

Хімічний факультет



СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
хімічного факультету

Тези доповідей



13 травня 2020 року
Львів

Рекомендовано до друку

Вченою радою хімічного факультету

(протокол №25 від 22 травня 2020 р.)

УДК 543+544+546+547

Студентська наукова конференція хімічного факультету. Пленарне засідання: програма та тези доповідей. Львів, 13 травня 2020 року /Г. Андрусів, С. Івах, М. Лопчак, М. Свириденко, О. Душна (ред.). – Львів.–2020. – 42 с.

Збірник містить тези доповідей учасників пленарного засідання звітної студентської наукової конференції хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка за 2020 рік. Окрім того збірник містить програми секційних засідань кафедр хімічного факультету, а саме аналітичної хімії, фізичної та колоїдної хімії, неорганічної хімії та органічної хімії

Відповідальні за випуск:

Андрусів Гордій, Івах Софія, Лопчак Марія, Свириденко Марія, Душна Ольга

© Львівський національний університет
імені Івана Франка

КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ПОХІДНИХ 4-АЗОЛІДОНУ

Андрушко Г.М., Тимошук О.С.

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: anetandrushko@gmail.com

Вільнорадикальні та окиснювальні процеси знаходяться у центрі досліджень науковців зі всього світу. Наявність в організмі вільних радикалів в помірних, так званих фізіологічних, кількостях є корисним для забезпечення багатьох біологічних функцій. Однак вищі концентрації викликають та стимулюють багато захворювань, таких як атеросклероз, серцево-судинні захворювання, діабет, запалення, ураження шкіри, а також неврологічні захворювання, рак та хвороба Альцгеймера. Тому актуальним є встановлення антиоксидантних властивостей нових сполук аналітичними методами.

Вимірювання світлопоглинання проводили на спектрофотометрі ULAB 108 UV, а вольтамперометричні дослідження здійснювали на комп'ютеризованій установці зі швидкою лінійною розгорткою потенціалу - MTech OVA-410 [1]. Апробовано спектрофотометричний метод визначення антиоксидантної активності (за DPPH) похідних 4-азолідонів, визначення антиоксидантних властивостей за гідроген пероксидом [2], визначення антиоксидантної активності за утворенням «берлінської блакиті» та непряме визначення вільного кисню у водних розчинах методом вольтамперометрії.

Розроблено методику непрямого визначення вільного кисню у водних розчинах методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу та показана можливість впровадження одержаних результатів для оцінки антиоксидантної активності. На прикладі 4-іміно-5-[4-(1-оксо-етансульфоніл)-фенілазо]-тіазолідин-2-ону спектрофотометричним та вольтамперометричним методами підтверджено, що похідні 4-азолідону мають значні антиоксидантні властивості.

[1] Пацай І.О. Лабораторія MTech. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/about.htm>.

[2] Lozynskyi A.V. Screening of antioxidant and anti-inflammatory activities / A.V. Lozynskyi D.V. Kaminsky, Kh. B. Romanchyshyn, N.G. Semenciv, V.V. Ogurtsov, I.O. Nektegayev, R.B. Lesyk // Biopolymers and Cell. – 2015. – Vol. 31. No.2. – P. 131–137.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ TA-Ni-P І НОВИЙ ФОСФІД TaNi₂P

Біганський О.В., Ломницька Я.Ф.

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: enot8774@gmail.com

Системи двох перехідних 3d- і 4d- металів з Фосфором досить повно досліджені, (найчастіше 1070 К), розшифровані кристалічні структури тернарних сполук. Методами рентгенівського аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Та-Ni-P в області до 0,80 мол. частки Р, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 1070 К. Невеликі тверді розчини заміщення утворюються на основі бінарних фосфідів: α -Ta_{3,0-2,8}Ni_{0-0,2}P (Ti₃P-тип, ПГ $P4_2/n$, $a=10,155(3)$ - $10,022(4)$, $c=5,0128(3)$ - $4,911(3)$ Å); Ni_{2,00-1,76}Ta_{0-0,24}P(Fe₂P-тип, ПГ $P-62m$, $a=5,8565(3)$ - $5,9037(4)$, $c=3,3881(3)$ - $3,4404(3)$ Å); Ta_{1,00-0,92}Ni_{0-0,08}P (NbAs-тип, ПГ $I4_1md$, $a=3,3184(1)$ - $3,3195(3)$, $c=11,363(3)$ - $11,3439(6)$ Å). Підтверджено існування раніше відомих фосфідів: Ta₄NiP (Nb₄CoSi-тип, ПГ $P4/mcc$, $a=6,1097(4)$, $c=4,9516(3)$ Å); Ta₅Ni₄P₄ (Nb₅Cu₄Si₄-тип, ПГ $I4/m$, $a=9,890(2)$, $c=3,510(2)$ Å); TaNiP (TiNiSi-тип, ПГ $Pnma$) з невеликою областю гомогенності у межах 2 ат. % ($a=6,098(3)$ - $6,067(5)$, $b=3,589(2)$ - $3,563(3)$, $c=7,052(4)$ - $7,064(2)$ Å); TaNiP₂ (NbNiP₂-тип, ПГ $Pnma$, $a=5,4242(4)$, $b=3,3342(3)$, $c=12,104(1)$ Å). Підтверджено існування вищого фосфіду Ta_{0,92(1)}Ni_{0,08(1)}P₂, який має структуру типу OsGe₂ (ПГ $C2/m$, $a=8,85716(5)$, $b=3,26529(3)$, $c=7,48572(4)$ Å, $\beta=119,310(1)^\circ$). Виявлено новий тернарний фосфід TaNi₂P, визначено його кристалічну структуру прямими методами за порошковою дифрактограмою (власний тип структури, ПГ $Pnma$, $a=8,3588(3)$, $b=3,5208(1)$, $c=6,7051(3)$ Å, $R_1=0,043$, $R_p=0,164$). Атоми фосфору у цій двошаровій структурі мають тригонально-призматичну координацію, призми утворюють колони, зміщені між собою на $\frac{1}{2}$ вздовж осі b .

ВИЗНАЧЕННЯ СИНТЕТИЧНОГО ХАРЧОВОГО БАРВНИКА ТАРТРАЗИНУ У ГАЗОВАНИХ НАПОЯХ З ВИКОРИСТАННЯМ ТВЕРДИХ АМАЛЬГАМНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Дмухайло А.В., Дубенська Л.О.

Кафедра аналітичної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка

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

e-mail: andreii.d@ukr.net

Чільне місце серед різноманітних харчових добавок займають барвники, особливо синтетичні. Тартразин (Е102) є одним з найбільш використовуваних барвників у світі. Його частка серед барвників харчової та текстильної промисловості становить приблизно 70 %. Тартразин наявний у багатьох продуктах харчування: різноманітні алкогольні та безалкогольні напої, кондитерські вироби, зацукровані фрукти, ароматизовані молочні продукти, їстівні оболонки сирів, морозиво, соуси, спеції, приправи, паштети, рибна ікра – цей перелік можна продовжувати і продовжувати, і це лише харчова промисловість. Тартразин також використовують у текстильній, косметичній та фармацевтичній галузях промисловості, його разом з кормами додають курям для підвищення інтенсивності забарвлення яєчних жовтків.

Попри таке широке використання тартразину його вплив на організм людини вивчений недостатньо, на сьогодні існує значна кількість публікацій про його негативний вплив на організм людини. Зважаючи на це існує необхідність у розроблені простих, надійних, експресних та екологічно безпечних методик визначення тартразину.

Нами було розроблено вольтамперометричну методику визначення тартразину у газованих напоях на твердих амальгамних електродах (полірованому та модифікованому ртутним меніском).

Методику було апробовано під час аналізу солодкої газованої води однієї із торгових марок України, отримано збіжні і правильні результати. Запропоновану методику було перевірено полярографічною методикою та отримано задовільні результати.

Розроблена нами методика задовольняє умовам чутливості, селективності, надійності, а також екологічним вимогам сьогодення, оскільки не потребує органічних розчинників для пробопідготовки.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НЕФОПАМУ

Душина О.М., Дубенська Л.О.

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: olgadushna88@gmail.com

Нефопам – алкалоїд групи похідних бензооксазопіну, який належить до ненаркотичних анальгетиків центральної дії. Його широко застосовують в багатьох країнах світу для лікування гострого та хронічного болювих синдромів різної етіології.

Однак, у літературі відома обмежена кількість методів визначення нефопаму у лікарських засобах і біологічних рідинах. Для визначення нефопаму здебільшого використовують методи тонкошарової і високоефективної хроматографії для визначення в лікарських препаратах, УФ-спектрофотометрію для ідентифікації у субстанції. Вольтамперометрія є хорошою альтернативою до високовартісного і тривалого хроматографічного визначення, а також до мало селективної спектрофотометрії.

Ми розробили нові методики вольтамперометричного визначення нефопаму, які ґрунтуються на окисненні нефопаму до його N-оксиду. Головною особливістю методики визначення нефопаму з використанням N-оксиду як аналітичної форми є можливість прямого визначення метаболіту нефопаму. Для розроблених методик характерні широкі межі лінійності (1,5-2 порядки), низька межа визначення (на рівні 10^{-6} моль/л), достатня точність і селективність, низька вартість, швидка, портативна й адекватна концепція рутинного фармацевтичного аналізу. Методики апробовано під час аналізу розчину для ін'єкції “Нефопам” виробництва корпорації «COOPER.S.A.» (Athens, Greece), а також способом “уведено-знайдено” зразків сечі людини.[1]

Сучасний аспект цієї роботи полягає у застосуванні твердого полірованого електрода на основі амальгами срібла (p-AgSAE), який ефективно замінює ртутні електроди та хімічно модифіковані електроди.

[1]Dubenska L., Dushna O., Pysarevska S., Blazheyevskiy M. A new approach for voltammetric determination of nefopam and its metabolite // Electroanalysis, 2020– Vol. 32, № 3 – P. 626-634 Doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201900595>

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНА ПОВЕДІНКА КОКЦИДІОСТАТИКА РОБЕНІДИНУ

*Івах С.Р., Дубенська Л.О.
Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: sophiaivakh@gmail.com*

Кокцидіостатики – це речовини, які вводять як добавки до кормів для тварин з лікувальною і профілактичною метою, щоб запобігти кокцидіозу (паразитарна хвороба, вражає шлунково-кишковий тракт). Робенідин (РОБ) використовують у промисловому вирощуванні курей, індиків і кролів. Цей кокцидіостатик є особливо популярним, зокрема, його додають до раціону 70 % бройлерів. Потрапляючи в організм тварини разом з кормом, РОБ залишається в тканинах, таким чином і у продуктах тваринного походження. Директива Ради ЄС 2020/148 регламентує вміст РОБ у кормі в межах 30-36 мг/кг, а максимально допустимі рівні РОБ у курячих тканинах коливаються від 0.20 мг/кг до 1.30 мг/кг залежно від тканини. Для визначення РОБ у продуктах харчування використовують виключно високоефективну рідинну хроматографію. Тому питання розроблення нових доступних, простих, але водночас надійних методів визначення РОБ є актуальним.

РОБ містить функціональні групи, здатні до відновлення в умовах вольтамперометрії. Дослідження проводили на двох робочих електродах – ртутному краплинному (р.к.е.) і полірованому твердому амальгамному (р-AgSAE). Вивчили вплив рН, фонового електроліту, швидкості розгортки, параметрів акумуляції на електрохімічне відновлення. РОБ відновлюється з утворенням одного піку, контрольованого дифузією, за потенціалів -0.85 В і -0.94 В на р.к.е. і р-AgSAE відповідно. рН змінювали в межах 0.5-10, найбільші значення струмів досягаються за значення рН 1.3. Для забезпечення такого низького рН дослідили вплив кислот – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄. З огляду на те, що при роботі з такими складними матрицями, як м'ясо чи корм, потрібно використовувати екстрагенти, то ми дослідили також MeCN, ДМФА, MeOH, HCOOH як індивідуально, так і їх суміші у різному співвідношенні. Найкращі результати отримали для фонового електроліту суміш HCl + 30 % MeOH. За оптимальних умов лінійні залежності струму від концентрації РОБ отримали для $2.3 \cdot 10^{-7}$ – $7.5 \cdot 10^{-5}$ М. Межа визначення РОБ для корму дорівнює 9.5 мг/кг на р.к.е. і 2.5 мг/кг на р-AgSAE, результати повторювані.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

НОВИХ ТЕРНАРНИХ ФОСФІДІВ $Ln_5Pd_{19}P_{12}$ ($Ln = Tb, Ho$)

Каричорт О.Р., Жак О.В.

Кафедра аналітичної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка

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

e-mail: karychortoksana936@gmail.com

Багато дослідників вивчають системи $Ln-Pd-P$ де (Ln – рідкісноземельний метал) з метою синтезу нових тернарних фосфідів та подальшого їх використання в різних галузях. Незважаючи на це, системи, що містять в своєму складі важкий рідкісноземельний метал (РЗМ), паладій та фосфор, досі залишаються мало вивченими. Діаграми фазових рівноваг побудовано лише для потрійних систем з Ербієм та Ітербієм, в яких виявлено утворення семи і шести тернарних фосфідів, відповідно. Кристалічну структуру більшості виявлених інтерметалідів вивчено рентгеноструктурними методами монокристала або порошку. Для систем з іншими РЗМ ізотермічних перерізів діаграм стану не побудовано. Нашою метою був синтез нових потрійних сполук у системах $Ln-Pd-P$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) та вивчення їхньої кристалічної структури.

