

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ



XVI Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів

ХІМІЧНІ КАРАЗІНСЬКІ ЧИТАННЯ – 2024

30 квітня 2024 р.

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Харків – 2024

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

XVI Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2024"
(ХКЧ'24)

Тези доповідей

30 квітня 2024 року

Харків
2024

УДК 54 (063)
Х 46

Реєстраційне посвідчення у ДНУ «УкрІНТЕІ» МОН України (№ 569 від 7 грудня 2023 р.)

Затверджено до друку рішенням науково-методичної ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 2 від 16.04.2024р.)

Тези доповідей представлені за теоретичними та практичними результатами наукових досліджень, виконаних студентами та аспірантами вищих навчальних закладів і науково-дослідницьких установ України.

Для науковців та студентів ВНЗ та НДІ України.

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

ISBN 978-966-285-637-8

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024



ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА

Науковий комітет конференції:

- Калугін О. М. – голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
- Колосов М.О. – заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
- Мчедлов-Петросян М. О. – завідувач кафедри фізичної хімії, доктор хімічних наук, професор
- Волобуєв М.М. – в.о. завідувача кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук, доцент
- Юрченко О. І. – завідувач кафедри хімічної метрології, доктор хімічних наук, професор
- Дорошенко А. О. – завідувач кафедри органічної хімії, доктор хімічних наук, професор
- Коробов О.І. – завідувач кафедри хімічного матеріалознавства, доктор хімічних наук, професор
- Чебанов В.А. – завідувач кафедри прикладної хімії, доктор хімічних наук, професор

Організаційний комітет конференції:

- Калугін О. М. – голова комітету, декан хімічного факультету, кандидат хімічних наук, професор
- Колосов М.О. – заступник голови, заступник декана з наукової роботи, кандидат хімічних наук, доцент
- Леонова Н.О. – доцент кафедри хімічної метрології, кандидат хімічних наук
- Колесник Я.В. – доцент кафедри неорганічної хімії, кандидат хімічних наук
- Батрак А.С. – інженер кафедри неорганічної хімії
- Марфунін М.О. – аспірант кафедри фізичної хімії
- Харченко Д.В. – аспірант кафедри фізичної хімії
- Іванова А.М. – студент 3 курсу денної форми навчання

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

Урочисе відкриття конференції: 15⁰⁰–15¹⁵

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2024 (ХКЧ'24) - Відкриття конференції

Час: 30 квітня 2024 15:00

Підключитися до конференції Zoom

<https://us04web.zoom.us/j/3724633938?pwd=VXI2blVsZUVGTXdWc3pRKzdaVlIRUT09>

Ідентифікатор конференції: 372 463 3938 Код доступу: 1KzJuD

Відповідальний: доцент Леонова Наталія Олександрівна

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0500455247

Робота в секціях: 15²⁰–17⁴⁰

Секція "Неорганічна та Фізична хімія"

Тема: Хімічні Каразінські читання-2024 (ХКЧ'24) - Секція "Неорганічна та Фізична хімія"

Час: 30 квітня 2024, 15.20

Підключитися до конференції Zoom

<https://us05web.zoom.us/j/83853683430?pwd=MkF0YWg2N3hCbWNQQnVidU1nZ08yZz09>

Ідентифікатор конференції: 838 5368 3430

Код доступу: 03CUxW

Відповідальний за роботу в секції: доцент Христенко Інна Василівна

Контакти:Телефон/Viber/Telegram: 0679512740

Секція «Органічна хімія»

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2024 (ХКЧ'24) - Секція «Органічна хімія»

Час: 30 квітня 2024, 15:20

Підключитися до конференції Zoom

<https://us02web.zoom.us/j/9235505889?pwd=ZzlJdkt4SIE1SkxLNjVhdG9Mc1VEUT09>

Ідентифікатор конференції: 923 550 5889 Код доступу: Hwnk2NSL

Відповідальний за роботу секції: професор Дорошенко Андрій Олегович

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0957408641

Секція «Аналітична хімія»

Тема: Хімічні Каразінські читання - 2024 (ХКЧ'24) - Секція «Аналітична хімія»

Час: 30 квітня 2024, 15:20

Підключитися до конференції Zoom

<https://us02web.zoom.us/j/4019330765?pwd=OTlHbDBZT1FTSUhCa3crZmI1RUptUT09>

Ідентифікатор конференції: 401 933 0765 Пароль: 5y4NPW

Відповідальний за роботу секції: доцент Нікітіна Наталія Олександрівна

Контакти. Телефон/Viber/Telegram: 0996092743

СЕКЦІЇ

Фізична та Неорганічна хімія

<i>Anokhin D. O., Ivanov V. V.</i> L ₁ -regularization in QSAR classification problem	10
<i>Hrytsenko B. Y., Sébastien Fiorucci.</i> Odorant-OBP binding free energy calculations by molecular dynamics	12
<i>Hutsul K. R., Ivanenko I. M., Patrylak L. K.</i> Photocatalytic activity of ZnO/HY Zeolite composite in circulation conditions	14
<i>Klimenkov O. M., Ivanenko I. M.</i> ZnO/bentonite/Ag heterojunction photocatalyst for malachite green dye degradation.....	17
<i>Lohachova K. O., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N.</i> Force field benchmarking for molecular dynamics simulations of main protease of coronavirus SARS-COV-2	19
<i>Prud M. V., Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N.</i> Computer-aided design of hybrid organic-inorganic nanomaterials.....	21
<i>Апалькова В. Є., Пилипенко О. І.</i> Поляризаційні дослідження анодної поведінки титану VT1-0 у змішаному органічно-водному фторидвмісному електроліті	23
<i>Батрак А. С., Калугін О. М.</i> В'язкість сумішей на основі VmimOAc та VmimBF ₄ з диметилсульфоксидом в широкому інтервалі температур.....	27
<i>Боровик А. В., Колесник Я. В., Калугін О. М.</i> Структура та транспортні властивості розчинів NaPF ₆ у сумішах етиленкарбонату з диметилкарбонатом для натрій-іонних акумуляторів: МД моделювання	28
<i>Бут Т. О., Мірошниченко А. А., Борщевич Л. В., Варгалюк В. Ф.</i> Електроосадження кобальту з перхлоратних електролітів з добавками органічних кислот різної природи	30
<i>Галайчак С. А., Данильчук М. В.</i> Електрохімічні покриття системи Ni-Mo-V....	32
<i>Дікарева К. С., Коверга В., Калугін О. М.</i> Сольватна структура LiFSI та LiTFSI в сумішах етиленкарбонату з диметилкарбонатом.....	34
<i>Заболотній Є. В., Зажигалов В. О., Котинська Л. Й., Курмач М. М.</i> Вплив розмірів частинок TiO ₂ та ZnO на фотокаталітичну активність композитів TiO ₂ /SiO ₂ та ZnO/SiO ₂	36
<i>Козлова А. О., Єльцов С. В., Рощина К. В.</i> Особливості впливу цетилтриметіламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення бромфенолового синього в міцелярних розчинах.....	38
<i>Колесников Д. І., Бердник М. І., Іванов В. В.</i> Проблема зовнішнього тестування регресійних моделей QSAR.....	40
<i>Новосельцев І. М., Батрак А. С., Калугін О. М.</i> Міжчастинкові взаємодії в сумішах VmimBF ₄ з диметилсульфоксидом за даними інфрачервоної спектроскопії.....	42
<i>Піскунов І. І., Калугін О. М.</i> Етиламоній формиат чи суміш етиламоніаку та мурашиної ксилоти: челендж для МД моделювання	43

<i>Разапова М. С., Єфімов П. В.</i> Аналіз волюмометричних властивостей сумішей неелектролітів.....	45
<i>Руденко Р. Ю., Черножук Т.В., Калугін О. М.</i> Сольватація іонів Li ⁺ та Na ⁺ в γ -бутиралактоні: молекулярно-динамічне моделювання.....	46
<i>Селезень А., Піскач Л., Хижун О.</i> Електронні властивості сполуки Tl ₂ CdGeSe ₄	47
<i>Сободош Н. Й., Корній С.А.</i> Інгібування корозії алюмінієвого сплаву екологічно безпечною композицією на основі натрію альгінату та цинку ацетату в 0,1% розчині NaCl.....	49
<i>Хирна І. О., Панченко В. Г., Калугін О. М.</i> Ідентифікація іонних трійників у розчинах натрій йодиду та літій броміду в октан-1-олі за результатами кондуктометричного експерименту.....	51
<i>Шафорост І. Г., Єльцов С. В.</i> Дослідження сольового ефекту в кінетиці реакції йодного годинника між йодат та сульфат іонами в кислому середовищі.....	54

Аналітична хімія

<i>Бакуменко О. В., Замлілий В. О. Коновалова О. Ю.</i> Оптимізація розділення ряду синтетичних харчових барвників методом тонкошарової хроматографії.....	57
<i>Лісова М. Р., Юрченко О. І.</i> Атомно – абсорбційне визначення кадмію та цинку в лікувальних сольових сумішах з використанням ультразвуку, пар та стандартних зразків складу на основі ацетилацетонатів металів.....	59
<i>Сабодашко Н. Д., Нікітіна Н. О.</i> Виділення нарингіну зі шкірки грейпфруту методом препаративної високоефективної рідинної хроматографії.....	61
<i>Скрипнік Д. А., Решетняк О. О., Жолудов Ю. Т.</i> Нові 4-заміщені похідні 2'-гідроксихалкону як потенційні люмінофори для ЕХЛ-аналізу.....	63
<i>Тамадаєва В. О., Нікітіна Н. О.</i> Вплив кислотності середовища на активність та показники функціональності біологічного матеріалу.....	65
<i>Шевченко А. О., Буніна З. Ю., Беліков К. М.</i> Мас-спектрометричне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення вмісту As, Cd, Hg, Pb, Tl та Se у волоссі людини.....	67
<i>Шевченко І. Р., Юрченко О. І.</i> Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в лікувально-сольових сумішах.....	69

Органічна хімія

<i>Geleverya A. O., Kovaříček P., Kovalenko S. M.</i> Synthesis of pyridines, pyrimidines and triazoles: closing the gap between clicking and synthesizing	72
--	----

<i>Korobka A., Chebanov V., Eckstein A.</i> Synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole based monomers for further electropolymerization	74
<i>Курпа М. О., Коваленко С. М., Іванов В. В.</i> Classyfing problem of mesoionic systems	76
<i>Барабаш О. В., Остап'юк М. Ю., Остап'юк Ю. В.</i> Дослідження синтетичного потенціалу етил 2 ціано 2 (2 арилгідразиніліден)ацетатів у синтезі 4 аміно 1 арилпіразолів	78
<i>Ващенко А. П., Татарець А. Л., Кривошей О. І.</i> Синтез та дослідження гідрофільного піридиллоксазольного барвника для флуоресцентного мічення протеїнів	80
<i>Циганков О. В., Верещак В. О., Савлук Т. О., Анан'єва В. В., Чебанов В. А.</i> Бісаміди Угї на основі піроліл- β -хлорвінілальдегіду та їх незвичайні трансформації.....	82
<i>Гончаров В. О., Сахно Я. І., Чебанов В. А.</i> Реакція Угї та послідовна комбінація реакцій Угї/Аза-Віттіга на основі α -кетоглутарової кислоти.....	85
<i>Дробот Д. Р., Сабєров В. Ш.</i> Циклічні сульфамідати як універсальні реагенти отримання похідних арилетиламінів	87
<i>Киричок О. О., Єгорова Т. В., Михайлюк П. К.</i> Синтез нових поліфункціональних похідних 1-азаспіро[3.3]гептану та їх застосування в медичній хімії.....	89
<i>Куля Д. Ю., Кут Д. Ж., Кут М. М, Онисько М. Ю.</i> Дослідження регіоселективності електрофільної гетероциклізації 3-аліл-2-алкенілтіохіназолін-4-онів.....	91
<i>Ломинога Є. Р., Задорожній П. В., Кисельов В. В., Харченко О. В.</i> Оптимізація методу синтезу похідних 1Н-перимідин-2-амінів на основі N-(2,2,2-трихлор-1-ізотіоціанатоетил)карбоксамідів.....	93
<i>Мосіна А. О., Іванов В. В.</i> Аналіз та пошук нових біологічно активних сполук для LSD1	94
<i>Павлова В. В., Задорожній П. В., Харченко О. В.</i> Синтез N-(2,2,2-трихлор-1-((5-(феніламіно)-1,3,4-тіадіазол-2-іл)аміно)етил)карбоксамідів	96
<i>Рашевський А. С., Чебанов В. А., Тімохін О. С., Кучер О. В.</i> Синтез оптично активних 2-гетарилетаноламінів	97
<i>Свояков Р. П., Говор І. В., Татарець А. Л., Кулик О. Г.</i> Синтез та дослідження чутливих до мікрооточення сенсорів на основі гемісквараїнових барвників.....	99
<i>Сніжско А. Д., Чепелева Л. В., Гладков Є. С., Рошаль О. Д., Кириченко О. В.</i> Синтез та спектрально-флуоресцентні властивості нових гідрофобно-модифікованих похідних 3-гідроксифлавону.....	101
<i>Файзієв О. О., Колодяжна А. О., Колодяжний О. І.</i> Енантіомерночисті фторвмісні 3-гетероарилалканові кислоти	103
<i>Циганкова В. А., Копіч В. М., Андрусевич Я. В., Волощук І. В., Пільо С. Г., Броварець В. С.</i> Вплив похідних піридину та піримідину на біосинтез фотосинтетичних пігментів в рослинах сорго	105

<i>Черних А. В., Черних А. В., Радченко Д. С., Русанов Е., Волочнюк Д. М., Григоренко О. О., Комаров І. В.</i> Бібліотека конформаційно обмежених аналогів глютамінової кислоти на основі спіро[3.3]гептану	107
<i>Шипов Р. Г., Гладков Є. С., Чепелева Л. В., Кириченко О. В.</i> Синтез та спектрально-флуоресцентні властивості неприродних амінокислот аналогів триптофану	108
<i>Юрков К. Ю., Сахно Я. І., Чебанов В. А.</i> Особливості багатокomпонентних реакцій 5-аміно-3-метилгіо-1,2,4-триазолу з саліциловими альдегідами та піровиноградною кислотою.....	110

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ФІЗИЧНА ХІМІЯ

L₁-REGULARIZATION IN QSAR CLASSIFICATION PROBLEM*Anokhin D. O., Ivanov V. V.*

V. N. Karazin Kharkiv National University

dmitriy25102002@gmail.com

Construction of classification functions is one of the methods of QSAR/QSPR (Quantitative Structure-Activity/Property Relationship) that can be used for selecting systems with desired properties. There are several different approaches for such classification. Among them there are discrimination function, support vector machine, logistic regression, neural networks, etc. The main goal of classification tasks, as well as all QSAR approaches, is finding a relationship between a property and molecular descriptors, which are indices that characterize different aspects of molecular structure. However, there are several thousand known descriptors which can be calculated by using available software or online resources. Thus, selecting a small subset of descriptors that guarantee an adequate description of the considered molecular properties is the "bottleneck" of the QSAR problem.

In addition, choosing a small number of descriptors avoids over-fitting of the developed model, which is a situation where the model perfectly describes the training set but fails to give an adequate prediction for the test set.

There are many ways to select descriptors. Among them we can mention methods based on random selecting, such as genetic algorithms, random forest algorithm, ant colony, etc. In the present work we have applied L₁-regularization method to select descriptors for logistic regression. This method has such advantages over random-based methods as deterministic nature of obtained solutions. It means that one can obtain a set of solutions which depend only from primary data and regularization parameter. We believe that the regression models obtained by L₁-regularization have better predictive ability than other approaches.

In general, the logistic regression function has the following expression:

$$Y_i = 1 / (1 + \exp(-z_i)), \quad z_i = \beta_0 + \sum_j \beta_j X_{ij} \quad (1)$$

where β_j is a j-th regression parameter, Y_i is a class for i-th molecule ($Y = 1$ corresponds to active molecules and $Y = 0$ to inactive ones), X_{ij} – a j-th descriptor of i-th molecule. Calculating a value of this function allows to consider if a molecule is active or inactive. Usually, if $Y > 0.5$, a molecule should be considered as active, otherwise – as inactive.

L₁-regularized model has the following constrain condition:

$$\|\beta_1\| = \sum_j |\beta_j| \leq t \quad (2)$$

Optimization of the L₁-regularized regression function (1) with constrain condition (2) is consistent with the maximum likelihood representation as minimisation problem:

$$Q(\beta) = \sum_{i=1}^n y_i \ln p(x_i, \beta) + (1 - y_i) \ln(1 - p(x_i, \beta)) + \lambda \sum_{j=1}^m |\beta_j| \quad (3)$$

Here λ is a regularization parameter which determines the contribution of regularization constraining, $p(x_i, \beta)$ – calculated value Y_i . There is a correspondence between constraining parameter t in (2) and $1/\lambda$ in (3). An important peculiarity of L_1 -regularization is that for a sufficiently small λ only a few descriptors have non-zero absolute value. Such descriptors can be selected to build a classification function.

We have used LARS-LASSO algorithm to build classification functions of water solubility and melting point [1]. For classification by water solubility a sample of 91 compounds similar to aspirin [2] is given, and a sample of 322 various compounds [3] for melting point. A maximal accuracy of about 70% can be achieved by 5 descriptors in each of two cases (Fig. 1).

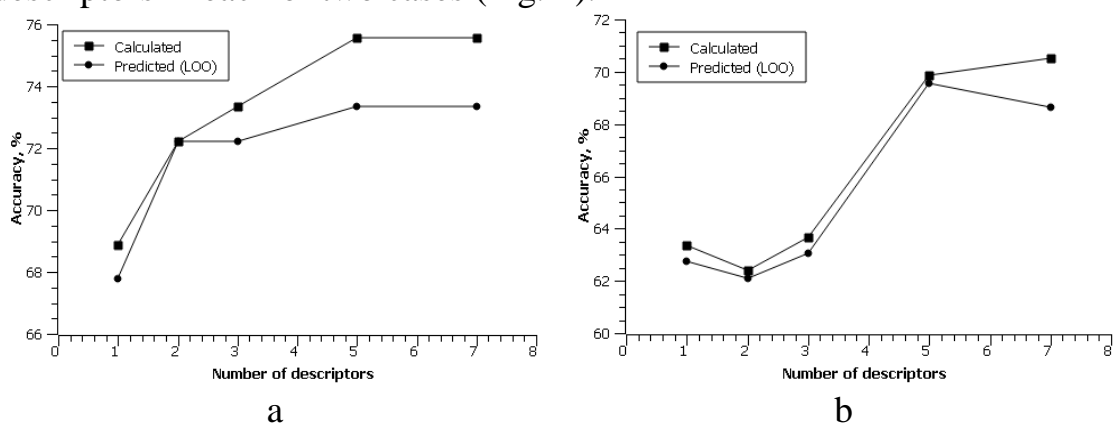


Figure 1. Dependences of accuracy vs number of descriptors for water solubility classification (a) and for melting point classification (b)

[1]. Lee, S.-I.; Lee, H.; Abbeel, P.; Ng, A. Y. Efficient L_1 Regularized Logistic Regression. In AAI Conference on Artificial Intelligence. 2006, 6, 401–408.

[2]. <https://www.chemeo.com/cid/43-227-2/Aspirin>

[3]. Modaressi, H., Dearden, J. C., Modaress, H. QSPR Correlation of Melting Point for Drug Compounds Based on Different Sources of Molecular Descriptors. J. Chem. Inf. Model. 2006, 32, 2, 930-936.

ODORANT-OBP BINDING FREE ENERGY CALCULATIONS BY MOLECULAR DYNAMICS

Hrytsenko B. Y.^{1,2}, *Sébastien Fiorucci*²

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² Université Côte d'Azur, Nice, France

bog.grytsenko24@gmail.com

Odorant-binding proteins (OBPs) are small soluble proteins secreted by auxiliary cells surrounding olfactory receptor neurons, including the nasal mucus of many vertebrate species and in the sensillar lymph of chemosensory sensilla of insects. OBPs are primarily involved in the sense of smell, specifically in the detection of volatile pheromones and other odorants. These proteins are considered to be nonspecific binders and are thought to contribute to the olfaction process by transporting hydrophobic odorant molecules to the olfactory receptors (ORs)[1].

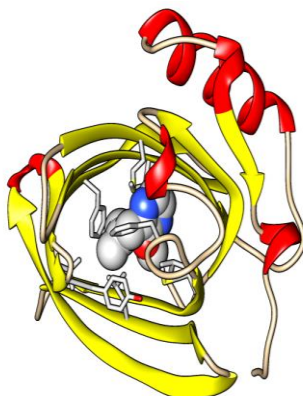


Fig. 1. Structure of the pOBP-IBMP complex

The discovery and identification of OBP proteins were initially made based on their ability to bind to a specific odorant called 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBMP).

We calculated the binding free energies of the protein-ligand system using the MM/PBSA method. X-ray structures obtained from the Protein Data Bank (PDB), particularly PDB ID 1DZK, were used as for the simulations. Molecular dynamics simulations were performed using the pmemd program from the AMBER16 package.

The RMSD is calculated on the heavy atoms of the protein to assess the structural integrity of the system upon ligand binding or unbinding. We can see that the complex structures of protein and ligand system has undergone very low change in conformation alone and then finally reached the equilibration during the course of simulation period and shows the RMSD values settle around 1.5 Å and less than it (Fig.2).

Observing two distinct conformations of the molecule on the RMSD graph (Fig.3) indicates that the ligand is undergoing a conformational change or "flipping"

in the simulation. This behavior suggests that the ligand is exploring different orientations or conformations within the binding site or cavity.

The Molecular Mechanics Poisson–Boltzmann Surface Area method is based on the analysis of configurations obtained from equilibrated MD simulations with explicit solvent or other approaches treating the solvent as a continuum[2].

The GB (Generalized Born) model is a popular method used in MMPBSA to calculate the solvation free energy. In the GB equation, the protein atoms are represented by spheres with a dielectric constant different from that of the exterior of the protein(solvent). Entropy contribution obtained using normal mode analysis (NMA). We tested different GB models (igb=2,5,7,8) during calculation of free binding energy and saw that all models convey the general picture, but igb=5 best reproduces the data close to the experimental ones)[3].

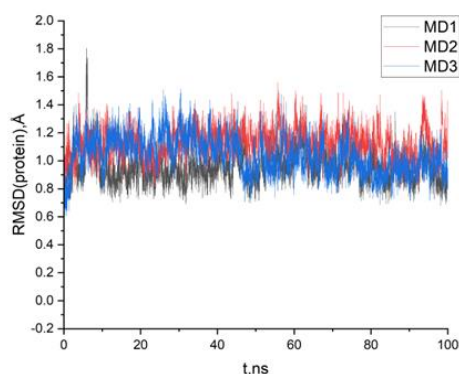


Fig. 2. RMSD(pOBP)

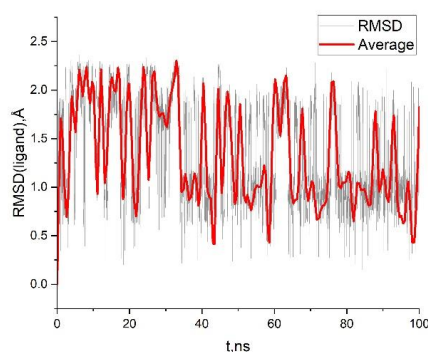


Fig.3 . RMSD(IBMP)

The prospects of this work will be continued to compare the prediction performance on different ligands - to understand why the PB models failed, it would be interesting to try other parameters or force fields.

[1] D. Pes, M. Dal Monte, M. Ganni, P. Pelosi, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry* 1992, 103, 1011–1017.

[2] L. Charlier, C. Nespoulous, S. Fiorucci, S. Antonczak, J. Golebiowski, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007, 9, 5761–5771.

[3] J. C. Gordon, J. B. Myers, T. Folta, V. Shoja, L. S. Heath, A. Onufriev, *Nucleic Acids Res* 2005, 33, DOI 10.1093/nar/gki464.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO/HY Zeolite COMPOSITE IN CIRCULATION CONDITIONS

Hutsul K. R.¹, Ivanenko I. M.¹, Patrylak L. K.^{1,2}

¹ National Technical University of Ukraine, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

² V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

x_gucul1997@ukr.net

Synthetic dyes are widely used in many industries, especially in the textile industry. Dyes are carcinogenic, mutagenic and inhibitors of photosynthesis, they can cause serious harm to human health and aquatic organisms if released into the environment as wastewater [1].

The advanced oxidation process is a well-known method of wastewater treatment to convert toxic organic compounds into harmless products such as carbon dioxide and water. Several semiconductors are used for this process, including titanium (IV) oxide (TiO_2), zirconium (IV) oxide (ZrO_2), copper (II) oxide (CuO), and zinc (II) oxide (ZnO) [2].

The loading of semiconductors on support materials such as zeolites and silica can lead to enhanced photocatalytic activity due to the good dispersion, high thermal and chemical stability of the catalysts. In particular, zeolites have been chosen for several reasons, including their structural and morphological properties such as high surface area, high porosity, and microporous morphology [3]. In addition, the properties of zeolite as an environmentally friendly and safe material have attracted the attention of researchers.

The ZnO/HY Zeolite composite was obtained by impregnating the surface of HY zeolite with a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ suspension [4]. The synthesis scheme is shown in Fig. 1.

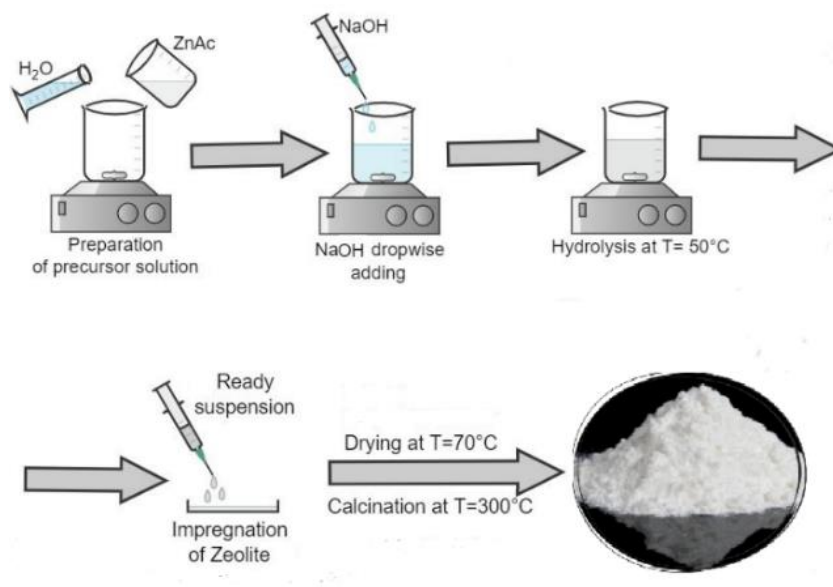


Fig. 1. Scheme of synthesis of ZnO/HY Zeolite composite [4]

The photocatalytic properties of the obtained composite photocatalyst were investigated in circulating conditions. To test the photocatalytic properties and verify the optimal weighting of the obtained ZnO/HY Zeolite composites, an experiment was conducted in which different weights of ZnO/HY Zeolite composites were added to 3 L of a model initial solution of Congo red with an initial concentration of 25 mg/L, namely: 0.2, 0.4, 0.6, and 2.0 g.

The weight of the ZnO/HY Zeolite composite photocatalyst was pre-dispersed in a small volume of aqueous dye solution and the resulting suspension was added to a glass container containing 3 L aqueous dye solution and the pump was turned on to circulate it. For several minutes, the setup was operated in the dark to completely distribute the particles of the ZnO/HY Zeolite composite photocatalyst in the solution volume. Then the UV lamp ($\lambda = 254$ nm and $Q = 24$ W) was switched on. The process of photocatalytic decomposition of dyes in circulating conditions was realized in a laboratory installation; Fig. 2 shows the results of this study.

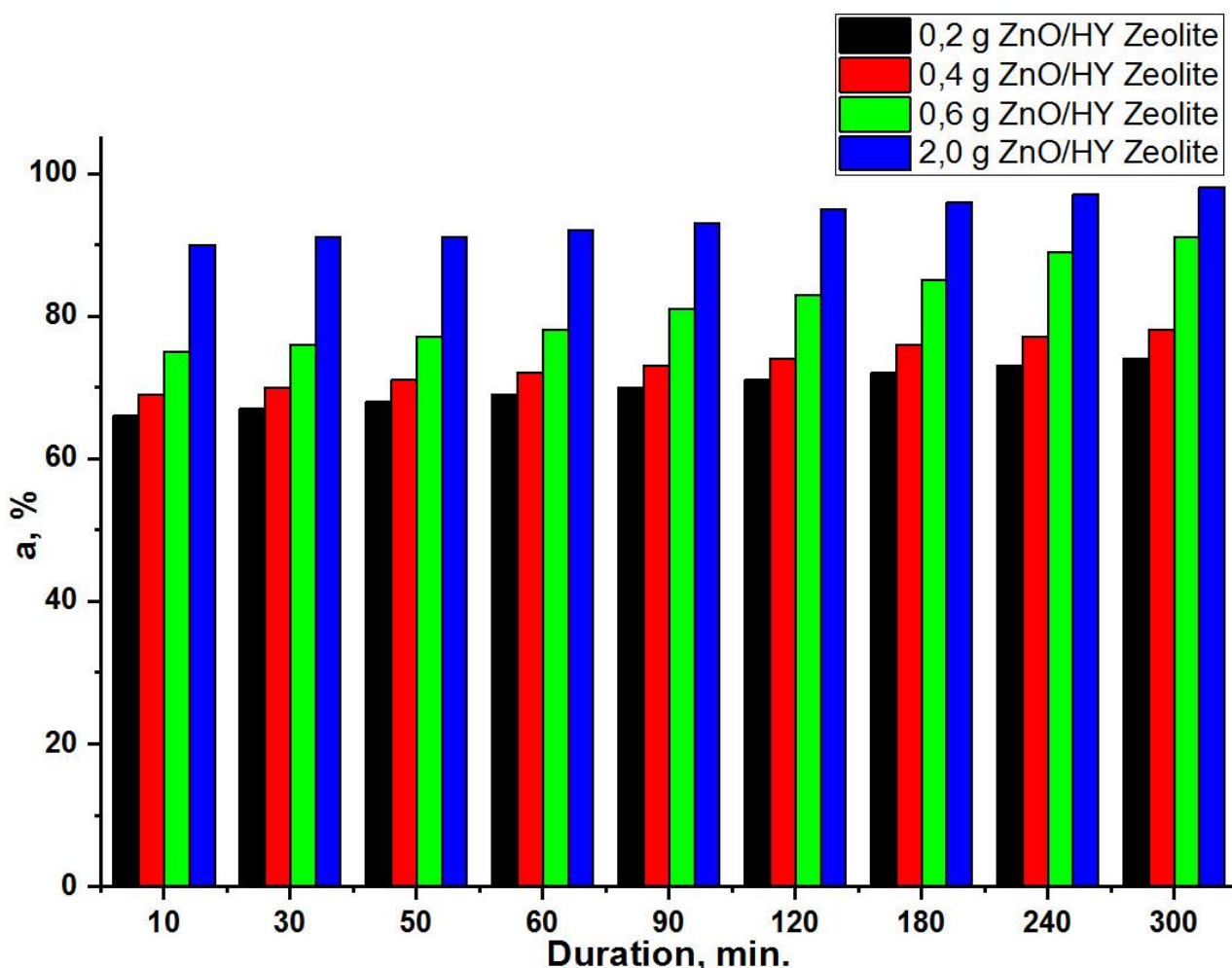


Fig. 2. Degree of photodecolorization of Congo red in circulating conditions

As can be seen from the histograms shown in Fig. 2, the efficiency of the photocatalytic degradation of the studied dye under circulating conditions strongly depends on the mass of the added composite photocatalyst, and does not depend much on the duration of the UV irradiation process.

A solution of Congo red dye with an initial concentration of 25 mg/L and a volume of 3 L was decolorized by 73% in the presence of a 0.2 g weight of ZnO/HY Zeolite composite during 300 min of irradiation. In the case of using a 0.4 g weight, 73% photodecolorization is achieved in 120 min. In the presence of 0.6 g of the composite, 77% photodecolorization in the first 10 minutes and 90% in the next 290 minutes were achieved. But when with the 2 g composite weight, 90% in the first 10 minutes, and 98% of photodecolorization of Congo red in the next 290 minutes were achieved.

Based on the data obtained, it can be concluded that the photocatalytic activity of the synthesized ZnO/HY Zeolite composites is high under conditions close to industrial ones, namely, in a large-volume circulating laboratory installation.

- [1] D. A. Solís-Casados, J. Martínez-Peña, S. Hernández-López, and L. Escobar-Alarcón, “Photocatalytic Degradation of the Malachite Green Dye with Simulated Solar Light Using TiO₂ Modified with Sn and Eu,” *Top Catal*, vol. 63, no. 5–6, 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01240-z.
- [2] N. S. Hassan, A. A. Jalil, F. F. A. Aziz, A. A. Fauzi, M. S. Azami, and N. W. C. Jusoh, “Tailoring the Silica Amount in Stabilizing the Tetragonal Phase of Zirconia for Enhanced Photodegradation of 2-Chlorophenol,” *Top Catal*, vol. 63, no. 11–14, 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01274-3.
- [3] H. Singh et al., “One-Pot Synthesis of Magnetite-ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity,” *Top Catal*, vol. 63, no. 11–14, 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01278-z.
- [4] K. Hutsul, I. Ivanenko, L. Patrylak, O. Pertko, and D. Kamenskyh, “ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation,” *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 13, no. 12, pp. 7601–7609, Dec. 2023, doi: 10.1007/s13204-023-02950-y.

ZnO/BENTONITE/Ag HETEROJUNCTION PHOTOCATALYST FOR MALACHITE GREEN DYE DEGRADATION

Klimenkov O. M., Ivanenko I. M.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

klimenkov.oleksii@ill.kpi.ua

In the post-industrialization era, the textile industry has continued to expand globally, leading to significant accumulations of dyes in wastewater streams. Without proper treatment, these toxic effluents pose risks to both human health and the environment.

A promising solution involves the development of a heterojunction photocatalyst comprising zinc oxide embedded within a bentonite matrix and doped with silver. Zinc oxide is an oxide semiconductor well-known for its crystalline structure, sensitivity to UV radiation, selectivity in degrading organic pollutants, low toxicity, and cost-effectiveness. Bentonite is a clay material that rich in components such as montmorillonite, smectite, feldspars, quartz, calcite, gypsum, iron oxides, as well as amorphous and organic compounds. With its unique surface area, high adsorption capacity, natural abundance and non-toxic nature, bentonite serves as an ideal "skeleton" within the heterojunction. To mitigate recombination effects and enhance the migration of charge carriers (electron-hole pairs), silver particles are incorporated into the heterojunction structure. [1].

The synthesis of the heterojunction was conducted via the sol-gel method. Initially, solutions of zinc acetate (0.18 mol/L) and silver nitrate (0.012 mol/L) in ethanol were prepared by dissolution over a duration of 10 hours at 80 °C. Subsequently, the mixture was cooled to 0 °C using an ice bath, and a dropwise addition of an aqueous solution of NaOH (0.44 mol/L) was performed as a hydrolysis reaction. A gray gel was obtained. Following the hydrolysis stage, pre-roasted bentonite was combined with the filtered gel. The gel was then subjected to an aging process for three days, followed by drying for 1 hour at 100 °C, and ultimately roasted for three hours at 500 °C. The synthesized product is a yellow ZnO/bentonite/Ag powder.

The results of the X-ray analysis for the synthesized ZnO/bentonite/Ag heterojunction, in contrast to both ZnO and ZnO/bentonite, are depicted in the form of diffractograms in Figure 1. Due to analysis data, it can be stated that the ZnO and Ag phases are uniformly dispersed within the monolayer or submonolayer structure of the bentonite matrix, while maintaining its crystalline integrity.

The photocatalytic activity of the ZnO/bentonite/Ag heterojunction was studied in a model heterocatalytic liquid-phase laboratory process under static conditions using a model pollutant, malachite green dye ($C = 100 \text{ mg/L}$) and the obtained values of photocatalytic degradation with ZnO and ZnO/bentonite were compared (Fig. 2).

