сої.

Література

1. Доповнення до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. – Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2019. – 591 с.
2. Rodney J. Bushway and Lewis B. Perkins. Determination of Oxyfluorfen in Pesticide Formulations by Liquid Chromatography. – Journal Of AOAC International. Vol. 76, No. 1, 1993. – P. 90-91.
3. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>
4. EN 15662-2018 Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analyses following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE – Modular QuEChERS-method.

УДК 613.2:[546.3:641.1]

ПІДХОДИ ДО КОМПЛЕКСНОЇ ЕКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНОЇ ОЦІНКИ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ МЕТАЛАМИ

Андрусишина І., Голуб І., Лампека О.

ДУ «Інститут медицини праці ім. Ю.І. Кундієва НАМН України»

вул. Сакаганського, 75, 01033, м. Київ

andrusyshyna.in@gmail.com

Особливе місце серед усіх факторів антропогенного навантаження довкілля, що негативно впливають на здоров'я людини, займають хімічні забруднювачі. У циклі праць [Толомачева Н.В., Сусликов В.Л., Винокур Т.Ю., 2011; Оберлис Д. і співавт., 2008; Daskakova A., Gabrashanska M., 2005; Burtis C.A., Ashwood E.R., Bruns D.E., 2006] показано небезпеку для здоров'я людини зростаючого забруднення довкілля важкими металами (ВМ). Встановлено, що ВМ мігрують у системі повітря – вода – ґрунти – рослини і тому їх концентрація у об'єктах довкілля часто співвідноситься з їх вмістом у біологічних середовищах людини та тварин, тобто формує оптимальний рівень вмісту ряду хімічних елементів в організмі людини.

Підраховано, що важливий внесок у добову забезпеченість організму людини макро- (МаЕ) та мікроелементами (МЕ) вносить питна вода (від 1 до 35% добової потреби мінеральних речовин). Важкі метали (у тому числі і токсичні), що надходять з харчовими продуктами, складають від 59 до 98% на добу від загального надходження з їжею. Аерогенне навантаження організму людини в залежності від елемента складає від - 0,1 до 2,0 %. Добре відомо, що головним джерелом мінеральних речовин для організму людини є харчовий раціон, питома вага якого складає 65,3-95,7 % від сумарного надходження [Тимченко О.И. та співавт., 2008; Сердюк А.М., 2004, Звіт ВООЗ, 2012].

Метою даного дослідження було провести комплексну еколого-гігієнічну оцінку впливу металів у формуванні сумарного навантаження на

об'єкти довкілля та визначення сумарної добової дози надходження в організм людини з наступним визначенням пріоритетного шляху їх надходження.

Матеріали та методи. Проводилось дослідження вмісту 12 хімічних елементів у атмосферному повітрі та опадах (226 проб), питній воді (182 проби), ґрунтах (40 проб) та продуктах харчування (246 проб) за допомогою методу оптико-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ОЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100 DV (PerkinElmer) за методиками [ДСТУ ISO 11885-2005, ГОСТ 30538-97, NIOCH, 2003].

Гігієнічний аналіз рівня техногенного забруднення було проведено за показниками: коефіцієнт концентрації хімічної сполуки (K_c), сумарний показник забруднення – СПЗ (Z_c). Аналіз отриманих результатів проведено відповідно до існуючої класифікації для повітря, ґрунту та води та розраховували їх сумарне навантаження на об'єкти довкілля [МР, 1986; МР 1743-90; МВ 1.1.5.088-02; ТКП 17.13-14-2014]. Комплексний вплив металів на організм проведено шляхом розрахунку сумарного добового надходження (СДН) [Паранько Н. М., 2002; Сердюк А. М. та спіавт., 2005; Толмачева Н. В., 2011; Плахова Л. В., 2011; Луговая Е. А., 2015] металів з повітрям, питною водою та добовим харчовим раціоном з наступним визначенням пріоритетного шляху надходження.

Статистичну обробку результатів дослідження проведено з використанням пакетів програм статистичного аналізу Statistica v.6.1., Microsoft Excel і Libre Office Calc на базі операційної системи Лінукс та пакета програм R 3.2.5.

Результати та обговорення. Комплексними еколого-гігієнічними дослідженнями виявлено закономірності змін вмісту токсикантів у різних об'єктах довкілля, які носять різноспрямований характер. Визначено, що у приземному шарі атмосфери міста визначаються елементи (Zn, Cd, Pb, Mn, Ni), середньодобові концентрації яких у 2012-2019 рр були у 1,61-7,0 разів вищими за їхні рівні ГДК. Максимально-разові концентрації хімічних речовин в атмосферному повітрі міста становлять 0,03-24,8 ГДК (за спостере-

женням у період 2012-2019 рр.). Така ситуація формує «високе» і «дуже високе» інтегральне забруднення повітря за рахунок високого рівня Al, Mn, Pb. Сумарні показники забруднення атмосферного повітря за розрахованим індексом сумарного надходження (ІЗА) для 12 елементів свідчить, що, в середньому атмосферне повітря м. Києва характеризується високим загальним рівнем забруднення.

При дослідженні питної води було зареєстровано незначну кількість проб питної води з перевищенням ГДК для Mn, Fe, Pb та Cr. Встановлено, що питна вода системи централізованого господарсько-питного водопостачання міста характеризується вмістом цілого спектру металів, які за середніми концентраціями (за період спостережень 2012-2019 рр.) відповідають прийнятним в Україні ГДК. Загалом за типами природних вод (річки, озера, скважини, криниці), що досліджувались у спектрі забруднення металами для м. Києва пріоритетними є Mn, Fe, при цьому вміст есенційних Ca, Mg часто нижчий ГДК для цих металів. Коефіцієнти концентрації хімічних речовин (K_c) для Pb та Cd у артезіанській воді мають помірне забруднення, найбільш забруднена Al, Cr, Cd, Mn та Zn колодязна вода (високий рівень), бутильована вода частіше вторинно забруднена Pb (посуд).

Серед проаналізованих хімічних елементів у ґрунтах урбанізованих територій особливу увагу привертають вміст Al, Mn, Cr, які виявилися вищими за ГДК і фоновий вміст. Перевищення вмісту цих металів порівняно з нормативними значеннями мало значимі відмінності по функціональним зонам (транспортна, паркова та сельбищні зони міста). За коефіцієнтами забруднення (K_c), розрахованими для кожного з елементів, які були вищими за фоновий вміст у ґрунтах (паркова зона), виявлено високі значення для Cr, Mn та Zn. Сумарний показник забруднення характеризував транспортну зону, як небезпечну. Встановлено, що рівень техногенного забруднення ґрунтів за кратністю перевищення ГДК характеризується як «допустимий», але за коефіцієнтом концентрації – як «небезпечний», що підтверджує техногенність їх походження.

Визначено, що метали присутні в харчових продуктах у кількостях, що не перевищували встановлені допустимі рівні експертами ФАО/ВООЗ. Однак, для деяких з них середні значення за період спостереження (2012-2019 рр.) перевищували рівні ГДК: для Al (за фоновим вмістом), для Cd, As, Pb та Cr в ряді випадків були вищі за прийняті ГДК та фонові рівні їх вмісту овочах та молочних виробах. Однак, метали у підвищених концентраціях частіше виявлялись в рибних та морепродуктах (для As, Mn, Cr). Одночасно відзначався і дефіцит есенційних елементів Zn та Cu – на 10,4-84,4 % порівняно з прийнятими ГДК у цих видах продуктів, що зумовлює потенційну небезпеку розвитку Zn- та Cu-дефіцитних станів у населення.

Отримані результати розрахунку сумарного добового надходження 12 металів з повітрям, питною водою та продуктам харчування не залишають сумнівів щодо наявності тісного зв'язку між хімічним складом повітря, питної води, продуктів харчування у формуванні оптимальних рівнів вмісту у біологічних середовищах людини. Було розраховано, що головним шляхом формування фізіологічної норми металів є аліментарне надходження Mg, Cd, Cr, Fe, Ni, Mn та Zn (понад 50%) з продуктами харчування, для Al, Ca, Cr, Se, Pb (коливання в межах 30-70%) головним шляхом є водний, а для Ni, Se – повітря (близько - 20%).

Таким чином, у динаміці досліджень виявлено закономірності різноспрямованого характеру змін вмісту токсикантів у різних об'єктах довкілля. Встановлено кореляційний зв'язок між вмістом металів, де провідними асоціаціями металів є Al, Cd, Cr, Mn, Zn у різних об'єктах довкілля, що характеризує їх як пріоритетні маркери експозиції в подальших дослідженнях у системі «навколишнє середовище – організм людини». З позицій існуючих фізіологічних концепцій несприятливі умови оточуючого середовища та умови харчування можуть стати наслідком специфічних адаптаційних змін у обміні речовин.

ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ЯК НАПРЯМ ЕФЕКТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА КОМБІКОРМІВ

Лакіза О.В., Городянко В.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

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

Між якістю та ефективністю виробництва існує прямий зв'язок. Підвищення якості сприяє підвищенню ефективності виробництва, зниженню витрат і зростанню конкурентоздатності харчової продукції. Якість продукції гарантує її безпеку, технічну та екологічну чистоту.

Однією з найважливіших умов сучасного виробництва високоякісних комбікормів, білкових концентратів і преміксів є пошук і використання нової сировини рослинного і тваринного походження. При цьому питома вага зернових у цих продуктах складає не більше 50%, а в рецептах комбікормової галузі провідних країн 20-30%.

Гостро стоїть проблема розширення асортименту у виробництві комбікормів, преміксів, застосування більш дешевої кормової сировини з метою забезпечення необхідного рівня якості і безпеки при одночасному зниженні собівартості готової продукції [1].

Сучасні технології забезпечують застосування будь-якого рослинного продукту, як важливої сировини для комбікормової промисловості, особливо одержаної з відходів і побічних продуктів харчових виробництв, якому властиві високі кормові якості за невисокої вартості.

Фахівці стверджують, що дуже корисним, поживним і збагаченим усіма необхідними речовинами для яєчних курей є кукурудза. Вона являє собою концентрований корм, в якому зібрані всі вітаміни і мінерали, а також інші мікроелементи, що сприяють підвищенню продуктивності птиці і швидкому її росту [2].

В процесі переробки зерна кукурудзи одержують кукурудзяний зародок, з якого потім добувають рослинну олію. Внаслідок гідратації кукурудзяної олії

утворюється концентрат кукурудзяно-фосфатидний кормовий (ККФК), який за показниками якості повинен відповідати ТУ 15.6-00383372658-2002.

З метою розширення сировинної бази комбікормового виробництва, забезпечення необхідного рівня продуктивності птиці і зниження вартості комбікормів запропоновано введення ККФК в комбікорми для яєчних курей, особливості годівлі яких викладено в довіднику [3].

Дані, представлені в табл. 1. свідчать, що кукурудзяна олія, а отже і ККФК, що є продуктом переробки зерна кукурудзи, збагачені поліненасиченими жирними кислотами: олеїною, лінолевою і ліноленою. Особливості складу комбікормів досліджували на контрольних і дослідних рецептах [4].

Таблиця 1. Жирно-кислотний склад кукурудзяної олії

Умовне позначення кислоти	Тривіальна назва жирної кислоти	Масова частка жирної кислоти (% в сумі жирних кислот)
C _{12:0}	Лауринова	До 0,3
C _{14:0}	Міристинова	До 0,3
C _{16:0}	Пальмітинова	9,4-14,0
C _{16:1}	Пальмітинолеїнова	До 0,5
C _{18:0}	Стеаринова	0,5-4,0
C _{18:1}	Олеїнова	24,0-42,0
C _{18:2}	Лінолева	34,0-62,0
C _{18:3}	Ліноленова	До 2,0

Результати досліджень представлені в табл. 2, свідчать про те, що заміна сухого кукурудзяного корму і кормового соняшникового фосфатидного концентрату на ККФК при одночасному підвищенні дозування соняшникового шроту і м'ясо-кісткового борошна, а також заміні зерна ячменю на просо без плівок дозволяє підвищити вміст протеїну, жиру і забезпечити необхідний вміст кальцію та фосфору, що важливо в комбікормах для яєчних курей. За по-

живною цінністю розроблений склад дослідного комбікорму повністю відповідає вимогам НТД [5].

Таблиця 2. Порівняльний аналіз поживної цінності комбікорму для яєчних курей віком більше 48 тижнів

Показники якості	Контрольний зразок	Дослідний зразок
Вміст вологи і летких речовин, % ГОСТ 13496.3-92	9,0	8,7
Вміст сирого протеїну, % ГОСТ 13496.4-93	15,621	16,852
Вміст сирого жиру, % ГОСТ 13496.15-97	5,71	8,83
Вміст сирогої клітковини, % ГОСТ 13496.2-91	7,73	11,29
Вміст сирогої золи, % ГОСТ 13496.14-87	12,44	14,43
Вміст кальцію, % ГОСТ 26570-95	3,47	3,75
Вміст фосфору, % ГОСТ 26657-85	0,854	0,988

З метою розширення сировинної бази комбікормового виробництва, забезпечення необхідного рівня якості і безпеки кормових засобів, зростання продуктивності птиці і зниження вартості комбікормів запропоновано введення ККФК в комбікорми для яєчних курей, який в 3-4 рази дешевший від глютену. ККФК – це жиробілковий побічний продукт у технології виробництва кукурудзяної олії, що характеризується високою обмінною енергією, достатнім вмістом протеїну, жиру, натрію, фосфору, кальцію та широким спектром амінокислот: лізин, метіонін, цистин, триптофан, лейцин, валін, треонін.

Література

1. Єгоров Б.В. Технологія виробництва комбікормів. – Одеса: Друкарський дім. 2011. – 448 с.
2. Миончинский Н.Н., Кожарова Л.С. Производство комбикормов. – М: «Агропромиздат», 1991. – 288 с.
3. Свеженцов А.И. Нормированное кормление сельскохозяйственных животных. Справочник. – Днепропетровск, «Наука и образование», 1998. – 280 с.
4. Лакіза О.В., Соколов В.Ю., Єрмакова В.О., Чурсінов Ю.О. Застосування продуктів переробки насіння олійних культур у комбікормовому виробництві // Хранение и переработка зерна. – 2016. – № 3 (200). – С. 38-40.
5. ГОСТ 18221-99. Комбикорма полнорационные для сельскохозяйственной птицы. Технические условия – М.: Изд-во стандартов, 1999.

УДК 664.668.9

НАДАННЯ ХЛІБОБУЛОЧНИМ ВИРОБАМ ОЗДОРОВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Лакіза О.В., Виноградова В.В., Неклеса Я.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

0665278949ol@gmail.com, lilit20002@gmail.com

В наш час проблема виробництва харчових продуктів дедалі ускладнюється і загострюється через зростання споживання та зменшення природних ресурсів харчової сировини. З їжі людина отримує речовини, що необхідні для нормальної життєдіяльності організму. У більшості населення виявлено порушення повноцінного харчування, що обумовлено, як недостатнім споживанням харчових речовин, так і нестачею білків, жирів, вуглеводів та їх нераціональним співвідношенням. У зв'язку з цим надання продуктам харчування оздоровчих властивостей є досить актуальним.

Відмінна особливість розторопші від інших олійних культур – наявність в її насінні флавоноїду силімарину. В умовах несприятливої екологічної обста-

новки, надходження з їжею синтетичних харчових добавок, нездорового способу життя клітини печінки пошкоджуються. В результаті вони не можуть виконувати свої функції, серед яких такі важливі, як інактивація токсинів, що надходять із зовнішнього середовища, синтез білків, необхідних для побудови клітин, вироблення гормонів і нейромедіаторів. При порушеннях в роботі печінки страждає весь організм. Часткова її реабілітація досягається впливом силімарину. Цей компонент має антиоксидантну дію і виражену гепатопротекторну дію, тобто захищає печінку від дії шкідливих речовин. Антиоксидантний ефект силімарину обумовлений його взаємодією з вільними радикалами в печінці і перетворенням їх в менш агресивні сполуки. Це обумовлено тим, що процес пероксидного окислення ліпідів переривається і подальшого руйнування клітинних структур не відбувається [1].

В роботі представлено результати оптимізації складу і властивостей пшеничних булочок оздоровчого призначення з додаванням насіння розторопші. Проведено лабораторну випічку хлібобулочного виробу за рецептурою булочка молочна (контрольний зразок) та виробів із заміною пшеничного борошна на насіння розторопші (НР) в кількостях 1; 3; 5; 7; 10 та 15%. Рецептура зразків булочок включала борошно, дріжджі, молоко, сіль.

Тісто після замішування вистоявалося протягом 20 хв. Булочки випікалися за температури 225°C протягом 35 хв. Результати визначення органолептичних властивостей зразків наведено в таблиці 1, фізико-хімічні показники представлені в таблиці 2.

Згідно з ГОСТ 31805-2012 вологість хлібобулочного виробу з пшеничного борошна (вищого сорту) повинна бути не більше 48% [2]. Зразки булочок з додаванням НР до 10% включно відповідають нормі, а з подальшим збільшенням вмісту НР вологість дещо вище норми, що пов'язано з високою водо утримуючою здатністю насіння розторопші.

За результатами визначення кислотності можна зробити висновок, що додавання НР майже не впливає на кислотність хлібобулочного виробу. Усі

Таблиця 1. Органолептичні властивості зразків булочок

Показник	Контроль	1% НР	3% НР	5%НР	7%НР	10% НР	15% НР
Форма	Округла, правильна, не розпливчаста, без притисків						
Поверхня виробу	Без тріщин і підривів, гладка						
Колір скоринки	Світло-жовта	Світло-жовта, але темніша за попередню, з вираженими цяточками – включення НР			Світло-коричнева з вираженими цяточками включення НР	Світло-коричнева, але темніша за попередню, з вираженими цяточками – включення НР	
Товщина скоринки, мм	1-1,5	1-1,5	1-1,5	1-1,5	1,5-2	1,5-2	1,5-2
Стан м'якушки:							
Колір	Білий	Світло-сірий	Світло-сірий	Сірий	Сірий	Темно-сірий	Темно-сірий
Пропеченість	Добре пропечена, не липка і не волога						
Проміс	Без грудочок та слідів непромісу						
Пористість	Майже рівномірна дрібна тонкостінна пористість з невеликими порожнинами. Величина пор дещо зменшується зі збільшенням вмісту НР						
Смак	Властивий даному виду виробу, без стороннього присмаку					Наявність слабого присмаку НР	
Запах	Властивий даному виду виробу, без стороннього запаху						

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники зразків булочок

Показник	Контроль	1% НР	3% НР	5%НР	7%НР	10% НР	15% НР
Вологість,%	41,86	42,42	43,71	44,49	45,01	45,7	50,45
Кислотність, град.	0,46	0,61	0,68	1,7	1,9	2,1	2,6

зразки відповідають за кислотністю нормам згідно з ГОСТ 31805-2012 (кислотність для пшеничного хлібобулочного виробу не повинна перевищувати 3,5 град.) [2].

За основними показниками всі зразки булочок оздоровчого призначення відповідають нормам . Введення насіння розторопші зменшує калорійність готового продукту та підвищує його харчову цінність за рахунок високого вмісту флавоноїду силімарину, поліненасичених жирних кислот, харчових волокон, вітамінів та мінералів.

Література

1. Пащенко Л.П., Санина Т.В., Пащенко В.Л., Мирошніченко Л.А., Дьяков В.А. Шрот расторопши пятнистой в хлебобулочных изделиях [Электронный ресурс] // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 7. – С. 15-19; Режим доступа: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=25154>
2. ГОСТ 31805-2012. Изделия хлебобулочные из пшеничной муки. Общие технические условия. [Текст] – Введ. 2013-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2013. – 25 с.

ПРИРОДНІ ГІДРОГЕЛІ В ТЕХНОЛОГІЯХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Рудько М.В, Хрокало Л.А.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

проспект Перемоги, 37, 03056, м. Київ

marynarudko@ukr.net

У даний час людство залежить від пластику, але екологічний стан планети потребує відмови від даного матеріалу. Його поширеність у харчовій промисловості – складна проблема для вирішення.

Наразі багато компаній розробляють альтернативи, що біологічно розкладаються. Однією з таких інновацій є гідрогелі, які потенційно можна застосувати в системах упаковки харчових продуктів.

Останнім часом інтерес викликають абсорбуючі вологу системи для харчових продуктів на основі «абсорбуючих прокладок» з функціями видалення води, особливо завдяки їх потенціалу зменшити ризик мікробного забруднення, зберігаючи сенсорні характеристики упакованої їжі. Ця активна харчова упаковка може мати декілька таких функцій, як поглинання рідин, що виділяються з їжі, модифікація простору упаковки, а також антимікробна активність.

Абсорбуючі матеріали застосовуються головним чином для систем упаковки харчових продуктів, у якому пластиковий лоток або контейнер отримують рідину, що виділяється з їжі під час зберігання. У цій конфігурації гідрогель, поміщений всередину упаковки харчових продуктів, поглинає виділену рідину, одночасно контролюючи якість харчового продукту [1].

Абсорбуючі матеріали в системах упаковки харчових продуктів застосовуються з чотирма основними вимогами:

- 1) абсорбент повинен утримувати ексудат у тривимірній структурі;

2) абсорбуючі матеріали повинні підтримувати хороший візуальний вигляд та сенсорні властивості упакованої їжі за низькою вартістю;

3) абсорбуючий матеріал повинен мати певні експлуатаційні властивості, які забезпечити структурну цілісність системи упаковки харчових продуктів протягом зберігання;

4) абсорбуючий матеріал повинен збільшити термін придатності харчових продуктів та уникати розростання мікробів на поверхні їжі.

Враховуючи вищезазначені вимоги, гідрогелі є привабливою альтернативою для використання в системах упаковки харчових продуктів, в яких цей вид абсорбуючих матеріалів може запропонувати нові можливості для ефективного використання систем упаковки харчових продуктів з бажаними властивостями [2].

Інтеграція гідрогелів у пакуванні харчових продуктів – це нова та перспективна стратегія, де гідрогелі складають інноваційні, екологічно чисті матеріали, які можуть продовжити термін зберігання харчових продуктів.

Інші потенційні галузі застосування в харчовій промисловості включають використання гідрогелів як частину інтелектуальної пакувальної системи або як система, включена безпосередньо в харчові матриці.

Коли вони використовуються як частина інтелектуальної системи упаковки, їх основна мета полягає в наданні інформації щодо свіжості харчових продуктів або як частина методу виявлення наявності забруднювачів, таких як афлатоксин. Інші нові застосування гідрогелів включають їх використання як носіїв ароматизаторів або біоактивних сполук, такі як β -каротини, які зазвичай включаються в наноемульсії.

Гідрогелі потенційно можуть бути використані в харчовій промисловості як частина системи упаковки харчових продуктів, і більшість виробляється із синтетичних полімерів, які забезпечують вищу фізико-хімічну стабільність, ніж природні. Однак гідрогелі на основі природних сполук можна поновлювати,

мають біологічні властивості (біосумісність і біологічний розклад), можуть вироблятися у великих масштабах завдяки великій кількості сировини і в даний час цікаві структурні властивості. Більше того, споживачі шукають природні матеріали, вироблені з використанням відновлюваних ресурсів, що характеризується низькою токсичністю та високою біологічною здатністю до розкладання [3].

Література

1. Caio G. Otoni, Paula J.P. Espitia, Roberto J. Avena-Bustillos, Tara H. McHugh, Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads, Food Research International, Volume 83, 2016. – P. 60-73.
2. Avelina Fernández, Eva Soriano, Gracia López-Carballo, Pierre Picouet, Elsa Lloret, Rafael Gavara, Pilar Hernández-Muñoz, Preservation of aseptic conditions in absorbent pads by using silver nanotechnology, Food Research International, Volume 42, Issue 8, 2009. – P. 1105-1112.
3. Anya Kwan, Gabriel Davidov-Pardo, Controlled release of flavor oil nanoemulsions encapsulated in filled soluble hydrogels, Food Chemistry, Volume 250, 2018. – P. 46-53

**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСЕРВАНТІВ**

Волнянська О.В., Мироняк М.О., Лабяк О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49000, м. Дніпро

olena.volnianskia@ukr.net

В наш час консерванти є одними із найважливіших інгредієнтів, що використовуються в харчовій та промисловій продукції. Окрім позитивних властивостей при їх використанні виникають і проблеми. Насамперед вони можуть негативно впливати на організм людини, а також і на стан навколишнього середовища.

Одним із широковідомих консервантів є тіабендазол, який відноситься до групи бензimidазолів. Надає пригнічуючий ефект на ріст і поширення бактерій і грибків, які можуть провокувати процеси гниття. Володіє настільки потужною дією, що навіть в дуже невеликих концентраціях здатний успішно боротися з небажаними мікроорганізмами. Саме як консервант найчастіше і застосовується в харчовій галузі промисловості для захисту зовні цитрусових і бананів від гниття, зберігаючи свіжий вигляд фруктів на більш тривалий термін. У сільському господарстві тіабендазол використовують як фунгіцид, пестицид та антибактеріальний засіб для обробки рослин до і після збору врожаю.

Тому актуальним завданням є створення надійних, простих і експресних методик кількісного визначення тіабендазолу. Нами запропоновано новий потенціометричний сенсор для визначення тіабендазолу методом прямої потенціометрії. В якості електродно-активної речовини використаний іонний асоціат органічного катіону тіабендазолу з 12-молібдофосфатною кислотою, в якості полімерної матриці – полівінілхлорид. Потенціометричне визначення тіабендазолу проводили в водному розчині з рН 4.

Розроблений сенсор був успішно апробований при аналізі на вміст тіабендазолу в цитрусових фруктах (табл. 1).

Таблиця 1. Результати визначення тіабендазолу в цитрусових фруктах потенціометричним методом ($n = 7$, $P = 0,95$)

Аналізований зразок	Вміст тіабендазолу, мг/кг	Добавка тіабендазолу, мг	Знайдено тіабендазолу $X_{cp} \pm \Delta$, мг/кг	S_r
Кірка мандарина	4,85	–	4,90±0,08	0,016
		1,00	5,95±0,08	0,013
		2,00	6,70±0,10	0,015
Кірка грейпфрут	5,80	–	5,84±0,10	0,017
		1,00	6,85±0,09	0,013
		2,00	7,76±0,09	0,011
Кірка лимона	3,55	–	3,50±0,05	0,014
		1,00	5,00±0,08	0,016
		2,00	5,70±0,10	0,017
Кірка помело	4,05	–	3,98±0,07	0,017
		1,00	5,00±0,08	0,016
		2,00	6,10±0,08	0,013

Правильність результатів прямого потенціометричного визначення тіабендазолу в цитрусових фруктах оцінювали за допомогою метода додатків.

З літературних даних відомо, що допустимий залишковий вміст тіабендазолу складає від 3 до 6 мг на 1кг фруктів. Отже проведені дослідження дають можливість стверджувати, що результати потенціометричного визначення тіабендазолу є відтворюваними при $n = 7$, $P = 0,95$ та не перевищують допустимий залишковий вміст тіабендазолу в цитрусових фруктах.

Розроблені методики відповідають усім вимогам сучасного аналізу – вони прості та експресні, безпечні та доступні, мають достатню точність, чутливість і селективність.

УДК 664.2, 664.871, 613.292

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ КОМПЛЕКСНОЇ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ ДЕКСТРИНУ ТА ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ

Кізілова А.А., Миргородська В.Д., Мироняк М.О., Ніколенко М.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

mari_mir@i.ua

На сьогоднішній день існує низка причин широкого використання харчових добавок – інтенсивний розвиток торгівлі, що приводить до необхідності транспортування продуктів, які швидко псуються; постійне підвищення вимог споживачів продуктів харчування до їхньої якості та асортименту при збереженні невисокої вартості; удосконалення технології отримання традиційних видів їжі; розвиток нових харчових технологій та створення нових видів, що відповідають сучасним вимогам науки.

Харчові добавки є необхідними для збереження товарного вигляду промислової харчової продукції на всіх етапах: від виробничого цеху або фабрики-кухні до потрапляння на стіл споживачеві, включно із транспортуванням на склади і в магазини.

В цьому сенсі комплексні харчові добавки мають низку переваг перед монодобавками: невисока вартість у порівнянні із використанням набору окремих добавок, зручність застосування, комплексна дія компонентів добавки, що спрямована на вирішення певної проблеми (наприклад, застосування комплексних добавок пролонгує терміни зберігання продуктів харчування, забезпечує збереження вологи, стабілізує колір кінцевого продукту тощо).

Було проведено огляд наукової літератури стосовно фізико-хімічних властивостей харчових фосфатів та ортофосфатів кальцію[2] й різних типів модифікованого крохмалю, що можуть паралельно бути використані в якості харчових

добавок при виробництві хлібобулочних виробів для поліпшення якості кінцевого продукту.

Встановлено, що для отримання комплексної харчової добавки більш доцільним є використання не самого крохмалю, а продукту його розкладу – декстрину, оскільки він легше засвоюється організмом.

В результаті проведених досліджень планується отримати нову комплексну харчову добавку на основі нового типу модифікованого крохмалю з інкорпорованими до його складу гранулами харчових фосфатів або ортофосфатів кальцію. Отриману комплексну харчову добавку можна використовувати, наприклад, в хлібопекарському виробництві для покращення характеристик хлібобулочних виробів.

Використання розробленої комплексної добавки, виходячи з властивостей її окремих компонентів, дозволить збільшити обсяг хліба, поліпшити структуру пористості, зробити м'якуш більш еластичним та освітлити його. Хліб, приготований із використанням модифікованого крохмалю, зберігає свіжість більш тривалий час, ніж без його додавання, а при використанні фосфорнокислих солей кальцію додатково будуть стабілізуватися реологічні властивості тіста, покращуватися структура м'якушки і пористість виробів. Додаткове застосування фосфатів у складу добавки також дозволить поліпшити якість пшеничного хліба з борошна, змеленого з домішкою пророслого зерна [1].

Література

1. Матвеева Н.В., Белявская И.Г., Пищевые добавки и хлебопекарные улучшители в производстве мучных изделий: навч. посіб. – М., 2001. – 116 с.
2. Optimization of the Chemical Precipitation Processes of Calcium Orthophosphates Depending on Solutions Acidity and Molar Ratio Ca/P: стаття/ Mykola V. Nikolenko та ін. Дніпро, 2020.

УДК 550.4:[502.3:504.5]:543.26(477.64-25)

**ГЕОХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ МІДІ В
КОМПОНЕНТАХ АТМОСФЕРНОГО, ВОДНОГО ТА
ЛІТОСФЕРНОГО СЕРЕДОВИЩА МІСТА ЗАПОРІЖЖЯ**

Наседкін Є.¹, Сачко А.², Бондар К.³, Цюпа І.³

¹Інститут геологічних наук НАН України

вул. Володимирська, 54, 01030, м. Київ, nasedevg@ukr.net

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

вул. Коцюбинського 2, 58012, м. Чернівці, an.sachko@chnu.edu.ua

³Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, м. Київ

ННІ "Інститут геології"

вул. Васильківська 90, 03022, м. Київ, ks_bondar@ukr.net

Представлені в роботі матеріали є результатом тривалих натурних спостережень, які реалізовувалися протягом 2015-2019 років в межах міста Запоріжжя, що включали збір зразків поверхневих ґрунтів міста, атмосферного аерозолу, водного завису та донних відкладів Дніпра. Лабораторні та аналітичні дослідження розподілу міді включали електронно-мікроскопічний аналіз повітряно-сухих проб, а також їх мікроелементний, хімічний та гранулометричний аналіз.

Виявлено низку закономірностей та особливостей розподілу одного з найпоширеніших важких металів – міді в різних компонентах міського середовища Запоріжжя. Польові спостереження показали суттєві перевищення валового вмісту елемента в атмосферному аерозолі (середнє багаторічне значення – 460 г/т), що більше, ніж в п'ять разів перевищувало вміст в річковому зависі та донних відкладах Дніпра (100 та 80 г/т, відповідно), і в дев'ять разів – в ґрунтах міста. Одночасно, відмічена суттєва кореляція (0,7) розподілу елемента з вмістом пелітової складової (<0,001 – 0,01 мм) в поверхневих ґрунтах території Запоріжжя, та незначний позитивний зв'язок Cu з Al₂O₃ та від'ємний – з Fe₂O₃. Визначення валового вмісту міді засвідчило невисокий кількісний показник те-

хногенного навантаження на поверхневі ґрунти та донні відклади в межах міста, незначні перепади концентрацій для різних ділянок Запоріжжя.

Головним природним джерелом розповсюдження Cu вважається вітровий пил, а потоки антропогенної міді в атмосферу міст з розвинутою металургічною промисловістю, за даними різних авторів, перевищують надходження природної в десятки разів. Спостереження за розподілом міді в складі еолової речовини в приземному шарі повітря Запоріжжя вказують на стійкі позитивні значення кореляційних зв'язків міді з розподілом заліза для проб еолової речовини (0,7) і є показовою величиною спільної залежності розподілу обох елементів від природних чи антропогенних чинників. З метою визначення можливих факторів впливу було проведено дослідження зв'язку між часовим розподілом концентрацій елементу в аерозолі та низкою синоптичних показників - напрямків вітрів, швидкостей вітрів, атмосферних опадів, а також розмірністю еолової речовини, розподілом основних компонентів її хімічного складу.

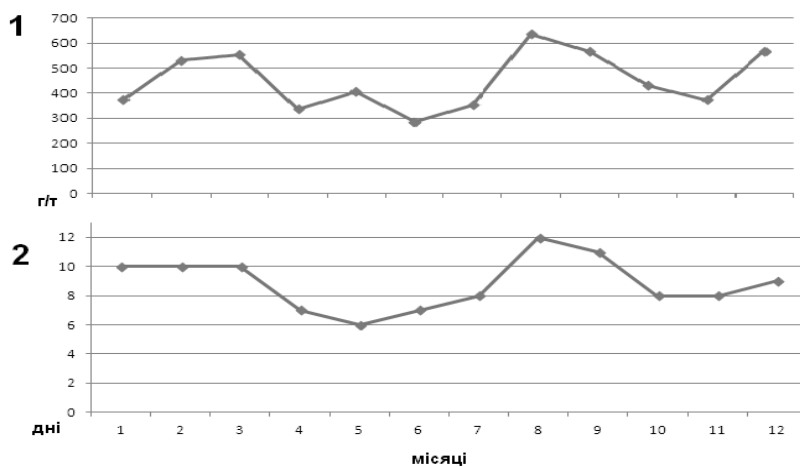


Рис. 1. Усреднені багаторічні дані, зведені за середньомісячними показниками: 1) розподілу міді в зразках еолової речовини (г/т, середньомісячний вміст за період досліджень), 2) щомісячна кількість днів з опадами (середньомісячні багаторічні дані)

Аналіз даних засвідчив, що єдиним значущим фактором, з величиною кореляційного зв'язку 0,7, було часове співвідношення між щомісячним розподілом вмісту міді в атмосферній речовині (дані за період досліджень) та багаторічними даними щомісячної кількості днів з опадами (рис. 1).

Щодо аналізу морфологічних та речовинних характеристик еолових частинок, що містять мідь, електронно-мікроскопічні дослідження засвідчили наступне: вміст міді у фрагментах речовини, в більшості, не перевищує 0,7 %, (максимальна концентрація – 1,9 %); за формою та морфологічними особливостями зазначені частинки можна віднести як до диспергаційної складової еолової речовини, так і до конденсаційної; хімічний склад частинок (основні оксиди) свідчить про загальну тенденцію щодо зв'язування міді з Al_2O_3 в складі сферул, та з Fe_2O_3 – в уламковій складовій.

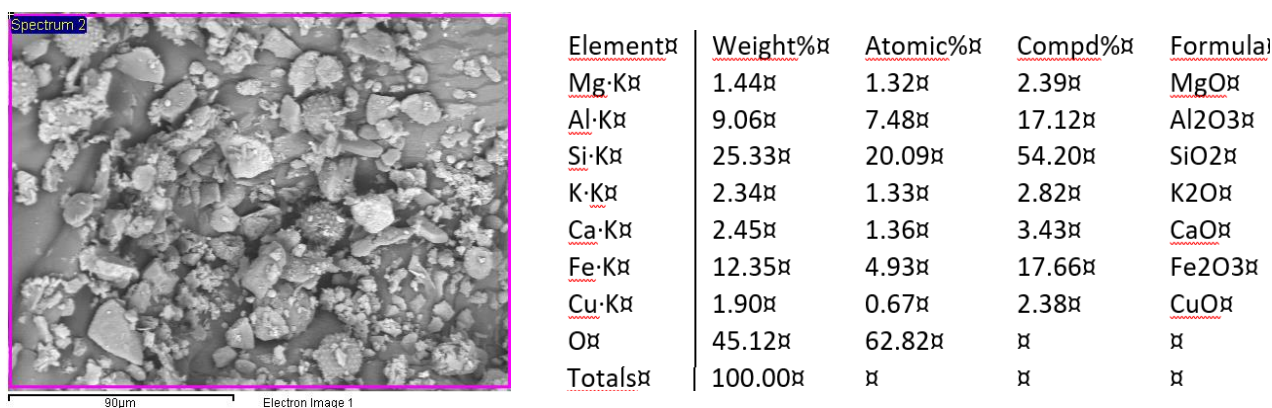


Рис. 2. Електронно мікроскопічний знімок та хімічний склад фрагменту проби еолової речовини (відібраний в проміжку часу 15.07. – 15.08. 2015)

Для визначення вмісту рухомих форм міді в зразках, які фактично визначають ступінь біологічної доступності елементу, був використаний метод послідовного екстрагування, який полягає в послідовній обробці зразків розчинами різних реагентів, починаючи з дистильованої води та завершуючи повним розкладом зразків хлоридною та азотною концентрованими кислотами. В даній роботі була використана наступна схема екстрагування: 1) водорозчинні сполуки міді (екстрагент – дистильована вода), 2) обмінні та легкорозчинні форми (екстрагент – магнію хлорид), 3) зв'язані з карбонатами (екстрагент – ацетатний буфер), 4) зв'язані з органічними речовинами (екстрагент – перекис водню), 5) зв'язані з гідроксидами заліза та мангану (екстрагент – гідроксиламін гідрохлорид), 6) зв'язані в кристалічних ґратках мінералів (мокре озолення зразка сумішшю концентрованих кислот).

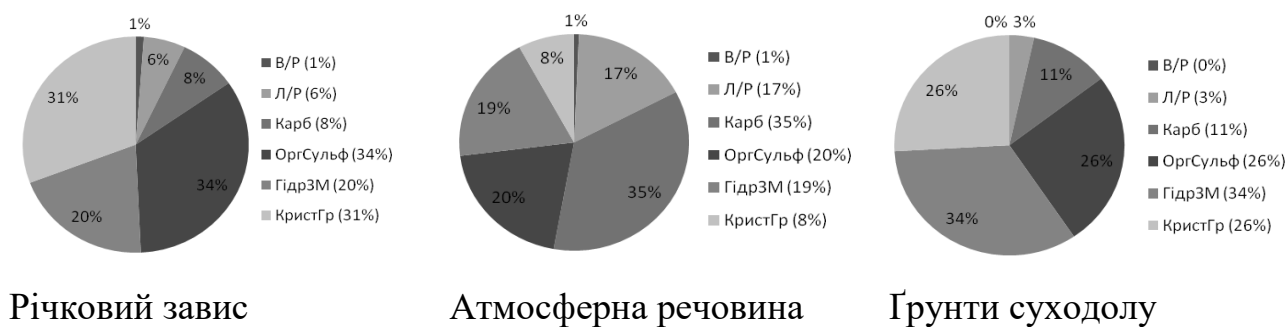


Рис. 3. Розподіл різних форм міді в досліджуваних зразках, %

Показано (рис. 3), що за збільшенням легкорозчинних та обмінних форм елементу, що володіють високою біологічною доступністю та можуть легко потрапляти в організм людини (вільні іони міді, розчинні комплексні сполуки, водорозчинні органічні сполуки), досліджені зразки можна розкласти в ряд:

Річковий завис > ґрунти суходолу > атмосферна речовина.

В той час, як валовий вміст міді у відібраних зразках зростає в ряді:

Ґрунти суходолу > річковий завис > атмосферна речовина
50 мг/кг 104 мг/кг > 450 мг/кг

Наостанок, слід визначити актуальність проведення досліджень розподілу міді в компонентах міського середовища Запоріжжя – зокрема її рухомих форм та гранулометричного і речовинного складу частинок – її носіїв. Такі дослідження, що базуються на основі безперервних натурних спостережень, можуть бути покладені в основу роботи з корегування нормативних показників санітарно-гігієнічної умов у житловій зоні індустріально розвинутих міст відповідно до геохімічних характеристик міського середовища, і в першу чергу – приземної атмосферної речовини.

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ
ПРОГРАМ 3D-МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ
СПЕЦІАЛІСТІВ У СФЕРІ ІННОВАЦІЙНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ**

Станкович Д.Г., Кириличенко І.А., Банник Н.Г., Ковальов С.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

sv_kovalyov@i.ua

Підготовка майбутніх фахівців передбачає три основні елементи:

- базові технічні знання;
- практичні навички виконувати розрахунки обладнання;
- вміння використовувати комп'ютерні програми для проектування і розрахунків.

Якщо з першими двома елементами наші університети протягом багатьох десятирічь сплавляються відмінно, то використання сучасних комп'ютерних програм в навчальному процесі гальмується їх високою вартістю.

В даній роботі ми поділимося власним досвідом використання нових комп'ютерних технологій.

Для кваліфікованого технічного фахівця, технолога або механіка, важливим є вміння швидкого та безпомилкового конструювання обладнання. Згідно до нашого досвіду, програмним забезпеченням, яке дозволяє вирішувати ці задачі є продукт *SolidWorks* корпорації *Dassault Systèmes SolidWorks Corporation*. Цей програмний продукт дозволяє проектувати різне хімічне, харчове та інше обладнання (навіть ракетно-космічне). ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» має ліцензію на програмний продукт *SolidWorks*, що дозволяє вести підготовку бакалаврів та магістрів, в межах дисципліни «Системи автоматизованого проектування» [1, 2], для надання необхідних навичок проектування за допомогою цього продукту (приклад проектування наведено на рис.1). Основними перевагами якого є інтуїтивно зрозумілий інтерфейс; під-

тримка українських та міжнародних стандартів; велика кількість бібліотек, що містять стандартні вироби; аналіз на міцність методом кінцевих елементів; аналіз потоків рідин та газів (*Flow Simulation*); можливість комп'ютерної візуалізації (рэндерингу) зображення виробу; підготовка технічної документації за ДСТУ. Недоліком цієї комп'ютерної програми є висока вартість ліцензії на рік.

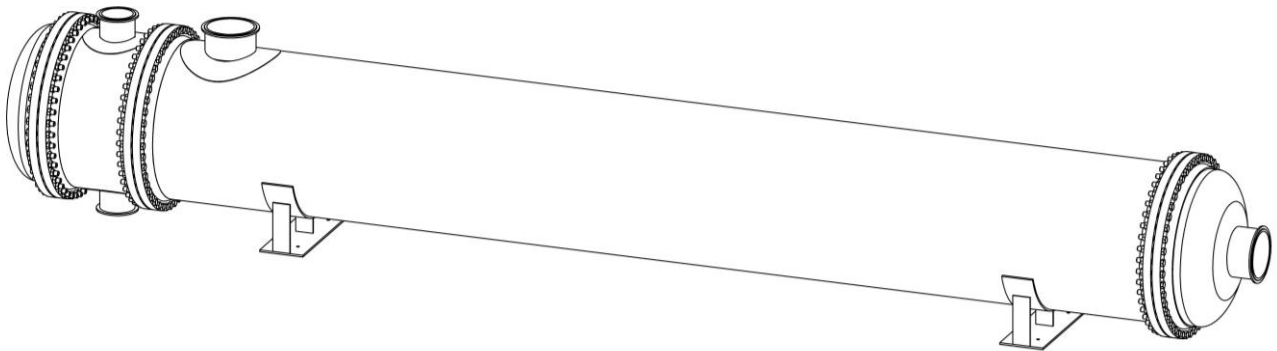


Рис. 1. Комп'ютерна 3D-модель кожухотрубчастого теплообмінника

Результатами впровадження *SolidWorks* в навчальний процес є працевлаштування студентів кафедри інноваційної інженерії (авторів тез доповіді) в конструкторському бюро Южного машинобудівного заводу, де вони проектують двигуни для космічних апаратів.

Література

1. Райкин Л. И., Сидорук Р. М., Соснина О. А., Якунин В. И. Инновационная стратегия информатизированной геометрической и графической подготовки в высшем техническом профессиональном образовании // *CAD master*. 2002. № 37. – С. 18-22.
2. Фазлулин Э. М., Рябов В. А., Яковук О. А. Использование программ 3D-моделирования при обучении инженерной графике // *Вопросы теории и практики*. Тамбов: Грамота. 2018. № 2(10). – С. 54-58.
<https://doi.org/10.30853/pedagogy.2018-2.12>.
(www.gramota.net/materials/4/2018/2/12.html)

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВІТАМІНУ «С» У ФРУКТОВИХ СОКАХ І НЕКТАРАХ ЙОДОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ АНАЛІЗУ

Батуріна К.І., Рівна С.А.

Технологічний фаховий коледж

Дніпровського державного аграрно-економічного університету

пр. Дмитра Яворницького 72, 49000, м. Дніпро

iltchenkosvetlana@gmail.com

Проблема збереження здоров'я у сучасному світі за наявності екологічних проблем, в стресових ситуаціях, як ніколи турбує більшу частину населення планети. Здавна людям була відома корисна дія соків і напоїв деяких рослин, насамперед з плодів шипшини, ягід чорної смородини, горобини, із фруктів, свіжих овочів, хвої, червоного перцю тощо. З часом з'ясувалося, що це зумовлено наявністю в таких рослинах аскорбінової кислоти, або вітаміну С. Саме цей вітамін підтримує захисні механізми організму до інфекцій і стійкість до токсичних речовин; бере участь в окисно-відновних процесах, впливає на стан білкового обміну у м'язах, на регуляцію обміну деяких амінокислот; покращує еластичність кровоносних судин, засвоєння заліза, підвищує процеси кровотворення та згортання крові; має позитивний регулюючий вплив на обмін холестерину; підтримує стійкість організму до стресів [1].

Добова потреба здорової людини у вітаміні С складає 60-100 мг. Людський організм в ході еволюції втратив здатність синтезувати вітамін С, тому всю необхідну його кількість отримує з рослинними продуктами харчування.

За результатами аудиту ринку соків, здійсненого компанією «Pro-Consulting», українці віддають перевагу брендам соків «Sandora», «Rich», «Садочок», «Наш сік» і «Jaffa» [2]. Незмінними фаворитами продаж являються апельсинові і яблучні соки та нектари. Саме тому ми вирішили проаналізувати вміст вітаміну С у цих напоях, та порівняти його із вмістом вітаміну С у свіжовичавлених соках.

Дослідження проведено з використанням йодометричного методу аналізу [3]. В основі методу лежить здатність 1 моль (176 г) аскорбінової кислоти в результаті її взаємодії з 1 моль (254 г) йоду, окислюватися до дегідроксоаскорбінової кислоти: $C_6H_8O_6 + J_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2HI$. Результати дослідження наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Вміст вітаміну С у соках і нектарах різних виробників

№	Об'єкт дослідження	Виробник	V (J ₂) середній, мл/ на 25/50 мл напою	Маса вітаміну С (мг) у 100 мл напою
1.	Фреш яблучний («Голд»)	власне приготування	1,23/ 50 мл	2,1648
2.	Садочок (яблучний нектар освітлений пастеризований)	ТОВ «Сандора»	0,23/ 50 мл	0,4048
3.	Наш сік (яблучний нектар освітлений пастеризований)	СП «Вітмарк-Україна» ТОВ	0,23/ 50 мл	0,4048
4.	Sandora (яблучний сік відновлений освітлений пастеризований)	ТОВ «Сандора»	0,6/ 50 мл	1,0560
5.	Rich (яблучний сік, освітлений, відновлений продукт стерилізований та асептично упакований)	ІП «Кока-Кола Беверіджиз Україна Лімітед»	0,36/ 50 мл	0,6336
6.	Jaffa (яблучний сік освітлений відновлений пастеризований)	СП «Вітмарк-Україна» ТОВ	0,4/ 50 мл	0,7040
7.	Фреш апельсиновий	власне приготування	16,56/ 25мл	58,2912
8.	Садочок (апельсиновий нектар неосвітлений стерилізований)	ТОВ «Сандора»	4,25/ 25 мл	14,9600
9.	Sandora (апельсиновий сік відновлений неосвітлений пастеризований)	ТОВ «Сандора»	10,70/ 25 мл	37,6640
10.	Rich (апельсиновий нектар, з м'якоттю, пастеризований та асептично упакований)	ІП «Кока-Кола Беверіджиз Україна Лімітед»	12,80/ 25 мл	45,0560
11.	Jaffa (апельсиновий сік відновлений пастеризований)	СП «Вітмарк-Україна» ТОВ	9,55/ 25 мл	33,6160

У пастеризованих апельсинових соках «Sandora» та «Jaffa» кількість вітаміну С у порівнянні з соком-фреш менша у 1,55 – 1,73 рази. Апельсиновий нектар «Садочок» найбільшій на вітамін С, його кількість у 3,89 рази менша ніж у апельсиновому фреші. Апельсиновий нектар «Rich» містить досить велику кількість вітаміну С, проте він штучно доданий до напою, про що виробник зазначив на упаковці. Усі яблучні соки і нектари містять вітамін С у значно менших кількостях ніж апельсинові.