Зразки виготовляли з порошків вихідних компонентів високої чистоти, взятих у співвідношенні $Ln:Pd:P = 1:2:2$, які ретельно перемішували та спресовували у брикети. Брикети поміщали у вакуумовані кварцові ампули для подальшого спікання у муфельній печі протягом 7 діб за температури 1070 К. Після цього зразки охолоджували до температури 870 К і гомогенізували за цієї температури 30 діб, потім гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від полікристалічних зразків для фазового та структурного аналізу отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P. Усі обчислення проводили за допомогою пакета програм WinCSD. Параметри атомів у кристалічних структурах сполук уточнювали за повнопрофільним алгоритмом Рітвельда.

У синтезованих зразках виявлено утворення двох нових тернарних фосфідів, які належать до структурного типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ (просторова група $P-62m$):

$Tb_5Pd_{19}P_{12}$, $a = 1,31127(6)$ нм, $c = 0,39715(2)$ нм, $R_I = 0,0632$; $R_P = 0,0734$; $wR_P = 0,1016$;

$Ho_5Pd_{19}P_{12}$, $a = 1,31342(4)$ нм, $c = 0,39839(2)$ нм, $R_I = 0,0652$; $R_P = 0,0821$; $wR_P = 0,1159$.

Отже, синтезовані нами фосфіди $Tb_5Pd_{19}P_{12}$ та $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ є першими представниками структурного типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ серед тернарних фосфідів рідкісноземельних металів і паладію. За температури дослідження також підтверджено існування раніше відомих фосфідів складу $LnPd_2P_2$, де $Ln = Gd-Er$, з тетрагональною структурою типу $CeAl_2Ga_2$, та вивчено їхню кристалічну структуру.

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ПОХІДНИХ 1,3-ТІАЗОЛУ

Кузбят І.А., Тимошук О.С.

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: iryna.kuzbyt20@gmail.com

Роль антиоксиданту полягає у зменшенні концентрації вільних радикалів. Окремі реакційно активні форми кисню та нітрогену, зокрема гідроксильні та пероксильні радикали, супероксидний аніон тощо, постійно утворюються в результаті метаболічних реакцій у живих системах і беруть участь у численних процесах, як нормальних, так і патологічних [1].

Для дослідження антиоксидантної властивості речовин (рослинні екстракти, комерційні антиоксиданти тощо) використовуються різні методи. Антирадикальну дію зручно вивчати, застосовуючи стабільні вільні радикали, до яких належить, зокрема, DPPH – 1,1-дифеніл-2-пікрілгідразил радикал.

Апробовано вільно радикальний DPPH спосіб встановлення антиоксидантної активності 1,3-тіазолів [2], методику визначення антиоксидантних властивостей за взаємодією з нітроген-оксид радикалом та вольтамперометричне визначення антиоксидантної активності. У вольтамперометричному методі, як стандарт для дослідження антиоксидантної активності обрано аскорбінову кислоту. Встановлено, що окремі відомі методики визначення антиоксидантних властивостей (за гідроген пероксидом, утворенням «берлінської лазурі») потребують додаткової модифікації. Методику використано для встановлення антиоксидантних властивостей нових сполук – 1-[5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл]азо-нафтален-2-олу та 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу.

[1] *Kadhum A.A., Al-Amiery A.A., Musa A.Y., Mohamad A.B. The Antioxidant Activity of New Coumarin Derivatives // International Journal of Molecular Sciences. — 2011. — Vol. 12. — P. 5747-5761.*

[2] *Eswaran S., Adhikari A. Synthesis and antimicrobial activities of novel quinoline derivatives carrying 1,2,4-triazole moiety // Eur. J. Med. Chem. — 2009. — Vol. 44. — P. 4637-4647.*

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II) З ВИКОРИСТАННЯМ 3-НІТРО-(1(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗО-НАФТАЛЕН-2-ОЛУ

*Куліковець А.В., Ридчук П.В., Федішин О.С.
Кафедра аналітичної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: anka5512@gmail.com*

З поміж усіх металів платинової групи, практичне застосування паладію різноманітними галузями промисловості є найширшим. Насамперед це зумовлено поєднанням достатньої хімічної стійкості паладію з легкістю його механічної обробки. Паладій широко застосовують в медицині, радіоелектроніці, виробництві каталізаторів доокиснення вихлопних газів та паливних елементів тощо.

Похідні бензилтіазолілазонафтален-2-олу (БТАН) зарекомендували себе як перспективні спектрофотометричні (СФ) реагенти для визначення деяких іонів металів: Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Hg(II). Проте лише комплекси з Pd(II) характеризуються максимальною стійкістю і контрастністю реакції. Недоліком використання незаміщеного БТАН для визначення Pd(II) є необхідність тривалого (~1 год.) нагрівання розчинів на водяній бані. Введення нітро-групи в ароматичне кільце БТАН має полегшити його взаємодію з Pd(II) внаслідок зростання кислотних властивостей органічного реагента. Під час СФ дослідження взаємодії Pd(II) з 3-нітро-(1(5-бензилтіазол-2-іл)азо-нафтален-2-олом (нітро-БТАН) підтверджено, що нема потреби в додатковому нагріванні розчинів, при цьому комплексоутворення відбувається практично відразу. Максимальний вихід комплексу Pd(II) з нітро-БТАН простежується в інтервалі рН 1,0 – 10,0, тому нема потреби в чіткому контролі кислотності середовища. Співвідношення паладій : нітро-БТАН у комплексі, встановлене методом молярних відношень, дорівнює 1:2 (рис. 1).

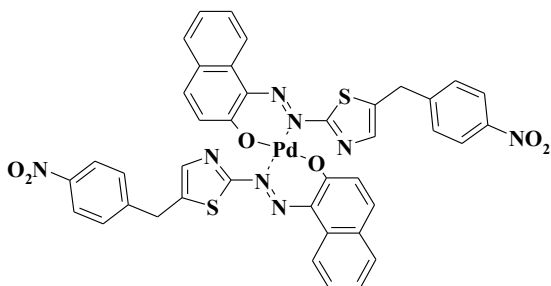


Рис. 1. Структурна формула комплексу Pd(II) з нітро-БТАН.

На основі проведених досліджень розроблено чутливу ($LOD = 0,5$ мкг/мл) та просту у виконанні методику СФ визначення паладію(II) за світлопоглинанням комплексу з нітро-БТАН ($\lambda_{max} = 596$ нм).

ПРО РОЗЧИННІСТЬ In У СПОЛУЦІ HoNi₂ ТА Ho У СПОЛУЦІ NiIn

Малецька Ю.В., Каличак Я.М.

Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: jullkin29@gmail.com

Інтерметалічні сполуки та металічні стопи є потужним джерелом нових матеріалів з широким спектром унікальних властивостей. Значною кількістю сполук (часто більше десяти) відзначаються потрійні системи за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів та р-елементів, і In зокрема. Ці сполуки характеризуються надзвичайно різноманітним складом та особливостями структури. Незважаючи на різну хімічну природу взаємодіючих компонентів сполуки у цих системах можуть мати змінний склад за перехідним металом та індієм або рідкісноземельним металом та індієм. Для прикладу, у системі Tm-Ni-In існує сполука змінного складу TmNi_{1-x}In_{1+x}, та тверді розчини заміщення Tm_{2-x}Ni₄In_x та заміщення-включення Tm_xNiIn [1]. Подібною є картина і в інших споріднених системах, хоча є і певні відмінності. Якщо для твердого розчину Tm_{2-x}Ni₄In_x x=0-1, то для Gd_{2-x}Ni₄In_x x=0.78-1 [2]. Мета нашої роботи – дослідити взаємну розчинність на розрізі HoNi₂–HoNi₄In та розчинність Ho у сполуці NiIn.

Для синтезу зразків використовували метали чистотою в масових частках: Ho – не менше 0,995; Ni– 0,9992; In – 0,9999. Зразки масою 1г виготовлялись сплавлянням шихти, що складалася з вихідних компонентів, зважених з точністю до 0,001г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного (плавкою гетера – губчатого титану) аргону під тиском 50-60 кПа на мідному водоохолоджуваному поді. Контроль складу зразків проводили шляхом порівняння маси сплавів з масою вихідної шихти. Різниця їх мас становила не більше 2%, то склад сплаву приймався рівним складу шихти. Сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних електропечах СНОЛ з автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 10^{\circ}\text{K}$ при температурі 870 К.

[1] Tyvanchuk Yu., Lukachuk M., Pottgen R., Szytula A., Kalychak Ya. The ternary system Tm-Ni-In at 870 K // Z. Naturforsch. – 2015. – V. 70(9)b. – P. 665–670.

[2] Zaremba V., Dzevenko M., Pottgen R., Kalychak Ya. Phase equilibrium in the Gd-Ni-In system at 870 K // Z. Naturforsch. – 2019. – V. 74(7-8)b. – P. 613–618.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ

1-(1- МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-3-ІЛ-АЗО)-НАФТАЛЕН-2-ОЛУЗ ІОНАМИ Pd(II)

Юрченко Я.В., Тимошук О.С.

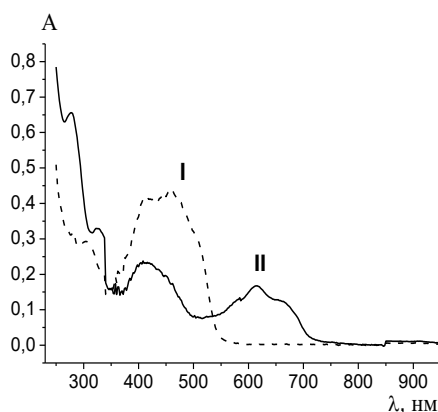
Кафедра аналітичної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: yano4ka5541@gmail.com

Цілеспрямований пошук нових аналітичних реагентів для створення чутливих та селективних методик визначення різноманітних аналітів, зокрема іонів металів є одним з актуальних завдань аналітичної хімії. Вперше синтезований на кафедрі органічної хімії ЛНУ – 1-(1- метил-1н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол (МПАН 1113) – є перспективним аналітичним реагентом.



Спектр поглинання МПАН 1113 за відсутності (I) та в присутності (II) іонів Pd²⁺

Спектр МПАН 1113 характеризується двома максимумами світлопоглинання. Розраховані ефективні значення молярного коефіцієнту світлопоглинання за різного рН розчину (наприклад за рН 1,0 – $\epsilon^{454} = 1,08 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$). Зі зменшенням кислотності середовища спостерігається зменшення інтенсивності забарвлення розчинів барвника. В присутності іонів Pd(II) виникає максимум світлопоглинання комплексної сполуки. Фотометрична реакція є достатньо контрастною. Максимальний вихід забарвленої сполуки спостерігається в кислому середовищі. В нейтральному та лужному середовищі спостерігається перебіг реакцій гідролізу комплексної сполуки, що супроводжується утворенням зависів.

Попередні результати спектрофотометричних досліджень взаємодії іонів Pd(II) з 1-(1- метил-1н-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-ол вказують на перспективу розробки методики визначення паладію з цим реагентом.

КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ДЕСТРУКЦІЇ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Блищак С.Р., Решетняк О.В.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: stepanblischak@gmail.com

Впродовж останніх декількох десятиліть, електропровідні полімери (ЕПП) є об'єктами активних досліджень. Однак через ряд суттєвих недоліків ЕПП, як наприклад низька технологічність їх дуже часто поєднують з іншими полімерами, зокрема і природного походження. Поліаналін – важливий представник нового класу ЕПП. Важливим природним полімером, який успішно використовують для матриць-носіїв поліаніліну, є целюлоза. Важливою характеристикою композитів целюлоза/поліанілін (Цел/ПАН) є їхня термічна стабільність. В основі всіх методів термічного аналізу є спостереження за зміною маси досліджуваного зразка (ТГ-криві) та їхніми диференціальними кривими (ДТГ-криві) і визначення його характеристик в умовах програмованої зміни температури.

Досліджуючи фізико-хімічні властивості поліаніліну та композитів на його основі в багатьох працях наводять тільки результати дослідження їхньої термічної стабільності. Дослідження кінетики та визначення кінетичних параметрів термічної деструкції, яка є багатостадійним процесом (див. рис.) є складним завданням. Розроблено велику кількість методів визначення кінетичних параметрів термоокислювальної деструкції за експериментальними даними термогравіметричного аналізу.

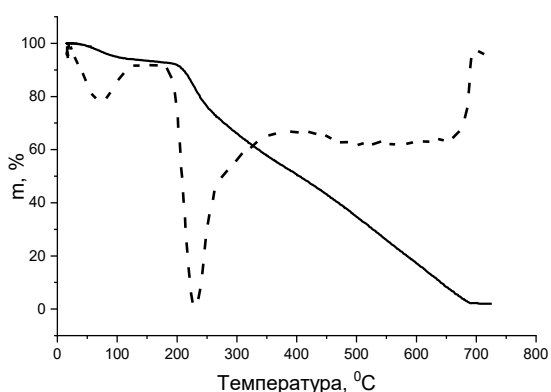


Рис. – ТГ- та ДТГ-криві зразка
композиту Цел/ПАН, отриманого у водному
розчині форміатної кислоти

Одержані ТГ-криві, а саме другу і третю стадії, для композитів целюлоза/поліанілін проаналізовано та визначено активаційні параметри цих двох основних стадій процесу термічного розкладу. Розраховані значення енергії активації становили $68,7 \pm 2,5$ кДж/моль та $76,7 \pm 1,5$ кДж/моль для температурних діапазонів 160–400°C та 400–800°C відповідно. Одержані значення порівнювали з кінетичними параметрами розкладу зразків чистих поліаніліну та целюлози.

ЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ 2-АМІНОТІАЗОЛУ

Дубенська Л.В.

*Кафедра фізичної і колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: lidiya.dubenska@gmail.com*

Електропровідні полімери є об'єктом інтенсивних досліджень завдяки своїм електронним властивостям та потенційним застосуванням у багатьох галузях. Поліамінотіазол (ПАТ), який є спряженим електропровідним полімером, виявляє антикорозійні, протимікробні, протипухлинні властивості. Матеріали на основі ПАТ адсорбують важкі метали з водного та органічного середовища. Синтезувати ПАТ можна хімічно та електрохімічно. Хімічна полімеризація дає змогу одержати велику кількість полімеру, а електрохімічно можна досліджувати властивості полімеру в тонких плівках, регулювати їхню товщину, осаджувати допований полімер, а в разі використання оптично прозорого електрода – оптичні властивості одержаного полімеру.

Ми синтезували ПАТ в умовах циклічної розгортки потенціалу на платиновому та оптично прозорому SnO_2 електродах з водного розчину мономеру за наявності $0.3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ як електроліту. ЦВА показали, що електроокиснення 2-амінотіазолу (АТ) відбувається під час першого циклу розгортки потенціалу при $E_p = 1,0 \text{ В}$ (відносно Ag/AgCl). В наступних циклах цей пік зникає і з'являється новий за $E_p = 0.7 \text{ В}$. Ймовірно, на першій стадії відбувається окиснення АТ по аміно-групі з утворенням катіон-радикалу. Сполучення радикалів з одночасним депротонуванням спричиняє перегрупування структури інтермедіату, внаслідок чого перебіг процесів окисного сполучення відбувається за значно менших значень E . У результаті сканування потенціалу упродовж 20 циклів розгортки на поверхні Pt одержали жовту плівку ПАТ

Плівки ПАТ виявляють електрохімічну активність як і кислому ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), так і в нейтральному середовищі ($0,3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Залежності струмів піків (I_p) від швидкості розгортки потенціалу $v^{1/2}$ є лінійними, що свідчить про дифузійний контроль електрохімічного процесу в плівці ПАТ.

В оптичному спектрі ПАТ на SnO_2 електроді простежується поглинання в околі $\lambda = 400 \text{ нм}$, пов'язане з π - π^* переходом у спряженій системі. Друга смуга з $\lambda_2 = 600 \text{ нм}$ характерна для електронного переходу поліаміноароматичних сполук. Після легування ПАТ комплексом $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ збільшується оптична густина смуги при λ_2 і простежується її гіпсохромний зсув майже на 50 нм внаслідок перебігу окисно-відновних процесів.

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Cr(VI) ПЛІВКАМИ ПОЛІАНІЛІНУ, ОСАДЖЕНИМИ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІ ПІДКЛАДКИ

Журавецька І.М., Яцишин М.М.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: irazhuravetska@gmail.com

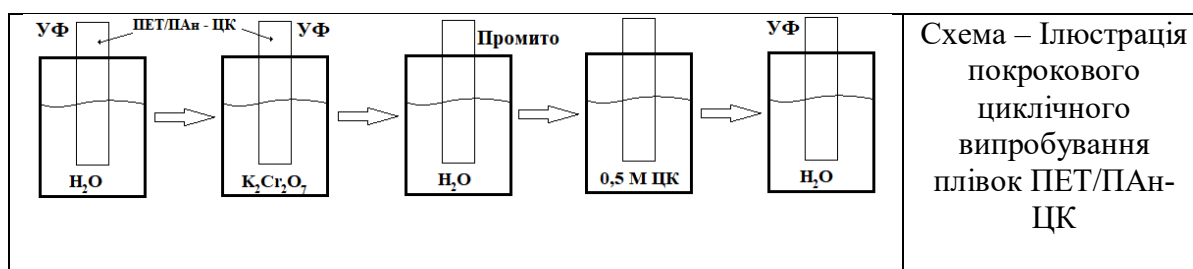
Хімічне окиснення відповідних мономерів різними окисниками *in situ* – найпоширеніший і найпростіший метод синтезу плівок електропровідних полімерів (ЕПП) на поверхні матеріалів різної природи таких як скло, поліетилен, поліетилентерефталат (ПЕТ), різні волокнисті матеріали та тканини, шерсть, целюлоза та багато інших. Субстрати з ПЕТ є одними з найпопулярніших для створення ПАН/полімерних композитів.

Хром поширений забруднювач водного середовища планети, а завдяки високій рухливості може перебувати у вигляді іонів Cr(VI), а саме ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^-) і входить у двадцятку найбільш небезпечних важких металів. Шестивалентний хром Cr(VI) є високотоксичним, канцерогенним та мутагенним для живих організмів.

Видалення Cr(VI) з вод різної природи шляхом адсорбції ПАН може бути універсальним, економічним й енергоефективним методом. Процес адсорбції зручно вивчати на плівках ПАН, осаджених на оптично прозорих субстратах. Товщину, адгезію та оптичну прозорість плівки ПАН на субстраті-підкладці можна легко регулювати шляхом вибору оптимальної концентрації аніліну, кислоти–допанта та повторного осадження ПАН на вже раніше осадженій плівці за тією ж самою методикою. Осадження плівок ПАН на поверхню ПЕТ субстрату робить макромолекулярні клубки ПАН легкодоступними для сорбтиву.

Плівки ПАН на ПЕТ отримували *in situ* хімічним окисненням аніліну (Ан) амонійпероксодисульфатом (АПС). Зразки ПЕТ (4×5 см) заздалегідь витримували у 0,05 М розчині Ан у водному 0,5 М розчині цитратної кислоти (ЦК) впродовж години. Відповідну наважку Ан (0,465 г), розчиняли у 80 мл розчину ЦК і витримували в ньому ПЕТ. Після, одноразово додавали розчин АПС (1,875 г) у 20 мл ЦК та витримували близько 24 год при 20 ± 1 °С. Після синтезу зразки тричі інтенсивно промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Отриманий ПАН на плівках ПЕТ був допований ЦК (ПЕТ/ПАН-ЦК) в процесі синтезу – підтвердження зелене забарвлення плівки.

Плівки ПЕТ/ПАН-ЦК апробовані нами для адсорбції Cr(VI) із водних розчинів 0,003125 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Адсорбцію Cr(VI) вивчали за допомогою УФ-В спектрів зразків, які записували спектрофотометром Cadas 100 в межах 350–900 нм. Випробування ПЕТ/ПАН-ЦК в якості адсорбента Cr(VI) показали, що Cr(VI) адсорбуючись окиснює емеральдин до перніграніліну. Циклічність витримування окиснених плівок ПАН не призводить до зміни характеру спектрів поглинання, що підтверджує необоротність змін викликаних впливом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (див. схему).



Зміщення широкої смуги електронного спектра при 740 нм властивої для ПАН-ЦК, до 640 нм, характерної для перніграніліну і її незмінність після циклічного випробування є ознакою відновлення Cr(VI) до Cr(III) завдяки окисненню емеральдину до перніграніліну.

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА СОРБЦІЮ Cr(VI) КОМПОЗИТАМИ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

*Захарчук І.Б., Яцишин М.М.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: irazakharchuk31@gmail.com*

Мікро- та нанокompозитні матеріали на основі поліаніліну (ПАН) і природних мінералів (мінеральних глин) активно досліджують і апробують у різних галузях науки та техніки. Поєднанням властивостей ПАН на природних мінералів (ПМ) можна отримати економічні і перспективні композитні матеріали для адсорбційних застосувань. Серед великої кількості ПМ – мінерал цеоліт – каркасний мінерал з цікавими властивостями. Цеоліти як природні, так і штучні використовують в якості адсорбентів важких металів, зокрема, і Cr(VI). Поліанілін завдяки різноманітності форм-станів серед яких лейкоемеральдинова, емеральдинова та пернігранілінова форми. Найпоширенішою формою серед інших є емеральдинова сіль, яку і використовують для адсорбції Cr(VI).

Метою нашого дослідження є встановлення впливу pH середовища на сорбційні властивості композитів цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) за співвідношення компонентів ~10 : 1, в якості адсорбентів Cr(VI) із водних розчинів. Паралельно проведені також дослідження сорбційної здатності ПАН, синтезованого за цих самих умов та цеоліту.

Зразки ПАН та композитів Цт/ПАН отримували шляхом окиснення аніліну амоній-пероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах H₂SO₄ за наявності цеоліту (родовище Сокирянське, Закарпатської області). В таблиці наведено зразки та pH розчинів при яких були проведені дослідження кінетики сорбції Cr(VI) із водного розчину зразками ПАН, композиту Цт/ПАН і цеоліту. Сорбційні дослідження проводили в статичному режимі (без перемішування). Концентрація вихідного розчину становила 866,7 мг/л. Об'єм розчину для адсорбції становив 10 мл, а маса сорбента становила 250 мг. Кількість сорбованого Cr(VI) визначали фотометричним методом за допомогою спектрофотометра Cadas 100.

Таблиця – Значення pH розчинів Cr(VI) для дослідження їхнього впливу на сорбційні властивості зразків

Зразки	Кількість ПАН в зразку, г	Розчин, pH					
		1	2	3	4	5	6
ПАН	1,00	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Цт/ПАН (10:1)	0,10	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Цт	–	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

В усіх випадках вихід кінетичних кривих відсотка поглинання та сорбції “на плато” відбувається впродовж короткого часу ~200–300 хв від початку проведення дослідження.

Результати дослідження сорбції свідчать, що композит Цт/ПАН є більш ефективним сорбентом Cr(VI) при pH розчинів 2,0, 3,0 і 4,0 стосовно зразка ПАН та цеоліту. Сорбційна здатність Цт мало залежить від pH розчинів і тільки при pH 1,0 вона є найвищою.

ВИКОРИСТАННЯ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ У ПРОЦЕСІ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД

*Івашко С.П., Бойчишин Л.М.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: sofochkaivashko@yahoo.com*

В умовах створення інфраструктури дуже часто не звертається увага на екологічні проблеми, зокрема очистку стічних, каналізаційних вод та фільтратів сміттєзвалищ. Однією із багатьох проблем є очистка забруднених вод, зокрема від іонів важких металів. Іони важких металів потрапивши в організм можуть накопичуватись у кістках та різних органах, спричиняючи їх дисфункцію.

Дослідження фільтрату Грибовицького сміттєзвалища проведено двома методами, а саме: реагентно-коагуляційним та методом електрохімічного відновлення важких металів на аморфному металевому електроді. Слід зазначити, що кожен метод дає можливість виявляти та знешкоджувати токсичні речовини. Наприклад, реагентно-коагуляційним методом (з використанням реактиву Фентона) [1] проведено осадження з розчину забруднюючих речовин, після чого окремо проаналізовано очищений розчин та осад. За результатами рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено перевищення Sn у вихідному фільтраті у 3,7 рази в порівнянні з ГДК. Після очистки фільтрату концентрація Sn у розчині не перевищує гранично допустимої норми. Всі іони важких металів переведені в осад методом коагуляції. Методом електрохімічного відновлення встановлено, що у даному фільтраті міститься Pb, вміст якого перевищує гранично допустиму концентрацію. Як можна спостерігати з рис. на ділянках металу на точках 3-5 (від 0,56 до 0,22 ат.%) та 7-8 (0,4 – 0,42 ат.%).

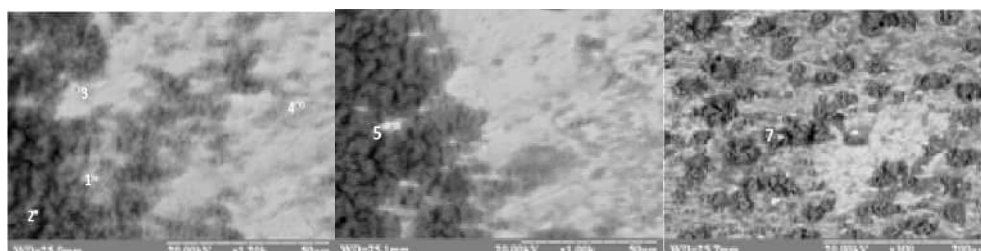


Рис. Мікрофотографії різних ділянок поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$ після відновлення при -1.3 В (а, б) та після поляризації електроду (в) в діапазоні потенціалів -1.5...+0.5

Як висновок з проведених експериментів можемо зробити висновок, що при комплексному застосуванні методів очистки стічних вод можна досягнути максимального очищення фільтрату.

[1] Двостадійна аеробно-реагентна технологія очищення інфільтратів сміттєзвалищ / М. Мальований, Л. Бойчишин, В. Жук, В. Горбач, О. Решетняк, А. Серeda, В. Слюсар // Сталий розвиток – стан та перспективи: Матеріали Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2018 (28 лютого – 3 березня 2018 року, Львів-Славське, Україна). – Львів: ТЗОВ «Видавничий дім «Панорама», 2018. – С.147–149.

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ 8-ОКСИХІНОЛІНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

Качмарик В. В., Нагорняк І. М., Дутка В. С., Ковальський Я. П.
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vitaliy.kachmaryk@lnu.edu.ua

Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами (ПК) приводить до утворення *N*-оксидів та відповідної карбонової кислоти. На швидкість реакції впливає середовище, в якому ведеться процес окиснення. В інертних розчинниках, молекули ПК існують у вигляді п'ятичленних циклів з внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком. Реакційні середовища, які здатні утворювати міжмолекулярний водневий зв'язок, будуть змінювати реакційну здатність ПК.