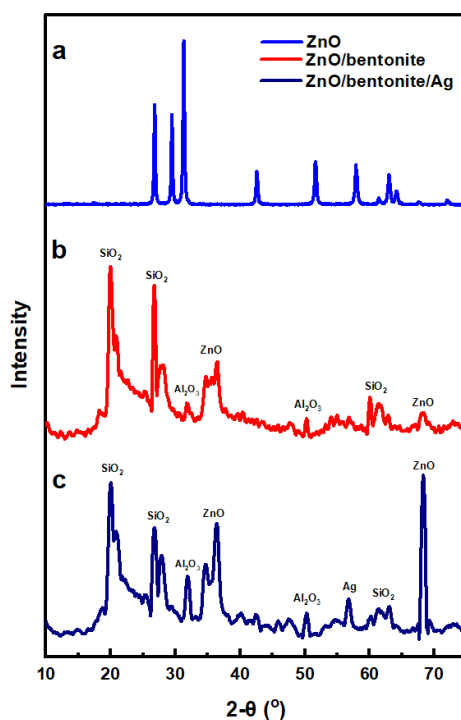


Figure 1 - Diffraction patterns of ZnO, ZnO/bentonite and ZnO/bentonite/Ag

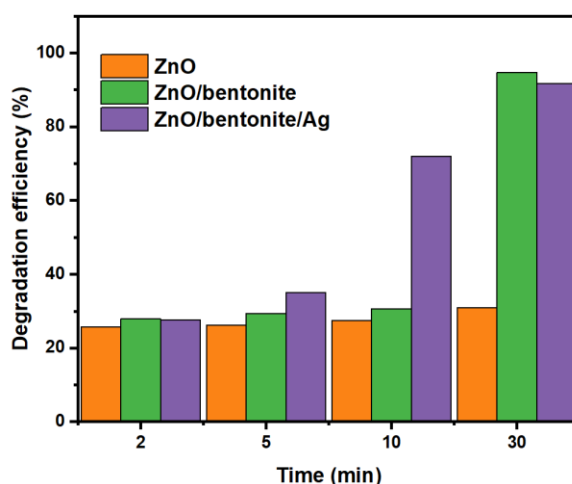


Figure 2 - Degradation efficiency of malachite green in the presence of ZnO, ZnO/bentonite and ZnO/bentonite/Ag

In the presence of the synthesized ZnO/bentonite and ZnO/bentonite/Ag heterojunctions, nearly 95% and 93% photodegradation of the targeted dye was achieved within half an hour of ultraviolet irradiation, respectively. Remarkably, the ternary composite exhibited a 72% degree of photocatalytic degradation within just 10 minutes, representing an improvement compared with ZnO and ZnO/bentonite. Consequently, the synthesized heterojunction demonstrates remarkable photocatalytic activity, particularly notable for its rapid performance within short time frames.

[1] Huang, Z., et al., Construction of Ag₂CO₃/ZnFe₂O₄/bentonite Z-type heterojunction photocatalyst and efficient degradation of norfloxacin. *Opt. Mater. Express*, 2023. 143: p. 114153.

FORCE FIELD BENCHMARKING FOR MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF MAIN PROTEASE OF CORONAVIRUS SARS-COV-2

Lohachova K. O., Kyrychenko A. V., Kalugin O. N.

V. N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq., 4, Kharkiv, Ukraine

ekaterinalogatcheva@gmail.com

The computational chemistry have been extensively employed to guide and streamline drug discovery for coronavirus disease 2019 (COVID-19) [1]. The main cysteine protease (M^{pro}) of coronavirus SARS-CoV-2 is considered a promising target for the development of small-molecule therapeutics against COVID-19 [2]. In particular, MD simulations have become a cornerstone method for studying binding interactions and dynamics of promising drug-like molecules with SARS-CoV-2 M^{pro} . However, it is also recognized that MD simulations of large biomacromolecules critically depend on the quality of empirical force fields.

To establish the optimal conditions for MD simulations of the protease M^{pro} in aqueous solution, we benchmarked four popular biomolecular force fields, such as OPLS-AA, CHARMM27, G54a7, and AMBER03 (Fig. 1).

MD simulations were performed in aqueous solution, so several water models, such as SPC, TIP3P, and TIP4P, were also tested. The crucial criteria for optimal modeling conditions are the preservation of the native structure of the protease M^{pro} in solution during large-scale microsecond MD simulations. The stability of the native structure was assessed by calculating the root mean square displacement (RMSD) of the polypeptide backbone atoms with respect its X-ray structure (PDB ID: 6LU7) (Fig. 1). The enzymatic catalytic activity of M^{pro} was evaluated by the preservation of the native structure of the active center and special positions of the catalytic amino acid residues His41-Csy145 (Fig. 1).

The MD simulations were performed using the GROMACS software package, version 2019.4. The simulations were performed for the *NPT* ensemble. The reference temperature of 298.15 K was maintained constant using a v-rescale weak coupling scheme. A constant pressure of 1 atm was maintained using a Parrinello-Rahman barostat. Periodic boundary conditions were applied to all three directions of the modeled box. The electrostatic interactions were modeled using the Ewald approach (PME) [10] with a long-range cutoff of 1.0 nm. The boundary distance of the Lennard-Jones interaction was also 1.0 nm.

Benchmarking of the performance of four biomolecular MD force fields, such as OPLS-AA, CHARMM27, AMBER03, and GROMOS G54A7, as well as three water models (TIP3P, TIP4P, and SPC) demonstrated that the AMBER03 and G54a7 led to essential loss of the native fold of M^{pro} after 350 ns MD sampling. Based on comparing the preservation of the native fold and the stability of the catalytic site architecture, our data suggest that the combination of OPLS-AA/TIP4P demonstrates the best performance.

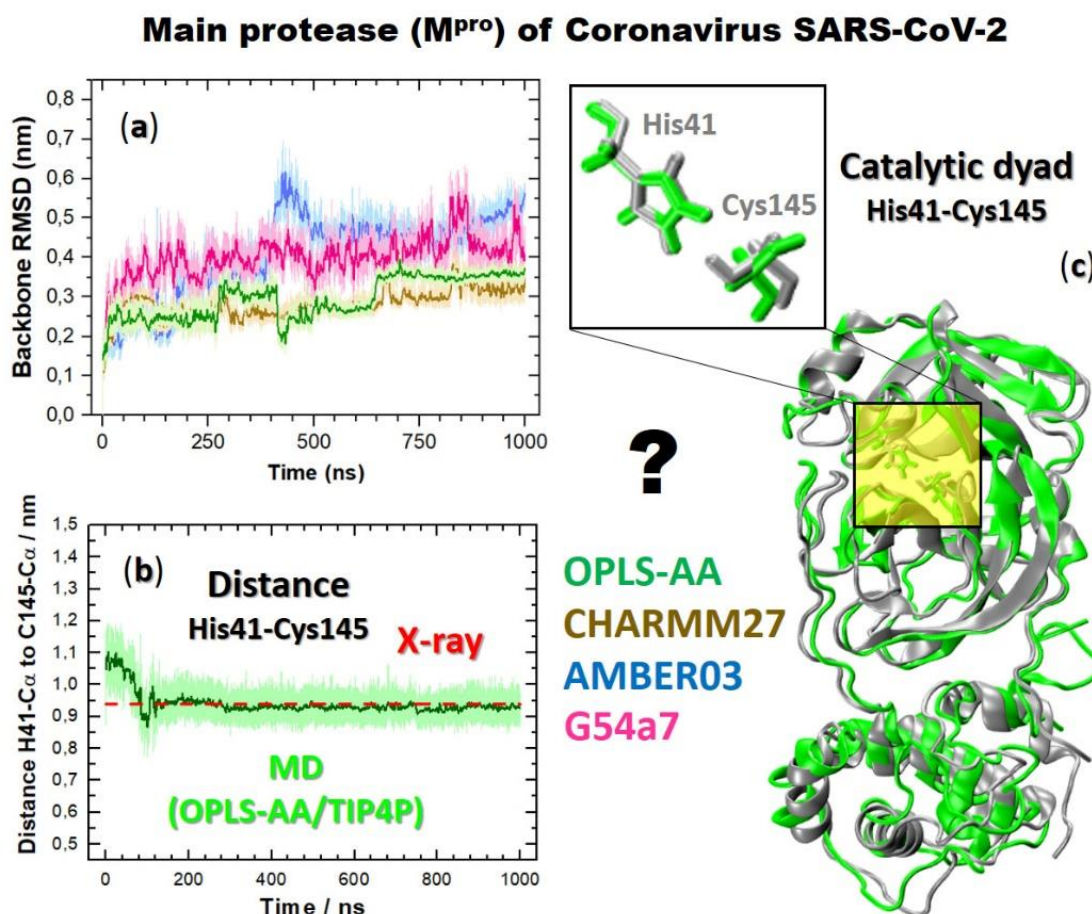


Figure 1. The MD benchmarking of the native folding of SARS-CoV-2 M^{pro}. Time trace of RMSD deviations for M^{pro} backbone atoms (a) and the C α -C α distance for catalytic dyad His41 and Cys145 (b). Overlap of the initial (grey) and final (green) structures of M^{pro} estimated by MD simulations using the OPLS/TIP4P setup (c).

Acknowledgements

The authors acknowledge Grant № 42/0062 (2021.01/0062) “Molecular design, synthesis and screening of new potential antiviral pharmaceutical ingredients for the treatment of infectious diseases COVID-19” from the National Research Foundation of Ukraine.

- [1] Ivanov V., Lohachova K., Kolesnik Y., Zakharov A., Yevsieieva L., Kyrychenko A., Langer T., Kovalenko S. M., Kalugin O. M. Recent advances in computational drug discovery for therapy against coronavirus SARS-CoV-2. *ScienceRise: Pharm. Sci.* 2023, 6(46), 4-24.
- [2] Yevsieieva L. V., Lohachova K. O., Kyrychenko A., Kovalenko S. M., Ivanov V. V., Kalugin O. N. Main and papain-like proteases as prospective targets for pharmacological treatment of coronavirus SARS-CoV-2. *RSC Adv.* 2023, 13 (50), 35500–35524.

COMPUTER-AIDED DESIGN OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANOMATERIALS

Prud M. V.¹, Blazhynska M. M.², Kyrychenko A. V.¹, Kalugin O. N.¹

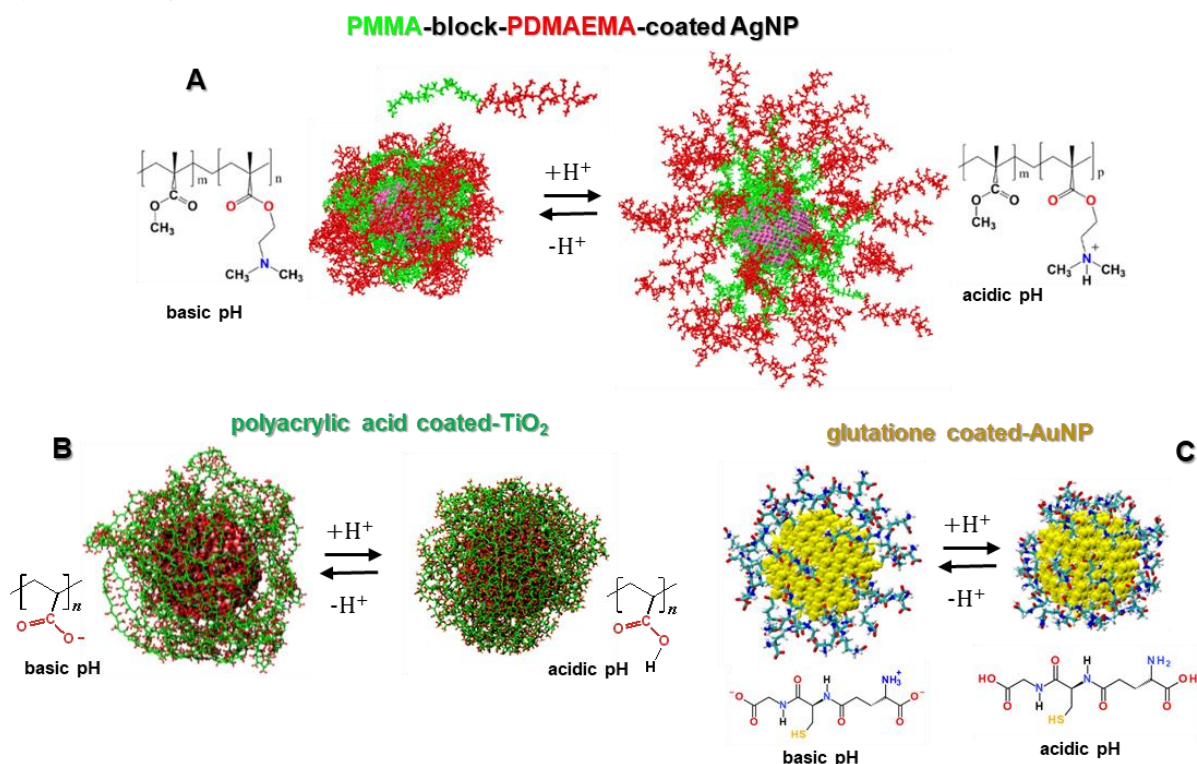
¹ V.N. Karazin Kharkiv National University

² Laboratoire International Associé et Illinois at Urbana-Champaign, Unité Mixte de Recherche n7019, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

mykyta.prud@gmail.com

The rapid development of computer technology has made it possible to introduce various computational tools in nanoscience, which offers opportunities to derive atomistic information about nanomaterials that would be difficult to obtain experimentally [1-2]. Our work summarizes the recent progress in computer-aided design of hybrid organic-inorganic nanoparticles, which provides essential information for their further structure-properties optimization.

Using quantum-chemical calculations and classical molecular dynamics simulations, we have recently developed force fields and atomistic models for surface-functionalized nanoparticles composed of metals (gold, silver) and metal oxides (titanium (IV) dioxide) and coated by “smart” pH-responsive ligands or polymers (Figure 1).



Pic. 1. Summary of studied pH-responsive hybrid organic-inorganic nanomaterials: (A) (PMMA₂₀-b-PDMAEMA₂₀)₄₄-coated AgNP. (B) Amorphous TiO₂ nanoparticle coated by *poly*(acrylic acid). (C) Glutathione-functionalized small-size AuNP with the gold-ligand ratio of 224:25.

The silver nanoparticles (AgNPs) stabilized by the poly(methyl methacrylate)-block-poly(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate) (PMMA-*b*-PDMAEMA) block copolymer exhibit pH-controlled polymer coating. In this system, the tightly bound polymeric structure was formed around the nanoparticle at the basic pH, whereas the loose coating was observed upon PDMAEMA protonation at the acidic pH (Fig. 1A) [3]. Such pH-adaptive behavior opens up the possibility of their use in various medical applications, such as pH-controlled binding, recognition, targeted drug delivery, and controlled drug release.

Another example is amorphous TiO₂ nanoparticles coated with a pH-sensitive *poly*(acrylic acid), which also demonstrate pH-adaptive behavior (Fig. 1B). The polymer-stabilized TiO₂ has many promising practical applications, such as the ability to switch between adsorption-desorption modes under the influence of external factors such as the solution's acidity and ionic strength.

Finally, the development of a MD force field for natural thiol-containing glutathione tripeptide as a stabilizing agent for ultra-small gold nanoparticles (AuNP) allowed us to examine the structural and dynamic properties of these nanomaterials as function of the ligand packing density and solution pH (Fig. 1C). Computer-aided design of glutathione-functionalized AuNPs opens up prospects for the creation of new conjugates with anchored fluorescent dyes for biomedical applications.

In Summary, our work demonstrates that atomistic MD simulation of complex organic-inorganic nanomaterials is a powerful computational tool for designing "smart" pH-responsive metal and metal oxide nanoparticles and optimizing their performance in various practical applications.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Ministry of Education and Science of Ukraine for Grant No. 0122U001485.

- [1] Blazhynska M. M., Kyrychenko A., Kalugin O. N. pH-responsive coating of silver nanoparticles with poly(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate): The role of polymer size and degree of protonation. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125 (22), 12118–12130.
- [2] Kyrychenko A., Blazhynska M. M., Slavgorodska M. V., Kalugin O. N. Stimuli-responsive adsorption of poly(acrylic acid) onto silver nanoparticles: Role of polymer chain length and degree of ionization. *J. Mol. Liq.* 2019, 276 243-254.
- [3] Prud M. V., Kyrychenko A., Kalugin O. N. pH-controllable coating of silver nanoparticles with PMMA-*b*-PDMAEMA oligomers: A molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. C* 2023, 127 (24), 11748–11759.

ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНОДНОЇ ПОВЕДІНКИ ТИТАНУ ВТ1-0 У ЗМІШАНОМУ ОРГАНІЧНО-ВОДНОМУ ФТОРИДВМІСНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Апалькова В. Є., Пилипенко О. І.

Харківський національний університет
міського господарства ім. О. М. Бекетова

valeriia.apalkova@kname.edu.ua

Інтерес до використання змішаних розчинів електролітів з органічно-водним розчинником пов'язаний з можливістю одержання оксидних плівок з регульованою пористістю під час електрохімічного оксидування титану або його сплавів [1]. Основним методом попередньої оцінки поведінки титану в цьому випадку є проведення поляризаційних досліджень, направлених на отримання та аналіз залежностей у координатах «густина струму – потенціал електрода».

Результати поляризаційних досліджень анодної поведінки титанового електрода у етиленгліколь-водних розчинах з додаванням амоній фториду наведені на рисунку 1. Поведінка титану марки ВТ1-0 у змішаних органічно-водних розчинах характеризується одночасним протіканням декількох процесів, що включають хімічне травлення титану внаслідок активації поверхні фторид-іонами за відсутності зовнішньої анодної поляризації, активним розчиненням титану за низьких значень поляризації, електрохімічні процеси формування пасивуючих шарів за значного зміщення потенціалу титану у область позитивних значень.

Наочним відображенням вищевказаного є одержані криві, аналіз яких дозволяє зробити декілька важливих висновків. Наприклад, на рисунку 1, *a* показані поляризаційні залежності, одержані в умовах анодної поляризації зразків у розчинах з різним співвідношенням етиленгліколь:вода. Залежність, одержана за співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50$ (рис. 1, *a*, залежність *I*), має форму, характерну для поляризаційної кривої металу, схильного до пасивації під час анодної поляризації.

На кривій можна виокремити ділянки, які відповідають області активного розчинення титану (від стаціонарного потенціалу до потенціалу піку, що відповідає потенціалу пасивації електрода) та область, яка характеризує пасивний стан металу. У цій області спостерігається спад густин струму до значень 0,8–1,4 мА/см². Слід відзначити, що виходу на стаціонарне значення густини струму не спостерігається – на кривій помітний плавний підйом струму з виходом на максимум при потенціалі приблизно +0,75 В з подальшим поступовим зниженням до 0,8 мА/см². Виділення кисню на зразках на відбувається, що свідчить про формування стійкого пасивного шару на поверхні титану; водночас значення густин струму у цій області пасивації

мають істотні значення, обумовлені хімічними процесами розчинення пасивуючої плівки у електроліті.

Останнє спостереження дозволяє зробити висновок про те, що анодну обробку титану у етиленгліколь-водних розчинах можна розглядати як спосіб комбінованого травлення, що включає процеси електрохімічного розчинення та пасивації титану при поляризації і хімічне розчинення металу за її відсутності. Використання електрохімічних прийомів у даному випадку дозволяє регулювати товщину знятого металу, а хімічне розчинення – отримати розвинену поверхню зразків.

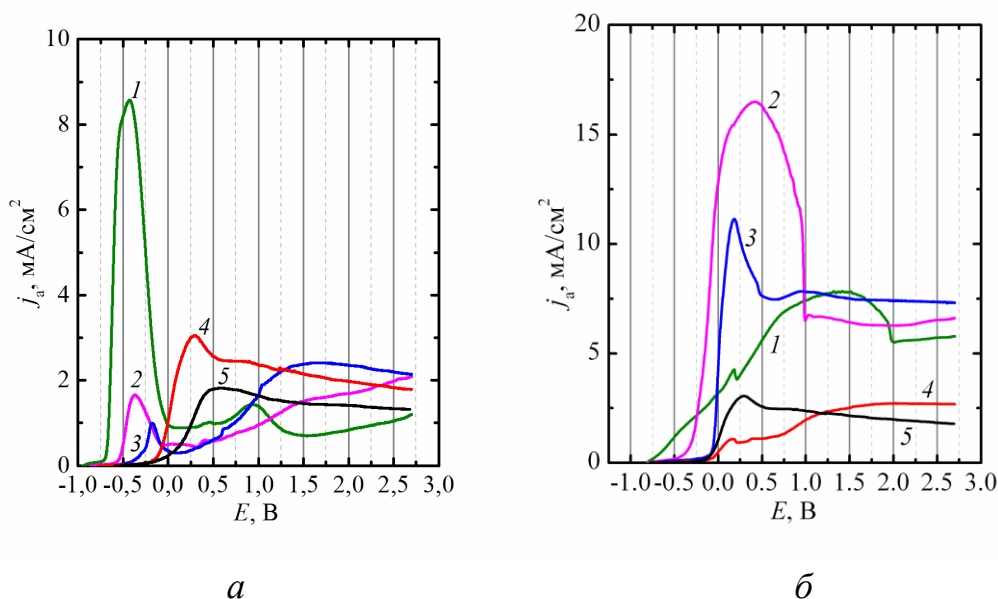


Рис. 1. *a* – поляризаційні залежності титану VT1-0 у етиленгліколь-водних електролітах. $c(\text{HF}) = 3,36 \text{ г/дм}^3$; $c(\text{NH}_4\text{F}) = 50 \text{ г/дм}^3$. $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O})$, об. %: 1 – 50:50; 2 – 60:40; 3 – 70:30; 4 – 80:20; 5 – 90:10. *б* – поляризаційні залежності титану VT1-0 у етиленгліколь-водних електролітах. $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 80:20$ об. %; $c(\text{HF}) = 3,36 \text{ г/дм}^3$. $c(\text{NH}_4\text{F})$, г/дм^3 : 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50.

З рисунку 1, *a* видно, що збільшення частки спирту в електроліті з 50 до 70 об. % обумовлює зниження струму у діапазоні потенціалів електрода до початку пасивації. Очевидно, що у даному випадку етиленгліколь виконує роль інгібуючої добавки, що уповільнює протікання електрохімічних процесів на поверхні титану. Цікавим спостереженням є те, що за потенціалів, більш позитивних, ніж $(+0,88) - (+1,17)$ Струм в області пасивного стану у цих розчинах вищий, ніж за співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50$, тобто ефект інгібування зникає. Можливо, це пов'язане з адсорбцією етиленгліколю і покращенням змочуваності поверхні титану в умовах підвищення вмісту спирту, що обумовлює краще відведення продуктів анодних реакції у об'єм електроліту. Починаючи зі співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 70:50$ і далі на кривих спостерігається зсув потенціалу піку у область позитивних значень. Взагалі за зміни співвідношення від 50:50 до 80:10 потенціал початку пасивації

зсувається від $-0,430$ до $+0,288$ В; за співвідношення 90:10 максимуму струму не спостерігається.

Поляризаційні залежності, одержані на титановому електроді у електролітах з різною концентрацією амоній фториду (рис. 1, б), вказують, що поведінка досліджених зразків в умовах поляризації характеризується наявністю областей, що відповідають активному розчиненню та формуванню поверхневих пасивуючих плівок у областях потенціалів, що мають певні значення для кожної концентрації фториду амонію у розчині. Поляризаційні залежності титану за умов варіювання концентрації амоній фториду мають піки різної форми з різним потенціалом максимуму; це ж відноситься і до діапазону потенціалів, що відповідають протяжності області піку.

Дослідні дані показують, що підвищення концентрації амоній фториду від 1 до 5 г/дм³ (рис. 1, а, залежності 1 і 2) обумовлює зростання густин струму у області потенціалів, що відповідає активному розчиненню титану; зміна вказаного параметру різко змінює форму кривої. Якщо для концентрації $c(\text{NH}_4\text{F}) = 1$ г/дм³ характерне поступове наростання струму у області активного розчинення, то за підвищення концентрації солі у 5 разів область активного розчинення характеризується різким зростанням струму за анодної розгортки потенціалу, що свідчить про суттєве зменшення значення поляризаційного опору анодного процесу. Водночас густина струму в області, що відповідає формуванню пасивного шару на поверхні електрода, під час підвищення $c(\text{NH}_4\text{F})$ змінюється від 5,68 до 6,55 мА/см², що не відповідає ефекту від впливу цього параметру у області активного розчинення.

Подальше підвищення концентрації солі викликає появу нових характерних особливостей ходу поляризаційних кривих. Наприклад, за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 10$ г/дм³ область активного розчинення характеризується стрімким зростанням струму після досягнення потенціалу розкладання електроліту і закінчується гострим піком за потенціалу $+0,188$ В. Водночас глибокої пасивації електроду у даних умовах не відбувається, на що вказують значення густин струму піку і стаціонарного стану (відповідно 11,14 і 7,42 мА/см²); очевидно, що даному значенню струму не відповідає утворення суцільної пасивуючої плівки, яка мала б перешкоджати протіканню електродних процесів за даних умов. Цікавим є те, що за підвищення концентрації амоній фториду до 25 г/дм³ і вище відбувається гальмування електродних процесів (рис. 1, б, відповідно криві 4 і 5). За $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25$ г/дм³ пік струму у області активного розчинення майже відсутній і має вироджену форму; в цілому взагалі можна сказати, що анодна поведінка титану у даному випадку описується як така, що не має чітко визначених зон активного розчинення і пасивації. Поляризаційна крива характеризується поступовим наростанням струму з утворенням двох хвиль і незначним перегином за $E = +0,161$ В. Навпаки, за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 50$ г/дм³ на кривій присутня область, яку можна ототожнити з областю активного розчинення і яка закінчується чітко вираженим максимумом за $E = +0,293$ В. Подальше зміщення анодного потенціалу обумовлює поступове зниження струму, причому при потенціалі $+1,203$ В спостерігається інверсія струму для розчинів, що містять 25 і 50 г/дм³ амоній фториду.

Очевидно, складний характер поляризаційних залежностей, одержаних на титані VT1-0 у етиленгліколь-водних фторидвмісних електролітах, обумовлюється сукупністю хімічних та електрохімічних процесів, що протікають на поверхні титану в цій системі.

За відсутності зовнішньої поляризації поверхня титану піддається хімічному травленню завдяки наявності фторидвмісних компонентів – фторидної кислоти і амоній фториду. Накладання анодної поляризації приводить до протікання двох конкуруючих процесів – анодного травлення титану і формування пасивної плівки за механізмом, що відповідає електрохімічному оксидуванню титану. Водночас не можна виключати можливість хімічного розчинення оксиду за рахунок активуючої дії фтори-іонів [2–4].

Водночас наявність такої сукупності процесів обумовлює можливість проведення анодної обробки титану з формуванням високорозвиненої поверхні металу. Попередня безструмова витримка зразків дозволяє провести розвинення поверхні за рахунок хімічного травлення; застосування електрохімічних прийомів дає можливість подальшого проведення контрольованого процесу формування поверхневого шару металу, яка у електролітах з поверхнево-активними властивостями має забезпечити рівномірність обробки поверхні [5]. Не слід виключати і можливість проведення процесу у режимі електрохімічного полірування за високих позитивних значень анодних потенціалів.

[1] O. Smirnova, A. Pilipenko, A. Nikonov, Yu. Mukhina. Electrochemical formation of oxide films on the titanium alloy of Ti₆Al₄V in ethylene glycol-water electrolytes to produce bioinert coatings and increase the corrosion resistance of medical implants. *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1038. – P. 77–84.

[2] O. Pylypenko, O. Smirnova, A. Sincheskul, A. Nikonov, N. Breslavets. The obtaining two-layer oxide films on titanium medical implants by electrochemical oxidation in aqueous-organic electrolytes. *2021 IEEE 2nd KhPI Week on Advanced Technology, KhPI Week 2021 - Conference Proceedings*. 2021. – P. 387–391.

[3] 37. O. Khoroshev, O. Smirnova, O. Skorynina-Pohrebna, A. Pilipenko. Studying the insulating properties of oxide films obtained on the Ti₆Al₄V alloy in tartaric acid solutions using method of electrochemical decoration by copper. *Chemistry and Chemical Technology*. – 2021. – Vol. 15. – No 4. – P. 526–535.

[4] O. Savvova, H. Voronov, O. Fesenko, O. Smirnova, K. Zhukov, O. Pylypenko. Using the electrochemical etching as a method for the preparation of the titanium surface to get anodic oxide films. *ELNANO 2022 – Proceedings*. – 2022. – P. 348–351.

[5] O. V. Savvova, I. S. Zaitseva, O. L. Smirnova, G. K. Voronov, O. I. Fesenko, O. I. Pylypenko. Electrochemical oxidation of Ti₆Al₄V titanium alloy in malic acid solutions *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2022. – Т. 33. – № 6. – С. 221–225.

В'ЯЗКІСТЬ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ BmimOAc та BmimBF_4 з ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ В ШИРОКОМУ ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР

Батрак А. С., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

asbatrak@karazin.ua

Останніми роками низькотемпературні іонні рідини (ІР) (англ. *room temperature ionic liquids RTILs*), які мають низку унікальних властивостей, знайшли своє широке застосування від аналітичної хімії [1] та переробки біоматеріалів [2] до використання в каталізі [3], органічному синтезі [4], електрохімії [5-6] тощо.

Спектр практичного використання ІР може бути значно розширений завдяки використанню їх в сумішах з молекулярними розчинниками, зокрема диметилсульфоксидом (ДМСО). Однак застосування таких систем обмежується браком інформації щодо фізико-хімічних властивостей таких бінарних систем, зокрема в'язкості. Крім того, помітно висока в'язкість ІР обмежує використання їх у чистому вигляді.

Об'єктами нашого дослідження стали бінарні розчини на основі 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафтороборату (BmimBF_4) та 1-бутил-3-метилімідазолій ацетату (BmimOAc) в ДМСО в широкому інтервалі температур (298.15-368.15 К) та в інтервалі складу $0 < \chi(\text{IP}) < 0.5$.

Отримані експериментальні значення в'язкості добре збігаються з наявними літературними даними при температурі 298.15 К. Залежність від температури оберненої до в'язкості величини – текучості – описано рівнянням Арреніуса, знайдено величини енергії активації для текучості. Також температурні залежності для в'язкості описано рівнянням Фогеля–Фулчера–Таммана та отримано відповідні емпіричні параметри. Із залученням експериментальних даних з електропровідності концентрованих бінарних систем проаналізована можливість застосування правила Вальдена та зроблено висновки щодо іонності досліджуваних систем.

- [1] Llaver, M.; Oviedo, M. N.; Fiorentini, E. F.; Quintas, P. Y.; Trends Environ. Anal. Chem. 2021, 31 e00131.
- [2] Araldi da Silva, B.; de Sousa Cunha, R.; Valério, A.; De Noni Junior, A.; Hotza, D.; Gómez González, S. Y. Eur. Polym. J. 2021, 147 110283.
- [3] Díaz-Sánchez, M.; et al. Appl. Catal. A: Gen. 2021, 613 118029.
- [4] Ge, S.; Zhou, Y.; Sheng, X.; Mao, C.; Zhao, L.; Xu, J.; Qiu, L. Appl. Organomet. Chem. 2021, 35 (4), e6147.
- [5] Silvester, D. S.; Jamil, R.; Doblinger, S.; Zhang, Y.; Atkin, R.; Li, H. J. Phys. Chem. C 2021, 125 (25), 13707-13720.
- [6] Niu, H.; Wang, L.; Guan, P.; Zhang, N.; Yan, C.; Ding, M.; Guo, X.; Huang, T.; Hu, X. J. Energy Storage 2021, 40 102659.

СТРУКТУРА ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ NaPF_6 У СУМІШАХ ЕТИЛЕНКАРБОНАТУ З ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ ДЛЯ НАТРІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ: МД МОДЕЛЮВАННЯ

Боровик А. В., Колесник Я. В., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

nassty.ja@gmail.com

За останні роки набули популярності літій-іонні акумулятори (LIBs), які завдяки високій енергетичній щільності, невеликій вазі та малому саморозрядженню широко застосовують у більшості мобільних електронних пристроях та транспортних засобах з електричним двигуном. Однак, одним з недоліків цього виду акумуляторів є обмежена доступність літію, наслідком чого є зростання цін на LIBs. Таким чином, постає актуальне питання щодо створення альтернативних пристроїв зберігання електричної енергії, які б задовольняли потреби споживачів на високому рівні [1]. Як альтернативу LIBs було запропоновано натрій-іонні акумулятори (SIBs), ґрунтуючись на схожих властивостях натрію і літію.

Метою нашої роботи став прогноз оптимального складу електроліту який потенційно можна застосовувати у натрій-іонних акумуляторах [1-2]. Для цього було проведено молекулярно-динамічне (МД) моделювання розчинів NaPF_6 (0.25-2.25 М) у сумішах етиленкарбонату (ЕС) та диметилкарбонату (DMC) у співвідношеннях 50:50, 30:70, 15:85 (wt %).

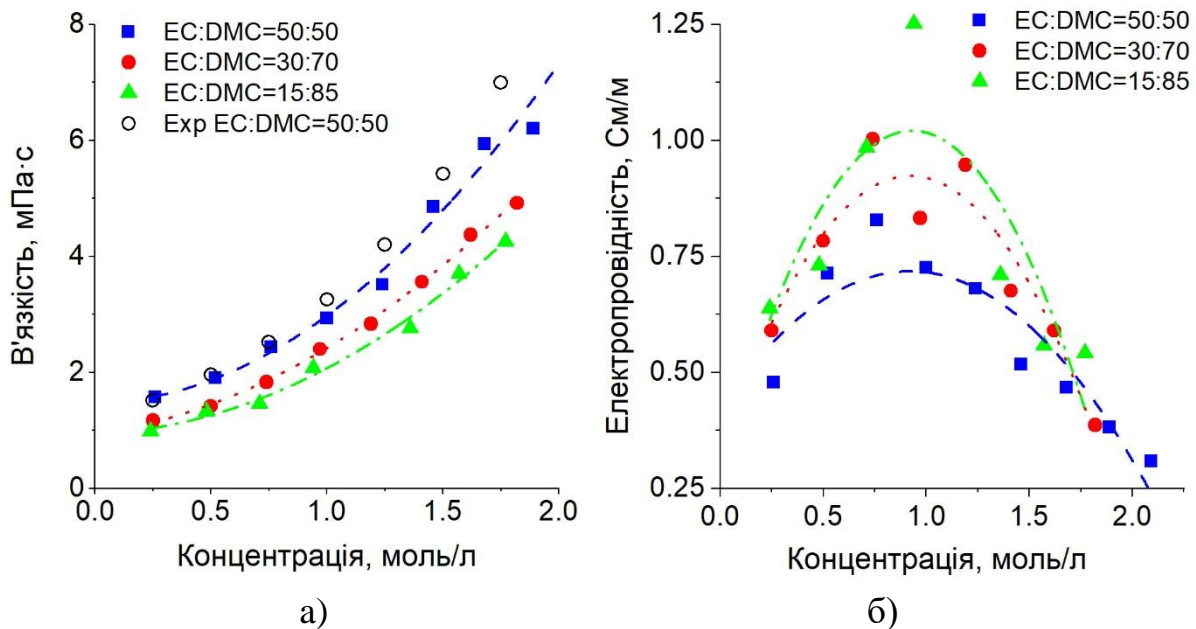
МД моделювання проводились у *NPT* ансамблі при температурі 298.15 К та тиску 1 атм з використанням програмного пакету MDNAES. Врівноваження проводили протягом 1 нс, розрахунок властивостей складався з п'ятдесяти етапів загальною тривалістю 100 нс. На першому етапі були розраховані густини систем з метою валідації результатів МД моделювання. Отримані величини густин системи NaPF_6 у ЕС:DMC=50:50 добре узгоджуються з експериментальними результатами [3], що свідчить про правильність параметрів моделі та можливість подальшого аналізу результатів.

Структурні властивості NaPF_6 у змішаних розчинниках ЕС/DMC були проаналізовані за допомогою функцій радіального розподілу (ФРР) та поточних координаційних чисел (ПКЧ). Було встановлено, що радіус першої сольватної оболонки катіона становить 0.361 та 0.371 нм для ЕС та DMC відповідно. У випадку ФРР аніон – розчинник відстань між координаційними центрами складає 0.427 та 0.459 нм, а розмір першої сольватної оболонки 0.645 та 0.607 нм для P-С_{ЕС} та P-С_{DMC} відповідно. ПКЧ іонів для кожної системи зменшуються при збільшенні концентрації солі. Координаційні числа для Na-O_{ЕС} зі зростанням концентрації змінюються у межах 2.9 – 2.3; для Na-O_{DMC} – від 3.2 до 2.4; у аніонів від 5.1 до 4.1 для пари P-С_{ЕС} та 3.4 – 2.9 для P-С_{DMC}.

Також нами були досліджені транспортні властивості кожної системи, оскільки для використання електроліту у SIBs важливими параметрами є низька

в'язкість (для покращення іонної рухливості) та висока електропровідність [1-2].

У області всіх концентрацій нижчу в'язкість має розчин зі співвідношенням EC:DMC=15:85 (wt %), а найвищу – EC:DMC=50:50 (wt %) (рис. 1).



Як видно з рис.1, для систем EC:DMC=50:50 (wt %) та EC:DMC=30:70 (wt %) максимуми електропровідності знаходяться в області концентрацій 0.6 – 0.8 моль/л. Максимум розчину на основі EC:DMC=15:85 розташований близько концентрації 1 моль/л.