Більшість соків, вироблених на підприємствах – це відновлені соки. За якістю вони поступаються сокам прямого відтискання, так як пройшли термічну обробку, в результаті чого втратили значну частину вітамінів. На відміну від соків, нектари – це продукти, що містять 25 - 50% натурального соку, решта – вода, цукор, мед тощо. Вміст вітамінів у нектарах дуже низький.

Таким чином найбільш корисними для організму являються соки-фреш. Їх необхідно готувати невеликими порціями і зразу ж споживати, тому що вітаміни і ферменти, які у них знаходяться, дуже швидко окиснюються.

Література

1. Зубар Н.М. Основи фізіології та гігієни харчування: Підручник.–К.: Цент учб. літ, 2010. – 336 с.
2. Аналітика ринків. Фінансовий консалтинг «Pro-Consulting» [Електронний ресурс]: - Режим доступу: <https://pro-consulting.ua/ua/pressroom/issledovanie-rynka-sokov-v-ukraine-prognozy-na-2020g-i-retrospektiva>.
3. Харчова хімія : метод. вказ. до виконання лабор. робіт для студентів напр. підготовки 6.051701 "Харчові технології та інженерія" / уклад.: О. Л. Гуменюк. – Чернігів : ЧДТУ, 2013. – 151 с.

**ІННОВАЦІЙНІ ПРИЙОМИ ОДЕРЖАННЯ ВИНОГРАДНОГО СУСЛА
ДЛЯ БІЛИХ ВІНОМАТЕРІАЛІВ**

Кічура Д. Б.

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів

dariia.b.kichura@lpnu.ua

За прийнятою в Україні класифікацією вина поділяються на два типи – "тихі" і ті, що містять CO₂. Типи вин розрізняються за хімічним складом, органолептичними властивостями, технологією одержання. Столові вина – це напої, одержані бродінням свіжого виноградного соку без додавання спирту. При виробництві сухих виноградних вин сік зброджується повністю, "насухо" (тобто весь цукор зброджується дріжджами), і в готовому вині цукор практично відсутній. Напівсолодкі сухі вина одержують внаслідок неповного збродження соку внаслідок зупинки бродіння (охолодженням, пастеризацією та ін.) в той момент, коли в суслі лишається 3 ... 8 % мас. цукру. Десертні та кріплені вина одержують шляхом неповного зброджування виноградного сусла і зупинки бродіння додаванням ректифікованого спирту [1 – 5].

Технологія білих столових вин опрацьована давно, для збереження якості і стійкості, вина необхідний захист від переокиснення і дії сторонніх мікроорганізмів. Відтак застосовують сірчистий ангідрид або диоксид сірки, який виконує функції як антиоксиданту, так і антисептику. Білі вина не такі екстрактивні, містять 9...12 % об. етилового спирту і мають титровану кислотність 4... 7 г/дм³[6 – 10]. З минулого сторіччя, крім теплової обробки і відстоювання, застосовують методи адсорбційної очистки вин з метою підвищення їх біологічної та агрегативної стійкості, збільшення гарантійного терміну зберігання та покращення візуальних та органолептичних характеристик. Крім егалізації вино матеріалів за допомогою бентоніту, його ще активно застосовують під час процесу бродіння, особливо білих вино матеріалів. Дослідження показують ефективність використання бентоніту на стадії зброджування, як такого, що пок-

ращує якість виноматеріалів. При бродінні з використанням бентоніту його вводять в сусло без відстоювання або після разом з дріжджовим розведенням. Ферменти, що окислюють сусло збираються на бентоніті, оточуються ним після чого втрачають контакт з киснем. Бурхливе бродіння, що після цього починається інактивує оксидази за рахунок біологічної дії дріжджів. При бродінні дріжджова маса рівномірно розподіляється на завислих у суслі часточках бентоніту, що зумовлює інтенсифікацію процесу бродіння. Бродіння сусла на бентонітовій суспензії, особливо для білих виноматеріалів, дещо відстає від бродіння зразків з додаванням порошку бентоніту. Це особливо помітно у перші 8 діб процесу бродіння, наступні ж 10 ... 12 діб процес майже вирівнюється для Аліготе та Рислінгу, для Ркацтелі – показники вищі. Це можна пояснити тим, що суспензія бентоніту обволікає дріжджові клітини й утруднює доступ кисню.

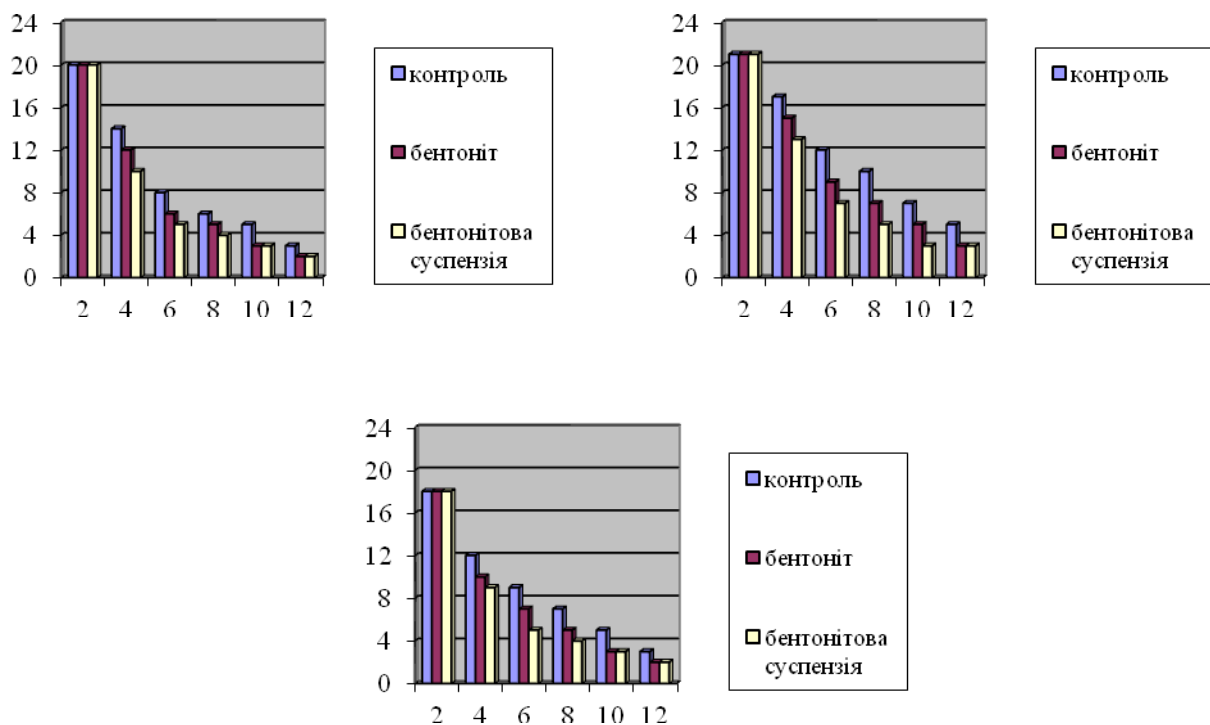


Рис. 1. Залежність тривалості процесу бродіння сорту винограду Аліготе, Ркацтелі та Рислінг, відповідно

Коли процес бродіння завершується бентоніт, чи його суспензія осідають, беручи з собою частину азотистих речовин. Пектинові речовини не заважають цьому процесу, оскільки при бродінні піддаються пектолізу. Якщо спостерігати

за процесом бродіння. Використовуючи суспензію бентоніту при однаковому дозуванні бродіння завершується на 2 ... 3, а на порошку бентоніту на 3 ... 4 добу раніше за контрольну пробу. Згідно органолептичних показників, зразки, що вибродили на бентоніті, мають вищу якість на 0, 5 бала, їх смак м'якший та набагато сильніший аромат. Органолептичні характеристики дуже важливі особливо для сортових вин, в першу чергу – це аромат, при використанні бентоніту активність окислювальних ферментів мінімальна, що попереджає утворення окисних сполук, на це вказує окисно-відновний потенціал виноматеріалу. На збереження сортового аромату має вплив окисно-відновний потенціал виноматеріалу, що встановлюється після завершення процесу бродіння. Розроблено алгоритм оцінки придатності сорту винограду для приготування білих столових ординарних вин (див. рис. 2). Аналіз даних відповідно до розробленого алгоритму показує, що найбільш відповідає цим вимогам виноград сорту Ркацителі.

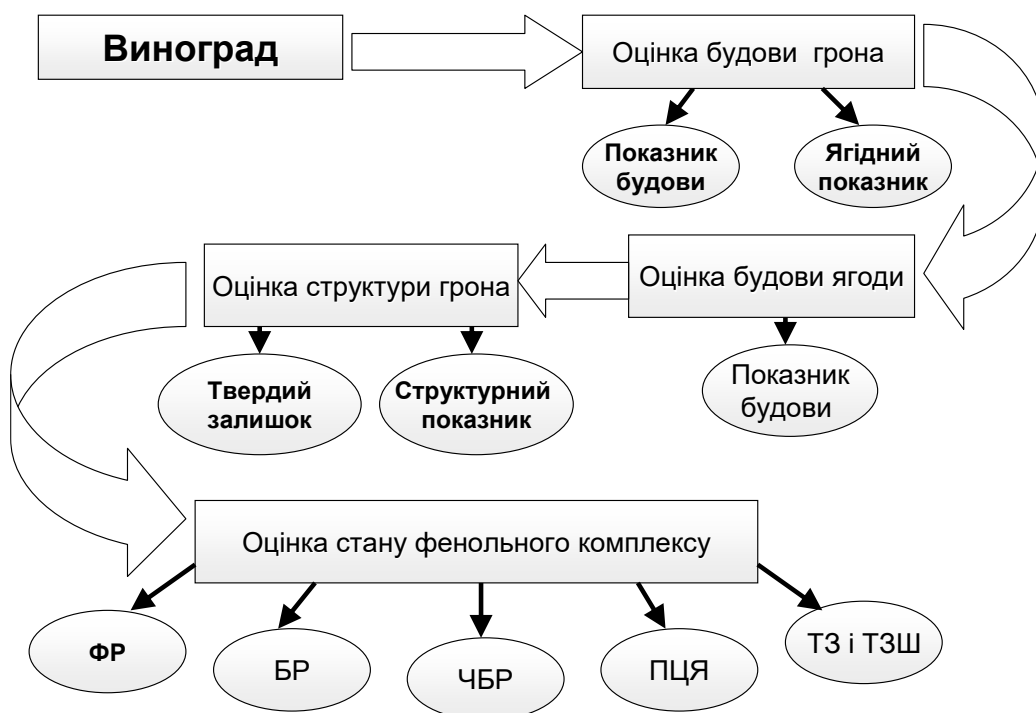


Рис. 2. Алгоритм оцінки придатності сорту винограду

Відтак, можна отримати цінне столове біле вино, яке містить вітаміни та мікроелементи, й частково може мати лікувальні властивості, а також асептичні, бактерицидні та дієтичні. Вживання натурального вина в певній кількості

корисне для здоров'я й зменшує потреби у більш міцних алкогольних напоях, які шкодять людині.

Література

1. Проблеми галузі. Винна карта – в Україні без українського ? ВиноГрад. Журнал для виробників та шанувальників вина. № 9-10, 2013. – С. 5 – 9.
2. Розвиток виноградно-виноробної галузі України: що хвилює виробників. ВиноГрад. Журнал виробників та шанувальників вина. № 6-8, 2013. – С. 4 – 6.
3. Українське виноробство конкурентноспроможне, але... ВиноГрад. Журнал для виробників та шанувальників вина. № 1-3, 2013. – С. 3 – 5.
4. Костенко В. П. Культуру споживання вина треба підвищувати негайно. ВиноГрад. Журнал виробників та шанувальників вина. № 4-5, 2014. – С. 9 – 11.
5. Ковалевский К.А., Ксенжук Н.И., Слезко Г.Ф. Техника и технология виноделия: Учебное пособие. – Киев: Фирма "ИНКОС", 2004. – 560 с.
6. Валуйко Г. Г. и др. Стабилизация виноградных вин / Г. Г. Валуйко, В. И. Зинченко, Н. А. Мехузла. Изд. 3 доп. – Симферополь: Таврида, 2002. – 184 с.
7. Білько М. В., Тенетка А. І. Удосконалення технології білих столових вин з використанням антиоксидантів. Харчова промисловість України. Науковий журнал. № 10-11, 2011. – С. 21 – 24.
8. Матко С.В., Мельник Л.М. Моделювання і оптимізація процесу адсорбційного очищення купажу палигорськітом. Харчова промисловість України. Науковий журнал. № 9, 2010. – С. 32 – 36.
9. Агеева В. Н. Влияние погодных условий на химический состав и качество виноградных вин. Научно-теоретический и производственный журнал. Виноделие и виноградарство. № 4, 2012. – С. 18 – 22.
10. Устаров М. К. Пороки виноградных виноматериалов и способы их устранения. Научно-теоретический и производственный журнал. Виноделие и виноградарство. № 2, 2010. – С. 20 – 24.

АНАЛІЗ ЯБЛУЧНИХ ЧІПСІВ

Петрушина Г.О., Швець С.С., Миколенко С.Ю.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

petrushyna.h.o@dsau.dp.ua

Фруктові чіпси відносяться до категорії продуктів, призначених для перекусу між прийомами їжі і мають назву «снеки». Вони є більш корисною альтернативою традиційним чіпсам з картоплі, так як вони не містять консервантів, барвників та канцерогенів, що утворюються в процесі смаження та є альтернативою свіжим фруктам у зимово-весняний період року [1].

Сьогодні виробники пропонують різноманітний асортимент натуральних фруктових снеків, серед яких особливе місце займають яблучні чіпси. Їх користь забезпечують такі натуральні сполуки і речовини, як глюкоза, фруктоза, рослинна клітковина, кислота яблучна, пектин, залізо і т.д. При вживанні яблучних чіпсів людина отримує дозу вітаміну С, який сприяє підтримці імунної системи і нормальній роботі серця. Пектин відмінно справляється з регулюванням діяльності травної системи, надаючи при цьому протимікробну дію, сприяє виведенню з організму важких металів і токсинів. Калій та залізо забезпечують інтенсивний ріст і правильний розвиток, беруть участь в обмінних процесах.

Для виготовлення яблучних чіпсів яблука помили, видалили серцевину, змололи. Після видалення соку з яблучного жмиху сформували чіпси прямокутної форми та сушили зразки у сушильній шафі протягом 40 хвилин.

Провели визначення кількості вітаміну С та загальної кислотності отриманих зразків та яблучних чіпсів відомих промислових марок титриметричним методом (табл. 1).

Найбільший вміст аскорбінової кислоти міститься у чіпсах марки «Sosedі» (153,9 мг/100 г), ці яблучні чіпси виробляються з сорту кислих яблук, як вказано на етикетці товару. Найменший вміст в лабораторних чіпсах з перемеленого яблука (56,7 мг/100 г). Це пов'язано з технологією виготовлення чіпсів. Яблуко для переробки не нарізають на шматочки, а змелюють та видаляють сік з яблу-

чного жмиху, отже, частина вітаміну С втрачається у процесі виготовлення чіпсів.

Таблиця 1. Загальна кислотність та вміст вітаміну С у яблучних чіпсах

Зразок	«Sosedі»	«Премія Джон»	«Премія Сміт»	Чіпси з меленого яблука
m(AK), мг/100 г	153,9	126,6	109,3	56,7
Кислотність, град.	0,4	0,21	0,46	0,43

Кислотність яблучних чіпсів залежить від сорту яблук, що були використані для їх виготовлення. Чіпси з меленого яблука, незважаючи на технологію виготовлення, містять достатню кислотність внаслідок використаних для їх виготовлення яблук сорту «Семеренка» та мають виражений солодко-кислий смак.

Література

1. Снежкін Ю.Ф., Шапар Р.О., Сорокова Н.М., Гусарова О.В. Розробка технології виробництва нових форм сушених продуктів. Промышленная теплотехника, г. Киев, 2015. Т. 37. № 6. – С. 29–37.

УДК 577.1+577.11+577.2+581.1

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПОХІДНИХ ІМІДАЗО[1,2-с]ПРИМІДИНУ НА РІСТ РОСЛИН ЯЧМЕНЮ ПРОТЯГОМ ПЕРІОДУ ВЕГЕТАЦІЇ

Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І.,

Копіч В.М., Соломянний Р.М., Броварець В.С.

Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ,

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

вул. Мурманська, 1, 02094, м. Київ, vTsygankova@ukr.net

Ячмінь (*Hordeum vulgare* L.) належить до економічно важливих зернових культур, який широко культивується в Україні та інших країнах [1]. Завдяки наявності широкого спектру біологічно активних речовин, які містяться в зерні

ячменю (білки, жири, вуглеводи, вітаміни), ця культура застосовується в харчовій та медичній галузях [2].

На сьогодні в аграрній галузі широко застосовуються регулятори росту для поліпшення росту та підвищення врожайності цієї культури [3, 4]. Не дивлячись на існуючі технології вирощування ячменю, вельми актуальним питанням є розробка нових ефективних регуляторів росту ячменю, які прискорюють ріст та розвиток цієї важливої сільськогосподарської культури, підвищують врожайність та надають стійкість рослинам до несприятливих факторів навколишнього середовища.

Значний теоретичний та практичний інтерес представляє розробка нових ефективних регуляторів росту ячменю на основі синтетичних похідних піримідину, які, як свідчать проведені нами раніше дослідження, виявляють високу регулюючу активність на ріст та розвиток рослин томату [5, 6].

Метою даної роботи є дослідження впливу на ріст та розвиток рослин ячменю похідних імідазо[1,2-с]піримідину, синтезованих в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України: Сполука №1: 8-Метансульфоніл-2,6-дигідро-3*H*-імідазо[1,2-с]піримідин-5-он (MW=215.23); Сполука №2: 6-(2-Гідроксиетил)-8-метансульфоніл-2,6-дигідро-3*H*-імідазо[1,2-с]піримідин-5-он (MW=259.29); Сполука №3: Оцтова кислота 2-(8-метансульфоніл-5-оксо-2,3-дигідроімідазоімідазо[1,2-с]піримідин-6-іл)-етилловий естер (MW=363.39); Сполука №4: 8-Бензилсульфоніл-6-*p*-толіл-2,6-дигідро-3*H*-імідазо[1,2-с]піримідин-5-он (MW=367.43); Сполука №5: 6-Бензил-8-метансульфоніл-2,6-дигідро-3*H*-імідазо[1,2-с]піримідин-5-он (MW=305.36); Сполука №6: 8-Метансульфоніл-6-феніл-2,6-дигідро-3*H*-імідазо[1,2-с]піримідин-5-он (MW=291.33), та аналіз сортоспецифічності їх дії.

Рістрегулюючу активність похідних імідазо[1,2-с]піримідину порівнювали з активністю фітогормонів ауксинів: ІОК (2-(1*H*-індол-3-іл)оцтова кислота, MW=175.19) та 2,4-Д (2,4-Дихлорофенокси)оцтова кислота, MW=221). Морфометричні показники рослин ячменю, вирощених в лабораторних умовах протя-

гом 45-ти діб, визначали за допомогою керівництва [7] та методів статистичного аналізу [8].

Отримані результати досліджень свідчать, що за умов обробки насіння водними розчинами хімічних сполук у концентрації $10^{-8}M$, значно поліпшуються морфометричні показники (довжина проростків та коренів, см) у 45-ти тижневих рослин ячменю сортів Геліос, Командор, Аватар та Святого, вирощених в лабораторних умовах.

У ячменю сорту Геліос під впливом сполук № 1, 2, 4, 5 та 6 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 6-54 % по відношенню до контролю, на 8-19 % по відношенню до ІОК, на 3-10 % по відношенню до 2,4-Д; довжини коренів – на 4-85 % по відношенню до контролю, на 12-15 % по відношенню до ІОК, на 6-35 % по відношенню до 2,4-Д. У ячменю сорту Командор під впливом сполук № 1, 2, 4, 5 та 6 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 1-47 % по відношенню до контролю, на 1-31 % по відношенню до 2,4-Д; довжини коренів – на 14-55 % по відношенню до контролю, на 6-11 % по відношенню до 2,4-Д. У ячменю сорту Аватар під впливом сполук № 2, 3, 4 та 5 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 5-47 % по відношенню до контролю, на 3 % по відношенню до ІОК, на 1-12 % по відношенню до 2,4-Д; довжини коренів – на 21-60 % по відношенню до контролю, на 7 % по відношенню до ІОК, на 8-20 % по відношенню до 2,4-Д. У ячменю сорту Святогор під впливом сполук № 2, 3, 4 та 5 підвищувались у середньому показники довжини проростків – на 5-24 % по відношенню до контролю, на 3-17 % по відношенню до ІОК, на 5-10 % по відношенню до 2,4-Д; довжини коренів – на 6-68 % по відношенню до контролю, на 21-37 % по відношенню до ІОК, на 8-57 % по відношенню до 2,4-Д.

Отримані результати свідчать про сортоспецифічність дії похідних імідазо[1,2-с]піримідину. Серед досліджуваних сполук найвищу активність на усіх 4-х сортах рослин ячменю виявили сполуки №4 та №5. Сполука №4 містить фенілсульфонільну групу у піримідиновому фрагменті та толільний замісник біля атома азоту. Сполука 5 містить метилсульфонільну групу та бензильний замісник біля атома азоту піримідину.

Запропоновано практичне використання найбільш біологічно активних синтетичних сполук, похідних імідазо[1,2-с]піримідину для поліпшення росту та розвитку культури ячменю протягом періоду вегетації.

Література

1. Касаткіна Т.О., Гамаюнова В.В. Перспективи та особливості вирощування ячменю ярового на Півдні України. Наукові горизонти. 2018, № 7-8 (70). – С. 131 - 138.
2. Лінчевський А.А. Ячмінь - джерело здорового способу життя сучасної людини. Рослинництво, кормовиробництво. Вісник аграрної науки, 2017, С. 14 – 21.
3. Ervio L.R., Heikki J., Markku K., Heikki H., Arjo K., Paavo S. Benefit of using plant growth regulators in fodder barley. Agricultural and Food Science, 1995, 4. – P. 429-443.
4. McMillan T., Tidemann B.D., O'Donovan J.T., Izydorczyk M.S. Effects of plant growth regulator application on the malting quality of barley. J Sci Food Agric, 2020,100(5). – P. 2082-2089.
5. Tsygankova V., Andrusevich Ya., Shtompel O., Kopich V., Solomyanny R., Bondarenko O., Brovarets V. Phytohormone-like effect of pyrimidine derivatives on regulation of vegetative growth of tomato. International Journal of Botany Studies, 2018, 3(2). – P. 91-102.
6. Tsygankova V.A., Andrusevich Ya.V., Shtompel O.I., Kopich V.M., Solomyanny R.M., Brovarets V.S. Study of regulating activity of synthetic low molecular weight heterocyclic compounds, derivatives of pyrimidine on growth of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) seedlings. International Journal of ChemTech Research, 2019, Vol.12, No.05. – P. 26-38.
7. Voytsehovska O.V., Kapustyan A.V., Kosik O.I., Musienko M.M., Olkhovich O.P., Panyuta O.O., Parshikova T.V., Glorious P.S. Plant Physiology: Praktykum / Ed. Parshikova T.V. Lutsk: Teren, 2010. – 420 p.
8. Bang H., Zhou X.K., van Epps H.L., Mazumdar M. (Eds.) Statistical Methods in Molecular Biology. Series: Methods in molecular biology. New York: Humana press, 2010, Vol. 13, № 620. – P. 636.

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЗОЛИ ТЕС

Харитонов М.М.¹, Рула І.В.¹, Іваненко В.В.¹, Березняк О.О.²

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

iryua.chem79@gmail.com

²Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»

пр. Дмитра Яворницького, 19, 49005, м. Дніпро

При виробництві електроенергії на теплових електростанціях (ТЕС) в залежності паливних систем, які застосовуються, після спалювання вугілля утворюються тверді відходи двох видів: зола винесення (летюча зола) і шлак. Приблизно 80% мінеральної частини вугілля переходить в золу винесення, що уловлюється в циклонах і на електрофільтрах, а до 20% переходить в шлак, який накопичується в шлакових бункерах під топкою. Враховуючи характеристики фільтрів і реальну їх ефективність, ступінь уловлювання золи-винесення становить 95%, тобто 5% золи-винесення щорічно викидається в атмосферу. Але і при максимальному очищенні димових газів ступінь уловлювання не перевищує 99% [1]. Потім методом гідровидалення золу і шлаки переміщують на відвали, де вони складуються і зберігаються на відкритому повітрі або під шаром води.

На сьогодні золу ТЕС широко використовують при виробництві сорбентів нафтопродуктів і важких металів, теплоізолюючого утеплювального покриття, мало сірчаного відновника, палива, сировини для будматеріалів. Вуглецевмісний концентрат є також ефективним сорбентом аполярних і поверхнево-активних речовин (ПАР), в тому числі і нафтопродуктів.

Утворений зольний кек (мінеральна фракція золи) може мати зольність 90-95%. Зневуглецьовані алюмосилікати можуть знайти різноманітне застосування при виробництві будівельних матеріалів і виробів, композитів, в металургії та інших галузях.. Також зола винесення може бути використана в якості за-

міни активованого вугілля для очищення стічних вод, що містять, наприклад, азобарвники метиленовий блакитний і метиленовий червоний [2]. Оскільки на кінець 2014 року на Україні було 36 діючих ТЕС, то дослідження властивостей та використання золи досі залишається важливим питанням. Для дослідження термічних властивостей золи застосовували термо-гравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) аналізи. Дослідження проводили в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/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. Нами було досліджено золу Придніпровської (м. Дніпро), Зміївської (Зміївський район Харківської області) та Криворізької (Дніпропетровська область), які працюють на вугіллі марки П (пісне) та АШ (антрацитовий штиб) із вмістом вуглецю більше 90 %, а вмістом летких сполук менше 12%. Як відомо Зміївська та Криворізька ТЕС мають установки допалювання золи, що підтверджується результатами дослідження (зола має 6 та 10 % летких речовин), в той час як зола ПДГРЕС, яка не обладнана такою установкою має більше 40 % летких речовин (рис. 1 а).

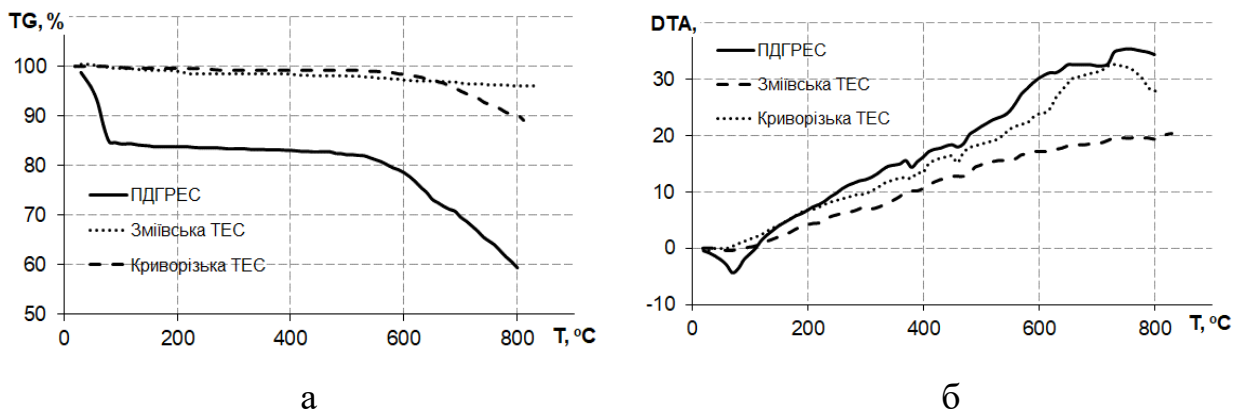


Рис. 1. Криві термічного (а) та диференціально-термічного (б) аналізів золи ТЕС

Основана втрата маси золи ПДГРЕС відбувається в температурному інтервалі від 20 до 100 °С, що пояснюється наявністю ~ 15% вологи. Теплові ефекти при спалюванні золи ПДГРЕС найбільший, так як в якості сировини використовується вугілля марки АШ [3] (рис. 1б), Криворізька ТЕС крім марки АШ використовує також вугілля марки П [3], яке являється більш пісним, тому і теп-

ловий ефект дещо менший, ще менший тепловий ефект при диференціально-термічному аналізі золи Зміївської ТЕС, яка в якості сировини використовує лише вугілля марки П [4]. Як добриво кам'яновугільна зола стоїть на останньому місці за поживністю в порівнянні з золою, одержуваних від спалювання всіх інших різновидів палива. У кам'яновугільній золі всі речовини, що знаходяться в ній, перебувають в погано доступною для рослин формі, які в процесі горіння утворюють склоподібну масу. Крім того відомо, що у пробах золи можна виявити діоксини, які мають високу адгезію до розвинених поверхонь, перш за все до ґрунту, іншої золи тощо. Діоксини здатні асимілюватися із рослинами й через трофічні ланцюжки надходити до організму тварин й людини [6, 7], причому вони стійкі до умов оточуючого середовища й різних біологічних об'єктів, період їх розкладу у ґрунті складає від 10 до 20 років, у воді й донних відкладеннях – близько 2 років, а в організмі людини – близько 6-7 років.

Література

1. *James Hannan* Chemical Makeup of Fly and Bottom Ash Varies Significantly. <https://www.thermofisher.com/blog/mining/chemical-makeup-of-fly-and-bottom-ash-varies-significantly-must-be-analyzed-before-recycled/>
2. *Сарип Н.* Особенности адсорбции азокрасителей летучей золой // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – № 3. – С. 545-548. – ISSN 1026-3500.
3. Интегрированный річний звіт за 2014 год ДТЭК. <https://dtek.com/library/file/dtek-ar2014-ru.pdf>.
4. Характеристика оборудования электростанций. ПАО «Центрэнерго». <http://www.centrenergo.com/ru/activity/description/>
5. Вугільна зола як добриво. <https://peskiadmin.ru/uk/ugolnaya-zola-kak-udobrenie-kak-ispolzovat-zolu-v-kachestve-udobreniya.html>.
6. Волков В.С., Боев В.М. Гигиеническое значение накопления диоксина в окружающей среде (обзор) // Гигиена и санитария. – 1998. – № 3. – С. 52-57.
7. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы / Л.А.Федоров. – М.: Наука. 1993. – 266 с. – ISBN 5-02-001674-8.

Секція 3

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

**СИНТЕЗ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ БУДОВИ АЗОМЕТИНІВ НА ОСНОВІ
ПОХІДНИХ ЕТИЛ-4-АЦЕТИЛ-3,5-ДИМЕТИЛ-1H-ПІРОЛ-2-
КАРБОКСИЛАТУ**

Анан'єва В.В., Циганков О.В., Міхедькіна О.Й., Мельник І.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Курникова, 2, 61002, м. Харків

valeriya.ananieva@gmail.com

Однією з багатьох задач синтетичної органічної та медичної хімії є цільовий синтез не складних за своєю будовою молекул, які були б здатні до подальших хімічних трансформацій із суттєвим збільшенням молекулярного різноманіття [1] та утворенням бібліотек структурно-складних органічних сполук, що мають у своєму складі активні фармакофорні фрагменти та можуть проявляти потужну біологічну активність і бути будівельними блоками у розробці фармацевтичних препаратів. Такими «простими» сполуками могли б стати азометини (основи Шифа) [2] на основі гетероциклічних альдегідів, що містять вільний реакційний центр в α -положенні до карбонільної групи та арил(гетерил) амінів.

На основі 4-ацетил-3,5-диметил-1H-пірол-2-карбоксилату **1** (рис. 1) за реакцією Вільсмайєра-Хаака [3] нами синтезовано похідне β -хлорвінілальдегіду – 4-[(E)-1-хлор-3-оксопроп-1-еніл]-3,5-диметил-1H-пірол-2-карбоксилат **2**.

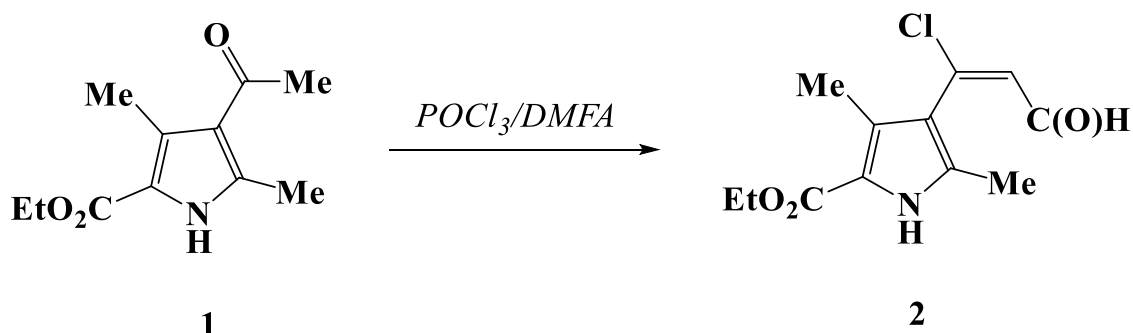
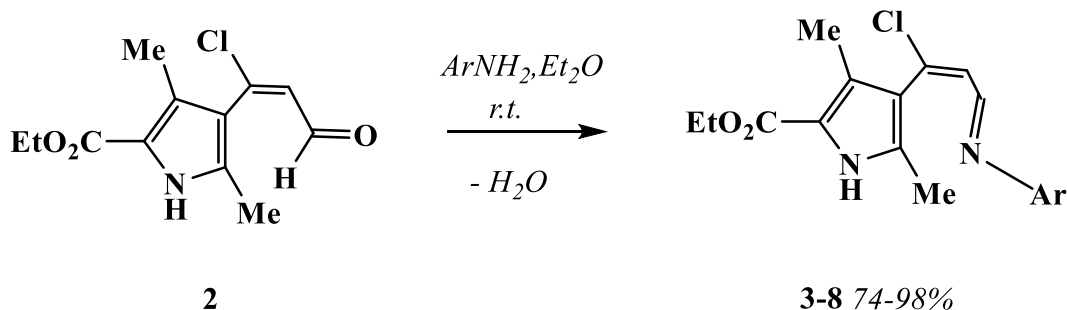


Рис.1. Схема синтезу етил 4-[(E)-1-хлор-3-оксопроп-1-еніл]-3,5-диметил-1H-пірол-2-карбоксилату **2**

Конденсацією альдегіду **2** з ароматичними амінами (4-похідні аніліну і нафтиламін) в середовищі абсолютного діетилового етеру за кімнатної температури впродовж кількох годин отримано нову бібліотеку відповідних азометинів **3-8** (рис. 2).



Ar= 4-Cl-C₆H₄ (**3**), 4-Br-C₆H₄ (**4**), 4-OMe-C₆H₄ (**5**), 4-Ac-C₆H₄ (**6**), 4-NO₂-C₆H₄ (**7**), 1-Naft (**8**)

Рис. 2. Схема синтезу етил 4-(1-хлор-3-(4-ариліміно)проп-1-єніл)-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбоксилатів **3-8**

Будову азометинів **3-8** підтверджено даними елементного аналізу, спектроскопією ЯМР ¹H та ІЧ, мас-спектрометрією. Отримані сполуки **3-8** за даними ТШХ і спектрів ЯМР ¹H є індивідуальними ізомерами (рис. 1). В спектрах ЯМР ¹H сигнали двох протонів олефінового та азометинового фрагментів молекули спостерігаються у вигляді дублетів в області 6.48-6.71 м.ч. і 8.57-8.65 м.ч. з КССВ ~ 8 Гц, спостерігаються сигнали також ароматичних протонів в області 6.81-8.37 м.ч. і всі сигнали протонів пірольного фрагменту.

Встановлено, що взаємодія альдегіду **2** з 5-аміно-3-(4-бромфеніл)-1*H*-піразолом та з 5-аміно-3-(4-толіл)-1*H*-піразолом в середовищі абсолютного діетилового етеру за кімнатної температури приводить до утворення етил 4-(3-(4-бромфеніл)-1*H*-піразол-5-іл)іміно)-1-хлорпроп-1-єніл)-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбоксилату **9** і етил 4-(3-(4-толіл)-1*H*-піразол-5-іл)іміно)-1-хлорпроп-1-єніл)-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбоксилату **10** з хорошими виходами (рис. 3).

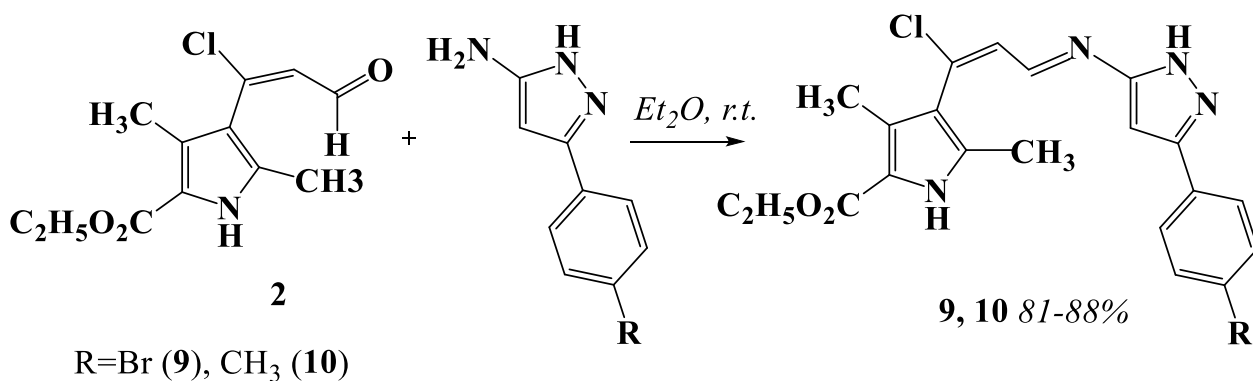


Рис. 3. Схема синтезу азометинів **9** і **10**

За даними ТШХ і спектрів ЯМР ¹H азометини **9** і **10** є індивідуальними ізомерами. В спектрах ЯМР ¹H в області 8.8 – 8.9 м.ч. спостерігається характерний дублет азометинового протону зв'язку HC=N, тоді як дублет альдегідного протону з області 10.0 м.ч. зникає.

Отримані сполуки мають у своєму складі фармакофорні фрагменти - пірольний цикл та азометинову групу - та представляють інтерес для подальших вивчень біологічної активності та можливості створення фармацевтичних препаратів нового покоління.

Література

- Schreiber, S. L. Target-Oriented and Diversity-Oriented Organic Synthesis in Drug Discovery // Science. 2000. 287 (5460). – P. 1964–1969. <https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1964>
- Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность // Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 612 с.
- О.Й. Міхедькіна, О.С. Пелипець, І.В. Перетяцько, та ін. Синтез полізаміщених тієнілпіролів і їх дослідження в якості регуляторів росту рослин // Журнал органічної та фармацевтичної хімії, 2019. Т. 17, вип. 2 (66). – С. 17-25. <https://doi.org/10.24959/ophcj.19.972>

ПРОЛОВІСНІ АЗОМЕТИНИ НА ОСНОВІ β -ХЛОРВІНІЛАЛЬДЕГІДІВ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ РЕАКЦІЇ УГІ

Циганков О.В.^{1,2}, Анан'єва В.В.¹, Міхедькіна О.Й.¹, Чебанов В.А.²

¹Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»

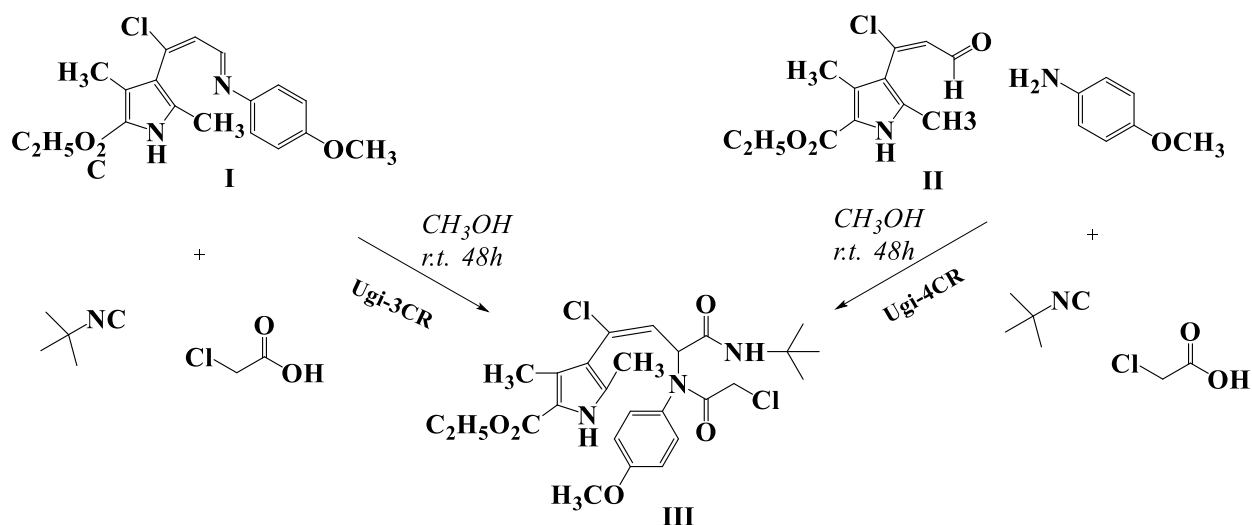
вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків

geminalsystems@gmail.com

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України

пр. Науки, 60, 61072, м. Харків

Основи Шиффа (азометини) є перспективними будівельними блоками для створення великої кількості бібліотек структурно-складних органічних сполук з метою ефективного пошуку нових біологічно активних речовин та нових компонентів функціональних матеріалів [1]. Успіх у реалізації подібних задач залежить від наявності простих синтетичних методів, що дозволяють досягти усіх рівнів молекулярної різноманітності (структурної складності молекул ярного скелету за рахунок різних за кількістю та типами циклів або ланцюгів, наявності стереогенних центрів, різних за природою замісників, у тому числі здатних до подальшої функціоналізації або перетворень, та ін.). Багатокомпонентні реакції є одним із потужних інструментів у реалізації поставлених цілей [2].



Нами було знайдено, що синтезовані на основі піроловмісного β -хлорвінілальдегіду **I** і ариламінів азометини **II** в середовищі метанолу та за кімнатної температури вступають в трьохкомпонентну реакцію Угі (Ugi-3CR) з утворенням відповідних біс-амідів **III**.

При реалізації альтернативного класичного варіанту цієї реакції (Ugi-4CR) суміш етил 4-[(E)-1-хлор-3-оксопроп-1-еніл]-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбоксилату **II**, *para*-анізідину, *tert*-бутилізоціаніду та монохлороцтової кислоти за цих умов перетворюється на речовину **III** – продукт чотирьох компонентної реакції Угі.

Структура синтезованих сполук підтверджена даними спектроскопії ЯМР¹H.

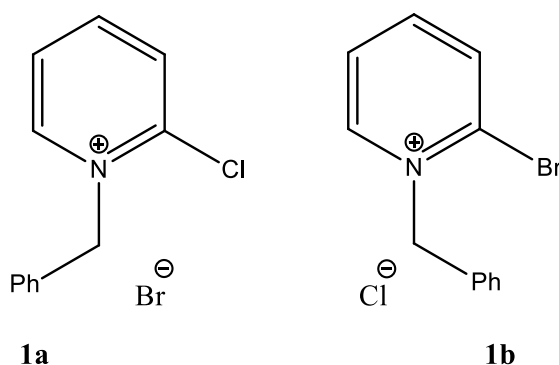
Отримані сполуки **III** мають декілька реакційних центрів і пірольний цикл у якості фармакофорного фрагменту, а тому, на нашу думку, є перспективними об'єктами для подальших цілеспрямованих трансформацій замісників, в тому числі, з метою побудови нових гетероциклічних систем та утворення можливої комбінації декількох фармакофорних фрагментів.

Література

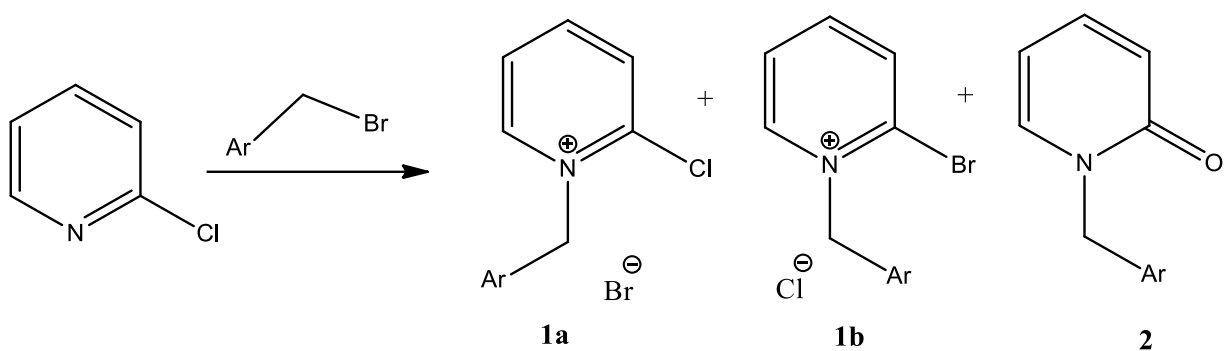
1. Дикусар Е. А., Поткин В. И., Козлов Н. Г Бензальдегиды ванилинового ряда. Синтез производных, применение и биологическая активность // LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG/ Saarbrucken, 2012. 612 с.
2. Murlykina M.V., Kolomiets O.V., Kornet M.M. at al. Doebner-type pyrazolopyridine carboxylic acids in an Ugi four-component reaction // Beilstein J. Org. Chem. 2019, 15, P. 1281–1288. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.126>

**КВАТЕРНИЗАЦІЯ 2-ХЛОРПІРИДИНУ БЕНЗИЛБРОМІДАМИ
ТА ДЕЯКІ СИНТЕТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ ОТРИМАНИХ СОЛЕЙ****Хорошилов Г. Є., Кашнер О.Ю.***Луганський національний університет ім. Тараса Шевченка**пл. Гоголя, 1, 92700, Луганська обл., м. Старобільськ**tauglygena@gmail.com*

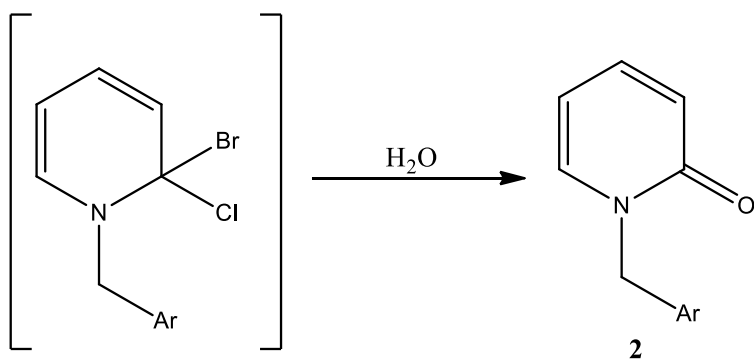
Раніше у нашій лабораторії була вивчена кватернізація 2-хлорпіридину алілбромідом без розчинника, нагріванням до 70°C, що призводило до утворення раніше неописаної суміші галогенідів N-аліл-2-хлор- и N-аліл-2-бром-піридинію [1]. З метою розширення синтетичних можливостей солей з низькою СН-кислотністю і подальшого, більш ретельного, вивчення продуктів кватернізації, ми ввели в реакцію з 2-хлорпіридином у якості алкілюючих агентів низку бензилбромідів. З літературних джерел було з'ясовано, що шукані солі **1a** і **1b** були отримані авторами з Кореї шляхом 3-х денного перемішування за кімнатної температури вихідних реагентів у сульфолані з виходами 43% і 57% відповідно ще у 1991 році [2].



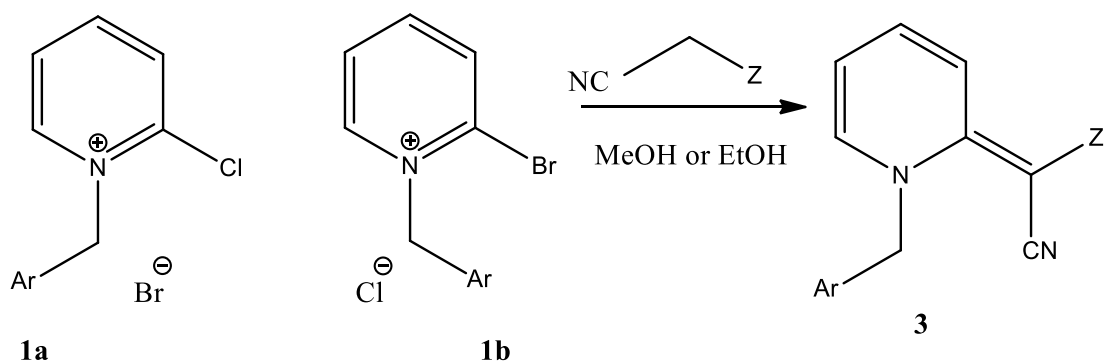
Нам не вдалося відтворити пропис, запропонований вказаними науковцями для отримання солі **1a**. Тому була застосована методика, розроблена нами раніше з невеличкою зміною: ми збільшили температуру нагрівання до 85° С, але зменшили час синтезу до 3-х годин. В результаті була виділена суміш солей, що містять катіони **1a** і **1b**, а також домішки піридонів **2** (2-7,8% за даними хромато-Мас-спектрометрії).