Нами вивчено кінетику окиснення 8-оксихіноліну (8ОК) пероксидекановою кислотою (ПДК) в розчинах ацетону, бензену та інших органічних розчинниках. Кінетика реакції окиснення добре описується кінетичним рівнянням першого порядку. Розраховані константи швидкості окиснення 8-оксихіноліну ПДК в бензені вищі, ніж в ацетоні. Оскільки, ацетон може взаємодіяти з ПДК і 8ОК, утворюючи міжмолекулярні водневі зв'язки, то реакційна здатність обох реагентів суттєво міняється. Механізм реакції включає в себе швидке утворення комплексу [8ОК-ПДК], розклад якого дає *N*-оксид та деканову кислоту. За температурною залежністю ефективних констант швидкості реакцій окиснення в різних розчинниках були розраховані енергії активації процесів E_a , термодинамічні параметри активованих станів ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ та $\Delta G^\ddagger$), між якими існує лінійна залежність, що вказує на наявність компенсаційного ефекту.

Напівемпіричними методами за допомогою програми *Morac2016* та графічного інтерфейсу *Winmostar 9.4* проведено молекулярне моделювання та розраховано теплоти утворення ($\Delta_f H^\circ$), об'єми (V), площі (S), дипольні моменти (μ) та парціальні заряди на атомах молекул реагентів і продуктів реакції окиснення. Згідно з квантово-хімічними розрахунками молекули 8ОК та його *N*-оксид є плоскими. Розраховано теплоти утворення ПК з вмістом атомів карбону від 1 до 12 та відповідних їм карбонових кислот. Залежність теплоти утворення від кількості атомів карбону в молекулі як для кислот, так і відповідних їм ПК має лінійний характер. За рівнянням Гесса були розраховані теплоти реакції окиснення 8ОК пероксикислотами. Отримані розрахункові значення теплот утворення добре співпадають з термохімічними даними NIST.

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ КОМПОЗИТІВ ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИХ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Колодій М.В., Яцишин М.М., Решетняк О.В.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: martysakolodiy@gmail.com

Поліанілін (ПАН) є важливим представником класу електропровідних полімерів (ЕПП). Із великого переліку ЕПП саме ПАН може набувати за певних умов найбільшу кількість форм–станів, що є його надзвичайно важливою властивістю і виокремлює його серед інших представників ЕПП. Швидкий перехід ПАН з однієї форми–стану в іншу використовують для створення різних пристроїв або важливих їхніх компонентів у сучасних нанотехнологіях. Однак, володіючи широким спектром фізичних і хімічних властивостей, ПАН є крихким – порошкоподібним полімером і в багатьох випадках для застосування, його наносять на різні матриці–носії неорганічної та органічної полімерної природи. Важливим природним полімером, який успішно використовують для матриць–носіїв ПАН, є целюлоза (Цел). Відомо, що Цел волокнистий полімер і має значний попит для створення композитних матеріалів завдяки високій спорідненості до різних речовин, хімічним і механічним властивостям.

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом у водних 0,5 М розчинах форміатної, ацетатної оксалатної та цитратної кислот синтезовано зразки поліаніліну допованого в процесі синтезу цими кислотами (ПАН-ФК, ПАН-АК ПАН-ОК та ПАН-ЦК). За тією ж методикою тільки за наявності суспензії мікрофібрилярної целюлози, а точніше суміші мікрофібрилярних целюлоз, а саме: целюлози торгівельної марки (ТМ) Linters, помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050, виробник ADM, США та целюлози ТМ Biofloc (HV+MV), помел 1 290 з в'язкістю 24 700 мПа·с і 10 530 мПа·с та ступеннями полімеризації 1 400 та 1 150, відповідно, виробник Tembec, Canada, за масового співвідношення (в %) 50,0:37,5:12,5. Як розчинник використовували дистильовану воду.

За допомогою дериватографічного аналізу досліджено і порівняно термічні властивості синтезованих зразків. За результатами аналізу визначили тристадійну втрату маси зразками поліанілін–органічна кислота та п'ятистадійну втрату маси зразками Цел/ПАН–органічна кислота завдяки додатковим стадіям термодеструкції целюлози. За термічним аналізом визначена стадійність термоокиснювальної деструкції зразків, температурні межі стадій та швидкості втрати мас у процесі перебігу цих стадій, зразками поліаніліну та композитів целюлоза/поліанілін. З'ясовано, що целюлоза в композиті термодеструктує за значно нижчих температур, ніж чиста целюлоза. Загалом термодеструкція всіх зразків відбувається практично на 98–99 % до температури 800 °С зразками ПАН-ФК, ПАН-АК та 850 °С зразком ПАН-ЦК. Розклад композитів Цел/ПАН–органічна кислота завершується до ~680 °С. За допомогою інфрачервоного спектрального аналізу виявили, що між компонентами композитів наявний водневий зв'язок.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ Co-Si-B ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА.

Лопачак М.М., Бойчишин Л.М.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: lopachak1999mashka@gmail.com

Завдяки близькому впорядкуванню атомів аморфні металеві сплави (АМС) мають високу корозійну стійкість. Електроди на основі Со використовують як електрокаталітичні матеріали в реакціях виділення водню з лужних розчинів [1-2]. Було досліджено корозію АМА складу $\text{Co}_{72}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ електрохімічно в 1 М розчині КОН відносно хлор-срібного електроду за різних температур розчину ($T = 293 \dots 333$ К).

Встановлено, що внаслідок п'ятиразової циклічної поляризації електродів потенціал корозії ($E_{\text{корг}}$) зсувається в катодний бік, що вказує на зниження термодинамічної стійкості поверхні та легше її окиснення (рис. 1). Ріст значень густин струмів корозії ($i_{\text{корг.}}$), які є прямо пропорційні концентрації іонів електрохімічно активних компонентів сплаву, тобто на межі АМС / 1 М водний розчин КОН зростає концентрація іонів кобальту. Розраховано енергію активації корозії, яка становить 18,65 та 17,86 кДж/моль для 1 та 5 циклу вольтамперної кривої, відповідно, що вказує на дифузійно контрольовану взаємодію іонів гідроксиду з поверхнею АМС-електроду.

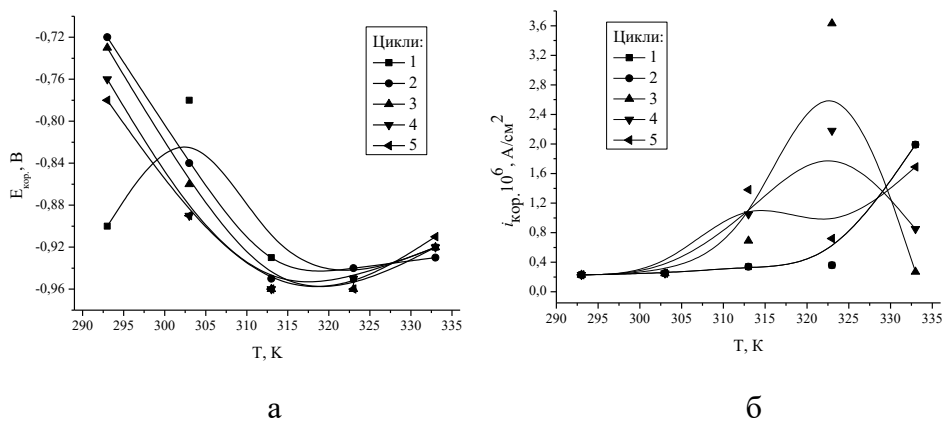


Рисунок 1 - Залежність потенціалу (а) та струму корозії (б) АМС-електродів складу $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ зняті у 1,0 М водному розчині КОН від температури розчину.

[1] Shun T., Chang L., Shiu M. Age-hardening of the $\text{CoCrFeNiMo}_{0.85}$ high-entropy alloy // Mater. Charact. – 2013. – Vol. 81. – P. 92–96.

[2] Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini E. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R=Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium// Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 6696–6703.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ/ПОЛІАНІЛІН- H_2SO_4

Сидорко М.С., Яцишин М.М

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: sydorko.maria98@gmail.com

Композитні матеріали на основі природних мінералів (ПМ) і поліаніліну (ПАН) є доступними, недорогими і перспективними матеріалами, які можуть бути застосовані в багатьох різних галузях, зокрема, як ефективні сорбенти для поглинання іонів важких металів. Різні природні мінерали, як от монтморилоніт, каолініт, цеоліт, глауконіт та інші використовують для покращання фізико-хімічних властивостей ПАН, зокрема, термічної стійкості, сорбційної здатності, тощо шляхом створення композитів на основі ПМ та ПАН (ПМ/ПАН).

Як природні матеріали ми використовували каолін, глауконіт та цеоліт українського походження. Зразки ПАН та композитів каолін/поліанілін (Кн/ПАН), глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) і цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) отримували окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах 0,5 М H_2SO_4 за наявності дрібнодисперсних Кн, Гл та Цт. Мінерали перед використанням прожарювали при 300 °С. Поліанілін у синтезованих зразках перебував у формі емеральдинової солі.

Властивості готових зразків досліджували за допомогою рентгенівського (Дрон-4) та інфрачервоного з Фур'є (ІЧ-ФП) перетворенням (Nicolet IS10 ATR) аналізів. Питому електропровідність зразків ПАН- H_2SO_4 і композитів ПМ/ПАН- H_2SO_4 визначали за вимірюним опором (Rigol DM 3068) таблетованих зразків при 20 °С.

Структурні властивості, а саме аморфність ПАН, добра міжфазова взаємодія між поліаніліном і частинками природних мінералів показали, що синтезовані нами композити є потенційними адсорбентами. Отримані нами композити використані в якості адсорбентів іонів Cr(VI) із водних розчинів.

На прикладі розчинів Cr(VI) з концентрацією 866,7 мг/л встановлено, що ефективність адсорбції як композитами, так і поліаніліном є надзвичайно високою і досягає практично 100 %. Побудовано кінетичні криві адсорбції, і встановлено, що адсорбція протікає як сорбція, тобто поглинання іонів Cr(VI) відбувається об'ємом частинок поліаніліну і частково природними мінералами, і задовільно описується кінетичним рівнянням константи псевдо другого порядку. Сорбційна ємність зразків композитів ПМ/ПАН- H_2SO_4 та поліаніліну становить ~70 мг/г сорбента, що є дуже високим показником для подібних систем.

КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСІВ Cu(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 4,6-ДИМЕТИЛПІРИМІДИН-2-ТІОЛУ

Андрусів Г.О., Павлюк О.В., Сливка Ю.І., Миськів М.Г.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: i.broda673@gmail.com

gordiyandr@gmail.com

В ході роботи було вперше синтезовано комплекси галогенідів купруму(I) з 2-алілсульфаніл-4,6-диметилпіримідином (L_{all}) та аліл[(4,6-диметилпіримідин-2-іл)сульфаніл]ацетатом (L_{ef}) та досліджено їх кристалічну будову рентгеноструктурно методом монокристалу.

Кристали комплексів **1-4** (Табл. 1) отримано методом зміннострумного електро-хімічного синтезу з етанольних розчинів відповідних лігандів і галогенідів Cu(II).

Таблиця 1. Вибрані кристалографічні характеристики комплексів **1-4**.

№	Склад комплексу	Просторова група	$V, \text{\AA}^3$	Z	Тип координації
1	$[\text{Cu}_4(L_{all})_2\text{Cl}_4]$	$P\bar{1}$	654.21(6)	2	π, σ
2	$[\text{Cu}_2(L_{all})_2\text{Br}_2]$	$P2_1/c$	1164.58(9)	4	σ
3	$[\text{Cu}L_{ef}\text{Cl}]$	$P2_1/n$	1356.19(1)	4	π, σ
4	$[\text{Cu}L_{ef}\text{Br}]$	$P2_1/n$	1385.30(1)	4	π, σ

У структурі комплексу **1** присутні два кристалографічно незалежні атоми купруму(I): у координаційне оточення першого з них входить подвійний зв'язок C=C алільної групи та три атоми Cl, тоді як другий ц.а. зв'язаний лише із двома атомами галогену та атомом нітрогену піримідинового ядра. Як наслідок, у структурі утворюються неорганічні фрагменти $\{\text{Cu}_4\text{Cl}_4\}$ типу "сходінкового кубану".

У випадку комплексу **2** не реалізовується зв'язування за π -типом. Структура комплексу побудована із центросиметричних димерів $[\text{Cu}_2(L_{all})_2\text{Br}_2]$, в яких у тригональне оточення атоми Cu(I), подібно до σ -координованого ц.а в **1**, входять два місткові атоми галогену та гетероатом N піримідинового циклу.

Комплекси **3** та **4** є ізоструктурними. Вони мають полімерну будову, в якій молекула L_{ef} виконує місткову функцію, координуючись до Cu(I) подвійним зв'язком C=C алільної групи та атом нітрогену.

Для комплексів **3** та **4** було також досліджено фотоіндуковану генерацію другої оптичної гармоніки (SHG). Ефективність SHG для обох мікрокристалічних зразків не перевищує аналогічний ефект для відомого НЛО матеріалу – BaB_2O_4 .

ТЕРНАРНІ СПОЛУКИ СИСТЕМИ Hf–V–Ge

Брода А.І., Мацелко О.В., Гладисhevський Р.Є.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: i.broda673@gmail.com

Для системи Hf–V–Ge є літературні відомості про фазові рівноваги при 900°C, а також існування 3 тернарних фаз – приблизного складу $\text{Hf}_{10,8-21,7}\text{V}_{36,0-42,8}\text{Ge}_{42,3-46,4}$ з невідомою структурою, гексагональної $\text{Hf}_2\text{V}_3\text{Ge}$ (структурний тип $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$, $hP12$, $P6_3/mmc$) [1], а також тетрагональної HfVGe (UGeTe , $tI12$, $I4/mmm$) [2].