Також нами були розраховані коефіцієнти дифузії та виявлено, що їх значення зменшуються зі збільшенням концентрації солі. Коефіцієнти дифузії катіону Na^+ набувають менших значень у порівнянні з аніонами. Розчини з найменшим вмістом EC показали найбільші значення коефіцієнтів дифузії.

Проаналізувавши отримані результати, ми можемо зробити висновок, що електроліт складу NaPF_6 – EC:DMC=15:85 (wt %) найкраще підходить у якості електроліту для SIBs, оскільки має найвище значення електропровідності при найменшій в'язкості серед всіх досліджених систем.

[1] Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (12), 3529-3614.

[2] Kubisiak, P.; Eilmes, A. Molecular dynamics simulations of ionic liquid based electrolytes for Na-ion batteries: Effects of force field. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121 (42), 9957-9968.

[3] Monti, D.; Jónsson, E.; Boschin, A.; Palacín, M. R.; Ponrouch, A.; Johansson, P. Towards standard electrolytes for sodium-ion batteries: physical properties, ion solvation and ion-pairing in alkyl carbonate solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22 (39), 22768-22777.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ З ПЕРХЛОРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ З ДОБАВКАМИ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Бут Т. О., Мірошніченко А. А., Борщевич Л. В., Варгалюк В. Ф.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

e-mail: timurdnu@gmail.com

Функціональні металеві гальванічні покриття широко використовуються в новітніх технологіях різних галузей промисловості завдяки їх магнітних та каталітичних властивостей. Оскільки до властивостей сучасних матеріалів висуваються жорсткі вимоги, особливо — у поєднанні з екологічною безпекою самого процесу їх синтезу, то розробка нових та удосконалення існуючих технологій у гальванотехніці залишається актуальною задачею.

Нами досліджувався процес електроосадження кобальту на мідну основу із перхлоратного електроліту (базового), що містив добавки деяких карбонових кислот (метанова, пропанова, цитратна, акрилова) (табл. 1). Склад базового електроліту 0,1М $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ та 1М NaClO_4 . Перхлоратний електроліт готували розведенням заздалегідь отриманого концентрованого розчину кобальт(II) перхлорату, який одержували дією концентрованої хлорної кислоти на основний карбонат кобальту. Концентрацію добутого розчину визначали спектрофотометричним методом [1].

Табл. 1. Склад досліджуваних розчинів на основі базового
(1М NaClO_4 , 0,1М $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$)

№	Склад розчину	pH
1	базовий	1,3 – 1,5
2	+ 0,1М метанової кислоти	1,70
3	+ 0,1М пропанової кислоти	1,50
4	+ 0,1М цитратної кислоти	1,45
5	+ 0,1М акрилової кислоти	1,55

У якості робочого електрода використовували мідну фольгу металургійного походження та електролітичну мідь, нанесену на поверхню платиновієї пластинки. Допоміжними електродами слугували графітові стрижні. Оскільки електроосадження кобальту супроводжується виділенням водню, для оцінки енергоефективності процесу гравіметрично вимірювали вихід за струмом металу.

У табл. 2 наведено інформацію про якість кобальтових покриттів, які виділялися з досліджуваних електролітів, та вихід за струмом основного процесу.

Табл. 2. Вихід за струмом (ВС) (%) та якість кобальтового покриття, яке виділялося з досліджуваних електролітів при катодних густинах струму 5-15 мА/см²

Електроліт	Робочий електрод			
	металургійна мідь		електролітична мідь	
	ВС	якість покриття	ВС	якість покриття
1	28,3	темне, зернисте	37,7	світло-сіре, матове
2	30,0	світло-сіре, напівблискуче	22,2	світло-сіре, напівблискуче
3	33,6	світло-сіре, неоднорідне	33,8	світло-сіре, напівблискуче
4	3,8	нерівномірне, темне	3,7	нерівномірне, темне
5	30,5	блискуче	39,3	матове

Аналіз структури осадів кобальту, отриманих з базового електроліту та у присутності карбонових кислот дозволив встановити наступне:

1. Природа мідного електрода, на який електролітично наносили кобальтове покриття, істотно впливає і на якість самого покриття, і на енергоефективність процесу. Так, вихід за струмом в базовому електроліті збільшується на 10% при переході від металургійної міді до електролітичної. При цьому, поліпшується і якість покриття.

2. Органічні кислоти різної природи по-різному впливають на характеристики процесу електроосадження кобальту з перхлоратних розчинів. Під впливом насичених одноосновних органічних кислот (метанової, пропанової) формуються кобальтові плівки задовільної якості, тоді як у присутності трьохосновної кислоти (цитратної), якість покриття різко погіршується, рівно, як і вихід за струмом. Додавання до базового розчину цитратної кислоти зменшує вихід кобальту за струмом до 3-4%.

Найкращі характеристики процес електролітичного кобальтування має у перхлоратному електроліті з добавкою ненасиченої одноосновної кислоти (акрилова). Із таких розчинів вдається отримувати блискучі покриття з найбільшим виходом за струмом — близько 40%.

[1] Зацинська Ю.І. Електровідновлення катіонів кобальту(II) із кислих розчинів /Ю.І. Зацинська, А.О. Борщевич. – Матеріали XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпропетровськ. – 2016. – С.92.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ СИСТЕМИ Ni-Mo-B

Галайчак С. А., Данильчук М. В.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

maksdanhm@gmail.com

Покриття системи нікель-молібден характеризуються високою зносостійкістю та стійкістю до корозії, які покращуються шляхом підвищення вмісту молібдену. Однак, при його вмісті понад 20 мас. % вони втрачають адгезію до підкладки внаслідок внутрішніх напружень, що інтенсифікує утворення тріщин на їх поверхні [1, 2]. Відомо, що властивості бінарних систем можна додатково покращити введенням відповідного третього елемента [3], наприклад, бору, який також сприяє підвищенню їх твердості і зносостійкості після відповідної термообробки. Таким чином, покриття Ni-Mo-B, є чудовими кандидатами для заміни твердого хромування. У цій роботі одержано композиційні покриття Ni-Mo-B із саморегульовального електроліту, що містив суспензію аморфного бору.

Композиційні покриття Ni-Mo-B, товщиною 40 мкм, осаджували із електроліту, що містив 0,2 М NiCl₂, 0,3 М Na₃Cit, 0,04 М SrMoO₄, 4,55 М В за густин струму 0,5; 1,0 і 2,5 А/дм², 22 °С, 300 об/хв протягом 1 години. Залежність вмісту бору і молібдену у покриттях від густини струму осадження представлена на рис.1 а, а їх вихід за струмом на рис. 1 б. Із збільшенням густини струму вміст молібдену зменшувався від ~20,06 до ~3,8 % мас., а бору зростав від 0,91 % мас. (0,5 А/дм²) до 1,95 % мас. (1,0 А/дм²) і далі незначно зменшувався до 1,85 % мас (2,5 А/дм²). Вихід за струмом при збільшенні густини струму зростав (рис. 1 б), така ж тенденція була для осадження покриттів Ni-Mo.

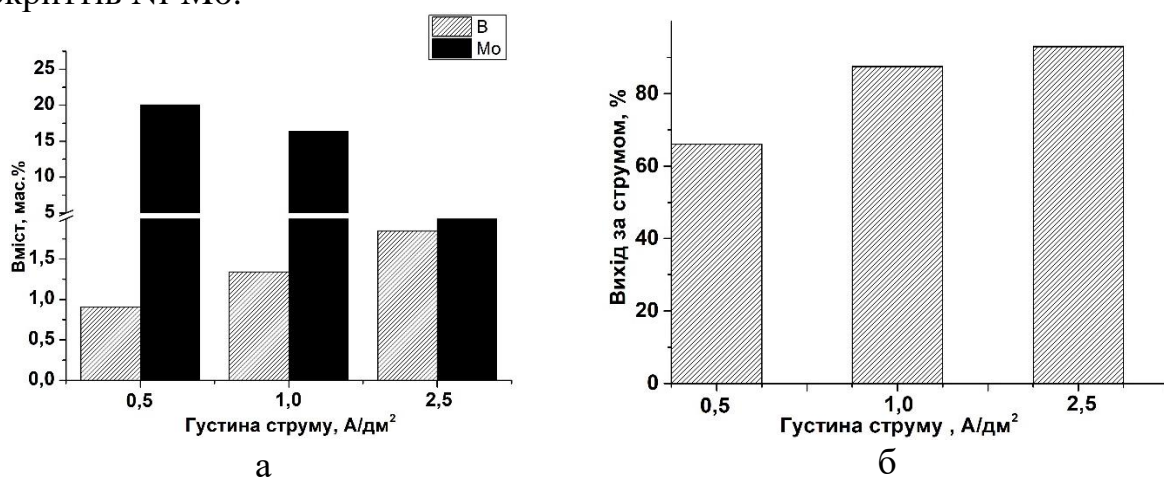


Рис.1. Залежність вмісту бору і молібдену у покриттях Ni-Mo-B (а) та їх виходу за струмом (б) від густини струму осадження.

Включення дисперсних частинок аморфного бору в покриття корінним чином змінює морфологію його поверхні (рис.2). Незначна кількість бору (0,91

% мас.) у покритті приводить до утворення на поверхні покриття крупних, овальної форми агрегатів кристалів, розміром 2...10 мкм, в заглибинах між якими розміщуються окремі частинки бору (рис.2а). При збільшенні його вмісту у покритті утворюється компактніша і однорідніша морфологія (рис.2 б). Збільшення густини струму сприяє посиленню абразивної дії частинок на поверхню покриття і гальмуванню вільного росту кристалів. Внаслідок цього зменшуються розміри скупчень кристалів до 3...6 мкм, утворюються агломерати, і відповідно, поверхня стає більш розвинутою (рис.2 б). Така морфологія пов'язана й вмістом молібдену. При збільшенні густини струму вміст молібдену зменшується, і розмір глобул зростає, і даний чинник має суттєвий вплив на зародження частинок бору.

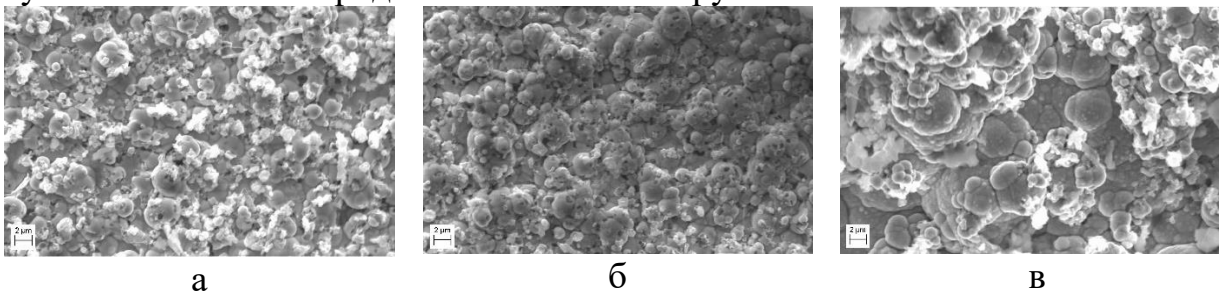


Рис. 2. Морфологія поверхні покриттів, одержаних за густин струму, А/дм²:
а – 0,5; б – 1,0; в – 2,5.

Отримані за вищевказаних режимів електролізу покриття Ni-Mo-B відзначаються наповненням матриці частинками бору та відсутністю дефектів мікроструктури. На частинках бору чи утворених його агломератів, які рівномірно розподілені по товщині шару, відбувається релаксація локальних напружень. Це знижує сумарні внутрішні напруження у покритті, а також ймовірність розтріскування та відшарування покриттів такого типу. Відтак, легування бором покриттів системи Ni-Mo зумовлює утворення більш розвинутої і компактної структури, а також збільшує вміст молібдену, що підвищує корозійну тривкість покриттів.

- [1] Галайчак С. А., Винар В. А., Дацко Б. М., Данильчук М. В. Отримання електрохімічних покриттів системи Ni-Mo із саморегулювальних електролітів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2023. Т. 59. №5. С. 46-50.
- [2] Svitlana Halaichak, Maxym Danilchuk. Electrochemical production of Ni-Mo coatings. *Materials Science and Surface Engineering (MSSE2023): Proceedings of International Young Scientist Conference*. September 27-29, 2023. Lviv, Ukraine, 2023. P. 147–150.
- [3] Halaichak S. A., Vynar V. A., Khoma M. S., Mardarevych R.S., Ivashkiv V. R., Korniy S.A. Increasing corrosion resistance of Ni-Mo composite electrodeposited coatings: Doping with boron. *Materials Letters*. 2023. Vol. 353. e135268.

СОЛЬВАТНА СТРУКТУРА LiFSI ТА LiTFSI В СУМІШАХ ЕТИЛЕНКАРБОНАТУ З ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

Дікарева К. С.¹, Коверга В.^{2,3}, Калугін О. М.¹

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

² Іллінойський університет у Чикаго, Чикаго, США

³ Аргонська національна лабораторія, Лемонт, США

katernadikarieva@gmail.com

Розробка перспективних літій-іонних акумуляторів (ЛІА) безпосередньо залежить від правильного вибору електролітних систем. Найбільш поширеними розчинниками для ЛІА є суміші органічних карбонатів, таких як етиленкарбонат (ЕК) та диметилкарбонат (ДМК) (рис. 1).

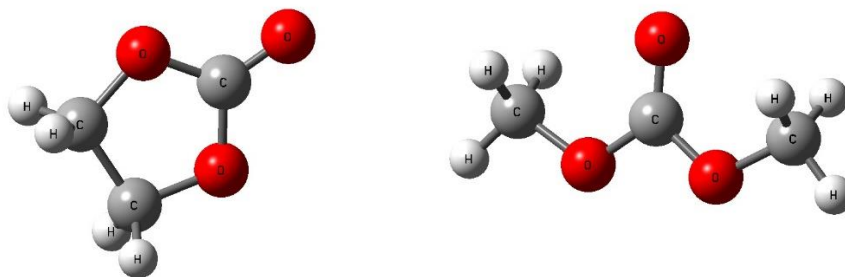


Рис. 1. Структура молекул етиленкарбонату (ЕК) та диметилкарбонату (ДМК).

Відповідно електроліти на основі літєвих солей з аніонами PF_6^- та BF_4^- в сумішах ЕК/ДМК широко застосовуються для виробництва ЛІА, проте такі системи мають низку недоліків та не відповідають сучасним нормам екологічної безпеки. У зв'язку з цим, вирішальним напрямком підвищення ефективності ЛІА та збереження навколишнього середовища є пошук нових безпечних електролітів. Солі на основі аніонів біс(фторсульфоніл)іміду (FSI^-) та біс(трифторметансульфоніл)іміду (TFSI^-) (рис. 2) є перспективними об'єктами для нових ЛІА завдяки їх унікальним фізико-хімічним властивостям, серед яких висока термічна та електрохімічна стабільність. Проте, ефективне використання електролітів на основі цих солей вимагає всебічного розуміння їх структурних та транспортних характеристик. Традиційні експериментальні методи дозволяють отримати надійні макроскопічні транспортні характеристики електролітів (електрична провідність, в'язкість, тощо). З іншого боку, інформація про мікроскопічні характеристики таких електролітів, яка лежить в основі цих властивостей, відсутня в літературі через складність потрійних систем та, часом, недостатній рівень деталізації макроскопічних експериментальних методів. У зв'язку з цим, застосування методів молекулярної динаміки (МД) є ефективною альтернативою експерименту для вивчення складних електролітів для ЛІА.

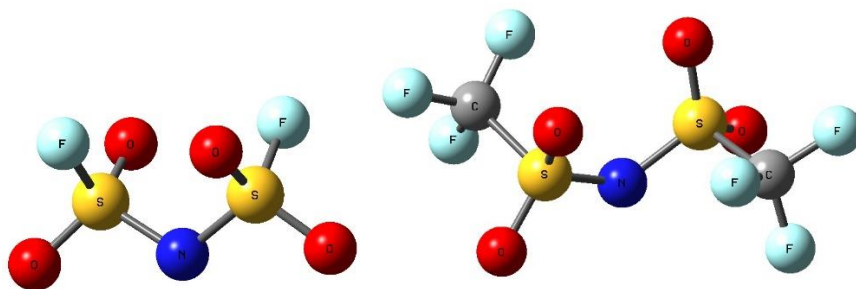


Рис. 2. Структура аніонів біс(фторсульфоніл)іміду (FSI^-) та біс(трифторметансульфоніл)іміду (TFSI^-).

З використанням МД моделювання були досліджені безмежно розбавлені еквімолярні розчини ЕК/ДМК/ LiFSI і ЕК/ДМК/ LiTFSI . За основу було вибране силове поле OPLS/AA з авторським доробком. Зокрема за результатами квантово-хімічних розрахунків на рівні HF/6-31G(d,p)//MP2/cc-pVTZ були отримані парціальні заряди на атомах ЕК, ДМК, FSI^- та TFSI^- за методом CHELPG, а також відповідні внутрішньомолекулярні потенціали.

За результатами МД моделювання проведено аналіз функцій радіального та кутового розподілу, що надало змогу побудувати просторові моделі сольватації іонів у цих системах та сформулювати вплив мікроскопічної структури на транспортні властивості досліджуваних систем.

Дані отримані за результатами МД моделювання дають змогу сформулювати стратегію оптимізації складу електролітів для ЛІА.

ВПЛИВ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК TiO_2 та ZnO НА ФОТОКАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ TiO_2/SiO_2 та ZnO/SiO_2

Заболотній Є. В.¹, Зажигалов В. О.¹, Котинська Л. Й.¹, Курмач М. М.²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

² Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України

evgeniy2019q@ukr.net

Одними з найбільш небезпечних фармакологічних сполук є антибіотики (АБ), до яких належить метронідазол (2-метил-5-нитромідазол-1-етанол, МН), популярний медичний засіб для лікування інфекційних захворювань, які спричинені дією різноманітних бактерій. Поряд з лікувальними властивостями МН має також токсичні та мутагенні характеристики. Тому, видалення залишків цього АБ з стічних вод є актуальною проблемою. Слід зауважити, що більшість АБ і повністю не видаляються з водного середовища такими методами, як адсорбція, озонування та не піддаються біодеградації. До того ж метронідазол має просту структуру, тому його водний розчин застосовуватиметься для фото каталітичної деструкції при використанні $ZnO(TiO_2)/SiO_2$ як фотокаталізаторів.

Аналіз літератури по практичному використанню цих фотокаталізаторів свідчить про залежність константи швидкості фотокаталітичної реакції та ступеня деградації забруднювача від розміру частинок каталізатора, хоч у ряді робіт було показано, що зменшення розміру частинок негативно впливає на їх активність.

В даній роботі синтезовано TiO_2/SiO_2 та ZnO/SiO_2 складні оксидні композити, модифікованих механохімічними (1, 2 та 4 год) та ультразвуковими обробками (0,5, 1 та 2 год); досліджено фотокаталітичну дію зразків у водних розчинах метронідазолу.

Вихідні суміші складних оксидних композитів на основі ZnO та TiO_2 з еквімолярним вмістом реагентів (1:1) були приготовані шляхом змішування відповідних компонентів.

Фотокаталіз проводили протягом 5 годин при опроміненні в ультрафіолетовій області. Концентрація метронідазолу становить 0,015 г/л, концентрація фотокаталізаторів – 0,5 г/л.

Для композитів з TiO_2 при збільшенні часу механохімічної обробки фотокаталітична активність незначно зростає, при збільшенні часу ультразвукової обробки фотокаталітична активність незначно зменшується. Величини константи швидкості деградації та ступінь фотокаталітичної деструкції для метронідазолу високі, хоч для МХО 2 год спостерігається менше значення (табл. 1).

Для композитів з ZnO при збільшенні часу механохімічної обробки фотокаталітична активність зростає, при збільшенні часу ультразвукової обробки фотокаталітична активність незначно збільшується. Величини

константи швидкості деградації та ступінь фотокаталітичної деструкції для метронідазолу високі, окрім МХО 1 год (табл. 2).

Табл. 1 Характеристика композиту $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1:1	L_{TiO_2} , нм	G_1 , %	G_5 , %	K_d , год ⁻¹	K_d , с ⁻¹
вихідний	46,57	41	89	0,53	$1,47 \cdot 10^{-4}$
МХО 1 год	36,22	19	87	0,21	$5,83 \cdot 10^{-5}$
МХО 2 год	16,49	26	82	0,29	$8,06 \cdot 10^{-5}$
МХО 4 год	17,20	34	93	0,42	$1,17 \cdot 10^{-4}$
УЗО 30 хв	45,89	69	99	1,17	$3,25 \cdot 10^{-4}$
УЗО 60 хв	41,62	64	98	1,01	$2,81 \cdot 10^{-4}$
УЗО 120 хв	41,76	59	99	0,88	$2,44 \cdot 10^{-4}$

Табл. 2 Характеристика композиту ZnO/SiO_2

Показано прямопропорційну залежність між ступенем обробки частинок при МХО та УЗО в композиті та їх фотокаталітичними параметрами спостерігається для системи ZnO/SiO_2 1:1. Чіткої залежності між розмірами частинок в композиті та їх фото каталітичними параметрами не спостерігається.

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ЦЕТИЛТРИМЕТІЛАМОНІЙ БРОМІДУ НА ШВИДКІСТЬ ЛУЖНОГО ЗНЕБАРВЛЕННЯ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО В МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ

Козлова А. О., Сльцов С. В., Рощина К. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

eltsov@karazin.ua

Вплив поверхнево-активних речовин на кінетику органічних реакцій є важливою областю досліджень у фізичній хімії. Дослідження в цієї області дозволяє відповісти на питання щодо можливості розробки нових методів для регулювання швидкості хімічних реакцій, а також вивчення їх механізмів.

Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) є поверхнево-активною речовиною, яка широко використовується в різних галузях промисловості та науки. Дослідження впливу ЦТАБ на швидкість хімічних реакцій, в тому числі лужного знебарвлення трифенілметанових барвників, зокрема, бромфенолового синього (БФС) можуть привести до встановлення таких цікавих та незвичних результатів, як наприклад, відволікаючий ефект [1]. Реакції знебарвлення трифенілметанових барвників використовуються, як модельні, в освітньому процесі під час вивчення різних розділів хімічної кінетики [2].

В роботі визначено константи швидкості лужного знебарвлення БФС у воді, та в міцелярних розчинах ПАР різного типу: неіонних Тритон Х-100 (ТХ-100) та Бридж-35, катіонної ЦТАБ, а також змішаних міцеллах ТХ-100 – ЦТАБ та Бридж-35 – ЦТАБ. Встановлено, що збільшення концентрації індивідуальних ПАР, а також вмісту ЦТАБ у складі змішаних міцел призводить до гальмування реакції.

Для аналізу залежностей констант швидкості лужного знебарвлення БФС від концентрації індивідуальних ПАР ТХ-100, Бридж-35 та ЦТАБ було використано модель міцелярного каталізу Пішкевича. Для кожної індивідуальної ПАР отримано високий коефіцієнт кореляції між експериментальними залежностями констант швидкості та теоретичною залежністю за рівнянням Пішкевича.

Також проаналізована залежність констант швидкості реакції для систем, що містять змішані міцели, ТХ-100 – ЦТАБ та Бридж-35 – ЦТАБ. Встановлено, що сповільнення реакції у змішаних системах більш сильне ніж можна очікувати, виходячи з загальної концентрації ЦТАБ у розчині та у складі змішаних міцел. Проведено перевірку, чи підпорядковується константа швидкості у системах змішаних міцел простій адитивній схемі. Показано, що правило адитивності не виконується в досліджених системах, що містять змішані міцели.

[1] Laguta A. N., Eltsov S. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ ion: Comparing

Piszkiwicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models // J. Mol. Liq. 2019. Vol.277. P.70–77.

[2] Laguta A. N., Eltsov S.V ., Mchedlov-Petrosyan N. O. Nitrophenol violet as a new tool for studying of kinetics of reactions in solutions. J. Chemical Education, 2021, 98(9), P.2964–2972.

ПРОБЛЕМА ЗОВНІШНЬОГО ТЕСТУВАННЯ РЕГРЕСІЙНИХ МОДЕЛЕЙ QSAR

Колесников Д. І., Бердник М. І., Іванов В. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

xa13121143@student.karazin.ua

Сучасні розробки матеріалів із заданими властивостями потребують розвинених статистичних моделей для опису кількісних співвідношень «структура – активність» QSAR (Quantitative Structure-Activity relationship). На сучасному рівні теорії такі моделі можуть бути побудовані з використанням багатьох програмних комплексів, які дозволяють отримати регресійне рівняння яке описує зв'язок цільової змінної (активність/властивість) із параметрами, що описують молекулярну структуру. Зазвичай таке рівняння має лінійну (або полілінійну) форму

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i \quad (1)$$

де y – залежна змінна, x_i – молекулярні дескриптори – параметри, які характеризують особливості молекулярної структури, а β – регресійні коефіцієнти.

Звісно, що необхідним етапом побудови регресійної моделі є тестування (валідація) отриманого рівняння. Таку валідацію можна реалізувати у двох варіантах. Перший – так звана «внутрішня» валідація отриманої моделі. Вона характеризує точність апроксимації навчаючої вибірки. Серед параметрів, які характеризують якість апроксимації перш за все слід згадати R^2 – коефіцієнт детермінації та RMSD (Root Mean Square Deviation). Однак внутрішня валідація не може охарактеризувати якість рівняння в контексті опису систем, що не увійшли до навчаючої вибірки. Відповідну характеристику дає «зовнішня» валідація. Ця процедура реалізується шляхом розбиття первинної вибірки на навчаючу та тестову. При цьому виникає ряд теоретичних питань. А саме: 1) яким чином робити таке розбиття; 2) в якій пропорції необхідно проводити таке розбиття; 3) яка мінімальна кількість точок має бути у вибірці для того, щоб отримати адекватні оцінки; 4) як інтерпретувати отримані результати для тестової та навчаючої вибірок.

Для дослідження параметрів прогностичної здатності в представленій роботі було розглянуто дві наступні задачі.

1) Модельна задача. Для простого лінійного рівняння $y = 2x + 1$, розраховано відповідні значення y , у які було внесено нормально розподілені похибки відповідно до стандартних відхилень $\sigma = 0.1, 0.5, 1$.

2) Залежності теплоти утворення насичених вуглеводнів, як функція топологічного індексу Загребської групи (ZM1).

Для двох вище вказаних задач було проведено ряд розрахунків в яких випадковим чином генерувалося розбиття первинної вибірки на навчаючу та

тестову. В результаті було отримано залежності параметрів, які характеризують прогностичну здатність регресійних рівнянь для двох вказаних вибірок. Серед них типовою виявилася залежність R^2 для тестової, від R^2 для навчаючої вибірки (Рис. 1), та залежність RMSD «тестова вибірка – навчаюча вибірка» (Рис. 2).

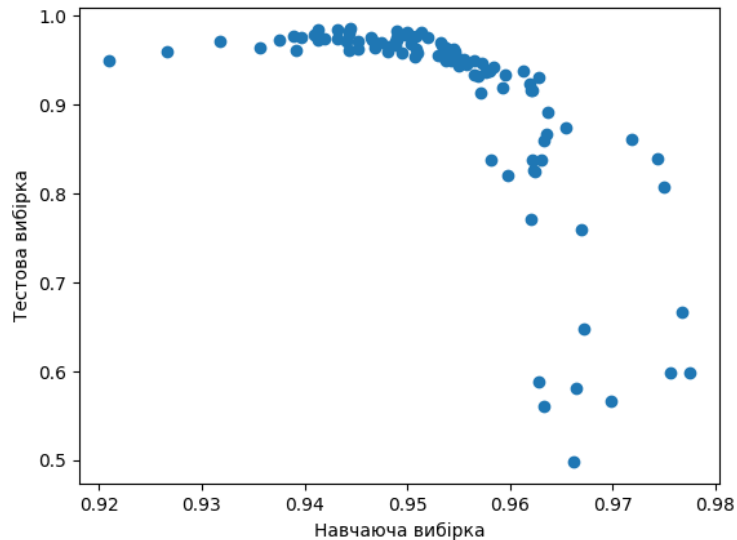


Рис.1 Коефіцієнти детермінації (R^2) тестова вибірка – навчаюча вибірка (залежності теплоти утворення насичених вуглеводнів, як функція топологічного індексу Загребської групи)

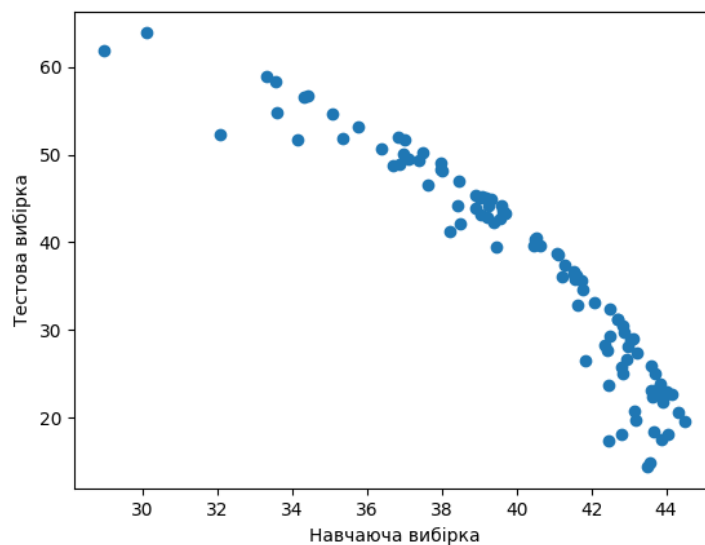


Рис.2 Залежність RMSD для тестової вибірки від RMSD навчаючої вибірки (залежності теплоти утворення насичених вуглеводнів, як функція топологічного індексу Загребської групи)

Таким чином, взагалі кажучи, точність опису тестової вибірки обернено залежить від точності опису навчаючої вибірки. Отже постає проблема такого розділення первинної вибірки, щоб гарантувати добру прогностичну якість отриманої регресійної моделі. Деякі умови такого розділення обговорено в роботі.

МІЖЧАСТИНКОВІ ВЗАЄМОДІЇ В СУМІШАХ VmimBF_4 З ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ ЗА ДАНИМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСОПІЇ

Новосельцев І. М., Батрак А. С., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

novivan2000@gmail.com

Іонні рідини (ІР), як новий клас хімічних сполук, являють собою солі великих, багатоатомних органічних, катіонів і багатоатомних аніонів. Нині у літературі описано величезний перелік сфер застосування як чистих іонних рідин, так їх сумішей з молекулярними розчинниками. Однак, не зважаючи на великий обсяг експериментальних даних із концентраційної залежності фізико-хімічних властивостей сумішей ІР з молекулярними розчинниками, детальна інформація про особливості міжчастинкових взаємодій в таких системах є досить обмеженою.

Метою нашої роботи було встановлення закономірностей впливу складу бінарних сумішей бутилметилімідазолій тетрафтороборату (VmimBF_4) з диметилсульфоксидом (DMSO) на характер та інтенсивність міжчастинкових взаємодій за участю найбільш «кислих» атомів водню імідазольного кільця Vmim^+ та полярних груп розчинника та аніона (рис. 1).

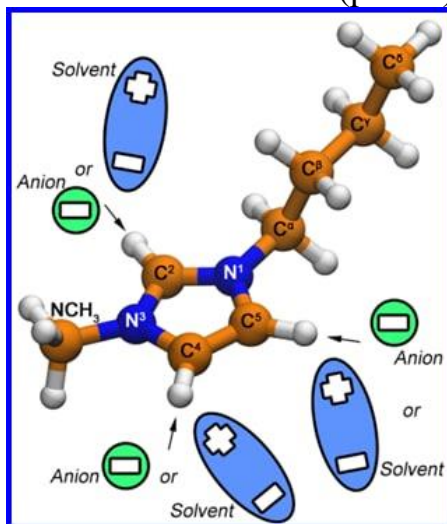


Рис. 1. Схема взаємодії катіона Vmim^+ з аніоном або молекулами DMSO.

Для досягнення цієї мети були отримані ІЧ-спектри чистих компонентів (VmimBF_4 та DMSO), а також їх сумішей у повному діапазоні складу.

З використанням нелінійного методу найменших квадратів було проведено розкладання піків характеристичних коливань на індивідуальні смуги за допомогою функції Фойгта. За отриманими параметрами інтенсивності піку, напівширини на напіввисоту, та положення частоти запропоновані мікроскопічні моделі міжчастинкових взаємодій DMSO з VmimBF_4 у розчинах з різними концентраціями.

ЕТИЛАММОНІЙ ФОРМАТ ЧИ СУМІШ ЕТИЛАМОНІАКУ ТА МУРАШИНОЇ КСИЛОТИ: ЧЕЛЕНДЖ ДЛЯ МД МОДЕЛЮВАННЯ

Піскунов І. І., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

i.i.piskunov@gmail.com

Іонні рідини (ІР) – рідкі солі, які мають температуру плавлення нижче 100 °С, які складаються з органічного катіона та неорганічного або органічного аніона. Окремим класом вважаються протонні іонні рідини (ПІР), в яких має місце частковий перенос протону від кислоти до основи. При цьому має місце рівновага [1]:



Протонні йонні рідини розглядаються як перспективні функціональні матеріали для заміни Нафйону у паливних елементах за рахунок високого значення протонної провідності, яка може бути реалізована як за транспортним механізмом так і за механізмом Гроттгуса [2]. Але точне значення константи рівноваги (1), і, відповідно, ступінь переносу протону у таких системах залишається невідомим.

Молекулярно-динамічне моделювання виявилось найбільш зручним та найменш ресурсозатратним методом для вивчення структури та міжмолекулярних взаємодій в подібних системах та дозволяє належним чином підібрати їхній склад задля тонкого налаштування бажаних властивостей.

Одні із найбільш доступних протонних іонних рідин і, при цьому, ще недостатньо вивченими залишаються ПІР на основі алкіламонієвих солей мурашиної, оцтової та нітратної кислот. Ці іонні рідини просто синтезувати і в них спостерігається рівноважний процес (1) [3].

Мета нашої роботи – провести порівняльний аналіз структурних та динамічних характеристик двох систем: молекулярної суміші етиламоніак-мурашина кислота ($\text{EtNH}_2 + \text{HCOOH}$) (система I) та йонної рідини на основі етиламоній форміату ($\text{EtNH}_3^+ + \text{HCOO}^-$) (система II) (рис. 1) за результатами атомістичного молекулярно-динамічного (МД) моделювання.

Для дослідження систем I та II нами була розроблена модель потенціального поля на основі внутрішньо-молекулярних та міжмолекулярних короткодіючих параметрів згенерованих сервером LigParGen та парціальних зарядів розрахованих за допомогою програми Gaussian v.16.

МД моделювання проводили в *NPT* ансамблі при 298.15 К за допомогою програмного комплексу GROMACS v2021.4 з усередненням результатів по трьом незалежним траєкторіям у фазовому просторі для кожної із систем. Моделювання було проведене у 2 етапи: врівноваження протягом 5 нс та продуктивні прогони протягом 10 нс.

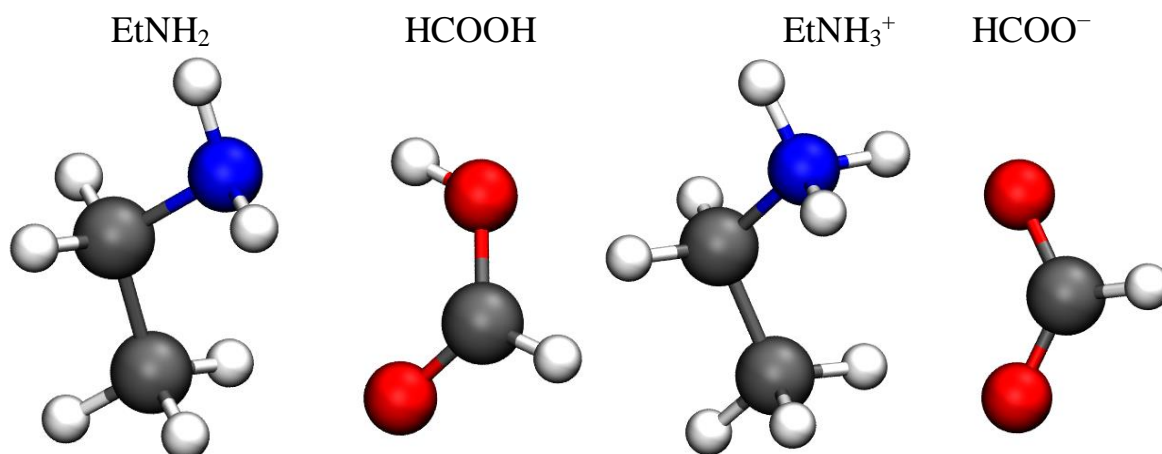


Рис. 1. Досліджувані системи $\text{EtNH}_2 + \text{HCOOH}$ (I) та $\text{EtNH}_3^+ + \text{HCOO}^-$ (II).