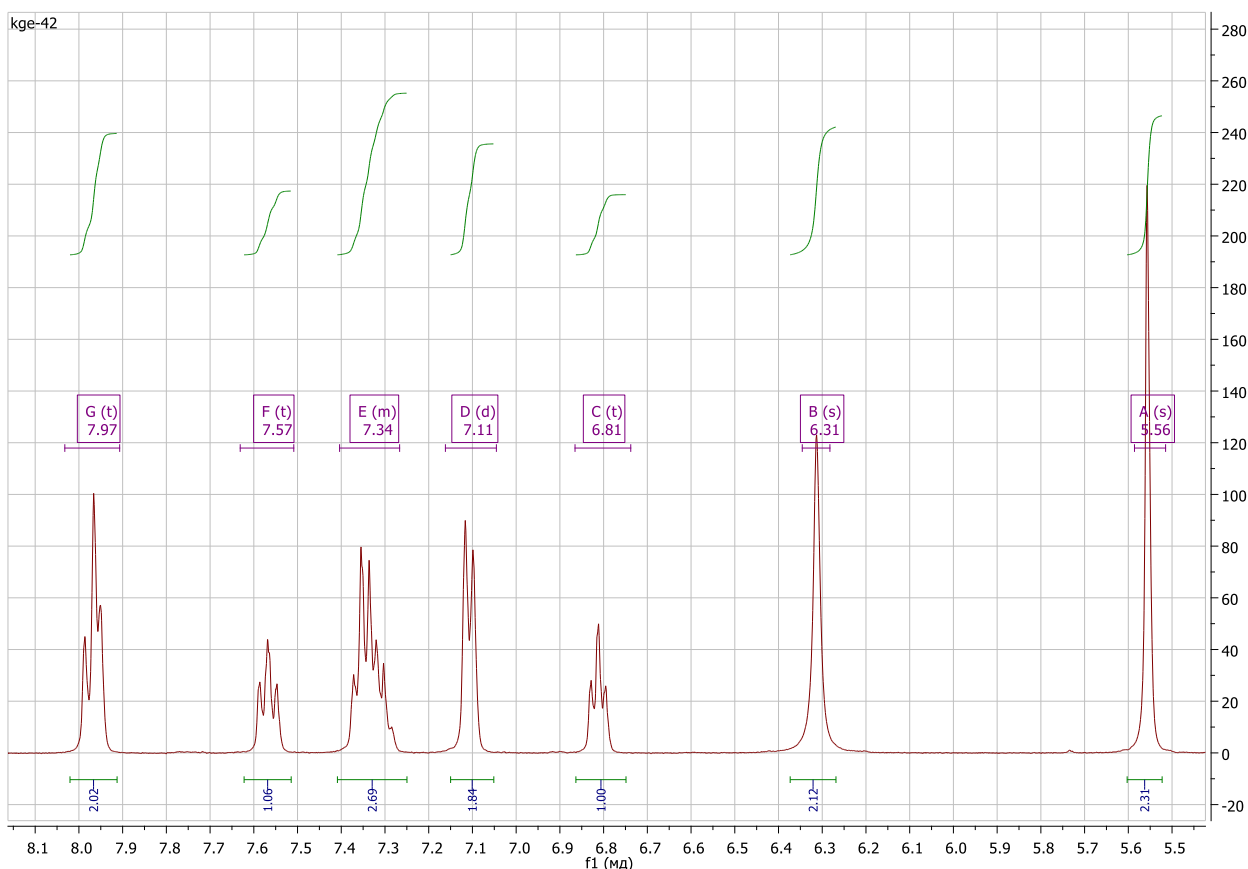
Ймовірно, утворення піридонів **2** відбувається шляхом гідролізу водою з повітря інтермедиату **3**, який забезпечує взаємоперетворення катіонів **1a** і **1b** один в одного:



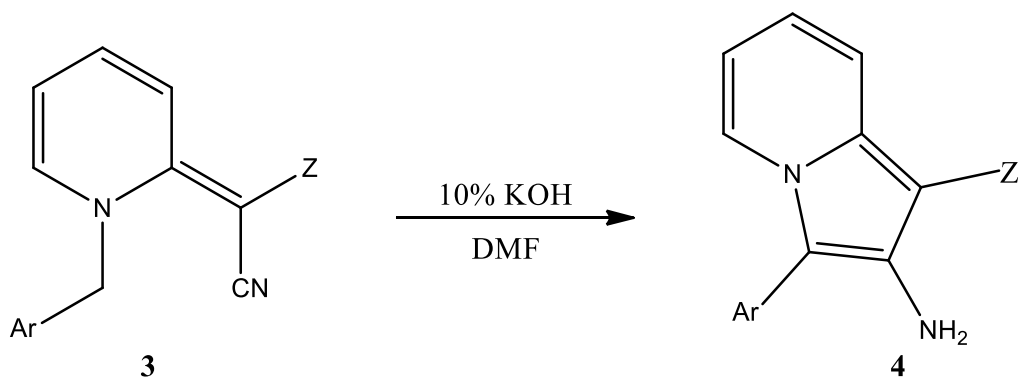
Суміш солей **1a,1b** реагує з динітрилом малонової кислоти або ціаноацетамідом у присутності 3-и кратного надлишку основи Хуніга з утворенням продуктів нуклеофільного заміщення – N-бензил-1,2-дигідропіридинів **3**.



Необхідно відзначити, що за даними ЯМР ^1H – спектроскопії, сполука **3** ($\text{Z}=\text{CONH}_2$) існує виключно у вигляді (E)-ізомера: яскраво виражений *peri*-ефект положення сигналу Н-3 протону у спектрі.



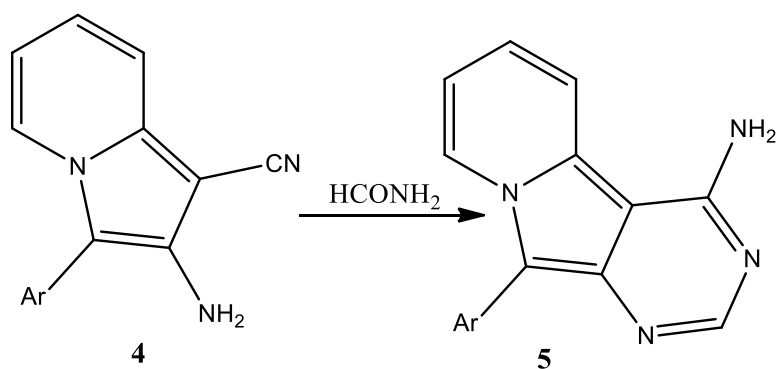
1,2-Дигідропіридини **3** легко циклізуються за Торпом з утворенням індолізинів **4** при додаванні еквімолярної кількості 10% водного розчину KOH.



Ar = C₆H₅, 3-CH₃C₆H₅, 4-BrC₆H₅

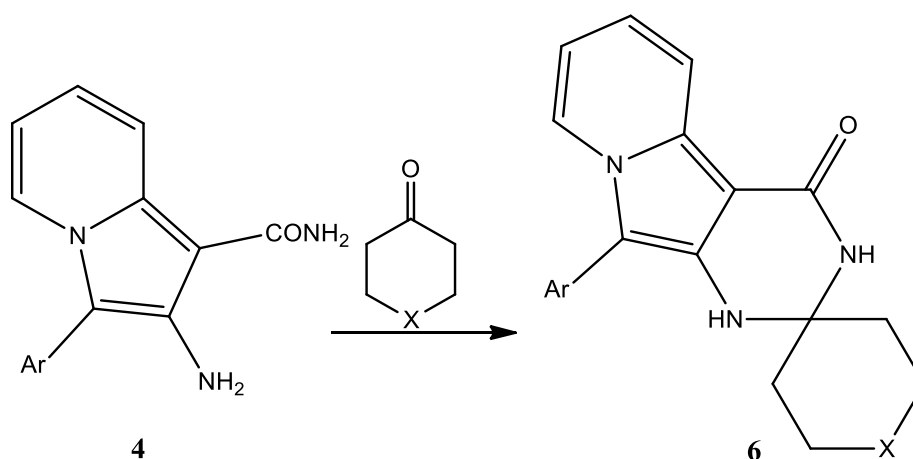
Z = CN, CONH₂

При нагріванні **4** (Z=CN) з формамідом утворюються сполуки **5** за типом гетероциклізації [4+2].



Ar= C₆H₅, 3-CH₃C₆H₅, 4-BrC₆H₅

При кип'ятінні **4** (Z=CONH₂) у розчині циклічних кетонів (X=CH₂, O), утворюються сполуки **6** за типом гетероциклізації [5+1].



Ar= C₆H₅, 3-CH₃C₆H₅, 4-BrC₆H₅

X= CH₂, O

Структура всіх отриманих сполук, підтверджена за допомогою ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C та хромато-Мас-спектрометрії.

Література

1. Твердохлеб Н.М. Поэтапный синтез 2-амино-3-винилиндолизинов с использованием смеси галогенидов *N*-аллил-2-галогенпиридиния и СН-кислот – производных ацетонитрила / Н.М. Твердохлеб, Г.Е. Хорошилов // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – No. 8. – С. 1226 –1231.
2. Y.-T. Park. Intramolecular Photocyclization of *N*-[(2-Haloaryl)methyl]pyridinium and *N*-(Arylmethyl)-2-halopyridinium Salts / Y.-T. Park, C.-H. Joo, C.-D. Choi and K.-S. Park // J. Heterocyclic Chem. – 1991. – Vol. 28. – Jun-Jul. – P. 1083 – 1089.

УДК 547.78 + 547.554 + 541.62

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ АЛКІЛУВАННЯ АЗОЛІВ. БЕНЗИЛЮВАННЯ ІНДАЗОЛУ В УМОВАХ ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ

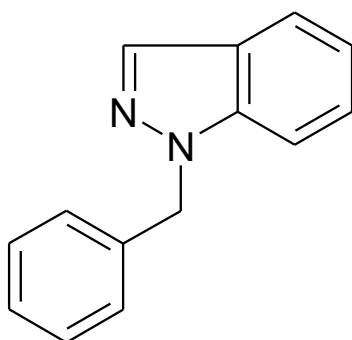
Шумейко О.Є.

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Харківське шосе, 50, 02160, м. Київ*

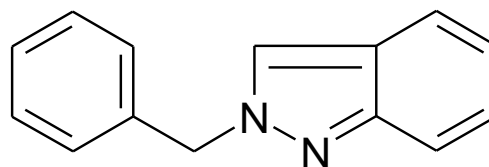
Інститут органічної хімії НАНУ, вул. Мурманська 5, 02660, м. Київ

ashumeiko@ukr.net

Алкілювання індазолу та інших азотвмісних гетероциклів в умовах трансфазного каталізу може розглядатися як зручний метод отримання різноманітних гетероциклічних та інших сполук. При синтезі таких продуктів виникає проблема утворення ізомерів в залежності від напрямку атаки алкільного радикалу по тому чи іншому атому азоту. У разі бензилювання індазолу утворюються два продукти:



Ізомер I



Ізомер II

Співвідношення ізомерних продуктів I і II істотно залежить від умов трансфазної реакції. Використовувався трансфазний каталіз рідина/тверда фаза і рідина/рідина. На співвідношення ізомерів істотний вплив має температура реакції таким чином, що з її пониженням частка ізомеру II збільшується. У той же час при одній і тій же температурі реакції, співвідношення ізомерів змінюється в залежності від природи розчинника. Найістотніше на співвідношення ізомерів впливає природа каталізатора. Так, збільшення гідрофобності каталізатору при переході від поліетиленгліколю до амонійних солей призводить до інверсії співвідношення ізомерів. Проведення досліджуваної реакції в транс-

фазних умовах рідина / рідина дає практично рівне співвідношення ізомерів при використанні органічної фази бензолу. У той же час при використанні чотирихлористого вуглецю, перехід від амонійної солі в якості каталізатора до краун-зфіру, призводить до падіння вмісту ізомеру I в суміші ізомерних N-бензиліндазолів.

Таким чином, використання методу трансфазного каталізу дозволяє регіо-селективно проводити алкілювання азолів, отримуючи цільові продукти з високим виходом.

УДК 547.673

ВИЗНАЧЕННЯ АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ 4-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 9,10-АНТРАЦЕНДІОНУ

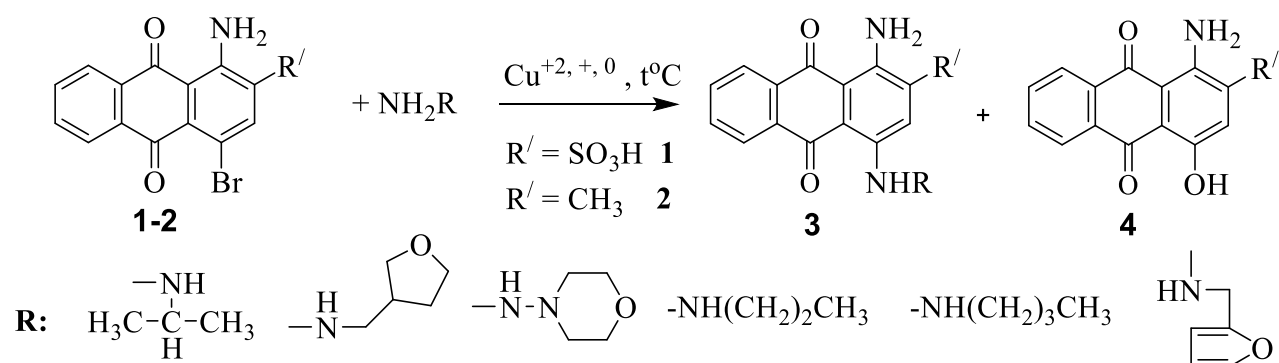
Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Сабадах О.П., Лучкевич Є.Р.,
Матківський М.П., Храбатин Ю.А.

Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника

вул. Тараса Шевченка, 57, 76018, м. Івано-Франківськ

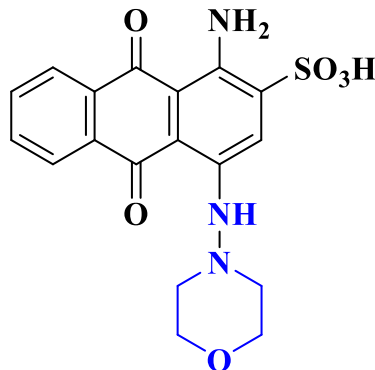
vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua

З метою введення в 4 положення молекули антрахінону фрагментів біогенних амінів різних класів (з потенційно хорошою антимікробною активністю) було обрано комерційну доступну бромамінову кислоту **1** і її 2-метильне похідне **2**. Заміщення бромиду проходило по реакції Ульмана за різних умов, проте виходи продуктів **3** не завжди були задовільні [1]. Заміщення бромиду аліфатичними первинними амінами проходило швидко і з високими виходами. Основним небажаним продуктом, виявленим майже у всіх реакціях, було гідроксипохідне **4**.

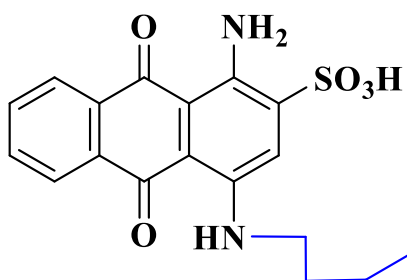


Протимікробну активність сполук досліджено методом дифузії в агар [2]. В поживному агарі на чашці Петрі виготовляли лунки діаметром 4,0 мм, після чого агар рівномірно засівали стандартизованими суспензіями тест-культур (концентрації 1×10^7 КУО/мл). В якості тест-мікроорганізмів використано клінічні ізоляти мікроорганізмів, виділених від пацієнтів гнійно-септичними захворюваннями: (*Staphylococcus sp.*, *Streptococcus sp.*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Providencia stuartii*, *Pseudomonas aeruginosa*), а також дріжджоподібних грибів *Candida sp.*, виділених від пацієнтів з кандидозними стоматитами. Клінічні штами мікроорганізмів ідентифікували на основі морфологічних, культуральних властивостей відповідно до рекомендацій 9-го видання «Визначника бактерій Берджі» та біохімічних мікротестів за допомогою наборів «STAPHYtest 16», «ENTEROtest 24», «NEFERMtest 24» (Lachema, Чехія). Ідентифікацію грибів здійснювали за допомогою системи VITEK 2 з використанням VITEK 2 YST ID card (bioMérieux, Франція).

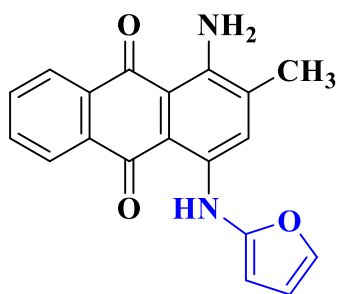
Сполуки з вираженою протимікробною активністю:



S. aureus MSSA, *S. aureus* MRSA, *S. Haemolyticus* MS, *S. Epidermidis* MS,
E. Coli, *K. pneumonia*, *Providencia stuartii*, *P. aeruginosa*.



S. Haemolyticus MS, *S. Epidermidis* MS, *E. Coli*, *K. pneumonia*, *C. Lipolytica*.



S. Epidermidis MS, E. Faecalis, E. Coli, C. Albicans, C. Lipolytica.

Література

1. Synthesis some 4-substituted 9,10-anthraquinones / V.I. Shupenyuk, T.N. Taras, O.P. Sabadakh, E.R. Luchkevich, Y. Kornii // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 8(1). – P. 58-65.

DOI: <https://doi.org/10.17721/fujcV8I1P58-65>

2. Калин Т.І., Мельник М.В., Куцик Р.В., Білас О.Ю. Дослідження протимікробної активності продуктів конденсації перхлоратів циклопента[с]хінолінію з саліциловим та 3,5-дибромосаліциловим альдегідом // Sciences of Europe. – 2018. – Vol.1. – №24. – P. 7-11.

УДК 547.7+547.8

α-АРИЛЮВАННЯ НІТРИЛІВ 2-ФТОРОПІРИДИНАМИ

Серов Д.І.¹, Джулай І.В.², Швиденко К.В.¹, Назаренко К.Г.¹,

Швиденко Т.І.¹, Костюк О.М.¹

¹*Інститут органічної хімії НАН України*

вул. Мурманська, 5, 02660, м. Київ

²*Національний технічний університет України*

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

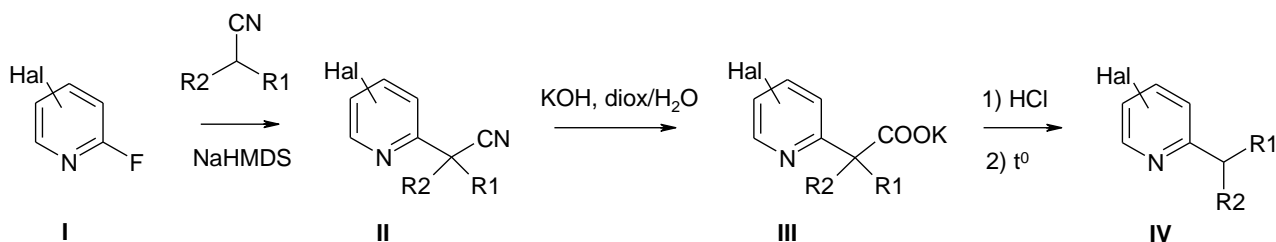
пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

shved1977@ua.fm

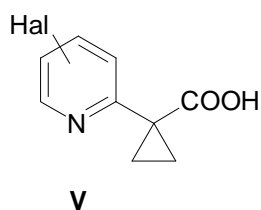
Нами запропонований зручний препаративний метод синтезу α-алкіл- і циклоалкілзаміщених піридинів, виходячи з доступних реагентів.

Метод ґрунтується на взаємодії 2-фторозаміщених піридинів (I), активованих атомом галогену в циклі, з аліциклічними карбонітрилами [1-4]. Останні при дії натрій гексаметилдисилазану легко дають натрієві солі, що дозволило

отримати 1-піридин-2-іл-карбонітрили (II) з виходами понад 85%. Дані нітрили при обробці KOH в суміші діоксан-вода підлягали гідролізу з утворенням відповідних калієвих солей (III). При подальшому підкисленні вже за кімнатної температури спостерігалось часткове декарбосилування відповідних карбонових кислот. Таким чином, їх нетривале нагрівання дозволило нам отримати ряд цільових продуктів (IV) в препаративних кількостях.



R1, R2 = CH₃, CH₃; cyclobutane; methylenecyclobutane; oxetane; pyrrolidine; piperidine; tetrahydropyran; tetrahydrothiopyran



На відміну від вищезгаданих кислот 1-піридин-2-іл-циклопропанкарбонові кислоти (V) – стабільні сполуки, що важко піддаються декарбосилуванню.

Отже, арилювання карбонітрилів є зручним препаративним методом синтезу різноманітних α-циклоалкілзаміщених піридинів.

Література

1. Caron S., Vazquez E., Wojcik J.M. Preparation of tertiary benzylic nitriles from aryl fluorides. *JACS* 2000, 122(4). – P.712-713. <https://doi.org/10.1021/ja9933846>
2. Chang R.K., Di Marco C. N., Pitts D.R., Greshock T.J., Kuduk S.D. Preparation of 4-heteroaryl-4-cyanopiperidines via S_NAr substitution reactions. *Tetrahedron Letters* 2009, 50(46). – P. 6303-6306. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.08.123>
3. Klapars A., Waldman J.H., Campos K.R., Jensen M.S. *et al.* Mild and practical method for the α-arylation of nitriles with heteroaryl halides. *J. Org. Chem.* 2005, 70(24). – P. 10186-10189. <https://doi.org/10.1021/jo051737f>
4. Thompson A.D., Huestis M.P. Cyanide anion as a leaving group in nucleophilic aromatic substitution. *J. Org. Chem.* 2013, 78(2). – P.762-769. <https://doi.org/10.1021/jo302307y>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЛБЧАТЫХ ГЛИН В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Бутенко Э.О.

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»

ул. Университетская, 7, 87555, г. Мариуполь

butenko_e_o@pstu.edu

К числу молекулярных сит нового типа относят столбчатые глины (pillared clays). Замещение межслойных катионов протонами и превращение глин в сильные кислотные катализаторы затруднены физическим «схлопыванием» глин при температуре выше 200°C [1]. Один из путей предотвращения такого схлопывания – внедрение в пространство между алюмосиликатными пластинами столбиков предпочтительно неорганического характера, которые позволяют алюмосиликатным пластинам остаться в раздвинутом состоянии (рис. 1). Преимуществом подобных столбчатых глин является не только сохранение большого числа доступных кислотных центров, но и появление новых пор [2-3]. Возникает молекулярно-ситовая двухмерная структура с прямоугольными порами размерами до 2 нм, т.е. размеры пор больше, чем у цеолитов, и приближаются к размерам мезопор. Важно и то, что размеры пор можно регулировать.

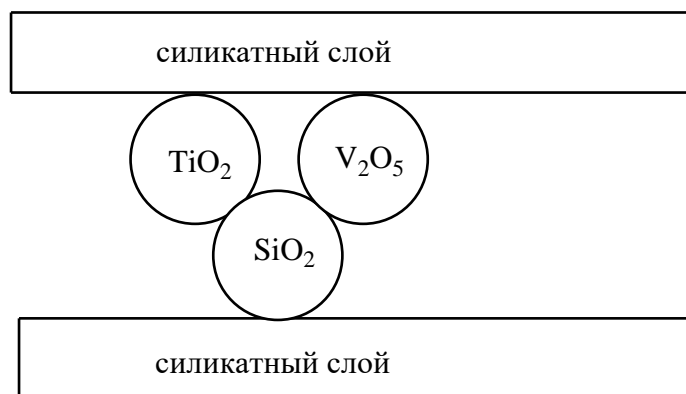


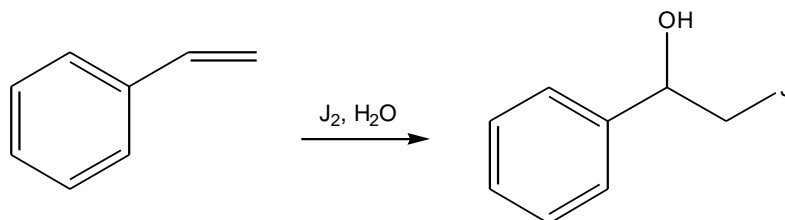
Рис. 1. Принципиальная схема столбчатой глины

Столбчатые глины были впервые получены в 1977 г. Столбики можно приготовить, используя различные реагенты: органические, металлоорганические и неорганические. Чаще всего применяют неорганические комплексные ионы, особенно поливалентные катионы $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$. Их можно получить из многих растворов путем соответствующего подбора pH; для Al^{3+} нужно, чтобы соотношение OH:Al было меньше 2,3. При ионном обмене их с катионами и протонами в межслойном пространстве глины малые катионы замещаются большими и происходит раздвижка слоев. При дегидратации и прокаливании образуются термически стабильные столбики, составленные из мостиковых связей -O-Al-O- и -O-Zr-O-. Термическая стабильность образовавшихся столбчатых глин достигает $550^\circ C$, в некоторых системах и $800^\circ C$. В настоящее время получены также столбчатые глины со столбиками на основе TiO_2 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , CeO_2 , Ga_2O_3 , и др. Кремний не образует поликатионов, способных к ионному обмену, однако научились делать и столбики из SiO_2 , используя Si-органические соединения. Si-Cr-O-столбики позволили получить межслойное расстояние 4,7 нм, а Fe-Al-O-столбики – до 6 нм. Таким образом, были получены мезопористые материалы с разным размером пор. Их удельная поверхность – от 300 до 720 м²/г.

Столбчатые глины содержат кислотные центры как Брэнстеда, так и Льюиса. С ростом температуры прокаливания, как и у цеолитов, у глин растет кислотность по Льюису. Сила льюисовских центров столбчатых глин даже несколько выше, чем цеолита типа Y. Каталитическая активность таких глин близка к активности цеолитов, однако они быстрее отравляются коксом. Очень высокая селективность столбчатых глин на основе Al была получена в реакции алкилирования толуола метанолом с образованием *n*-ксилола; она значительно превышала селективность цеолита ZSM-5. Такой эффект объясняют как наличием пор соответствующего размера, так и умеренной кислотностью, препятствующей изомеризации продукта реакции. В случае конверсии метанола в углеводороды большая селективность была достигнута на Zr-содержащих столбчатых глинах.

Применялось также нанесение на столбчатые глины ионов переходных металлов и просто металлов. Нанесение ионов Cu^{2+} на столбчатую глину позволило получить катализатор очистки выхлопных газов автомобилей, нанесение Pt – катализатор скелетной изомеризации алканов, а нанесение Co-Mo – катализатор гидроочистки.

Исследовалась каталитическая активность природных глин в реакциях стирола с ионом и водой или спиртами:



Исследовались натуральные глины: смектит, слюда и каолинит. Активность данных веществ в реакции иодирования показана на рис. 2.

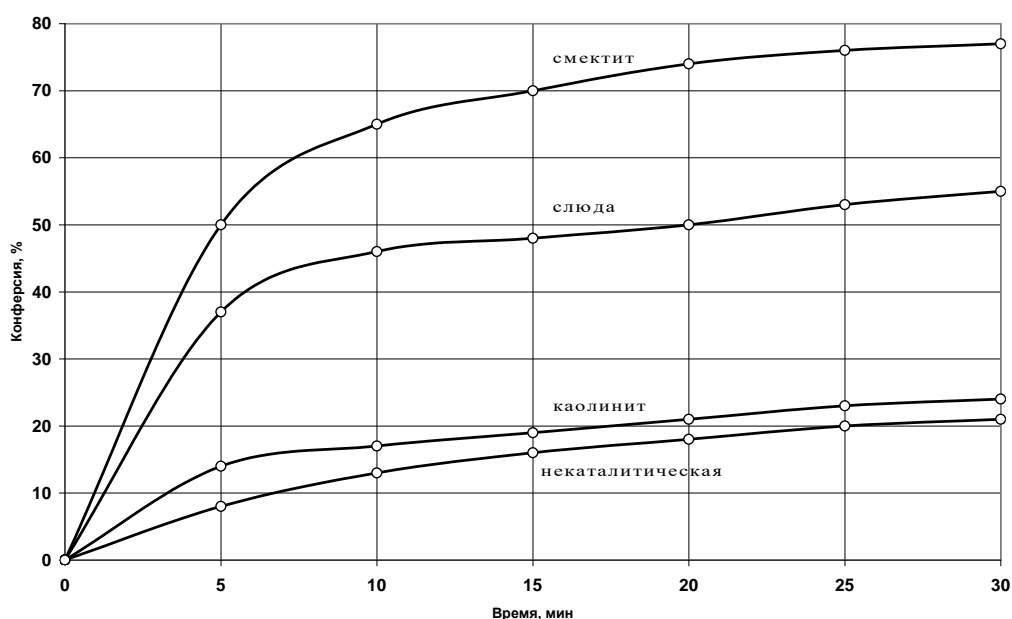


Рис. 2. Каталитическая активность различных природных глин

Природный бентонит, обладающий кислотность $E = 0,15$ мэкв/г, является эффективным катализатором оксиэтилирования спиртов. При низкой степени оксиэтилирования и при низкомолекулярных спиртах доля образующегося побочно 1,4-диоксана меньше, чем при гомогенном кислотном катализе, при

увеличений степені оксиетилювання і при увеличенні довжини углеводородного радикала, доля утворюючогося 1,4-диоксана увеличується.

При пропусканні оксиду етилену через суспензію бентоніта в 1,4-диоксані відбувається селективне утворення 1,4-диоксана.

Література

1. Jinchang, Z.; Tiechun, L. Facile synthesis of a highly effective layered double hydroxide catalyst and its application in the one-step ethoxylation of butyl acetate to oligo-ethylene glycol butyl ether acetates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58. – P. 16320-16325
2. Butenko, E.; Kapustin, A. Sorption reseaches on the removal of the bond ammonia from the wastewater. *Epitoanyag*, 2019, V. 71, N 3. – P. 84-86
3. Butenko, E.; Kapustin, A. Mercarbide Catalyst for Alcohol Ethoxylation. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2020, V. 13, № 3. – P. 330-339.

УДК 547/[54.084+54.021+54.03]

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННОЇ РІДИНИ НА ОСНОВІ ДІЕТАНОЛАМІНУ І БОРНОЇ КИСЛОТИ

Кошель Н.Д., Кошель С.А., Герасіка Н.С., Левченко Е.П., Черваков О.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

kkknd@ua.fm

Інститут транспортних систем і технологій НАН України ТРАНСМАГ

вул. Писаржевського, 5, 49005, м. Дніпро

Розглядаємо задачу дослідження рівноважних станів водних розчинів іонної рідини на основі діетаноламін бората (ДЕАБ). Ця сполука є продуктом взаємодії борної кислоти і діетаноламіну. Якщо виміряти концентраційні функції електропровідності і рН для водних розчинів ДЕАБ, можна було б встановити кореляції між фізико-хімічними властивостями розчину ДЕАБ і процесами дисоціації компонентів системи, що дозволило б зробити деякі

висновки про кореляцію між фізико-хімічними властивостями водних розчинів ДЕАБ і їх передбачуваним будовою

Таким чином, завдання даного дослідження полягало у вимірюванні концентраційних і температурних залежностей питомої електропровідності χ і рН діетаноламін бората (ДЕАБ), і на підставі відомих теорій електропровідності і електролітичної дисоціації визначити типи і внесок носіїв заряду в іонну провідність синтезованої сполуки

Дослідження виконували методом комп'ютерної резистометрії [1]. Експерименти виконували при різних температурах в інерційному термостаті. Був розроблений спеціальний сенсорний резистометр FLC, що працює з комп'ютерною системою безперервної реєстрації результатів. Сенсор дає первинний сигнал, що перетворюється програмно в питому електропровідність розчину. Прилад FLC генерує на частоті 4 кГц імпульсний знакозмінний струм на двохелектродний сенсор. Для роботи були виготовлені проточні сенсори, що дають надійні результати в розчинах малих (до 0,05М) або великих (до 1М) концентрацій.

Для синтезу діетаноламінборатів (I) використовували діетаноламін (ДЕА, 98%) і борну кислоту (х.ч.). Синтез діетаноламінборатів (I) проводили за схемою:

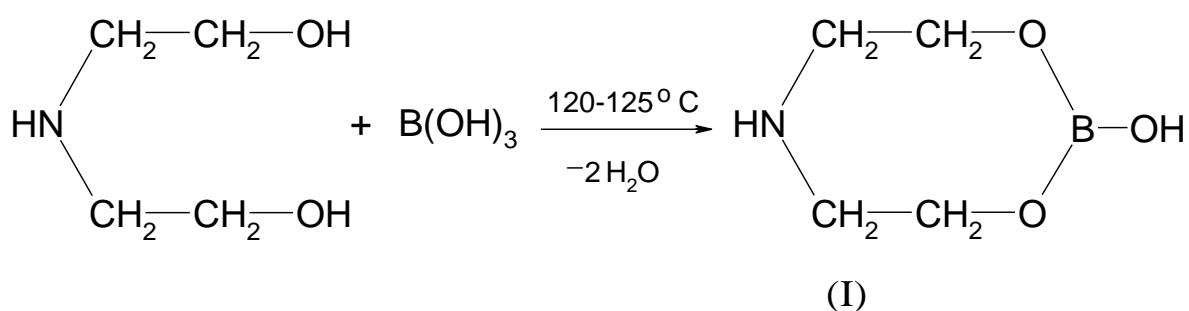


Рис. 1. Схема синтезу діетаноламінборатів

Для проведення досліджень в ДВНЗ УДХТУ синтезований ДЕАБ, з якого готували розбавлені водні розчини (5%). Далі вимірювали питому електропровідність χ цих розчинів і її залежність від температури і концентрації.

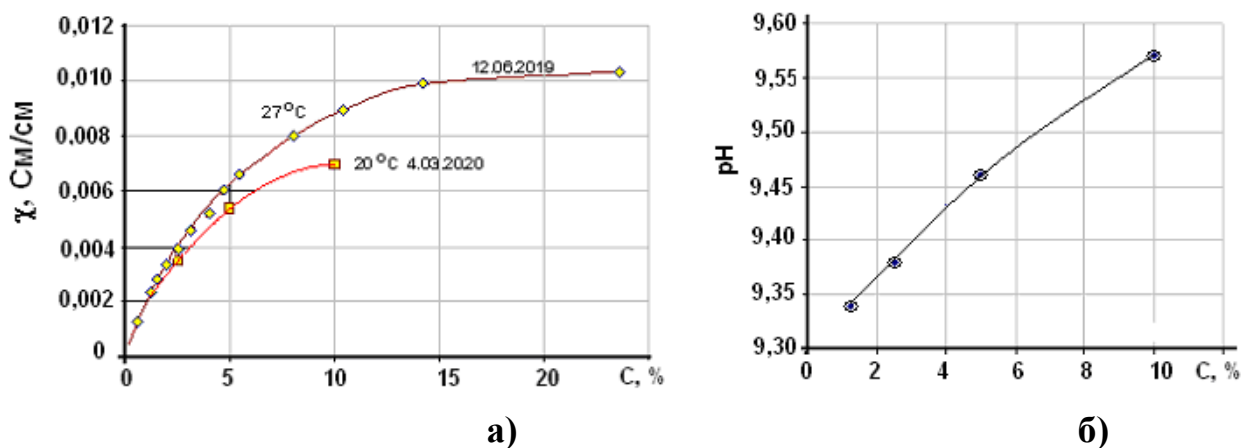


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності χ (а) і рН (б) водного розчину (ДЕАБ) від концентрації (мас.%)

Розчин 3,5М ДЕАБ має нахил $\chi d/dt$ 0,00020 $\text{Cm}/(\text{град}\cdot\text{см})$, як у дуже розведеного розчину іонів OH^- . Це показує, що температура слабо впливає на електропровідність, яка забезпечується тут іонами OH^- .

Всі наведені дані вказували на те, що продукт синтезу ДЕАБ повинен бути типовою іонною рідиною з уніполярним типом електропровідності і близьким до 100% числом переносу аніона. Ця гіпотеза була підтверджена в серії прямих експериментів на лабораторних моделі електродіаліз з мембраною з ДЕАБ. На основі аналізу даних резистометрії і рН-метрії нами запропонована схема будови ДЕАБ у водному розчині (рис. 3).

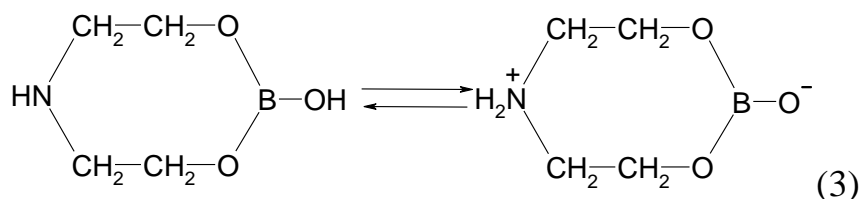
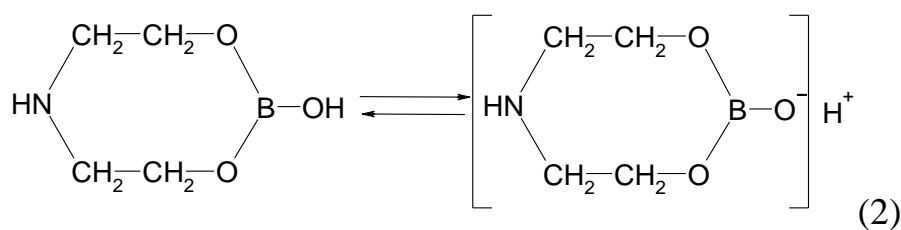
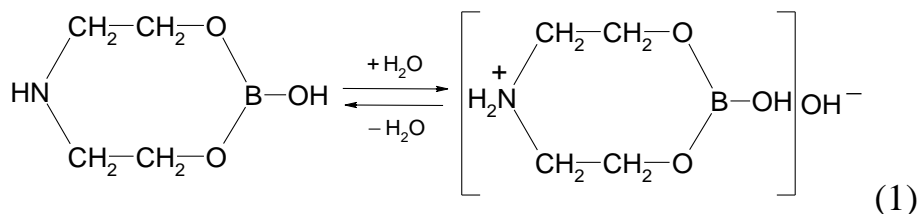


Рис. 3. Схема реакцій у стані рівноваги ДЕАБ у водному розчині

Потенціодинамічні вимірювання (рис. 4) показали, що в області потенціалів до виділення кисню не виявляється ніяких піків або зламів, які б вказували на наявність електрохімічного окислення катіона борорганічного циклу.

Важливу інформацію про процеси дисоціації у водному розчині ДЕАБ дають дослідження редокс-методом Кларка-Нікольського. Метод аналізує взаємозв'язок між окислювальним потенціалом системи E і рН. Окиснювальний потенціал E розчину дорівнює ЕРС гальванічного елемента без переносу

Pt | досліджувана редокс-система | скляний електрод

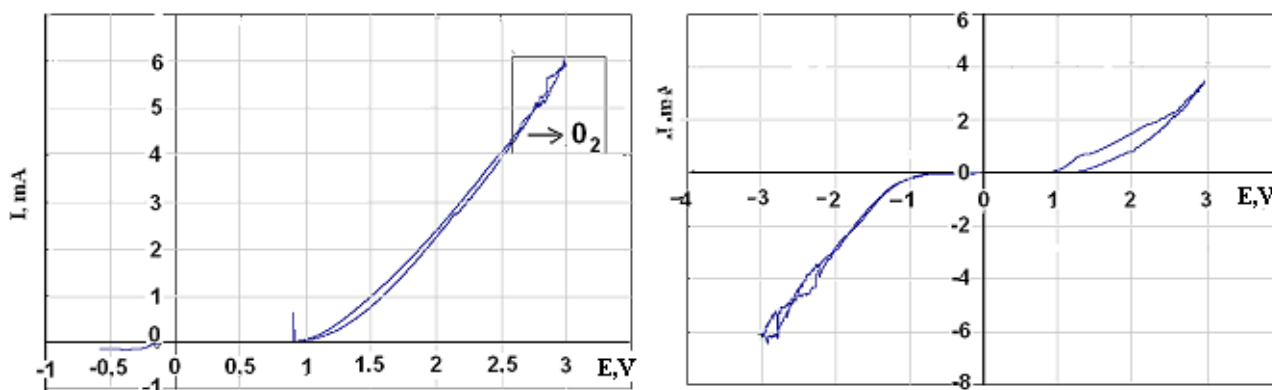


Рис. 4. Потенціодинамічні криві 5%-вого розчину ДЕАБ при 24°C

Цим методом визначено константи рівноваги (K^P) реакцій 1 та 2 на схемі рис. 3 – $K^{P1} = 5,05 \cdot 10^{-5}M$ та $K^{P2} = 5,95 \cdot 10^{-5}M$. Близькі значення обох констант рівноваги відповідають близьким значенням кінетичних характеристик вказаних реакцій. Це підтверджує зроблений раніше висновок про те, що реакції 1 і 2, представлені на рис. 3, йдуть у співвідношенні 1: 1.

Література

1. Koshel' N.D., Kostyrya M. V. A Method for Conductivity Measurements in Quantitative Analysis of Two-Component Solutions of Electrolytes / *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. No.1. – P. 103-110.
2. Никольский Б.П.. Термодинамика и строение растворов. 1959. Изд. АН СССР. – 126 с.
3. W.M.Clark. Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems. Baltimore. – 1960.

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КАРБОКСИВМІСНИХ ХІНАЗОЛІНІВ
ТА [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-с]ХІНАЗОЛІНІВ НА ОСНОВІ
АРИЛДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

Красовська Н.І., Ставицький В.В., Воскобойнік О.Ю., Коваленко С.І.

Запорізький державний медичний університет

пр. Маяковського, 26, 69035, м. Запоріжжя

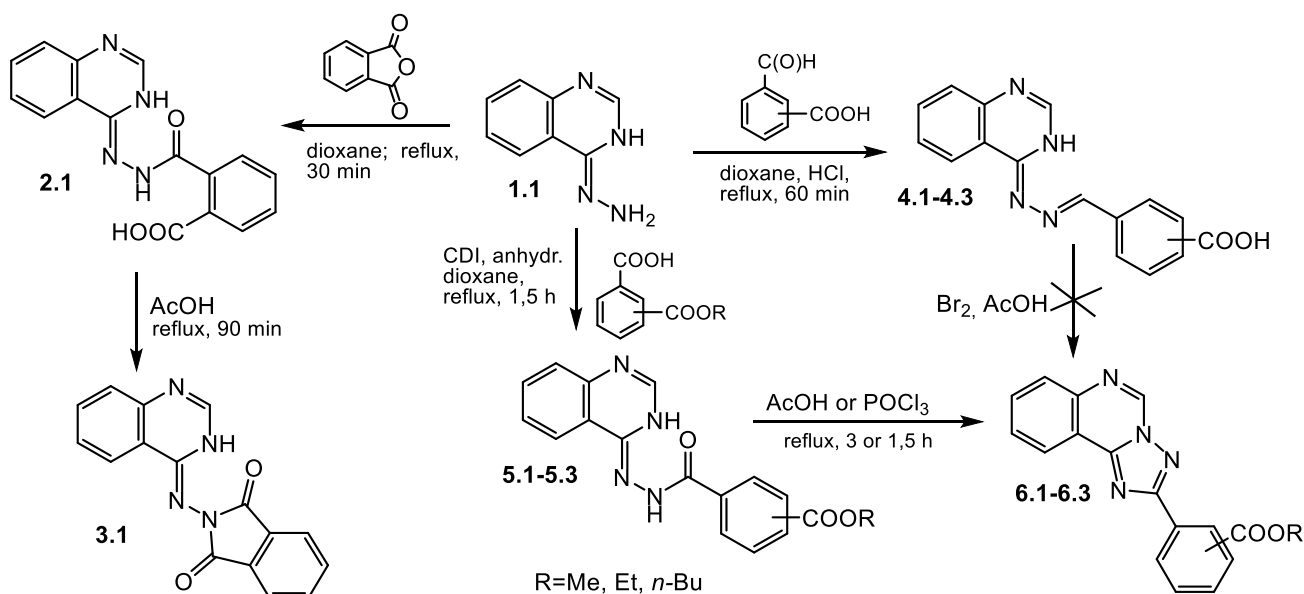
kovalenkosergiy@gmail.com

Ненаркотичні аналгетики та антифлогістики – лікарські засоби, які поєднують у своїй структурі ароматичний та гетероциклічний фрагменти з «фармакофорною» карбоксильною групою. Підходи до їх синтезу є досить оригінальними, проте складними та багатостадійними, а саме введення карбоксильної групи до базового циклу засноване, наприклад, на гідролізі нітрилів або Pd-каталізуемому карбонілюванні вторинних спиртів (ібупрофен), синтезі нафтилмагній броміду, його алкілуванню α -бромпропіонатом та гідролізі утвореного субстрату (напроксен) тощо [1]. Відносно прості методи введення карбоксильної групи, це взаємодія нуклеофілів з кетокарбоновими кислотами, а утворені гідразони легко формують гетероцикл з карбоксильною групою (індометацин) [1]. Раніше також показано, що 4-гідразинохіназолін в реакціях з ангідридами дикарбонових кислот формує гідразиди, які при гетероциклізації утворюють ([1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолін-2-іл)алкілкарбонові кислоти. Останні є цікавими антифлогістичними, і що важливо, проявляють значну активність на експериментальній моделі «карагенінового» набряку у щурів [2]. Продовжуючи дослідження по спрямованому пошуку протизапальних агентів цікавим було сформулювати карбоксиарилвмісні хіназоліни і [1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназоліни та прослідкувати, яким чином впливає заміна алкілкарбоксильного на арилкарбоксильний фрагмент у гетарильній компоненті на даний вид активності.

Отже, метою дослідження є синтез карбоксиарилвмісних хіназолінів та [1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів на основі арилдикарбонових кислот.

Встановлено, що 4-гідразінохіназолін (**1.1**) взаємодіє з фталевим ангідридом з утворенням гідразиду (**2.1**), який при гетероциклізації очікувано формує більш енергетично вигідну ізоіндольну систему (**3.1**, схема). Безперечно, що застосування у даній реакції активованих *тере*- та *ізофталевих* кислот приводить до утворення суміші *моно*- та *біс*-хіназолінгідразидів відповідних кислот, а їх гетероциклізація, очевидно, до формування 1,3(4)-*біс*-([1,2,4]триазоло[1,5-*c*]-хіназолін-2-іл)бензенів. Проте, синтез останніх не проводився, так як не був метою представленої роботи.

Схема



З врахуванням зазначеного, нами проведена спроба синтезу ([1,2,4]триазоло[1,5-*c*]хіназолін-2-іл)арилкарбонових кислот через відповідні гідразони (**4.1**). Останні легко формуються при взаємодії **1.1** з відповідними формілбензойними кислотами (схема). Проте, їх окислювальна гетерециклізація також виявилась не вдалою, у всіх випадках утворюється важко ідентифікована суміш продуктів реакції. З врахуванням цього, синтез сполук **6** проведено взаємодією 4-гідразінохіназоліну (**1.1**) з активованими моноестерами арилдикарбонових кислот (фталевою, *тере*- та *ізофталевою* кислоти). При цьому утворюються відповідні гідразиди **5.1-5.3**, які за умов кислотного каталізу піддаються рециклізаційній ізомеризації з утворенням відповідних алкіл 2-(3-, 4-)-([1,2,4]-триазоло[1,5-*c*]хіназолін-2-іл)бензоатів з задовільними виходами [3]. Останні є

досить цікавими об'єктами для подальшої модифікації, так як піддаються реакції нуклеофільної деградації [4].

Будове сполук **2-6** підтверджено за допомогою елементного аналізу і спектральних даних. Так, на користь утворення сполук **2-4** вказує наявність в ЯМР ^1H спектрах уширених однопротонних синглетів NH -групи (положення 3) хіназолінового циклу [3]. Крім того, сполуки **2** та **5** додатково характеризуються подвоєними однопротонними синглетами $-\text{NHC}(\text{O})$ -групи (гідразин-гідразонна таутомерія) при 10,29-9,90 м.ч.. Синглет азометинового протону у сполук **4** проявляється при 9.19-м.ч. Значний парамагнітний зсув протонів у сполуках **6**, у порівнянні з попередніми, вказує на утворення s -триазолохіназоліну. Зокрема, характеристичний синглет Н-5 спостерігається в області 9,24-9,68 м.ч. [3], тобто відбувається його зсув у слабкі поля приблизно на 1,5 м.ч. на відміну від сигналу Н-2 у сполуках **2-5**. Отже, у результаті дослідження встановлені деякі закономірності перебігу взаємодії 4-гідразинохіназоліну з арилдикарбоновими кислотами та вивчені обмеження, пов'язані з використанням даних реагентів, а також запропоновано методи синтезу цільових сполук.