Методом електродугової плавки з подальшим гомогенізуючим відпалом при 900°C (1000 год, 300 год) нами синтезовано 19 сплавів навколо складів $\text{Hf}_{33,3}\text{V}_{50}\text{Ge}_{16,7}$ та $\text{Hf}_{10,8-21,7}\text{V}_{36,0-42,8}\text{Ge}_{42,3-46,4}$. Загальні склади зразків після відпалу підтверджено рентгенфлуоресцентною спектроскопією (аналізатор ElvaX Pro). За допомогою рентгенівського структурного аналізу методом порошку (дифрактометр STOE Stadi P, випромінювання $\text{Cu K}\alpha_1$) та скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (мікроскоп Tescan Vega 3 LMU з мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20) при аналізі сплавів $\text{Hf}_{10,8-21,7}\text{V}_{36,0-42,8}\text{Ge}_{42,3-46,4}$ виявлено існування 2 нових тернарних фаз – зі структурами типів $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ [3] та $\text{Zr}_2\text{Nb}_3\text{Ge}_4$, – а також визначено склади тернарних сполук системи Hf–V–Ge при 900°C: $\text{Hf}_2\text{V}_{3,52(4)-3,62(4)}\text{Ge}_{0,48(4)-0,38(4)}$ ($\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$, $hP12$, $P6_3/mmc$); $\text{Hf}_{1,08(2)-1,13(1)}\text{V}_{0,92(2)-0,87(1)}\text{Ge}$ (UGeTe , $tI12$, $I4/mmm$); $\text{Hf}_{0,61(2)-2,37(2)}\text{V}_{4,39(2)-2,63(2)}\text{Ge}_4$ ($\text{Zr}_2\text{Nb}_3\text{Ge}_4$, $oP36$, $Pnma$); $\text{Hf}_{1,74(2)-2,15(2)}\text{V}_{4,26(2)-3,85(2)}\text{Ge}_5$ ($\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$, $oI44$, $Ibam$).

Сполуки зі структурами типів UGeTe , $\text{Zr}_2\text{Nb}_3\text{Ge}_4$, $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ характеризуються утворенням статистичних сумішей з атомів Hf та V при сталому вмісті Ge, тоді як сполука зі структурою типу $\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{Si}$ – статистичної суміші з атомів V і Ge.

[1] Серопегин Ю.Д., Рудометкина М.В. Физико-химическое исследование сплавов системы гафний-ванадий-германий // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – С. 34–42.

[2] Morozkin A.V. New ternary compounds with CeFeSi-type structure (LuTiSi , LuTiGe) and CeScSi-type structure (ZrVGe and HfVGe) // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 289. – L10–L11.

[3] Broda A., Matselko O., Gladyshevskii R. A ternary phase with the $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ structure type in the Hf–V–Ge system // Coll. Abs. XIV Int. Conf. Intermet. Compd. – Lviv, 2019. – P. 103.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРІЗУ $\text{CeGe} - \text{RGe}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}$)

Волошин І. М., доц. Шпирка З. М.

Кафедра неорганічної хімії,

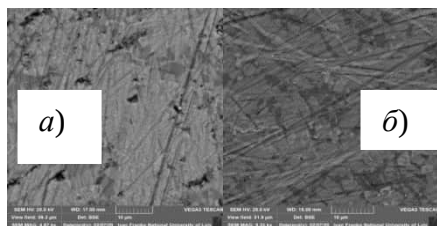
Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: voloshinira@ukr.net

Для сплавів перерізів $\text{CeGe} - \text{RGe}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}$) раніше були проведені дослідження та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Y-Ge [1]. Уточнено кристалічну структуру тернарної сполуки $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ (СТ СгВ) [2]. За останні роки появилася низка новітніх приладів та методів дослідження.

Подальшою метою було дослідити низку зразків для визначення їхнього якісного і кількісного складу. Для сплавів складу $\text{Ce}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Ge}_{50}$ та $\text{Ce}_{40}\text{Dy}_{10}\text{Ge}_{50}$ проведено СЕМ (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU) і ЕДРС аналіз (енергодисперсійний рентгенівський мікроаналізатор Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-MaxN20). Ми проаналізували отримані мікрофотографії поверхні шліфів з яких чітко видно, що зразки не однофазні (фото). Результати ЕДРС аналізу сплавів $\text{Ce}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Ge}_{50}$ та $\text{Ce}_{40}\text{Dy}_{10}\text{Ge}_{50}$ подано в таблиці.



Фотографії поверхонь шліфів сплавів:

a – $\text{Ce}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Ge}_{50}$;

б – $\text{Ce}_{40}\text{Dy}_{10}\text{Ge}_{50}$

Вихідний склад сплаву – $\text{Ce}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Ge}_{50}$	
Світла фаза (основна)	$\text{Ce}_{43,62}\text{Ho}_{6,25}\text{Dy}_{4,47}\text{Ge}_{45,34}$ $(\text{Ce}_{5-x}(\text{Ho,Dy})_x\text{Ge}_4$
Темна фаза	$\text{Ce}_{43,62}\text{Ho}_{6,25}\text{Dy}_{4,47}\text{Ge}_{45,34}$ $(\text{Ce}_{1-x}(\text{Ho,Dy})_x\text{Ge}_{2-y}$
Вихідний склад сплаву – $\text{Ce}_{40}\text{Dy}_{10}\text{Ge}_{50}$	
Сіра фаза (основна)	$\text{Ce}_{41,79}\text{Ho}_{4,243}\text{Dy}_{3,51}\text{Ge}_{50,25}$ $(\text{Ce}_{1-x}(\text{Ho,Dy})_x\text{Ge}$
Світла фаза	$\text{Ce}_{37,42}\text{Ho}_{2,63}\text{Dy}_{2,01}\text{Ge}_{57,94}$ $(\text{Ce}_{1-x}(\text{Ho,Dy})_x\text{Ge}_{2-y}$
Темна фаза	$\text{Ce}_{40,84}\text{Ho}_{8,79}\text{Dy}_{6,18}\text{Ge}_{44,20}$ $(\text{Ce}_{5-x}(\text{Ho,Dy})_x\text{Ge}_4$

Методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС) дослідили елементний склад сплавів $\text{Ce}_{40}\text{Dy}_{10}\text{Ge}_{50}$, $\text{Ce}_{30}\text{Dy}_{20}\text{Ge}_{50}$, $\text{Ce}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Ge}_{50}$, $\text{Ce}_{30}\text{Ho}_{20}\text{Ge}_{50}$, $\text{Ce}_{40}\text{Er}_{10}\text{Ge}_{50}$, $\text{Ce}_{40}\text{Tm}_{10}\text{Ge}_{50}$ та отримали рентгенфлуоресцентні спектри.

- [1] Bodak O. I. Peculiarities of the components in the systems of the rare earth metals and germanium / O. I. Bodak, Z. M. Shpyrka, I. R. Mokra // Journal of Alloys and Compounds – 1997. – Vol. 247. – P. 217-222.
- [2] Voloshyn I. Crystal structure of the ternary $\text{Ce}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Ge}$ compound / I. Voloshyn, Z. Shpyrka, V. Pavlyuk // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. – Lviv, 2019. – P. 101.

СТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК $\text{Pr}_3\text{Rh}_{2,24}\text{Ge}_{0,76}\text{In}_3$ ТА $\text{Sm}_3\text{Rh}_{2,01}\text{Ge}_{0,99}\text{In}_3$

Горяча С.О., Гудзьо О.О., Ничипорук Г.П., Заремба В.І.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: sofiyagoryacha@gmail.com

Заміщення атомів *d*-елементів атомами *p*-елементів у тернарних індидах еквіатомного складу призводить до цікавих структурних змін і суттєво впливає на їхні властивості, що підтвердили нещодавні дослідження системи $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ [1]. Представлені результати продовжують серію структурних досліджень такого заміщення у споріднених системах.

Зразки для дослідження синтезували методом електродугової плавки з шихти чистих металів. Для одержання монокристалів сплави, попередньо запаєні у танталові контейнери, піддали спеціальній термічній обробці в індукційній печі, яка полягала у нагріванні, відпалі та охолодженні в режимі контрольованої температури. Як наслідок, отримали монокристали неправильної форми, і ряд з них протестували (метод Лауе) та відібрали для подальших досліджень. Масиви експериментальних відбить *hkl* отримали на монокристалльному дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo $K\alpha$ -випромінювання) в Інституті неорганічної хімії Вестфальського університету (м. Мюнстер, Німеччина).

Кристалічна структура сполук розв'язана в рамках моделі структурного типу ZrNiAl [2] з використанням пакету програм SHELX [3]. Сполуки уточнено до складів $\text{Pr}_3\text{Rh}_{2,24}\text{Ge}_{0,76}\text{In}_3$ (ПГ *P*-62*m*, $a = 0,74877(11)$, $c = 0,41992(8)$ нм, $wR_2 = 0,0347$, 291 відбить *hkl*, 16 уточнюваних параметрів) та $\text{Sm}_3\text{Rh}_{2,01}\text{Ge}_{0,99}\text{In}_3$ (ПГ *P*-62*m*, $a = 0,74610(11)$, $c = 0,41391(8)$ нм, $wR_2 = 0,0441$, 355 відбить *hkl*, 16 уточнюваних параметрів). Встановлено, що заміщення атомів *d*-металу (Rh) атомами *p*-елемента (Ge) відбувається у положенні *2d* просторової групи *P*-62*m*, а міжатомні віддалі, при такому заміщенні, зростають порівняно з материнськими структурами RERhIn ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}$).

[1] *P. Wiśniewski, V. Zaremba, A. Ślebarski, D. Kaczorowski*. Electronic properties of $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$; evolution from an intermediate-valence to a localized 4-*f* state // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 56. – P. 101–106.

[2] *Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В.* Кристалічні структури сполук ZrNiAl , ZrCuGa і їх аналогів// *Доп. АН УРСР. Сер. А* – 1967. – № 8. – С. 750–753.

[3] *Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – 2008. – A 64. – P. 112.

СИСТЕМА Pd-Mo-Ge

Коротошин Б.М., Муць Н.М., Гладисhevський Р.Є.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: richardionson25@gmail.com

Інтерметалічні сполуки Паладію – селективні каталізатори в процесах гідрування внаслідок значної ковалентної складової в хімічному зв'язку, що забезпечує кращу ізоляцію атомів Pd та виокремлення активних центрів порівняно з чистим металом. Наприклад, доведена каталітична дія сполуки $\text{GaPd}_2/\text{SiO}_2$ в процесі синтезу метанолу з вуглекислого газу та водню за значно менших тисках та температурах, ніж за звичного каталізатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]. Кращу каталітичну дію інтерметалічних сполук Паладію можна пояснити зменшенням кількості зв'язків Pd-Pd у кристалічній структурі сполук, збільшенням міжатомних відстаней, а також введенням у систему з Паладієм менш електронегативних елементів, що приводить до перенесення частково негативного заряду на атом Pd та більшого заповнення електронної конфігурації його *d*-орбіталі. Як наслідок, підвищення енергії активних центрів значно покращує адсорбційні властивості Паладію та дозволяє розглядати його інтерметалічні сполуки як каталізатори [2, 3].

Об'єктом нашого дослідження є система Pd-Mo-Ge, у якій ми очікуємо утворення нових тернарних сполук, що будуть основою потенційних каталізаторів.

З метою дослідження взаємодії компонентів у системі Pd-Mo-Ge ми синтезували сім трикомпонентних зразків складів: $\text{Pd}_{3,6}\text{Mo}_{33,6}\text{Ge}_{62,8}$, $\text{Pd}_{10}\text{Mo}_{80}\text{Ge}_{10}$, $\text{Pd}_{15}\text{Mo}_{15}\text{Ge}_{70}$, $\text{Pd}_{16,5}\text{Mo}_{21}\text{Ge}_{62,5}$, $\text{Pd}_{20}\text{Mo}_{60}\text{Ge}_{20}$, $\text{Pd}_{30}\text{Mo}_{30}\text{Ge}_{40}$ та $\text{Pd}_{50}\text{Mo}_{20}\text{Ge}_{30}$ методом електродугового сплавлення чистих полікристалічних простих речовини із вмістом основного компоненту не менше 99,95 мас. %. Втрати маси після синтезу не перевищували 3 мас. % від початкової маси шихти. Для подальшого дослідження сплави помістили у вакуумовану кварцову ампулу в муфельній електропечі VULKAN A-550 за температури 600°C.

- [1] E.M.Fiordaliso, I.Sharafutdinov, H.W.P.Carvalho, J.Kehres, J-D.Grunwaldt, I.Chorkendorff, C.D.Damsgaard// Sci. Technol. Adv. Mater. – 2019. – Vol. 20(1). – P.521-531.
- [2] O.Matselko, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin, M. Armbrüster // J. Phys. Chem., C.– 2018. – Vol. 122 (38). – P. 21891-21896.
- [3] M. Armbrüster, R. Schlögl, Yu. Grin // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2014. – Vol. 15. – 034803.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{DyNi}_3\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{7,5}$

Лесько О. Р., Муць Н. М., Гладисhevський Р. Є.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: lesko17a66@ukr.net

Дослідження системи Yb-Ni-Ga [1] вказали на існування нової тернарної сполуки $\text{Yb}_{0,67}\text{Ni}_2\text{Ga}_6$ (структурний тип $\text{Yb}_{0,67}\text{Ni}_2\text{Al}_6$, символ Пірсона $hP11$, просторова група $P-6m2$) в області багатій на Ga. Структурний тип $\text{Yb}_{0,67}\text{Ni}_2\text{Al}_6$ також реалізується в системах $R\text{-Ni-Al}$, де $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ і Lu [2]. У результаті пошуку ізоструктурних сполук ми встановили існування 11 нових тернарних галідів зі структурою типу DyNi_3Al_9 ($hR99$, $R32$) в системах $R\text{-Ni-Ga}$, де $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ і Lu .