За результатами МД моделювання були розраховані функції радіального розподілу, густини, коефіцієнт дифузії, в'язкість та електропровідність систем I та II. На основі порівняльного аналізу отриманих характеристик зроблені висновки про ступінь йонності йонної рідини (система II).

Подяки

Робота виконувалась за фінансової підтримки за Договором № БФ/32-2021 з МОН України на виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна на 2024 рік, державний реєстраційний номер 0121U112886.

Автори вдячні Дмитру Дудареву за корисні консультації щодо використання програмного комплексу GROMACS.

Автори вдячні керівництву Université Côte d'Azur, Ніцца, Франція за можливість проведення розрахунків з використанням ресурсів Azzurra HPC center.

[1] Greaves T., et al. Chem. Rev.. 2008, 108, 206-237.

[2] Wojnarowska Z., et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021 13 (26), 30614-30624.

[3] Fedorov M. V., et al Chem. Rev. 2014, 114, (5), 2978–3036.

АНАЛІЗ ВОЛЮМОМЕТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Разапова М. С., Єфімов П. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

pavel.v.efimov@karazin.ua

Розчини відіграють значну роль у всіх галузях хімії. Одними з найважливіших термодинамічних характеристик розчинів є волюмометричні властивості: густина, молярний об'єм, надлишковий молярний об'єм. Зібрано велику кількість даних за волюмометричними властивостями розчинів і вони активно вивчаються. Аналіз впливу складу та природи компонентів на фізико-хімічні властивості розчинів є актуальною задачею.

Волюмометричні властивості зазвичай розглядають у термінах молярних об'ємів. Особливий інтерес представляють граничні парціальні молярні об'єми. Для правильного визначення граничних парціальних молярних об'ємів необхідний великий обсяг даних в області розведених розчинів. У той же час більшість неелектролітних розчинів досліджено з типовим кроком шкали складу $\sim 0,1$ одиниці мольної частки, що становить лише десяток точок для кожної системи. Таким чином, використання рівнянь з великою кількістю параметрів є некоректним. Незважаючи на колосальну кількість вивчених систем (близько ста тисяч наборів даних, більше мільйона експериментальних точок), переважна більшість даних, крім визначення надлишкового молярного об'єму, ніяк не аналізується.

У цій роботі запропоновано підхід до аналізу залежності молярних об'ємів від складу системи з використанням ефективних граничних парціальних молярних об'ємів компонентів (\bar{V}^*) у межах малого набору даних. Це дозволить використовувати великий матеріал, зібраний у науковій літературі. За літературними даними густини бінарних сумішей води, ДМСО, ацетонітрилу, спиртів та ін. розраховано значення ефективних граничних парціальних молярних об'ємів компонентів для досліджуваних систем. В рамках підходу можна представити перетворені дані в лінеаризованому вигляді, що дозволяє візуально оцінювати адекватність апроксимації:

$$f(x, V(x), V_1, V_2) = V_1^* \cdot (1 - x) + V_2^* \cdot x$$

Більшість розглянутих систем добре описується в рамках запропонованого підходу. Кращі результати спостерігаються для апротонних систем. Проаналізовано залежність розрахованих параметрів від температури та тиску.

Показано взаємозв'язок розрахованих величин з параметрами рівняння Редліха-Кістера. Розроблений підхід узагальнено для багатокомпонентних систем. Розраховані параметри для тернарних систем (вода-ДМСО-ацетонітрил та ін.). Результати добре співвідносяться з аналогічними для бінарних систем. Показано можливість використання запропонованого підходу для прогнозування волюмометричних властивостей сумішей неелектролітів.

СОЛЬВАТАЦІЯ ІОНІВ Li^+ ТА Na^+ В γ -БУТИРАЛАКТОНІ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Руденко Р. Ю., Черножук Т.В., Калугін О. М.

Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

rudenko.rusja@gmail.com

Літій-іонні акумулятори (LIBs) – популярний тип хімічних акумуляторів, які є універсальними і можуть використовуватися в різних сферах. Не дивлячись на їх переваги, такі як висока енергетична щільність, низький саморозряд, простота обслуговування, відсутність «ефекту пам'яті», умовна екологічна безпечність, вони мають певний ряд недоліків.

Натрій-іонні акумулятори (SIBs) наразі розглядаються як більш дешева альтернатива літій-іонним. Хоча LIBs та SIBs мають однакову функціональну будову, але для розробки SIBs потрібна детальна інформація про фізико-хімічні властивості та мікроскопічні параметри іонної сольватації катіону натрію у відповідному електролітному розчині.

В якості розчинників для електролітів в обох типах акумуляторів використовують головним чином суміші диполлярних апротонних розчинників, таких як 1,2-ДМЕ+ПК, ЕК+ДМК та інші. Розчинники мають відповідати певним вимогам, таким як висока електрохімічна стійкість, низька в'язкість (< 3 мПа·с), висока діелектрична проникність (>35), широкий інтервал рідкого стану. Серед індивідуальних розчинників на особливу увагу заслуговує гамма-бутиролактон (γ -БЛ, рис. 1), діелектрична проникність та в'язкість якого (43,83 та 2,4 мПа·с, відповідно) цілком відповідають вказаним вимогам.

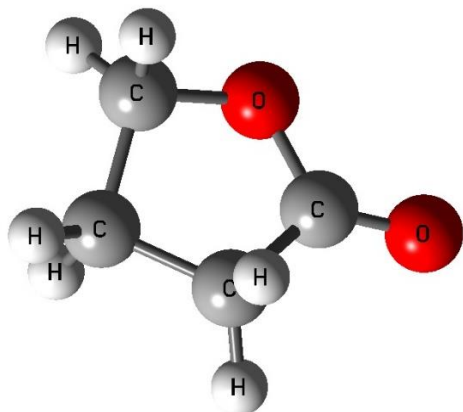


Рис. 1 Структура молекули γ -БЛ за результатами квантово-хімічних розрахунків на рівні M062X/6-311++g(d,p).

В роботі було досліджено мікроскопічну структуру та динамку іонної сольватації в безмежно розведених розчинах Li^+ та Na^+ γ -БЛ при температурі 298 К за допомогою метода молекулярно-динамічного моделювання та проведено порівняльний аналіз відповідних характеристик.

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $Tl_2CdGeSe_4$ Селезень А.¹, Піскач Л.², Хижун О.³¹ Національний університет водного господарства та природокористування² Волинський національний університет імені Лесі Українки³ Інститут Францевича НАН України

a.o.selezen@nuwm.edu.ua

У системі $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ при однаковому співвідношенні вихідних компонентів встановлено утворення сполуки $Tl_2CdGeSe_4$, що є подібною до тетраарних сполук з Cu, Ag і лужними металами [1-5].

Елементарна комірка сполуки $Tl_2CdGeSe_4$ належить до $PIG I-42m$ [6]. Було виміряно електронну структуру сполуки $Tl_2CdGeSe_4$ [7]. Як видно з рис. 1, рентгенівський фотоелектронний спектр (РФС) поверхні досліджуваного зразка $Tl_2CdGeSe_4$ має особливості, що відносяться до основних рівнів його атомів.

Спектральні особливості РФС, котрі описано для Оксигену та Карбону, є пов'язані із кисневмісними формами, що адсорбувалися на поверхні сполуки $Tl_2CdGeSe_4$ через контакт з повітрям лабораторії перед початком РФС-дослідів. Проте, як видно з рис. 1, інтенсивності адсорбованих кисневмісних форм та вуглеводнів, невеликі, а після обробки Ar^+ -іонами (5 хв) суттєво знижуються.

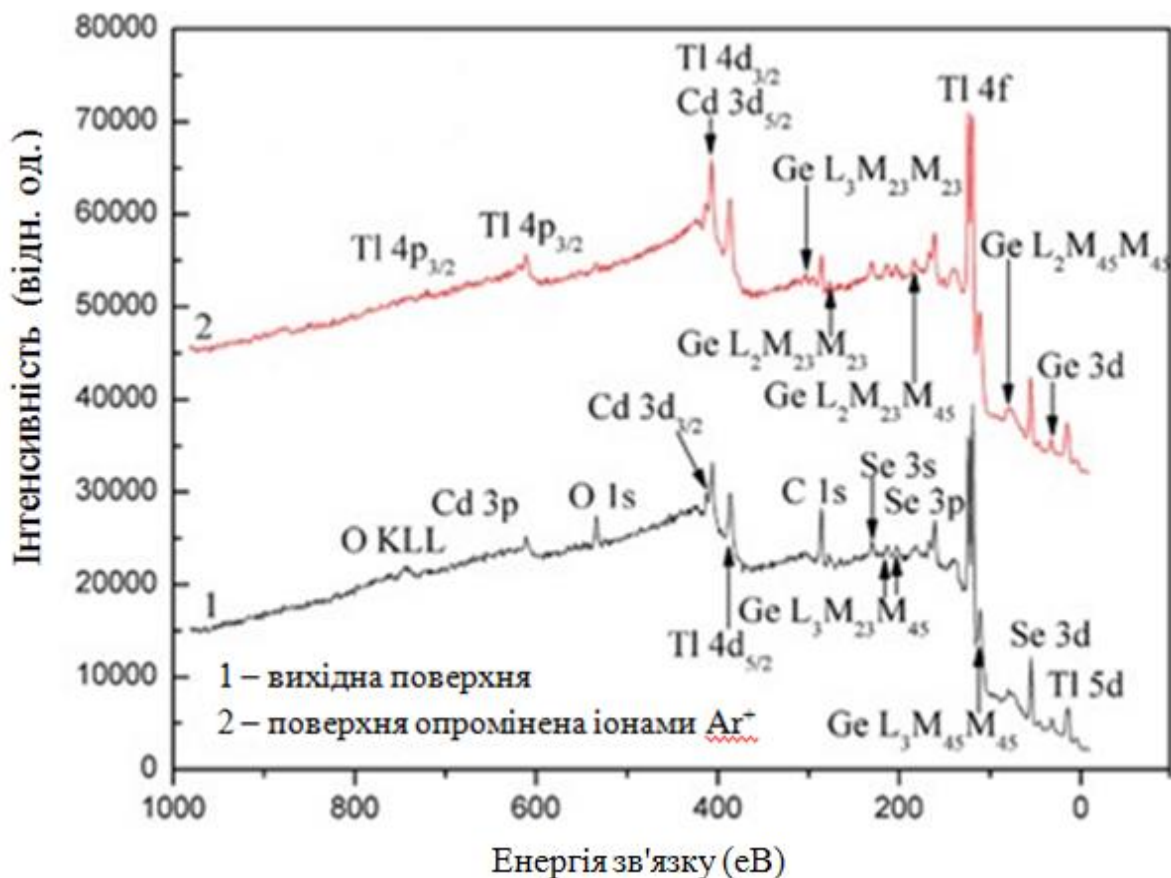


Рис. 1. Оглядові XPS-спектри досліджуваної поверхні кристала $Tl_2CdGeSe_4$: 1 – вихідної та 2 – підданої обробці іонами Ar^+ [7]

Тому, поверхня сполуки $Tl_2CdGeSe_4$ показує невелику гігроскопічність. Ця особливість поверхні сполуки $Tl_2CdGeSe_4$ може пригодитись при роботі в установках, що працюють в умовах вологостей навколишнього середовища.

- [1]. Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Dydchak I.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Marchuk O.V. Single crystal preparation and crystal structure of the $Cu_2Zn/Cd,Hg/SnSe_4$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 340, Issues 1–2, 26 June 2002, Pages 141-145. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00006-3)
- [2] Maria Ibáñez, Doris Cadavid, Reza Zamani, Nuria García-Castelló, Victor Izquierdo-Roca, Wenhua Li, Andrew Fairbrother, Joan Daniel Prades, Alexey Shavel, Jordi Arbiol, Alejandro Pérez-Rodríguez, Joan Ramon Morante, Andreu Cabot. Composition Control and Thermoelectric Properties of Quaternary Chalcogenide Nanocrystals: The Case of Stannite $Cu_2CdSnSe_4$. *Chem. Mater.* 2012, 24, 3, 562–570. <https://doi.org/10.1021/cm2031812>
- [3] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk The $Ag_2Se-CdSe-SnSe_2$ system at 670 K and the crystal structure of the $Ag_2CdSnSe_4$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Volume 335, Issues 1–2, Pages 176-180. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01845-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01845-X)
- [4] Baohua Sun, Jianqiao He, Dr. Changsheng Song, Dong Wang, Kejun Bu, Guoheng Yin, Dr. Xian Zhang, Prof. Fuqiang Huang An Intermediate Band Material $K_2CdSnSe_4$ and Its Visible-Light Photocatalytic Activity. *ChemistrySelect* 2017, 2, 5655-5659. <https://doi.org/10.1002/slct.201700731>
- [5] Jian-Han Zhang, Daniel Clark, Ashley Weiland, Jennifer A Aitken. $Li_2CdGeSe_4$ and $Li_2CdSnSe_4$: Biaxial nonlinear optical materials with strong infrared second-order responses and laser-induced damage thresholds influenced by photoluminescence. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2017, 4(9), 1472-1484. <https://doi.org/10.1039/C7QI00004A>
- [6] Selezen A. O., Olekseyuk I. D., Myronchuk G. L., Smitiukh O. V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds $Tl_2BII DIVX_4$ (BII–Cd, Hg; DIV–Si, Ge; X–Se, Te) and isothermal sections of the $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$ systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 289, 121422 (2020). (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>)
- [7] Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Hieu N.N., Pham Kh.D., Khyzhun O.Y. Quaternary $Tl_2CdGeSe_4$ selenide: Electronic structure and optical properties of a novel semiconductor for potential application in optoelectronics. *Journal of Solid and State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122453. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122453>

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ НАТРІЮ АЛЬГІНАТУ ТА ЦИНКУ АЦЕТАТУ В 0,1% РОЗЧИНІ NaCl

Сободощ Н. Й.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

natkasobodosh@gmail.com

Сплави алюмінію широко застосовуються в аерокосмічній та автомобільній галузях промисловості, у суднобудуванні та будівництві. Однак, через наявність інтерметалічної зміцнювальної фази алюмінієві сплави схильні до локальної корозії. Одним із найпростіших, технологічних та ефективних способів гальмування корозії алюмінієвих сплавів є використання інгібіторного захисту [1]. Сьогодні для цього використовують синтетичні інгібітори, які містять шкідливі для навколишнього середовища та людини речовини. Тому актуальним є створення інгібіторів корозії на основі екологічно безпечних продуктів рослинного походження. Ефективними компонентами інгібіторів можуть стати природні полімери (полісахариди), зокрема натрій альгінат [2], перевагами яких є дешевизна та наявність відновлюваної сировини. Тому метою цієї роботи було дослідити ефективність захисту алюмінієвого сплаву від корозії у нейтральному розчині композицією на основі натрію альгінату та цинку ацетату.

Для досліджень використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т. Корозивним середовищем слугував 0,1% розчин NaCl, в який додавали як інгібітори корозії – натрій альгінат $((C_6H_7O_6Na)_n)$ та цинк ацетат $((CH_3COO)_2Zn)$. Для інгібування середовища використовували ці сполуки як окремо, так і їх композиції зі сталюю сумарною концентрацією 2 g/l. Натрій альгінат та цинк ацетат було придбано в ТЗОВ СФЕРА СІМ. Електрохімічну поведінку зразків алюмінієвого сплаву у корозивному та інгібованих розчинах досліджували методом потенціодинамічної поляризації, використовуючи потенціостат/гальваностат VersaStat 3 (AMETEK Scientific Instruments), насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Струм корозії визначали з поляризаційних кривих графо-аналітичним методом.

Поляризаційні криві сплаву після 24 h витримки у 0,1% розчині NaCl з додаванням натрію альгінату, цинку ацетату так їх композиції наведено на (рис.1). В хлоридному розчині та за окремого використання натрію альгінату спостерігали найвищі значення катодних та анодних струмів корозії металу. Дещо більшу ефективність інгібування сплаву виявлено за окремого використання цинку ацетату. Однак, за інгібування корозивного розчину композицією густина струму корозії сплаву була найнижчою (рис. 1, табл. 1), при цьому потенціал корозії сплаву зміщувався у бік позитивних значень.

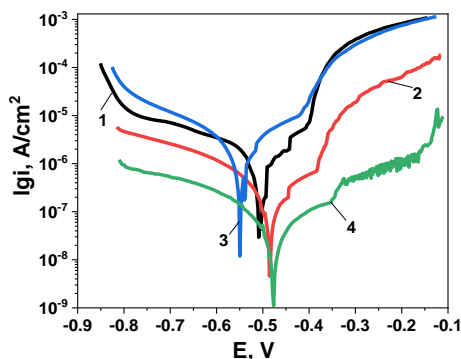


Рис. 1. Поляризаційні криві сплаву після 24 h експозицій у 0,1% розчині NaCl з додаванням інгібітора за: 1- неінгібоване середовище, 2- 2 g/l цинку ацетату, 3- 2 g/l натрію альгінату, 4- по 1 g/l натрію альгінату та цинку ацетату

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після 24 h експозиції у контрольному та інгібованих розчинах

Експозиція	24h	
середовище	E_{corr} , V	i_{corr} , A/cm ²
0,1%-розчин NaCl	-0,5	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2 g/l (CH ₃ COO) ₂ Zn	-0,48	$5,9 \cdot 10^{-7}$
2 g/l (C ₆ H ₇ O ₆ Na)n	-0,54	$1,4 \cdot 10^{-6}$
1 g/l (CH ₃ COO) ₂ Zn та 1 g/l (C ₆ H ₇ O ₆ Na)n	-0,47	$4,6 \cdot 10^{-8}$

Отже, виходячи з даних поляризаційних досліджень, корозійна тривкість сплаву Д16Т в 0,1 % розчині NaCl суттєво підвищується за використання екологічно безпечної інгібувальної композиції на основі полісахариду – натрію альгінату та цинкової солі оцтової кислоти. Встановлено, що вона може ефективно інгібувати корозію алюмінієвого сплаву в 0,1% розчині NaCl. Інгібувальна дія цієї композиції пояснюється тим, що молекули альгінату за рахунок своїх гідроксильних і карбоксильних функціональних груп здатні адсорбуватися на поверхні алюмінієвого сплаву.

[1] Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. 15 - Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection // Intermetallic Matrix Composites, – 2018, – P. 425–462.

[2] Umoren S. A., Solomon M. M., Saji V. S. Chapter 11 - Alginate and its derivatives // Polymeric Materials in Corrosion Inhibition, Elsevier, – 2022. – P. 271-286.

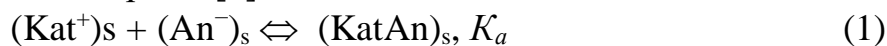
ІДЕНТИФІКАЦІЯ ІОННИХ ТРІЙНИКІВ У РОЗЧИНАХ НАТРІЙ ІОДИДУ ТА ЛІТІЙ БРОМІДУ В ОКТАН-1-ОЛІ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Хирна І. О., Панченко В. Г., Калугін О. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

irina.khirnaya@ukr.net

Сучасні теорії розчинів електролітів досить непогано описують концентраційну залежність електричної провідності в розчинниках з високими значеннями діелектричної проникності та в розбавленому діапазоні концентрацій [1-3]. У дуже концентрованих розчинах або розчинниках з низьким значенням діелектричної проникності через сильну асоціацію електролітів поряд з іонними парами [4]



утворюються іонні трійники



що вимагає як ідентифікації їх утворення так і їх врахування при описі концентраційної залежності електричної провідності.

Метою роботи є аналіз концентраційної залежності електричної провідності розчинів натрій іодиду та літій бромиду в октан-1-олі (октанолі) з метою виявлення межі утворення іонних трійників поряд з утворенням іонних пар, а також розрахунки граничної молярної електричної провідності і констант асоціації іонів в іонні пари та іонні трійники з літературних експериментальних даних з електричної провідності [5, 6].

Розрахунки граничної молярної електричної провідності та констант асоціації проводили за рівнянням Лі-Уїтона для симетричних електролітів та складноасоційованих електролітів з використанням програм LOPT та TRIPLE (автори Калугін О.М., Платухін В.Ф.) [7] та за методикою [8].

Початкові наближення для іонної граничної молярної електричної провідності розраховували з використання правила адитивності іонних граничних молярних електричних провідностей та з використанням добутку Писаржевського-Вальдена [9].

Параметр найбільшого наближення іонів задавали за моделлю Бартеля [10]: $R = r^+ + r^- + d_s$.

З аналізу покровкових розрахунків (починаючи з 5 експериментальних точок та до максимальної концентрації) граничної молярної електричної провідності (Λ_0) та констант асоціації в іонні пари (K_a) (1) (проведених з використанням програмного пакету LOPT), було встановлено, що дисперсія апроксимації (σ_Λ) знижувалася до концентраційної межі $(3-9) \cdot 10^{-4}$ моль/л, а

потім починала зростати. Збільшення σ_A , може бути обумовлене неврахуванням утворення нових, більш складних частинок у розчині (2)-(3).

Одночасні розрахунки граничної молярної електричної провідності іонів (Λ_0) та іонних трійників (Λ_{0T}) і констант асоціації іонів в іонні пари (K_a) (1) та іонні трійники (K_T^+) та (K_T^-) (2)-(3) проводили з використанням програмного пакету TRIPLE. Початкові наближення для R , Λ_0 та K_a використовували такі ж, як і при розрахунках за рівновагою (1). Початкові наближення для Λ_{0T} задавали як $\Lambda_{0T} = 1/3 \Lambda_0$. При розрахунках приймали, що $K_T^+ = K_T^-$.

Аналіз результатів розрахунків показав, що при врахуванні рівноваги утворення іонних трійників у розчині дисперсія апроксимації значно зменшилася, що вказує на необхідність врахування рівноваги утворення іонних трійників (2)-(3).

Сумарна гранична молярна електрична провідність іонних трійників не завжди дорівнює 1/3 чи 2/3 від сумарної граничної молярної електричної провідності простих іонів, як часто довільно приймають в літературі.

Константи асоціації іонів в іонні пари, розраховані з урахуванням утворення іонних трійників (2)-(3) добре узгоджуються зі значеннями, одержаними з використанням лише рівноваги (1) та з літературними даними [5, 6]. Одержані значення констант асоціації іонів в іонні трійники на два-три порядки менші, за значення констант асоціації іонів в іонні пари.

[1] Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-aqueous electrolyte solutions in chemistry and modern technology. Topics in Current Chemistry. Springer. Berlin, Now York., 1983. P. 33–144.

[2] Elshazly S., Grigo M. Properties of electrolyte solutions determined by means of conductance measurements. III. The influence of the chain length of alcohols of potential parameters. Z. Phys. Chem., 1984. Bd. 265, H.3. S. 417-432.

[3] Conway B.E., Barradas R.G. Chemical Physics of Ionic Solution. Wiley. New York., 1966. 622 p.

[4] Fuoss R.M., Accascina F. Electrolytic Conductance. New York.: Interscience., 1959. 279 p.

[5] Beronius P., Pataki L. On the Study of Triple Ion Formation. Sodium Iodide in 1-Octanol at 25 oC. Acta Chim. Sci. Hung., 1980. V. 103, No 1. P.17-25.

[6] Beronius P., Lindbak T. On the Study of Trople Ion Formation. Acta Chem. Scand. A., 1978. V. 32. P. 423-428.

[7] Kalugin O.N., V'yunnik I.N. Some Questions Concerning Conductometric Data Processing. Complex Associated and Unsymmetrical Electrolytes. Russ. Zh. Obshch. Khim., 1989. V. 59. P. 1633–1637.

[8] Kalugin O.N., Panchenko V.G., V'yunnik I.N. A Conductometric Study of Ionic Association and Interparticle Interactions in Solutions of 1-1 Electrolytes in Ethyl Acetate at 5–45. Russ. J. Phys. Chem., 2005. V. 79(4). P. 629-634.

[9] Krumgalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contributions in Non-aqueous Solutions by Indirect Methods. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 1983. V. 79, No 3. P. 571-587.

[10] Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions. *Modern. Aspects. Electrochem.* N.-Y.-L.: Plenum Press, 1979. V. 13, Ch. 1. P. 1-79.

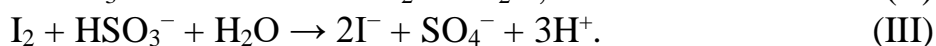
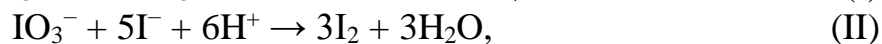
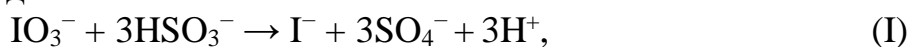
ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬОВОГО ЕФЕКТУ В КІНЕТИЦІ РЕАКЦІЇ ЙОДНОГО ГОДИННИКА МІЖ ЙОДАТ ТА СУЛЬФІТ ІОНАМИ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Шафорост І. Г., Єльцов С. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

eltsov@karazin.ua

Проведено вивчення кінетичних закономірностей реакції, яка перебігає між йодат та сульфит іонами в підкисленому розчині – так званої реакції Ландольта або йодного годинника. Вважається, що механізм цієї реакції складається з трьох стадій:



Колір розчину, в якому перебігає реакція Ландольта різко змінюється з безбарвного на синій, коли іон сульфиту повністю витрачається, і в розчині з'являється вільний йод, утворюючи з крохмалем комплекс синього кольору. Під час дослідження цієї реакції визначають час, коли розчин набуває інтенсивного синього забарвлення, τ . Можна вважати, що константа швидкості реакції Ландольта обернена до часу, який відповідає зміні кольору реакційної суміші, коли безбарвний розчин перетворюється на темно синій, тобто, $k \sim 1/\tau$, де k – константа швидкості реакції. Встановлено, що перша стадія реакції є найповільнішою, а третя стадія – найшвидшою; друга стадія може бути проведена та досліджена окремо, вона відома, як реакція Дашмана [1]. Реакція йодного годинника в різних модифікаціях широко використовується, як демонстраційний експеримент під час вивчення хімічної кінетики [2].

Перша стадія реакції Ландольта, яка визначає її швидкість, перебігає між іонами, тому слід очікувати залежності загальної швидкості реакції від концентрації іонів у розчині. Класичне трактування первинного сольового ефекту проводиться на основі рівняння Бренстеда-Б'єррума. Додавання інертних солей змінює іонну силу розчину i , отже, активність реагуючих іонів, що, в свою чергу, буде впливати на час завершення реакції. Рівняння Бренстеда-Б'єррума прогнозує прискорення реакцій між іонами одного знаку заряду зі збільшенням іонної сили (позитивний сольовий ефект) та уповільнення для реакцій між протилежно зарядженими іонами (негативний сольовий ефект).

В роботі проведено аналіз впливу солей на швидкість реакції Ландольта, з використанням експериментальних даних, які були отримані в роботі [3]. Виявлено збільшення часу реакції τ при додаванні до реагуючої системи сульфатів літію, натрію і калію, в той час як для сульфату магнію залежність містить максимум. Наявність цього максимуму можна пояснити, беручи до уваги, що стадія (I) перебігає між негативно зарядженими іонами, а стадія (II) –

між протилежно зарядженими іонами. Таким чином, можна передбачити можливість наявності максимуму на залежності часу реакції від концентрації для кожного електроліту, але він з'являється тільки в тому випадку, коли розчинність використаної солі є доволі високою та дозволяє його досягти.

Було оцінено вплив доданої солі на величину, обернену до часу перебігу реакції, $1/\tau$, за допомогою рівняння Бренстеда-Б'єррума. Розширене рівняння краще описує залежність константи швидкості від іонної сили створеної додаванням електроліту (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4). Тенденція описується правильно, але кореляція теоретичної та експериментальної залежностей не є ідеальною. Оскільки для залежності τ від концентрації доданого MgSO_4 , був спостережений максимум, то для аналізу були взяті лише експериментальні точки, що знаходяться до цього максимуму. При цьому, навіть, така «скорочена» залежність погано корелює з теоретичною, яка відповідає рівнянню Бренстеда-Б'єррума; це, можливо, пов'язано із частковим перебігом гідролізу катіона магнію.

- [1] Cseko G., Varga D., Horvath A.K., Nagypal I. Simultaneous investigation of the Landolt and Dushman reactions // *J. Phys. Chem. A*. 2008, Vol.112, No.26, P.5954.
- [2] Barrera L.A., Escobosa A.C., Alsaihati L.S., Noveron J.C. Conducting a low-waste iodine clock experiment on filter paper to discern the rate law // *J. Chem. Educ.* 2019, Vol.96, No.1. P.165.
- [3] Klemm L.H. The isothermal salt effect in the iodine clock reaction // *Proceedings of the Indiana Academy of Science*, 1951, P.129.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗДІЛЕННЯ РЯДУ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Бакуменко О. В., Замлілий В. О. Коновалова О. Ю.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

aleksa.aleksandra65@gmail.com

Досліджено можливість поділу синтетичних харчових барвників E122, E124, E131 та E133 методом тонкошарової хроматографії з використанням рухомих фаз на основі поверхнево-активних речовин. Встановлено вплив концентрації поверхнево-активних речовин на параметри утримування барвників при використанні пластинок Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ-254.[1]

Оцінювали вплив на рухливість синтетичних харчових барвників катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду в інтервалі концентрацій від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0.1 моль/л. рН елюентів варіювали в інтервалі від 1 до 9. Оптимальною для розділення синтетичних харчових барвників виявлено рухому фазу, що містила $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л цетилпіридиній хлориду в тетраборатному буфері з рН 9. Оптимальні параметри утримування наведено в таблиці 1. З'ясовано, що барвники E 131 та E133 в більшості випадків давали роздвоєні або дуже розтягнуті плями. Це пояснюється перенавантаженням нерухомої фази аналітом в наслідок чого ізотерма сорбції набувала не лінійного виду; дві плями одного і того самого барвника можуть виникати внаслідок співіснування двох форм барвників при вказаних рН.

Додавання органічного модифікатору пропанолу-1 та пентанолу-1 до рухомої фази, що містить поверхнево-активну речовину, призводить до покращення ефективності поділу барвників. Форми плям барвників при внесенні органічного модифікатора пропанолу-1 покращувались для всіх синтетичних харчових барвників. Особливо покращувались форма плями E133 при об'ємній частці спирту 8%. Таким чином E122 та E124 можна відокремити від синіх барвників, але не один від одного. Додатково E131 та E133 в цих умовах добре розділялись.[2]

Барвники E122 та E124 задовільно розділялись при об'ємній частці пропанолу-1 = 3%, в той же час форма плями була деформованою. Тим не менш всі барвники можуть бути відділені один від одного. Барвник E124, в цих умовах був у двох формах: HR^{3-} та R^{4-} .

Найкраща ефективність хроматографічного розділення синтетичних харчових барвників E122, E124 та E131 спостерігались при об'ємній частці пентанолу-1: 0.25%, 0.5 та 1% відповідно. При об'ємній частці спирту 1% спостерігалось існування барвників E122 та E124 в двох аніонних формах, відповідно – це не є задовільним при оптимізації розділення барвників.

Оптимальною для розділення барвників E122, E124 та E 131 було обрано рухому фазу, що містила $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л цетилпіридиній хлориду, 0.25% за об'ємом пентанолу-1 та при рН 9.2 (тетраборатний буферний розчин)

В усіх випадках форма барвників E133 була незадовільна, але відокремити E133 від інших барвників можна при рН 9.2, концентрації цетилпіридиній хлориду= $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л та ф спирту 0.5% та 2%.

Таблиця 1. Розраховані значення фактору затримання $[R]_f$ для досліджуваних барвників

с (ЦПХ), моль/л	рН 2.7	рН 5.8	рН 9.2
10^{-5}	<i>E</i> 122 0.91	<i>E</i> 122 0.97	<i>E</i> 122 0.96
	<i>E</i> 124 _{HR³⁻} 0.97	<i>E</i> 124 _{HR³⁻} 0.97	<i>E</i> 124 _{HR³⁻} 0.98
	<i>E</i> 124 _{R⁴⁻} 0.96	<i>E</i> 124 _{R⁴⁻} 0.90	<i>E</i> 124 _{R⁴⁻} 0.97
	<i>E</i> 131 0.14	<i>E</i> 131 0.08	<i>E</i> 131 0.39
	<i>E</i> 133 _{HR⁻} 0.39		
	<i>E</i> 133 _{R²⁻} 0.56	<i>E</i> 133 0.32	<i>E</i> 133 0.63

[1] Jelena Vlajkovic, Filip Andric, Petar Ristivojevic, Aleksandra Radoicic, Zivoslav Tesic, Dusanka Milojkovic-Opsenica. Development and validation of a TLC method for the analysis of synthetic foodstuff dyes. - Article in Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2013, 36(17).

[2] D.V. Kalinin, O. Yu. Konovalova, M.N. Doyarenko Evolution of the possibility of TLC separation of stearic and oleic acids with eluents containing surface-active substances. Bulletin of the Kharkiv National University, "Chemistry" series, 2018, 30 (53).

АТОМНО – АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ ТА ЦИНКУ В ЛІКУВАЛЬНИХ СОЛЬОВИХ СУМІШАХ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ, ПАР ТА СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ НА ОСНОВІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ

Лісова М. Р., Юрченко О. І.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

lisova0603@gmail.com

Сучасна фармацевтична промисловість має досить високі стандарти якості. Відповідно до регуляторних вимог, лікувальні засоби та активні фармацевтичні інгредієнти (АФІ) повинні відповідати обмеженням на вміст важких металів, встановленим міжнародними стандартами. Присутність важких металів може впливати на ефективність лікарських засобів або призводити до їх нестабільності. На сьогодні доцільним методом контролю важких металів є метод атомно-абсорбційної спектроскопії, роль даного методу не може бути переоцінена, оскільки він є основним методом, що забезпечує безпеку та ефективність контролю якості аналізованих зразків, що підтверджується Державною Фармакопеею України.

Мета даної роботи полягає в розробці ефективної методики атомно-абсорбційного визначення кадмію та цинку в сольових сумішах з покращеними метрологічними характеристиками.

В рамках дослідження було визначено концентрацію кадмію та цинку в сольових сумішах методом полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії. Пробопідготовку було проведено шляхом обробки сольових сумішей концентрованою та розбавленою нітратною кислотою (HNO₃) та обробкою УЗ – випромінюванням від 10 до 20 хвилин.

Однією із основних переваг даного методу, є підвищення чутливості атомно-абсорбційного визначення кадмію та цинку (13% та 17%, відповідно) за рахунок використання ПАР Тритон Х-100 (w=4%).

Максимальний аналітичний сигнал був отриманий при обробці зразків ультразвуком протягом 20 хвилин.

Експериментальна частина проводилася на патентованих лікувальних сольових сумішах, в якості об'єктів дослідження. Отримані результати представлені на рисунку 1.

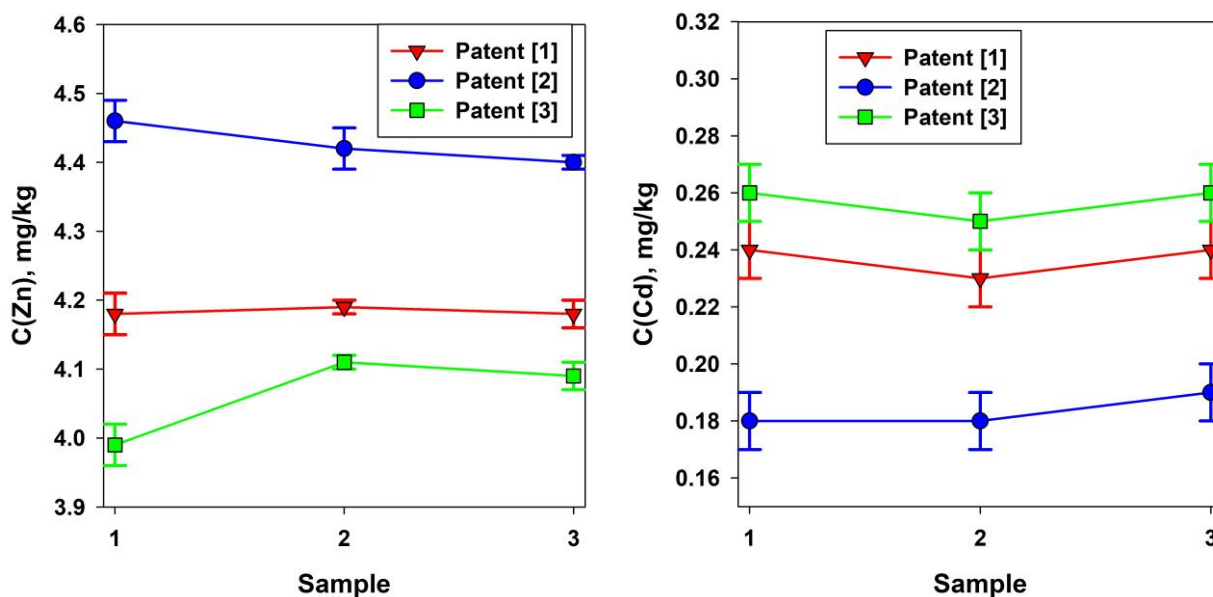


Рисунок 1. Визначена концентрація цинку та кадмію в аналізованих пробах

[1] Патент України на корисну модель № 148660 «Спосіб отримання антигіпертензивної сольової суміші із заспокійливою дією» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки U 2021 01922, заявл. 12.04.2021, опубл. 01.09.2021, бюл. № 35, 2021.