Література

1. Lou Y., Zhu J. Carboxylic Acid Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs). Bioactive Carboxylic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals, First Edition. Edited by Clemens Lamberth and Jurgen Dinges, 2016: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: P. 221-235.
2. Krasovska N., Stavytskyi V., Nosulenko I. et al. (2021). Quinazolin-containing hydrazides of dicarboxylic acids and products of their structural modification – novel class of anti-inflammatory agents. *Acta Chimica Slovenica*, 68, DOI: 10.17344/acsi.2020.6440.
3. Kovalenko S. I., Antypenko L. M., Bilyi A. K. et al. (2013). Synthesis and anticancer activity of 2-alkyl(alkaryl-, aryl-, heteryl)-[1,2,4]triazolo[1,5-*c*]quinazolines. *Scientia Pharmaceutica*. 81(2): 359-391. DOI: 10.3797/scipharm.1211-08
4. Kholodnyak S. V., Schabelnyk K.P., Shernova G.O. et al. (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. DOI: 10.24959 / nphj.15.2054.

УДК 544.165

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ N-2-(4-АЦЕТИЛТИАЗОЛО-[5,4-В]ИНДОЛИЛ)
МОНОАМИДА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Куваева З.И.¹, Каранкевич Е.Г.¹, Шахаб С.Н.², Маркович М.М.¹

*¹Государственное научное учреждение «Институт физико-органической
химии Национальной академии наук Беларуси»*

Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Республика Беларусь

extract@ifoch.bas-net.by

*²Учреждение образования «Международный государственный
экологический институт им. А.Д.Сахарова»*

Белорусского государственного университета

ул. Долгобродская, 23/1, 220070, г. Минск, Республика Беларусь

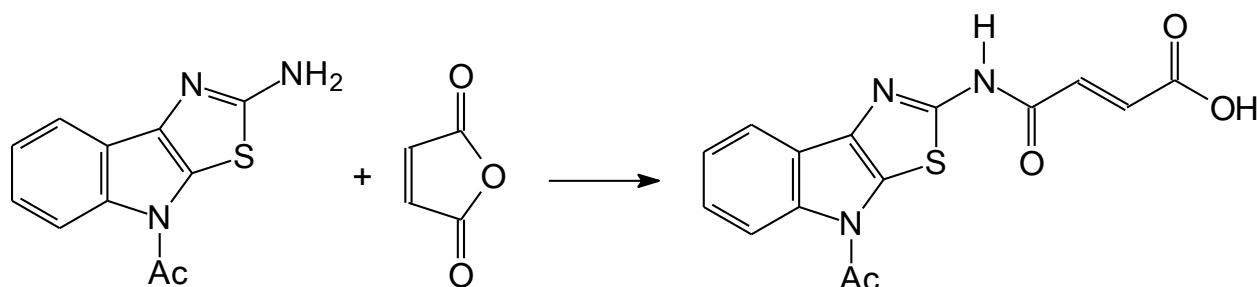
siyamakshahab@mail.ru

Исследования природных индол-содержащих соединений, выявили их высокий потенциал терапевтической активности, поэтому в последние годы активно исследуются синтетические производные индола. В ряду наиболее коммерчески успешных лекарственных средств около 7% составляют лекарственные средства на основе производных индола, которые относятся к различным фармакотерапевтическим группам, например, противовирусные препараты (Арпетол), препараты для профилактики и лечения онкозаболеваний (дииндоллилметан). Среди производных индола интерес представляют конденсированные системы индола, такие как тиазоло[5,4-b]-индолы, проявляющие анксиолитическую, антигипоксическую и актопротекторную активность [1].

Разработаны подходы к синтезу тиазоло[5,4-b]индола, в литературе имеются сведения относительно их клинического исследования [2]. Одним из путей получения соединений, проявляющих новые фармакологические свойства или обладающих большей терапевтической активностью, является синтез их производных путем добавления фармакологически активного фрагмента. В качестве такого соединения нами была выбрана янтарная кислота

[3], которая обладает рядом биологически активных свойств, в том числе и антигипоксической активностью.

Получение производного тиазоло[5,4-*b*]индола осуществляли согласно приведенной ниже схеме. Суспензию 7,0 г (0,03 моль) 2-амино-4-ацетилтиазоло[5,4-*b*]индола и 9,0 г (0,09 моль) малеинового ангидрида в 40 мл ДМФА нагревали при перемешивании в течение 2,5 часа при температуре 110-120°C. После охлаждения реакционной смеси, отделяли осадок и промывали нагретым до 40-45° этиловым спиртом. Получали порошкообразное вещество желтого цвета с т.пл. 308-310°C. Выход составил 83%. Найдено, %: С 54,57, Н 3,38, N 11,95, S 11,95. C₁₅H₈N₃O₃S. Вычислено, %: С 54,70, Н 3,34, N 12,80, S 9,73.

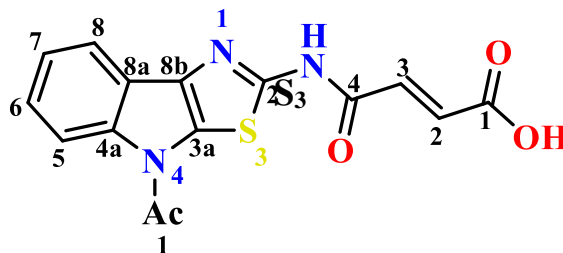


где Ac = CH₃-C(O)-

Строение полученного соединения было подтверждено на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1. Спектроскопические данные:

Метод	N-2-(4-ацетилтиазоло-[5,4- <i>b</i>]индолил)моноамид малеиновой кислоты
ИК-спектроскопия, ν , см ⁻¹	1700 (COOH), 1639 (амид I), 1585 (амид II), 1505 (пиррол), 1432, 1396, 1372 (-CH-), 1343, 1264, 1206 (CH=CH), 792, 734 (аром.)
¹ H ЯМР-спектроскопия, δ , м.д.	2,82 с (3H, CH ₃); 6,50 д (1H, CHC(O)); 6,53 д (1H, CHC(O)O); 7,53 дд (1H, H ⁶); 7,88 д (1H, H ⁸); 7,90 уш. (1H, H ⁵); 12,90 уш. (2H, NH, OH)



На основании квантово-химических расчетов с использованием метода DFT/ B3LYP/6-31+g(d), были рассчитаны физико-химические характеристики N-2-(4-ацетилтиазоло-[5,4-b]индолил)моноамида малеиновой кислоты, включая коэффициент распределения вода/октанол изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса, электростатический потенциал, проведено изучение распределение электронной плотности для определения возможных реакционных центров молекулы. В таблице 2 приведены полученные характеристики, на основании которых был выполнен анализ биологической активности производного тиазолоиндола.

Таблица 2. Физико-химические характеристики N-2-(4-ацетилтиазоло-[5,4-b]-индолил)моноамида малеиновой кислоты (метод DFT/ B3LYP/6-31+g(d))

Граничные энергии молекулярных орбиталей	$E_{ВЗМО} = -6,01$ эВ; $E_{НСМО} = -2,89$ эВ
Ширина запрещенной зоны	$\Delta E_{H-L} = -3,12$ эВ
Нуклеофильность	$N = 3,48$ эВ
Электофильность	$E = 3,17$ эВ
Химический потенциал	$\mu = -4,52$ эВ
Наименьшие расчетные частоты колебаний	$\nu_{min} = 21,25$ см ⁻¹
Энергия Гиббса	$G^{\circ} = -1441,45$ (a.e.)
Коэффициент распределения октанол/вода, logP	2,08
Полярная поверхность молекулы	101,29 Å ²
Количество атомов в молекуле	23
Молекулярный вес	329,34 a.e.m.
Количество акцепторов водородной связи	7
Количество доноров водородной связи	2
Количество вращающихся связей	3
Молекулярный объем	265,30

Полученные данные указывают на стабильность полученной молекулы в основном состоянии, потенциальную возможность участия во взаимодействиях электрофильного или нуклеофильного типа.

На основании систематизации физико-химических характеристик соединений, являющихся субстанциями лекарственных препаратов, успешно

прошедших вторую фазу клинических испытаний и зарегистрированных в качестве лекарственных средств, было разработано эмпирическое правило «пяти Липинского» [4]. Применяя данное эмпирическое правило, можно сделать вывод, что физико-химические и фармакокинетические параметры для N-2-(4-ацетил-тиазоло-[5,4-b]индолил)моноамид малеиновой кислоты указывают на потенциальную биологическую активность полученного соединения. Его молекулярный вес ≤ 500 , что указывает на хорошую проницаемость через клеточные мембраны. Полярная поверхность молекулы производного тиазолоиндола меньше 160 \AA^2 . Количество доноров водородных связей ≤ 5 , количество акцепторов водородных связей ≤ 10 .

Таким образом, N-2-(4-ацетилтиазоло-[5,4-b]индолил)моноамид малеиновой кислоты, может рассматриваться как биологически активное соединение и быть перспективным для дальнейшего исследования в качестве субстанции для лекарственных препаратов.

Литература

1. Карчава А.П. Мелконян Ф.С., Юровская М.А. Новые стратегии синтеза N-алкилированных индолы // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – №3. – С.415–433.
2. Гаврев А.И., Марышева В.В., Шабанов П.Д. Актопротекторное действие антигипоксантов тиазолоиндольного ряда // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2010. – Т. 73, №2. – С. 25–30.
3. Лопатик Д.В., Куваева З.И., Бондарева О.М., Надёнов В.Э., Тычинская Л.Ю. Синтез ацильных производных тиазоло[5,4-b]индола // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. - 2019. – Т. 55, №4. – С. 436-441.
4. Lipinski C.A., Lombardo F., Domini B.W., Feeney P.J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings // J. Advanced drug delivery reviews. – 2001. – Vol.46, №3. – P. 3-26.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 5,5'-СУЛЬФОНІЛБІС(4-(ДИФЛУОРМЕТИЛ)-1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛУ)

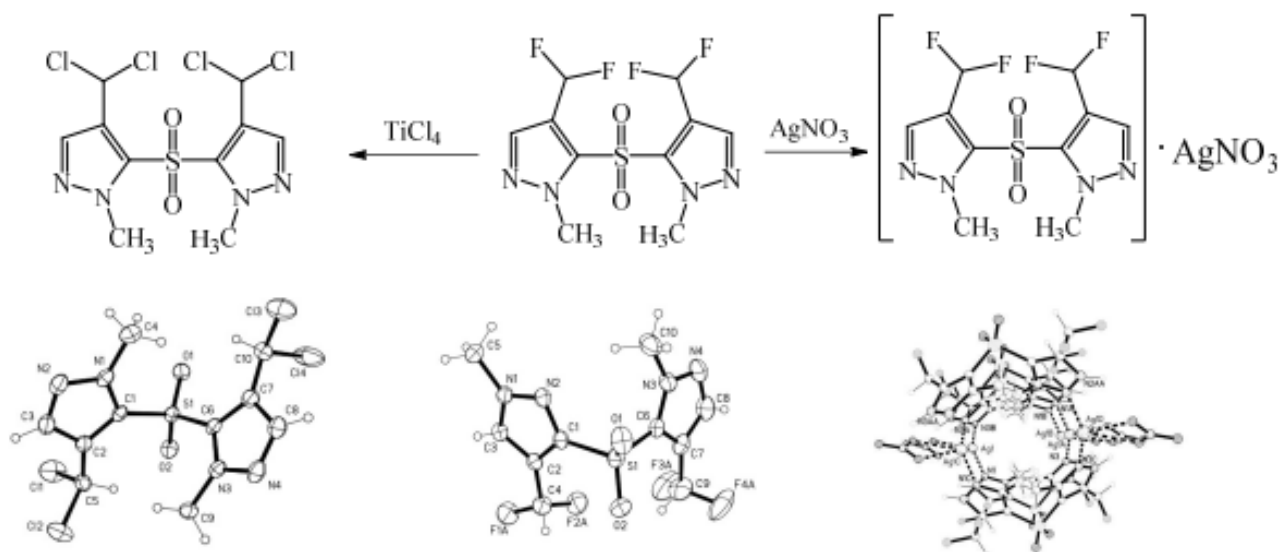
Бородкін Я.С., Шермолович Ю.Г.

Інститут органічної хімії НАН України

вул. Мурманська, 5, 02660, м. Київ

ja.borodkin@gmail.com

Інтерес до вивчення піразолів насамперед зумовлений широким спектром їх викокристання в якості перспективних лігандів для комплексоутворення з різноманітними металами. Нами було синтезовано та досліджено низку бісполіфлуоралкіл сульфонілпіразолів. Було вивчено реакційну здатність 5,5'-сульфонілбіс(4-(дифлуорметил)-1-метил-1Н-піразолу) в реакціях комплексоутворення з хлоридом (IV) титану та нітратом срібла.



Результатом реакції з хлоридом титану є продукт перегалогенування, а саме 5,5'-сульфонілбіс(4-(дихлорометил)-1-метил-1Н-піразол). Цей тип перегалогенування не описаний у літературі. Можна припустити, що на першій стадії реакції, утворюється комплекс з активованими С-Ф та Тi-Сl зв'язками. Саме в цьому комплексі і полегшується взаємний обмін галогенів. Додаванням до розчину в біспіразолілсульфону ТГФ, нітрату срібла, було отримано комплексну сполуку. За результатами рентгеноструктурного дослідження встановлено що, атом срібла координується з двома атомами нітрогену в

піразольних циклах різних молекул, утворюючи супрамолекулярну структуру. Важливу роль, на нашу думку, в подібному розташуванні відіграє нітратна група, що координується з двома атомами срібла. В результаті в кристалі ми спостерігаємо супрамолекулярну структуру, що має спіралі, з деяким вільним простором посередені.

УДК 547.833.220 + 542.127

**ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ТРЕТИННИХ СУБСТРАТІВ В
ЯКОСТІ РЕПЕРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ІОНІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ РОЗЧИННИКІВ (Y)**

Василькевич О.І., Кощій І.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

vasylkevych@ukr.net

Третинні субстрати мало надаються в якості реперів для визначення кінетичних параметрів іонізуючої здатності розчинників (Y), оскільки швидкість їх гетеролізу знижується із зростанням нуклеофільності розчинника. Цей ефект посилюється із збільшенням просторових перешкод [1]. Швидкість гетеролізу 2-арил-2-хлорадамантанів не залежить від нуклеофільності розчинника, проте, у них ступінь кон'югації (спряження) позитивного заряду, що зароджується, із фенілом сильно залежить від природи розчинника, що робить їх непридатними в якості реперів. Швидкість гетеролізу вторинних сполук не залежить від нуклеофільності розчинника і добре корелює із сольватохромними параметрами E_T і Z , які краще ніж Y , характеризують іонізуючу здатність розчинників. Задовільна кореляція для вузлових похідних адамантану спостерігається тільки при врахуванні B зі знаком мінус [2]:

$$\lg k_{1-AdI} = -15,4 + 20,9 f(\epsilon) + 0,00162 \delta - 2,98B; R 0,972$$

$$\lg k_{1-AdBr} = -28,1 + 0,421 E_T - 0,0092 B; R 0,981$$

$$\lg k_{1-AdOPic} = -9,89 + 16,6 f(\epsilon) + 5,1 f(n) - 0,0167 B; R 0,976$$

$$\lg k_{1-\text{AdOTs}} = -5.97 + 0.264 E_T - 0,807 V, R 0.960$$

Ефект нуклеофільного сприяння розчинника чітко проявляється в реакціях S_N2 -іонна пара, де в лімітуючій стадії відбувається нуклеофільна атака на контактну іонну пару. Так, швидкість сольволізу PhCH_2Cl і PhCOCl в H_2O , MeOH , EtOH , AcOH , HCO_2H погано корелюють з параметрами Z і E_T ($R \sim 0.92$), проте, при додатковому врахуванні параметра нуклеофільності V кореляції стають чудовими, коефіцієнт при V позитивний, що свідчить про наявність нуклеофільного сприяння розчинника [3]:

$$\lg k_{\text{PhCOCl}} = -30.5 + 0.291Z + 0.0128V; R 0.999$$

$$\lg k_{\text{PhCH}_2\text{Cl}} = -31.6 + 0.255Z + 0.0149V; R 0.999$$

Швидкість гетеролізу $t\text{-BuCl}$ відносно мало залежить від нуклеофільності розчинника. Від всього набору протонних і апротонних розчинників вона грубо описується залежністю $\lg k\text{-}E_T$. Має місце кореляція з параметрами неспецифічної сольватації і електрофільності. Для 22 протонних і 22 апротонних розчинників отримано [4]:

$$\lg k_{t\text{-BuCl}} = -19.7 + 13.9f(\epsilon) + 11.7f(n) + 0,0380 E; R 0.960$$

В роботі [5] при гетеролізі 2-феніл-2-хлорадамантану було показано, що вплив фенільної групи дуже сильно залежить від природи розчинника. Для 2-феніл-2-хлорадамантану одержана хороша трипараметрова кореляція:

$$\lg k_{2\text{Ph}_2\text{ClAd}} = -26.8 + 0.146 E_T + 1.47 f(n) - 0.00277 V; R 0.976, S 0.60, N12$$

Для 2-метил-2-хлорадамантану за допомогою рівняння Камлета-Тафта показано, що нуклеофільність розчинника знижує швидкість реакції [6].

Серед третинних субстратів тільки $t\text{-BuCl}$ деякою мірою забезпечує достовірну інформацію. Адамантильні субстрати дають викривлену картину сольваційних ефектів, оскільки швидкість їх гетеролізу сильно залежить від нуклеофільності і електрофільності розчинника, а також від реакції внутрішнього повернення іонної пари. Використання в якості реперів 2-арил-2-галогенадамантанів недоцільно через те, що спряження позитивного заряду, що зароджується, з фенілом сильно залежить від природи розчинника.

Література

1. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev N.Ye., Zaliznyy V.V., Koshchiy I.V. Priroda sol'vatsionnykh effektov i mekhanizm geteroliza tret-alkilgalogenidov [The nature of solvation effects and the mechanism of heterolysis of tert-alkyl halides] *J. Chem.*, 2007, 77. – P. 1462.
2. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Tarasenko P.V., Kulik N.I., Vasil'kevich A.I. Kinetika i mekhanizm monomolekulyarnogo geteroliza karkasnykh soyedineniy. III. Priroda sol'vatatsionnykh Effektov pri geterolize 1-adamantiliiodida i 1-adamantilbromida [Kinetics and mechanism of monomolecular heterolysis of framework compounds. III. The nature of solvation effects in the heterolysis of 1-adamantyl iodide and 1-adamantyl bromide] *ZHOrKH* **1985**, 21. – P. 1608.
3. Dvorko G.F., Yevtushenko N.YU., Ponomareva E.A. Opredeleniye nukleofil'nogo effekta rastvoritelya v reaktsiyakh sol'voliza [Determination of the nucleophilic effect of a solvent in solvolysis reactions] *Reakts. sposobn. org. soyed.* **1985**, 22, N3. – P. 451.
4. Dvorko G.F., Ponomareva E.A., Ponomarev N.Ye., Zaliznyy V.V., Koshchiy I.V. Priroda sol'vatsionnykh effektov i mekhanizm geteroliza tret-alkilgalogenidov [The nature of solvation effects and the mechanism of heterolysis of tert-alkyl halides] *J. Chem.*, 2007, 77. – P. 1462.
5. Dvorko G.F., Vasil'kevich A.I., Mikhal'chuk K.V., Koshchiy I.V. XX. Sol'vatatsionnyye i stericheskiye efekty pri geterolize 2-galogen-2-alkiladamantanov v sul'folane i butanole [XX. Solvation and steric effects in the heterolysis of 2-halogen-2-alkyladamantanes in sulfolane and butanol] *ZHOKH* **2007**, 43. – P. 196.
6. McManus S.P., Somani S., Harris J.M., McGill R.A. A Solvolysis Model for 2-Chloro-2-methyladamantane Based on the Linear Solvation Energy Approach *J. Org. Chem.* **2004**, 69. – P. 8865. <https://doi.org/10.1021/jo0497981>

СИНТЕЗ КАРКАСНИХ КЕТОКСИМІВ З КЕТОНІВ ТА ГІДРОКСИЛАМІН-О-СУЛЬФОКИСЛОТИ

Клімко Ю.Є.

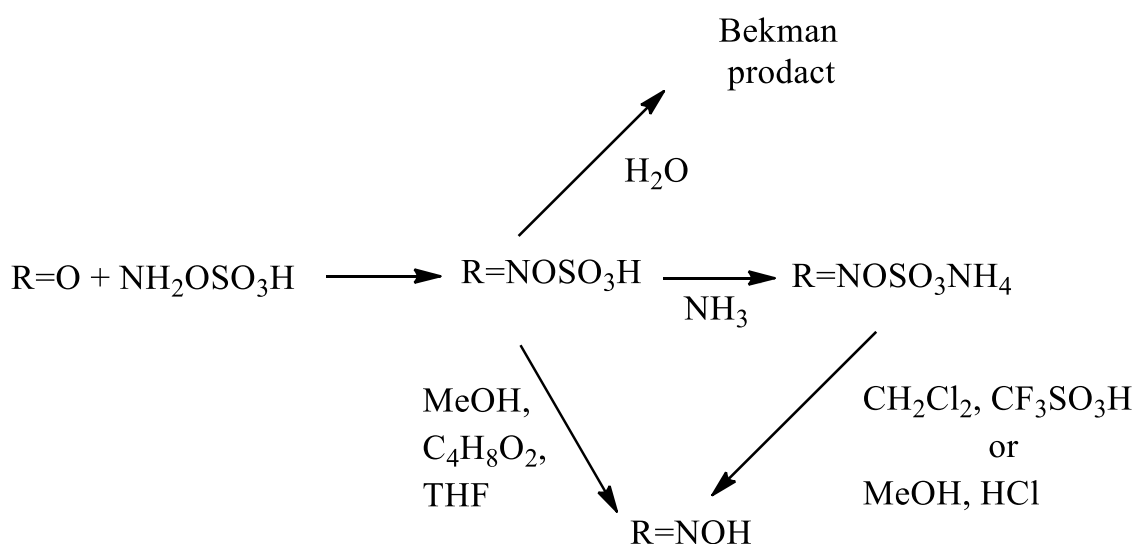
Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

yeklimko@ukr.net

Взаємодія таких каркасних кетонів, як адамантанон, діамантанон, протоадамантанон, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-9-он, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3(4)-ен-9-они з гідроксиламін-о-сульфою кислотою у водному середовищі призводить до утворення оксим-о-сульфонатів та далі – продуктів реакції Бекмана. Показано, що застосування у якості розчинників безводного метанолу, діоксану, тетрагідрофурану радикально змінює напрямок реакції розпаду оксим-о-сульфонатів. При цьому з кількісним виходом утворюються оксими відповідних кетонів. Процес не потребує нагрівання та настільки препаративно зручний, що його можна рекомендувати для м'якого перетворення кетонів в оксими.



Утворення і в цьому випадку в якості проміжних продуктів оксим-о-сульфонатів підтверджується перетворенням у оксими їх амонієвих солей у метанолі або хлористому метилені під дією HCl або CF₃SO₃H.

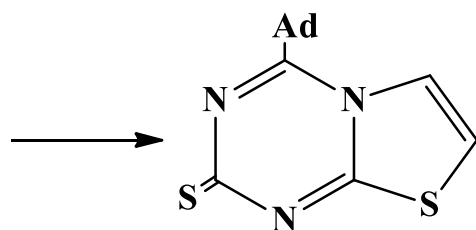
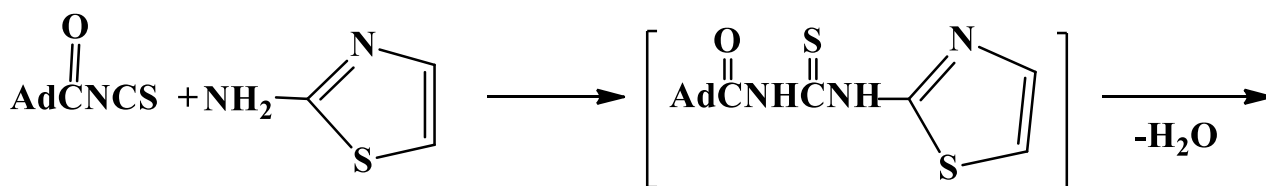
КОНДЕНСАЦІЯ АДАМАНТОЇЛІЗОТІОЦІАНАТІВ З 2-АМІНОТІАЗОЛОМ

Клімко Ю.Є.

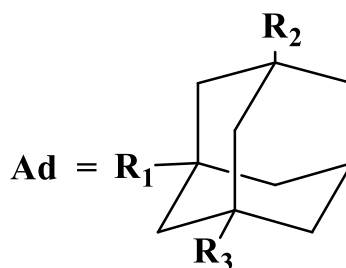
*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ
yeklimko@ukr.net*

Похідні тіазолу проявляють фармакологічну активність: антимікробні противірусні та антигістамінні препарати, діуретики та мітодепресанти.

Нами винайдено, що при взаємодії адамантоїлізотіоціанатів з 2-амінотіазолом у безводному ацетоні проходить самовільна конденсація проміжних N-ацилтіосечовин у відповідні алкіл-5-тіоксо-3-тіа-4,6,7а-триазаїндени (I-V).



I - IV



**I: R₁=R₂=R₃=H; II: R₁=R₂=H, R₃=CH₃; III: R₁=H, R₁=R₃=CH₃;
IV: R₁=R₂=R₃=CH₃; V: R₁=R₂=H, R₃=CH₃, p-Ph**

Виходи продуктів реакції становили від 65 до 78%. Їх структура була встановлена методами ІЧ, ЯМР та мас-спектрометрії.

**SYNTHESIS OF COBALTATE OF NEODYMIUM FROM
HETEROMETALLIC MIXED LIGAND CARBOXYLATE COMPLEXES**

Zheleznova L.I., *Sliusarchuk L.I.¹, Zakutevskyi O.I.², Khomenko B.S.¹

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine
32/34, Palladina prospect, 03142, Kyiv*

²*Institute for Sorption and Problems Endoecology NAS of Ukraine,
13, Heneral Naumov st., 03164, Kyiv*

l.sliusarchuk@yahoo.com

The obtaining oxide ceramic systems is one of the important problems of modern materials science, due to the wide use of these materials in various fields of modern technique [1-4]. The oxide ceramic materials based on the rare earth elements have unique properties. Methods for obtaining oxides from molecular precursors, namely, from heterometallic compounds of 3d-4f metals, are the most promising among chemical methods for obtaining oxide materials. [5].

This work presents studies aimed at obtaining complex neodymium cobaltate oxide from heterocomplexes $Nd_mCo_n(L)_x \cdot nD$ (where L-oxalic (succinic) acid, D-pyridine or phenanthroline); study of the composition of heterometallic complexes, their structure and thermal properties. The complexes were investigated by IR- and diffuse reflectance spectroscopies, differential thermal analysis and X-ray powder diffraction.

To confirm the individuality of the heterometallic complexes, their IR spectra and the spectra of cobalt and neodymium monocomplexes were recorded. The assignment of the most important bands was carried out in accordance with the literature data for mononuclear complexes, oxalic or succinic acids, phenanthroline and pyridine [6].

The electronic spectrum of cobalt in the diffusion reflectance spectra of mono- and heterocomplexes is characteristic for cobalt complexes of octahedral configuration, which indicates a similar coordination environment of the Co^{2+} ion in

monocompound and heterometallic compound. The same pattern is observed for the ion of neodymium.

Based on the studies carried out, it was suggested that the heterocomplexes have a chain structure and correspond to the formulas $\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 5\text{Py}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{L})_3]_2 \cdot 5\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

The results of differential thermal analysis (Table 1) in combination with X-ray powder diffraction showed that the thermal decomposition of oxalate heterocomplexes and succinate heterocomplexes passes through different stages of their decomposition.

Table 1. Thermal stability of coordination compounds

Compound	Process, °C			
	Dehydration	Desolvation	Intramolecular rearrangement	Decomposition
$\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{Py}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	123	260	260-350	460-710
$\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{Py}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	150	220	240-340	440-570
$\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 5\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	90	182-250	250-340	415-530-720
$\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]_2 \cdot 5\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	60-185	230	270-400	440-590

It was found that oxalates decompose to oxides via intermediate carbonates on heating, while decomposition of succinates to oxides occurs without the formation of carbonates. It was also found that neodymium cobaltate is formed from oxalates at higher temperatures (1100 °C) and contains phases of simple oxides (Nd_2O_3 and Co_3O_4), while purer neodymium cobaltate is formed from succinates at 800-850 °C. The phase composition of the formed complex oxide corresponds to the formula NdCoO_3 .

The X-ray powder diffraction patterns of powders oxides are shown in Fig. 1. The heating rate of 20 °C/min, the time exposure at 850 °C (1000 °C) for three hours were conditions for the pyrolysis of the complexes. In terms of minimizing the emission of harmful substances into the atmosphere, non-toxic gaseous products (molecular nitrogen, water, carbon dioxide) are formed during the pyrolysis of these precursors.

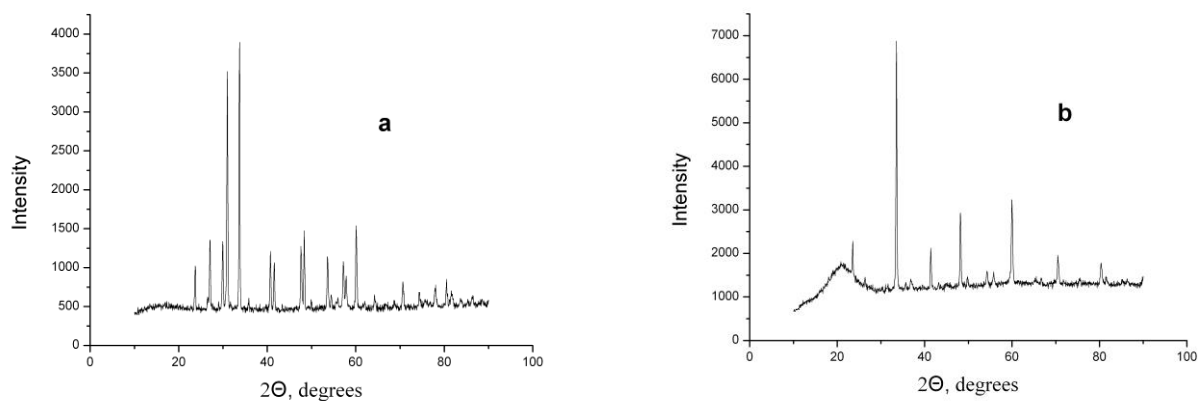


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of powders oxides obtained by heating $\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 5\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{Co}_3[\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]_2 \cdot 5\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b)

The possibility of obtaining cobaltate of neodymium from new heterometallic mixed ligand carboxylate complexes has been shown.

References

1. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. Thermolysis of metal polymers and their precursors as a method for obtaining nanocomposites. *Uspekhi himii*. 2011. Vol. 80, №3. – P. 272–307.
2. Vanecev A.S., Tret'yakov Yu.D. Microwave synthesis of individual and multicomponent oxides. *Uspekhi himii*. 2007. Vol. 76, № 5. – P. 435–453.
3. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tret'yakov Yu.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials. *Uspekhi himii*. 2007. Vol. 76, № 2. – P. 147–168.
4. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Novotortsev V.M., Velikodny Y.A., Kovba M.L. Lanthanide cymantrene carboxylate complexes with an Ln:Mn ratio of 1:2 as precursors for LnMn_2O_5 phases. Synthesis, structure, physico-chemical properties and thermal decomposition. *Polyhedron*. 2013. Vol. 65. – P. 110-121.
5. L.I. Sliusarchuk, L.I. Zheleznova, O.O. Rogovtsov, S.V. Kuleshov, O.K. Trunova, T.V. Pavlenko. Synthesis and study of cobaltates and nickelates of lanthanum (neodymium) from individual acetylacetonate precursors. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. № 4. – P. 140-147.
6. Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., John Wiley & Sons Inc., NY.

**N-ХЛОР-N-БЕНЗОЇЛОКСИБЕНЗАМІД. РЕАКЦІЇ
З НУКЛЕОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ**

Кравченко С.В.¹, Штамбург В.Г.², Бородай Ю.В.¹

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет

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

svtailor@ukr.net

²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

Відомо, що *N*-хлор-*N*-алкоксисечовини і *N*-хлор-*N*-алкоксикарбамати взаємодіють з нуклеофільними реагентами та утворюють продукти нуклеофільного заміщення атому Хлору [1–7]. В деяких випадках для *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматів спостерігається проходження окисно-відновних реакцій [8]. *N*-хлор-*N*-алкоксисечовини і *N*-хлор-*N*-алкоксикарбамати, подібно до *N*-хлор-*N*-алкоксибензамідів, належать до аномерних амідів. Можливість нуклеофільного заміщення атому Хлору біля Нітрогену обумовлена аномерним ефектом $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ [9]. Виникає питання – чи можливе нуклеофільне заміщення біля Нітрогену в *N*-хлор-*N*-ацилоксибензамідах? Адже низька електронодонорність атому Оксигену *N*-ацилоксигрупи може заважати дестабілізації зв'язку *N*–*Cl* через орбітальну взаємодію $n_{O(COR)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$.

В результаті проведених досліджень було одержано нестійкий *N*-хлор-*N*-ацилоксиамід **2** хлоруванням відповідного *O*-бензоїлбензгідроксамата (*N*-бензоїлоксибензаміда) **1** трет-бутилгіпохлоритом (схема 1). Вихід близький до кількісного.

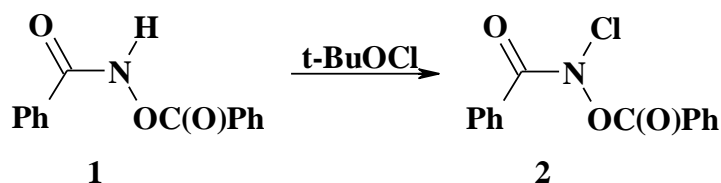


Схема 1

N-хлор-*N*-бензоїлоксибензамід **2** являє собою в'язку олієподібну речовину, що швидко перетворюється у вихідний *O*-бензоїлбензгідроксамат **1**. Будову *N*-

хлор-*N*-ацилоксибензаміду **2** досліджено за допомогою ЯМР ^1H та мас-спектрів.

Було вивчено взаємодію *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду **2** з AcONa і 4-диметиламінопіридином. Виявилось, що за довготривалого перемішування розчину *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду **2** в ацетонітрилі з AcONa утворюється *N*-бензоїлоксибензамід **1** (схема 2).

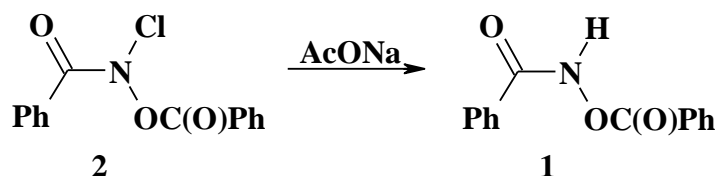


Схема 2

4-Диметиламінопіридин при дії розчину *N*-хлор-*N*-бензоїлоксибензаміду **2** перетворюється у гідрохлорид, другим продуктом реакції є *N*-бензоїлоксибензамід **1** (схема 3).

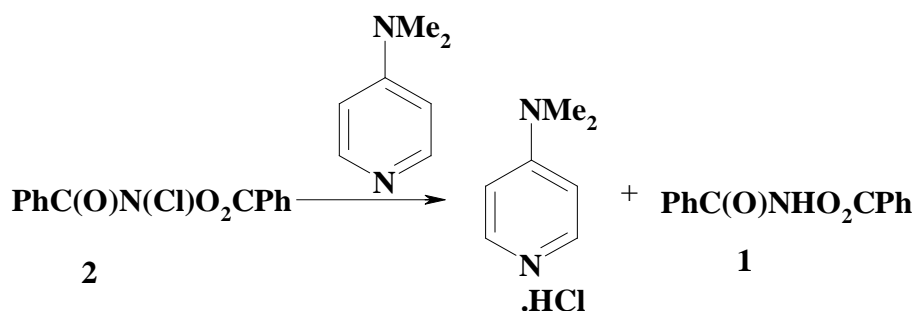


Схема 3

Таким чином, нуклеофільне заміщення біля атома Нітрогену в даному випадку, як і очікувалось, не спостерігається.

Література

1. *N*-Ацетокси-*N*-метоксиуретилан/ В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин // Журн. орг. хим. – 1999. – Т. 35. – № 7. – С. 1120.
2. *N*-Ацилокси-*N*-алкоксимочевини / В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин // Журн. орг. хим. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1578–1579.
3. Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов и бензамидов/ В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц., А. П. Плешкова и др. // Изв. РАН. Серия «Химия». – 2003. – № 10. – С. 2132–2140.

4. «Деформированные» мочевины/ В. Г. Штамбург, С. В. Кравченко, Д. А. Олефир и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2007. – Вип. 13. – С.85–97.
5. Нуклеофильное замещение у азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах, *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматах и *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах/ В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, В. Н. Сердюк, А. П. Плешкова // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2000. – Вип. 5. – С.13–27.
6. Получение и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин / В. Г. Штамбург, Е.А. Клоц, В.Н. Сердюк и др. // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 49–55.
7. *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы *N*'-заместителя на реакционную способность *N*-хлор-*N*-алкоксиаминногруппы / В. Г. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Цыганков и др. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Хімія». – 2006. – Вип. 12. – С. 68–76.
8. *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан/ В.Г.Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов и др. // Изв. АН СССР. Серія «Химия». – 1981. – № 2. – С. 449–452.
9. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity/ S.A.Glover // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54, № 26. – P. 7229–7271.

УДК 577.151.042

СИНТЕЗ ФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ ПОХІДНИХ ПРОПАНОУ ТА СКРИНІНГ ЇХ ЯК НЕПЕПТИДНИХ ІНГІБІТОРІВ ФУРИНУ

Осадчук Т.В.¹, Колодяжна А.О.¹, Шибирина О.В.¹, Кібіреєв В.К.^{1,2}

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

вул. Мурманська, 1, 02094, м. Київ

²Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України

вул. Леонтовича, 9, 01054, м. Київ

christmas.osadchuk@gmail.com

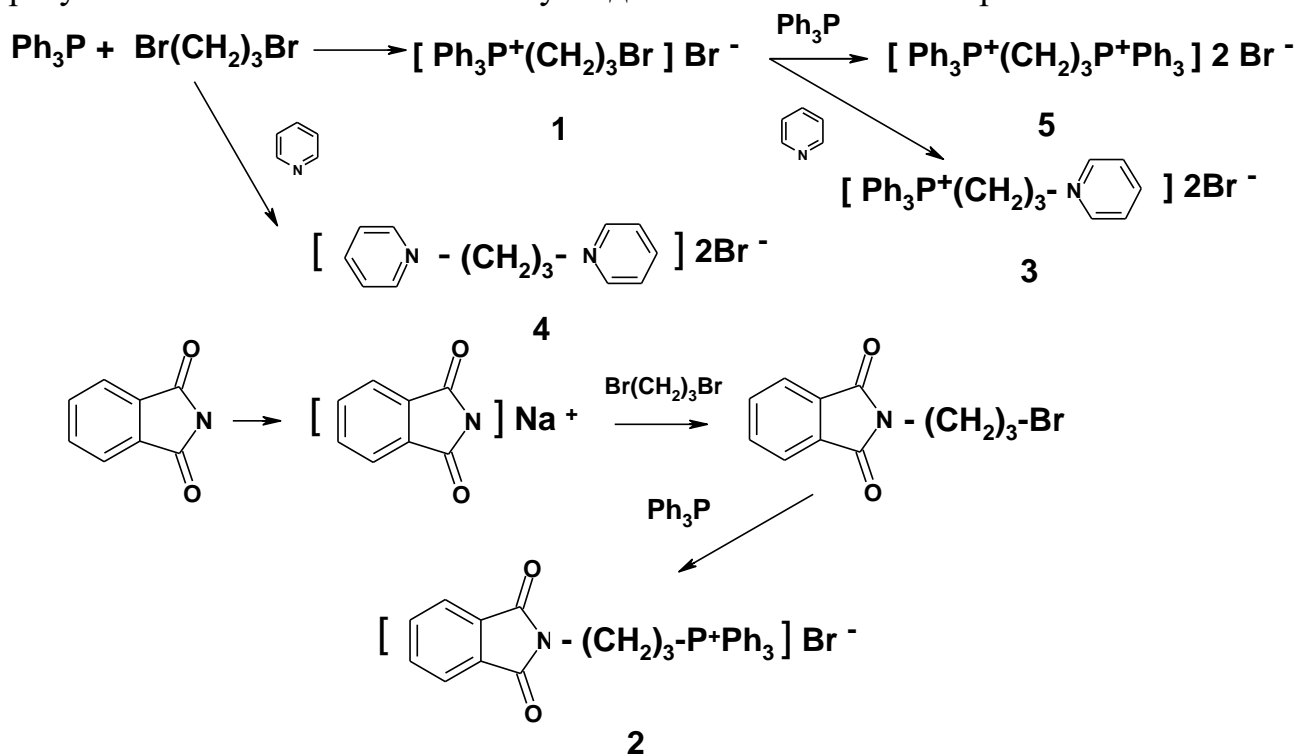
Фурин (КФ 3.4.21.75) – кальцій-залежна серинова протеїназа – належить до родини пропротеїнконвертаз, ензимів, які контролювано розщеплюють неактивні протеїнові попередники, перетворюючи їх у «зрілі» біологічно активні продукти: гормони, ензими, рецептори, фактори росту, адгезивні молекули і таке інше [1]. Фурин бере також участь у розвитку низки патологічних станів,

наприклад, [2, 3], нейродегенеративних процесів, діабету, атеросклерозу, раку, бактеріальних та вірусних інфекцій. В роботі [4] розглянута можливість використання фурину як потенційної мішені проти COVID-19 [4]. В публікації [5] знайдено, що розщеплення вірусного протеїну шипа забезпечує проникнення вірусу у клітини людини і ріст патогенності SARS-CoV-2. Тому фурин розглядають як перспективну мішень для синтезу інгібіторів, які можуть знайти важливе клінічне і терапевтичне застосування [5].

Раніше ми дослідили антифуринову активність бісамідиногідрозонів, які містили в своїх молекулах два позитивно заряджених угруповання, з'єднаних лінкером різної довжини та хімічної природи, і показали що ефективність дії цих сполук на фурин залежить від гідрофобності лінкера та його хімічної будови [6].

Метою теперішньої роботи є синтез дізаміщених похідних пропану, (які в положеннях 1,3 мають різні онієві катіони), та тестування цих сполук як нових непептидних інгібіторів фурину.

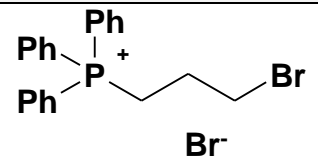
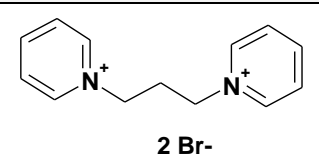
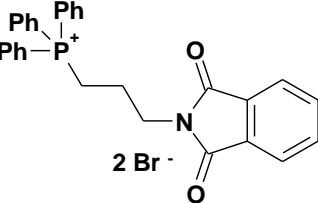
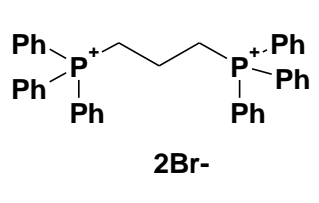
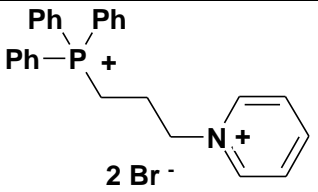
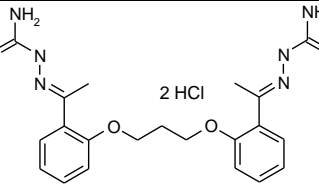
На схемі представлено синтез ліпофільних позитивно заряджених трифенілфосфонієвих та піридинієвих похідних, структура яких підтверджена результатами елементного аналізу та даними ЯМР і ІЧ спектроскопії.



Експериментальні умови проведення ферментативної реакції та обробки одержаних даних наведено у роботі [6]. Первинний скринінг антифуринової активності синтезованих сполук було нами здійснено за дії на ензим одноразової високої дози (500 μM) відповідної сполуки. Одержані дані наведено у таблиці. Результати дослідження засвідчили, що найменшу інгібіторну активність проявила сполука **3**, яка на кінцях пропану містить різні катіонні групи. Вона знижувала активність фурину лише на 47%. Похідні **1** і **2**, які у своїй молекулі мають одну позитивно заряджену Ph_3P^+ -групу, продемонстрували збільшення антифуринової активності у порівнянні з заміщеним пропану **3**. Ще більш вагомий ріст інгібуючої активності спостерігався у похідних, які містять в положеннях 1 і 3 пропану однакові катіонні угруповання. Наприклад, сполука **4** знижувала активність ензиму на 78%, а похідне **5** – на 91%.

Для порівняння в таблицю включено також структуру та антифуринову активність референс-сполуки **6**, взятої з нашої роботи [6], яка в умовах скринінгу інгібувала фурин на 91,0%.

Таблиця. Антифуринова активність 1,3-заміщених похідних пропану

№	Формула сполуки	Анти-фуринова активність, %	№	Формула сполуки	Анти-фуринова активність, %
1		66,4	4		77,8
2		69,6	5		90,6
3		46,6	6		91,0 $K_i = 3,07 \mu\text{M}$

Отже, в результаті проведеного дослідження здійснено скринінг анти-фуринової активності похідних пропану, які містять у положеннях 1 і 3 такі ліпофільні замісники, як трифенілфосфонієвий та/або піридинієвий катіони, і знайдено, що в залежності від хімічної будови вони інактивують фурин на 47-91%. В подальшій роботі ми плануємо вивчити ефективність та механізм інгібуючої дії вказаних сполук.

Література

1. Molloy S.S, Bresnahan P.A, Leppla S.H, Klimpel K.R, Thomas G. (1992). Human furin is a calcium-dependent serine endoprotease that recognizes the sequence Arg-X-X-Arg and efficiently cleaves anthrax toxin protective antigen. *J Biol Chem.*, 267(23). – P. 16396-16402.
2. Thomas G. (2002). Furin at the cutting edge: from protein traffic to embryogenesis and disease. *Nat Rev Mol Cell Biol.*, 3 (10), 753–766. DOI: 10.1038/nrm934.
3. Seidah N.G., Prat A. (2012) The biology and therapeutic targeting of the proproteinconvertases. *Nat. Rev. Drug Discovery.*, 11 (5). – P. 367-383. DOI: 10.1038/nrd3699.
4. Wu C., Yang Y., Liu Y., et al. (2020). Furin a potential therapeutic target for COVID-19. *iScience*. 23(10), 101642. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101642. Epub 2020 Oct 5.
5. Hoffmann M., Kleine-Weber H., Pöhlmann S. (2020). A multibasic cleavage site in the spike protein of SARS-CoV 2 is essential for infection of human lung cell. *Mol Cell*, 78 (4), 779-784. DOI: 10.1016/j.molcel.2020.04.022.
6. Kibirev V.K., Osadchuk T.V., Kozachenko O.P., et al. (2015). Synthesis, biological evaluation and docking of novel bisamidinohydrazones as non-peptide inhibitors of furin. *Ukr. Biochem. J.*, 87 (1). – P. 55-63.

УДК 547.867

СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛО[1,5-с][1,3]БЕНЗОКСАЗИНІВ ТА ЇХ ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ

Мандзюк Л.З.¹, Горішній В.Я.², Литвин Р.З.³, Матійчук В.С.³, Обушак М.Д.³

¹Івано-Франківський національний медичний університет

вул. Галицька, 2, 76018, м. Івано-Франківськ

²Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького

вул. Пекарська, 69, 79010, м. Львів

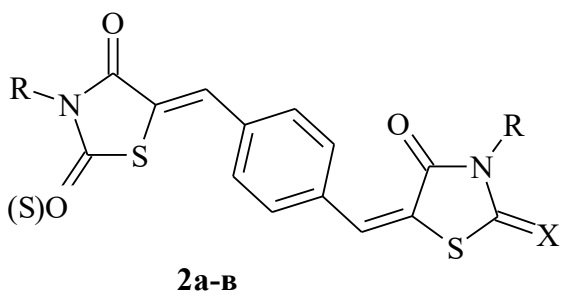
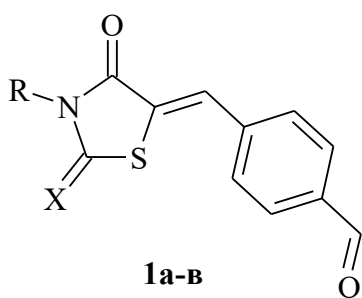
³Львівський національний університет ім. Івана Франка

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

mykola.obushak@lnu.edu.ua

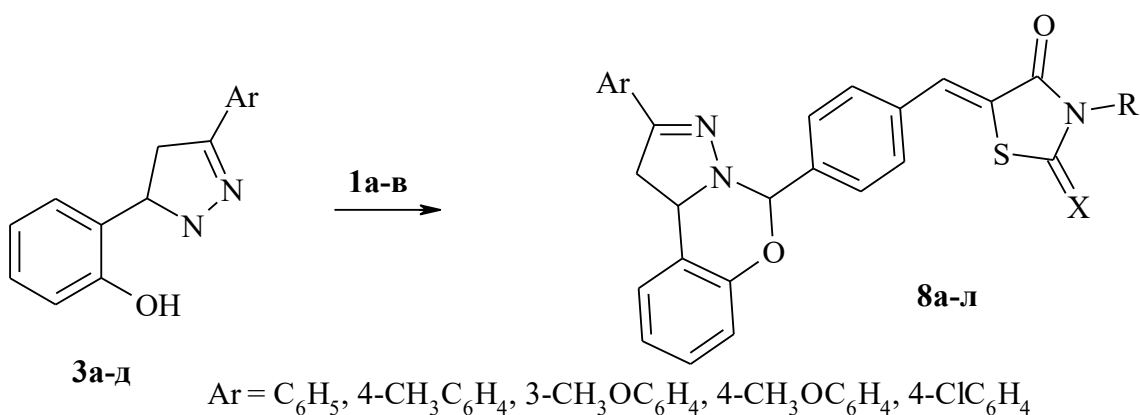
Конденсовані, частково гідровані гетероцикли, постійно привертають увагу дослідників у зв'язку з пошуком біологічно активних сполук. Ми досліджували способи одержання 1,10b-дигідропіразоло[1,5-с][1,3]бензоксазинів з фарма-кофорними фрагментами, зокрема з 4-тіазолідиноновим циклом, з метою скринінгу одержаних сполук на протиракову активність. Найкращим способом конструювання цієї гетероциклічної системи є взаємодія 2-(3-арил-4,5-дигідро-1H-піразол-5-іл)фенолів з карбонільними сполуками.