З метою пошуку та встановлення кристалічної структури фаз, що утворюються на перетині $\text{DyNi}_3\text{Al}_9\text{-DyNi}_3\text{Ga}_9$, ми синтезували зразок складу $\text{Dy}_{7,7}\text{Ni}_{23,1}\text{Al}_{11,5}\text{Ga}_{57,7}$ електродуговим сплавленням шихти чистих компонентів ($\text{Dy} \geq 99,85$ мас.%, $\text{Ni} \geq 99,9$ мас.%, $\text{Al} \geq 99,985$ мас.%, $\text{Ga} \geq 99,89$ мас.%) з подальшою гомогенізацією за температури 600°C впродовж 120 днів. Масив рентгенівських дифракційних даних від полікристалічного зразка отримано на дифрактометрі STOE Stadi P ($\text{Cu K}\alpha_1$ проміння).

За результатами рентгенофазового аналізу зразок $\text{Dy}_{7,7}\text{Ni}_{23,1}\text{Al}_{11,5}\text{Ga}_{57,7}$ виявився двофазним та містить фазу $\text{DyNi}_3\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{7,5}$, що кількісно переважає (96,7 мас.%), зі структурою типу DyNi_3Al_9 ($hR99$, $R32$) та бінарну сполуку Ni_2Ga_3 (структура типу Ni_2Al_3 , $hP5$, $P-3m1$). Дослідження за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючий електронний мікроскоп **Tescan Vega 3 LMU**) підтвердило присутність усіх чотирьох елементів в основній фазі: $\text{Dy}_{7,1(4)}\text{Ni}_{22,2(3)}\text{Al}_{11(1)}\text{Ga}_{59,7(8)}$. Склад синтезованого зразка, визначений за допомогою EDX, добре узгоджується з вихідним складом.

Часткове заміщення атомів галію на атоми алюмінію супроводжується незначним зменшенням параметру елементарної комірки a та збільшенням параметру c (a = 0,72455, c = 2,74346 нм для DyNi_3Ga_9 і a = 0,72439(1), c = 2,74435(6) нм для $\text{DyNi}_3\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{7,5}$).

[1] O. Matselko, S. Pukas, Yu. Lutsyshyn, R. Gladyshevskii, D. Kaczorowski // J. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 198. – P. 50–56.

[2] M. Boyko, N. Muts, V. Hlukhyy, T. Fässler, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, 2016. – P. 94.

**МАГНІТНІ ВИХОРИ В ХІРАЛЬНИХ КРИСТАЛАХ:
ПОШУК МАГНІТНИХ СКІРМІОНІВ У СИСТЕМАХ Cr–{Mn,Fe,Cu,Ru,Pd}–Ni–Si**

*Мартиняк Р.-І. Ю., Гладисhevський Р. Є., Муць Н. М., Аксельруд Л. Г.
Кафедра неорганічної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: martyniak241@gmail.com*

Магнітні скірмаіони – наноскопічні вихроподібні дефекти спінової текстури феромагнетиків. Синтез скірмаіонних матеріалів становить фундаментальний та індустріальний інтерес, оскільки компактні розміри цих квазічастинок можуть спричинити стрімкий розвиток технологій збереження та відтворення інформації [1].

Під час дослідження було синтезовано 25 зразків складів $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{28}\{\text{Mn,Fe,Cu,Ru,Pd}\}_5\text{Ni}_{49}\text{Si}_{18}$, $\text{Cr}_{27}\{\text{Mn,Fe,Co,Cu,Pd}\}_5\text{Ni}_{48}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{26}\{\text{Mn,Fe,Cu,Pd}\}_5\text{Ni}_{47}\text{Si}_{22}$, $\text{Cr}_{26}\{\text{Fe,Cu,Ru,Pd}\}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$, $\text{Cr}_{26}\text{Ru}_{14}\text{Ni}_{42}\text{Si}_{18}$, $\text{Cr}_{26}\text{Pd}_{14}\text{Ni}_{42}\text{Si}_{18}$, $\text{Cr}_{23}\text{Pd}_{14}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{18}$ та $\text{Cr}_{26}\text{Pd}_{17}\text{Ni}_{39}\text{Si}_{18}$ методом електродугової плавки чистих ($\geq 99,9$ мас.%) металів та подальшим відпалом за 900°C . Кристалічні структури були уточнені із даних дифракції рентгенівського випромінювання на полікристалічних зразках, використовуючи пакети програм WinCSD-2000 та FullProf Suite.

У цій роботі викладені результати дослідження зразків $\text{Cr}_{26}\{\text{Cu,Ru,Pd}\}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$. Зразки $\text{Cr}_{26}\text{Ru}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$ та $\text{Cr}_{26}\text{Pd}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$ виявилися однофазними та містили фазу із структурою типу Au_4Al (просторова група $P2_13$): $(\text{Cr}_{0,324}\text{Ru}_{0,113}\text{Ni}_{0,563})_4(\text{Si}_{0,837}\text{Ni}_{0,163})$ $a = 0,614549(3)$ нм і $(\text{Cr}_{0,324}\text{Pd}_{0,113}\text{Ni}_{0,563})_4(\text{Si}_{0,837}\text{Ni}_{0,163})$ $a = 0,618384(6)$ нм. Зразок $\text{Cr}_{26}\text{Cu}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$ виявився двофазним і окрім основної фази із структурою типу Au_4Al ($a = 0,612269(8)$ нм) містив 3,7(3) мас.% фази на основі Cu ($a = 0,360171(7)$ нм, просторова група $Fm-3m$). На основі високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії було встановлено, що фази $(\text{Cr,Ni})_{4-x}\text{T}_x\text{Si}$ є стабільними в широкому інтервалі температур, для них не спостерігаються поліморфні перетворення. Максимальна розчинність T -компонента у фазі $(\text{Cr,Ni})_{4-x}\text{T}_x\text{Si}$ становить 5 ат. %.

Встановлено, що заміщення атомів Cr та Ni на атоми Fe, Cu, Ru та Pd приводить до збільшення значень парамагнітних температур Кюрі порівняно із [1], а отже, відбувається наближення до феромагнітного стану. Найкращі результати ми отримали для сплаву $\text{Cr}_{26}\text{Pd}_9\text{Ni}_{47}\text{Si}_{18}$, де парамагнітна температура Кюрі досягла значення $-3,4$ К.

[1] Martyniak R.-I., Muts N., Sichevych O., Borrmann H., Bobnar M., Akselrud L., Gladyshevskii R. Structure and magnetic properties of $(\text{Cr,Ni})_{4-x}\text{Co}_x\text{Si}$ // Solid State Phenom. – 2019. – No. 289. – P. 108–113.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ГІДРУВАННЯ ФАЗ $\text{GdFe}_{2-x}\text{Co}_x$ ТА $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$

Михайлович А.М., Зелінська О.Я., Кордан В.М., Павлюк В.В.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: stacey14022003@gmail.com

Інтерметалічні сполуки на основі рідкоземельних та перехідних металів складу AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 та A_2B_{17} мають здатність до оборотної інтеркаляції/деінтеркаляції водню, що робить можливим розробку нових електродних матеріалів для нікель-металогібридних акумуляторів на основі таких сполук. Вивчення ефективності електрохімічного гідрування бінарного інтерметаліду GdFe_2 та його тернарного похідного $\text{GdFe}_{2-x}\text{Zn}_x$ проводилось у праці [1]. Мета цієї роботи – дослідити вплив кобальту та нікелю як легуючих компонентів на електрохімічні та воднегосорбційні властивості інтерметалічної сполуки GdFe_2 .

Синтез сплавів $\text{Gd}_{33,3}\text{Fe}_{64,7}\text{Co}_2$ та $\text{Gd}_{33,3}\text{Fe}_{64,7}\text{Ni}_2$ проводили сплавленням високочистих металів в електродуговій печі з наступним гомогенізаційним відпалом впродовж 2 місяців при 500°C у вакуумованих кварцових ампулах та гартуванням у холодній воді. Електрохімічне гідрування фаз проводили в 2-електродному прототипі хімічного джерела струму “Swagelok-cell” у гальваностатичному режимі впродовж 50 циклів заряджання-розряджання. Процес заряджання прототипу акумулятора проводили при 0,6 мА, а розряджання – при 0,2 мА. Фазовий склад зразків до та після гідрування дослідили методами рентгенівської дифракції порошку (дифрактометр ДРОН-2.0М) та скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп РЕММА-102-02).

Синтезовані інтерметаліди належать до фаз Лавеса з кубічною симетрією комірки (стр. тип MgCu_2 , прост. група $Fd-3m$). Атоми водню входять в тетраедричні порожнечі $8a(0\ 0\ 0)$, утворені атомами перехідних металів, які мають достатній розмір для такого включення. Параметри елементарних комірок у процесі гідрування збільшуються: для фази $\text{GdFe}_{2-x}\text{Co}_x$ $a = 7,3744(7) - 7,3824(8)\text{\AA}$, $V = 401,0(3) - 402,3(1)\text{\AA}^3$ ($\Delta V/V = 0,32\%$), для $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$ $a = 7,3689(3) - 7,3840(8)\text{\AA}$, $V = 400,15(5) - 402,6(1)\text{\AA}^3$ ($\Delta V/V = 0,61\%$). Оборотною кількістю поглинутого водню становить 0,054H/ф.о. для $\text{GdFe}_{2-x}\text{Co}_x$ та 0,061H/ф.о. для $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$, $x = 0,06$. Загалом зразки з кобальтом та нікелем, порівняно з раніше дослідженими фазами GdFe_2 та $\text{GdFe}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}$ [1] мають кращі електрохімічні характеристики, є більш корозійно стійкими, можуть поглинати більшу кількість водню й відповідно демонструють більший час розряду.

[1] Chorna N., Sagan N., Zelinska O., Kordan V., Zelinskiy A., Pavlyuk V. Phase equilibria in the ternary system Gd–Fe–Zn and electrochemical hydrogenation of the phases// Chem. Met. Alloys. – 2018. – Iss. 11(1/2). – P.27-33.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$

Перун Р., Ничипорук Г.П., Заремба В.І.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: perun.roma98@gmail.com

Пошук нових фаз з цікавими структурними та фізичними властивостями спрямований на створення сучасних функціональних матеріалів. Вивчення взаємодії компонентів у системі $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{NiIn}_2$ – заміщення атомів кальцію атомами ітербію у сполуці CaNiIn_2 [1] із структурою типу MgCuAl_2 [2] є продовженням досліджень у цьому напрямку.

Монокристали сполуки $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$ синтезовано шляхом спеціальної термічної обробки сплаву, попередньо отриманого електродуговою плавкою чистих компонентів, протестовано методом Лауе і досліджено на дифрактометрі STOE IPDS-2T (Мо $K\alpha$ -випромінювання). Кристалічна структура розв'язана прямими методами на основі 351 незалежних відбить hkl з використанням пакету програм SHELX [3]: СТ MgCuAl_2 , ПГ $Cmcm$, $a = 0,43263(9)$; $b = 1,0472(2)$; $c = 0,75742(15)$ нм, $wR2 = 0,0420$, 351 відбить hkl , 17 уточнюваних параметрів. Атоми кальцію та ітербію утворюють статистичну суміш в положенні $4c$ просторової групи $Cmcm$.

Кількісний та якісний склад сполуки $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$ підтверджено результатами EDX аналізу: 17(2) ат. % Ca, 6(2) ат. % Yb, 28(2) ат. % Ni, 49(2) ат. % In.

Сполука $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$ належить до класу тригонально-призматичних структур за координацією атомів найменшого розміру (Ni). Топологічно її можна розглядати як укладку фрагментів центрованих пента-, тетра- та тригональних призм, які утворюють нескінченні ланцюги вздовж напрямку Y.

[1] Заремба В.І., Захарко О.Я., Каличак Я.М., Бодак О.І. Кристалічна структура сполук RNiIn_2 ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$) та CaNiIn_2 // Допов. Акад. Наук Укр. РСР, Сер. В. – 1987. – № 12. – С. 44–46.

[2] Perlitz H., Westgren A. The Crystal Structure of Al_2CuMg // Ark. Kemi Mineral. Geol. – 1943. – Vol. 16B, No. 13. – P.1-5.

[3] Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. – 2008. – A 64. – P. 112.

РЯДИ ІЗОСТРУКТУРНИХ СПОЛУК $R_3NiAl_3Si_2$ ($R = Y, Gd-Tm, Lu$)

Пляцко Ю.О., Кальмук І.І., Пукас С.Я., Гладішевський Р.Є.

Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: juliaplyatsko@gmail.com

Метою наукового дослідження є пошук нових сполук зі структурою типу $Y_3NiAl_3Ge_2$ ($hP9$, $P-62m$) [1] у системах $R-T-Al-Si$. На сьогодні, більшість представників цього структурного типу – це алюмогерманіди $R_3TAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd-Lu$, $T = Mn, Fe, Co, Ni$). З огляду на те, що атоми Ge та Si є аналогами по відношенню до електронного та розмірного факторів, то ймовірність існування ізоstrukturних сполук $R_3TAl_3Si_2$ є досить високою.