[2] Патент України на корисну модель № 141812 «Антигіпертензивна сольова фітосуміш для поліпшення статевої функції у чоловіків» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки U 2019 10674, заявл. 28.10.2019, опубл. 27.04.2020, бюл. № 8, 2020.

[3] Патент України на корисну модель № 143816 «Кухонна сіль зі зниженим вмістом хлориду натрію для людей похилого віку» Юрченко О. І., Черножук Т. В., Бакланова Л. В., Бакланов О. М., № заявки U 2020 01820, заявл. 16.03.2020, опубл. 10.08.2020, бюл. № 1513, 2020.

ВИДІЛЕННЯ НАРИНГІНУ ЗІ ШКІРКИ ГРЕЙПФРУТУ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЇ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Сабодашко Н. Д., Нікітіна Н. О.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

nsabodashko@gmail.com

Натуральні продукти стали основними джерелами для розробки нових ліків. Біологічно активні компоненти, що містяться в натуральних продуктах у порівнянні з молекулами, що синтезовані синтетично проявляють більше властивостей, схожих на ліки, з точки зору функціональних груп, хіральності та структурної складності [1].

Процес екстракції та виділення, який потребує багато часу, був перешкодою застосування натуральних продуктів у розробці ліків. Існує нагальна потреба в розробці ефективних і селективних методів екстракції та виділення біоактивних природних продуктів.

Шкірка, м'якоть, насіння та сік цитрусових містять різноманітні біоактивні сполуки [2]. Шкірка цитрусових багата на вміст природних антиоксидантів, таких як флавоноїди, і становить від 50 до 65 відсотків від загальної маси фруктів [3]. Флавоноїди цитрусових, які були виділені, мають протизапальну та антибактеріальну дію, омолоджуючі, протиракові, серцево-судинні захисні та гепатопротекторні властивості, що зазначено в кількох дослідженнях [4]. Нарингін, науково відомий як 5,7-тригідроксифлавонон-7-рамноглюкозид, відноситься до категорії флаванон глікозидів і міститься у винограді та цитрусових (рис. 1).

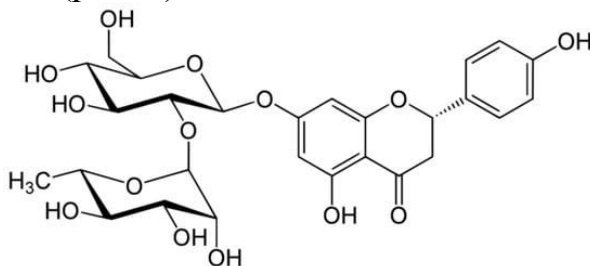


Рис. 1. Молекулярна структура нарингину

В роботі проводили виділення нарингину з природної сировини – шкірки грейпфрута, методом препаративної вискоєфективної рідинної хроматографії. Для досягнення поставленої цілі були оптимізовані процеси екстракції та умови виділення з використанням хроматографічної системи.

В результаті аналізу літературних даних для опрацювання були обрані найбільш поширені методи екстракції нарингину зі шкірки грейпфрута, а саме: екстракція при нагріванні, екстракція за допомогою магнітної мішалки, екстракція з ультразвуковою активацією і їх комбінації [5-7]. Найкращі

результати були отримані при використанні комбінованої методики з використанням магнітної мішалки та ультразвуковою активацією. Дана методика представлена нижче.

В хімічний стакан місткістю 50 мл вносили 3,000 г подрібненої шкірки грейпфруту і 20 мл метанолу. Суміш поміщали на магнітну мішалку на 15 хвилин в режимі 1000 обертів на хвилину, після чого проводили обробку ультразвуком в ультразвуковій бані з постійним підігрівом 40 °С протягом 15 хвилин (потужність 296 Вт, частота 60 Гц).

Для виділення нарингіну брали 7 наважок подрібненої шкірки грейпфруту по 3,000 г. Одержаний екстракт упарювали в 4 рази на роторній установці та фільтрували через політетрафлуороетиленові фільтри Chromafil O-20/15 MS. Препаративне виділення проводили на хроматографі препаративному Agilent Technologies 1260 Infinity з двома детекторами: діодно-матричним і одно-квадрупольним мас-спектрометричним детектором з іонізацією в електро-спреї. В якості рухомої фази була обрана $H_2O/MeOH/0.1\%FA$, так як вона має ряд переваг: менший час розділення, повне відділення від домішок, менша вартість розчинника. Розділення проводилось на препаративній колонці Chromatorex C18 100×19 мм, 3,5 мкм.

В результаті виділення нарингіну з екстракту шкірки грейпфруту методом препаративної вискоєфективної рідинної хроматографії було отримано 0,20290 г речовини з наважки 21,000 г. Вміст нарингіну в свіжій шкірці грейпфруту становить 9,66 г/кг. Структуру виділеної речовини було підтверджено методом ЯМР.

- [1] Cragg G.M, Newman D.J. Natural products: a continuing source of novel drug leads. *Biochim Biophys Acta Gen Subj.* 2013, 1830(6), 3670–3695
- [2] Alam M.A., Subhan N., Rahman M.M., Uddin S.J., Reza H.M., Sarker S.D. Effect of citrus flavonoids, naringin and naringenin, on metabolic syndrome and their mechanisms of action. *Adv. Nutr.* 2014, 5(4), 404–417.
- [3] Gorinstein S., Leontowicz H., Leontowicz M., Krzeminski R., Gralak M., Delgado-Licon E. Changes in plasma lipid and antioxidant activity in rats as a result of naringin and red grapefruit supplementation. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53(8), 3223–3228.
- [4] Li Q., Zhang N., Sun X., Zhan H., Tian J., Fei X. Controllable biotransformation of naringin to prunin by naringinase immobilized on functionalized silica. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021, 96(5), 1218–1227
- [5] Sharma K., Mahato N., Lee Y.R. Extraction, characterization and biological activity of citrus flavonoids. *Rev. Chem. Eng.* 2019, 35(2), 265–284.
- [6] Grassino A.N., Pedisic S., Dragovic-Uzelac V., Karlovic S., Jezek D., Bosiljkov T. Insight into high-hydrostatic pressure extraction of polyphenols from tomato peel waste. *Plant Foods Hum. Nutr.* 2020, 75, 427–433.
- [7] Cigero glu Z., Bayramo glu M., Sahin S. Comparison of microwave-assisted techniques for the extraction of antioxidants from *Citrus paradisi* Macf. biowastes. *J. Food Sci. Technol.* 2021, 58, 1190–1198.

НОВІ 4-ЗАМІЩЕНІ ПОХІДНІ 2'-ГІДРОКСИХАЛКОНУ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ЛЮМІНОФОРИ ДЛЯ ЕХЛ-АНАЛІЗУ

Скрипник Д. А.¹, Решетняк О. О.¹, Жолудов Ю. Т.²

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Харківський національний університет радіоелектроніки

skrypnik2001@ukr.net

Явище електрохемілюмінесценції (ЕХЛ), яке було відкрито у 1920-х рр., полягає в рекомбінації іон-радикалів, що виникають внаслідок електрохімічної реакції, із подальшою емісією випромінювання. Механізм ЕХЛ здійснюється за рахунок виникнення двох заряджених частинок окисника та відновника з однієї вихідної сполуки (механізм іонної анігіляції) або з двох сполук – люмінофора та співреагента. Окремо виділяють механізм катодної люмінесценції, при якому електрони з металічного катоду взаємодіють із люмінофором, що згодом випромінює фотони. Метод аналізу, заснований на явищі ЕХЛ (ЕХЛ-аналіз), характеризується високою селективністю, чутливістю, має дуже низькі межі визначення – близько 10^{-18} моль/л. Сьогодні метод ЕХЛ-аналізу застосовують переважно в біологічних дослідженнях, зокрема в імунології; з його допомогою виявляють інфекційні та онкологічні захворювання з використанням різноматних біомаркерів [1]. В якості біомаркерів можуть виступати органічні сполуки, зокрема похідні 2'-гідроксихалкону.

Об'єктами дослідження даної роботи є 4-заміщені похідні 2'-гідроксихалкону (рис. 1). Вибір структур базується на літературних джерелах, що вказують на оптичну активність даних речовин та їм подібних. Нами було проведено синтез похідних 2'-гідроксихалкону, заснований на механізмі альдольно-критонової конденсації між 2-гідроксиацетофеноном та відповідною 4-заміщеною похідною бензальдегіду; реакції проводили в спиртовому середовищі (етанол або метанол) у присутності луку (рис. 2). Вихід реакції, в залежності від вихідних сполук, становив від 30% до 90%. Отриману реакційну суміш було розділено за допомогою рідинної хроматографії (нерухома фаза – SiO_2 , рухома фаза – етилацетат-гексан у співвідношенні 1:8); кінцеву очистку для отримання спектрально чистої речовини проведено за допомогою методу перекристалізації. Для підтвердження будови відповідної структури речовин та контролю ступеня їхньої чистоти використовували метод ^1H -ЯМР- та хроматомас-спектрометрію.

На рис. 3 представлені електронні спектри поглинання розчинів отриманих сполук в CH_2Cl_2 . На жаль, люмінесцентні властивості речовин у розчині не були виявлені. Однак у кристалічному стані вдалося зафіксувати люмінесценцію синтезованих сполук (рис. 4). В результаті пробних досліджень було зафіксовано електрохемілюмінесценцію сполуки II з інтенсивністю $\approx 0,07$ мкА. При заміні постійного значення напруги на подачу коротких імпульсів інтенсивність випромінювання сполуки зросла у 2,5 рази. Ці результати є

підставою подальших досліджень з метою вибору оптимальних умов для ЕХЛ-аналізу з використанням синтезованих сполук.

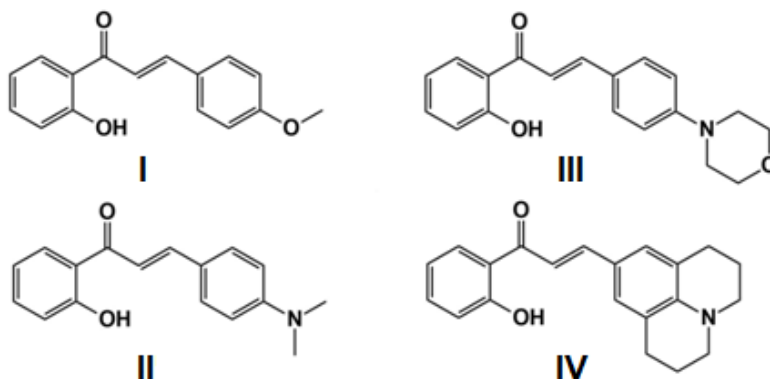


Рис. 1. 4-Заміщені похідні 2'-гідроксихалкону:

I – 2'-гідрокси-4-метоксихалкон; **II** – 4-N,N-диметиламіно-2'-гідроксихалкон;
III – 2'-гідрокси-4-морфолінохалкон; **IV** – (E)-3-(1',2',3',5',6',7'-гексагідропіrido[3',2',1'-ij]хінолін-9-іл)-1-(2''-гідроксифеніл)проп-2-ен-1-он.

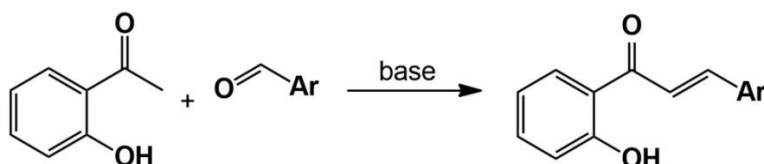


Рис. 2. Загальна схема утворення похідних 2'-гідроксихалкону.

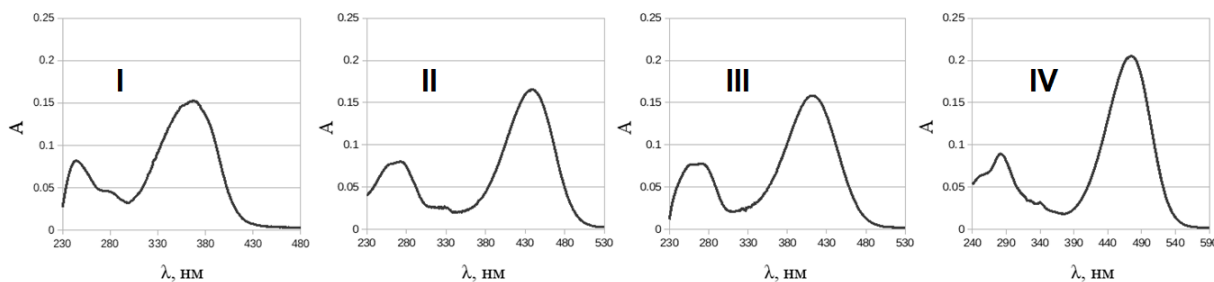


Рис. 3. Спектри поглинання розчинів синтезованих сполук ($c=5 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

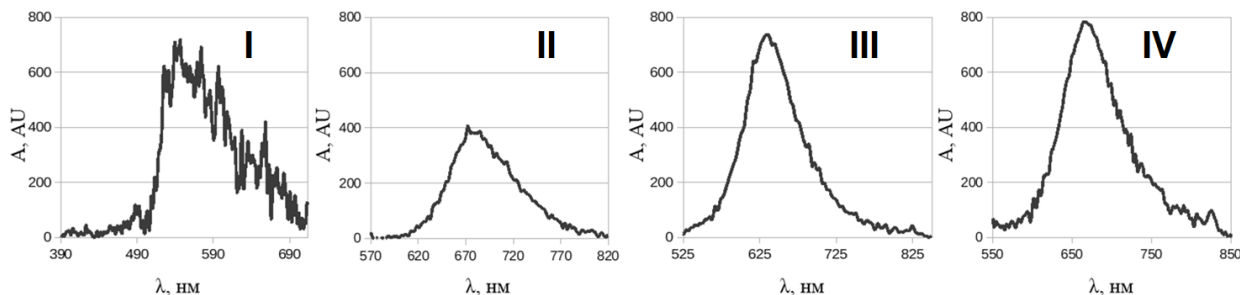


Рис. 4. Спектри люмінесценції синтезованих сполук у кристалічному стані

[1] Рожицький М.М., Бих А.І., Красноголовець М.О. Електрохімічна люмінесценція: Монографія. — Харків: ХТУРЕ, 2000. — 320 с.

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА АКТИВНІСТЬ ТА ПОКАЗНИКИ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ БІОЛОГІЧНОГО МАТЕРІАЛУ

Тамадаєва В. О., Нікітіна Н. О.

Харківській національний університет імені В.Н. Каразіна

valeriiatamadaieva2100@gmail.com

У сфері репродуктивної біології розуміння чинників, які впливають на здоров'я сперми, є ключем до вирішення проблем чоловічої фертильності та оптимізації допоміжних репродуктивних технологій. Непостійне хімічне середовище впливає на якість чоловічих статевих клітин. Наприклад, кислотність середовища впливає на такі функції, як рухливість, життєздатність, концентрація та акросомна реакція сперматозоїдів. Дослідження показали відхилення/порушення функцій сперматозоїдів за високого/низького рН, що вказує на існування динамічної системи регуляції рН у сперматозоїдах [1].

Було досліджено вплив рН та культурального середовища на рухливість і життєздатність людської сперми. Загалом у цьому дослідженні взяли участь 5 чоловіків. Сперма, що піддавалася аналізу, була від здорових добровольців чоловічої статі. Ці чоловіки мали підтверджену фертильність і нормальну якість сперми. В усіх експериментах використовувалася очищена сперма, зібрана від 5 добровольців, розділена на 4 порції, і всі експерименти проводилися щонайменше в трьох повторах. Для оцінки впливу кислотності середовища на активність та показники функціональності біологічного матеріалу аналізувались відсоток рухливих та життєздатних сперматозоїдів до і після обробки у культуральному середовищі з рН = 5.2, 6.2, 7.2, 8.2 через 15, 30, 60 та 90 хвилин. У дослідженні за допомогою камери Маклера та фарбуванням еозином ми порівняли кількість рухливих та життєздатних сперматозоїдів за різним значенням рН.

Для визначення концентрації сперматозоїдів за допомогою камери Маклера використовується нерозбавлений зразок. Камера має сітку в центрі з осередком 1 кв. мм, поділеної на 100 квадратів розміром 0.1 x 0.1 мм. Кількість сперматозоїдів, підрахована в будь-якій смужі з 10 квадратів сітки, вказує на їхню концентрацію в мільйонах/мл.

Відсоток живих сперматозоїдів оцінюють шляхом виявлення сперматозоїдів з непошкодженою клітинною мембраною, виключенням барвника (мертві клітини мають пошкоджені плазматичні мембрани, які дозволяють входити непроникним для мембрани барвникам). Для цього необхідно взяти аліквоту сперми, змішати з рівним об'ємом суспензії еозину або еозину-нігрозину (наприклад, у фарфоровій лунці чи пробірці), зачекати 30 секунд, зробити мазок на предметному склі та дати йому висохнути на повітрі. Потім розглянути відразу після висихання предметне скло за допомогою світлопольної оптики при збільшенні $\times 1000$ та масляній імерсії. Підрахувати кількість пофарбованих (мертвих) або незабарвлених (живих) клітин за

допомогою лабораторного лічильника та оцінити щонайменше 200 сперматозоїдів, щоб досягти прийнятно низької похибки вибірки.

Результати досліджень на прикладі однієї проби наведено на рис. 1-2.

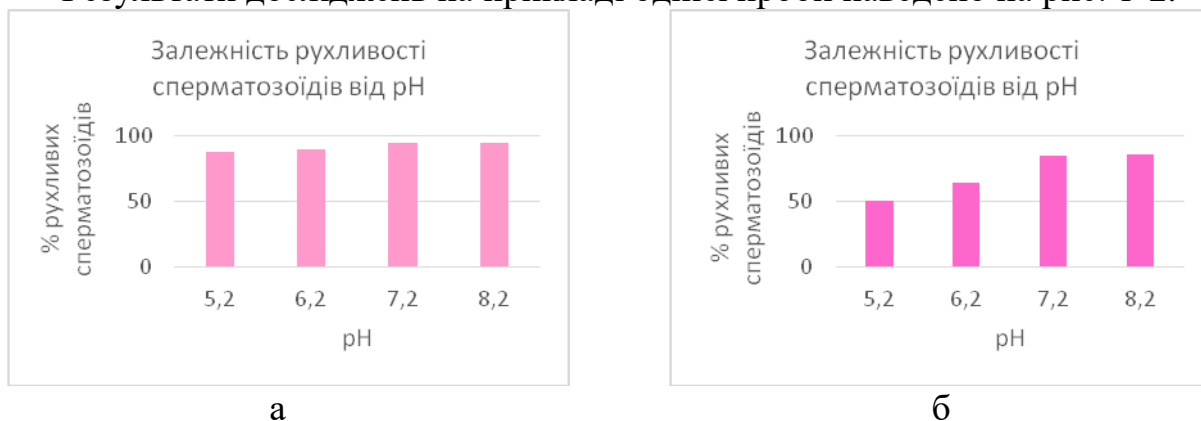


Рис.1. Оцінка руху сперматозоїдів після додавання культуральних розчинів із заданим рН через 15 хвилин (а) та через 90 хвилин (б).

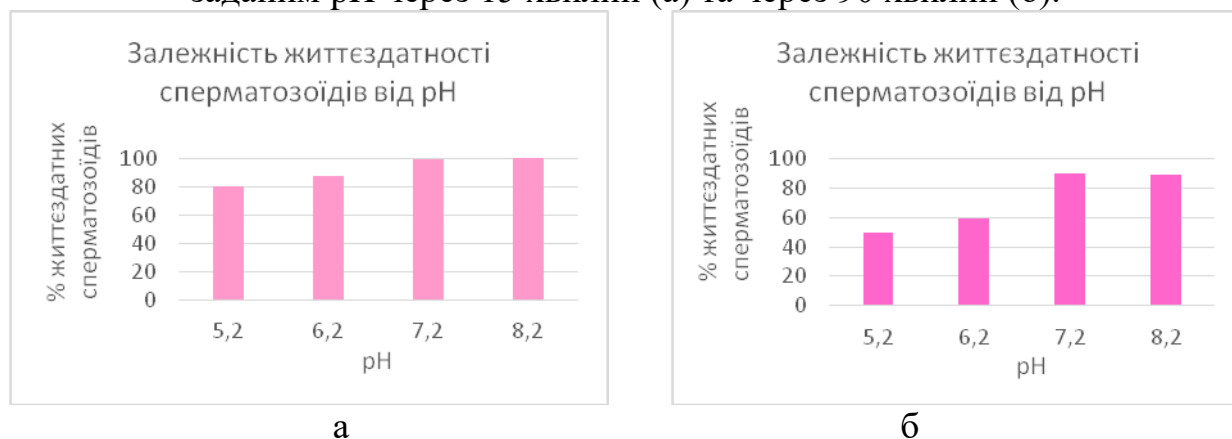


Рис.2. Оцінка життєздатності сперматозоїдів після додавання культуральних розчинів із заданим рН через 15 хвилин (а) та 90 хвилин (б).

За результатами дослідження при рН=5.2 та рН=6.2 кількість рухливих та життєздатних сперматозоїдів помітно зменшується із часом, порівняно з рН=7.2 та рН=8.2, що практично не змінили свої показники упродовж всього часу. З цього ми можемо зробити висновок, що найкраще рН для культурального середовища сперматозоїдів від 7.2-8.2.

[1] Zhou J, Chen L, Li J, Li H, Hong Z, Xie M, Chen S, Yao B. The semen pH affects sperm motility and capacitation. PLoS One. 2015;10(7):e0132974.

МАС-СПЕКТОМЕТРИЧНЕ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ As, Cd, Hg, Pb, Tl та Se У ВОЛОССІ ЛЮДИНИ

Шевченко А. О.¹, Буніна З. Ю.², Беліков К. М.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України

shevchenko.kasik.rada@gmail.com

Контроль вмісту есенціальних та токсичних елементів у волоссі людини має важливе значення, оскільки волосся може служити унікальним індикатором стану її здоров'я.

Есенціальні елементи, до яких відноситься селен, відіграють ключову роль у багатьох біологічних процесах, включаючи обмін речовин, функціонування імунної системи та підтримку здоров'я шкіри та волосся. Недостатність цих елементів може призвести до різних захворювань та дисфункцій організму.

З іншого боку, токсичні елементи, такі як свинець, ртуть, кадмій, талій та арсен, можуть накопичуватися в тканинах організму та викликати серйозні проблеми здоров'я, включаючи отруєння та хронічні захворювання. Метали мають високу спорідненість до сульфгідрильних груп амінокислот, що входять до складу кератину та меланіну в структурі волосся. Такі хімічні взаємодії роблять їх стійкими у волоссі людини протягом тривалого часу[1].

Контроль вмісту цих елементів у таких біологічних зразках як волосся може надати інформацію про тривале потрапляння в організм людини різних речовин (в тому числі й для цілей судово-медичної експертизи) та допомогти в оцінці загального стану здоров'я та прийнятті відповідних заходів щодо захисту від негативного впливу навколишнього середовища. Елементний аналіз волосся може бути способом оцінки не тільки поточного впливу, але також має потенціал для оцінки та реконструкції минулих епізодів, що мають відношення до здоров'я та харчування, навіть якщо вплив вже припинився.

Для визначення цих мікроелементів необхідним є застосування високочутливих методів аналізу, що дозволяють проводити визначення з малих наважок біологічного матеріалу. До таких методів відноситься мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою [2]. Попри високу чутливість цього методу, визначення за його допомогою ряду елементів ускладнене через накладання сигналу багатоатомних іонів, які утворюються з компонентів плазми і матриці розчину, на сигнал цільових ізотопів. Цю проблему можна вирішити, використовуючи реакційно-зштовхувальну комірку, заповнену певним газом, в якій відбувається відділення аналітичних ізотопів від багатоатомних іонів за рахунок різниці кінетичної енергії після багаторазового зштовхування з молекулами газу. Але в залежності від складу аналізованого розчину та аналітичних ізотопів, що визначаються, режим роботи комірки має підбиратися експериментально для кожного типу зразка.

В цій роботі оптимізовано процедуру пробопідготовки біологічних зразків, досліджено заважаючі впливи компонентів проби, розроблено та валідовано методику ICP-MS визначення вмісту As, Cd, Hg, Pb, Tl та Se у волоссі людини.

[1] D.J. Tobin, Biology of Hair. The Biogenesis and Growth of Human Hair, in Hair in Toxicology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005, pp. 1e33.

[2] Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. CRC Press LLC: Boca Raton, USA, 2005.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА ТА МАРГАНЦЮ В ЛІКУВАЛЬНО-СОЛЬОВИХ СУМІШАХ

Шевченко І. Р., Юрченко О. І.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

ivan.shevchenko333@gmail.com

Необхідність розробки методики визначення марганцю та заліза в лікувально-сольових сумішах в першу чергу продиктована їхньою біологічною роллю в організмі людини. Залізо є складовою гемоглобіну, який відповідає за транспорт кисню по організму. Воно також входить в склад ферментів (каталази та пероксидази) та деяких інших білків - накопичувачів та транспортників заліза. Марганець у свою чергу впливає на кровоутворення, мінеральний обмін, ріст, розмноження. Крім того, іони Mn^{2+} стабілізують структуру нуклеїнових кислот. Він також захищає стінки артерій, роблячи їх стійкими до утворення атеросклеротичних бляшок. Марганець є життєво важливим для функціонування мозку, утворення шкірного пігменту, входить в склад білків та ферментів. Володіє вираженою антиоксидантною активністю. Однак при занадто великому вмісті цих елементів, завдає шкоду організму. Марганець викликає судинні порушення та пригнічує центральну нервову систему, а залізо у великій кількості негативно впливає на печінку та підшлункову залозу.

Також, важливим є не тільки розробка методики їх визначення, але й те, щоб саме ця методика відповідала стандартам зеленої хімії. Саме тому замість коштовних та небезпечних органічних розчинників, які використовувалися раніше, на даний час для пробопідготовки та подальшого атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення було обрано ультразвукову обробку та розчини Тритон Х-100. Використання розчинів Тритон Х-100 пов'язано з тим, що на межі розподілу фаз вони зменшують поверхневий натяг, в'язкість та розміри крапель аерозолу, що впливає на окисно-відновні характеристики полум'я, розподіл заряду молекул, ефективність енергії збудження.

Саме тому дана тема є актуальною, перспективною та життєво важливою, так як контроль за вмістом марганцю та заліза є необхідним аспектом виробництва продуктів харчової промисловості та медичних засобів.

Під час роботи було підвищено чутливість та прецезійність атомно-абсорбційного визначення аналітів, за рахунок використання Тритону Х-100 ($\omega=4\%$), обробці ультразвуком (20 хв.) та градуювальних розчинів на основі ацетилацетонатів заліза та марганцю. Показано, що підвищення чутливості збільшується для марганцю у 1.53 рази, а для заліза - у 1.21. Проведено пробопідготовку сольових сумішей шляхом їх розкладання з обробкою ультразвуком. Визначено вміст заліза та марганцю в лікувальних сольових

сумішах атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно зв'язаною плазмою методами. Співставлено результати визначення аналітів двома незалежними методами, показано, що дисперсії однорідні, а розкид результатів не суттєвий та оправданий випадковим розкидом.

Проведено перевірку правильності результатів атомно-абсорбційного визначення аналітів методом стандартних добавок, показано, що систематична похибка не значима. Шляхом варіювання маси наважки зразку показано, що систематична похибка атомно-абсорбційного визначення не значима. Атомно-абсорбційним методом встановлено межу виявлення заліза($C_{\min}=0.011$ мкг/мл) та марганцю($C_{\min}=0.003$ мкг/мл).

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

SYNTHESIS OF PYRIDINES, PYRIMIDINES AND TRIAZOLES: CLOSING THE GAP BETWEEN CLICKING AND SYNTHESIZING

Gelevyrya A. O.^{1,2}, Kovaříček P.¹, Kovalenko S. M.²

¹ Dpt. of Organic Chemistry, UCT Prague, Technicka 5, 166 28, Prague, Czechia;

² Dpt. of Organic Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

anna.gelevyrya1@gmail.com

Fluorescence of light-emitting molecules is a visually attractive feature, but it has also important applications in organic light emitting diodes (OLEDs) and organic lasers. Most organic molecules that emit light, including π -conjugated ligands, do so from singlet excited states: the emission is then a spin-allowed process termed fluorescence. One of the effects of introducing a heavy metal ion onto an organic ligand is to promote inter-system crossing, which leads to light emission from triplet states relaxation at room temperature. The d6 and d8 third-row transition metal ions Ir(III) and Pd(II) are amongst the best for this purpose.

In this project, we developed a methodology for converting bulk MCRs in flasks (Hantzsch, Biginelli, and CuAAC) into external functionalization protocols. We use multidentate ligands on the surface and in the flask to prepare their complexes with Ir and Ru. We will use the complexes in practically significant prototypes of heterogeneous catalysts, gas sensors and optoelectronics (Fig. 1). In this project, we develop monolayer surface-bound metal complexes and study their properties.

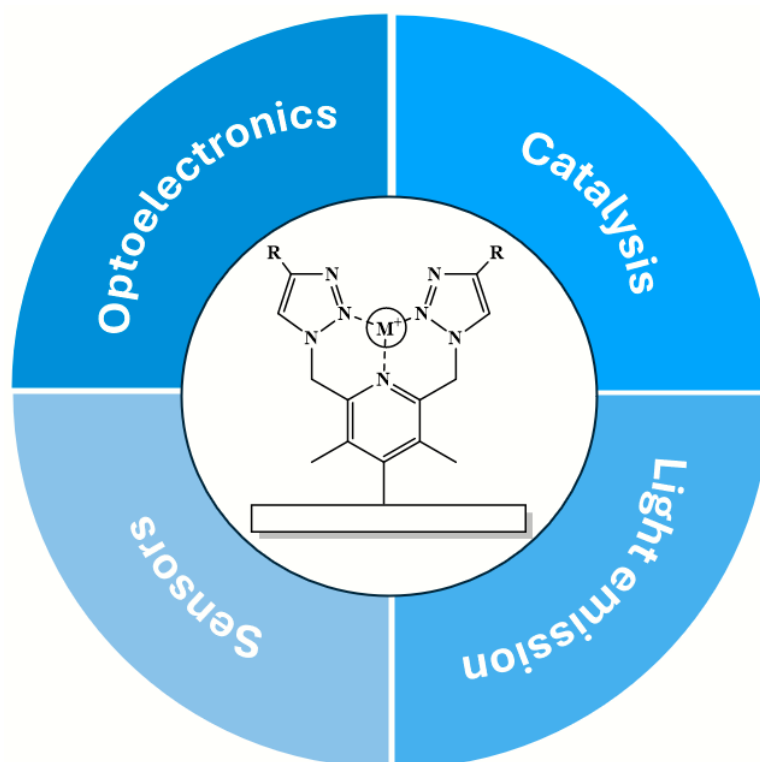


Figure 1 Scheme of a prototypical metal complex with multidentate ligand anchored onto a surface

The work was supported by the Czech Science Foundation Grant No. 22-11299M ‘Reaction networks at phase interfaces for dynamic self-assembly’. The team was also supported by the Experientia Foundation 2021 start-up grant. This project has received funding through the MSCA4Ukraine project, which is funded by the European Union.

SYNTHESIS OF DITHIENO[3,2-B:2',3'-D]PYRROLE BASED MONOMERS FOR FURTHER ELECTROPOLYMERIZATION

*Korobka A.*¹, *Chebanov V.*^{1,2}, *Eckstein A.*³

¹ V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

³ Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

annakorobka23@gmail.com

π -Conjugated polymers have very wide applications due to their unique electronic properties. Such polymers include a large conjugated π -electron system that promotes electron delocalization, thus making them ideal materials for electronic devices.

In recent years, organic π -conjugated materials based on dithieno[3,2-b:3',4'-d]pyrrole (DTP) (fig. 1) have become increasingly popular. DTP derivatives contain extended conjugation and strong electron-donating ability because of their thiophene-pyrrole-thiophene fused ring system. N-substituted DTP derivatives have applications in the field of organic electronics, including organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), electrochromic devices, organic photovoltaic devices, and organic batteries [1]. Moreover, some N-substituted DTP-based polymers demonstrate their worth as highly fluorescent materials and biosensors [2].

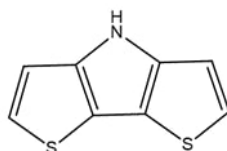


Fig. 1. The structure of DTP

In this work, we synthesized amines I (1-2), II (1-2), III (1-3) (fig. 2) and described methods for further synthesis of DTP-based monomers from them. Monomers can be prepared via the Buchwald-Hartwig amination, which is a palladium-catalyzed coupling reaction of amines with 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophene to form C-N bonds (fig. 3). Such a reaction gives yields of 35-80% [3] depending on the starting compounds themselves, the catalytic system, and the conditions of the reaction.

The proposed functionalized DTP-based monomers (fig. 4) can be further electropolymerized. Electropolymerization is an innovative green chemistry technique for the synthesis of DTP-based polymers. It can yield polymers with high purity, since the polymerization takes place directly on the surface of the electrode and no additional reagents or catalysts are needed.

The resulting conjugated polymers can be applied in organic electronics due to their unique properties.

The structures of the compounds synthesized were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy, and mass-spectrometry.

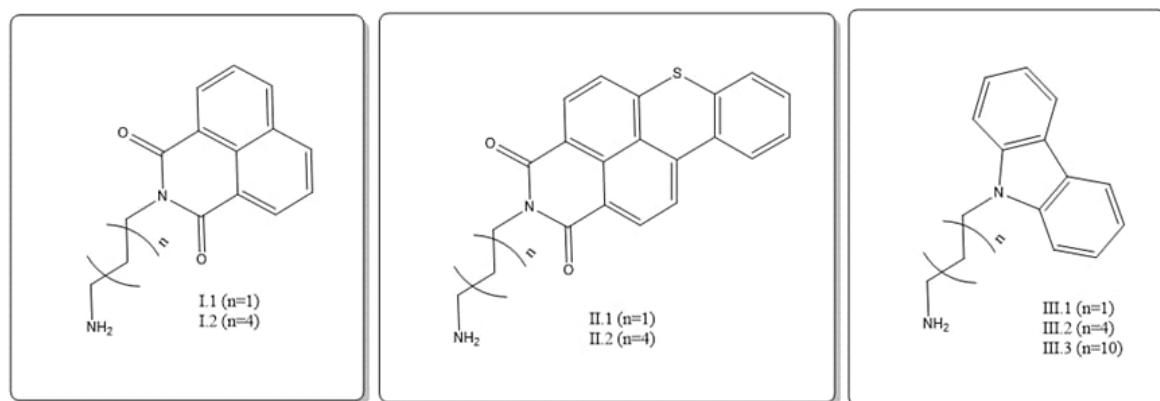


Fig. 2. The structures of amines I (1-2), II (1-2), III (1-3).

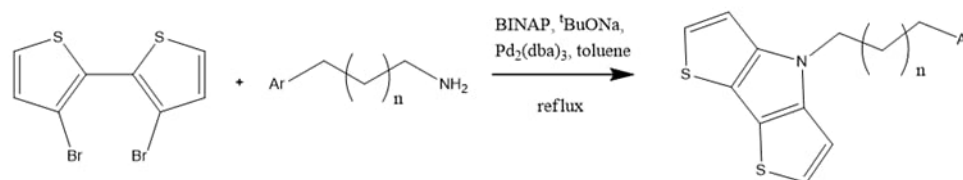


Fig. 3. The general scheme of the synthesis of monomers by the Buchwald-Hartwig amination

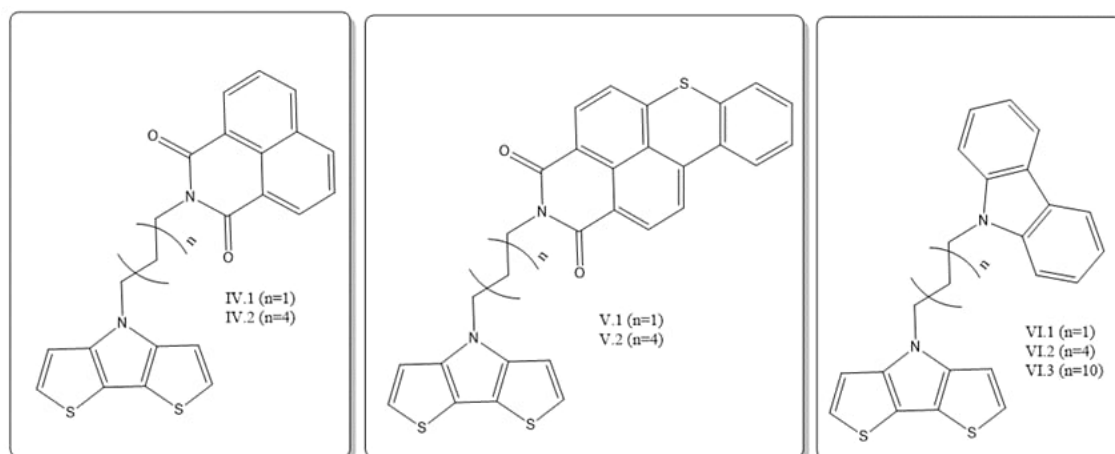


Fig. 4. The structures of DTP-based monomers

[1] Arslan Udum, Y., Yıldız, H. B., Azak, H., Şahin, E., Talaz, O., Çırpan, A., Toppare, L. (2014). Synthesis and spectroelectrochemistry of dithieno(3,2-b:2',3'-d)pyrrole derivatives. *Journal Of Applied Polymer Science*, Volume131, Issue17, September 5, 2014.