Для введення у молекулу тіазолідинонового фрагменту ми розробили метод синтезу 4-(4-оксо-1,3-тіазолідин-5-іліден)метилбензальдегідів **1a–в**. Ці сполуки одержали взаємодією терефталевого альдегіду з 1,3-тіазолідин-2,4-діоном, 3-метил-2-тіоксо-1,3-тіазолідин-4-оном і 3-[2-(4-метоксифеніл)етил]-2-тіоксо-1,3-тіазолідин-4-оном. З'ясовано, що крім альдегідів **1** у невеликих кількостях утворюються також сполуки **2**, але ці два типи продуктів легко розділити.



$R = H, X = O$ (**а**); $R = CH_3, X = S$ (**б**); $R = (4-CH_3OC_6H_4)CH_2CH_2, X = S$ (**в**)

Далі ми дослідили взаємодію альдегідів **1a-в** з 2-(5-арил-3,4-дигідро-2H-піразол-3-іл)фенолами **3a-д**, які, у свою чергу, одержували реакціями саліцилового альдегіду із заміщеними ацетофенонами. Циклізація з утворенням оксазинового циклу відбувається гладко і, таким чином, одержали 5-[4-(2-арил-1,10b-дигідропіразоло[1,5-с][1,3]бензоксазин-5-іл)бензиліден]-1,3-тіазолідин-4-они **8a-л**:



Для сполук **8** вивчена протипухлинна активність методом високоефективного біологічного скринінгу згідно з міжнародною науковою програмою Національного інституту здоров'я США у Національному інституті раку (США). Її вивчали *in vitro* на 60 лініях клітин, що охоплюють практично весь спектр ракових захворювань людини, а за критерій активності сполук брали відсоток росту клітин ліній раку (GR, %) у порівнянні з контролем. Виявлено дві сполуки з високою активністю відносно ліній лейкемії CCRF-CEM зі значеннями GR (37.4% і 36.6%). Чутливою до всіх синтезованих сполук (GR = 62.5–84.0%) виявилася також лінія раку нирок (UO-31).

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проєкт 2020.01/0166).

УДК: 535.372: 657.547

ОДНОСТАДІЙНИЙ СИНТЕЗ 4-МОРФОЛІНОНАФТАЛІМІДІВ

Дістанов В.Б., Кадочкіна В.В., Фалалєєва Т.В., Мироненко Л.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Кирпичьова, 2, 61002, м. Харків

distanov@ukr.net

4-Морфолінонафталіміди в якості органічних люмінофорів жовто-зеленого світіння являються найбільш ефективними в ряду 4-діалкіламінонафталімідів завдяки підвищеної стійкості до дії світла, інтенсивної люмінесценції в області 390-395 нм на відміну від інших похідних, які люмінесціюють в діапазоні 405-415 нм. Вони знайшли застосування в багатьох галузях науки і техніки.

Зазвичай у всьому світі 4-діалкіламінонафталіміди синтезують в дві стадії [1-3]. Це обумовлено тим, що молекула нафталевого ангідриду має два реакційних центра – ангідридне угруповання і замісник в нафталіновому кільці. Умови протікання реакції по обом центрам різні. В зв'язку з тим що в молекулу необхідно вводити замісники різноманітної структури для визначення можливості використання отриманих сполук для конкретного призначення застосовується дворівневий синтез таких похідних.

Такий підхід до їх отримання призводить до зниження виходу кінцевого продукту, отриманню значної кількості промислових стоків, збільшенню тривалості процесу. А це з економічної та екологічної точки зору не зовсім приємно.

Метою даної роботи є новий підхід до розробки одностадійного синтезу 4-морфолінонафталімідів.

В першому випадку спочатку отримують алкіл- або ариліміди 4-галоген-, 4-нітро- або 4-сульфонафталевої кислоти взаємодією з первинними амінами в полярних органічних розчинниках. Потім отримані напівпродукти конденсують з вторинним аміном в висококиплячих розчинниках (методика 1) (рис. 1) [4].

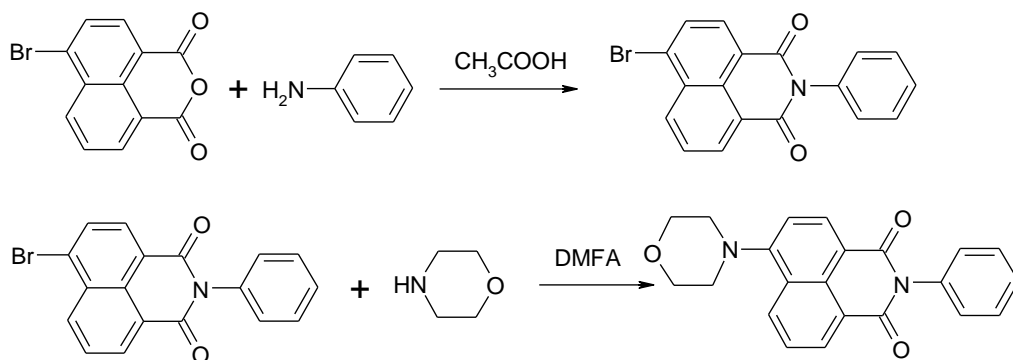


Рис. 1. Схема отримання 4-морфоліно-N-фенілнафталіміду за методикою 1

Відомий спосіб введення вторинної аміногрупи в нафталінове кільце взаємодією галогеннафталіміду з β -пропіонітрилом [5] в середовищі ізоамілового спирту, о-ксилолу або в оцтовій кислоті при температурі 100-200°C (рис. 2). Однак використання відповідного β -пропіонітрилу потребує попереднього його отримання з вторинних амінів. З технологічної точки зору такий підхід до синтезу 4-діалкіламінонафталімідів нічим не обґрунтований.

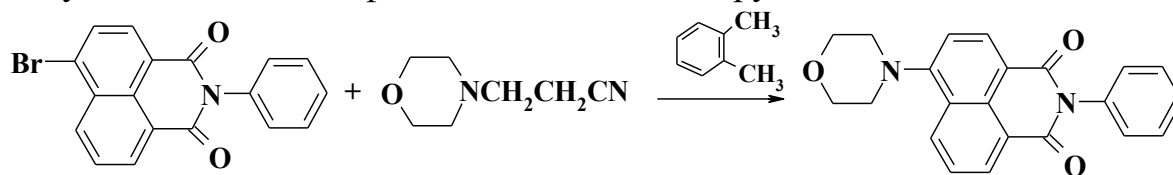


Рис. 2. Схема отримання 4-морфоліно-N-фенілнафталіміду при використанні морфолінопропіонітрилу

В другому способі поступають навпаки [6,7]. Спочатку отримують діалкіламінонафталевий ангідрид, а потім вводять його в конденсацію з алкіл(арил)аміном в середовищі полярного розчинника (спирти, кислоти тощо) (методика 2) (рис. 3).

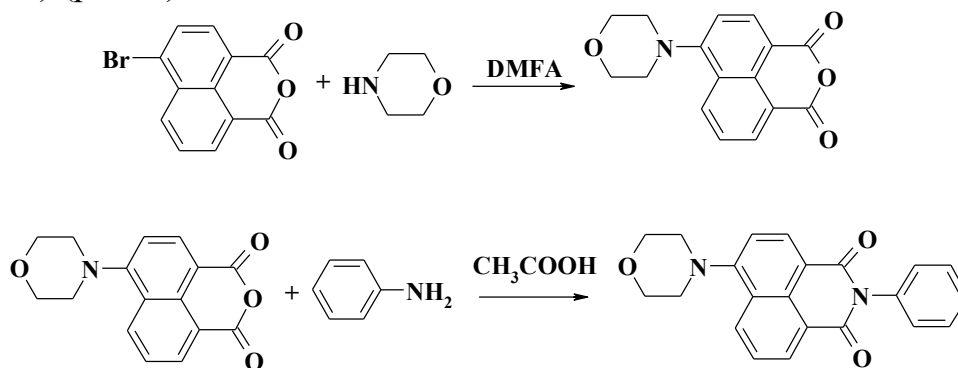


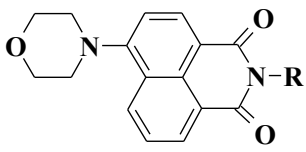



Рис. 3. Схема отримання 4-морфоліно-N-фенілнафталіміду за методикою 2

Вищенаведені методики отримання похідних 4-діалкіламінонафтал-імідів являються двостадійними. Такий підхід призводить до додаткових втрат кінцевого продукту. В обох випадках вихід кінцевого продукту не перевищує 50-60 %.

В процесі виконання даної роботи розроблені дві технології одностадійного синтезу 4-морфолінонафталімідів [8]. Перша з них передбачає те, що спочатку 4-бромнафталевий ангідрид кип'ятять в інертному розчиннику в якому знаходиться вторинний амін на протязі 5-6 годин, після чого в реакційну масу додається первинний ароматичний або аліфатичний амін. Суміш кип'ятять ще 3-4 години і виділяють відповідний нафталімід (методика 3). За другою техно-логією 4-бромнафталевий ангідрид кип'ятять у вторинному аміні на протязі 4-5 годин, потім в реакційну масу додають оцтову кислоту і первинний амін. Реакційну суміш витримують при кипінні 5-6 годин, і виділяють кінцевий продукт (методика 4).

В таблиці 1 на прикладі деяких алкіл- та арилімідів 4-морфолінонафталевої кислоти показана залежність виходу кінцевого продукту від методики їх отримання.

Таблиця 1. Залежність виходу 4-морфолінонафталімідів від методики їх отримання

 R	Методика	Вихід, %
CH ₂ CH ₂ OH	1	55
CH ₂ CH ₂ OH	3	83
CH ₂ CH ₂ OH	4	81
	1	60
	3	85
	4	82

За обома розробленими нами технологіями вихід після очистки досягає 80-85 %. Також такий підхід до синтезу 4-діалкіламінонафталімідів за рахунок

зменшення технологічних стадій дозволяє зменшити кількість небезпечних промислових відходів у 2 рази.

Література

1. Луговский А.П., Рачкевич В.С., Эрдман М.И. Синтез 4-алкиламинонафталимидов и изучение их люминесцентных и ориентационных свойств в жидкокристаллической матрице // Журнал органической химии. – 1988. – Т. XXIV, вып. 3. – С. 625-628.
2. Аникин В. Ф., Куприян Д. Г. Алкилирование 4- и 4,5-замещенных нафталимидов в условиях межфазного катализа // Вісник Одеського національного університету. Сер. Хімія. – 2003. – Т. 8, вип. 4. – С. 235-242.
3. Laura Bekere, David Gachet, Vladimir Lokshin etc. Synthesis and spectroscopic properties of 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives involving the carboxylic group: a new molecular probe for ZnO nanoparticles with unusual fluorescence features // Beilstein J. Org. Chem. – 2013. – № 9. – P. 1311–1318.
4. Vojinovic V., Konstantinova T. Synthesis of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes containing hindered amine fragment // Dyes and Pigments. – 2002. – Vol. 54, N 3. – P. 239-245.
5. Плакидин В.Л., Вострова В.Н. О взаимодействии нафталевого ангидрида и его замещенных с амидами кислот // Журн. орг. химии. – 1982. – № 9. – С. 1997-1998.
6. Красовицкий Б.М., Шевченко Э.А., Дистанов В.Б. Синтез и люминесцентные свойства 4-замещенных нафталевого ангидрида и нафталимида // Журн. орг. химии. – 1983. – № 6. – С. 1305-1308.
7. Namidreza Soltani Panah1, Alireza Khosravi, Kamaladin Gharanjig etc. Synthesis and Characterization of New Fluorescent Polymerizable Dyes Based on Naphthalimide // Iranian Polymer Journal. – 2010. – № 19 (7). – P. 491-500.
8. Дистанов В.Б., Мироненко Л.С., Тимченко Е.В. Экологические аспекты синтеза диалкиламинонафталимидов // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості». – 2018. – Харків. – С. 75-78.

СИНТЕЗ ТА ЦИКЛІЗАЦІЇ

N-АРИЛ-3,5-ДИМЕТИЛ-2,6-ДИЦІАНОАНІЛІНІВ

Аксьонова М.В., Кальмук В.І., Бутенко С.О., Піткович Х.Є.,

Литвин Р.З., Обушак М.Д.

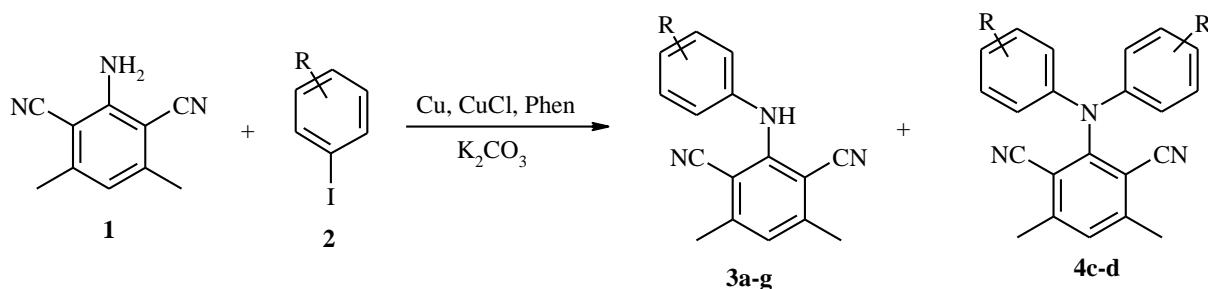
Львівський національний університет ім. Івана Франка

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

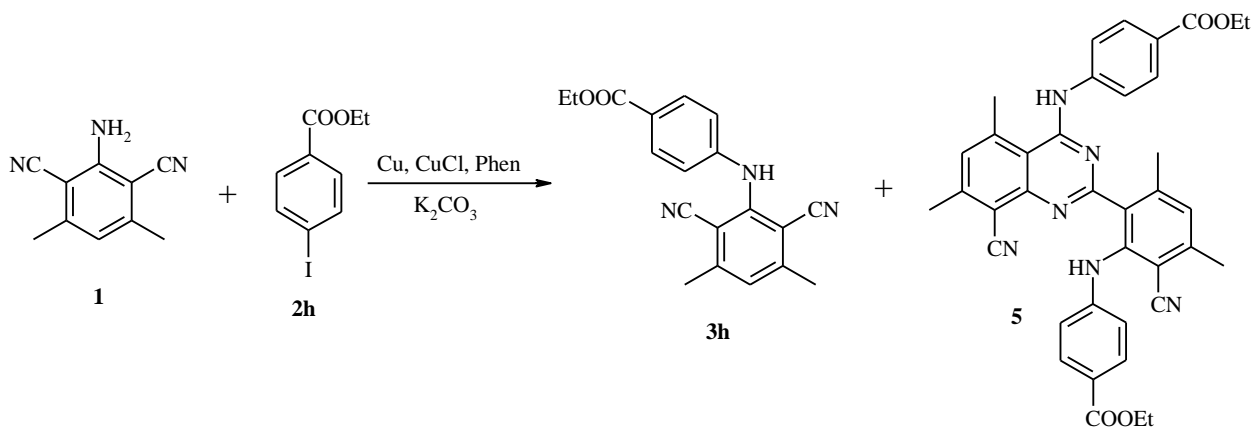
roman.lytvyn@lnu.edu.ua

Поєднання в одній молекулі донорних та акцепторних фрагментів є одним із сучасних трендів у створенні нових матеріалів для оптоелектроніки. Потужним інструментом для синтезу таких сполук є реакція Ульмана. З іншого боку, аналізуючи літературу, ми звернули увагу на те, що 2,6-диціаноаніліни маловивчені у реакції Ульмана, хоча вихідні реагенти доволі доступні, а потенційні продукти реакцій є цікавими у практичному відношенні.

Ми з'ясували, що сполука **1** добре арилюється йодаренами **2** в умовах реакції Ульмана. Основні продукти реакції – діариламіни **3a–g**, які утворюються з виходами 60–70%, а у двох випадках як побічний продукт отримали триариламіни **4c–d** (вихід ~ 10%).

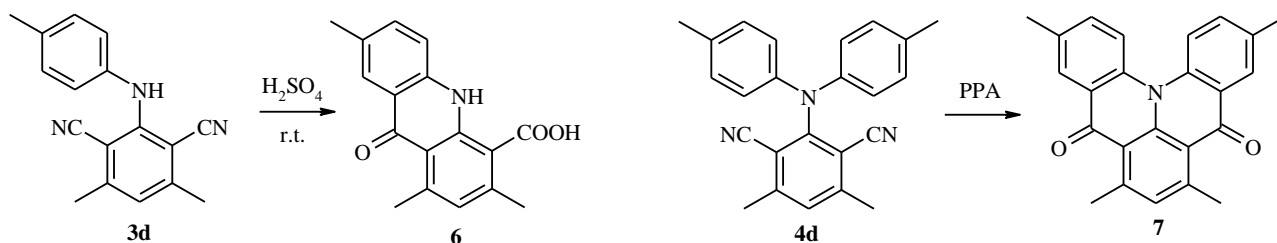


Досліджуючи такі реакції, ми не спостерігали утворення інших побічних продуктів реакцій. Проте при використанні етилового естеру *пара*-йодобензойної кислоти **2h** утворилося два продукти - **3h** та, неочікувано, - **5**, у приблизно однакових кількостях (35% та 31% відповідно).



Будову отриманих сполук надійно доведено за допомогою ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу.

Отримані N-арил-2,6-диціаноаніліни завдяки наявності функційних груп можуть бути використані у синтезі та дизайні гетероциклічних сполук. Зокрема, сполуки **3d** та **4d**, досліджували у реакціях внутрішньомолекулярної циклізації з метою отримати похідні акридону. Як з'ясувалось, сполука **3d**, гладко циклізується у середовищі концентрованої сульфатної кислоти до акридону **6**. Натомість, циклізація сполуки **4d** у біакридон **7** відбувається при кількогодинному нагріванні речовини **4d** у поліфосфорній кислоті.



Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проєкт 2020.01/0166).

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ КОН'ЮГАТІВ КАРБАЗОЛ-АРИЛСУЛЬФОТРИАЗОЛ

Станіцька М.О.^{1,2}, Походило Н.Т.¹, Керуцкієнє Р.², Бутенко С.О.¹,

Кінжибало В.³, Литвин Р.З.¹, Гражулевічус Ю.В.², Обушак М.Д.¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка

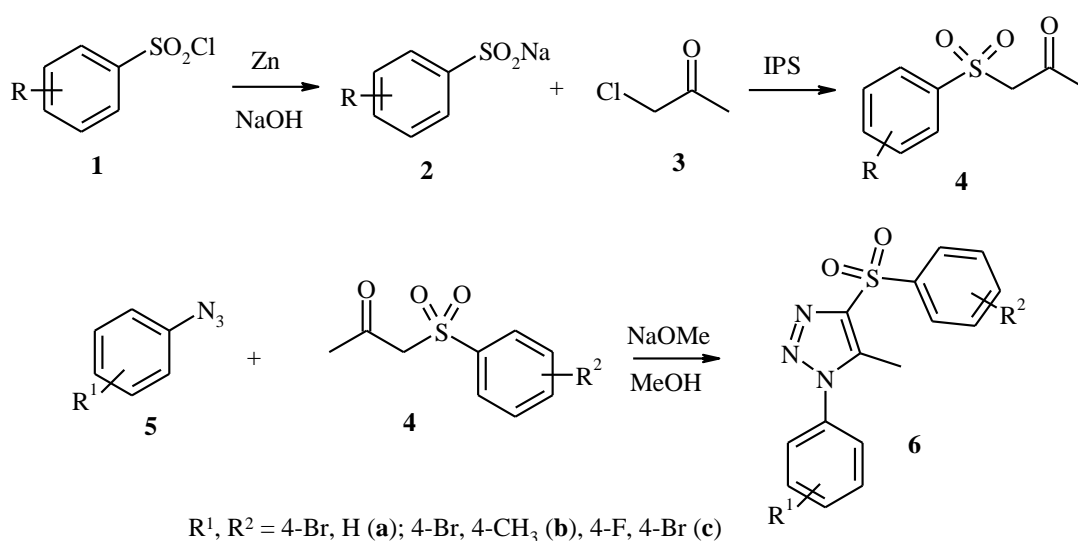
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

²Kaunas University of Technology, Radvilenu Pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania

³Institute of Low Temperature and Structure Research, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

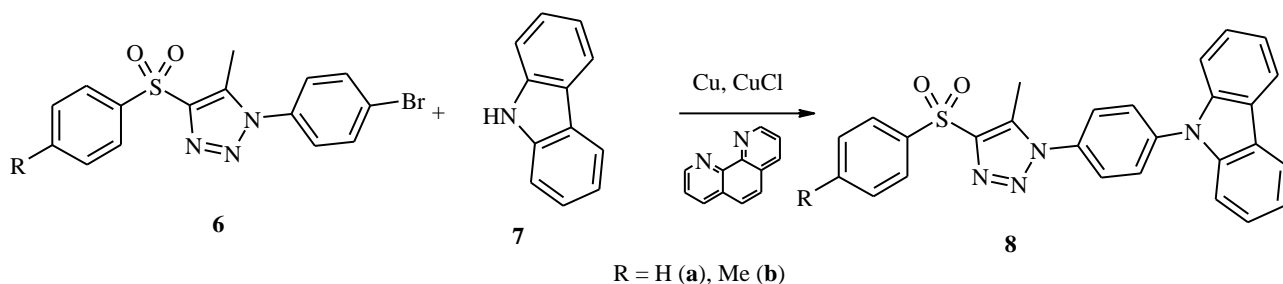
roman.lytvyn@lnu.edu.ua

Протягом останніх десятиліть синтез та дослідження π -кон'югованих органічних матеріалів привернули значну увагу дослідників у зв'язку з активним застосуванням їх в органічній оптоелектроніці. Похідне дифенілсульфону – DMAC-DPS [1] є комерційно доступним (Sigma-Aldrich, Lumitech) еталонним матеріалом з емісією у синій області видимого спектру та ефектом термо-активованої уповільненої флуоресценції. У цій роботі ми синтезували та дослідили структурно подібні сполуки, в яких одне з фенільних кілець замінено 1,2,3-триазольним. Ключовими структурними блоками для реалізації такої ідеї слугували триазоли **6a–c**, отримані за наступною схемою.



У свою чергу, сполуки **6a,b** вводили в реакцію Ульмана з карбазолом **7** у результаті чого отримали кон'югати **8a,b** з добрими виходами. Реакцію прово-

дили при кип'ятінні реагентів у ксилолі протягом 48 годин за наявності каталітичної системи Cu/CuCl/фенантролін. Отримані продукти реакцій очищали за допомогою препаративної колонкової хроматографії на силікагелі.



Для сполуки **8b** повільною кристалізацією з етанолу вдалося отримати кристали, придатні для досліджень методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 1). Згідно отриманих даних РСА, сульфон **8b** просторово нагадує об'ємну латинську літеру «L» і, відповідно, пакується, як в грі «тетріс», з утворенням димерів завдяки π - π стекингу та СН- π взаємодій. Такі димерні угруповання з'єднуються між собою по осі X завдяки π -зв'язуванню тозильних груп, яким допомагає у цьому утворення слабких водневих зв'язків між атомами водню метильних груп та атомами кисню сульфогрупи.

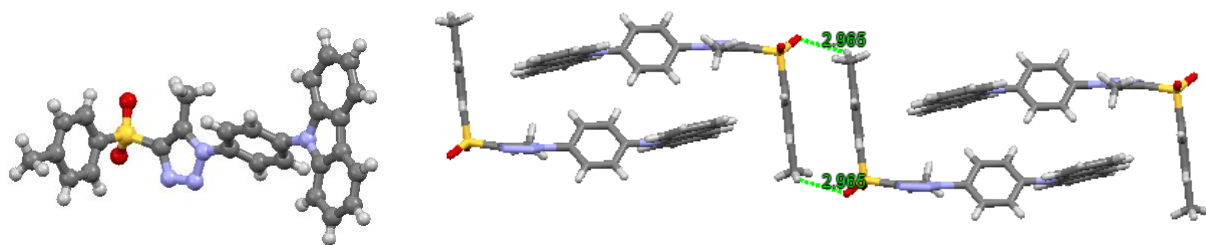
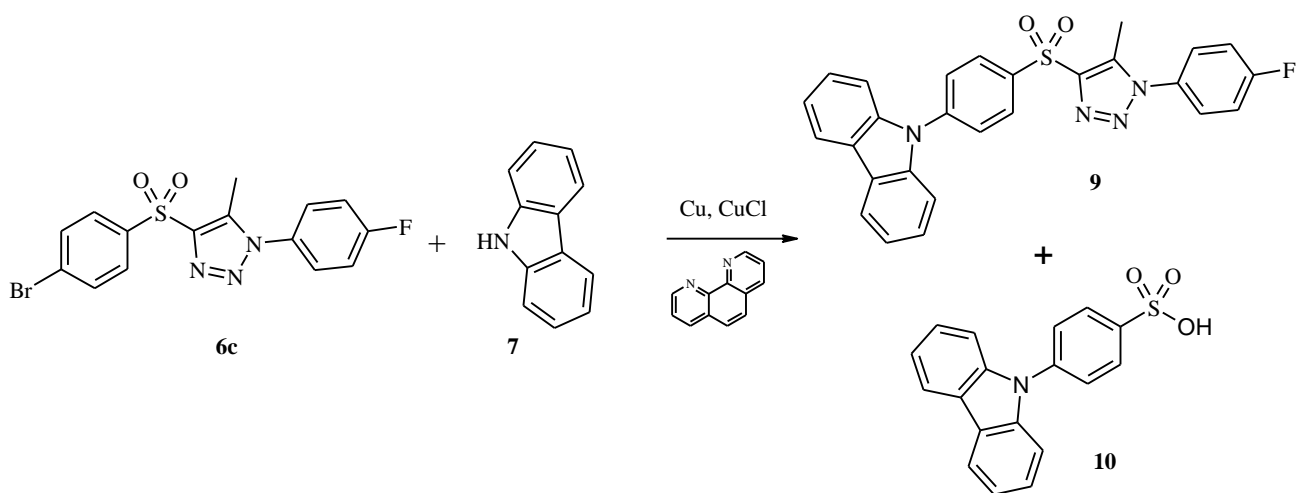


Рис 1. Молекулярна структура сполуки **8b** та спосіб її упакування у кристалі

Для того щоб мати можливість досліджувати взаємозв'язок між способом поєднання донорного фрагменту – карбазолу з акцепторним – триазолосульфоним та фотофізичними характеристиками, ми спробували отримати сполуку **9**, в якій, на відміну від сполук **8a,b**, донор приєднано до π -системи через сульфоновий фрагмент. Як з'ясувалося, після проведення реакції між **6c** та **7** неочікувано отримали суміш двох сполук, яку розділили за допомогою колонкової хроматографії. Після дослідження їхньої будови за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу (^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопія, маспектро-

метрія) встановлено, що у результаті реакції бажаний продукт **9** утворюється з виходом 49 %, а побічним продуктом є 4-(9-карбазоліл)бензенсульфо кислота **10** (27 %). Очевидно, неочікуваний продукт **10** утворюється у результаті атаки кисневмісних нуклеofilів (карбонат або гідроксил аніон) на сульфогрупу сполуки **9**, в результаті чого відхідною групою повинен бути 1-(4-фторофеніл)-5-метил-1,2,3-триазол. Ймовірно, це пов'язано з близькими значеннями R_f для 1-(4-фторофеніл)-5-метил-1,2,3-триазолу та вихідного карбазолу **9**, який ми брали у надлишку в реакційну суміш для забезпечення повної конверсії вихідних триазолів.



Для отриманих π -кон'югатів **7a,b** та **9** проведено комплексні фотофізичні, термічні та електрохімічні дослідження. Згідно отриманих даних, високі значення енергій триплетних станів у сполуках **7a,b** та **9** дають підстави стверджувати, що ці сполуки будуть перспективними амбіполярними host-матеріалами для OLEDів.

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України та науково-дослідницькою радою Литви у рамках двостороннього проєкту.

Література

1. Wu K., Wang Z., Zhan L., Zhong C., Gong S., Xie G., Yang C. (2018). Realizing highly efficient solution-processed homojunction-like sky-blue OLEDs by using thermally activated delayed fluorescent emitters featuring an aggregation-induced emission property. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(7), 1547–1553. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00344>

УДК 631.1

КАЛІКСАРЕНОВМІСНІ СИЛКАГЕЛІ ДЛЯ СОРБЦІЇ Eu (III)

Бойко Ю.С.^{1,2}, Бєліков К.М.², Варченко В.В.², Буніна З.Ю.²,
Брильова К.Ю.², Драпайло А.Б.¹, Родік Р.В.¹, Голуб О.А.³, Кальченко В.І.¹

¹Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660, м. Київ

²Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України
пр. Науки, 60, 61001, м. Харків

³Національний університет «Києво-Могилянська академія»

вул. Сковороди, 2, 04070, м. Київ

boiko_yura@i.ua

Фосфорильовані каліксарени здатні селективно зв'язувати радіоактивні ізотопи актиноїдів та лантанідів. Ці макроцикли розглядаються як перспективні сполуки при розробці екстрагентів та сорбентів для обробки відпрацьованого ядерного палива та очищення радіоактивних відходів [1,2].

В даній роботі ми представляємо органо-неорганічні гібридні матеріали, що містять металозв'язуючі групи P=O на пористій поверхні кремнезему. Синтез проводився шляхом послідовної обробки SiO₂ тетрахлорсиланом та фосфорильованим, по верхньому вінцю, тетрагідроксикалікс[4]аренами у присутності триетиламіну [3].

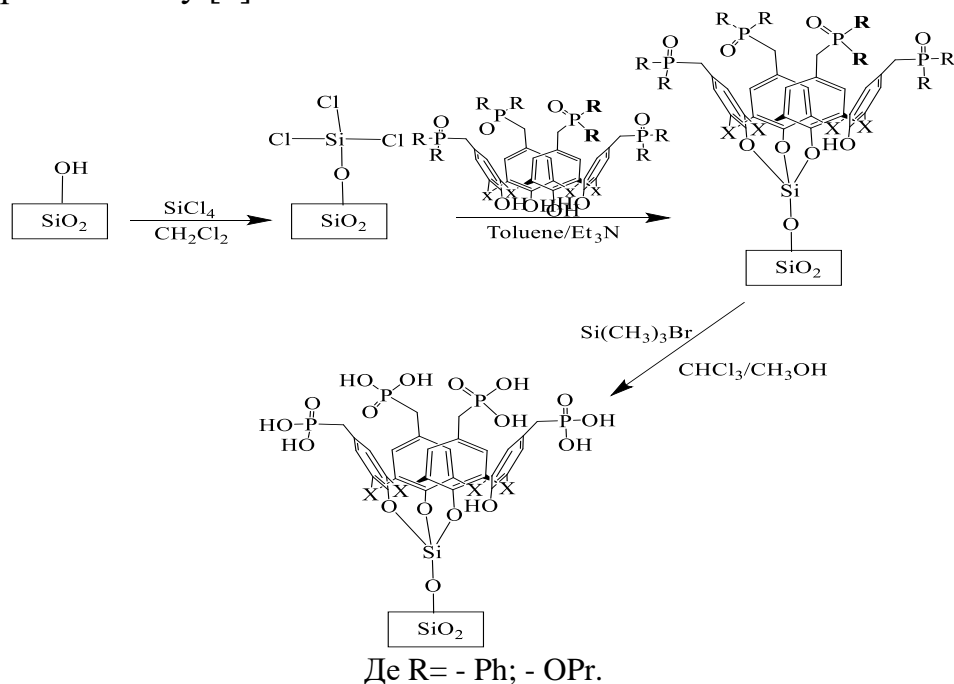
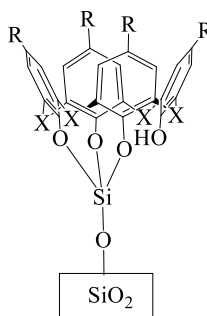
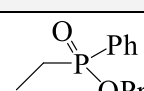
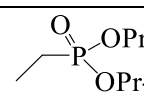
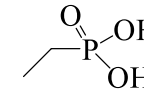
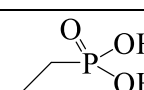


Схема 1. Хімічна модифікація поверхні силікагелю фосфорильованими калікс[4]аренами

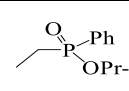
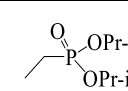
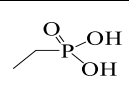
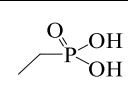
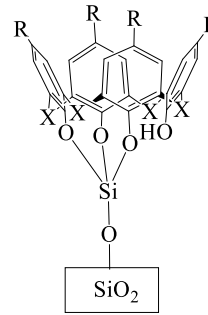
Для сорбційних досліджень нами було обрано калікс[4]арени, що містять пропокси (1, 2) або гідроксигрупи (3, 4) біля атому фосфору і визначено концентрацію калікс[4]аренів на поверхні силікагелю методом гравіметрії. Результати наведенні в таблиці 1. нижче.

Таблиця 1. Концентрація калікс[4]аренів на поверхні силікагеля

Загальна формула	№	Замісник	Замісник X	Концентрація Ммоль/1 г. SiO ₂
	1		CH ₂	0,18
	2		CH ₂	0,16
	3		CH ₂	0,1
	4		S	0,096

Для сорбентів 1, 2, 3 та 4 вилучення Eu (III) збільшується з підвищенням рН водного розчину від 1 до 4, а в діапазоні рН > 4 практично не змінюється. Ступінь вилучення Eu(III) відповідними силікагелями вказано в таблиці 2.

Таблиця 2. Ступінь вилучення іонів Eu(III) з водних розчинів в залежності від рН

Загальна формула	рН	X = - CH ₂			X = - S	SiO ₂
						
	1	2,91 %	0 %	1,94 %	21,3 %	0 %
	2	41,7 %	8,49 %	47,6 %	63,1 %	0,94 %
	3	98,3 %	71,7 %	88,3 %	93,8 %	24,5 %
	4	93,3 %	89,6 %	97,8 %	97,8 %	60,4 %
	5	93,3%	93,1 %	98,5 %	98,3%	76,4 %
	6	95,0 %	97,9 %	99,1 %	99,3 %	88,7 %
	7	96,9 %	94,0 %	95,5 %	88,3 %	99,9 %

Модифікація силікагелів калікс[4]аренами, які здатні ефективно зв'язувати Eu (III) є перспективними для створення систем очистки радіоактивних відходів атомних електростанцій.

Література

1. Leoncini, A.; Huskens, J.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46. – P. 7229–7273.
2. Lukashova, M.S.; Belikov, K.N.; Bryleva, K.Y.; Kharchenko, S.G.; Vishnevsky, S.G.; Kalchenko, V.I. *Functional Materials*. 2016, 23. – P. 111–119.
3. May, E.M.; Solovyov, A.; Guo, Y.; Drapailo, A.; Matveev, Y.; Kalchenko, V.; Nitsche, H.; Katz, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016. – P. 4542–4545.

УДК 544. 653.2

ПОРІВНЯННЯ РСМ ТА SMD МЕТОДІВ ДЛЯ АВ ІНІТІО РОЗРАХУНКІВ МАЛЕАТНИХ π -АЦИДОАКВАКОМПЛЕКСІВ ІОНІВ Cu^+

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

Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара

пр. Гагаріна, 72, 49000, м. Дніпро

osokin@cf.dnu.dp.ua

В попередній роботі [1] досліджувалась геометрична та електронна будова π -ацидоаквакомплексів та π -ацидокомплексів Cu^+ з деякими ненасиченими органічними кислотами за допомогою неемпіричних методів. В цій роботі було наведено детальну методологію застосованих квантово-хімічних розрахунків. Також з використання програмного пакету Gaussian 09 [2] та моделі поляризаційного континууму РСМ були враховані вплив розчинника та сольватаційні ефекти.

В даній роботі було проведено порівняння енергетичних характеристик сольватаційних методів РСМ [3] та SMD [4] при квантово-хімічних розрахунках π -ацидоаквакомплексів іонів Cu^+ з малеїною кислотою (в молекулярній та дисоційованих формах H_2M , HM^- , M^{2-} , відповідно) в якості ліганду у водному розчині. При виконанні обох методів (РСМ та SMD) максимально може утримуватися у внутрішній координаційній сфері до трьох

молекул води. Але на відміну від PCM-метода при використанні метода SMD можуть утворюватися також комплекси складу $[\text{Cu}^+-\pi\text{M}^{2-}]$ та $[\text{Cu}^+-\pi\text{M}^{2-}(\text{H}_2\text{O})]$, де у випадку з PCM-методом відбувається перетворення π -комплексів на відповідні σ -комплекси $[\text{Cu}^+-\sigma\text{M}^{2-}]$ та $[\text{Cu}^+-\sigma\text{M}^{2-}(\text{H}_2\text{O})]$ в процесі оптимізації. Слід зазначити, що у методі SMD спостерігається помітно менша кількість водневих зв'язків між лігандами води у внутрішній координаційній сфері та карбоксильними групами ліганду МК, ніж при використанні методу PCM.

Різниця повної електронної енергії системи (ΔE_{zpe}) між комплексами розрахованими в PCM та SMD методах зменшується зі збільшенням кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері. Тенденція зменшення ΔE_{zpe} спостерігається для всіх ступенів дисоціації органічного ліганду.

Були проаналізовані залежності повної електронної енергії системи комплексів від кількості лігандів води у внутрішній координаційній сфері оптимізованих за допомогою SMD та PCM методів для молекулярної (рис. 1) та дисоційованої за першим ступенем (рис. 2) форми органічного ліганду.

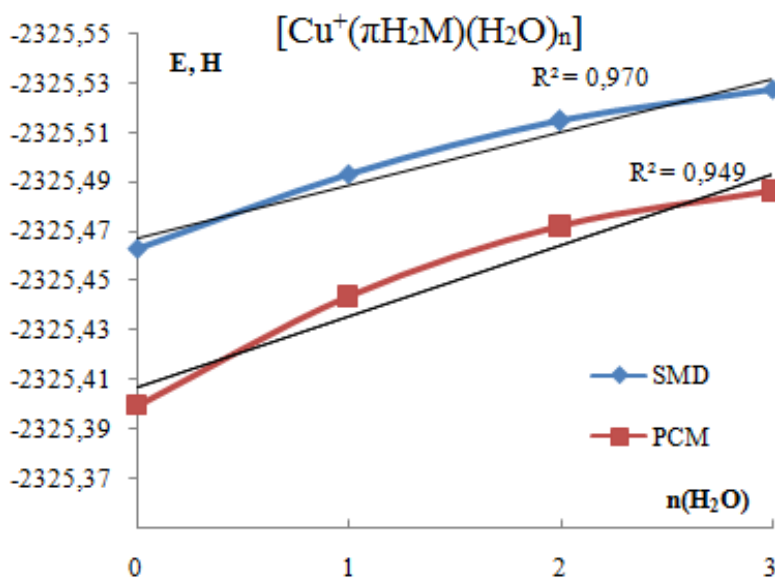


Рис. 1. Енергетична діаграма порівняння SMD та PCM методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{H}_2\text{M})(\text{H}_2\text{O})_n]$

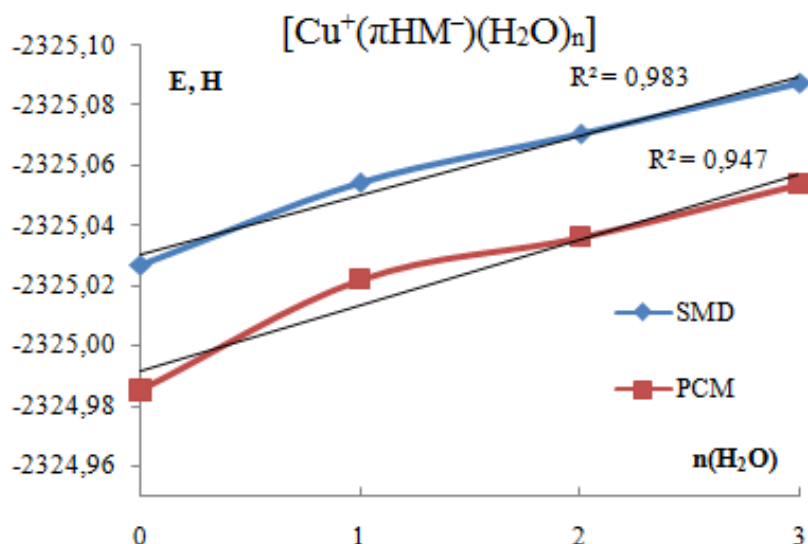


Рис. 2. Енергетична діаграма порівняння SMD та PCM методів для систем складу $[\text{Cu}^+(\pi\text{HM}^-)(\text{H}_2\text{O})_n]$

Було встановлено, що оптимізація комплексів здійснена за допомогою SMD-методу має більш лінійний характер, про що свідчать помітно більші значення коефіцієнтів детермінації.

Таким чином, на основі отриманих даних, можна зробити висновок, що врахування розчинника та сольватаційні ефекти ліпше проводити з використанням методу SMD.

Література

1. Features of (dπ-π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonskyu, V. N. Glushkov // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>
2. Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, et. al. // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
3. Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
4. Marenich A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 113, No. 18. – P. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>

УДК 546.650+547.1'13+541.64+543.426

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНО- ТА ПОЛІМЕРНИХ ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ Yb(III)

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

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

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

²*Національний технічний університет України*

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

ivakhanadiia@gmail.com

Особливе місце серед β -дикетонів та їх похідних займають сполуки, які містять кінцеві подвійні зв'язки, що робить їх перспективними прекурсорами в реакціях полімеризації та кополімеризації. Комплекси на основі β -дикетонів з кратними зв'язками є типовими представниками металовмісних мономерів. Полімеризація таких комплексів дозволяє отримувати металополімери, в яких іон металу рівномірно розподілений у полімерному ланцюзі, оскільки хімічно зв'язаний з кожною елементарною ланкою. Інтерес до таких досліджень зумовлений, в першу чергу, практичними цілями, а саме можливістю поєднання особливостей металу та полімеру. Крім того, такий підхід дозволяє встановити кореляції між будовою та властивостями одержуваних сполук з метою цілеспрямованого впливу на їх кінцеві характеристики. Високе координаційне число іонів лантаноїдів та їх люмінесцентні властивості відкривають нові можливості синтезу моно- та змішанолігандних (ЗЛК) координаційних сполук та металополімерів на їх основі.

В роботі було синтезовано змішанолігандні комплекси ітербію з 2-метил-5-біфеніл-пентен-1-діоном-3,5 (mbphpd) та фенантроліном (Phen) і дипіридиллом (Dipy). За допомогою методів ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії, СДВ та термогравіметрії встановлено будову та склад мономерних комплексів, який відповідає формулам: $Yb(mbphpd)_3Phen$ та $Yb(mbphpd)_3Dipy$.

Спектри емісії досліджених сполук складаються з однієї смуги, яка відповідає переходу зі збудженого рівня іона Yb (III) $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ($\lambda_{\max} = 977-982$ нм). Аналіз спектрів люмінесценції свідчить про підвищення відносної інтенсивності люмінесценції змішанолігандних комплексів порівняно з монолігандним $Yb(mbphpd)_3 \cdot 2H_2O$ (рис. 1) у 2,5 та 4 рази для змішанолігандних комплексів $Yb(mbphpd)_3 \cdot Dipu$ та $Yb(mbphpd)_3 \cdot Phen$ відповідно. В той же час полімеризація в усіх досліджуваних системах викликає зниження інтенсивності люмінесценції. Так, відносна інтенсивність люмінесценції всіх металополімерів нижча, ніж мономерних комплексів, що обумовлено стеричними труднощами, які виникають в процесі полімеризації, а в подальшому обумовлюють екранування випромінюючих центрів. Практично однакова емісія для $Yb(mbphpd)_3 \cdot Phen$ та $[Yb(mbphpd)_3 \cdot Phen]_n$ обумовлена значним антенним ефектом молекули фенатроліну.

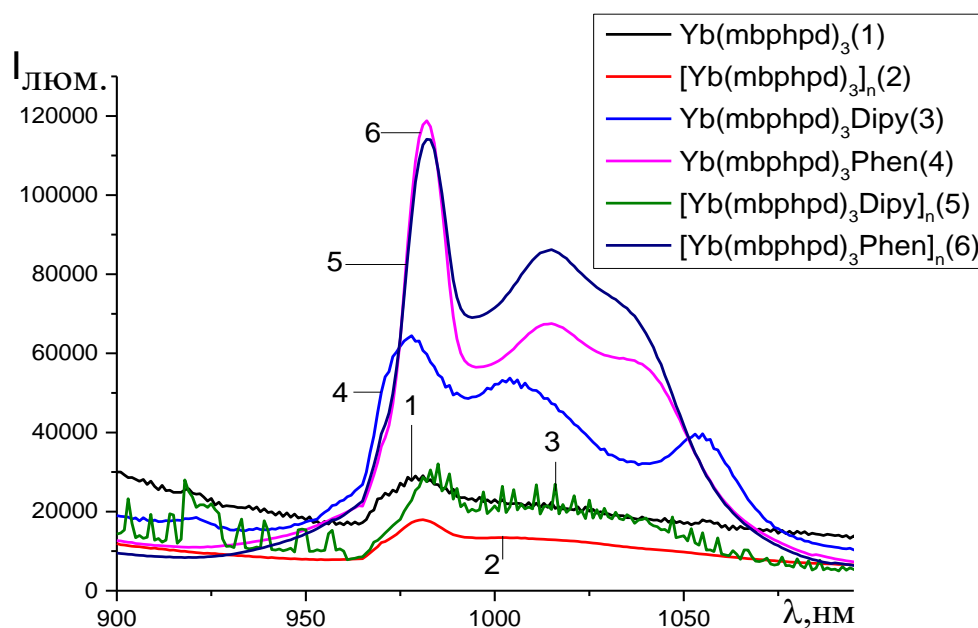


Рис. 1. Спектри люмінесценції комплексів та металополімерів Yb(III) ($\lambda_{\text{збудж.}} = 360$ нм)

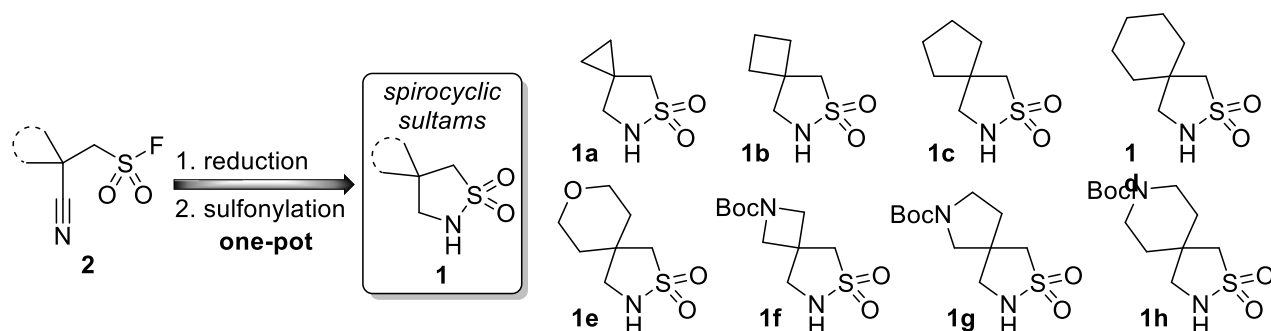
Таким чином, синтезовані сполуки можуть бути використані як прекурсори емісійних матеріалів. Найвищий практичний інтерес представляє ЗЛК з фенантроліном.

SYNTHESIS OF SPIRO[(HETERA)CYCLOALKANE-*n*,4'- γ -SULTAM]S

Vashchenko B.V., Stepannikova K.O., Grygorenko O.O., Volovenko Yu.M.