Сплави складу $R_{33,3}Ni_{11,1}Al_{33,4}Si_{22,2}$ ($R = Y, Gd-Lu$) синтезовано сплавлянням компонентів в електродуговій печі та відпалено при $600^\circ C$ впродовж 720 год. Для зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння $Cu K\alpha_1$). Уточнення кристалічної структури проведено методом Рітвельда. Встановлено, що усі сплави є багатофазними. Основною фазою у сплавах з Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm та Lu є нова тетрарна сполука $R_3NiAl_3Si_2$ зі структурою типу $Y_3NiAl_3Ge_2$, а у випадку сплаву з Yb – відома тернарна сполука Yb_2AlSi_2 зі структурою типу Mo_2FeV_2 . Параметри елементарної комірки синтезованих тетрарних сполук закономірно зменшуються зі зменшенням атомного радіуса рідкісноземельного металу.

Параметри елементарної комірки сполук $R_3NiAl_3Si_2$

Сполука	$r_R, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$Y_3NiAl_3Si_2$	1,801	6,85746(9)	4,16590(6)	169,65(1)
$Gd_3NiAl_3Si_2$	1,802	6,90979(8)	4,20368(5)	173,81(1)
$Tb_3NiAl_3Si_2$	1,782	6,86802(8)	4,17427(6)	170,51(1)
$Dy_3NiAl_3Si_2$	1,773	6,83711(9)	4,15675(5)	168,27(1)
$Ho_3NiAl_3Si_2$	1,766	6,81341(9)	4,13947(6)	166,41(1)
$Er_3NiAl_3Si_2$	1,757	6,79541(8)	4,12357(5)	164,90(1)
$Tm_3NiAl_3Si_2$	1,746	6,76825(9)	4,11438(6)	163,22(1)
$Lu_3NiAl_3Si_2$	1,734	6,72303(7)	4,09142(5)	160,15(1)

[1] Zhao J.T., Parthé E. $Y_3NiAl_3Ge_2$, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe_2P type // Acta Crystallogr. C – 1990. – Vol. 46. – P. 2273–2276.

ГІДРУВАННЯ СПОЛУК Tb₂Co₂Ga ТА Tb₃Co₃Ga

Саїдов Н.Р.¹, Міліянчук Х.Ю.¹, Гладішевський Р.Є.¹

¹Кафедра неорганічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: saidov.nazar99@gmail.com

Одним з пріоритетних завдань водневої енергетики є пошук нових сполук, здатних реверсивно акумулювати водень, що можна використовувати у розробці матеріалів для ефективного та безпечного зберігання і транспортування газу.

У роботі досліджено гідроген-сорбційні властивості сполук Tb₂Co₂Ga (СТ W₂CoB₂, СП oI10, ПГ *Immm*) та Tb₃Co₃Ga (СТ W₃CoB₃, СП oS28, ПГ *Smct*), які належать до структурної серії R_{m+n}T_{m+n}Ga_n, побудованої із фрагментів структурних типів ТІІ (*m*) та YAlGe (*n*) [1].

Інтерметаліди були синтезовані методом електродугового сплавляння з подальшим гомогенізуючим відпалом (600°C впродовж 2 місяців). Гідриди синтезовані взаємодією сплаву з воднем за кімнатної температури та тиску водню 520-530 мбар. Кристалічну структуру досліджено методом порошкової рентгенівської дифракції.

Сполуки Tb₂Co₂Ga та Tb₃Co₃Ga поглинають 6,2 та 9,7 ат.Н/ф.о., відповідно. Нагрівання Tb₃Co₃GaH_{9,7} до *T* = 260°C веде до утворення гідриду Tb₃Co₃GaH_{9,7-x}. Гідрування зумовлює анізотропне збільшення елементарної комірки для Tb₂Co₂Ga та Tb₃Co₃Ga: збільшення параметрів *b* і *c* супроводжується зменшенням параметру *a* (табл.). На основі порівняння кристалічних структур сполук до і після гідрування запропоновано моделі кристалічної структури Tb₂Co₂GaH₆ з положеннями атомів гідрогену 8*l* (0; 0,19; 0,32) та 4*g* (0; 0,35; 0) і Tb₃Co₃GaH₁₀ – 8*f* (0; 0,28; 0,05), 8*f* (0; 0,15; 0,17), 8*f* (0; 0,52; 0,17) та 16*h* (0,25; 0,33; 0,17). Запропоновані моделі свідчать про домінуючу роль структурних фрагментів типу ТІІ в ході утворення гідрідів.

Сполука	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta b/b$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Tb ₂ Co ₂ Ga	4,0919(2)	5,4126(3)	8,4277(5)	186,65(2)	—	—	—	—
Tb ₂ Co ₂ GaH _{6,2}	3,7575(9)	6,4350(19)	9,1991(16)	222,43(9)	-8,2	18,9	9,2	19,2
Tb ₃ Co ₃ Ga	4,1210(2)	10,0862(4)	12,9448(6)	538,05(4)	—	—	—	—
Tb ₃ Co ₃ GaH _{9,7-x}	3,780(6)	11,073(17)	14,794(25)	619(2)	-8,3	9,8	14,3	15,0
Tb ₃ Co ₃ GaH _{9,7}	3,7405(6)	11,3344(16)	15,2185(25)	645,2(2)	-9,2	12,4	17,6	19,9

[1] Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е., Соболев А.Н., Ярмолюк Я.П. Исследования по кристаллохимии серий неоднородных линейных структур // *Кристаллография*. – 1984. – Т. 29. – С. 899-903.

КАФЕДРА ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

ПРОТОН-КАТАЛІЗОВАНІ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ЦИКЛІЗАЦІЇ N-АРИЛ-2,6-ДИЦІАНО-3,5-ДИМЕТИЛАНІЛІНІВ

Аксьонова М.В., Литвин Р.З.

Кафедра органічної хімії,

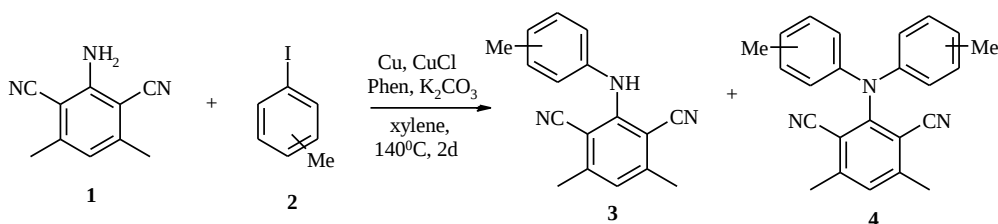
Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

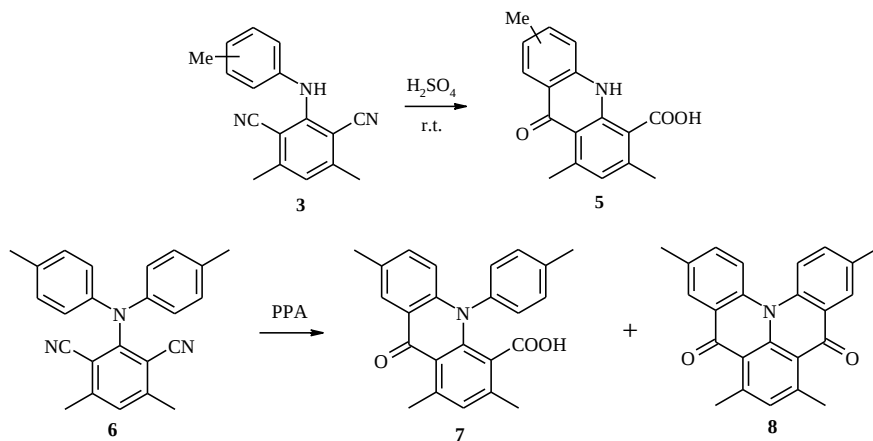
e-mail: murmyroslava@gmail.com

Похідні акридону широко використовуються у виробництві лікарських засобів та виготовленні фарб і барвників. У зв'язку з високими квантовими виходами флуоресценції акридоні часто використовують як аналітичні реагенти, емітери в OLED-пристроях, робочі тіла лазерів, флуоресцентні мітки та зонди тощо. Очевидно, що розробка нових методів синтезу, як і синтез нових похідних акридону, є актуальною задачею.

Під час проведення наших експериментів з'ясувалося, що сполука **1** вступає в реакцію Ульмана з йодтолуолами з утворенням сполук **3** та **4**, які легко можна розділити за допомогою колонкової хроматографії.



Сполуки **3** та **4** досліджували в реакціях внутрішньомолекулярної циклізації з метою отримання похідних акридону. Як з'ясувалось, сполуки **3** гладко циклізуються в середовищі концентрованої сульфатної кислоти до акридонів **5**. Натомість циклізація сполук **4** в поліфосфорній кислоті відбувається з утворенням суміші продуктів **7** та **8**.



ЙОДАРИЛЮВАННЯ АЛКІНІВ

Бутенко С.О., Литвин Р.З., Обушак М.Д.

Кафедра органічної хімії,

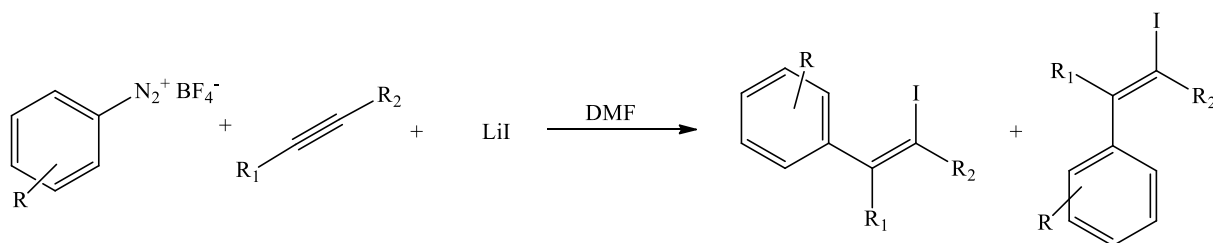
Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail:butenkosergej711@gmail.com

Алкенілгалогеніди, особливо йодиди, є синтетично корисними сполуками та приваблюють значну увагу хіміків-органіків високою реакційною здатністю у реакціях крос-сполучення. Однак пряме йодування алкенів з використанням молекулярного йоду, як правило, недоцільне через низьку реакційну здатність йоду у такій реакції. Зазвичай йодалкени отримують непрямими методами, які часто передбачають застосування складних синтетичних схем та незручних у практичному плані процедур. У той же час, методів синтезу таких сполук, які б дозволяли за одну стадію отримувати цільові йод алкени, виходячи з дешевих прекурсорів, є небагато і розробка нових варіантів таких реакцій є вкрай актуальною задачею.

Однією з перспективних реакцій у цьому плані є трикомпонентна реакція йодарилювання алкінів, яка полягає у взаємодії тетрафтороборатів арилдіазонію з алкінами та йодидами лужних металів. У результаті такої реакції утворюються два нові зв'язки: відбувається формальне приєднання арильного радикалу та йоду до потрійного зв'язку з утворенням функціоналізованих арилвінілйодидів. Ми детально дослідили у цій реакції низку алкінів (фенілацетилен, естери (арил)пропіолових кислот, пропаргілметилсульфон та інші) і з'ясували, що в результаті реакції утворюються арилвінілйодиди у вигляді суміші Е- та Z-ізомерів зі значним переважанням продукту транс-приєднання арильного радикала та йоду до потрійного зв'язку ($E/Z \approx 3:1$) із загальними виходами 30-70%.



Характер та розподіл продуктів реакції досліджували за допомогою хромато-мас-спектрометрії, що дозволило ідентифікувати неочікувані побічні продукти взаємодії та запропонувати шляхи їх утворення. Деякі з отриманих функціоналізованих арилвінілйодидів успішно випробувано, як субстрати у реакціях крос-сполучення.