[2] *Macromolecules* 2011, 44, 4, 835–841. Publication Date: January 19, 2011.

[3] Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-based materials: Synthesis and application to organic electronics, *Progress in Polymer Science*, Volume 38, Issue 12, 2013, Pages 1773-1804, ISSN 0079-6700

CLASSIFYING PROBLEM OF MESOIONIC SYSTEMS

Курпа М. О., Kovalenko S. M., Ivanov V. V.

V. N. Karazin Kharkiv National University

mariaxkirpa@gmail.com

The essential characteristics of mesoionic compounds (MC) are the delocalization of both positive and negative charges, substantial dipole moments, planar ring structures and distinct charge regions, which consequently leads to diverse applications. Within scholarly discourse, the term "mesoionic compound" has been established specifically for two types of five-membered heterocyclic mesomeric betaines (HMB) – type A and type B [1]. In both types of compounds, the molecules manifest a conjugated system of 8 π -electrons; however, the distinguishing factor between the classes lies in the origin of these π -electrons, as presented in Fig. 1. The categorization of HMB through an examination of their connectivity matrix reveals type A mesoionic compounds as conjugated HMB and type B as pseudo-semi-conjugated [2].

An examination of 10 diverse mesoionic compounds has been undertaken to address the pivotal query surrounding MC classification: does the primary origin of electrons hold significance, and does this criterion demarcate a definitive boundary between the two types of compounds? To address this inquiry comprehensively, electronic properties of mesoionic molecules are computed within the framework of QTAIM and NICS indices.

All calculations have been performed using B3LYP density functional with the 6-31++G(d,p) basis set by employing the Gaussian 09 software. The characteristics of bonds, such as electron density ρ , Laplacian of electron density $\nabla^2\rho$ and ellipticity ε at critical points are compared to reference molecules, which are furan, pyrrole, thiophene, pyrazole, isoxazole, isothiazole and tetrazol.

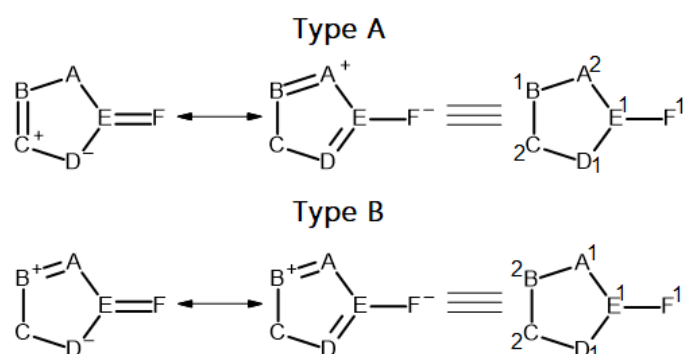


Fig. 1. Resonance structures and the origin of π -electrons in MC.

In order to specify the criterion for classifying mesoionic compounds, we investigate a number of indices which describe distribution of the molecular parameters, such as the standard deviation (SD), the Shannon index and Kullback-

Leibler index (KL), 24 indices totally. The indices have been calculated both for the ring separately and for the entire π -electron system, including the exocyclic atom. The findings reveal that the existing classification is substantiated to a certain extent, with the principal distinguishing factor between the two types being the distribution pattern of ellipticities (table 1).

Table 1. Standard deviation, Kullback-Leibler index for ellipticity and NICS indices

	Type A	Type B
SD for ε	0.112-0.176	0.007-0.101
KL for ε	0.080-0.285, 0.415	0.000-0.094, 0.486, 0.600
NICS(0) _{iso}	-(6.9-14.2)	-(8.1-34.7)
NICS(1) _{iso}	-(3.7-6.1)	-(5.3-18.6)

In the examination of aromaticity across two discrete classes of compounds, the NICS indices were determined at ring critical points and at a distance of 1 Å from the molecular plane, NICS(0) and NICS(1). The obtained values in Table 1 delineate that, at the specified 1 Å distance, compounds of type B manifest heightened shifts in contrast to type A compounds. It is imperative to acknowledge that, in comparison to reference molecules, MC of both types exhibit markedly lower NICS(1) values, warranting their classification as non-aromatic.

The issue of solvatochromic behavior exhibited by MC has been examined separately. It is noteworthy also that, notwithstanding distinctive patterns discernible in compounds of both types, certain exceptional structures deviate from these trends, showing unique properties. As a conclusion, the criterion for classifying a compound into type A or type B remains open, with type B compounds potentially exhibiting greater aromaticity.

[1] Heterocyclic Mesomeric Betaines and Mesoionic Compounds, Ramsden, C. A., Ed. *Advances in Heterocyclic Chemistry*: 2022; Vol. 137, pp 71-189.

[2] Ramsden C. A. Heterocyclic mesomeric betaines: the recognition of five classes and nine sub-classes based on connectivity-matrix analysis. *Tetrahedron* 2013, 69(20), 4146–4159.

ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЕТИЛ 2 ЦІАНО 2 (2 АРИЛГІДРАЗІНІЛІДЕН)АЦЕТАТІВ У СИНТЕЗІ 4 АМІНО 1 АРИЛПІРАЗОЛІВ

Барабаш О. В., Остап'юк М. Ю., Остап'юк Ю. В.

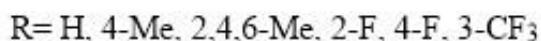
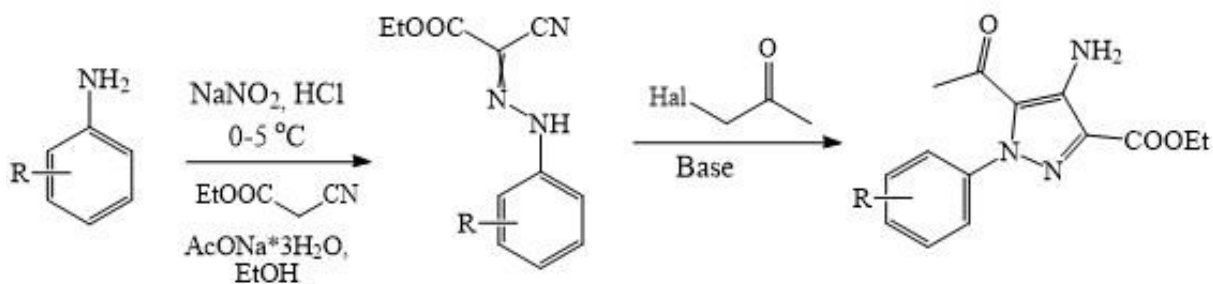
Львівський національний університет імені Івана Франка

oksana.barabash@lnu.edu.ua

Синтез нових функціоналізованих піразоловмісних структур, є важливим напрямом досліджень у хімії гетероциклічних сполук. Це зумовлено перспективністю для хімії матеріалів та досліджень їх біологічної активності. Зокрема, заміщені 4-амінопіразоли проявляють різноманітну біологічну активність і можуть бути застосовані як зручні функційні матеріали. Такі сполуки проявляють жарознижуючі, протизапальні, знеболювальні, протипухлинні, антибактеріальні та фунгіцидні властивості, є інгібіторами низки ферментів та рецепторів. Окрім того, наявність аміногрупи дає можливість використовувати 4-амінопіразоли як синтетичні попередники для отримання цільових піразолівмісних сполук.

Опрацьовано синтез 5-ацетил-4-аміно-1-арил-1Н-піразол-3-карбоксилатів з використанням арилдіазонієвих солей.

Реакцією азосполучення арилдіазонієвих солей з метиленовою групою етил 2-ціаноацетату, отримано етил 2-ціано-2-(2-арилгідразиніліден)ацетати. Наступна каскадна циклізація Торпа-Циглера, при взаємодії гідразону з галогенацетоном за наявності основи, призводить до формування 5-ацетил-4-аміно-1-арил-3-карбетоксипіразолів:



Ми дослідили вплив основ, розчинників та температури при якій проводиться реакція на вихід цільових 1-арил-4-амінопіразолів. Попередні наші дослідження показали ефективність використання в таких реакціях як основи DBU чи триетиламіну [1]. Однак, при проведенні реакції етил 2-ціано-2-(2-арилгідразиніліден)ацетатів з хлоро(бромо)ацетоном в присутності триетиламіну чи DBU в ДМФА або в ацетоні виходи продуктів були невисокими, а в ТГФ реакція не відбувалася взагалі. В присутності карбонату

калію в ДМФА реакція протікає з задовільним виходом цільової сполуки, але найкращі виходи продуктів спостерігалися при використанні карбонату цезію як основи.

При дослідженні властивостей отриманих 4-амінопіразолів, ми з'ясували, що сполуки проявляють інтенсивну синю флуоресценцію у твердому стані і в розчинах. Вони поглинають світло в ближньому ультрафіолеті і є безбарвними у твердому стані. Ми вивчили спектри поглинання та флуоресценції отриманих сполук.

Ми розробили простий та зручний метод отримання етил 5-ацетил-4-аміно-1-арил-1Н-піразол-3-карбоксилатів, виходячи з арендіазонієвих солей і етил 2-ціаноацетату, та дослідили фотофізичні властивості отриманих сполук. Отримані заміщені піразоли є перспективними як флуоресцентні маркери для досліджень на біологічну активність, а також комбінація аміногрупи та інших функційних груп в піразольному кільці надає широкі можливості до наступної модифікації молекули. Зазначимо, що описаний метод є зручним способом введення ацетильної групи в п'яте положення піразольного ядра, а замісник у бензольному ядрі визначається використаним заміщеним аніліном, що забезпечує високу варіативність одержаних похідних.

[1] O. V. Barabash. Pyrazolyldiazonium Salts in the Synthesis of 4-Amino-1,3'-bipyrazoles / O. V. Barabash, Y. V. Ostapiuk, M. Y. Ostapiuk, C. Herzberger, M. Kravets, A. Schmidt // *Eur. J. Org. Chem.* – 2024. – Vol. 27. – P. e202301049. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.202301049>

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФІЛЬНОГО ПІРИДИЛОКСАЗОЛЬНОГО БАРВНИКА ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МІЧЕННЯ ПРОТЕЇНІВ

Ващенко А. П., Татарець А. Л., Кривошей О. І.

ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України»

xa13121136@gmail.com

Піридилоксазолні барвники представляють інтерес як флуоресцентні мітчики в медицині та біології, зокрема для кон'югації з протеїнами та іншими біомолекулами. Такі барвники поглинають в області 350–415 нм, випромінюють у діапазоні 500–580 нм і мають достатньо великі Стоксови зсуви у полярних розчинниках. Зазвичай медико-біологічні дослідження проводяться у водному середовищі, тому однією з проблем використання таких барвників є їхня недостатня розчинність у воді, а також гасіння флуоресценції, яке відбувається при їх ковалентному зв'язуванні з протеїнами.

Мета роботи полягала у синтезі реакційноздатного флуоресцентного піридилоксазолного барвника і одержанні його яскравих кон'югатів з антитілами для подальшого використання в імунофлуоресцентних аналізах.

В якості вихідної сполуки обрано піридилоксазолний барвник **1** з карбоксильною групою. Сполуку **1** піддавали сульфуванню олеумом при охолодженні (за температури нижче 0 °С). Барвник **2** перетворювали на

N-гідроксисукцинімідний естер, який у м'яких умовах (кімнатна температура, водний буферний розчин) ковалентно зв'язували з імуноглобуліном G (IgG) як модельним антитілом (Схема 1). При цьому кількість барвника в реакції з протеїном варіювали таким чином, що одержані кон'югати з IgG містили різну кількість молекул барвника, з'єднаних з однією молекулою протеїна (D/P).

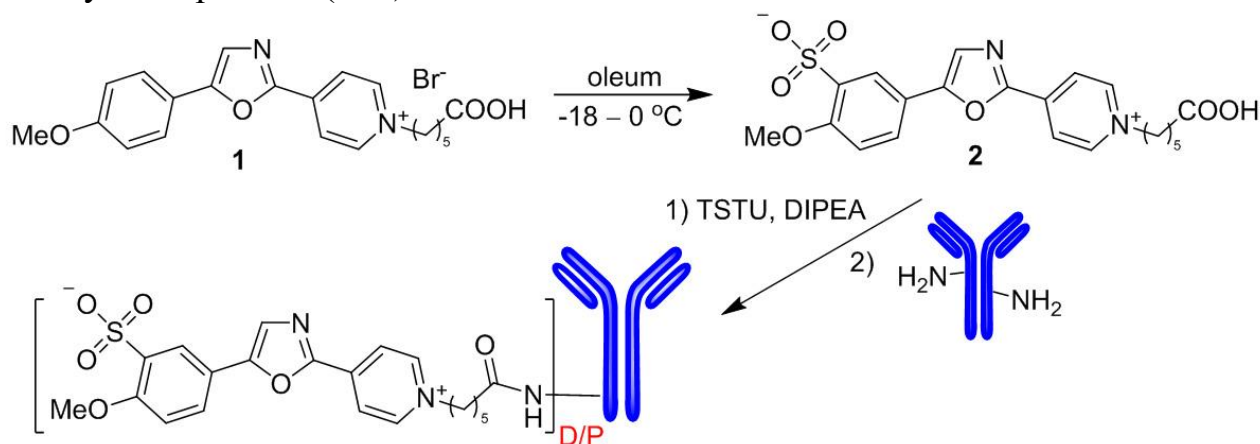


Схема 1. Синтез сульфованого барвника та зв'язування з імуноглобуліном G

Спектральні властивості барвника **2** та його кон'югатів з IgG вимірювали у фосфатному буфері (рН 7,4) і порівнювали їх з властивостями вихідного

несульфованого барвника **1**. Введення сульфогрупи приводить до короткохвильового зсуву максимуму поглинання на 9 нм, а максимуму випромінювання — на 35 нм, при цьому коефіцієнт екстинкції несуттєво знижується (Рис. 1). У той же час у випадку барвника **2** спостерігається зростання квантового виходу флуоресценції в 1.6 разів у порівнянні з **1**.

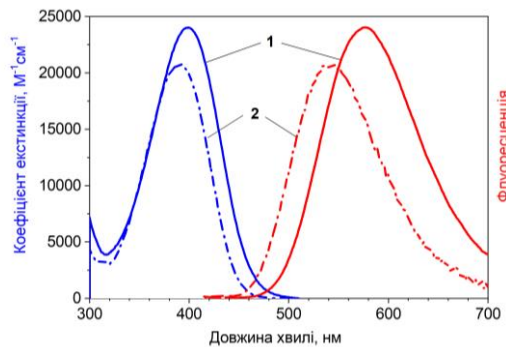


Рис. 1. Спектри поглинання та флуоресценції барвників **1** та **2** у фосфатному буфері (рН 7,4)

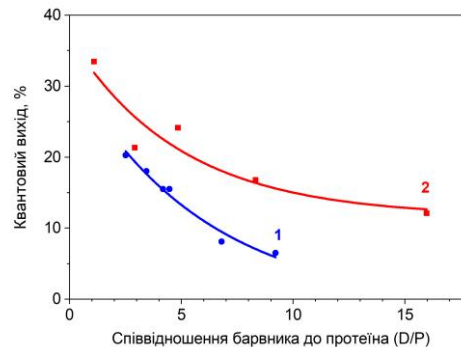


Рис. 2. Залежність квантового виходу флуоресценції кон'югатів з IgG від співвідношення барвника до протеїну (D/P)

При ковалентному зв'язуванні з IgG квантовий вихід флуоресценції барвників поступово знижується із зростанням співвідношення D/P. При цьому гасіння флуоресценції барвника **2** менш виражене, що дає змогу одержати щонайменше у 2 рази більш яскраві кон'югати з антитілами. Таким чином, барвник **2** є перспективним для одержання кон'югатів з антитілами для проведення імуофлуоресцентних аналізів, мічення протеїнів та інших біомолекул.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2021.01/0414.

БІСАМІДИ УГІ НА ОСНОВІ ПІРОЛІЛ- β -ХЛОРВІНІЛАЛЬДЕГІДУ ТА ЇХ НЕЗВИЧАЙНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ

Циганков О. В.^{1,2}, Верещак В. О.^{1,2}, Савлук Т. О.^{1,2},
Анан'єва В. В.¹, Чебанов В. А.^{1,3}

¹ Відділ хімії функціональних матеріалів, Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України

² Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»

³ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

vladver02@gmail.com

Багатокомпонентна реакція Угі є потужним інструментом для створення бібліотек органічних речовин, серед яких можуть бути нові біологічно активні сполуки та компоненти функціональних матеріалів [1]. Особливу роль відіграють так звані реакції *post*-Угі, що дозволяють модифікувати функціональні групи та амідні зв'язки у продуктах Угі [1-3].

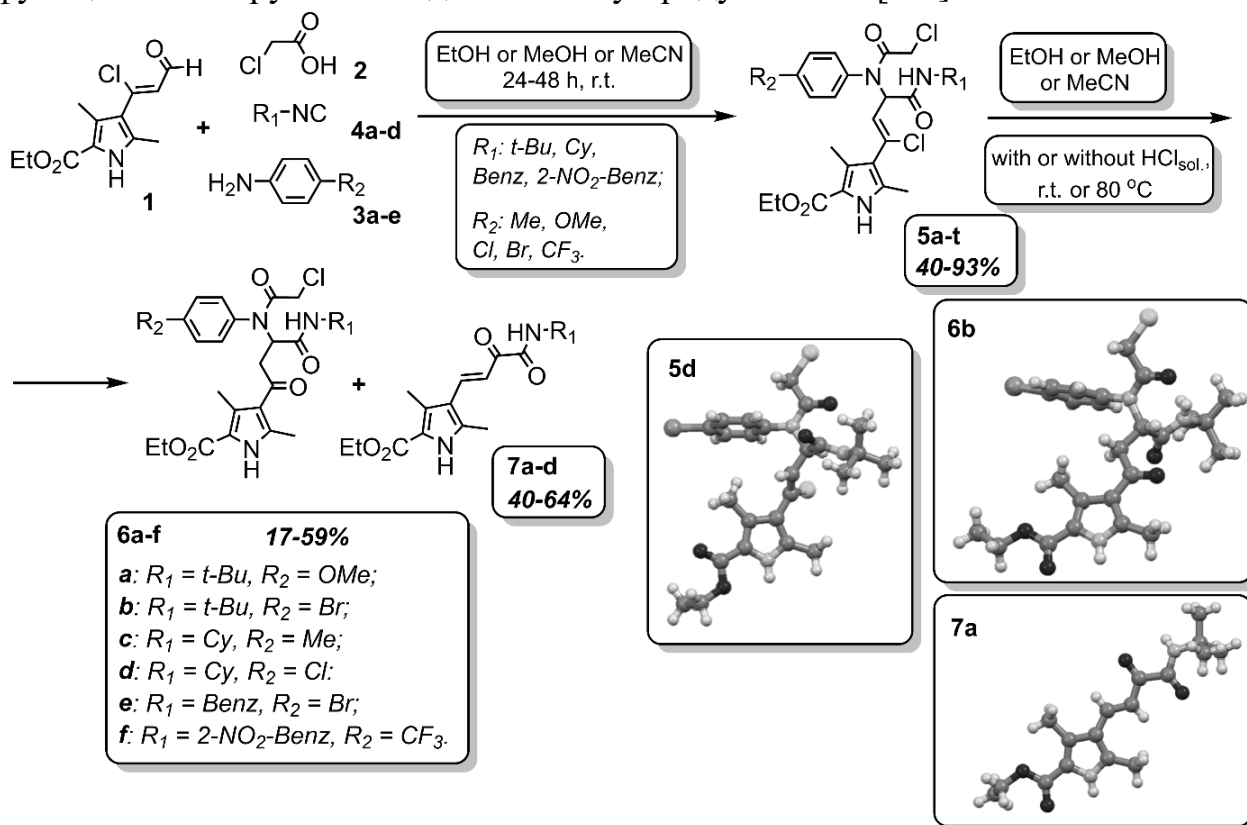


Схема 1. Синтез та *post*-трансформація бісамідів Угі

Комбінація малодослідженого у MCR піроліл- β -хлорвінілальдегіду **1** [2], хлороцтової кислоти **2**, *para*-заміщених анілінів **3a-e** та відповідних конвертуємих ізоціанідів **4a-d** призводила до отримання бісамідів Угі **5a-t**. У свою чергу, наявність в них декількох функціональних груп, в тому числі й амідного фрагменту з потенціалом до конвертації [3], дозволяє зробити

припущення щодо високої ймовірності *post*-перетворень для цих пептидоміметиків. Але, неочікувано, та всупереч наявним описаним прикладам [3], в умовах кислотного гідролізу за кімнатної температури або при нагріванні бісаміди **5a-t** зазнають перетворення, в тому числі автокаталітичного, за участі HCl, на бісаміди **6a-f** та похідні аміду піровиноградної кислоти **7a-d** (схема 1).

Варто зазначити, що й при синтезі цільових бісамідів Угі **5a-t**, подекуди, спостерігалось утворення тих самих продуктів *post*-перетворення, іноді у достатньою великій кількості. Наприклад, у реакції за участю бензилізоціаніду **4b** та *p*-анізидину **3a** продуктом, який першим випадав в осад з реакційної суміші, був амід 2-оксо-4-(1*H*-пірол-3-іл)бут-3-енової кислоти **6b** (схема 2). Чистий бісамід Угі **5f** можна було отримати лише тоді, коли реакцію проводили в MeCN або EtOH. Те саме спостерігалось у випадку 4-(трифлуорметил)аніліном **3d** при отриманні бісаміду **5h**. В інших випадках сліди відповідних сполук **6** та **7** були виявлені у маточних розчинах методом ¹H ЯМР.

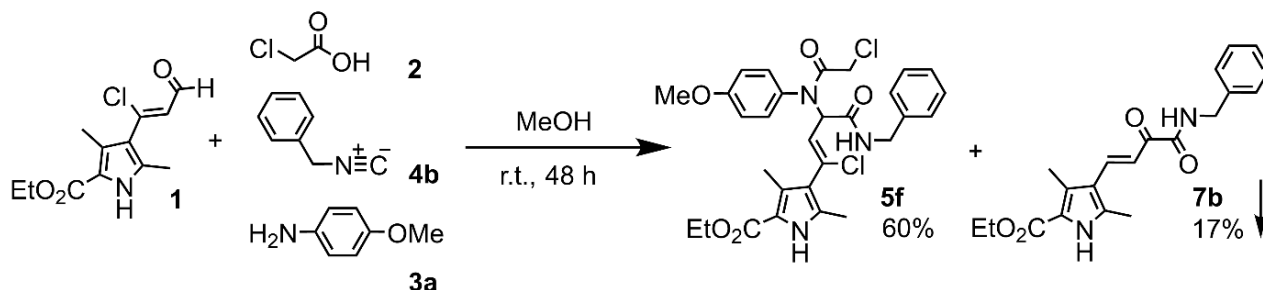


Схема 2. Особливість реакції Угі за участі *para*-анізидину **3a** та бензилізоціаніду **4b**

Таким чином, багатоконпонентна реакція піроловмісного β -хлорвінілальдегіду, *para*-заміщених анілінів, монохлороцтової кислоти та різних конвертованих ізоціанідів призводить до утворення продуктів класичної реакції Угі, які, однак, демонструють незвичайну поведінку в *post*-Угі перетвореннях. Спроба застосувати добре відомий підхід для синтезу пептидовмісних карбонових кислот шляхом кислотного гідролізу конвертованого ізоціанідного фрагмента бісамідів Угі призвела до несподіваних перетворень: взаємодія з концентрованою хлорводневою кислотою в EtOH або MeCN призводила до елімінування 2-хлорацетамідного фрагмента та конверсії β -хлорвінільної групи на вінільну з утворенням етил (*E*)-4-(4-(R^1 -аміно)-3,4-діоксобут-1-ен-1-іл)-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбоксилатів **7a-d**. Іншим напрямком *post*-трансформації було ймовірне нуклеофільне заміщення атома хлору β -хлорвінільної групи бісамідів Угі на гідроксигрупу та утворення іншого типу пептидоміметиків, а саме бісамідів **6a-f**. Було також виявлено, що ці два неочікуваних продукти *post*-перетворення спостерігалися також у якості побічних продуктів багатоконпонентної реакції Угі.

Робота виконана в рамках д/б тематики № 0122U001857.

- [1] Erik Van der Eycken. *Multicomponent Reactions towards Heterocycles: Concepts and Applications* / Upendra K. Sharma. – Weinheim.: Wiley-VCH, 2021. – 624 p.
- [2] Huang, J. *EurJOC*. 2017, 30, pp 4379-4388.
- [3] Chandgude, A.L. *Asian J. Org. Chem.* 2017, 6 (7), pp 798-801.

РЕАКЦІЯ УГІ ТА ПОСЛІДОВНА КОМБІНАЦІЯ РЕАКЦІЙ УГІ/АЗА-ВІТТІГА НА ОСНОВІ α -КЕТОГЛУТАРОВОЇ КИСЛОТИ

Гончаров В. О.^{1,2}, Сахно Я. І.², Чебанов В. А.^{2,3}

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

² Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України

³ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

goncharov.vl.al@gmail.com

Реакція Угі – це багатоконпонентна реакція за участю карбонової кислоти, ізоціаніду, аміну та альдегіду або кетону. Вона дозволяє за одну синтетичну стадію одержувати структурно-складні пептидоподібні молекули з різноманітними замісниками – пептидоміметики [1].

Введення в реакцію Угі вихідних компонентів з певними функціональними групами відкриває можливості до подальших хімічних модифікацій з метою заповнення молекулярного різноманіття. «Пост-Угі» циклізації є потужними синтетичними інструментами одержання нових гетероциклічних сполук з метою виявлення нових біологічно активних речовин [2]. Хіноксалін є важливим фармакофорним фрагментом в медичній хімії – він є основою широкого спектра сполук та фармацевтичних препаратів, що проявляють різноманітну біологічну дію [3].

В ході цієї роботи нами була досліджена реакція Угі на основі α -кетоглутарової кислоти **1**, ароматичних альдегідів **2**, ароматичних амінів **3** та *трет*-бутил ізоціаніду **4** (схема 1).

α -Кетоглутарова кислота є двохосновною, тому в залежності від стехіометричних кількостей вихідних компонентів в результаті взаємодії можуть утворюватись як продукти реакції Угі **7** за однією карбоксильною групою, так і за двома карбоксильними групами – пептидоміметики **8**. Наявність вільної карбоксильної групи у пептидоміметиках **7** дозволяє здійснювати їхні подальші перетворення. При повторному введенні їх у реакцію Угі утворюються «симетричні» сполуки **8** або «несиметричні» продукти Угі **9**. Взаємодія кислот **7** зі спиртами приводить до утворення естерів **10**. В результаті реакції сполук **7** з первинними або вторинними амінами (моноетаноламін, морфолін, піперидин) утворюються солі **11**.

Також нами вивчена реакція Угі за участю α -кетоглутарової кислоти **1**, ароматичних альдегідів **2**, *трет*-бутил ізоціаніду **4** та *орто*-азідоанілінів **12**. Пептидоміметики **13**, що містять азідну групу в *орто*-положенні аміної компоненти, здатні вступати у реакцію аза-Віттіга, що приводить до внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням похідних хіноксаліну **14** (схема 2).

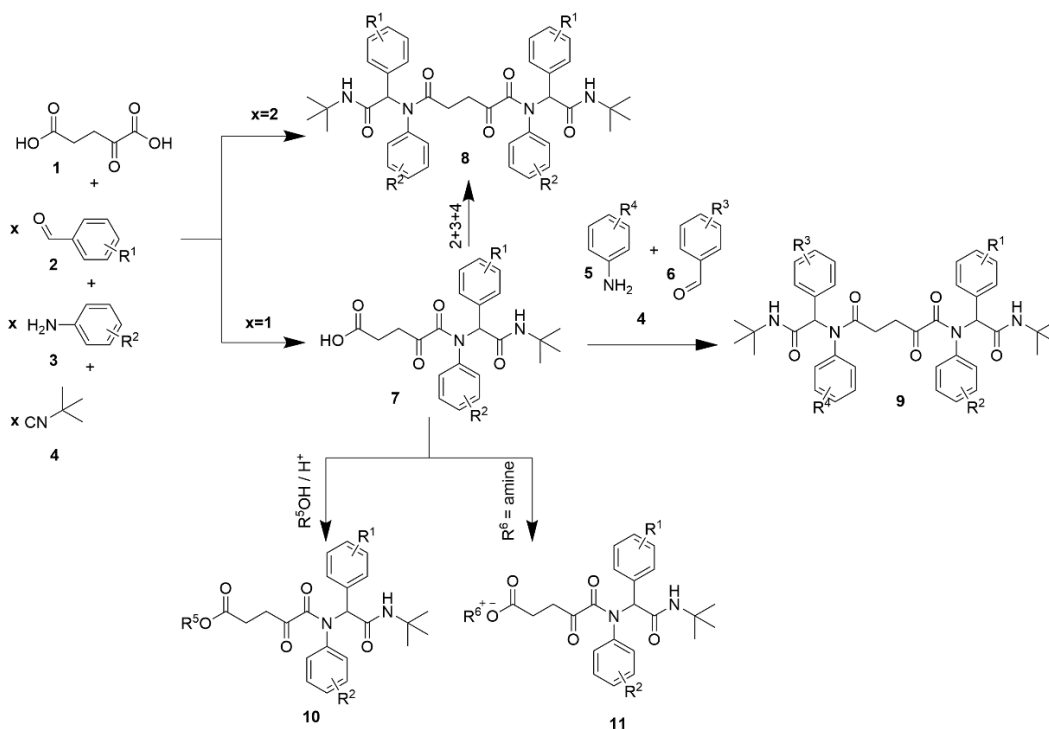


Схема 1. Синтез продуктів Угі та їх похідних на основі α -кетоглутарової КИСЛОТИ

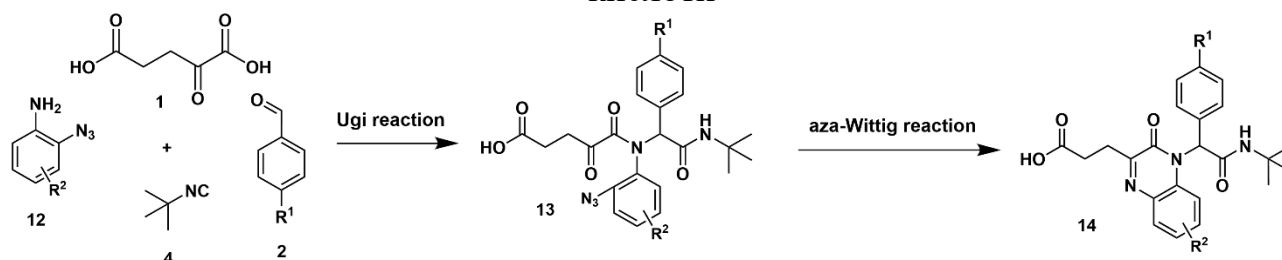


Схема 2. Послідовна комбінація реакцій Угі та аза-Віттіга

Ідентифікація одержаних сполук здійснювалася на підставі даних мас-спектрометрії, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії.

[1] Hooshmand, S. E.; Zhang, W. Ugi Four-Component Reactions Using Alternative Reactants. *Molecules* 2023, 28(4), 1642.

[2] Bariwal, J.; Kaur, R.; Voskressensky, L.; Van der Eycken, E. Post-Ugi Cyclization for the Construction of Diverse Heterocyclic Compounds: Recent Updates. *Frontiers in Chemistry* 2018, 6, 557.

[3] Suthar, S. K.; Chundawat N. S.; Singh, G. P.; Padron, J. M.; Jhala, Y. K. Quinoxaline: A comprehension of current pharmacological advancement in medicinal chemistry. *European Journal of Medicinal Chemistry Reports* 2022, 5, 100040.

ЦИКЛІЧНІ СУЛЬФАМІДАТИ ЯК УНІВЕРСАЛЬНІ РЕАГЕНТИ ОТРИМАННЯ ПОХІДНИХ АРИЛЕТИЛАМІНІВ

Дробот Д. Р.¹, Сабєров В. Ш.^{2,3}

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Інститут органічної хімії Національної академії наук України

³ ТОВ «НВП «Укроргсинтез»

dmytdrobot@gmail.com

У роботі було досліджено синтез похідних арилетиламіну з циклічних сульфамідатів. Шляхом класичних перетворень було отримано сульфамідати **3a-d** з відповідних Boc-захисених аміноспиртів **1a-d** (Схема 1).

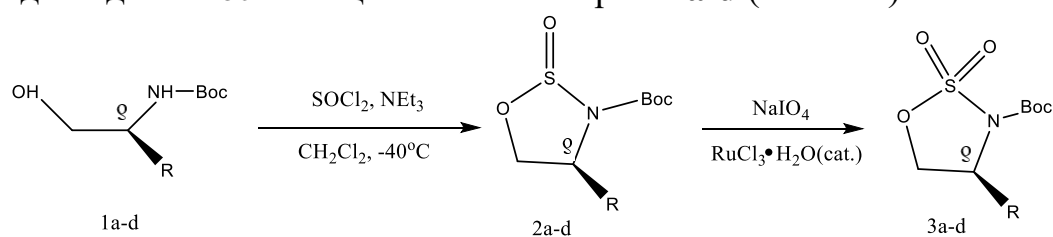
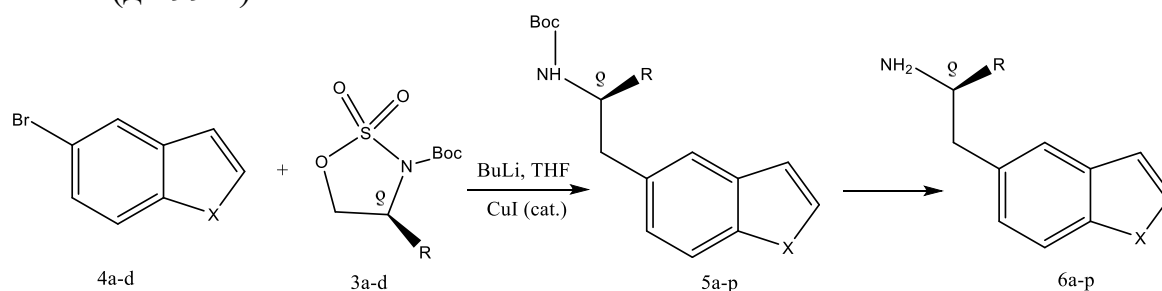


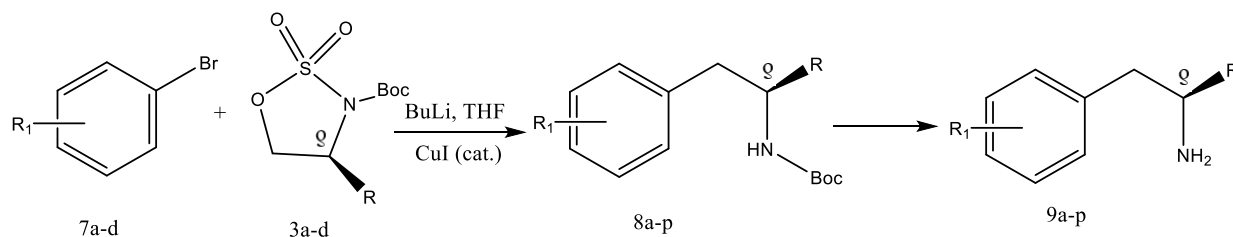
Схема 1

Постадійно продемонстрований синтез відповідних арилетиламінів **6a-p** та **9a-p** (схема 2, 3): з отриманих сульфамідатів отримали Boc-захисені аміни **5a-p** та **8a-p**, та провели зняття захисту з отриманням похідних фенілетиламіну **6a-p** та **9a-p** з високими виходами (до 92%) та високою енетіомерною чистотою (до 99%).