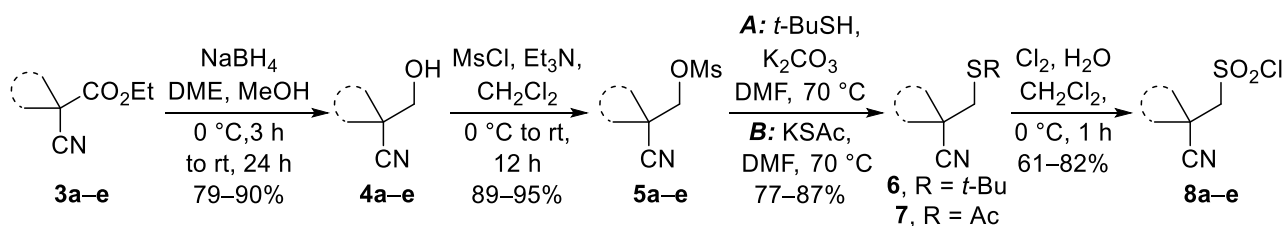
*Taras Shevchenko National University of Kyiv**Volodymyrska Street 60, 01601, Kyiv**Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, 02094, Kyiv**bohdan.vashchenko@gmail.com*

Cyclic sulfonamides (sultams) provide an example of promising scaffolds with manifold applications in modern drug discovery^[1] and important physico-chemical properties: lower basicity is observed as compared to saturated nitrogen heterocycles (*i.e.* pyrrolidines), accompanied by enhanced aqueous solubility. On the other hand, γ -sultams are 3D-shaped, stable towards protease-catalyzed degradation^[2] and can be easily modified by *N*-alkylation, which brings them closer to pyrrolidines as compared to isosteric γ -lactams (pyrrolidones) with planar amide moiety. Therefore γ -sultams can be considered as prominent building blocks for lead-oriented synthesis,^[3] which allow “escaping from flatland”^[4,5] without considerable efforts. While preparation of γ -sultams bearing a spirocyclic fragment at the C-5 position was reported previously,^[6,7] herein we have aimed at preparation of C-4 disubstituted spiro[cycloalkane-*n*,4'- γ -sultam]s **1a–h** with high Fsp³-atom fraction. A proposed synthetic strategy relied on reductive cyclization of cyclic 2,2-disubstituted 2-cyanoethane-sulfonyl fluorides **2** derived from monocyclic ring systems (Scheme 1).



Scheme 1. Spiro[cycloalkane-1,4'- γ -sultam]s **1** – targets of this work

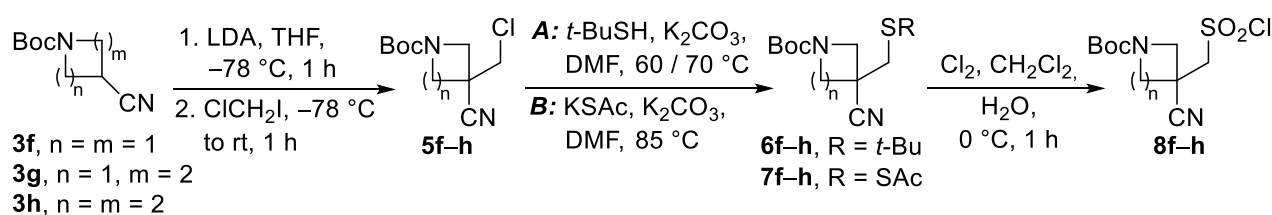
The first step of the reaction sequence included reduction of homologous cyanoacetates **3a–d** and tetrahydropyran derivative **3e** – with NaBH₄ in DME – MeOH which resulted in β-cyanoalcohols **4a–e** in 79–90% yield (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of intermediates **4** and **5**

Mesylation of **4a–e** in the presence of Et₃N in CH₂Cl₂ led to corresponding mesylates **5a–e** (89–95% yield). Subsequent incorporation of the sulfur atom was performed *via* nucleophilic substitution in mesylates **5a–e** with *t*-BuSH. While most *tert*-butyl sulfides **6a–c** and **6e** were obtained in good yields, cyclohexane derivative **6d** was formed in moderate yield (*ca.* 60%). Instead, thioacetate **7d** was obtained in 87% yield when by reaction with KSac. Sulfides **6a–c** and **6e** and thioacetate **7d** underwent the oxidative chlorination with Cl₂ and the corresponding β-cyano sulfonyl chlorides **8a–e** were obtained in 61–82% yield.

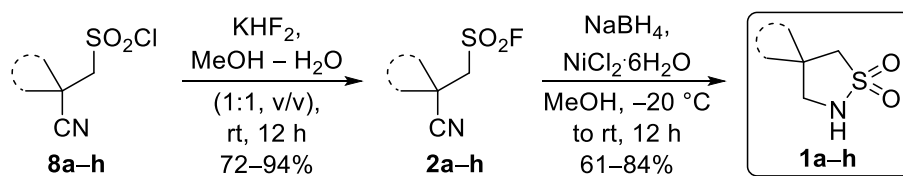
Synthesis of heterocyclic nitriles **5f–h** relied on chloromethylation of *N*-Boc protected 3-cyanoazetidine (**3f**), 3-cyanopyrrolidine (**3g**) and 4-cyanopiperidine (**3h**). The reaction was performed via metallation with LDA at –78 °C followed by reaction with ClCH₂I, which gave β-chloropropanenitriles **5f–h** in 90–95% yield (Scheme 3).



Scheme 3. Preparation of sulfonyl chlorides **8f–h**

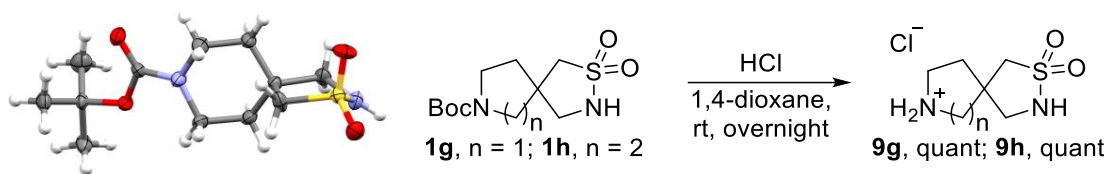
Reactions of **5f–h** with *S*-nucleophiles proceeded analogously to synthesis of **5a–e**, but synthesis and subsequent chlorination of thioacetates **7f** and **7h** were more efficient as compared to corresponding *tert*-butyl sulfides **6f** and **6h**.

Due to limited stability of the SO₂Cl derivatives **8** under reductive conditions, they were transformed into sulfonyl fluorides **2** by reaction of **8a–h** with KHF₂ in MeOH – H₂O (Scheme 4). The key intramolecular reductive cyclization of SO₂F-derivatives **2a–h** was performed with NaBH₄ in the presence of NiCl₂·6H₂O, and the spirocyclic sultams **1a–h** were obtained exclusively in 61–84% yield.



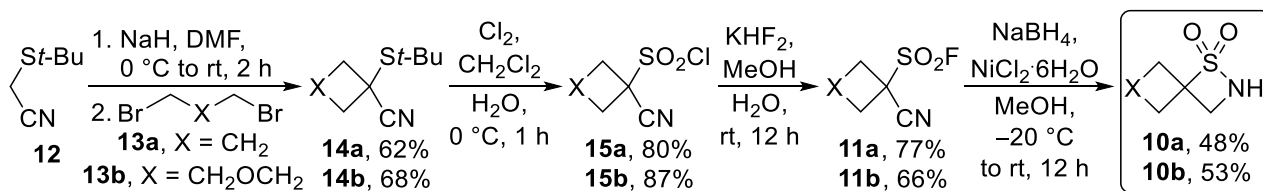
Scheme 4. Intramolecular reductive cyclization of **2a–h**

Moreover, *N*-Boc cleavage was successfully performed for the case of monoprotected bifunctional sultams **1g** and **1h** with 4 M HCl – 1,4-dioxane at rt and gave corresponding hydrochlorides **9g** and **9h**, both in quantitative yield (Scheme 5).



Scheme 5. *N*-Deprotection of sultams **1g** and **1h**

It was found that the aforementioned method was also fruitful for the synthesis of representative β-sultams **10**. Preparation of corresponding cyanomethanesulfonyl fluorides **11a** and **11b** relied on the double alkylation of easily accessible 2-(*tert*-butylthio)acetonitrile **12** with 1,3-dibromopropane (**13a**) or 1-bromo-2-(2-bromoethoxy)ethane (**13b**) (Scheme 6). The oxidative chlorination proceeded



Scheme 6. Synthesis of cyanomethanesulfonyl chlorides **15a** and **15b**

smoothly for sulfides **14a** and **14b** thus obtained, and corresponding sulfonyl chlorides **15a** and **15b** were isolated in 80% and 87% yield, respectively. Finally, sulfonyl chlorides **15a** and **15b** were transformed into corresponding sulfonyl

fluorides **11a** and **11b**, intramolecular cyclizations of which into β -sultams **10a** and **10b** proceeded smoothly upon the common conditions.

In conclusion, intramolecular reductive cyclization of alicyclic and saturated heterocyclic cyanoalkylsulfonyl fluorides was found to be an efficient approach towards the scalable preparation of spirocyclic β - and γ -sultams (up to 30 g). The protocol includes using NaBH_4 and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for nitrile group reduction, that is accompanied with intramolecular sulfonylation of amino group with the side chain SO_2F -functional group. Preparation of the β -cyano sulfonyl fluorides was performed *via* mesylation of β -hydroxy nitriles or chloromethylation of heterocyclic nitriles, followed by incorporation of the sulfur atom *via* nucleophilic substitutions, and subsequent oxidative chlorination. The title sultams could be considered as advanced building blocks for modern organic chemistry and lead-oriented synthesis.^[8]

Література

1. Grygorenko O. O., Vashchenko B. V., Blahun O. P., Zherish S. (2020). *Eur. J. Org. Chem.*, 5787–5800. DOI:10.1002/ejoc.202000603
2. Hanessian S., Sailes H., Therrien E. (2003). *Tetrahedron*, 59, 7047–7056. DOI:10.1016/S0040-4020(03)00919-0
3. O. O. Grygorenko, D. M. Volochnyuk, S. V. Ryabukhin, D. B. Judd, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, 26, 1196–1237. DOI:10.1002/chem.201903232
4. Lovering F., Bikker J., Humblet C. (2009). *J. Med. Chem.*, 52, 6752–6756. DOI:10.1021/jm901241e
5. Aldeghi M., Malhotra S., Selwood D. L., Chan A. W. E. (2014). *Chem. Biol. Drug Des.*, 83, 450–461. DOI:10.1111/cbdd.12260
6. Popova M. V., Dobrydnev A. V., Dyakonenko V. V., Konovalova I. S., Shishkina S. V., Volovenko Y. M. (2019). *Tetrahedron*, 75, 1231–1245. DOI:10.1016/j.tet.2019.01.031.
7. Dobrydnev A. V., Vashchenko B. V., Konovalova I. S., Bisikalo K. O., Volovenko Y. M. (2018). *Monatsh. Chemie*, 149, 1827–1833. DOI:10.1007/s00706-018-2241-8.
8. Stepannikova K. O., Vashchenko B. V., Grygorenko O. O., Gorichko M. V., Cherepakha A. Y., Moroz Y. S., Volovenko Y. M., Zherish S. (2020), *Eur. J. Org. Chem.*, *in press*. DOI:10.1002/ejoc.202000351.

УДК 667.621.6 + 678.74 + 67.08

ВУГЛЕВОДНЕВІ ОЛІГОМЕРИ НА ОСНОВІ ЛЕГКИХ ФРАКЦІЙ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Кічура Д.Б., Субтельний Р.О.

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів

dariia.b.kichura@lpnu.ua

Кваліфіковане використання рідких продуктів пролізу забезпечує безвідходність та рентабельність етиленових установок. Вуглеводневі олігомери широко використовують у різних виробництвах таких як: дорожні фарби, клеї-розплави, клейкі стрічки і каучукові суміші. В США їх випускають під загальною назвою “ескорез”, й використовують в гумових сумішах, клейових композиціях, лакофарбовій промисловості. Вуглеводневі олігомери “ескопол” – це поліолефінова вуглеводнева смола, яку рекомендують для модифікації рослинних олій, алкідних смол, з метою зниження їхньої вартості, та застосовувати в композиціях з іншими смолами, каучуками [1 – 4].

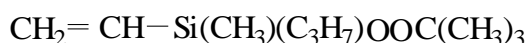
На сучасних етиленових установках одержується фракція C_5 , яка міститься, в основному, в легких рідких продуктах піролізу. Дану фракцію доцільно використовувати як сировину для одержання вуглеводневих олігомерів, тому що містить у своєму складі значну кількість цінних дієнових вуглеводнів. Найбільш поширеним є спосіб каталітичної коолігомеризації фракції C_5 . Застосовують також і термічну коолігомеризацію, яку здійснюють одно- чи двостадійним методами. Одностадійний процес здійснюють коолігомеризацією у присутності ароматичних чи аліфатичних вуглеводнів при температурі 523 ... 573 K (оптимальна 533 ... 553 K) протягом 0,5 ... 10 год (оптимальний час 2 ... 4 год). При двостадійному процесі продукт, одержаний шляхом попередньої коолігомеризації (температура 373 - 433 K, тривалість 5 год) і який містить дициклопентадієну, кодимери ізопрену і циклопентадієну, циклопентадієн і метил-циклопентадієн, надалі коолігомеризують при 523 K протягом 2,5 ... 3,5 год. Непрореаговані вуглеводні виділяють, обробляючи олігомеризат парою при температурі 423 K. На цій стадії, переважно, відбувається димери-

зація дієнів та їх кодимеризація за реакцією дієнового синтезу (реакція Дільса-Альдера).

Каталітична коолігомеризація вуглеводнів фракції C_5 здійснюється одно- чи двостадійним методами; як каталізатор найчастіше використовують каталізатори Фріделя-Крафтса. До вихідної фракції C_5 можна додавати олефіни та дієни (до початку коолігомеризації), в тому числі і залишки бутадієнної фракції C_4 . Попередню коолігомеризацію фракції C_5 здійснюють протягом 5 год при 373 ... 433 K. Для більш повної конверсії циклопентадієну запропоновано коолігомеризувати вихідну фракцію при температурі 443 ... 453 K з подальшим пониженням її до 393 ... 423 K. Прозорі олігомери можна одержати коолігомеризацією фракції C_5 зі стиолом чи його похідними в присутності комплексу галогеніду в ароматичному розчиннику.

Дослідження процесу одержання аліфатичних вуглеводневих олігомерів на основі фракції C_5 здійснювали без ініціатора, а також з використанням кремній-органічних пероксидів – КОП різної будови (I), (II), (III):

трет-бутилпероксивінілметилпропілсилан (I):



ди-*трет*-бутилпероксивінілметилсилан (II):



три-*трет*-бутилпероксивінілсилан (III):



та промислового пероксиду – перексиду ди-*трет*-бутилу (IV). Вуглеводні фракції C_5 попередньо коолігомеризували при температурі 433 K протягом 2 ... 4 год, відтак при температурі 453 K протягом 5 год у присутності ініціатора (концентрація 0,08 моль/л). За результатами проведених експериментів (див. табл.), вихід вуглеводневих олігомерів, одержаних в однакових умовах у присутності високотемпературних КОП (II) та (III), на 8 та 12 % мас., відповідно, перевищує вихід останніх, одержаних без ініціатора та на 2 і 6 % мас., у порівнянні з виходом таких же олігомерів, одержаних при використанні пероксиду (IV).

Таблиця 1. Вплив природи ініціатора на вихід та фізико-хімічних характеристики олігомерів ($C_{ін.} = 0,08$ моль/л, $T = 453$ K, $\tau = 6$ год)

Найменування показника	Без ініціатора	Ініціатор			
		I	II	III	IV
Густина олігомеризату, $кг/м^3$	826	828	834	840	832
Бромне число оліг., $г Br_2/100 г$	88	75	70	67	77
Вихід НПС, % мас.	15	18	23	28	22
Бромне число, $г Br_2/100 г$	66	59	60	62	60
Молекулярна маса НПС	550	450	480	580	590
Колір НПС, $мг J_2/100 см^3$	0,5	1	2	2 ... 5	2

Синтезовані олігомери – м'які, липкі, температура розм'якшення їх не перевищує 333 K, характеризуються малоінтенсивним світлим забарвленням, високою ненасиченістю та низькою молекулярною масою, добре розчиняються в уайт-спіриті, суміщаються з окисдованими оліями та олівами.

Таблиця 2. Вплив природи ініціатора на вихід та фізико-хімічних характеристики олігомерів ($C_{ін.} = 0,08$ моль/л, $T = 453$ K, $\tau = 6$ год)

Найменування показника	Без ініціатора	Ініціатор			
		I	II	III	IV
Густина олігомеризату, $кг/м^3$	946	940	949	966	960
Бромне число оліг., $г Br_2/100 г$	98	86	90	97	97
Вихід НПС, % мас.	30	32	36	39	42
Бромне число, $г Br_2/100 г$	76	69	70	73	75
Молекулярна маса НПС	610	550	590	660	690
Колір НПС, $мг J_2/100 см^3$	2	3	3	7	5

Подальші дослідження пов'язані з вивченням можливості залучення до фракції C_5 малеїнового ангідриду, який ефективно використовується у зарубіжній практиці для одержання подібних коолігомерів шляхом каталітичної

коолігомеризації вихідної сировини. Незважаючи на високу конверсію мономерів, особливо циклопентадієну, переважаючими є реакції димеризації дієнів та коолігомеризації дієнів і олефінів. Невисока середня молекулярна маса олігомеризату підтверджує наявність серед продуктів значної кількості димерів та олігомерів, які вилучають на стадії дистиляції при одержанні олігомерів. На першій стадії радикальної коолігомеризації фракції C_5 одержують суміш димерів та рідких олігомерів.

Синтезовані вуглеводневі олігомери – доволі тверді з температурою розм'якшення 353 ... 369 K, мають світле забарвлення, високу ненасиченість та молекулярну масу. Добре розчиняються в уайт-спіриті, суміщаються з оксидованими оліями та олівами у будь-яких співвідношеннях. Після вилучення вуглеводнів, які не прореагували, атмосферний й вакуумний дистиляти, можна використовувати самостійно як розчинники, так і взамін для розчинення самих синтезованих олігомерів.

Література

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302 с.
2. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // Лакокрасочные материалы. – 2008. – № 3. – С. 88 – 95.
3. Кичура Д. Б. Синтез пленкообразующих углеводородных олигомеров циклического строения / Кичура Д. Б., Борошович Л. В., Курташ Ю. А., Дидошак Р. О. // Сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры–2011».– Казань (РФ). – Т.2.– 2011. – С. 47.
4. Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія олігомерів з побічних продуктів «Львівська політехніка» – Львів, 2013. – 40 с.

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ БРОМУВАННЯ N(3)-ЗАМІЩЕНИХ 2-МЕТАЛІЛТІО-7-ТРИФЛУОРОМЕТИЛХІНАЗОЛІН-4(3H)-ОНІВ

Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г.

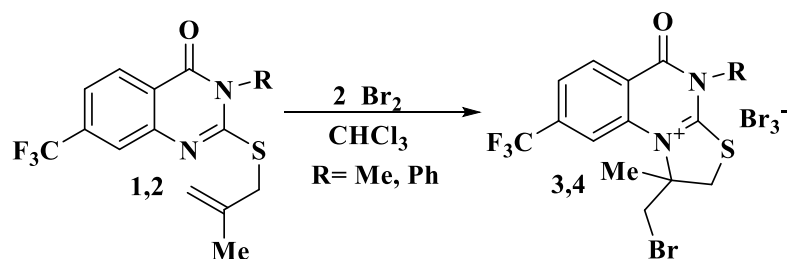
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Фединця, 53/1, 88000 м. Ужгород

dianabereksazi@gmail.com

Відомо, що хіназоліновий фрагмент є структурним елементом багатьох природних алкалоїдів. Перспективним методом синтезу конденсованих похідних хіназоліну є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ). Метою даної роботи є дослідити регіонаправленість електрофільної гетероциклізації S-металільних тіоетерів 7-CF₃-заміщеного хіназолін-4-ону під впливом такого електрофільного реагенту як бром.

В якості об'єкту дослідження регіоселективності реакції ЕВЦ використано 2-металілтїо-3-метил(феніл)-7-трифлуорометилхіназолін-4(3H)-они **1,2**. Вибір таких об'єктів мотивується наявністю одного додаткового нуклеофільного центру для циклізації – ендоциклічного атому Нітрогену в першому положенні піримідинового циклу. Електрофільну гетероциклізацію вихідних тіоетерів бромом проводили надлишком галогену в середовищі хлороформу. Встановлено, що в результаті реакції регіоселективно анулюється тїазоліновий цикл до хіназолінового циклу з утворенням трициклічних ангулярних структур **3,4** — трибромонієвих солей 1-бромометил-4-метил(феніл)-5-оксо-8-трифлуорометил-1,2,4,5-тетрагідротїазоло[3,2-а]хіназоліну.



Таким чином, досліджено регіохімію бромовання металільних тіоетерів хіназолін-4-ону та отримано потенційно біологічно активні трибромонієві солі тїазолохіназоліну ангулярної будови.

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
ДИМЕРУ ГЛЮКУРОНОВОЇ КИСЛОТИ****Діль К.В., Оковитий С.І., Борисенко І.О.***Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара**пр. Гагаріна, 72, 49000, м. Дніпро**katerina.vlodimirovna@ukr.net*

Унікальні властивості водорозчинних полісахаридів у більшості визначаються впорядкованою будовою їх ланцюгів у розчинах. Важливу роль у просторовій структурі відіграють водневі зв'язки та комплексоутворення з іонами металів. До складу багатьох водорозчинних полісахаридів, які мають велике значення у підтримці водного балансу завдяки аніонним сполукам, захисті та забезпечення специфічних міжклітинних взаємодій та імунологічних реакцій є глюкуронова кислота. В свою чергу глюкуронова кислота присутня в тваринних та рослинних організмах має детоксикаційну функцію. Крім цього, глюкуронова кислота є складовою частиною глікозаміногліканів (хрящової тканини).

Дана робота присвячена квантово-хімічному моделюванню димеру глюкуронової кислоти. Було проведено конформаційний пошук стабільних конформерів димеру глюкуронової кислоти при зміні торсійних кутів $C_5-C_{20}-O_{21}-C_{25}$ і $C_{20}-O_{21}-C_{25}-C_{24}$ (рис. 1).

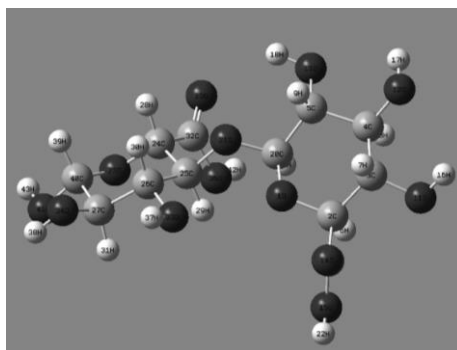


Рис. 1. Димер глюкуронової кислоти

Розрахунки виконані напівемпіричним методом РМ3 у газовій фазі за допомогою програми Gaussian-09.

За результатами проведеного конформаційного аналізу димеру глюкуронової кислоти можна зробити висновок, що найбільш стабільною є трансoidна конформація димеру (рис. 1), яка характеризується найбільш віддаленим розташуванням карбоксильних груп та водневими зв'язками між гідроксильними групами довжиною 2.1Å.

**СИНТЕЗ НАЧИСЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ
З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ
ПОДВІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА ПОДАЛЬШОГО
ВНУТРІШЬНОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЛКІЛЮВАННЯ**

Семено В.В., Григоренко О.О.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, м. Київ

vladymyrsemeno@gmail.com

В останні роки зацікавленість похідними невеликих насичених біциклічних систем з нестандартними валентними кутами та/або довжинами зв'язків, перспективних у молекулярному дизайні, значно зросла [1,2]. Це обумовлено, по перше, відповідністю такого типу сполук сучасним концепціям створення лікарських засобів, що надають перевагу «тривимірним» конформаційно обмеженим молекулам з підвищеним вмістом sp^3 -гібридних атомів карбону [3].

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** [4]. За дії гексаметилдисилазиду літію похідні **2** зазнають внутрішньомолекулярної циклізації, а шляхом подальшого лужного гідролізу естерного угруповання було синтезовано ряд хаузанкарбонових кислот **3** (Схема 1).

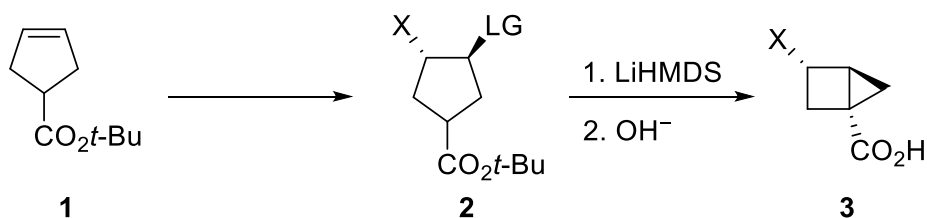


Схема 1. Синтез хаузанкарбонових кислот

Розроблений метод був успішно розширений для діастереоселективного синтезу хаузанів **3a–e** у багатограмових кількостях (рис. 1). Діастерео-селек-

тивність перетворень було надійно доведено сучасними фізико-хімічними методами аналізу структур сполук. Окрім того, для хаузанів загальної формули **3** (або їх похідних) було виміряно відповідні значення pK_a та ліпофільності та співставлено їх із значеннями для відповідних похідних циклопентанкарбонових кислот [5].

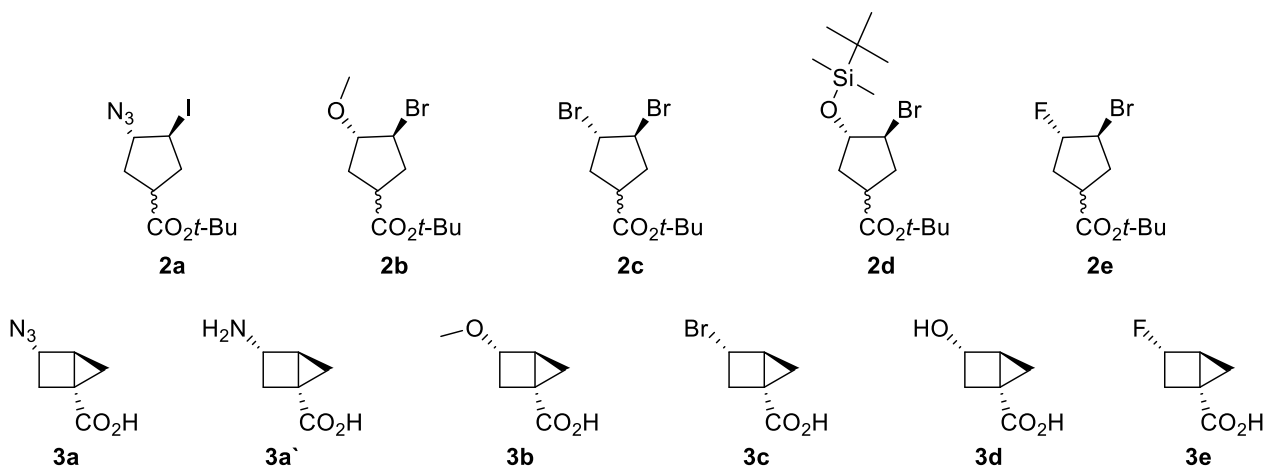


Рис. 1. Синтезовані хаузанкарбонові кислоти та їх попередники

На сьогоднішній день досліджується можливість розширення оптимізованих умов синтезу хаузанів **3** на інші за розміром та хемотипом циклічні алкени. Так наприклад, попередньо були синтезовані вищі гомологи хаузанів, зокрема, біцикло[3.2.0]гептани **6** із циклогептенкарбокислату **4** через проміжні сполуки **5** (Схема 2).

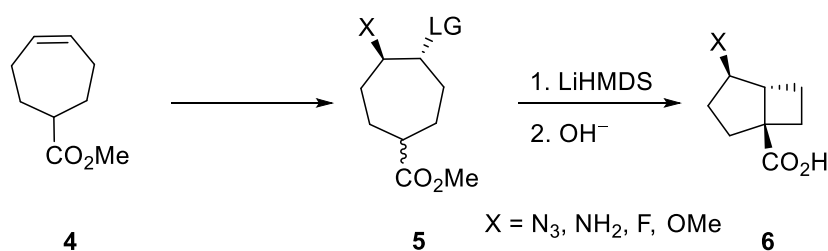


Схема 2. Синтез біцикло[3.2.0]гептанів

За допомогою двовірних ЯМР спектрів було доведено, що реакція протікає зі збереженням відносної конфігурації хіральних центрів та призводить до одного діастереомеру. Повни список синтезованих сполук наведено на рис. 2

Література

1. Zhang Z., Han Q., Zhan B., Wang Shi. Synthesis of Bicyclo[n.1.0]Alkanes by a Cobalt-Catalyzed Multiple C(sp³)-H Activation Strategy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56. – P. 13145–13149.
2. Nowak I., Cannon F., Robins, M. Synthesis and Properties of gem-(Difluorocyclopropyl)Amine Derivatives of Bicyclo[n.1.0]Alkanes. *Org. Lett.* **2004**, 6. – P. 4767–4770.
3. Lovering F., Bikker J., Humblet C. Escape from Flatland: Increasing Saturation as an Approach to Improving Clinical Success. *J. Med. Chem.* **2009**, 52. – P. 6752–6756.
4. 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. – P. 2321–2337
5. [Gassman](#) P. G., Proehl G. S. [3.1.1]Propellane. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102. – P. 6862–6863.

**ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ 5-ТРИФЛУОРОМЕТИЛ-ВМІСНИХ
ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНУ З ПРОПАРГІЛ БРОМІДОМ**

Головко-Камошенкова О.М., Король Н.І., Сливка М.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

вул. Підгірна, 46, 88000, м.Ужгород

nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

Хімія похідних 1,2,4-триазол-3-тіону на сьогоднішній день є областю активних наукових досліджень. Це, насамперед, обумовлено практичною цінністю такого роду сполук [1-3].

Кафедра органічної хімії УжНУ відома своїми активними дослідженнями у сфері розробки нових методів синтезу та стратегічної модифікації функціональних похідних 1,2,4-триазол-3-тіону з метою підвищення їх біологічної активності та цінності в цілому [4-5].

Як відомо флуоровмісні замісники у гетероциклічних системах, зазвичай, позитивним чином впливають як на біологічну активність останніх, так і на їх реакційну здатність.

Так, наприклад взаємодія пропаргілброміду з нефлуоровмісними 4-феніл-1,2,4-триазол-3-тіонами, відбувається за класичною методикою алкілування з утворенням відповідних S-пропаргіл заміщених похідних [6] (Схема 1).

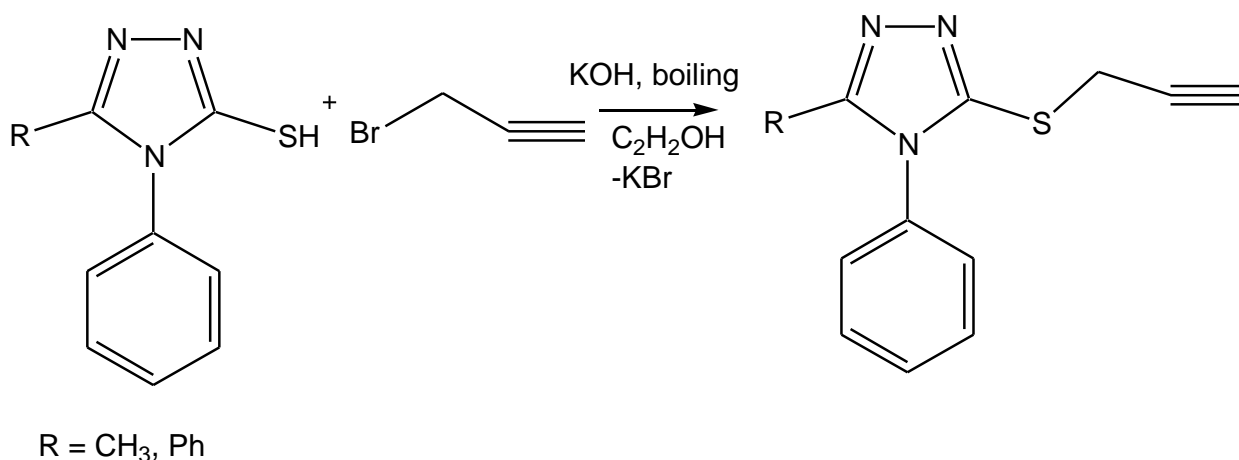


Схема 1

В той самий час 5-трифлуорометил-4-феніл-1,2,4-триазол-3-тіон (**1**) реагує з пропаргілбромідом вже при кімнатній температурі і продуктом даної взаємодії є не 4-феніл-3-(проп-2-ін-1-ілсульфаніл)-5-трифлуорометил-1,2,4-триазол, а продукт ізомеризації пропаргільного замісника – відповідний алєн (**3**) з виходом 86% (Схема 2).

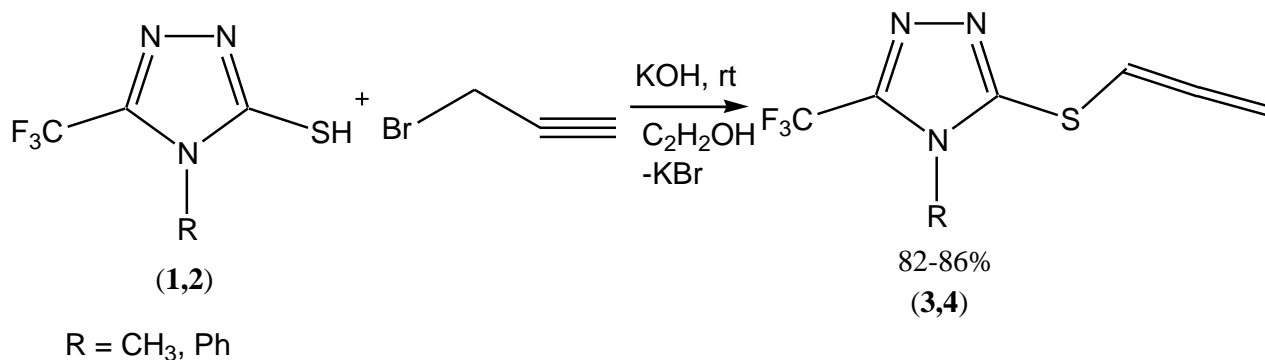


Схема 2

Доказами утворення даного продукту є характерні сигнали в спектрах ЯМР на ядрах ¹H, ¹⁹F та ¹³C. Так, наприклад в спектрі ПМР спостерігаються сигнали у вигляді триплету і дублету при 6.32 м.ч. та 5.2 м.ч. відповідно з інтегральними інтенсивностями 1:2, що корелюють з відповідною інтегральною інтенсивністю 5 для протонів фенільного замісника при 7.59 м.ч.

В аналогічних умовах була досліджена реакція пропаргілброміду з 5-трифлуорометил-4-метил-1,2,4-триазол-3-тіоном (**2**). Відповідний продукт (**4**) був одержаний з виходом 82%..

Безумовно, одержані результати є цікавими і є предметом для подальших більш ґрунтовних досліджень на ширшому колі об'єктів.

Література

1. Sathyanarayana R., Poojary B. (2020). Exploring recent developments on 1,2,4-triazole: Synthesis and biological applications. *J Chin Chem. Soc.* – P. 1–19. <https://doi.org/10.1002/jccs.2019003042>.

2. Kucukguzel S., Cikla-Suzgun P. (2015). Recent advances bioactive 1,2,4-triazole-3-thiones. *Eur. J Med. Chem.*, 97. – P. 830-70.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.-2014.11.033>.
3. Song M.-X., Deng X.-Q. (2018). Recent developments on triazole nucleus in anticonvulsant compounds: a review, *J Enzym Inhib Med Chem.* 33. – P. 453-478.
DOI: 10.1080/14756366.2017.1423068
4. Korol N., Slivka M., Fizer M., Baumer V, Lendel V. (2020) Halo-heterocyclization of butenyl(prenyl)-thioethers of 4,5-diphenyl-1,2,4-triazol-3-thiole into triazolo[5,1-b][1,3]thiazinium systems: experimental and theoretical evolution. *Monatsh. Chem.*, 151(2). – P. 191-198.
DOI:10.1007/s00706-019-02545-w.
5. Slivka M., Korol N., Fizer M., Baumer V., Lendel V. (2018). Thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium salts: Synthesis, properties and structural studies. *Heterocycl. Commun.*, 24(4). – P. 197–203.
DOI:10.1515/hc-2018-0048.
6. Slivka M., Korol N., Pantyo V., Baumer V., Lendel V. (2017) Regio- and stereoselective synthesis of [1,3]thiazolo[3,2-b]-[1,2,4]triazol-7-ium salts via electrophilic hetero-cycli-zation of 3-Spropargylthio-4H-1,2,4-triazoles and their antimicrobial activity. *Heterocycl. Commun.*, 23(2). – P. 109–113.
DOI: 10.1515/hc-2016-0233

**ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ
НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТІОЦАНАТУ КАЛІЮ**

Мустяца О.Н.

*Національний транспортний університет
вул. Омеляновича-Павленка, 1, 01010, м. Київ
oleg.mustyatsa@gmail.com*

Виходячи з основних положень, які є фундаментом для створення високо-ефективних електрохімічних систем, використано в якості вихідних компонентів для подальшого удосконалення та оптимізації електролітних систем середньо- і низькотемпературних хімічних джерел струму (ХДС) тіоціанат калію, а також органічні розчинники - диметилсульфон (ДМС) і діетилсульфон (ДЕС). Тіоціанати лужних металів мають відносно низькі температури плавлення ($t_{пл.}$) і досить високі питомі електропровідності (κ). Розглянуте вище може бути використано для виготовлення електролітних композицій, які включають KSCN, $(CH_3)_2SO_2$ і $(C_2H_5)_2SO_2$.

Метою роботи є визначення конкретних концентраційних меж утворення тіоціанатом калію розчинів в диметилсульфоні і діетилсульфоні, а також дослідження впливу заміни розчинника (диметилсульфону $t_{пл.} = 109^\circ C$, $t_{кип.} = 238^\circ C$ на діетилсульфон - $t_{пл.} = 74^\circ C$, $t_{кип.} = 246^\circ C$) на фізико-хімічну поведінку зразків системи – тобто встановлення температур плавлення, температур кипіння і питомої електропровідності (κ). Виміри проводилися як по нагріванню, так і по охолодженню. Диметилсульфон – це кристалічна речовина в твердому стані; переходить в рідкий стан при температурі близько $110^\circ C$. При цьому електропровідність при переході в рідкий стан стрибком збільшується. В межах досліджуваних температур κ лінійно змінюється, маючи позитивний температурний коефіцієнт, в межах $(2-3) \cdot 10^{-4}$ См/см. Відсутність гістерезису в значеннях κ , які отримані в процесах нагрівання і охолодження зразків ДМС, свідчить про стабільний хімічний склад речовини і відсутність здатності до переохолодження. В системі KSCN – диметилсульфон досліджено 11 зразків,

що містять від 0 до 100 мольн. % KSCN, через кожні 10 %. Зразки досліджуваної системи легкоплавкі, а температури їх плавлення, що обмежуються лінією ліквідусу, знаходяться в межах 38-180°C. Характер лінії ліквідусу – евтектичний. Лінія ліквідусу побудована виходячи з даних α при переході зразків системи з рідкого гомогенного стану в гетерогенний, а також із використанням візуально - термічних досліджень на приладі “БОЕЦІУС”. На залежностях $\alpha - f(t)$ в місцях переходу зразків системи з рідкого гомогенного стану в гетерогенний з’являються злами, або ж стрибкові зміни в значеннях α . Наочно такі зміни можна спостерігати на рис. 1.

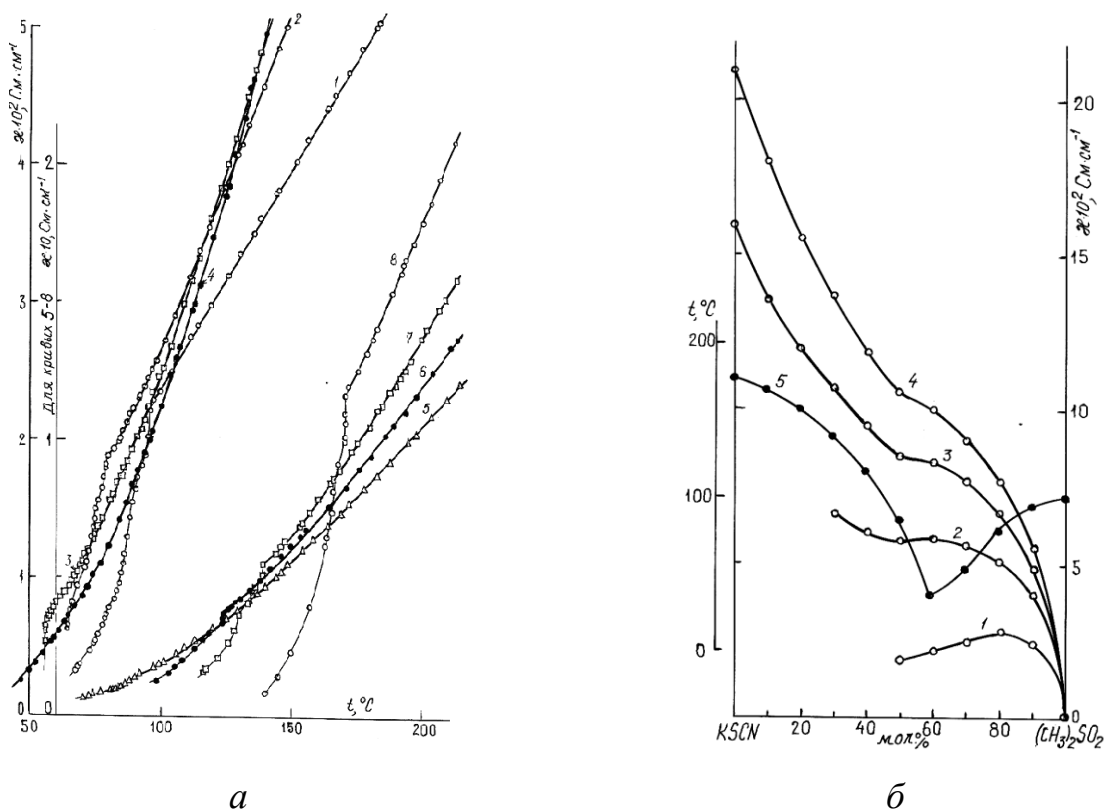


Рис. 1. Політерми (а) і ізотерми α (1-4) розплавів системи KSCN-(CH₃)₂SO₂ у співставленні з лінією ліквідусу (5) (б): а) 1-10; 2-20; 3-30; 4-40; 5-50; 6-60; 7-70; 8-90 мол. % KSCN; б) 1- для 100; 2 - 150; 3 - 180; 4 - 200°C

Питома електропровідність для всіх зразків має позитивний температурний коефіцієнт і, в основному, лінійний характер її зміни. Однак, для зразків, які містять 50 і більше мольн. % KSCN, функція електропровідність – температура набуває вигляду, особливо на перших десятках градусів після плавлення, близький до експоненти. Останнє може бути обумовлено накладанням на

транспорт струму наявних іонів процесу електролітичної дисоціації, ступінь якої зростає з підвищенням температури, що і призводить до змін характеру залежності. Величини κ , наприклад, для зразка з 70 мольн. % KSCN – $0,75 \cdot 10^{-1}$ См/см при 13°C і $3,33 \cdot 10^{-1}$ См/см при 254°C . При 100°C на ізотермі 1 (рис. 1, б) спостерігається максимум, який відповідає співвідношенню компонентів 0,2KSCN і 0,8 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ і може бути описаний формулою $\text{KSCN} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. З підвищенням температури ізотерми набувають S-подібного вигляду. Заміна ДМС на ДЕС веде до істотної зміни характеру взаємодії компонентів в розплаві і закономірної зміни величин κ . Більш наочно це простерігається на рис. 2.

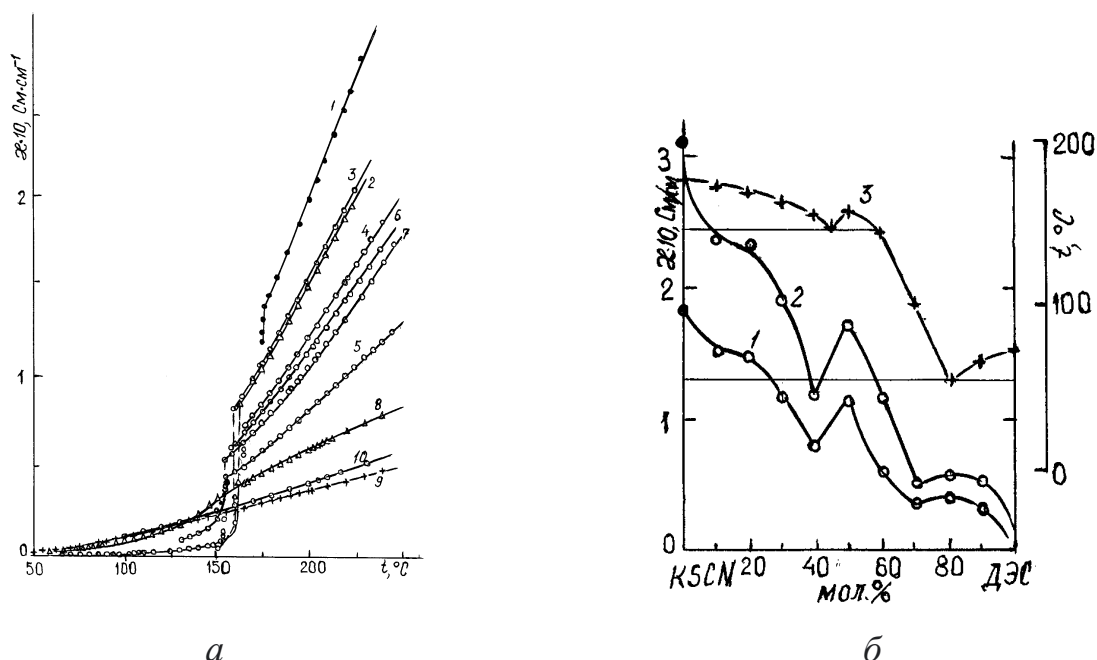


Рис. 2. Політерми (а) і ізотерми κ (1, 2) розплавів системи $\text{KSCN}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ у співставленні з лінією ліквідусу (3) (б): а) 1 - 100; 2 - 90; 3 - 80; 4 - 70; 5 - 60; 6 - 50; 7 - 40; 8 - 30; 9 - 20; 10 - 10 мольн. % KSCN; б) 1 - для 200°C ; 2 - 240°C

Величини κ для складів з ДЕС (до 50 мольн.% KSCN), практично на 16-10% нижчі, ніж для зразків системи з ДМС; для складів, відповідних еквімольному складу, електропровідність розплаву $\text{KSCN} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ вже на 60% перевищує таку для зразка $\text{KSCN} - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, а потім в сторону збіль-

шення кількості розчинника вона різко падає (див. рис. 2, б). Наочно взаємний вплив компонентів на властивості розплавів демонструє рис. 3.

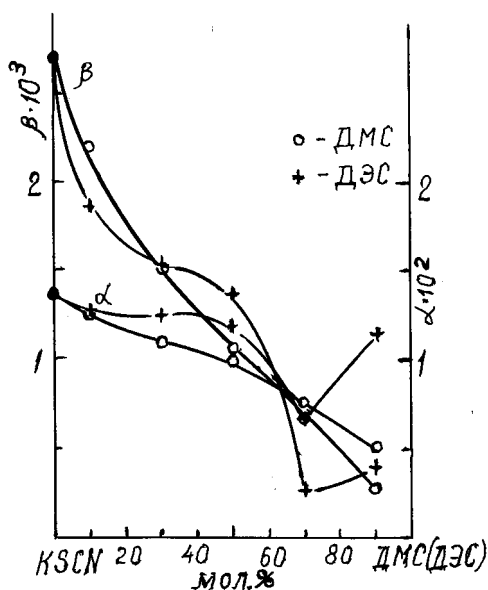


Рис. 3. Величини відносного (α) і абсолютного (β) температурних коефіцієнтів α в залежності від співвідношення компонентів розплавів системи KSCN-ДМС і KSCN-ДЕС в межах температур 220-180°C ($\Delta t = 40^\circ$)

Істотні величини α , низькі $t_{пл.}$, а точніше широкі температурні межі стійкого стану існування розплавів зразків розглянутих систем, роблять матеріали привабливими для подальшого їх дослідження з метою розширення температурних меж гомогенності в низькотемпературну сторону. Цього можна досягти, використовуючи для розробки електролітів евтектичні склади низькоплавких солей, крім того, продовжити пошук розчинників, які б мали більш високу α і нижчу $t_{пл.}$. Це є метою подальших наукових досліджень в напрямку синтезу електролітних композицій для низько- і середньотемпературних ХДС високої потужності.

Секція 4

*Електроосадження металічних
і полімерних покриттів.*

*Захист від корозійного
руйнування.*

Лакофарбові та захисні покриття

**ГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ
АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ НА КОРОЗІЮ СТАЛІ 17ГС
У МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Калин Т.І.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

вул. Карпатська, 15, 76019, м. Івано-Франківськ

kalyntetyana68@gmail.com

Перспективним для створення протикорозійних засобів є використання екобезпечних інгібіторів. Серед них увагу привертають екстракти рослинної сировини, оскільки містять сполуки, які природно розкладаються, є дешевими та екологічно чистими [1]. Деякі вітаміни також проявляють протикорозійні властивості, так як містять полярні групи, гетероатоми, ароматичні цикли, наявність яких забезпечує ефективне зниження швидкості корозії [2].

Метою дослідження було визначення можливого інгібіторного ефекту аскорбінової кислоти для сталі 17ГС у модельному середовищі. Захисна дія потенційного інгібітору оцінювалась гравіметричним методом. Дослідження проводились на імітаті ґрунтової води NS4. Діапазон концентрацій аскорбінової кислоти становив 0,2÷1,5г/л. Згідно отриманих результатів, максимальне значення захисного ефекту з спостерігалось при концентрації аскорбінової кислоти 1г/л (80,95%). При подальшому збільшенні концентрації аскорбінової кислоти ефективність інгібування зменшується. Причиною збільшення швидкості корозії може бути утворення водорозчинних комплексів феруму з аскорбіновою кислотою.

Література

1. A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.*, 51. – P. 2848-2856.
2. I. Sekine, Y. Nakahata, H. Tanabe (1988). Corrosion inhibition of mild steel by activity of ascorbic and folic acids. *Corros. Sci.*, 28(10). – P. 987-1001.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОБРОБКА ПОВЕРХНІ СПЛАВУ Ni-Cu У
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ ДЛЯ
СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ**

Проценко В.С., Бутиріна Т.Є., Махота Д.О., Олексенко М.М. Данилов Ф.Й.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

Vprotsenko7@ukr.net

Одним з найактуальніших завдань сучасної науки і техніки є розробка нових високоефективних електрокаталізаторів для синтезу водню, який є основним енергоносієм у водневій енергетиці [1]. Серед багатьох потенційно можливих типів електродних матеріалів, придатних для використання при електролізі води, сплав нікель-мідь поєднує високу механічну і корозійну стійкість та відносно невисоку вартість (у порівнянні з благородними металами) з достатньо низькою перенапругою виділення водню у водних розчинах [2, 3].

Для підвищення електрокаталітичної активності сплаву Ni-Cu доцільним видається анодна активація поверхні цього сплаву, що забезпечило б селективне витравлювання одного з компонентів (міді) і формування високоактивного пористого шару, збагаченого нікелем (на зразок нікелю Ренея). Однак, проведення анодного селективного травлення сплаву нікель-мідь у "звичайних" водних розчинах є малоефективним, оскільки призводить до пасивації сплаву. В цьому контексті привабливим є використання для анодної обробки нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DES) [4], в яких металеві компоненти сплаву здатні анодно розчинятися без утворення пасивних шарів на поверхні.

У даній роботі вивчався процес анодного розчинення сплаву нікель-мідь (50%:50% мас.) у DES, що отримав назву ethaline. Ethaline – це евтектична суміш холін хлориду та етиленгліколю (у співвідношенні 1 : 2 (мол.), відповідно).

Вольтамперні дослідження анодного розчинення сплаву Ni-Cu в ethaline показали, що на поляризаційній кривій спостерігаються два піки анодного струму (при 0,1 В та 0,5 В відносно срібного квазі-електроду порівняння). При подальшому збільшенні анодної поляризації ($> 0,5$ В) на кривій зафіксовано виникнення ділянки пасивного стану. Порівняння отриманих експериментальних даних з літературними [5] дозволяє припустити, що перший із вказаних піків відповідає розчиненню міді, а другий – спільному розчиненню нікелю і міді. Пасивація в даному електроліті обумовлена не формуванням окисних плівок, а утворенням на поверхні електроду шару малорозчинних сполук (солей) міді та нікелю (так звана "сольова пасивація"). Це припущення було підтверджено в серії експериментів, в яких поляризаційні криві анодного розчинення були отримані в ethaline, до якого попередньо додавалися хлоридні солі Cu(II) і Ni(II) (у концентрації 0,5 моль/дм³). У результаті пікові струми анодного розчинення компонентів сплаву суттєво знижувались. Такий ефект можливо пояснити тільки в рамках механізму сольової пасивації [5].

Були виміряні значення коефіцієнтів шорсткості зразків сплаву нікель-мідь до та після їх анодної обробки (селективного витравлювання компонентів) в ethaline протягом 40–120 хвилин при температурі 298К. Показано, що в результаті анодної обробки на ділянках потенціалів піків розчинення шорсткість збільшується, що є сприятливим для покращення електрокаталітичних властивостей. Анодна обробка сплаву на ділянці пасивного стану, навпаки, приводить до зменшення коефіцієнту шорсткості, тобто до електрохімічного полірування поверхні [6].

Були отримані поляризаційні криві, що характеризують кінетику катодного виділення водню в 1М водному розчині NaOH, на зразках сплаву нікель-мідь до та після їх анодної активації в ethaline при вказаних вище потенціалах піків розчинення. Отримані криві мають типовий тафелівський вигляд. Встановлено, що після анодної обробки сплаву при потенціалі другого піку на анодній кривій (0,5 В) спостерігається зсув поляризаційної кривої виділення водню у бік більш позитивних потенціалів приблизно на 80–100 мВ. Спостережений ефект

пов'язаний як з розвитком істинної площі поверхні (за рахунок утворення пористої структури), так і зі зростанням електрокаталітичної активності (за рахунок збагачення поверхневого шару більш електроактивним компонентом – нікелем).

Таким чином, використання електроліту на основі DES (ethaline) для анодної обробки сплаву нікель-мідь дозволяє керовано впливати на склад і морфологію поверхневого шару, а, отже, підвищувати електрокаталітичну активність стосовно реакції виділення водню.

Література

1. Da Silva Veras T., Mozer T.S., da Costa Rubim Messeder dos Santos D., da Silva César A. Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. – P. 2018-2033.
2. Solmaz R., Doner A., Kardas G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. – P. 1909-1911.
3. Nady H., Negem M. Ni-Cu nano-crystalline alloys for efficient electrochemical hydrogen production in acid water. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. – P. 51111-51119.
4. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. – P. 11060-11082.
5. Karim W.O., Juma J.A., Omer K.M., Aziz K.H.H., Salah Y.M., Aziz S.B. Effect of copper ion and water on anodic dissolution of metallic copper in a deep eutectic solvent (DES). *Electrochemistry*. 2021. Vol. 89. – P. 71-74.
6. Данилов Ф., Бутиріна Т., Самохіна В., Вакуленко В., Романенко С., Проценко В. Підвищення корозійної тривкості нікелю і сплаву нікель–мідь шляхом їх електрополірування у низькотемпературному евтектичному розчиннику. *Фізико-хім. механіка матер.* 2020. № 13. – С. 17-22.

**ВПЛИВ НАНОГЛИНИ ТА НАНОГРАФІТУ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦІЮ
ЕПОКСИДНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Калафат К.В., Вахітова Л.М., Шологон В.І., Таран Н.А.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

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

konstantinkalafat@gmail.com

З огляду на економічну доцільність застосування наноматеріалів в інтумесцентних промислових технологіях найбільш привабливими є монтморилонітові наноглини (ММТ) та сполуки інтеркальованого графіту (EG). Наноглини та інтеркальовані графіти утворюють з полімерами органічно-неорганічні сполуки – наноккомпозити, які завдяки підвищеним термостійкості та горючості можуть виконувати функцію полімерної складової вогнезахисних покриттів.

Метою даного дослідження є визначення впливу органомодифікованого ММТ та EG (нітрату окису графіту) на вогнезахисні властивості інтумесцентного покриття поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит/епоксидна смола.

Проведені дослідження демонструють позитивний вплив наноглини та нанографіту на процеси карбонізації та побудову коксового захисного шару в інтервалі температур 600-900 °С. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що однією з функцій наносполук, введених до складу інтумесцентних композицій у вигляді наноккомпозиту, є утворення тетракоординованих кремнієвих сполук структури Si–O–P–O–Al–O–C, пірофосфату титану та поліароматичних фрагментів, що містять зв'язки C–P, Si–P та Al–P.

Це обумовлює збільшення стабілізаційної ділянки при відносній постійності коефіцієнта спучення K в інтервалі температур 300-700 °С, зсув піка максимальної швидкості окислення коксового шару у більш високо температурну область та зниження втрати маси зразків з наноккомпозитами на відміну від систем зі звичайними полімерними матрицями.

UDC 621.7.09:665.9

**FEATURES OF GALVANOSTATIC ELECTROCHEMICAL SURFACE
TREATMENT OF TITANIUM GRADE 5 IN DEEP
EUTECTIC SOLVENT ETHALINE**

***Kityk A.^{1,2}, Bobrova L.¹, Bogdanov D.¹, Pavlik V.³**

*¹Ukrainian State University of Chemical Technology,
Gagarin Ave., 8, 49005, Dnipro*

*²Centre of Excellence for Advanced Materials Application,
Slovak Academy of Sciences,*

Dúbravská St., 5807/9, Bratislava, 84511, Slovak Republic

*³Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská St., 9, Bratislava, 84536, Slovak Republic*

** kitykanna7@gmail.com*

A titanium-aluminium-vanadium alloy, Titanium 6Al-4V (Grade 5) has many applications in a wide variety of industries. Due to the attractive properties such as high tensile strength, toughness even at extreme temperatures, formability, machinability, corrosion resistance, satisfactory biocompatibility, Titanium Grade 5 is widely used as promising material for medical purposes (production of different biomedical products: prostheses and implants). However, it should be noted that titanium alloys for medical use require pretreatment in order to clean the surface from contaminants and inclusions, as well as to improve the physical-mechanical and anticorrosive properties.

Numerous studies have shown that electrochemical surface treatment is the most efficient method for pretreatment of titanium alloys. In our work we have demonstrated the possibility of electrochemical surface treatment of Titanium Grade 5 in deep eutectic solvent Ethaline in a galvanostatic mode. It was found that the surface treatment of a titanium alloy during 20-30 minutes at room temperature provides a noticeable improvement in anticorrosion properties. This effect is achieved due to the electrochemical dissolution of surface defects and the formation of a surface layer of titanium dioxide (Fig. 1). The presence of TiO₂ on all surfaces of the

samples after electrochemical processing in Ethaline was confirmed by EDS, XRD, Raman, FTIR and XPS methods.

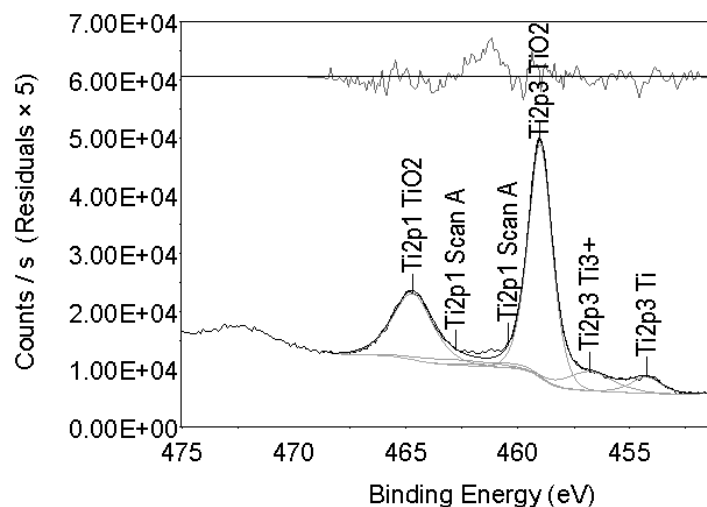
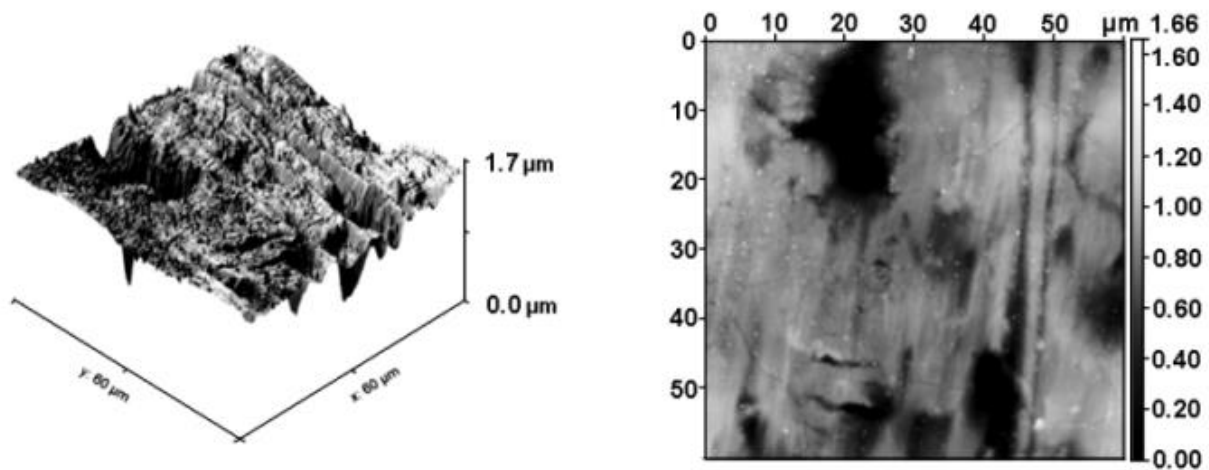


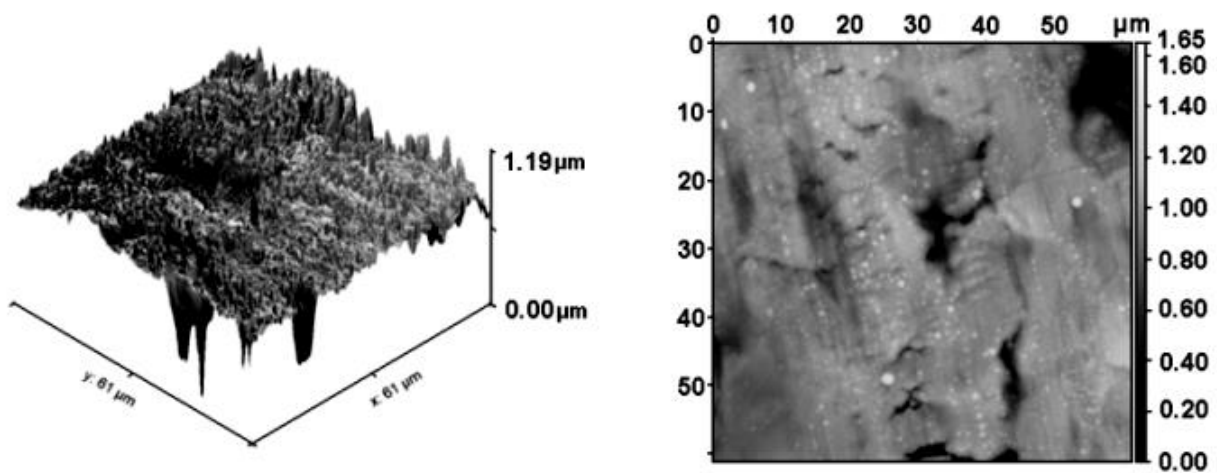
Fig. 1. The XPS spectra (Ti2p scan) of the electrochemically treated Titanium Grade 5 sample

Moreover, different galvanostatic modes of treatment (different current densities) can provide possibility of flexible modeling of the surface roughness. At low current densities of treatment, etching mode, an increase in roughness takes place; at high current densities, electropolishing mode, a decrease in roughness takes place. In the same time SEM and AFM investigation of the topography of treated surfaces of titanium alloy demonstrated that the electrochemical polishing (treatment at high current densities) in Ethaline yielded formation of specific surface patterns with nanoscale irregularities (Fig. 2). This nano-heterogeneous surface topography of the electropolished titanium alloy provides better adsorption of bone cells and accelerated growth of hydroxyapatite from the body fluid in comparison with samples of untreated titanium alloy.

Thus, the energy-saving electrochemical polishing of the surfaces of Titanium Grade 5 in deep eutectic solvent can find wide application in the production of different biomedical products with enhanced corrosion resistance, a relatively long life cycle and improved bio-compatibility.



a



b

Fig. 2. AFM images of the surfaces of unpolished (*a*) and electropolished in Ethaline (*b*) Titanium Grade 5 samples

Acknowledgements: This study was performed during the implementation of the project Building-up Centre for advanced materials application of the Slovak Academy of Sciences, ITMS project code 313021T081 and project no. ITMS: 26240220028 supported by Research & Innovation Operational Programme funded by the ERDF; and financially supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (project no. 0119U002001) and by the Slovak Grant Agency APVV-18-0542 and VEGA-2/0110/21, Slovak Republic.

УДК 657.5

ТИПОГРАФСЬКІ ФАРБИ З УЛЬТРАФІОЛЕТОВИМ ЗАКРІПЛЕННЯМ

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

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

o.sverdlikovska@gmail.com

За останні 10 років на міжнародному ринку лакофарбової продукції, особливу увагу зайняли фарби з ультрафіолетовим (УФ) закріпленням. Велика кількість поліграфічних виробництв почали використовувати даний тип фарб, адже з ними виробнича потужність зростає в декілька разів. У багатьох країнах Європи, США та Канади їх використовують як основні вже більше 15 років, вони отримали велику популярність завдяки своїй практичності та можливості оптимізації виробництва поліграфічної продукції.

Найцікавіші гравці ринку поліграфічних фарб, такі як Sun Chemical, SICPA, Toyo Ink, Mikro Inks, Sakata INX, Frimpeks давно займаються їх виробництвом, але вітчизняні виробники лише починають розробки ультимативних рішень в цій сфері. Завдяки високому статусу українського виробника на міжнародному рівні, ці фарби також будуть мати високу популярність серед покупців.

Актуальним питанням є вирішення проблем пошуку виробників сировини та сумісності її з іншими складовими фарб. Також не менш важливим є розробка таких рецептур лакофарбових матеріалів з УФ закріпленням, які не будуть поступатися в якості та мати меншу вартість порівняно з іншими виробниками.

Таким чином, метою роботи є розробка удосконаленого складу типографської фарби з ультрафіолетовим закріпленням з покращеними характеристиками.

Вперше створено новий склад типографських фарб з УФ закріпленням: пігмент ультрамарин – 10.1%, пігмент жовтий залізоокисний неорганічний (SPECTRUM SY 313 Cathay Pigments Group) – 7.1%, фосфат калію – 1,1%,

Irgacure 369 – 10%, Sericol ZE808 – 2%, епоксіакрилатна смола – 40%, Sericol ZE817 – 2,6%, фоточутливий ароматичний амін – 4%, Tricolor UV-P – 2%, оксид цинку – 21.1%.

Проведено системні дослідження оптичних та фізико-механічних властивостей нових типографських фарб з УФ закріпленням. Проаналізовано вплив компонент типографських фарб з УФ закріпленням на їх експлуатаційні властивості. Виявлено, що покривна здатність нових типографських фарб з УФ закріпленням відповідає стандарту. Встановлено, що глянець нової типографської фарби з УФ закріпленням у 1,1 рази більше за прототип. Показано, що рівень оптичної густини нових типографських фарб з УФ закріпленням у 1,04 рази більший порівняно з прототипом. Лугостійкість нових типографських фарб з УФ закріпленням має відмінні показники, що відповідає стандарту. Кислотостійкість нових типографських фарб з УФ закріпленням спостерігалось часткове руйнування. Виявлено, що нова типографська фарба з УФ закріпленням має показники твердості більші у 1,1 рази порівняно з імпортним прототипом. Встановлено, що в'язкість нової типографської фарби з УФ закріпленням має показники на рівні з імпортним прототипом. Усі фарби мають відмінні показники теплостійкості: вони не розкладаються при нагріванні та не змінюють колірний тон. Адгезія нових типографських фарб з УФ закріпленням відповідають стандарту.

**АНТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ ДЮРАЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ
КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО ПОЛІМЕРУ**

Тимусь М.Б.¹, Зінь І.М.^{1,2}, Корній С.А.¹, Хлопик О.П.¹

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України*

вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів

²*Національний університет «Львівська політехніка»*

вул. С. Бандери, 12, 79000, м. Львів

marjana.tymus@gmail.com

Вступ. Корозія спричинює значне погіршення характеристик та властивостей металу внаслідок його електрохімічної взаємодії з корозивним середовищем. За оцінками фахівців втрати від корозії в промислово розвинених країнах становлять від 2 до 4% валового національного продукту[1]. Існує ряд технологій антикорозійного захисту металів та їх сплавів, проте використання інгібіторів корозії є однією з найбільш ефективних. У зв'язку з тим, що синтетичні інгібітори корозії забруднюють навколишнє середовище та є токсичними для людини, сьогодні все більше зусиль спрямовується на розроблення екологічно-безпечних “зелених” інгібіторів. Водорозчинні природні полімери проявили себе як перспективні та економічно вигідні інгібітори корозії [2,3]. Вони стабільні і нетоксичні, мають кращі протикорозійні властивості ніж прості органічні молекули, містять в своїй структурі численні полярні функціональні групи і адсорбуються до поверхні металу сильніше, ніж мономери та олігомери. Окрім цього, важливою їх перевагою є нетоксичність та відповідність екологічним вимогам.

Представником таких біополімерів є гуарова камідь (ГК), яка є високомолекулярним полісахаридом, екстрагованим з насіння гуарової рослини *Cyamopsis tetragonolobus* родини бобових [3]. ГК має низьку вартість і, зазвичай, використовується в харчовій, фармацевтичній та косметичній промисловостях [3]. Водночас, як засвідчує ряд публікацій [3,4], вона може бути перспективним інгібітором корозії металів в кислих середовищах. Проте, в нейтральних

хлоридовмісних середовищах ефективність інгібування корозії металу цим біополімером є недостатньою. Раніше встановлено [5, 6], що за поєднання в одній композиції гідроксилвмісного інгібітора корозії та сегнетової солі (калію натрію тартрату) спостерігається синергічний протикорозійний ефект на сталі в 0,1% - мутана алюмінієвому сплаві в 0,5% -вому розчинах NaCl.

Оскільки гуарова камідь також містить в своїй структурі гідроксильні групи, представляло інтерес дослідження можливості підсилення її захисної дії в нейтральному хлоридовмісному середовищі на алюмінієвому сплаві додаванням сегнетової солі.

Методика випробування. Корозію алюмінієвого сплаву Д16Т досліджували у 0,1%-вому розчині NaCl, в який, як інгібітори корозії, додавали природний полісахарид – гуарову камедь (ГК) та калію натрію тартрат (КНТ). У корозивний розчин додавали як окремі речовини, так і їх композиції.

Характеристики корозійних процесів вивчали у потенціодинамічному режимі, застосовуючи потенціостат Gill AC. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, робочий – алюмінієвий сплав Д16Т, допоміжний – платиновий. Ефективність інгібування корозії Д16Т досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) за потенціалу відкритого кола у діапазоні частот 10000...0,01 Гц на приладі Gill AC. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 мВ. Площа робочої поверхні зразків сплаву була 1 см². Зразки металу перед зануренням у середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Прокородовану поверхню сталі після витримки в корозивному середовищі обстежували на мікроскопі Chronos за збільшення у 10 разів.

Результати досліджень. Електрохімічні випробування виявили (рис. 1а), що модуль імпедансу (Z) сплаву Д16Т за частоти струму 0,1 Гц після витримки 3 год у хлоридовмісному корозивному середовищі, інгібованому 0,5 г/л ГК, становив не більше 8155 Ом·см², що відповідає ступеню захисту (η) 41 %. Проте, за підвищення концентрації до 2 г/л ГК, Z зростає до значення 11550 Ом · см², за якого становить 58 %. Використання самого КНТ не забез-

печує захисту Д16Т за цих умов, відповідно $\eta = 33\%$. Водночас композиція ГК+КНТ виявила високі захисні характеристики, зокрема, модуль імпедансу Д16Т в хлоридному розчині за її впливу зріс до $22241 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. При цьому досягнутий η перевищував 80% . За експозиції 72 год модуль імпедансу у всіх інгібованих розчинах дещо падав, та все найвищий захисний ефект ($\eta = 78\%$) спостерігався у інгібувальній композиції, яка включала по 2 г/л ГК та КНТ (рис. 1b).

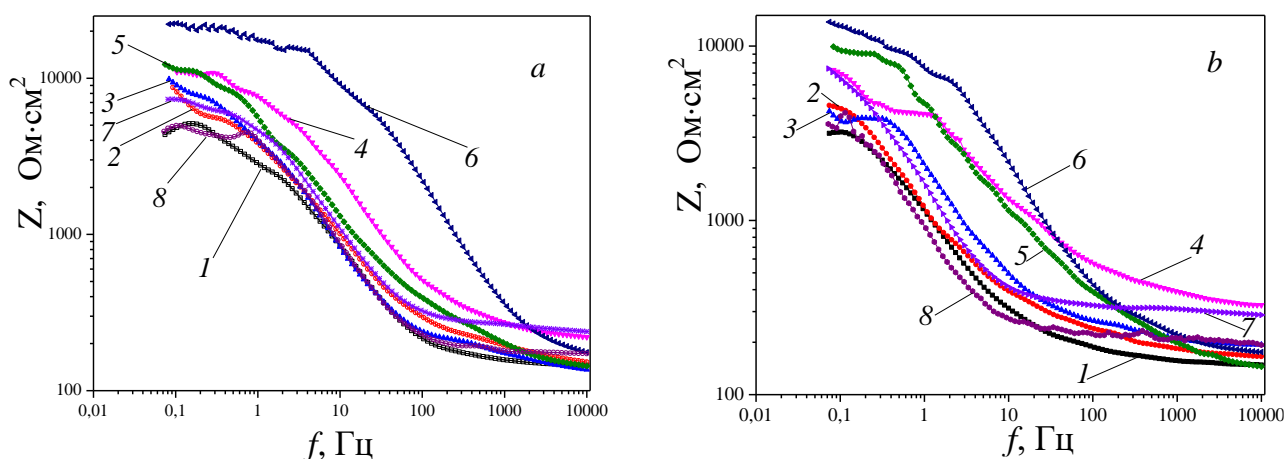


Рис. 1. Імпедансні залежності Д16Т після експозиції 3 (a) та 72 (b) год: 1) неінгібований $0,1\%$ NaCl; 2) $+0,5 \text{ г/л}$ ГК; 3) $+1 \text{ г/л}$ ГК; 4) $+1,5 \text{ г/л}$ ГК; 5) $+2 \text{ г/л}$ ГК; 6) $+ \text{по } 2 \text{ г/л}$ ГК+КНТ; 7) $+2 \text{ г/л}$ КНТ; 8) $+1 \text{ г/л}$ КНТ

За результатами оптичної мікроскопії після 20 діб експозиції поверхня зразків залишається повністю непрокородованою у випадку використання синергічної композиції на основі ГК та КНТ, на відміну від застосування її окремих компонентів (рис. 2). Вважається, що захист від корозії ГК досягається адсорбцією її молекул на поверхні алюмінієвого сплаву через певні адсорбційні центри, що присутні в структурі інгібіторів, такі як гетероатоми (кисень із гетероциклічної частини) та функціональні групи (гідроксильна функціональна група). Окрім того, припускається, що процес адсорбції ГК на металевій поверхні відбувається за допомогою взаємодії змішаного типу адсорбції (фізичної та хімічної) [3]. Отже, ці типи адсорбції або їх комбінація можуть бути факторами гальмування корозії Д16Т.

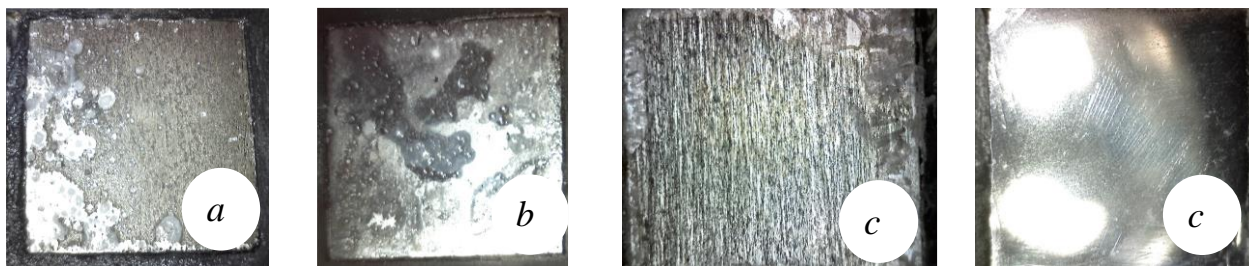


Рис. 2. Поверхня зразків вуглецевої сталі (за збільшення 10 разів) після експозиції 20 діб в 0,1 %-вому розчині NaCl: *a*) – в неінгібованому; *b*) + 2 г/л ГК; *c*) + 2 г/л КНТ; *d*) + по 2 г/л ГК та КНТ

Встановлено, що природний полімер гуарова камідь є інгібітором корозії Д16Ту 0,1%-вому розчині NaCl внаслідок утворення на поверхні металу адсорбційної плівки. Результати ЕІСта дослідження здійснені на мікроскопі свідчать, що з додаванням в корозивне середовище калію натрію тартрату інгібування корозії Д16Тгуаровою каміддю посилюється.

Література

1. Hou B., Li X., Ma X., Du C. The cost of corrosion in China. *npj Mater Degrad*, 2017. V.1. Article N4. – P.1-10.
2. Raja P. B., Sethuraman M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media . A review. *Materials Letters*, 2008. V. 62. № 1. – P. 113-116.
3. Palumbo G., Berent K., Proniewicz E., Bana's J. Guar gum as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure aluminium in 1-M HCl solution. *Materials*, 2019. – P. 2-19.
4. Abdallah M. Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions. *Port. Electrochim. Acta*, 2004, V.22, – P.161–175.
5. Корній С., Зінь І., Тимусь М., Хлопик О., Даниляк О.-М. Корозійний захист вуглецевої сталі композицією на основі природного полісахариду. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2020. Т.56.№ 5. – С. 23-28.
6. Yazdzad A.R., Shahrabi T., Hosseini M.G. Inhibition of 3003 aluminum alloy corrosion by propargyl alcohol and tartrate ion and their synergistic effects in 0,5% NaCl solution. *Mater. Chemistry and Physics*, 2008. V. 109. – P. 199-205.

**ПРОТИКОРОЗІЙНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНГІБУВАЛЬНОЇ
КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ГЛІЦЕРИНУ**

Хлопик О.П.¹, Корній С.А.¹, Зінь І.М.^{1,2}, Тимусь М.Б.¹, Карпенко О.В.³

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів

²Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 79000, м. Львів

³Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії

і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

oliahlopyk@gmail.com

Вступ. Застосування неорганічних інгібіторів корозії, зокрема хроматів, поступово обмежують у розвинутих країнах через їх токсичність. У зв'язку з цим, в Україні та за рубежом активно ведуться пошуки екологічно безпечних інгібіторів корозії, у тому числі інгібіторів отриманих з відходів переробки рослинної сировини. Раніше нами встановлено, що технічний гліцерин (ТГ), побічний продукт синтезу біодизеля, проявляє інгібувальні властивості та забезпечує ступінь захисту алюмінієвого сплаву від корозії у 0,1 % розчині натрію хлориду до 79 % [1]. Підвищення його ефективності можна досягти шляхом створення синергічних композицій, у яких захисна дія компонентів взаємопідсилюється. Відомо [2, 3], що органічні сполуки, які містять у своєму складі гетероатоми, які входять в склад інгібіторних композицій здатні посилювати їх захисні властивості. Адсорбуючись на металевій матриці, вони утворюють захисну плівку на поверхні в кислому, нейтральному та лужному середовищах [4]. У роботі [5] вказують, що ефективність інгібування гетероатомів, присутніх в органічних речовинах зростає в наступній послідовності: $O < N < S < P$. Серед таких гетероциклічних сполук можна виокремити тіосечовину до складу якої входять активні групи з атомами азоту та сірки [6].

Отже, виходячи з даних передумов, важливим було дослідити інгібувальні композиції на основі технічного гліцерину з додатками тіосечовини.

Методика випробування. Для випробувань готували зразки зі сплаву Д16Т у стані постачання розміром 100×20 мм товщиною 5 мм, які для відокремлення робочої частини площею 1 см^2 ізолювали, нанесенням ізоляційного двокомпонентного епоксидного клею. Перед випробуванням зразки шліфували вручну, полірували тонким абразивним матеріалом до повного видалення рисок та знежирювали етиловим спиртом. Корозивним середовищем слугував 0,1%-вий розчин натрію хлориду, в який додавали технічний гліцерин та тіосечовину за різних концентраційних співвідношень компонентів. Захисні властивості ТГ і його композицій з тіосечовиною на алюмінієвому сплаві оцінювали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Імпедансні спектри знімали за потенціалу вільної корозії в діапазоні частот $10000 \dots 0,01$ Гц на приладі Gill AC. Амплітуда прикладеного сигналу становила 20 мВ.

Результати досліджень. Отримані результати показали, що додавання до корозивного середовища ТГ та тіосечовини за співвідношення компонентів (4:1) забезпечує сильний протикорозійний ефект на алюмінієвому сплаві (рис. 1а, крива 7). Підтвердженням цього є збільшення на порядок модуля імпедансу за частоти струму 0,1 Гц зразків сплаву Д16Т після їх 24-х годинної експозиції в 0,1% натрію хлориді з додаванням 2 г/л ТГ та 0,5 г/л тіосечовини. Вказаний ефект свідчить про синергічну взаємодію обох компонентів та утворення на поверхні металу бар'єрної плівки з підвищеними захисними властивостями. Використання поодиноких інгібіторів та композиції за рівного співвідношення компонентів забезпечує значно меншу блокуючу дію на алюмінієвому сплаві (рис. 1а, крива 4).

Максимум фазового кута (рис. 1б) для алюмінієвого сплаву в інгібованому композицією розчині за співвідношення компонентів 4:1 зміщений вправо, що також вказує на формування на поверхні сплаву суцільного захисного шару.

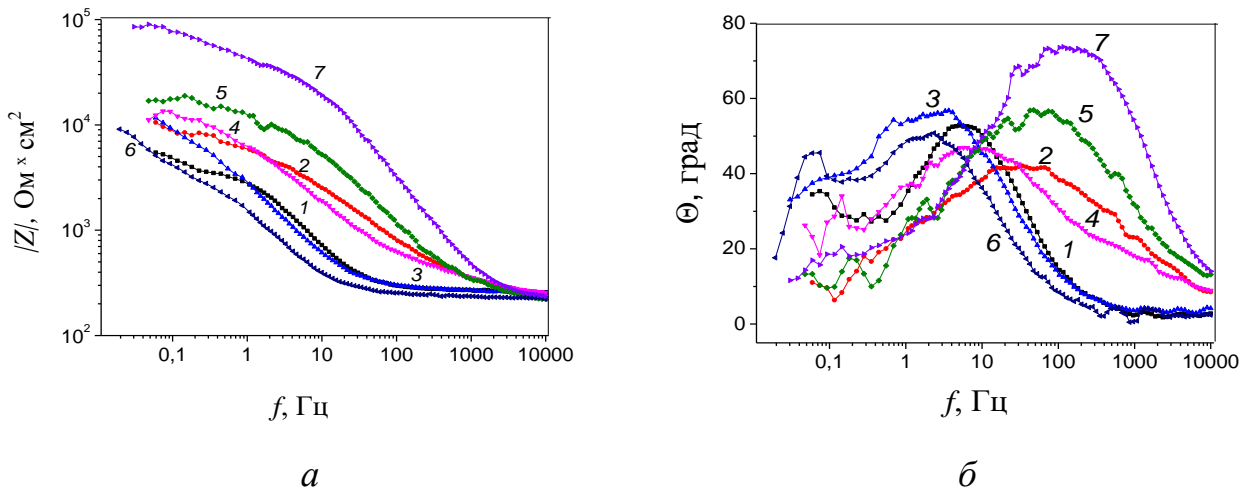


Рис. 1. Імпедансні діаграми Бодє (а) та залежності фазового кута (б) алюмінієвого сплаву після 24 години експозиції у розчині 0,1% натрію хлориду (1) та інгібований: 2 – ТГ (1 г/л); 3 – тіосечовиною (1 г/л); 4 – ТГ + тіосечовина (1:1); 5 – ТГ (2,5 г/л); 6 – тіосечовиною (0,5 г/л); 7 – ТГ + тіосечовина (4:1).

Дані, отримані з імпедансних діаграм Бодє, використали для визначення ступення захисту за наступною формулою:

$$Z = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}} \times 100\%,$$

де $R_{ct,0}$ та R_{ct} – опори переносу заряду для алюмінієвого сплаву відповідно в 0,1 % NaCl та інгібованих середовищах, розраховані програмою для аналізу імпедансних спектрів EIS Spectrum Analyser [7].

Встановлено (табл. 1), що у середовищі 0,1% натрію хлориду показник Z для сплаву за використання інгібувальної композиції “технічний гліцерин + тіосечовина (4 : 1)” зростає до 89 %

Таблиця 1. Ступінь захисту Z алюмінієвого сплаву від корозії в 0,1 % NaCl, інгібованому ТГ та тіосечовиною

Середовище	Ступінь захисту, %	Середовище	Ступінь захисту, %
0,1% натрію хлорид	–	Тіосечовина (1 г/л);	55
ТГ (1 г/л)	52	ТГ (0,5 г/л) + тіосечовина (0,5 г/л)	53
ТГ (2,5 г/л)	67	ТГ(2г/л) + тіосечовина (0,5 г/л)	89
Тіосечовина (0,5 г/л)	41		

Наведені результати свідчать, що важливу роль у гальмуванні корозії відіграють функціональні групи та структура молекул інгібіторів, оскільки вони визначають кількість центрів адсорбції та спосіб взаємодії з поверхнею металу. У молекулі тіосечовини важливим структурним фактором є аміно- та тіогрупи через які відбувається адсорбція на поверхні металу. У складі ТГ присутні вільні жирні кислоти [1], серед яких переважають: Z-9-гексадецена, 14-метил пентадекана, 9,12-октадекадієнова, які додатково екранують поверхню металу. Тому очевидно, що поодинокі молекули ТГ та тіосечовини утворюють тонкі плівки, що містять багато структурних дефектів.

Отже, сумісне використання ТГ та тіосечовини забезпечує формування більш суцільної плівки на поверхні дюралюмінієвого сплаву. Ефективність гальмування швидкості корозії залежить від співвідношення компонентів в композиції та зростає зі збільшенням концентрації ТГ до 2 г/л за вмісту тіосечовини 0,5 г/л.

Література

1. Зінь І., Корній С., Карпенко О., Хлопик О., Тимусь М., Семенюк І., Покинська Т. Захисна дія технічного гліцерину на поверхні алюмінієвих сплавів. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – Спец. вип. № 13. – С. 202-207.
2. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральных средах композициями азотистых органических оснований с нитритом натрия // Защита металлов. – 1983. – Т.19, № 1. – С. 84-91
3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых средах производным триазола. Вестник ТГУ. 2013. – Т.18, №.5. – С. 2258-2261
4. V. Sastri and J. Perumareddi. Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. Corrosion. 1997. – Vol. 53. – P.617-622.
5. Shukla S.K., Singh A.K., Ahamad I., Quraishi M.A. Drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. Materials Letters. 2009. – Vol.63. – P. 819-822.
6. Desai M.N., Thanki G.H., Gandhi M.H. Thiourea and its derivatives as corrosion inhibitors. Anti-Corrosion Methods and Materials. 1968. – Vol. 15. – P. 12-16.
7. Bondarenko A.S., Rogoisha G.A. EIS Spectrum Analyser, Version 1.0. 2013. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>.

ІНГІБУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕОЛІТІВ ЩОДО ЗАХИСТУ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ

Даниляк М.-О.М., Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів

danyliak-olena@ukr.net

Перспективним напрямком для захисту металевих виробів є розробка самовідновлюваних (так званих «smart») покриттів для забезпечення оптимальної селективної реакції на корозію. Дія таких протикорозійних покриттів полягає у генеруванні або виділення інгібітору в момент, коли проявляється початок корозії. Ці покриття основані на багатофункціональних мікро- та/або наноконтейнерах (нанорезервуарах), які вбудовуються в полімерні матриці покриттів для активного протикорозійного захисту. Наноконтейнер – це нанорозмірний об'єм, заповнений інгібуючою речовиною, у порах та/або оболонці матеріалу, що забезпечує прямий контакт між активним агентом та зовнішнім середовищем [1]. До таких наноконтейнерів можна віднести цеоліти.

У даній роботі оцінено інгібувальну дію цеоліту після його модифікації іонами кальцію, цинку та мангану у 0,1% NaCl щодо алюмінієвого сплаву Д16Т.

Модифікацію цеоліту проводили рідкофазним іонообмінним методом із застосуванням 0,45М розчинами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 70°C у статичних умовах. Завдяки їх іонообмінній здатності, модифікацію проводили іонами двовалентних металів, оскільки вони краще адсорбуються, завдяки сильнішому притяганню до поверхні твердого адсорбенту порівняно з одновалентними металами. Водночас катіони кальцію, цинку та магнію проявляють інгібувальну здатність стосовно електрохімічної корозії металу. Корозійну тривкість алюмінієвого сплаву досліджено методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl із додаванням модифікованих цеолітів, використовуючи потенціостат MТech COR–500, насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Швидкість сканування потенціалу під час експериментів становила 1 мВ/с. Робоча площа зразка алюмінієвого сплаву – 1 см².

На рис. 1 представлено поляризаційні криві сплаву Д16Т з різною концентрацією модифікованих цеолітів після 24 год експозиції, за даними яких визначали потенціал ($E_{кор}$) та струм ($i_{кор}$) корозії. Аналогічно визначено електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після 72 год експозиції (див. табл.).

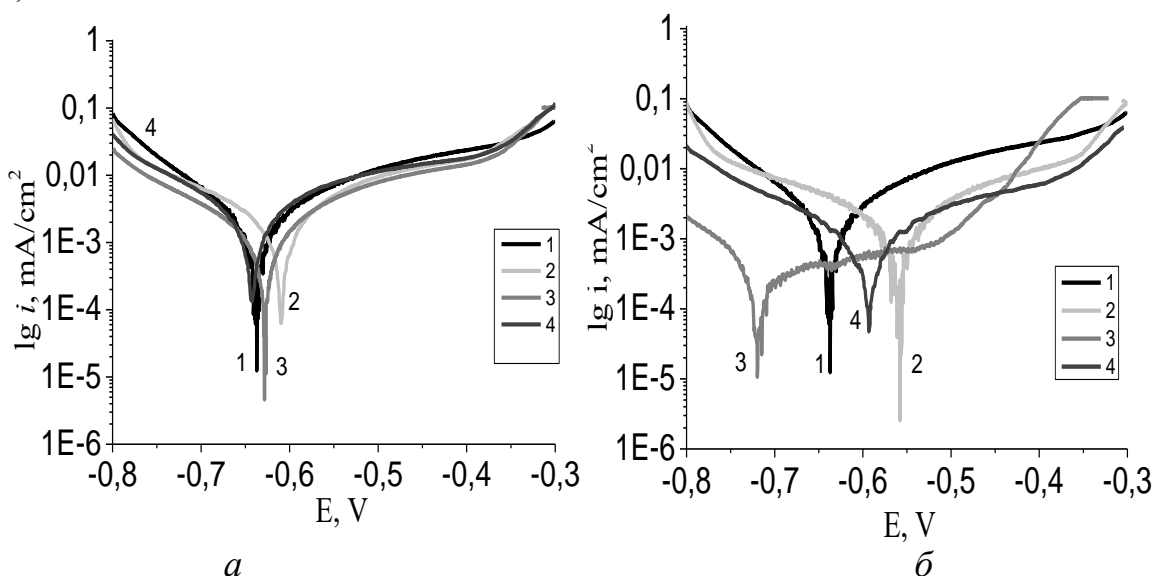


Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після 24 год експозиції у: 1 – 0,1% розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 1 г/л (а) 2 г/л (б): 2 – Ca^{2+} -цеоліт; 3 – Zn^{2+} -цеоліт; 4 – Mn^{2+} -цеоліт

Таблиця. Електрохімічні характеристики алюмінієвого сплаву Д16Т після експозиції у 0,1% розчині NaCl та у суспензіях з різною концентрацією цеолітів

Концентрація цеоліту	1 г/л				2 г/л			
	24 год		72 год		24 год		72 год	
	$E_{кор}, V$	$i_{кор}, mA/cm^2$	$E_{кор}, V$	$i_{кор}, mA/cm^2$	$E_{кор}, V$	$i_{кор}, mA/cm^2$	$E_{кор}, V$	$i_{кор}, mA/cm^2$
0,1% розчині NaCl	-0.64	0.0018	-0.62	0.0013	-0.64	0.0018	-0.62	0.0013
Ca^{2+} -цеоліт	-0.61	0.0014	-0.55	0.0010	-0.56	0.0008	-0.54	0.0014
Zn^{2+} -цеоліт	-0.63	0.0010	-0.60	0.0004	-0.72	0.0002	-0.66	0.0004
Mn^{2+} -цеоліт	-0.64	0.0016	-0.65	0.0007	-0.59	0.0005	-0.62	0.0005

Зі збільшенням концентрації цеоліту при експозиції 24 год значення струмів зменшуються на $(6 - 11) \cdot 10^{-4} mA/cm^2$ залежно від складу суспензії. Однак,

при збільшенні часу експозиції до 72 год значення струмів корозії практично не відрізняються при двох різних концентраціях цеоліту.

У роботі [2] показано, що десорбційні властивості досліджених цеолітів зростають у ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$, що, ймовірно, пов'язано з їхньою електронною структурою, зокрема, радіусом [3]. Наявність катіонів Ca^{2+} не впливає на корозійну тривкість сплаву Д16Т. Ймовірно, це пов'язано з недостатньою кількістю інгібуючих компонентів як і у модифікованому цеоліті, так і у утвореній суспензії Са-вмісного цеоліту.

Проте, у Mn^{2+} - і Zn^{2+} -цеолітних суспензіях корозійна тривкість алюмінієвого сплаву підвищується у 2-3 рази порівняно з неінгібованим розчином. Очевидно, це пов'язано з тим, що Mn^{2+} - і Zn^{2+} , адсорбуючись на поверхні сплаву, утворюють захисну захисну плівку, яка перешкоджає руху Cl^- -іонів до поверхні сплаву та зменшує швидкість електрохімічних реакцій.

Робота виконана в рамках проєкту № 2020.02/0063 «Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів» Національного фонду досліджень України

Література

1. Roselli S., Deyá C., Revuelta M., Sarli A. R. Di, Romagnoli R. (2018). Zeolites as reservoirs for Ce(III) as passivating ions in anticorrosion paints. *Corros. Rev.*, 36(3). – С. 1–18. [10.1515/correv-2017-0090](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0090)
2. Корній С. А., Зінь І. М., Хлопик О. П., Головчук М. Я., Даниляк М.-О. М., Галайчак С. А. (2021). Модифікування синтетичного цеоліту катіонами металів для підвищення його протикорозійної ефективності. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 57, № 1. – С. 103–110.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, Альянс, 2007. – 448 с.

**МОРФОЛОГІЯ МІДНИХ ПОКРИТТІВ, ОДЕРЖАНИХ
ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯМ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ НИЗЬКОЇ ІНДУКЦІЇ**

Міщенко В.І., Овчаренко В.І., Ковальов С.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, 49005, м. Дніпро

sv_kovalyov@i.ua

Сучасне машинобудування висуває все більші вимоги до матеріалів з яких виготовлені машини і механізми. Одним із методів покращення експлуатаційних властивостей матеріалів є нанесення електрохімічним шляхом на поверхню виробу функціонального покриття. Функціональні покриття мають захищати матеріал деталі від корозії, збільшувати твердість, зносостійкість, електропровідність та інші властивості. Одним із видів функціональних покриттів є покриття міддю, яке захищає від корозії та має непогані зносостійкі властивості. Проте мідь має незначну твердість, що обмежує умови її застосування. В нашій роботі [1] показано, що мідне покриття можна одержати з досить високою мікротвердістю. Методика одержання мідних покриттів зі збільшеною мікротвердістю [2] розроблена в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». Але оцінити причини збільшення мікротвердості неможливо без вивчення структури осаду. Тому аналіз морфології мідних покриттів і є метою цієї роботи.

Методика нанесення шару міді: попередньо підготовлений матеріал основи занурюється у ванну з електролітом складом: 0,4М CuSO_4 та 0,8М H_2SO_4 при температурі від 15 до 30°C. Ванна розміщується у магнітному полі індуктивністю від 0,5 до 1,5 мТ. Конструкція ванни наведена в [2]. Густина струму 1-7 А/дм². Одержані покриття мають мікротвердість на 50-100% більшу, ніж інші мідні гальванічні покриття.

Морфологія поверхні досліджувалась методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). На рис. 1 наведено фотографії поверхні мідних зразків. На поверхні мідного зразку, одержаному звичайним електрохімічним шляхом (а),

спостерігаються кристаліти розміром близько 20 мкм. На відміну від них, поверхня міді, одержана електрокристалізацією у магнітному полі низької індукції (б), має значно менші розміри кристалітів, які не перевищують декількох мікрометрів. Тому, ми вважаємо, що одним із факторів який призводить до збільшення мікротвердості поверхні є подрібнення кристалітів і ущільнення, таким чином, структури осаду.