X = O, S, NMe, NBoc; R = Me, Et, i-Pr, Ph

Схема 2



R = Me, Et, i-Pr, Ph; R₁ = CF₃, Cl, NMe₂

Схема 3

Результати показують, що синтез похідних фенілетиламіну з циклічних сульфамідатів є зручним методом отримання відповідних амінів на кожній стадії, починаючи з отримання сульфамідатів. Описані методи можуть слугувати ефективним інструментом для синтезу багатьох біологічно активних речовин – як виключно штучних, так і природніх. Показано ефективність методики синтезу похідних фенілетиламіну з використанням літіювання бензольного кільця на прикладі синтезу різних речовин. Вдосконалено методику С-алкілювання сульфамідатами, шляхом використання каталітичної кількості CuI . Проведені синтези також показують можливість синтезу конкретних оптичних ізомерів фенілетиламінів використанням різних енантіомерів сульфамідатів.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ 1-АЗАСПІРО[3.3]ГЕПТАНУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЧНІЙ ХІМІЇ

Киричок О. О.^{1,2}, Єгорова Т. В.¹, Михайлюк П. К.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² ТОВ "НВП "Єнамін", Enamine Ltd

Alex.Kirichok@gmail.com

Піперидинове кільце входить до трійки найбільш розповсюджених фрагментів у медичній хімії і на сьогодні міститься у структурі понад 70 препаратів. У 2010 р. Мюллер і Каррейра продемонстрували високий потенціал азаспіроциклів як будівельних блоків для відкриття ліків [1]. Зокрема, незаміщений 2-азаспіро[3.3]гептан був запропонований як аналог піперидину, що має покращену розчинність у воді.

На сьогодні концепція заміни піперидину у біоактивних сполуках на каркас 2-азаспіро[3.3]гептану стала загальноприйнятною. В той же час, фрагмент 1-азаспіро[3.3]гептану довгий час залишався практично не дослідженим.

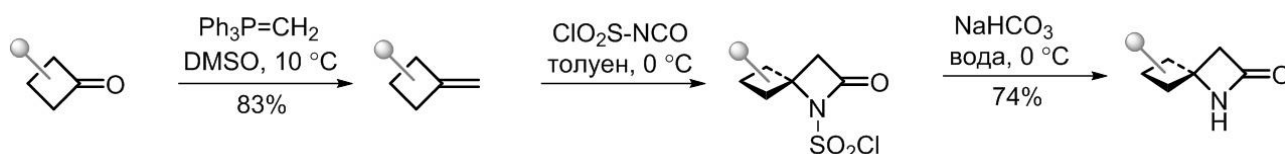


Рис. 1. Запропонований підхід до синтезу функціоналізованих похідних 1-азаспіро[3.3]гептану

В нашому дослідженні було показано, що взаємодія ізоціанату Графа з заміщеними алкенами з наступним відновленням амідної функції є ефективним підходом до масштабованого синтезу широкого набору функціоналізованих похідних 1-азаспіро[3.3]гептану [2] (Рис. 1).

Шляхом біоізомерної заміни в молекулі анестетика бупівакаїну залишку піперидину на фрагмент 1-азаспіро[3.3]гептану було продемонстровано високий потенціал використання даного каркасу у медичних проектах для оптимізації розробки лікарських препаратів (Рис. 2).

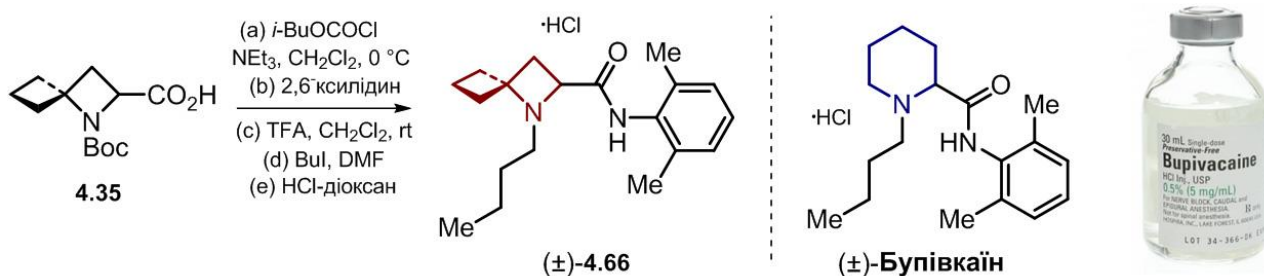


Рис. 2. Розробка нового анестезуючого засобу.

Автори вдячні НФДУ за підтримку даної роботи (грант 2021.01/0391 «Наука для безпеки і сталого розвитку України»).

[1] Burkhard J. A., Wagner B., Fischer H., Schuler F., Müller K., Carreira E. M. Synthesis of azaspirocycles and their evaluation in drug discovery. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(20), 3524–3527.

[2] Kirichok A. A., Tkachuk H., Kozyriev Y., Shablykin O., Datsenko O., Granat D., Yegorova T, Bas J., Semirenko V, Pishel I., Kubyshkin V., Lesyk D., Klymenko-Ulianov O., Mykhailiuk P. K. 1-Azaspiro[3.3]heptane as Bioisostere of Piperidine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(51), e202311583.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГІОСЕЛЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 3-АЛІЛ-2-АЛКЕНІЛТІОХІНАЗОЛІН-4-ОНІВ

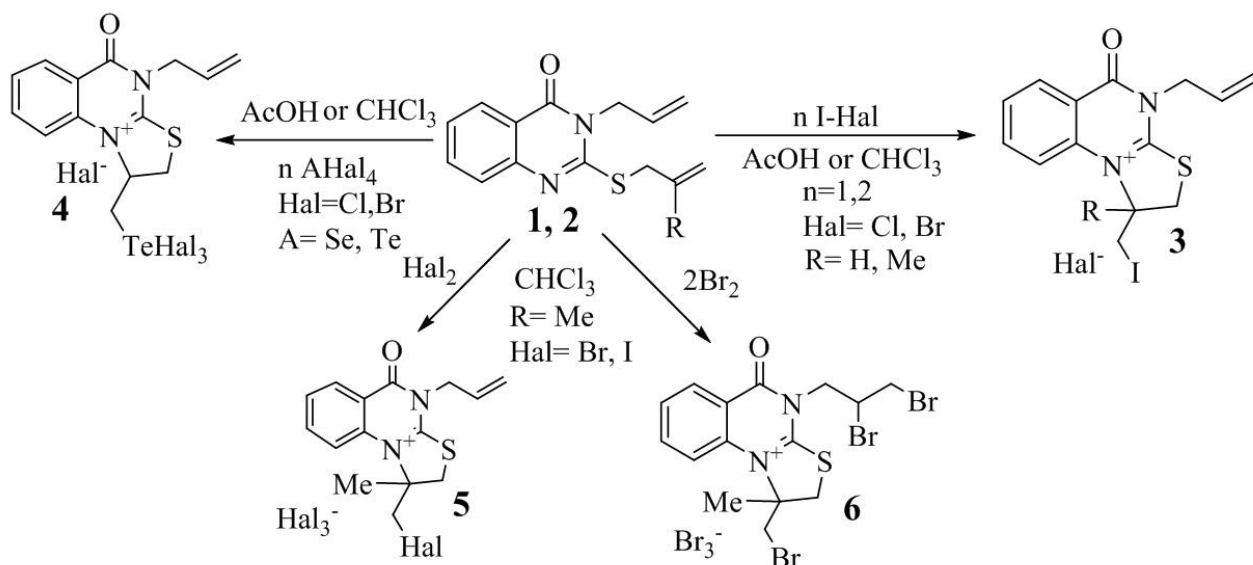
Куля Д. Ю., Кут Д. Ж., Кут М. М., Онисько М. Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

kulia.diana@student.uzhnu.edu.ua

Реакції електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації є одними із важливих методів одержання біоперспективних конденсованих похідних хіназоліну. Процес гетероанелювання додаткового циклу залежить від багатьох факторів: поляризація кратного зв'язку, природа нуклеофільного центру, наявність стеричних факторів у молекулі субстрату, природа електрофільного реагенту та полярність розчинника. Метою нашого дослідження є вивчення регіоселективності та напрямленості реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації 3-аліл-2-аліл(металіл)тіохіназолін-4(3H)-ону під дією різних за природою галогеновмісних електрофільних реагентів.

Вихідними субстратами для наших досліджень слугували тіоестери **1**, **2**, які містять в своїй структурі два алкенільні фрагменти та два нуклеофільні центри — атом нітрогену N¹ хіназоліну та атом оксигену карбонільної групи, які можуть брати участь в анелюванні додаткового циклу. Встановлено, що взаємодія 3-алкеніл-2-алкенілтіохіназолін-4(3H)-онів **1**, **2** з гібридними галогенами чи тетрагалогенідами халькогенідів не залежно від співвідношення реагентів в хлороформі або льодяній оцтовій кислоті відбувається регіоселективно за участю N¹ атома з утворенням ангулярних моногалогенідних солей **3**, **4**. У випадку дії бромі (1:1), йоду (1:1, 1:2) на металільний тіоестер **2** утворюються ангулярні тригалогеніди **5**, натомість, використання двократного надлишку бромі приводить до циклізації тіоалільного фрагмента та приєднання електрофілу до кратного C=C зв'язку алільного фрагменту біля N³ атома хіназоліну.



Таким чином, у даному дослідженні встановлені закономірності перебігу електрофільної гетероциклізації 3-аліл-2-алкенілтїохіназолін-4-ону під дією різних за природою електрофільних агентів і розроблено керований метод анелювання тіазольного циклу до остову хіназоліну.

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДУ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ 1Н-ПЕРИМІДИН-2-АМІНІВ НА ОСНОВІ N-(2,2,2-ТРИХЛОР-1-ІЗОТІОЦІАНАТОЕТИЛ)КАРБОКСАМІДІВ

Ломинога Є. Р., Задорожній П. В., Кисельов В. В., Харченко О. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

elizaveta.romanovna@gmail.com

Перимідинові сполуки є трициклічними конденсованими гетероциклічними системами. Значний інтерес до похідних перимідинів обумовлено їх високою біологічною активністю, зокрема антимікробною, протизапальною, протипухлинною та антиоксидантною [1, 2]. Саме цим пояснюється високий інтерес дослідників, що працюють в різних наукових напрямках, до цих сполук.

Розробка нових і вдосконалення існуючих методів синтезу перимідинів є дуже важливою і актуальною задачею. В даній роботі ми повідомляємо про синтез перимідинів з N-(2,2,2-трихлороетил)карбоксамідним фрагментом. Цей напрямок функціоналізації перимідинів є дуже перспективним та багатообіцяючим, адже даний фрагмент є фармакофорним і його введення в молекулу дозволить розширити спектр біологічної активності перимідинів.

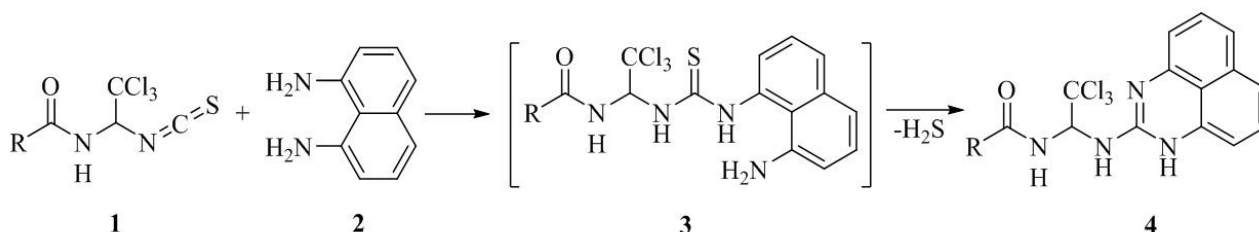


Схема 1. Синтез похідних 1Н-перимідин-2-аміну на основі взаємодії 1,8-діамінонафталіну з N-(2,2,2-трихлор-1-ізотіоціанатоетил)карбоксамідами

Експериментальним шляхом нами було визначено, що оптимальними умовами проведення даної реакції є використання ацетонітрилу в якості розчинника та кип'ятіння реакційної суміші впродовж 15 хвилин. Дані умови дозволяють отримати продукти реакції високого ступеня чистоти та з високими виходами.

[1] Sahiba, N.; Agarwal, S. Recent Advances in the Synthesis of Perimidines and their Applications. *Top. Curr. Chem. (Z)*. 2020, 378, 44.

[2] Farghaly, A. T.; Al-Hussain, A. S.; Muhammad, A. Z.; Abdallah, A. M.; Zaki, E. A. M. Synthesis and Reactions of Perimidines and Their Fused Systems. *Curr. Org. Chem.* 2020, 24, 1669-1716.

АНАЛІЗ ТА ПОШУК НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК ДЛЯ LSD1

Мосіна А. О., Іванов В. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

alinamosina98@gmail.com

Через швидкий розвиток онкологічних та інших захворювань, пов'язаних з аномальною експресією генів, існує постійна потреба в розробці нових та ефективних лікарських препаратів із низькою токсичністю. Однією з найважливіших мішеней є лізин-специфічна деметилаза.

Лізин-специфічна деметилаза 1 (LSD1) також відома як KDM1A, була першою виявленою гістоновою деметилазою та членом-засновником сімейства флавін-залежних лізиндеметилаз (KDM1). Флавінзалежна моноаміноксидаза, яка може деметилувати моно- та диметильовані лізини. (Рисунок 1.) [1].

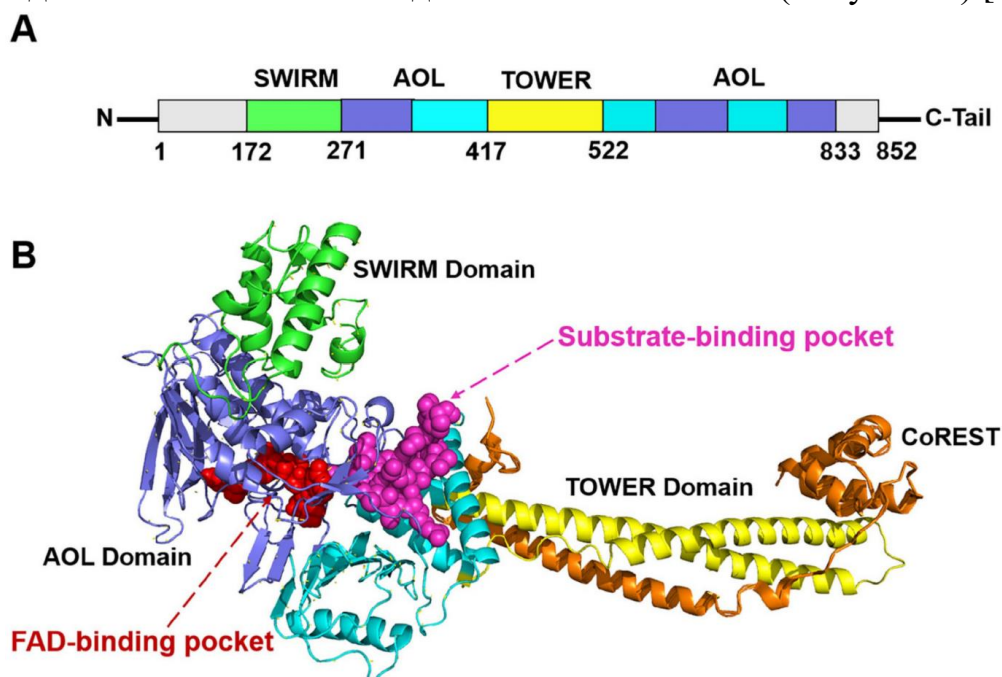
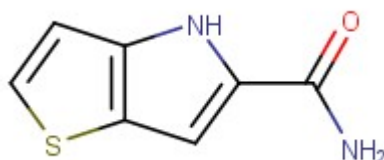


Рисунок 1.1 Схематичне зображення первинної послідовності (А) та третинної структури (В) білка LSD1 [1]. ФАД-зв'язувальна та субстрат-зв'язувальна кишені забарвлені відповідно у червоний та пурпуровий колір

В цій роботі проводився пошук нових біологічно активних сполук які будуть діяти на LSD1. Був проведений аналіз відомих кристалічних структур та для досліду була обрана структура з PDB кодом 5LHH. Даний кристал має достатньо низьку роздільну здатність, є дикого типу і містить у своїй структурі ліганд, що дозволяє знайти та проаналізувати сайт зв'язування. Структура каркасу з ліганда показана на Рисунку 2

Рисунок 2. Структурна формула тієно[3,2-*b*]пірол-5-карбоксамідного каркасу

Вхідним набором даних слугували структури з зазначеним фрагментом з бази ZINC15. Даний набір пройшов фільтрацію за правилом Ліпінського, PEINS, BRENK, LILLY в результаті чого залишилось 89 сполук з 97. Отримані сполуки були проаналізовані за допомогою докінгу на можливість зв'язування в відповідному сайті з подальшим аналізом за допомогою QSAR з метою передбачення активності. В Таблиці 1 зазначені результати для деяких сполук.

Таблиця 1. Прогнозовані активності

ID	Структура	predicted activity ₅
ZINC000004970920		6.073
ZINC000004970997		5.973

[1.] Yin Z. et al. LSD1-Based Reversible Inhibitors Virtual Screening and Binding Mechanism Computational Study //Molecules. – 2023. – Т. 28. – №. 14. – С. 5315.

СИНТЕЗ N-(2,2,2-ТРИХЛОР-1-((5-(ФЕНІЛАМІНО)-1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)АМІНО)ЕТИЛ)КАРБОКСАМІДІВ

Павлова В. В., Задорожній П. В., Харченко О. В.

Український державний хіміко-технологічний університет

valeriia.pavlova.chem@gmail.com

Останнім часом сполуки на основі 1,3,4-тіадіазолу викликають значний інтерес у дослідників через їх широкий спектр біологічної активності. Для них характерна протизапальна, протівірусна, протисудомна, протимікробна, седативна, протипухлинна, протитуберкульозна, діуретична, антидепресантна дія.

У цьому дослідженні ми повідомляємо про синтез N-(2,2,2-трихлор-1-((5-(феніламіно)-1,3,4-тіадіазол-2-іл)аміно)етил)карбоксамідів **4**. Сполуки **4** отримували на основі N-(2,2,2-трихлор-1-(2-(гідразінкарбонотіоїл)гідразінкарботіоамідо)етил)карбоксамідів **3**, які, в свою чергу, отримували конденсацією N-(1-ізотіоціанато-2,2,2-трихлоретил)карбоксамідів **1** та тіосемікарбазиду **2**. Отримані сполуки **3** циклізували у цільові продукти під дією йоду та триетиламіну у середовищі ДМФА. Продукти **4** були отримані з високими виходами, а їх структура підтверджена даними ІЧ, ЯМР ¹H та ¹³C спектроскопії.

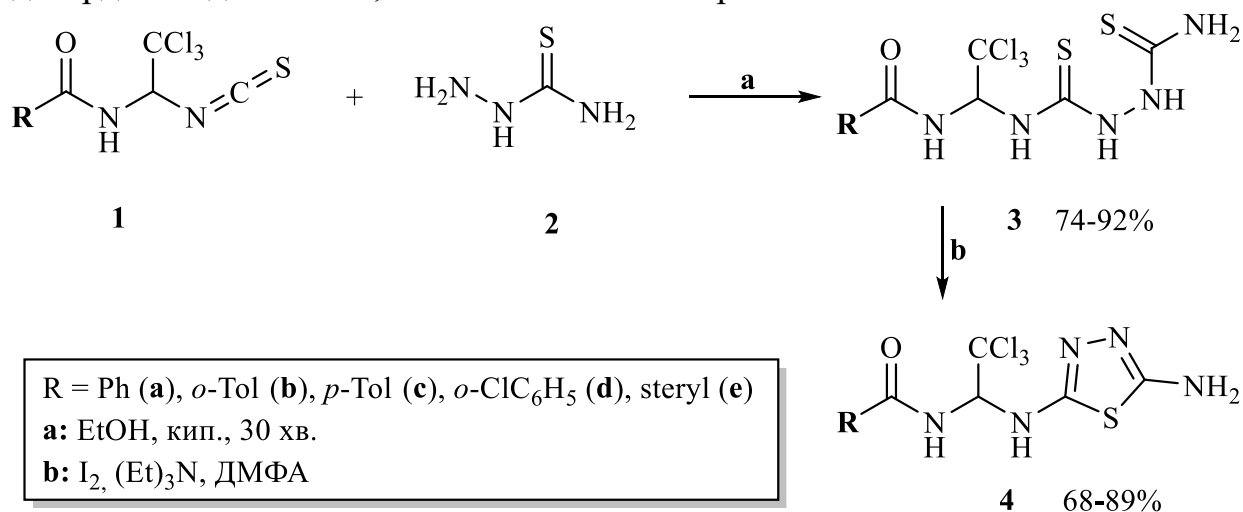


Схема 1. Синтез N-(2,2,2-трихлор-1-((5-(феніламіно)-1,3,4-тіадіазол-2-іл)аміно)етил)карбоксамідів **4**.

СИНТЕЗ ОПТИЧНО АКТИВНИХ 2-ГЕТАРИЛЕТАНОЛАМІНІВ

Рашевський А. С.^{1,2}, *Чебанов В. А.*^{1,3}, *Тімохін О. С.*^{2,4}, *Кучер О. В.*^{2,4}

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² ТОВ "НВП "УКРОРГСИНТЕЗ", Київ

³ ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків

⁴ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім В.П. Кухаря НАН України, Київ

andrejrasevskij3@gmail.com

Аміноспирти – біфункціональні сполуки, які є цікавим класом речовин з точки зору їх реакційної здатності. Їх часто можна зустріти серед речовин природного походження, адже вони є похідними амінокислот. Вони знайшли широке використання у різних сферах хімічної промисловості. Наприклад, ариллетаноламіни є фрагментами деяких лікарських препаратів[1], таких як Implitaride, що використовується при лікуванні остеохондрозу, та ERK 11E, що потенційно може бути використаний для лікування ракових захворювань. В органічному синтезі оптично активні похідні аміноспиртів також використовуються як ліганди в реакціях асиметричного синтезу.

Підхід із використанням сульфініліміну Елмана 2 вже був відомим у літературі [2]. Нами було розширено використання цього методу для отримання гетероциклічних аналогів фенілгліцинолу **4a-j** (Схема 1), що є цікавими об'єктами самі по собі, а також можуть бути використані для отримання оптично активних гетероциклічних амінокислот.

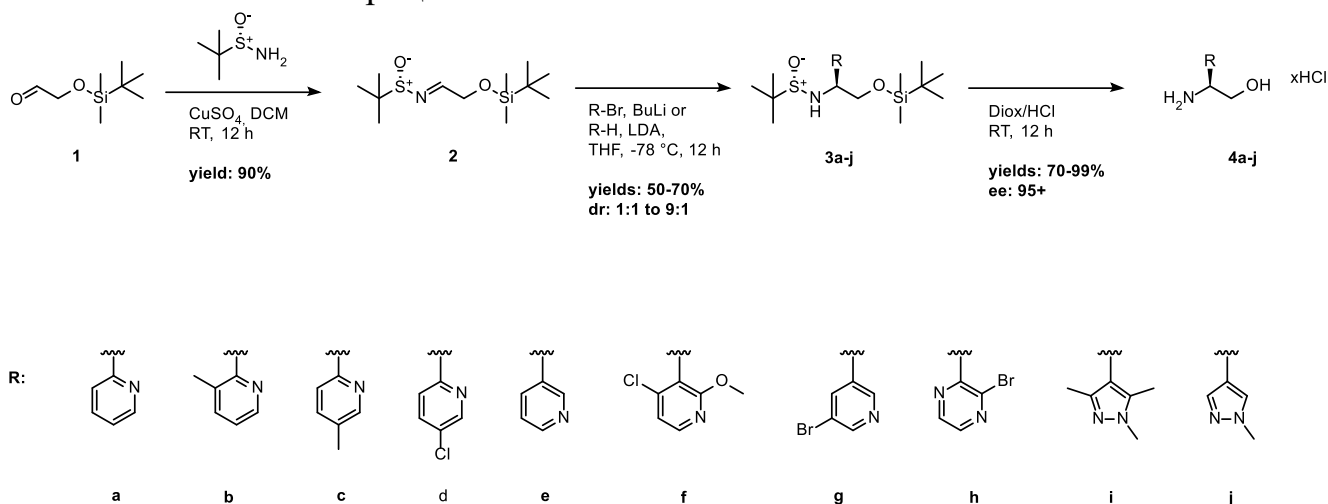


Схема 1. Загальна схема перетворень, здійснених у роботі.

Структури одержаних продуктів були підтверджені за допомогою ¹H ЯМР, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу (Рисунок 1).

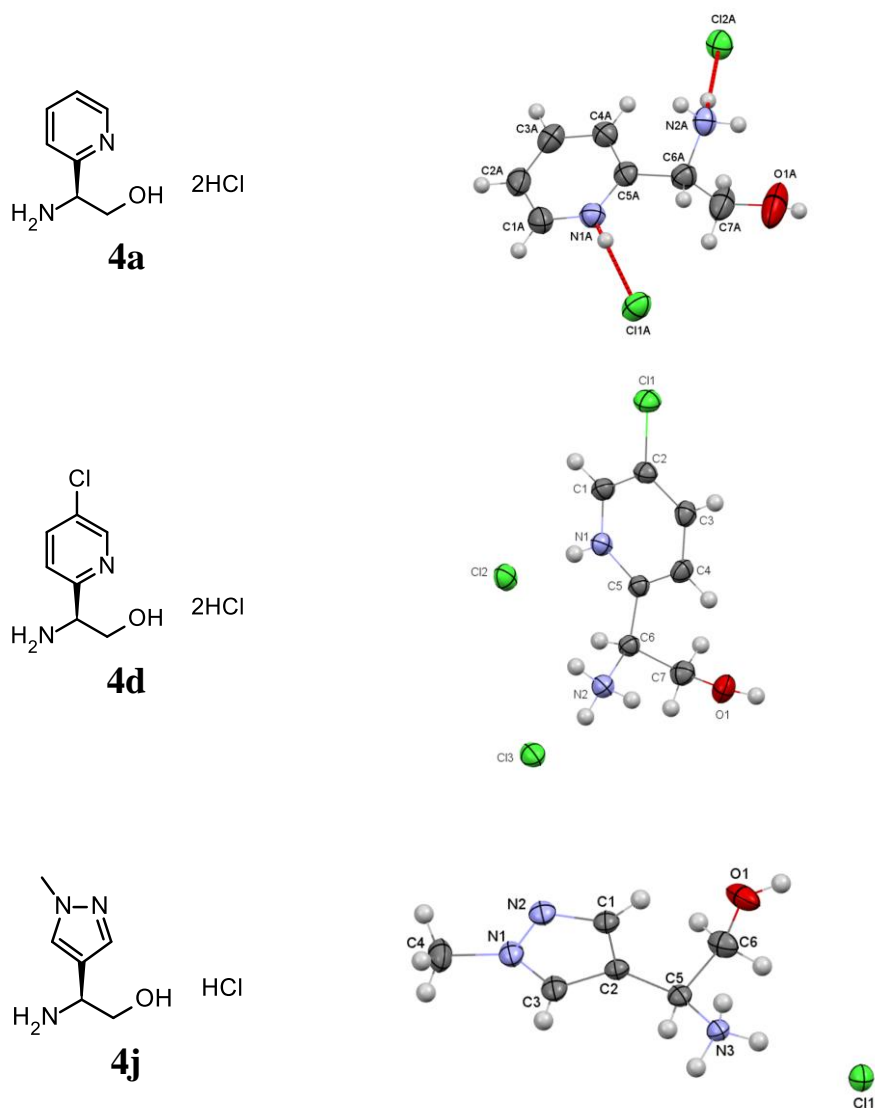


Рисунок 1. Структури сполук **4a**, **4d** та **4j** за даними рентгеноструктурних досліджень.

[1] Ueshima K, Akihisa-Umeno H, Nagayoshi A, Takakura S, Matsuo M, Mutoh S. Implitapide, a microsomal triglyceride transfer protein inhibitor, reduces progression of atherosclerosis in apolipoprotein E knockout mice fed a Western-type diet: involvement of the inhibition of postprandial triglyceride elevation. *Biol Pharm Bull.* 2005 Feb;28(2):247-252.

[2] James C Barrow, Phung L Ngo, Janetta M Pellicore, Harold G Selnick, Philippe G Nantermet, A facile three-step synthesis of 1,2-amino alcohols using the Ellman homochiral tert-butylsulfonamide, *Tetrahedron Letters*, 42, 11, 2001, 2051-2054.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЧУТЛИВИХ ДО МІКРООТОЧЕННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ГЕМІСКВАРАЇНОВИХ БАРВНИКІВ

Свояков Р. П., Говор І. В., Татарець А. Л., Кулик О. Г.

ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України»

rostyslavsvoiyakov@gmail.com

Чутливі до мікрооточення флуоресцентні барвники є важливими для визначення параметрів навколишнього середовища, зокрема рівня рН, в'язкості, полярності та концентрації розчинених речовин. Ці барвники змінюють свій колір або інтенсивність флуоресценції відповідно до змін у своєму оточенні, включаючи присутність певних іонів або біологічних молекул. Їх чутливість передусім залежить від будови барвника, особливо від наявності аміногруп, карбонільних, гідроксильних та інших функціональних груп. Ці барвники широко використовуються як сенсори в біомедичних дослідженнях, клінічній діагностиці, молекулярній і клітинній біології, аналітиці та біоаналітичній хімії.

У даній роботі ми синтезували та дослідили низку нових гемісквараїнових барвників **Sq1–Sq6**, що містять у своєму складі вторинні та третинні аміногрупи [1].

Сенсори **Sq1–Sq6** синтезували з моносквараїну **4**, який одержували за загальною схемою (рис. 1). Спочатку алкільований індоленін **1** реагував з дибутиловим естером квадратної кислоти **2** з подальшим гідролізом отриманого скварату **3**. Далі, для отримання **Sq1–Sq5**, сполуку **4** вводили у реакцію з відповідними амінами у *n*-бутанолі. Щодо синтезу **Sq6**, він відрізняється від **Sq1–Sq5** тим, що сполука **4** реагує з *bis*(хлоретил)аміном у оцтовій кислоті з утворенням гемісквараїну **5**, який потім взаємодіє з диметилдитіокарбаматом натрію в етанолі з отриманням цільового барвника **Sq6**.

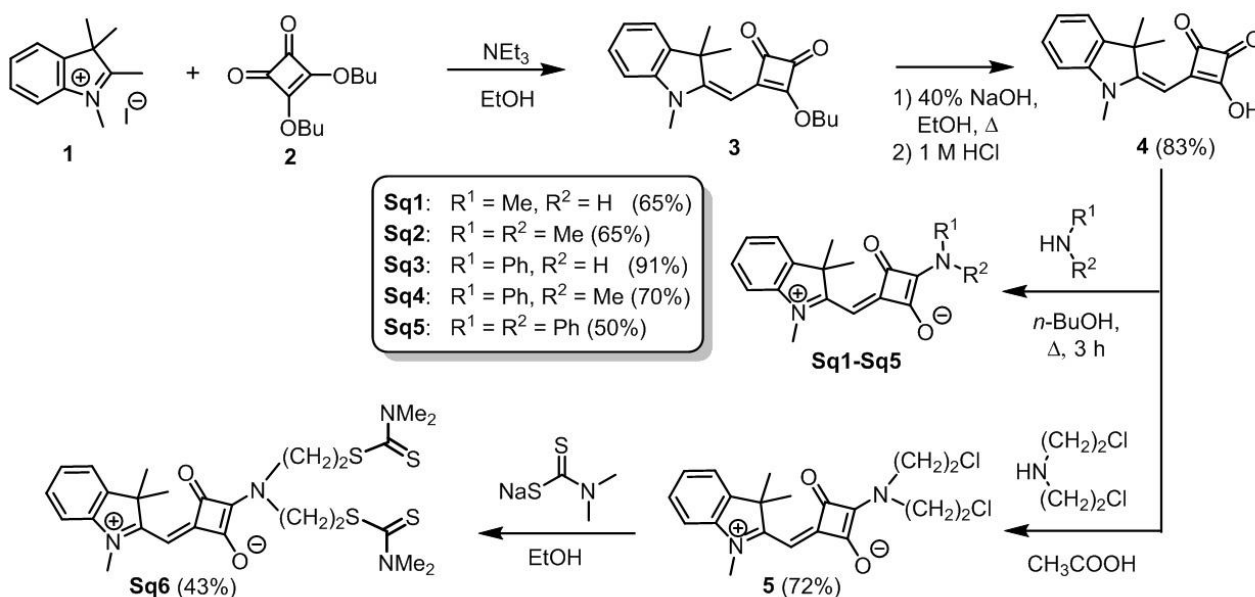


Рис. 1. Схема синтезу гемісквараїнових барвників **Sq1–Sq6**.

В залежності від природи аміногрупи одержані барвники проявляють різну чутливість до полярності, кислотності та в'язкості середовища, а також змінюють свої властивості у присутності бичачого сироваткового альбуміну (БСА) і катіонів ртуті(II) (рис. 2).



Рис. 2. Досліджувані гемісквараїнові барвники та їх застосування.

Так, **Sq1**, **Sq2** та **Sq4** є чутливими до змін полярності: **Sq1** демонструє 3,6-кратне зростання інтенсивності флуоресценції, коли діелектрична проникність (κ) збільшується з 2.4 до 2.6, тоді як **Sq2** – 5-кратне збільшення в межах $\kappa = 2\text{--}30$; а **Sq4** показує 3-кратне зниження флуоресценції в діапазоні $\kappa = 2\text{--}10$. Крім того, **Sq1** має помітну чутливість до утворення водневого зв'язку, що робить його корисним для визначення специфічних взаємодій. **Sq1** і **Sq3** можна використовувати як рН-чутливі барвники в діапазоні рН 10.3-12.7 і 8.3-10.5, відповідно; **Sq3** показує істотне збільшення флуоресценції при зниженні рН, тоді як **Sq1** демонструє зростання лише у 4 рази. Завдяки чутливості гемісквараїнів **Sq1** та **Sq3** до змін рН у лужному середовищі, вони можуть бути цінними сенсорами для моніторингу кислотності у морській воді та стічних водах, а також для вивчення багатьох хвороб і аномальних клітин, включаючи патогенні бактерії та рак. При дослідженні спектральних властивостей у присутності БСА барвник **Sq4** демонструє найбільш виражене збільшення інтенсивності флуоресценції. У той же час, **Sq5** можна використовувати як сенсор в'язкості середовища, оскільки цей барвник показує різке зростання флуоресценції в широкому діапазоні в'язкості (до 1000 сП). При збільшенні концентрації іонів Hg^{2+} у розчині барвника **Sq6** у воді спостерігається помітне зменшення інтенсивності флуоресценції, що робить його придатним для детекції та кількісного визначення концентрації іонів Hg^{2+} в об'єктах навколишнього середовища, медичних аналізах тощо.

Ми вважаємо, що отримані результати будуть корисними для подальшого розвитку флуоресцентних сенсорів мікрооточення для різних біомедичних та пов'язаних застосувань.

[1] Svoiakov R.P. et al. Environment-sensitive indolenine-based hemisquaraine dyes: Synthesis, molecular structure, and spectral properties. *Dyes Pigm.*, 2023, 111612. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111612>.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ГІДРОФОБНО-МОДИФІКОВАНИХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНУ

Сніжко А. Д., Чепелева Л. В., Гладков Є. С., Рошаль О. Д., Кириченко О. В.

Науково-дослідний інститут хімії, хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

arseniysnizko5@gmail.com

Флуоресцентні зонди на основі 3-гідроксифлавону мають широкий спектр застосування у медико-біологічних дослідженнях [1-2]. Функціоналізація 3-гідроксифлавонів шляхом введення жирних груп сприяє підвищенню їхньої селективності та спорідненості до біологічних макромолекул за рахунок нековалентного зв'язування. З цією метою в роботі проведено синтез флуоресцентних зондів на основі 3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону (3-гідроксифлавону), які містять у 4'-положенні гідрофобні алкільні радикали різної довжини (Рис. 1).