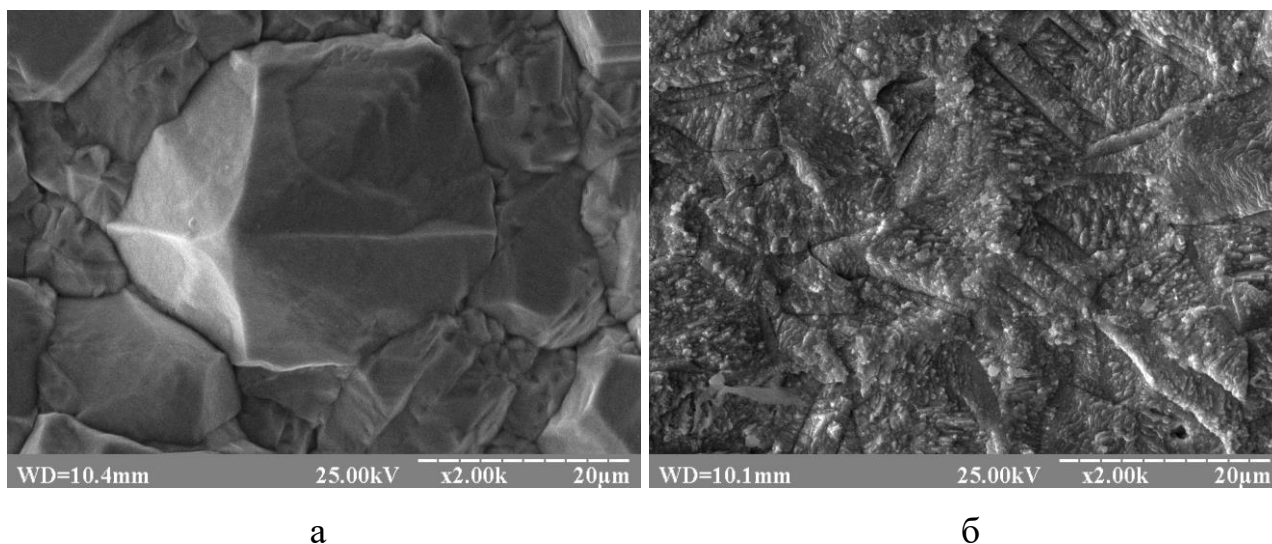


Рис. 1. SEM зображення поверхні мідного покриття, одержаного електроосадженням без (а) та з (б) використанням магнітного поля низької індукції

Література

1. Kovalyov S.V., Girin O.B., Debiemme-Chouvy C., Mishchenko V.I. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2021. V. 51. № 11, p. 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01492-3>.
2. Пат. 119771 Україна, МПК (2006.01) C25D 3/00, C25D 5/00), C25D 7/00, C25D 21/12. Спосіб електрохімічного одержання покриттів в магнітному полі / Ковальов С.В., Гірін О.Б., Косолапов А.О., заявник патентовласник державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет" - № а201611847; заяв. 23.12.16; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.

**КАТАЛІТИЧНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ
СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ**

Ненастіна Т.О.¹, Проскуріна В.О.², Сахненко М.Д.²

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет

вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002, м. Харків

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків

nenastina@ukr.net

Розробка технологій з мінімальним забрудненням атмосфери, так званих технологій чистого повітря, є однією з головних задач в енергозабезпеченні нашої цивілізації [1]. Наразі використання вуглеводневого палива для отримання теплової енергії засноване переважно на його полум'яному спалюванні у пристроях за температур 1200–1500°C. При полум'яному спалюванні природного газу основними забруднювачами в продуктах згоряння є карбон(II) оксид CO, недопалені вуглеводні (НВВ) і оксиди нітрогену NO_x. Викиди CO і НВВ можуть бути мінімізовані шляхом підвищення температури спалювання або забезпечення більшого ступеню перетворення. Утворення термічних NO_x, навпаки, можна знизити, проводячи процес горіння метану за температури нижче 1500°C.

Каталітичну активність гальванічних покривів на основі кобальту з тугоплавкими металами тестували в модельній реакції окиснення оксиду карбону (II) до оксиду карбону (IV). Експериментальні дослідження проводили в трубчастому проточному реакторі (рис. 1), виготовленому з кварцового скла з нагрівальною спіраллю. Вихідну суміш повітря з CO концентрацією 1,0 об.% подавали в реактор зі швидкістю 0,025 л/хв. Температуру реактора поступово підвищували від 20 до 450 °C. Концентрацію CO на вході і виході з реактора вимірювали за допомогою сигналізаторів-аналізаторів «Дозор».

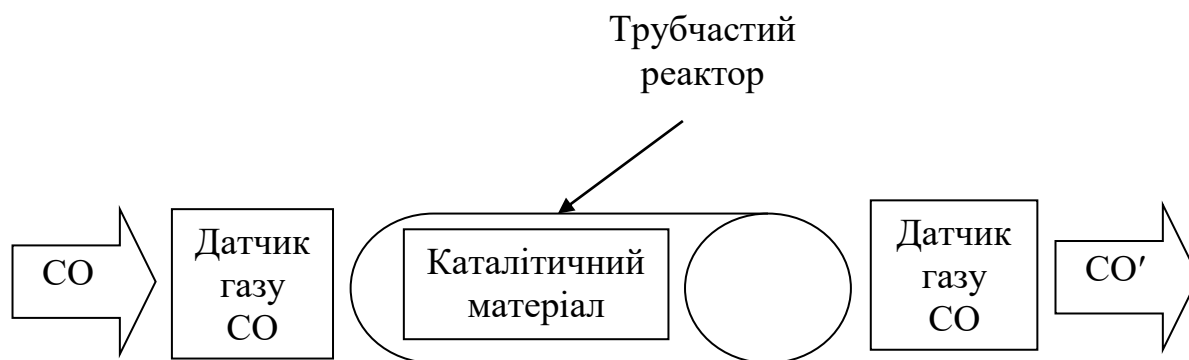


Рис. 1. Схема стенда для каталітичного окиснення оксиду карбону(II)

Кількісною характеристикою активності матеріалів в розглянутому процесі, можна вважати ступінь перетворення CO в CO₂, яка визначається співвідношенням [2]:

$$X(\text{CO}) = \frac{\varphi(\text{CO}_2) - \varphi(\text{CO})}{\varphi(\text{CO}_2)} 100\%,$$

де $\varphi(\text{CO}_2)$ и $\varphi(\text{CO})$ – об’ємні частки відповідних оксидів у суміші на виході з реактору.

Для досліджуваних електролітичних покривів так звана температура запалення, яка відповідає початку ефективної роботи каталізатора, не перевищує 230°C, причому найнижчі температури спостерігаються для покриву, що містить 17 мас. % молібдену.

Результати дослідження каталітичної активності гальванічних покривів на основі кобальту різного складу, а також традиційних каталітичних матеріалів представлені в табл. 1.

Виходячи з термограм окиснення оксиду карбону (II) (рис. 2), можна констатувати, що електролітичні композиційні покриви Co-Mo-ZrO₂ з вмістом цирконію не менше 1,5 ат. % не поступаються каталітичною активністю платині.

Таблиця 1. Характеристики модельної реакції окиснення CO на різних каталітичних матеріалах [3, 4]

Склад каталізатору, ат.%	Температура початку реакції T_i , °C	Температура 99 % конверсії, °C
ШамотPd _{0,05}	205	450
Pt100	190	250
Co80Mo20	250	430
Co80Mo17Zr3	230	370
Co81Mo17Zr2	240	375
Co82Mo17Zr1	230	400

Визначено, що температура початку реакції на синтезованих матеріалах не перевищує 230°C, а ступінь перетворення CO до CO₂ сягає 99% за температури 370–400°C, що значно нижче за температуру повного перетворення на класичному керамічному нейтралізаторі с активним шаром паладію, що дозволяє рекомендувати систему Co-Mo-ZrO₂ як каталітичний матеріал на заміну платинових каталізаторів для реакцій окиснення.

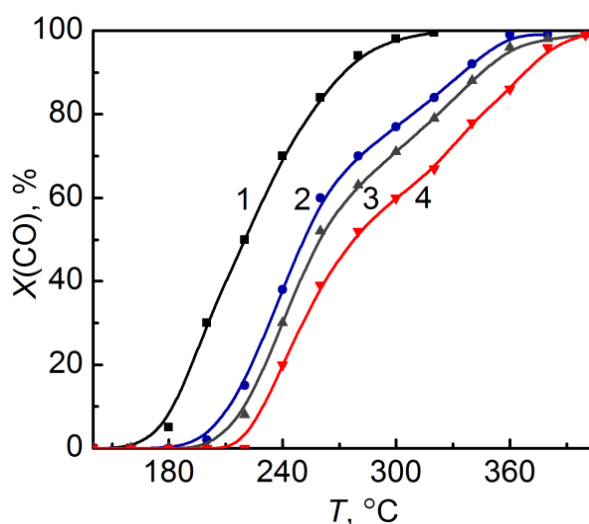


Рис. 2. Термограми окиснення CO на Pt (1) та електролітичних покриттях Co-Mo-ZrO₂ складу, ат. %: Co – 80, Mo – 17, Zr – 3 (2); Co – 81, Mo – 17, Zr – 2 (3); Co – 82, Mo – 17, Zr – 1 (4)

Література

1. Афган Н. Х., Карвальо М. Г., Кумо М. Концепция устойчивого развития энергообеспечения. // Теплоэнергетика. – 2000. – №3, – С. 70–77.
2. Ведь М. В., Сахненко М. Д., Байрачна Т. М., Ненастіна Т. О. Электролитические каталитические покрытия сплавами d^{4-8} металлов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. – № 4. – С. 37–43.
3. Ненастіна Т. О. Каталітична активність сплаву кобальт-молібден-цирконій / Т. О. Ненастіна, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь // Екологічна безпека: сучасні проблеми та пропозиції: наук. круглий стіл III всеукр. науково-практ. конференції, 26 квітня 2019р.: наук. праці. – Харків, 2019. – С. 179-184.
4. Сахненко М.Д., Камарчук Г.В., Ненастіна Т.А. Електрохімічний мікрогенератор амоніаку. Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. 2007. – №31. – С. 159–165.

УДК 621.35

ОСОБЛИВОСТІ ПЕО ТИТАНУ З ФОРМУВАННЯМ ГЕТЕРООКСИДНИХ ПОКРИТТІВ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В., Індиков С.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків

anyutikukr@gmail.com

Застосування сплавів титану достатньо поширене на сьогодні та має значні перспективи подальшого розвитку. Ці сплави використовуються в багатьох галузях промисловості. Вельми важливим напрямом є застосування цих матеріалів як носіїв каталітичних систем та каталізаторів для нейтралізації токсичних речовин у газовій та рідкій фазах [1].

Використання технологій інженерії поверхні (*surface engineering*), зокрема плазмо-електролітного оксидування (ПЕО), дозволяє в одному технологічному процесі одержати високорозвинену оксидну матрицю металу-носія та сформувати гетерооксидне покриття із комплексом функціональних властивостей [2]. ПЕО є складним процесом поверхневої електрохімічної

обробки, що поєднує сукупність хімічних, електрохімічних та термохімічних реакцій, які перебігають на межі метал-електроліт.

Формування гетерооксидних покриттів $TiO_2 \cdot M_xO_y$ (де $M = Mo, W$) здійснювали на сплавах титану методом ПЕО в гальваностатичному режимі. Електрохімічну обробку проводили в термостатованій комірці в водних розчинах електролітів на основі діфосфатів, боратів та ацетатів лужних металів із додаванням MoO_3 або Na_2WO_4 . Густина струму обробки складала 1-5 А/дм². Напруга ПЕО становила до 220 В. Процес супроводжувався інтенсивним перемішуванням електроліту за допомогою магнітної мішалки і проточним циркуляційним охолодженням. Тривалість обробки становила 30 хвилин.

Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної сканівної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад покриттів на енергодисперсійному спектрометрі Oxford INCA Energy 350.

Формувальні залежності синтезу гетерооксидних покриттів $TiO_2 \cdot M_xO_y$ (де $M = Mo, W$) у досліджуваних електролітах відрізняються від класичного вигляду [3]. Зростання напруги формування на початковій стадії процесу надзвичайно уповільнено, що ймовірно, пов'язано із конкуренцією процесів формування фазового оксиду титану та його хімічним розчиненням. До переходу процесу в область іскріння на формувальній залежності також з'являється ділянка стабілізації напруги, що обумовлено перебігом реакцій утворення та заліковування дефектів покриття, зокрема за участю компонентів електроліту.

Мікродуговий режим формування покриттів для досліджуваних електролітів характеризується напругою 180-220 В із значною кількістю осциляцій в зазначеному діапазоні, що обумовлено інкорпорацією до складу синтезованого покриття компонентів електроліту, що утворюють сполуки різних ступенів окиснення, питомого опору й термічної стійкості [4].

Встановлено, що сформовані покриття є рівномірними та низькопоруватими (рис. 1). Синтезований гетерооксидний шар має трубчасту тороподібну структуру, характерну для оксидів титану.

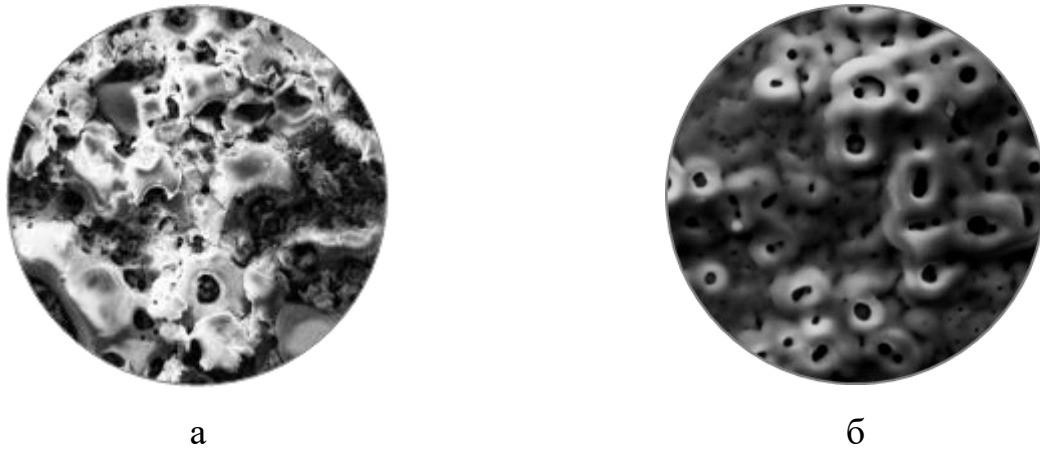


Рис. 1. Морфологія поверхні гетерооксидних покриттів:
 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Mo}_x\text{O}_y$ (а) та $\text{TiO}_2 \cdot \text{W}_x\text{O}_y$ (б)

Аналіз хімічного складу одержаних гетерооксидних покриттів свідчить про інкорпорацію допувального тугоплавкого компоненту (Mo, W) в середньому по поверхні на рівні 4,0-6,5 мас.%. В той же час встановлено диференційований розподіл тугоплавких компонентів по поверхні синтезованих покриттів. Прогнозовано кількісний склад гетерооксидного шару у сукупності із морфологією його поверхні створюють передумови високої каталітичної активності синтезованих покриттів $\text{TiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ (де $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Подальші дослідження будуть спрямовані на визначення оптимальних умов синтезу ПЕО-покриттів та тестування їх функціональних властивостей. Для цього доцільно використовувати класичний кортеж «умови синтезу → склад → структура → властивості», що в сукупності визначає напрям та складає основу подальших досліджень щодо розробки фотокаталітичних матеріалів на основі системи $\text{TiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ (де $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) для детоксикації середовищ від забруднювальних речовин антропогенного та техногенного походження [5].

Література

1. Гордиенко П. С., Гнеденков С. В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток : Дальнаука, 1997. 186 с.
2. Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. Examining the formation and properties of TiO_2 oxide coatings with metals of iron triad *Eastern-*

European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 2, No. 11(86). pp. 4–10.
doi:10.15587/1729-4061.2017.97550.

3. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.

4. 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>.

5. Галак О. В., Каракуркчі Г. В., Грибинюк Я. В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на бронеоб'єктах. *Системи озброєння і військова техніка*. 2016. № 4(48), С. 5-9.

УДК 546.57.641.665

**ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ
ОЛГОМЕРНИХ ПОКРИТЬ НА АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВАХ**

Герцик О.М.¹, Ковбуз М.О.¹, Пандяк Н.Л.²

¹*Львівський національний університет ім. Івана Франка*

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

o_hertsyk@yahoo.com

²*Національний лісотехнічний університет України*

вул. Ген. Чупринки, 103, 79057, м. Львів

pandyakn@ukr.net

Антикорозійні покриття, які використовуються сьогодні, не завжди можуть повністю ізолювати поверхню, зокрема, аморфних сплавів (АМС) від агресивного середовища. Систему метал-покриття-електроліт необхідно розглядати як електрохімічно активну систему, яка має специфічні властивості, пов'язані із наявністю на поверхні металу плівки, що змінює характер дифузії реагуючих речовин і кінетику електрохімічних реакцій. Така система може описуватись стаціонарними потенціалами, поляризаційними характеристиками, омичним опором, ємністю, швидкістю дифузії.

Потенціометричне дослідження формування плівок з 1% водно-аміачних розчинів гетерофункціонального олігопероксиду (ОП) на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-їну (БЕП) та малеїнового ангідриду (МА)(ВА:БЕП:МА=1:1:1) та його металокомплексів (ОМК) на поверхні АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ (АМС-1) і $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$ (АМС-2) (табл.1.), показало, що найкраще захищає поверхню зразка $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ розчин ОМК 0,85% $[Cu^{2+}]$, в якому простежується найдодатніше значення стаціонарного потенціалу ($E_{ст.}$). Досить високі захисні властивості проявляє також розчин ОП. До $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$ вищу спорідненість мають розчини ОП, ОМК 0,3% Cu^{2+} та ОМК 0,85% Cu^{2+} , що відображається зсувом значень стаціонарних потенціалів в анодний бік та тривалим часом ($\tau_{ст.}$) його встановлення. В обох випадках у середовищі ОМК 0,45% Fe^{3+} зафіксовано найвід'ємніше значення потенціалу, що вказує на недостатній захист поверхні, очевидно, за рахунок виникнення гальванопар, які сприяють руйнуванню АМС.

Таблиця 1. Результати потенціометричних досліджень формування плівок з 1% водно-аміачних розчинів олігопероксидів на поверхні АМС-електродів

Олігопероксид	АМС - електроди			
	$Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$		$Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$	
	$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$	$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$
ОП	-0,26	960	-0,07	900
ОМК 0,3% Cu^{2+}	-0,36	2460	-0,10	1620
ОМК 0,85% Cu^{2+}	-0,21	1860	-0,11	2160
ОМК 0,45% Fe^{3+}	-0,62	1260	-0,42	900

Ці результати добре узгоджуються з результатами потенціометричних досліджень тривкості попередньо сформованих плівок олігопероксидів на поверхні АМС у 0,5 М водному розчині NaCl (табл. 2, 3). Ефективнішим виявився захист плівок, одержаних з тих розчинів, які проявили вищу інгібуючу

здатність процесів розчинення металів. Оптимальним виявився час формування плівки до 10 хв.

Порівняння характеристик плівок, одержаних із свіжовиготовлених розчинів та розчинів, які формувалися протягом 3 місяців, показало, що досліджувані розчини плівкоутворювачів є нестабільними і спорідненість їх до металевої поверхні з часом зменшується. Про це свідчить зсув значень стаціонарних потенціалів у катодну область.

Безсумнівно розчини плівкоутворювачів є термодинамічно нестійкими системами, які можуть піддаватись змінам пов'язаним, конформацією макромолекул, або навіть структуруванню розчину вцілому. Значення стаціонарних потенціалів АМС – електродів зсуваються в анодний бік у 1% розчинах ОП в залежності від тривалості його попереднього витримання (рис. 1).

Таблиця 2. Результати потенціометричних досліджень $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, покритого олігопероксидною плівкою, у 0,5М водному розчині NaCl

Олігопероксид	Час формування плівки, с	Розчин плівкоутворювача			
		Свіжовиготовлений		Витриманий 90 діб	
		$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$	$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$
ОП	10	-0,28	1440	-0,61	720
	600	-0,35	960	-0,62	780
	3600	-0,24	300	-0,63	540
ОМК 0,3% Cu^{2+}	10	-0,42	360	-0,62	720
	600	-0,43	720	-0,62	1260
	3600	-0,44	420	-0,61	960
ОМК 0,85% Cu^{2+}	10	-0,29	780	-0,61	1260
	600	-0,29	960	-0,58	1320
	3600	-0,30	720	-0,63	600
ОМК 0,45% Fe	10	-0,44	660	-0,62	1260
	600	-0,44	480	-0,52	2280
	3600	-0,45	420	-0,62	540

Таблиця 3. Результати потенціометричних досліджень $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$, покритого олігопероксидною плівкою, у 0,5М водному розчині NaCl

Олігопер-оксид	Час формування плівки, с	Розчин плівкоутворювача			
		Свіжовиготовлений		Витриманий 90 діб	
		$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$	$E_{ст.}, В$	$\tau_{ст.}, с$
ОП	10	-0,257	1260	-0,368	1320
	600	-0,342	1080	-0,094	2640
	3600	-0,371	420	-0,420	780
ОМК 0,3% Cu^{2+}	10	-0,354	1680	-0,399	2880
	600	-0,352	1080	-0,408	1380
	3600	-0,352	1200	-0,097	1500
ОМК 0,85% Cu^{2+}	10	-0,266	1140	-0,405	780
	600	-0,307	600	-0,110	1620
	3600	-0,357	480	-0,386	900
ОМК 0,45% Fe	10	-0,356	1800	-0,420	900
	600	-0,351	1440	-0,403	1200
	3600	-0,365	720	-0,403	720

Очевидно, витримування розчинів олігопероксидів приводить до такої рівноважної конформації олігомерних молекул, які формують адсорбційні шари на АМС.

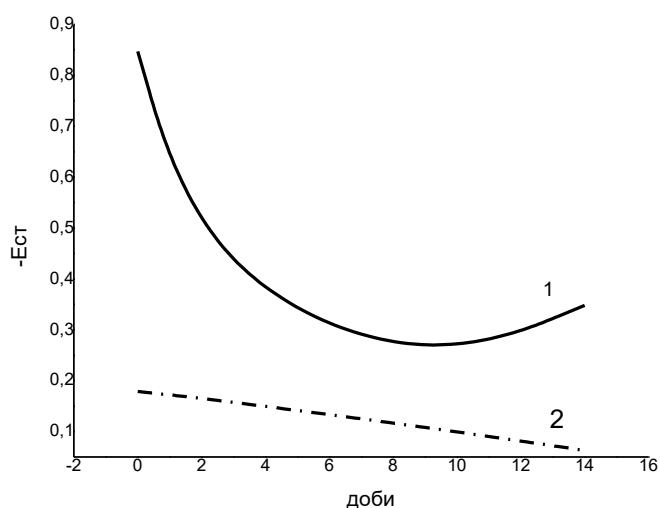


Рис. 1. Зміна стаціонарного потенціалу $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ (1) і $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{6.5}B_{7.4}$ (2) у 1% водно-аміачному розчині ОП в залежності від тривалості його попереднього витримування

Як розчини олігомерів, так і поверхневі шари до повного видалення розчинника з них є динамічними, тобто в розчинах можуть очевидно, утворювати супраструктури які володіють адгезійною та адсорбційною здатністю. Підтвердженням цього є дослідження зміни інтенсивності світлопропускання 1% розчинів олігопероксидів (табл. 4).

Таблиця 4. Інтенсивність світлопропускання 1% водно-аміачних розчинів олігопероксидів

Олігопероксид	Розчин плівкоутворювача	
	Свіжовиготовлений	Витриманий 90 діб
	А	А
ОП	0,127	0,058
ОМК 0,3% Cu ²⁺	0,035	0,052
ОМК 0.85% Cu ²⁺	0,113	0,099
ОМК 0.45% Fe ³⁺	0,308	0,135

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Бородкін Я.С.		160
Аксьонова М.В.	181	Брильова К.Ю.		186
Анан'єва В.В.	132, 135	Броварець В.С.		124
Андрусевич Я.В.	124	Будішевська О.Г.		77
Андрусишина І.	92	Буніна З.Ю.		186
Б		Буркевич Б.В.		223
Балог І.М.	201	Бутенко С.О.		181, 183
Банник Н.Г.	114	Бутенко Э.О.		146
Баранов Ю.С.	85, 89	Бутиріна Т.Є.		216
Батуріна К.І.	116	В		
Баштаник П.І.	51	Варгалюк В.Ф.		188
Белякова М.Д.	34	Варченко В.В.		186
Бережницька О.С.	191	Василькевич О.І.		161
Березняк О.О.	128	Вахітова Л.М.		219
Бєліков К.М.	186	Ващенко Ю.М.		79
Бєляновська О.А.	67	Верещагін О.М.		73
Бойко Ю.В.	26	Виноградова В.В.		99
Бойко Ю.С.	186	Влад Х.І.		73
Бондар К.	110	Волнянська О.В.		106
Борисенко І.О.	202	Волощук І.В.		124
Бородай Ю.В.	169	Воскобойнік О.Ю.		153

Г		Драпайло А.Б.	186
Герасіка Н.С.	149	Думанчук Н.Я.	53
Герцик О.М.	244	З	
Головко- Камошенкова О.М.	207	Заєць Є.Р.	89
Голуб І.	92	Зелінський А.В.	5, 73
Голуб О.А.	186	Зінь І.М.	225, 229, 233
Горішній В.Я.	175	І	
Городянко В.С.	96	Іваненко В.В.	128
Григоренко О.О.	203	Іванова І.С.	57
Григоренко Т.І.	67	Іваха Н.Б.	191
Гражулевічус Ю.В.	183	Індіков С.М.	241
Д		Іщенко О.В.	81
Данилов Ф.Й.	216	К	
Даниляк М.-О.М.	233	Кадочкіна В.В.	177
Демченко В.Ф.	89	Калафат К.В.	219
Деркач О.Д.	63	Калин Т.І.	215
Деркач П.О.	63	Кальмук В.І.	181
Джулай І.В.	144	Кальченко В.І.	186
Дзязько Ю.С.	57, 60	Каракуркчі Г.В.	241
Діль К.В.	202	Каранкевич Е.Г.	156
Дістанов В.Б.	177	Карпенко О.В.	229
Драган К.С.	48	Кашнер О.Ю.	137

Керуцкіенс Р.	183	Кравченко С.В.	169
Кириличенко І.А.	114	Красовська Н.І.	153
Кібірєв В.К.	171	Куваєва З.И.	156
Кізілова А.А.	108	Куделко К.О.	40
Кінжибало В.	183	Кузьменко М.Я.	51
Кіосе О.О.	36	Кут Д.Ж.	201
Кічура Д.Б.	119, 197	Кут М.М.	201
Клімко Ю.Є.	164, 165	Л	
Коваленко С.І.	153	Лабяк О.В.	106
Ковальов С.В.	114, 236	Лавренюк О.І.	30
Ковбуз М.О.	244	Лакіза О.В.	96, 99
Колодяжна А.О.	171	Лампека О.	92
Коломієць Є.О.	57	Левченко Е.П.	149
Копіч В.М.	124	Лендєл В.Г.	201
Кордан В.М.	53	Литвин Р.З.	175, 181, 183
Корній С.А.	225, 229, 233	Лучкевич Є.Р	142
Король Н.І.	207	Ляшок І.О.	81
Костик О.А.	77	М	
Костюк О.М.	144	Макаренко Д.О.	63
Кофанов В.І.	89	Макогон В.М.	5
Кошель Н.Д.	149	Мамуня Є.П.	9
Кошель С.А.	149	Мандзюк Л.З.	175
Кощій І.В.	161	Маркович М.М.	156

Маруженко О.В.	9	Носова А.М.	67
Матійчук В.С.	175	О	
Матківський М.П.	172	Обушак М.Д.	175, 181, 183
Махота Д.О.	216	Овчаренко В.І.	236
Мельник І.І.	132	Огенко В.М.	40
Миколенко С.Ю.	123	Оковитий С.І.	202
Миргородська В.Д.	108	Олексенко М.М.	216
Мироненко Л.С.	177	Ольшевський С.В.	89
Мироняк М.О.	106, 108	Онисько М.Ю.	201
Михалічко Б.М.	30	Осадчук Т.В.	171
Місюра А.І.	9	Осокін Є.С.	188
Міхедькіна О.Й.	132, 135	П	
Міщенко В.І.	236	Пальчик О.В.	40, 57
Муранов Є.С.	63	Пандяк Н.Л.	244
Мустяца О.Н.	210	Панфілова О.А.	51
Н		Перлова О.В.	57
Назаренко К.Г.	144	Петрушина Г.О.	123
Насєдкін Є.	110	Піткович Х.Є.	181
Некlesa Я.С.	99	Плавaн В.П.	81
Ненaстiна Т.О.	238	Полонський В.А.	188
Нестерівська С.П.	5, 53	Походило Н.Т.	183
Ніколенко М.В.	108	Проскуріна В.О.	238

Проценко В.С	216	Ставицький В.В.	153
Р		Станіцька М.О.	183
Решетняк О.В.	53, 73	Станковіч Д.Г.	114
Рибалка М.А.	70	Степченко Л.М.	70
Рівна С.А.	116	Субочев О.І.	63
Родік Р.В.	186	Субтельний Р. О.	197
Рождественська Л.М.	40	Сухий К.М.	67
Рудько М.В.	103	Т	
Рула І.В.	22, 128	Таран Н.А.	219
С		Тарас Т.М.	142
Сабадах О.П.	142	Тимусь М.Б.	225, 229
Савін С.М.	36	Трофименко А.В.	18
Сахненко М.Д.	238, 241	Трофименко В.В.	18
Сачко А.	110	Трунова О.К.	191
Свердліковська О.С.	34, 223	Ф	
Семено В.В.	203	Фалалєєва Т.В.	177
Сенін С.А.	85	Федіна І.В.	60
Сєров Д.І.	144	Фурса О.О.	223
Сидорко М.С.	53	Х	
Сливка М.В.	207	Харитонов М.М.	128
Собуцький О.П.	77	Хлопик О.П.	225, 229, 233
Соломянний Р.М.	124	Хорошилов Г.Є.	137

Храбатин Ю.А.	142	Штомпель О.І.	124
Хрокало Л.А.	103	Шумейко О.Є.	141
Ц		Шупенюк В.І.	142
Циганков О.В.	132, 135	Я	
Циганкова В.А.	124	Яструб Т.А.	89
Цюпа І.	110	Яценко Т.В.	60
Ч		Яцишин М.М.	5, 53, 73
Чебанов В.А	135	В	
Черваков О.В.	34, 149, 223	Bobrova L.	220
Чигвінцева О.П.	22, 26	Bogdanov D.	220
Чудінович О.В.	32	С	
Ш		Chigvintseva O.	44
Шанталій Т.А.	48	Д	
Шахаб С.Н.	156	Dašić P.	44
Швець С.С.	123	Г	
Швиденко К.В.	144	Grygorenko O.O.	193
Швиденко Т.І.	144	І	
Шермолевич Ю.Г.	160	Ievtushenko A.I.	13
Шибирин О.В.	171	К	
Широков О.В.	32	Kabat O.	44
Шологон В.І.	219	Khomenko B.S.	166
Штамбург В.Г.	169	Kityk A.	220

M		T	
Melnyk A.K.	13	Tokar A.	44
P		Tyschenko N.I.	13
Pavlik V.	220	V	
Poloz O.Yu.	16	Vashchenko B.V.	193
R		Volovenko Yu.M.	193
Ragulya A.V.	13	Z	
S		Zahornyi M.M.	13
Sliusarchuk L.I.	166	Zakutevskyi O.I.	166
Soldatkina L.M.	38	Zheleznova L.I.	166
Stepannikova K.O.	193		

З М І С Т

Секція 1. Полімерне матеріалознавство.

Хімія та технологія композиційних наноматеріалів 4

Нестерівська С.П., Макогон В.М., Зелінський А.В., Яцишин М.М.

Сорбція іонів хрому зразками поліанілін-фосфатна кислота 5

Місюра А.І., Мамуня Є.П., Марущенко О.В.

Вплив упорядкованої структури наповнювача на механічні властивості полімерних композитів, модифікованих в магнітному полі 9

Zahornyi M.M., Tyschenko N.I., Melnyk A.K., Ragulya A.V.,

Ievtushenko A.I.

Polyaniline-TiO₂ photocatalytic composite synthesis for toxicants destruction 13

Poloz O. Yu.

Relationship between the main phases of the deformation process of wear-resistant epoxy compositions under contact-dynamic loading with their structure and viscoelastic characteristics 16

Трофименко В.В., Трофименко А.В.

Аналіз властивостей нових газоармованих металів 18

Рула І.В., Чигвінцева О.П.

Міцнісні характеристики вуглепластика на основі ароматичного поліаміду 22

Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В.

Трибологічні дослідження органопластиків на основі фенілону С-1 26

Михалічко Б.М., Лавренюк О.І.

Дерево-стружкові композиційні матеріали зі зниженою пожежною небезпекою на основі модифікованих епоксидних смол 30

Чудінович О.В., Широков О.В.

Взаємодія оксидів лантану, ітрію та європію при 1600 °С 32

Свердліковська О.С., Черваков О.В., Белякова М.Д.

Створення екологічного дизайнерського картону з розробкою фірмового стилю 34

<i>Kiоse O.O., Savin C.M.</i>	
Отримання і властивості гібридних епоксидно-акрилатних композитів	36
<i>Soldatkina L.M.</i>	
Agricultural wastes/polyaniline nanocomposites as adsorbents for removal of anionic dyes	38
<i>Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Куделко К.О., Огенко В.М.</i>	
Полімерні фільтраційні мембрани, модифіковані нанокompозитами, які містять вуглецеві матеріали	40
<i>Tokar A., Kabat O., Chigvintseva O., Dašić P.</i>	
Intermolecular interactions in complex systems «polyamide-silica gel»: the quantum-chemical interpretation	44
<i>Шанталій Т.А., Драган К.С.</i>	
Термостійкі нанокompозити на основі карбових поліімідів та етоксисиланів	48
<i>Панфілова О.А., Баштаник П.І., Кузьменко М.Я.</i>	
Вплив апретування базальтових волокон олігоуретанами на агезійну міцність системи «поліпропілен-базальтове волокно»	51
<i>Сидорко М.С., Нестерівська С.П., Яцишин М.М., Кордан В.М., Думанчук Н.Я., Решетняк О.В.</i>	
Кінетика та механізм адсорбції хрому композитами природний мінерал/поліанілін-сульфатна кислота	53
<i>Дзязько Ю.С., Перлова О.В., Іванова І.С., Пальчик О.В., Коломієць Є.О.</i>	
Композиційні полімер-неорганічні іоніти для вилучення сполук урану (VI) з водних розчинів	57
<i>Дзязько Ю.С., Федіна І.В., Яценко Т.В.</i>	
Полімер-неорганічні мембрани, модифіковані наночастинками гідрофосфату стануму	60
<i>Деркач О.Д., Макаренко Д.О., Муранов Є.С., Субочев О.І., Деркач П.О.</i>	
Застосування полімерних композитів у конструкціях агророботів та сільськогосподарської техніки	63
<i>Носова А.М., Сухий К.М., Беляновська О.А., Григоренко Т.І.</i>	
Вплив кількості твердника на властивості епоксидно-полісульфідних композитів	67

Степченко Л.М., Рибалка М.А.	
Вплив гумінових речовин на кровотворну систему кроленят та остеоінтеграцію PLA імплантатів	70
Влад Х.І., Верещакін О.М., Яцишин М.М., Зелінський А.В., Решетняк О.В.	
Утилізація Cr(VI) композитами целюлоза/поліанілін	73
Будішевська О.Г., Собуцький О.П., Костик О.А.	
Катіонний крохмаль для очищення стічних вод	77
Ващенко Ю.М.	
Вдосконалена технологія оброблення подрібненого вулканізату для його використання у складі еластомерних матеріалів	79
Ищенко О.В., Плаван В.П., Ляшок І.О.	
Модифікований крохмаль у біологічно активних системах	81
Секція 2. Аналітична хімія навколишнього середовища та продуктів агровиробництва. Інноваційні технології харчової промисловості.	84
Баранов Ю.С., Сенін С.А.	
Багатоцільове використання методології quechers для контролю мікрोकількостей ксенобіотиків	85
Демченко В.Ф., Заєць Є.Р., Баранов Ю.С., Кофанов В.І., Ольшевський С.В., Яструб Т.А.	
Методичне забезпечення контролю безпеки використання гербіцидних препаратів на основі оксифлуорфену	89
Андрусишина І., Голуб І., Лампека О.	
Підходи до комплексної еколого-гігієнічної оцінки забруднення довкілля металами	92
Лакіза О.В., Городянка В.С.	
Підвищення якості як напрям ефективного виробництва комбікормів	96
Лакіза О.В., Виноградова В.В., Неклеса Я.С.	
Надання хлібобулочним виробам оздоровчих властивостей	99
Рудько М.В, Хрокало Л.А.	
Природні гідрогелі в технологіях харчових продуктів	103
Волнянська О.В., Мироняк М.О., Лабяк О.В.	
Потенціометричний сенсор для визначення консервантів	106

<i>Кізілова А.А., Миргородська В.Д., Мироняк М.О., Ніколенко М.В.</i>	
Перспективи розробки комплексної харчової добавки на основі декстрину та фосфатів кальцію	108
<i>Насєдкін Є., Сачко А., Бондар К., Цюпа І.</i>	
Геохімічні закономірності розподілу міді в компонентах атмосферного, водного та літосферного середовища міста Запоріжжя	110
<i>Станкович Д.Г., Кириличенко І.А., Банник Н.Г., Ковальов С.В.</i>	
Перспективи використання програм 3Д- моделювання для підготовки спеціалістів у сфері інноваційної інженерії	114
<i>Батуріна К.І., Рівна С.А.</i>	
Визначення вмісту вітаміну «С» у фруктових соках і нектарах йодометричним методом аналізу	116
<i>Кічура Д.Б.</i>	
Інноваційні прийоми одержання виноградного суслу для білих виноматеріалів	119
<i>Петрушина Г.О., Швець С.С., Миколенко С.Ю.</i>	
Аналіз яблучних чіпсів	123
<i>Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Соломянний Р.М., Броварець В.С.</i>	
Вивчення впливу похідних імідазо[1,2-с]піримідину на ріст рослин ячменю протягом періоду вегетації	124
<i>Харитонов М.М., Рула І.В., Іваненко В.В., Березняк О.О.</i>	
Термічний аналіз золи ТЕС	128
<i>Секція 3. Актуальні проблеми синтезу, структури та реакційної здатності органічних та елементоорганічних сполук</i>	131
<i>Анан'єва В.В., Циганков О.В., Міхедькіна О.Й., Мельник І.І.</i>	
Синтез та встановлення будови азометинів на основі похідних етил-4-ацетил-3,5-диметил-1н-пірол-2-карбоксилату	132
<i>Циганков О.В., Анан'єва В.В., Міхедькіна О.Й., Чебанов В.А.</i>	
Піроловмісні азометини на основі β-хлорвінілальдегідів в багатокомпонентній реакції Угі	135
<i>Хорошилов Г.Є., Кашнер О.Ю.</i>	
Кватернізація 2-хлорпіридину бензилбромідами та деякі синтетичні можливості отриманих солей	137

Шумейко О.Є.

Регіоселективність алкілювання азолів. бензилювання індазолу в умовах трансфазного каталізу 141

Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Сабадах О.П., Лучкевич Є.Р.,

Матківський М.П., Храбатин Ю.А.

Визначення антимікробної активності 4-заміщених похідних 9,10-антрацендіону 142

Серов Д.І., Джулай І.В., Швиденко К.В., Назаренко К.Г.,

Швиденко Т.І., Костюк О.М.

α -Арилювання нітрилів 2-фторопіридинами 144

Бутенко Э.О.

Использование столбчатых глин в гетерогенном катализе 146

Кошель Н.Д., Кошель С.А., Герасіка Н.С., Левченко Е.П.,

Черваков О.В.

Фізико-хімічні властивості іонної рідини на основі діетаноламіну і борної кислоти 149

Красовська Н.І., Ставицький В.В., Воскобойнік О.Ю.,

Коваленко С.І.

Особливості формування карбоксивмісних хіназолінів та [1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів на основі арилдикарбонових кислот 153

Куваева З.И., Каранкевич Е.Г., Шахаб С.Н., Маркович М.М.

Физико-химические и фармакокинетические характеристики n-2-(4-ацетилтиазоло-[5,4-b]индолил) моноамида малеиновой кислоты 156

Бородкін Я.С., Шермолевич Ю.Г.

Хімічні властивості 5,5'-сульфонілбіс(4-дифлуорметил)-1-метил-1h-піразолу) 160

Василькевич О.І., Коцій І.В.

Доцільність використання третинних субстратів в якості реперів для визначення кінетичних параметрів іонізуючої здатності розчинників (Y) 161

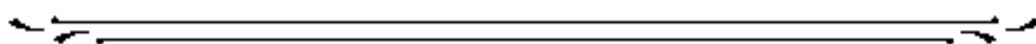
Клімко Ю.Є.

Синтез каркасних кетоксимів з кетонів та гідроксиламін-о-сульфо кислоти 164

Клімко Ю.Є.	
Конденсація адамантоїлізотіоціанатів з 2-амінотіазолом	165
Zheleznova L.I., Sliusarchuk L.I., Zakutevskiy O.I., Khomenko B.S.	
Synthesis of cobaltate of neodymium from heterometallic mixed ligand carboxylate complexes	166
Кравченко С.В., Штамбург В.Г., Бородай Ю.В.	
N-хлор-N-бензоїлоксидбензамід. Реакції з нуклеофільними реагентами . . .	169
Осадчук Т.В., Колодяжна А.О., Шибишин О.В., Кібіреєв В.К.	
Синтез фосфонієвих солей похідних пропану та скринінг їх як непептидних інгібіторів фурину	171
Мандзюк Л.З. Горішній В.Я., Литвин Р.З., Матійчук В.С., Обушак М.Д.	
Синтез заміщених піразоло[1,5-с][1,3]бензоксазінів та їх протипухлинна активність	175
Дістанов В.Б., Кадочкіна В.В., Фалалєєва Т.В., Мироненко Л.С.	
Одностадійний синтез 4-морфолінонафталімідів	177
Аксьонова М.В., Кальмук В.І., Бутенко С.О., Піткович Х.Є., Литвин Р.З., Обушак М.Д.	
Синтез та циклізації N-арил-3,5-диметил-2,6-диціаноанілінів	181
Станіцька М.О., Походило Н.Т., Керуцкієнє Р., Бутенко С.О., Кінжибало В., Литвин Р.З., Гражулевічус Ю.В., Обушак М.Д.	
Синтез та дослідження нових кон'югатів карбазол- арилсульфотриазол	183
Бойко Ю.С., Беліков К.М., Варченко В.В., Буніна З.Ю., Брильова К.Ю., Драпайло А.Б., Родік Р.В., Голуб О.А., Кальченко В.І.	
Каліксареновмісні силікагелі для сорбції Eu (III)	186
Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.	
Порівняння РСМ та SMD методів для АВ INITIO розрахунків малеатних π -ацидоаквакомплексів іонів Cu ⁺	188
Іваха Н.Б., Бережницька О.С., Трунова О.К.	
Спектрально-люмінесцентні властивості моно- та полімерних змішанолігандних металокомплексів Yb(III)	191

<i>Vashchenko B.V., Stepannikova K.O., Grygorenko O.O., Volovenko Yu.M.</i>	
Synthesis of spiro[(hetera)cycloalkane-n,4'- γ -sultam]S	193
<i>Кічура Д.Б., Субтельний Р.О.</i>	
Вуглеводневі олігомери на основі легких фракцій рідких продуктів піролізу дизельного палива	197
<i>Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г.</i>	
Регіоселективність бромовання N(3)-заміщених 2-металітїо-7-трифлуорометилхіназолін-4(3H)-онів	201
<i>Діль К.В., Оковитий С.І., Борисенко І.О.</i>	
Квантово-хімічне дослідження димеру глюкоуронової кислоти	202
<i>Семено В.В., Григоренко О.О.</i>	
Синтез начисених біциклічних похідних з використанням електрофільної функціоналізації подвійного зв'язку та подальшого внутрішньомолекулярного алкілювання	203
<i>Головко-Камошенкова О.М., Король Н.І., Сливка М.В.</i>	
Особливості взаємодії 5-трифлуорометил-вмісних похідних 1,2,4- триазол-3-тіону з пропаргіл бромідом	207
<i>Мусяца О.Н.</i>	
Вплив органічних розчинників на фізико-хімічні властивості тіоціанату калію	210
<i>Секція 4. Електроосадження металічних і полімерних покриттів. Захист від корозійного руйнування. Лакофарбові та захисні покриття</i>	214
<i>Калин Т.І.</i>	
Гравіметричні дослідження впливу аскорбінової кислоти на корозію сталі 17ГС у модельному середовищі	215
<i>Проценко В.С., Бутиріна Т.Є., Махота Д.О., Олексенко М.М.</i>	
<i>Данилов Ф.Й.</i>	
Електрохімічна обробка поверхні сплаву Ni-Cu у низькотемпературному евтектичному розчиннику для створення високоєфективних електрокаталізаторів	216

<i>Калафат К.В., Вахітова Л.М., Шологон В.І., Таран Н.А.</i>	
Вплив наноглини та графіту на термодеструкцію епоксидних вогнезахисних композицій	219
<i>Kityk A., Vobrova L., Bogdanov D., Pavlik V.</i>	
Features of galvanostatic electrochemical surface treatment of titanium grade 5 in deep eutectic solvent ethaline	220
<i>Свердліковська О.С., Черваков О.В., Буркевич Б.В., Фурса О.О.</i>	
Типографські фарби з ультрафіолетовим закріпленням	223
<i>Тимусь М.Б., Зінь І.М., Корній С.А., Хлопик О.П.</i>	
Антикорозійний захист дюралюмінієвого сплаву композицією на основі природного полімеру	225
<i>Хлопик О.П., Корній С.А., Зінь І.М., Тимусь М.Б., Карпенко О.В.</i>	
Протикорозійна ефективність інгібувальної композиції на основі технічного гліцерину	229
<i>Даниляк М.-О.М., Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А.</i>	
Інгібувальні властивості цеолітів щодо захисту алюмінієвого сплаву	233
<i>Міщенко В.І., Овчаренко В.І., Ковальов С.В.</i>	
Морфологія мідних покриттів, одержаних електроосадженням у магнітному полі низької індукції	236
<i>Ненастіна Т.О., Проскуріна В.О., Сахненко М.Д.</i>	
Каталітичні електролітичні покриття сплавами кобальту	238
<i>Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В., Індіков С.М.</i>	
Особливості ПЕО титану з формуванням гетерооксидних покриттів з тугоплавкими металами	241
<i>Герцик О.М., Ковбуз М.О., Пандяк Н.Л.</i>	
Вплив різних чинників на формування захисних олігомерних покриттів на аморфних металевих сплавах	244
<i>Авторський покажчик</i>	249



У конференції прийняли участь 248 викладачів, науковців, аспірантів і студентів із 49 навчальних і наукових закладів та 2 ТОВ 19 міст України та зарубіжжя

№ з/п	Назва ВНЗ	Місто
1	Centre of Excellence for Advanced Materials Application, Slovak Academy of Sciences	Bratislava, Slovak Republic
2	Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences	
3	Kaunas University of Technology	Kaunas, Lithuania
4	Institute of Low Temperature and Structure Research	Wrocław, Poland
5	Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ	Вісбаден, Німеччина
6	High Technical Mechanical School of Professional Studies	Trstenik, Serbia
7	LTD «New Technologies»	Дніпро
8	ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»	
9	Дніпровський державний аграрно-економічний університет	
10	Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара	
11	Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»	
12	Запорізький державний медичний університет	Запоріжжя

№ з/п	Назва ВНЗ	Місто
13	Івано-Франківський національний медичний університет	Івано-Франківськ
14	Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу	
15	Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника	
16	Enamine Ltd.	Київ
17	ДУ «Інститут медицини праці ім. Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України»	
18	Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України	
19	Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України	
20	Інститут геологічних наук НАН України	
21	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України	
22	Інститут органічної хімії НАН України	
23	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України	
24	Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України	
25	Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України	
26	Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України	

№ з/п	Назва ВНЗ	Місто
27	Київський національний університет імені Тараса Шевченка	Київ
28	Київський національний університет технологій та дизайну	
29	Науково-технологічний комплекс “Інститут монокристалів” НАН України	
30	Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»	
31	Національний транспортний університет	
32	Національний університет «Києво-Могилянська академія»	
33	Львівський державний університет безпеки життєдіяльності	Львів
34	Львівський медичний інститут	
35	Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького	
36	Львівський національний університет імені Івана Франка	
37	Національний лісотехнічний університет України	
38	Національний університет «Львівська політехніка»	
39	Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України	
40	ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»	Маріуполь

№ з/п	Назва ВНЗ	Місто
41	Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»	Минск, Республика Беларусь
42	Учреждение образования «Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова» Белорусского государственного университета	
43	Одеський національний університет імені І.І. Мечникова	Одеса
44	Луганський національний університет ім. Тараса Шевченка	Старобільськ Луганська обл.
45	ДВНЗ «Ужгородський національний університет»	Ужгород
46	Харбінський політехнічний університет	Харбін, КНР
47	Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України	Харків
48	Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»	
49	Харківський національний автомобільно-дорожній університет	
50	Українська лабораторія якості та безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів та природокористування України	с.м.т. Чабани Київська обл.
51	Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича	Чернівці