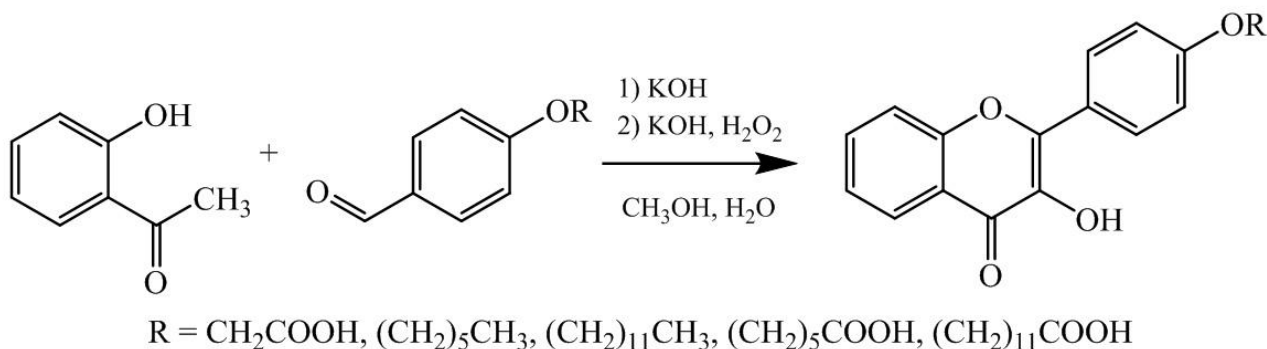


Рис.1. Схема синтезу цільових сполук

Синтез цільових похідних 3-гідрокси-4Н-хромен-4-ону проводився лінійним або одностадійним методами, виходячи з відповідних заміщених ароматичних альдегідів та 2-гідроксиацетофенонів (Рис. 1). При використанні лінійного методу синтезу, проміжні похідні 1-(2-гідроксифеніл)-3-(4-алкокси-феніл)проп-2-єн-1-он-карбонових кислот було виділено та ідентифіковано окремо. Реакція гетероциклізації (реакція Алгара-Флінна-Оямади) здійснювалась нагріванням проміжного 1-(2-гідроксифеніл)-3-(4-алкокси-феніл)проп-2-єн-1-ону у метанолі з водним розчином гідроксиду калію та пероксиду водню [3].

Синтезовані флавоноли були використанні для дослідження будови фермента β-глюкозидази та полівінілпіролідону у водному середовищі, використовуючи методи флуоресцентної спектроскопії, молекулярного докінгу та молекулярно-динамічного моделювання (Рис. 2). Виявлено, що введення гідрофобних алкільних радикалів певної довжини сприяє більш ефективному зв'язуванню молекули зонду з ферментом (Рис. 2а). Висока спорідненість

гідрофобно-модифікованих зондів до білкових молекул відкриває перспективи для створення на їхній основі нових інгібіторів β -глюкозидази [4].

На рис. 2б наведено приклад флуориметричного титрування з використанням флуоресцентного зонду на основі додецилкарбоксамінованого 3-гідроксифлавонолу для дослідження просторової будови полівінілпіролідону (ПВП). Встановлено, що спорідненість зонду до полімеру залежить від концентрації ПВП у розчині.

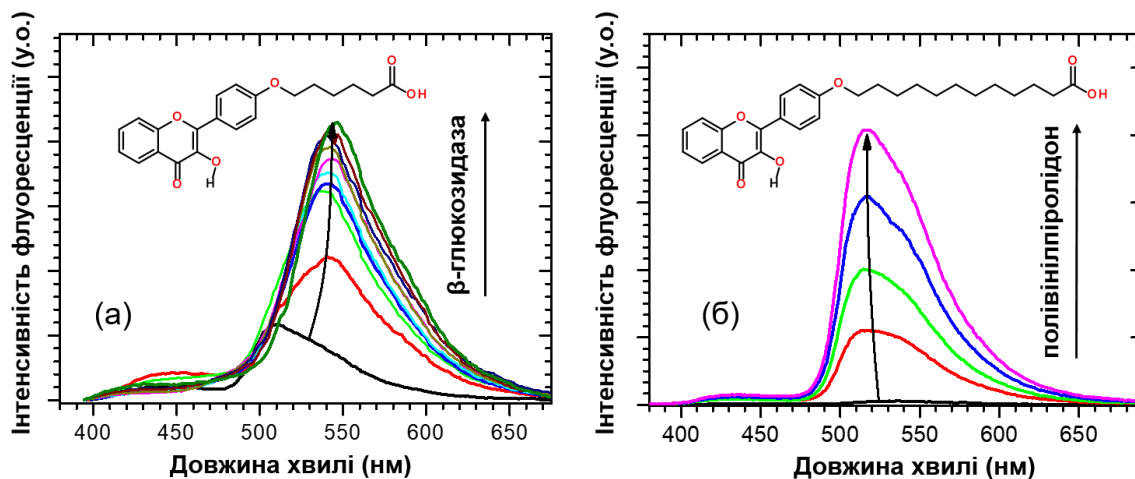


Рис. 2. Використання гідрофобно-модифікованих 3-гідроксифлавононів для дослідження білків та синтетичних полімерів: (а) флуориметричне титрування зонду ферментом β -глюкозидазою та (б) вивчення просторової будови полівінілпіролідону

Отримані модельні та цільові сполуки – похідні 3-гідрокси-4Н-хромен-4-он-2-фенілалкоксикарбонових кислот мають синтетичний потенціал для їхньої подальшої модифікації шляхом введення в молекулу барвника функціональних та якрних груп (-OH, -SH, -NH₂).

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (НДР № 0122U001388).

[1] Kyrychenko A., Ladokhin A. S. Fluorescent probes and quenchers in studies of protein folding and protein-lipid interactions. *Chemical Record*. 2024, 4 (2), e202300232.

[2] Pivovarenko V. G. Multi-parametric sensing by multi-channel molecular fluorescent probes based on excited state intramolecular proton transfer and charge transfer processes. *BVA Advances*. 2023, 3, 100094.

[3] Demidov O. O., Gladkov E. S., Kyrychenko A. V., Roshal A. D. Synthetic and natural flavonols as promising fluorescence probes for β -glucosidase activity screening. *Functional Materials*. 2022, 29 (2), 252-262.

[4] Chepeleva L. V., Demidov O. O., Snizhko A. D., Tarasenko D. O., Chumak A. Y., Kolomoitsev O. O., Kotliar V. M., Gladkov E. S., Kyrychenko A., Roshal A. D. Binding interactions of hydrophobically-modified flavonols with β -glucosidase: Fluorescence spectroscopy and molecular modelling study. *RSC Advances*. 2023, 13 (48), 34107-34121.

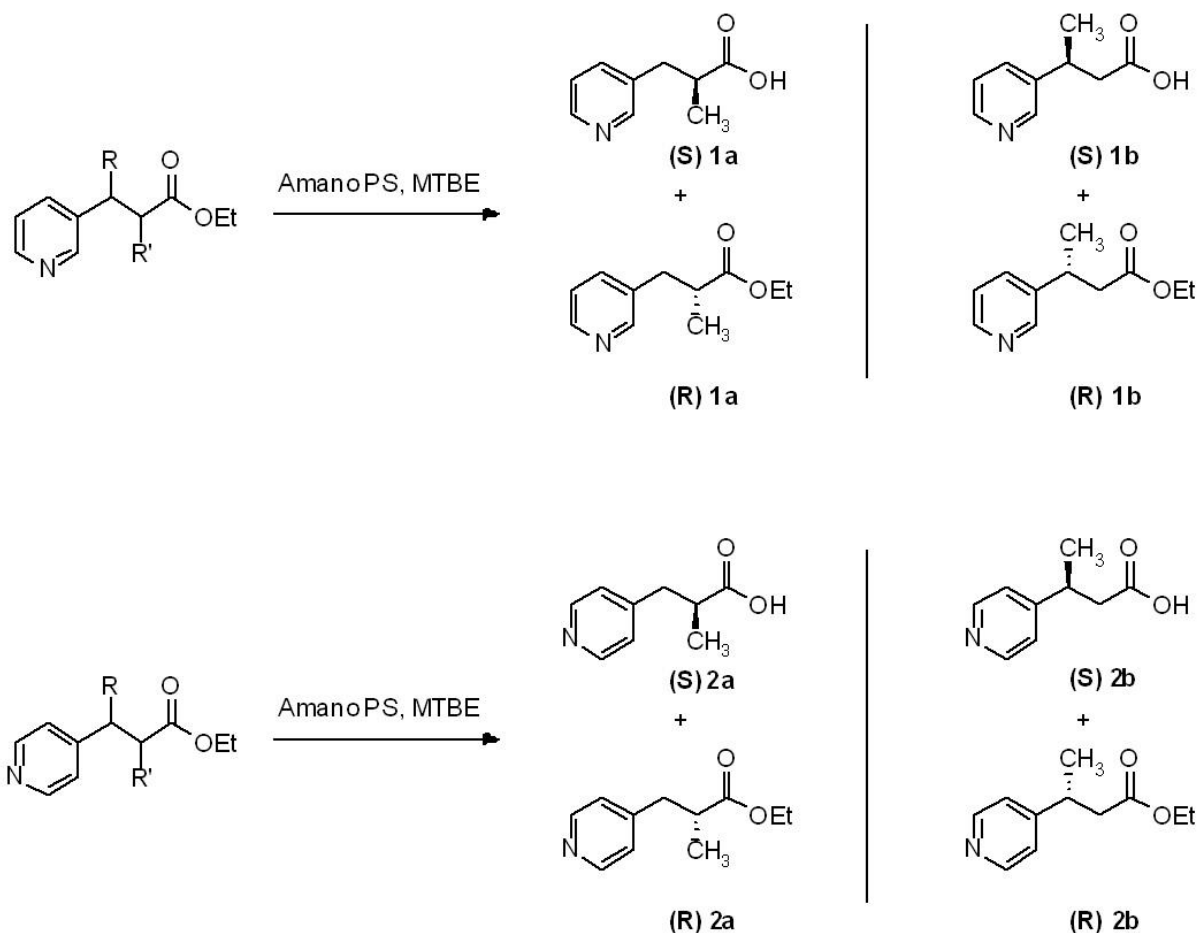
ЕНАНТІОМЕРНОЧИСТІ ФТОРВМІСНІ 3-ГЕТЕРОАРИЛАЛКАНОВІ КИСЛОТИ

Файзієв О. О., Колодяжна А. О., Колодяжний О. І.

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

oikol123@bpci.kiev.ua

3-гетероарилалканові кислоти та їх похідні, такі як хіральні 3-піридинозаміщені арилбутанові кислоти, є важливими та корисними будівельними блоками в органічному синтезі, а їх похідні аміни виявляють центральну та периферичну стимулюючу активність завдяки численним діям на підтипи рецепторів серотоніну [1,2]. Енантіомерночисті гетероарилалканові кислоти були отримані шляхом дерацемізації суміші за допомогою біокалалітичного гідролізу. Оптимізація процесу енантіоселективного гідролізу була досягнута підбором біокаталізаторів, розчинників, температури та кількості води необхідно для гідролізу. Також було досліджено вплив умов процесу дерацемізації на ефективність та енантіоселективність біокаталітичного розділення. Для процесу розділення була оптимізована процедура, яка використовувалась для енантіоселективного гідролізу бета-фенілаланінових естерів [3]. В результаті були одержані енантіомерночисті кислоти, що мають (S)- та (R)-абсолютну конфігурацію високої стереохімічної чистоти. Після процесу кінетичного розділення енантіомерна чистота продуктів досягала 99% ee.



Сполука	Естер, що непрореагував		Кислота	
	Вихід, %	<i>ee</i> , %	Вихід, %	<i>ee</i> , %
1a	41	96	44	99
1b	30	99	33	99
2a	44	96	41	99
2b	37	99	38	99

Доведено, що гідроліз естерів гетероарилалканових кислот проходить з утворенням (S)- кислот та (R)- естерів; Абсолютна конфігурація і оптична чистота одержаних продуктів доведена з використанням хіральної ВЕРХ; Структура одержаних хіральних кислот доведена методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F спектроскопії, та хроматомас- LC-MS спектроскопії.

[1] Margolin A. L. Enzymes in the synthesis of chiral drugs. Enzyme Microb. Technol., 1993, 1, 266

[2] R. A. Glennon, J. Med. Chem., 1987, 30, 1–12

[3] Tasnadi, Gabor; Forro, Eniko; Fueloep, Ferenc. Tetrahedron Asymmetry, 2008, 19, 2072 - 2077

ВПЛИВ ПОХІДНИХ ПІРИДИНУ ТА ПІРИМІДИНУ НА БІОСИНТЕЗ ФОТОСИНТЕТИЧНИХ ПІГМЕНТІВ В РОСЛИНАХ СОРГО

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

Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту
біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, м. Київ

vtsygankova@ukr.net

Сорго цукрове (*Sorghum saccharatum* L.) є важливою зерною та біоенергетичною культурою. Підвищення врожайності цієї культури є актуальним питанням для аграрного сектору України [1]. Відомо, що фотосинтетичні пігменти рослин відіграють важливу роль у фотосинтезі та підвищенні продуктивності рослин [2]. Грунтуючись на зазначеному, метою нашої роботи є вивчення впливу нових синтетичних низькомолекулярних азагетероциклічних сполук, похідних піримідину № 1 – 7: №1 – 2-етилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол, №2 – 6-метил-2-пропілсульфанілпіримідин-4-ол, №3 – 2-бензилсульфаніл-6-метилпіримідин-4-ол, №4 – 2-ізопропіл-6-метил-піримідин-4-ол, №5 – 4-гідроксипіримідин-2-тіолят натрію, №6 – 2-метилсульфанілпіримідин-4-ол, №7 – 2-бензилсульфанілпіримідин-4-ол на біосинтез фотосинтетичних пігментів (хлорофілів а, б та каротиноїдів) в листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Зубр. Проводили також порівняльний аналіз впливу гормону рослин ауксину ІОК (1*H*-індол-3-оцтова кислота) та синтетичних регуляторів росту рослин, створених на основі похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур) [3] на біосинтез фотосинтетичних пігментів (хлорофілів а, б та каротиноїдів) в листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Зубр. З цією метою насіння дослідних рослин сорго оброблювали протягом 48 годин водними розчинами ауксину ІОК, *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур), та нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 1 – 7, застосованих у концентрації 10^{-6} М. Насіння контрольних рослин сорго оброблювали дистильованою водою. Рослини вирощували у лабораторних умовах протягом 2-х тижней. Вміст фотосинтетичних пігментів (хлорофілу а, хлорофілу б та каротиноїдів, (мкг/мл)) в листках рослин сорго визначали відповідно методу [2]. Проведені дослідження показали, що найвищу активність за показниками вмісту фотосинтетичних пігментів в листках рослин сорго виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 4, 6 та 7, під впливом яких спостерігалось підвищення вмісту хлорофілу а: на 40,1–58,4 %; хлорофілу б: на 37,68–98,98 %; хлорофілів а+б: на 43,03–69,33 %; каротиноїдів: на 37,85–108,86 %, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сорго.

Порівняльний аналіз показав, що під впливом ауксину ІОК та синтетичних регуляторів росту рослин, похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур) також спостерігалось підвищення вмісту хлорофілу а: на 38,34 % – під впливом ІОК, на 62,11 % – під впливом Метіуру, на 58,41 % – під впливом Каметуру, на 62,92 % – під впливом Івіну; хлорофілу б: на 46,13 % – під впливом ІОК, на 101,82 % – під впливом Метіуру, на 78,55 % – під впливом Каметуру, на 17,93 % – під впливом Івіну; хлорофілів а+б: на 40,99 % – під впливом ІОК, на 75,62 % – під впливом Метіуру, на 65,25 % – під впливом Каметуру, на 47,64 % – під впливом Івіну; каротиноїдів: на 68,13 % – під впливом ІОК, на 62,52 % – під впливом Метіуру, на 73,9 % – під впливом Каметуру, на 135,33 % – під впливом Івіну, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сорго. Меншу активність за показниками вмісту фотосинтетичних пігментів в листках рослин сорго виявили синтетичні сполуки, похідні піримідину № 2, 3 та 5, під впливом яких спостерігалось підвищення вмісту хлорофілу а: та на 41,52–54,42 %; хлорофілу б: на 6,25 % – лише під впливом сполуки № 3; хлорофілів а+б: на 26,78–34,89 %; каротиноїдів: на 98,18–147,37 %, відповідно, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сорго. В той же час, сполука № 1 не виявила стимулюючої активності за показниками вмісту хлорофілу в листках рослин сорго, які статистично достовірно не відрізнялись від контрольних рослин. Під впливом цієї сполуки спостерігалось підвищення в листках рослин сорго лише показнику вмісту каротиноїдів на 27,07 %, порівняно з аналогічними показниками контрольних рослин сорго.

Таким чином, ґрунтуючись на отриманих результатах, запропоновано практичне застосування синтетичних регуляторів росту рослин, похідних *N*-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін), 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіур та Каметур) та нових синтетичних сполук, похідних піримідину № 4, 5, 6 та 7 для підвищення біосинтезу фотосинтетичних пігментів в листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Зубр протягом періоду вегетації.

[1]. Федорчук М.І., Коковіхін С.В., Каленська С.М., Рахметов Дж.Б., Федорчук В.Г., Філіпова І.М., Пташинська О. В., Коваленко О.А., Дробітько А.В., Панфілова А.В. Науково-теоретичні засади та практичні аспекти формування екологобезпечних технологій вирощування та переробки сорго в степовій зоні України: Монографія. Херсон, 2017. С. 208.

[2]. Lichtenthaler H.K., Buschmann C. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy Current Protocols in Food Analytical Chemistry (CPFA): John Wiley and Sons, New York, 2001. F4.3.1-F4.

[3]. Tsygankova V.A., Voloshchuk I.V., Pilyo S.H., Klyuchko S.V., Brovarets V.S. Enhancing Sorghum Productivity with Methyur, Kamethur, and Ivin Plant Growth Regulators. Biology and Life Sciences Forum. 2023. 27(1): P. 36. <https://doi.org/10.3390/IECAG2023-15222>.

БІБЛІОТЕКА КОНФОРМАЦІЙНО ОБМЕЖЕНИХ АНАЛОГІВ ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ СПІРО[3.3]ГЕПТАНУ

Черних А. В.^{1,2}, *Черних А. В.*¹, *Радченко Д. С.*^{1,3}, *Русанов Е.*²,
Волочнюк Д. М.^{1,2,3}, *Григоренко О. О.*^{1,3}, *Комаров І. В.*^{1,3}

¹ Enamine Ltd., 02094, м. Київ

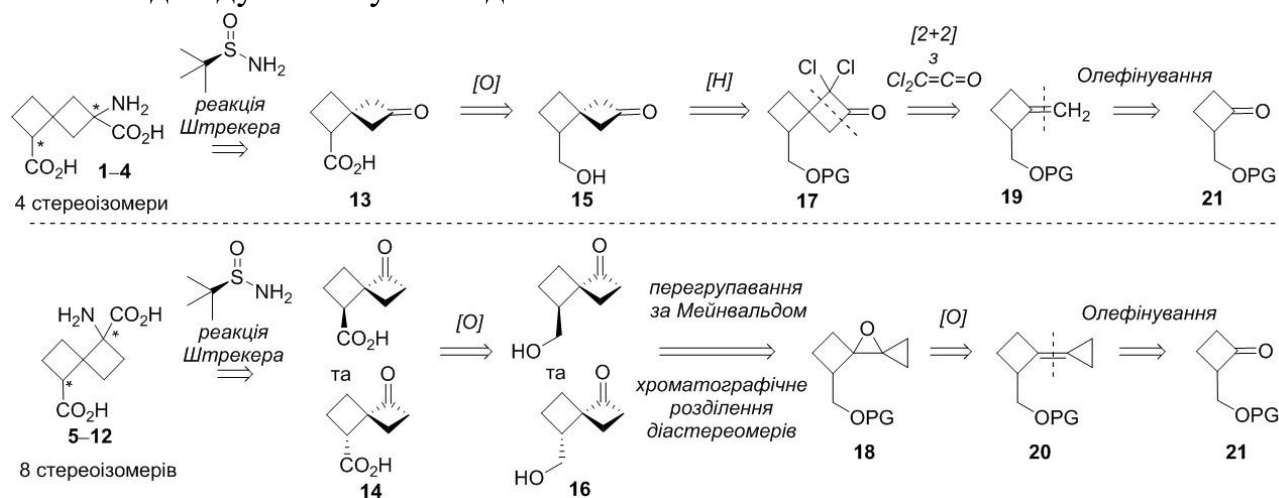
² Інститут органічної хімії, Національна академія наук України, м Київ

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

chernikh.av@gmail.com

Конформаційне обмеження є одним із добре відомих підходів, що використовуються в медичній хімії для покращення ефективності та/або селективності взаємодії препаратів-кандидатів з їх молекулярними мішенями. Нами була розроблена бібліотека конформаційно обмежених аналогів L-глутамінової кислоти на каркасі спіро[3.3]гептану [1]. L-глутамат відомий як важливий збуджуючий нейромедіатор центральної нервової системи, а також як субстрат глутаматрацемази (ензим, що бере участь у біосинтезі клітинної стінки у бактерій).

Першою ключовою стадією побудови спіроциклобутанового фрагменту є реакція олефінування кетону **21** за допомогою реагенту Петасіса. У випадку алкену **19** подальші перетворювання містили реакції 2+2 циклоприєднання, відновлення та окиснення, що приводило до кетокислоти **13**. А для ізомерних кетокислот **14** синтетичний підхід базувався на отриманні епоксиду **18** та його перегрупаванню за Мейнвальдом. Введення амінокислотної функції проведено через реакцію Штрекера з хіральним сульфонамідом Ельмана, за допомогою якого вдалося отримати всі стереоізмери аналогів глутамінової амінокислоти **1–12** в індивідуальному вигляді.



[1] Chernykh, A.V.; Chernykh, A.V.; Radchenko, D.S.; Chheda, P.R.; Rusanov, E.; Grygorenko, O.O.; Spies, M.A.; Volochnyuk, D.M.; Komarov, I.V. *Org. Biomol. Chem.* 2022, 20, 3183-3200. DOI: 10.1039/D2OB00146B.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕПРИРОДНИХ АМІНОКИСЛОТ АНАЛОГІВ ТРИПТОФАНУ

Шипов Р. Г., Гладков Є. С., Чепелева Л. В., Кириченко О. В.

Науково-дослідний інститут хімії,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

shipovroma16@gmail.com

Вивчення третинної будови та динаміки складних білкових макромолекул з використанням методів флуоресцентної спектроскопії вимагає включення у молекулу одного або декількох зовнішніх флуорофорів, які не будуть суттєво впливати на будь-яку нативну поведінку досліджуваної системи [1]. Ця вимога зумовлює необхідність розробки різноманітного набору флуоресцентних зондів, які відрізняються за хімічними, фізичними та фотофізичними властивостями. Серед таких сполук перспективними є флуоресцентні амінокислоти на основі триптофану (Trp) [2].

З метою отримання нових флуоресцентних аналогів триптофану нами було синтезовано його похідне - 2-аміно-3-(4-ціано-1H-індол-3-іл)пропіонова кислота (4-ціанотриптофан, 4-CN-Trp). Синтез було здійснено в декілька стадій модифікованим відомим методом [3] виходячи з 4-CN-індолу через отримання проміжного діметиламінопохідного 4-CN-граміну (Схема 1).

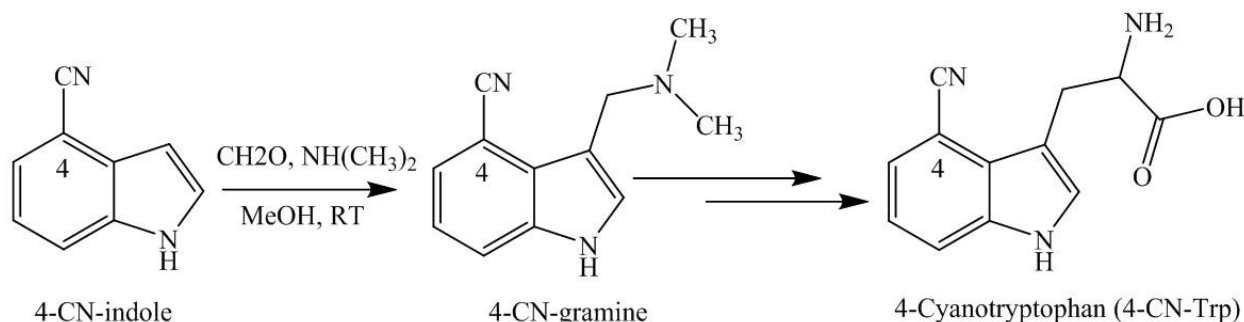


Схема 1. Схема синтезу 4-ціанотриптофану (4-CN-Trp)

Структура усіх проміжних та цільової сполуки була встановлена спектральними методами, такими як ¹H-, ¹³C ЯМР спектроскопія та мас-спектрометрія.

З використанням методів оптичної спектроскопії нами було досліджено вплив електронного ефекту ціаногрупи (4-CN) у 4-му положенні індольного хромофору на спектрально-флуоресцентні властивості 4-CN-Trp та їхню залежність від природи та полярності розчинника. На рис. 1 представлені електронні спектри поглинання та флуоресценції 4-CN-Trp у розчинниках різної природи (1,4-діоксан, ДМСО, вода). У водному розчині спостерігається батохромний зсув максимуму спектру поглинання 4-CN-Trp відносно нативного Trp з 275 нм до 305 нм, який супроводжується значним розширенням

спектральної полоси (рис. 1а). Таким чином, використання 4-CN-Trp має суттєві технологічні переваги при дослідженні білків, які містять більше одного триптофанового флуорофору, оскільки дозволяє селективне збудження флуоресценції неприродного аналога.

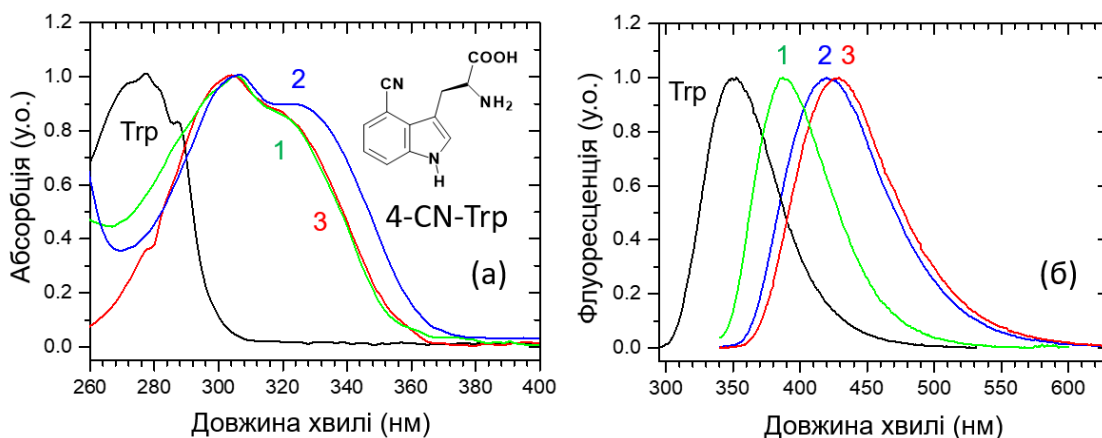


Рисунок 1. Порівняння електронних спектрів поглинання та флуоресценції триптофану (Trp) у фосфатному буфері рН 6.86 та 4-ціанотриптофану у розчинниках різної природи: 1 – 1,4-діоксан, 2 – ДМСО, 3 – фосфатний буфер рН 6.86

На рис. 1б показано, що батохромний зсув також спостерігався у спектрах флуоресценції 4-CN-Trp відносно нативного Trp: у фосфатному буфері (рН 6.86) нативний Trp має максимум флуоресценції при 345 нм, тоді як 4-CN-Trp випромінює при 445 нм. Флуоресценція 4-CN-Trp є чутливою до полярності розчинника. При переході з водного розчину до неполярного 1,4-діоксану максимум спектру флуоресценції зміщується до 395 нм. Таким чином, флуоресцентних зонд 4-CN-Trp є перспективною заміною нативного Trp для дослідження фолдингу та денатурації білків, що містять декілька триптофанових залишків.

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (НДР № 0122U001388).

[1] Kyrychenko A., Ladokhin A. S. Fluorescent probes and quenchers in studies of protein folding and protein-lipid interactions. *Chemical Record*. 2024, 4 (2), e202300232.

[2] Cheng Z., Kuru E., Sachdeva A., Vendrell M. Fluorescent amino acids as versatile building blocks for chemical biology. *Nature Review Chemistry*, 2020, 4, 275-290.

[3] Hurt C.R., Lin R., Rapoport H. Enantiospecific synthesis of (R)-4-amino-5-oxo-1,3,4,5-tetrahydrobenz[cd]indole, an advanced intermediate containing the tricyclic core of the Ergots. *Journal of Organic Chemistry*. 1999, 64, 225-233.

ОСОБЛИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РЕАКЦІЙ 5-АМІНО-3-МЕТИЛТІО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З САЛІЦИЛОВИМИ АЛЬДЕГІДАМИ ТА ПІРОВИНОГРАДНОЮ КИСЛОТОЮ

Юрков К. Ю.¹, Сахно Я. І.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

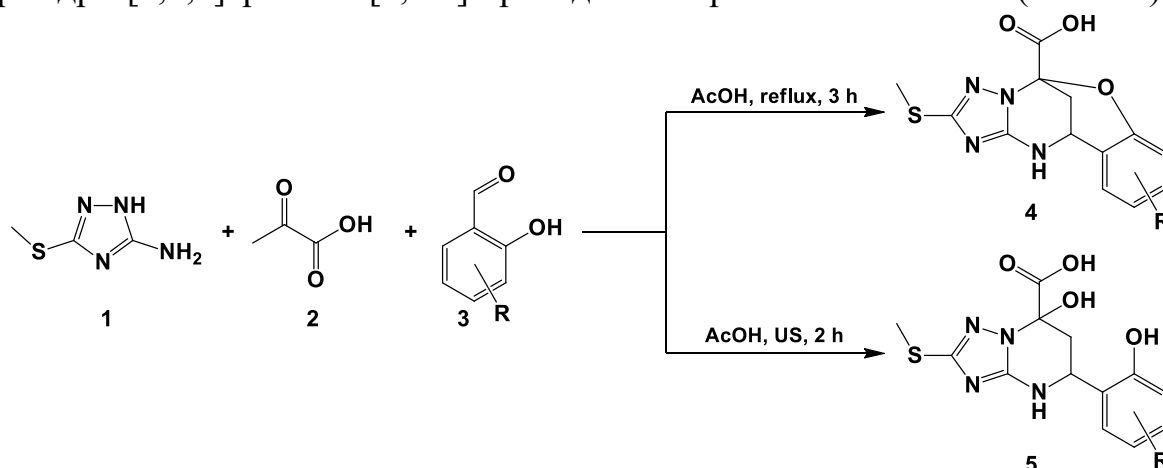
² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України

xa12282547@student.karazin.ua

Дослідження багатокомпонентних реакцій (БКР) за участю 5-амінотриазолів, піровиноградної кислоти та заміщених саліцилових альдегідів цікаве через передбачувану неоднозначність їх перебігу, зумовлену наявністю одразу декількох нееквівалентних реакційних центрів; потенційною можливістю подальшої модифікації продуктів та застосування їх у створенні складніших систем; можливою біологічною активністю [1, 2].

Метою цього дослідження було встановлення закономірностей перебігу багатокомпонентних гетероциклізацій за участю 5-аміно-3-метилтіо-1,2,4-триазолу, заміщених саліцилових альдегідів та піровиноградної кислоти, встановлення структури одержаних сполук.

Нами виявлено, що багатокомпонентна конденсація 5-аміно-3-метилтіо-1,2,4-триазолу **1** з піровиноградною кислотою **2** та заміщеними 2-гідроксibenзальдегідами **3** в умовах термічного нагріву в оцтовій кислоті перебігає з утворенням заміщених 2-(метилтіо)-11,12-дигідро-5H-5,11-метанобензо[*g*][1,2,4]триазоло[1,5-*c*][1,3,5]оксадіазоцин-5-карбонових кислот **4**, тоді як застосування ультразвукової активації (US) до цих БКР за кімнатної температури приводить до 7-гідрокси-5-(2-гідроксифеніл)-2-(метилтіо)-4,5,6,7-тетрагідро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідин-7-карбонових кислот **5** (схема 1).



1. Трикомпонентна реакція 5-аміно-3-метилтіо-1,2,4-триазолу з піровиноградною кислотою та саліциловими альдегідами

Отримані сполуки було ідентифіковано на підставі даних спектроскопії ядерного магнітного резонансу ^1H та ^{13}C , мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу.

[1] S. M. Desenko, M. Y. Gorobets, V. V. Lipson, Y. I. Sakhno, V. A. Chebanov // *Chem. Rec.* — 2023, e202300244.

[2] M. V. Murlykina, Y. I. Sakhno, S. M. Desenko, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, D. O. Sysoiev, M. N. Kornet, D. Schols, J. L. Goeman, J. Van der Eycken, E. V. Van der Eycken, V. A. Chebanov // *Eur. J. Org. Chem.* — 2015. — Vol. 2015, No. 20. — P. 4481–4492.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Anokhin D. O.	10	Дробот Д. Р.	87
Blazhynska M. M.	21	Єгорова Т. В.	89
Chebanov V.	74	Єльцов С. В.	38, 54
Eckstein A.	74	Єфімов П. В.	45
Geleverya A. O.	72	Жолудов Ю. Т.	63
Hrytsenko B. Y.	12	Заболотній Є. В.	36
Hutsul K. R.	14	Задорожній П. В.	93, 96
Ivanenko I. M.	14, 17	Зажигалов В. О.	36
Ivanov V. V.	10, 76	Замлілий В. О.	57
Kalugin O. N.	19, 21	Іванов В. В.	40, 94
Klimenkov O. M.	17	Калугін О. М.	27, 28, 34, 42
Korobka A.	74		43, 46, 51
Kovalenko S. M.	72, 76	Кириченко О. В.	101, 108
Kovaříček P.	72	Киричок О. О.	89
Kypra M. O.	76	Кисельов В. В.	93
Kurychenko A. V.	19, 21	Коверга В.	34
Lohachova K. O.	19	Козлова А. О.	38
Patrylak L. K.	14	Колесник Я. В.	28
Prud M. V.	21	Колесников Д. І.	40
Sébastien Fiorucci.	12	Колодяжна А. О.	103
Анан'єва В. В.	82	Колодяжний О. І.	103
Андрусевич Я. В. .	105	Комаров І. В.	107
Апалькова В. Є.	23	Коновалова О. Ю.	57
Бакуменко О. В.	57	Копіч В. М. .	105
Барабаш О. В.	78	Корній С.А	49
Батрак А. С.	27, 42	Котинська Л. Й.	36
Бердник М. І.	40	Кривошей О. І.	80
Беліков К. М.	67	Кулик О. Г.	99
Боровик А. В.	28	Куля Д. Ю.	91
Борщевич Л. В.	30	Курмач М. М.	36
Броварець В. С.	105	Кут Д. Ж.	91
Буніна З. Ю.	67	Кут М. М.	91
Бут Т. О.	30	Кучер О. В.	97
Варгалюк В. Ф.	30	Лісова М. Р.	59
Ващенко А. П.	80	Ломинога Є. Р.	93
Верещак В. О.	82	Михайлюк П. К.	89
Волочнюк Д. М.	107	Мірошниченко А. А.	30
Волощук І. В. .	105	Мосіна А. О.	96
Галайчак С. А.	32	Нікітіна Н. О.	61, 65
Гладков Є. С.	108, 101	Новосельцев І. М.	42
Говор І. В.	99	Онисько М. Ю.	91
Гончаров В. О.	85	Остап'юк М. Ю.	78
Григоренко О. О.	107	Остап'юк Ю. В.	78
Данильчук М. В.	32	Павлова В. В.	96
Дікареєва К. С.	34	Панченко В. Г.	51

Пилипенко О. І.	23
Пільо С. Г. .	105
Піскач Л.	47
Піскунов І. І.	43
Радченко Д. С.	107
Разапова М. С.	45
Рашевський А. С.	97
Решетняк О. О.	63
Рошаль О. Д.	101
Рощина К. В.	38
Руденко Р. Ю.	46
Русанов Е.	107
Сабєров В. Ш.	87
Сабодашко Н. Д.	61
Савлук Т. О.	82
Сахно Я. І.	85, 110
Свояков Р. П.	99
Селезень А.	47
Скрипнік Д. А.	63
Сніжко А. Д.	101
Сободош Н. Й.	49
Тамадаєва В. О.	65
Татарець А. Л.	80, 99
Тімохін О. С.	97
Файзієв О. О.	103
Харченко О. В.	93, 96
Хижун О.	47
Хирна І. О.	51
Циганков О. В.	82
Циганкова В. А. .	105
Чебанов В. А.	82, 85, 97, 110
Чепелева Л. В.	101, 108
Черних А. В.	107
Черних А. В.	107
Черножук Т. В.	46
Шафорост І. Г.	54
Шевченко А. О.	67
Шевченко І. Р.	69
Шипов Р. Г.	108
Юрков К. Ю.	110
Юрченко О. І.	59, 69

ЗМІСТ

Програма конференції.....	4
Фізична та Неорганічна хімія	9
Аналітична хімія	56
Органічна хімія	71
Авторський покажчик.....	112

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

XVI Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2024"
(ХКЧ'24)
(30 квітня 2024 року, м. Харків)

Тези доповідей
Українською, англійською мовами

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *Я. В. Колесник*

Підписано до друку ХХ.04.24
Папір офсетний
Друк. арк –
Зам. №131/20

Обл.-вид. арк. –

Формат 60x84/16
Друк різнограф
Наклад 20 прим.
Ціна договірна

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майд. Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна
Тел. : 707-24-32