ІМДА РЕАКЦІЯ У СИНТЕЗІ ПОХІДНИХ ФЕНАНТРИДОНУ

Лучечко В.Б., Ю.І. Горак, М.Д. Обушак

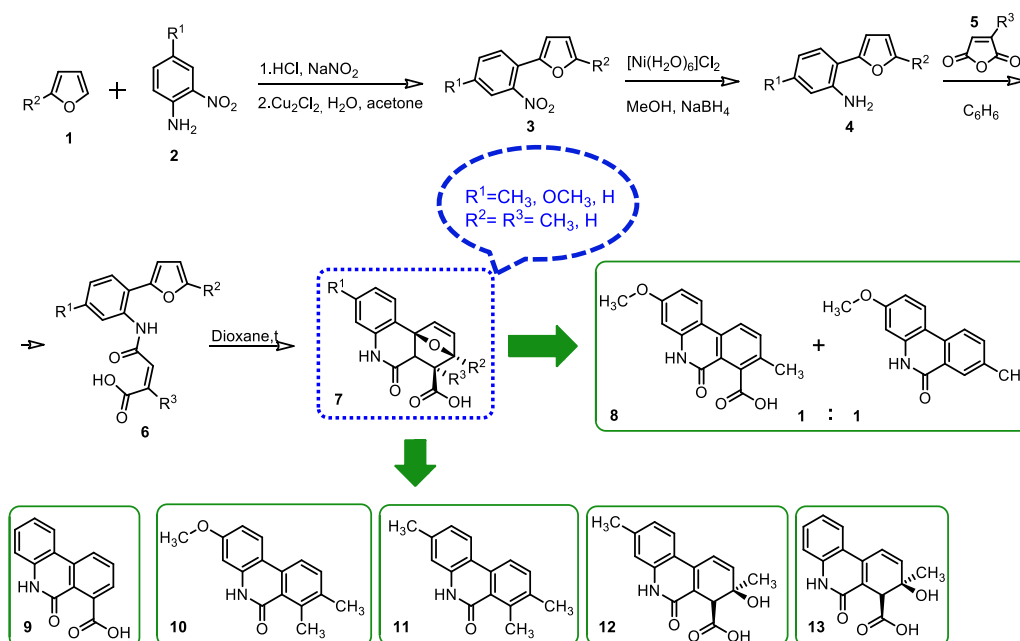
Кафедра органічної хімії,

Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: voluchechko@gmail.com

Похідні фенантридонів є надзвичайно важливим класом сполук з точки зору медичної хімії. Їх віддавна застосовують як протиракові, антилейкемійні, протипухлинні, протівірусні, антимікробні, протигрибкові, атималарійні, та протиподразнювальні препарати. Враховуючи це, ми розробили зручний метод синтезу ще не досліджених похідних фенантридонів за допомогою одного із найважливіших інструментів в синтетичній практиці – реакції Дільса-Альдера. Як вихідний субстрат для тандемних реакцій [4+2]-циклоприєднання використовували похідні 2-амінофеніл-2-фурану **6**, які одержували арилюванням фурану **1a** чи силвану **1b** 2-нітрофенілдіазоній хлоридом з наступним відновленням нітрогрупи борогідридом натрію у присутності гексагідрату хлориду нікелю. Реакцію Дільса-Альдера вели при нагріванні ацильованих похідних **6** у діоксані. Очікувані продукти **6** планували ароматизувати нагріванням в ортофосфорній кислоті, проте, як з'ясувалось, уже у реакційному середовищі під час нагрівання у діоксані відбувається розщеплення оксабіциклопентенового циклу сполук **7** з утворенням неочікуваних продуктів **7–13**.



Будову одержаних сполук підтверджена спектрами ЯМР ¹H та ¹³C і результатами рентгеноструктурного аналізу.

3-(4,5,6,7-ТЕТРАГІДРОБЕНЗО[*b*]ТІОФЕН-3-ІЛ)-N-(*p*-ТОЛІЛ)-7H-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[3,4-*b*][1,3,4]ТІАДІАЗИН-6-АМІН – СПОЛУКА-ХІТ У ПЕРВИННОМУ СКРИНІНГУ ПРОТИРАКОВОЇ АКТИВНОСТІ

Свириденко М. С.¹, Шийка О. Я.¹, Обушак М. Д.¹

Кафедра органічної хімії,

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

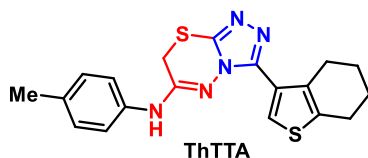
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: mariyasvyrydenko@gmail.com

Функціоналізовані похідні 1,2,4-триазолів володіють широким спектром біологічної активності. Серед них затверджено високоефективні лікарські засоби різноманітної дії, зокрема впродовж двох останніх років Управління з продовольства і медикаментів США (FDA) затвердили нові протиракові препарати: Selinexor (2019) та Talazoparib (2018).

Нами було створено комбінаторну бібліотеку нових, структурно-складних [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазинів та проведено *in vitro* скринінг одержаних сполук на протипухлинну активність на двох лініях ракових клітин: лінії карциноми легень (A549) та карциноми шийки матки (KB3-1) у 4 концентраціях при 10-кратному розведенні (0,1-100 мкМ).

За результатами первинного скринінгу було визначено сполуку-хіт – 3-(4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-іл)-N-(*p*-толil)-7H-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазин-6-амін, показник цитотоксичності IC₅₀ для якої був на рівні з доксорубіцином.



	IC ₅₀ , μM	
	A549	KB3-1
ThTTA	0.95	0.70
Dox	0.73	0.70

GP_{mean} (10⁻⁵M) = 30.79 %

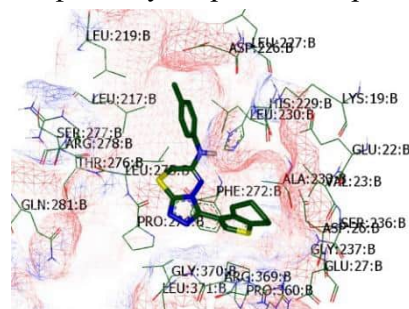
	MG_MID
logGI ₅₀	-6.39
logTGI	-4.52

Для подальших досліджень речовину було протестовано в Національному інституті раку (NCI, США) на 60 лініях ракових клітин у 5 концентраціях при 10-кратному розведенні (100μM-0,01 μM). При дії на ракові клітини спостерігалось пригнічення їхнього росту (GP) від -25.41% до 78.86%, найчутливішими виявились лінії лейкемії (HL-60 (TB)), раку нирок (A498), недрібноклітинного раку легень (NCI-H522), меланоми (MDA-MB-435) та раку ЦНС (SF-539 та SNB-75).

З метою встановлення потенційного механізму дії було проведено COMPARE-аналіз використовуючи сервіс NCI. Найвище значення коефіцієнту кореляції Пірсона становило 0,602 у порівнянні з паклітакселем. Механізм дії паклітакселю полягає у зв'язуванні препарату із бета-тубуліном мікротрубочок цитоплазми, що призводить до порушення процесу його деполімеризації, наслідком чого є порушення процесів динамічної реорганізації сітки мікротрубочок, що порушує функціонування внутрішньоклітинних структур, а також порушує процес мітозу.

Для перевірки можливості зв'язування нашої сполуки-хіта з мішенню – бета-тубуліном було проведено молекулярний докінг та проаналізовано утворений комплекс «мішень-ліганд» з паклітакселем та з тіофентриазолотіадіазином.

Окрім цього, було встановлено цитотоксичність досліджуваної речовини щодо псевдонормальних клітин нирки ембріона людини (HEK293), IC₅₀ для якого становило 9.0 μM, для доксорубіцину цей показник становить IC₅₀ = 1.0 μM.



ОТРИМАННЯ АРИЛСУЛЬФОНІЛЗАМІЩЕНИХ ПІРАЗОЛІВ НА ОСНОВІ ДИБЕНЗИЛІДЕНАЦЕТОНУ

Сухіна Д.В., Біла Є.Є.

Кафедра органічної хімії,

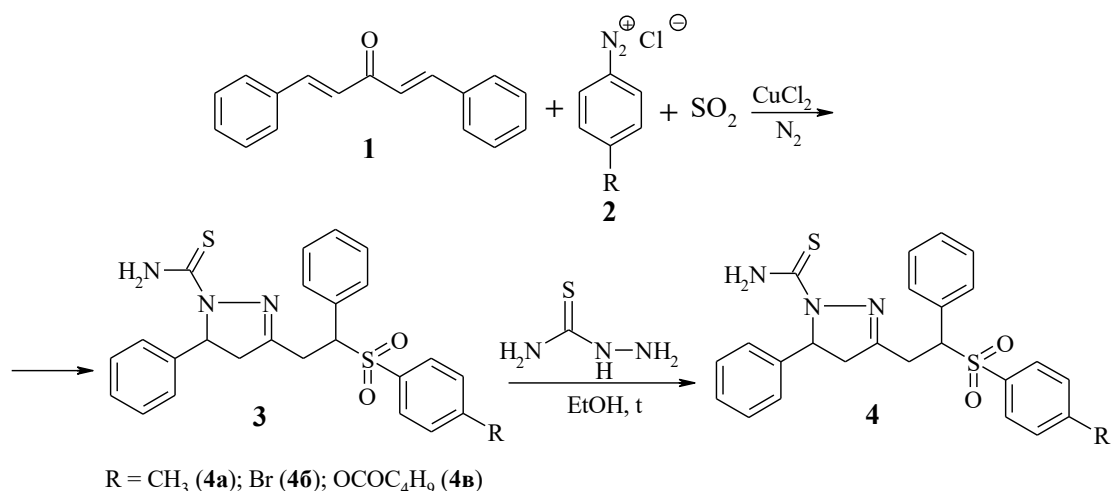
Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

e-mail: dsukhina@ukr.net

Гетероциклічні сполуки достатньо широко розповсюджені у природі та володіють високою біологічною активністю. Однією з базових структур для побудови фармацевтичних препаратів є піразоліновий фрагмент. Модифікація піразолінового кільця дозволяє значно розширити спектр біологічної активності. Ми вирішили поєднати у структурі піразоліновий фрагмент з відомою своєю біологічною активністю арилсульфонільною групою для отримання нових фармацевтично привабливих сполук.

Арилсульфонілюванням дибензиліденацетофенону **1** солями ариldіазонію **2** та SO₂ отримували 1-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они **2**. Конденсацією **2** з тіосемікарбазидом в умовах основного каталізу були синтезовані 5-феніл-3-(2'-феніл-2'-арилсульфонілетил)-4,5-дигідропіразол-1-тіокарбаміди **3**.



За допомогою платформи RAAS було проведено аналіз біологічної активності отриманих сполук. Встановлено високу ймовірність вияву протиатеросклеротичної дії сполук **4a–c**.

РЕАКЦІЇ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЮ З ДІЄНОНАМИ

Трач К. О., Біла Є.Є.

Кафедра органічної хімії,

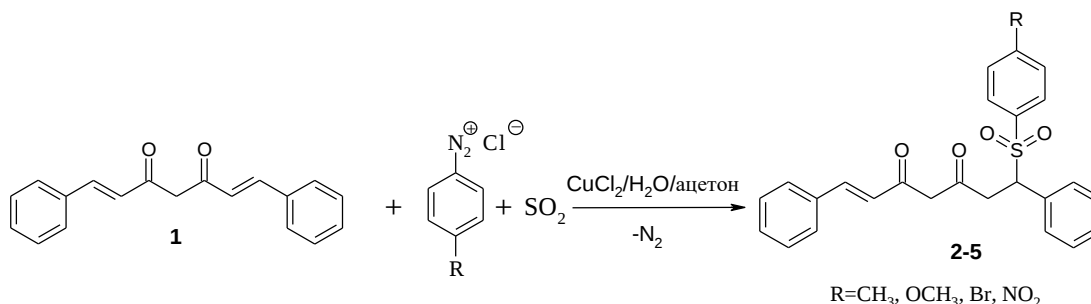
Львівський національний університет імені Івана Франка,

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

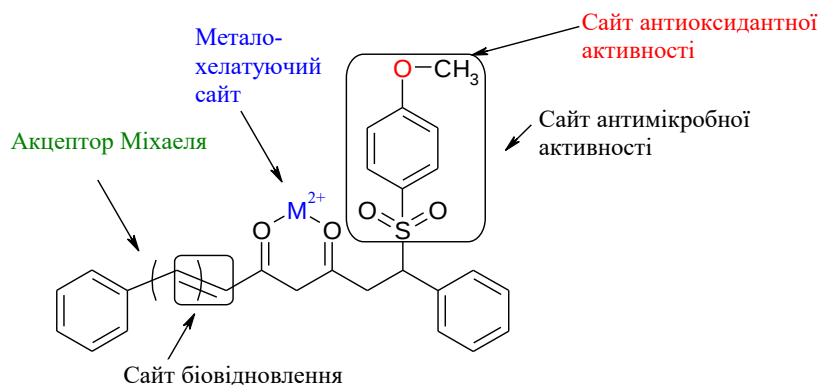
e-mail: trachkateryna9@gmail.com

Останніми роками велику увагу у науковій хімічній літературі приділяють арилсульфонільним сполукам. Така широка популярність пов'язана з їхньою потенційною біологічною активністю, фармацевтичною значимістю, синтетичним використанням. Активність таких речовин залежить від наявності додаткових функціональних груп, як правило це біологічно активні гідроксильні та аміногрупи, системи спряжених полярних зв'язків.

Цікаво було поєднати у єдиній структурі арилсульфонільний фрагмент з куркуміновим, який володіє високою біологічною активністю. Ми синтезували купрокаталітичним арилсульфонілюванням 1,7-дифеніл-1,6-гептадієн-3,5-діону низку заміщених в арилсульфонільній групі несиметричних 7-арилсульфоніл-1,7-дифеніл-1-гептен-3,5-діонів за схемою:



Поєднання у молекулах синтезованих сполук таких фармакофорних фрагментів як акцептори Міхаеля, металохелатуючих сайтів, сайтів біовідновлення з арилсульфонільною групою дає можливість прогнозувати для них високу біологічну активність широкого спектру дії.



ПРОГРАМА ЗВІТНОЇ СТУДЕНТСЬКОЇ НАУКОВОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ

Пленарне засідання

13 травня 2020 року, 15:00

1. **Саїдов Назар** (III курс) Гідрування сполук Tb_2Co_2Ga та Tb_3Co_3Ga .
Наукові керівники: доц. Міліянчук Х.Ю., проф. Гладисhevський Р.Є.
2. **Івах Софія** (III курс) Вольтамперометрична поведінка кокцидіостатика робенідину.
Науковий керівник: доц. Дубенська Л.О.
3. **Дубенська Лідія** (I курс) Електрополімеризація 2-амінотіазолу.
Науковий керівник: проф. Аксіментьєва О.І.
4. **Лучечко Володимир** (III курс) ІМДА реакція у синтезі похідних фенантридону.
Наукові керівники: ст.н.сп. Горак Ю.І., ст.н.сп. Литвин Р.З.
5. **Федько Андрій** (IV курс), **Янчак Артем** (II курс) π -комплекси $Cu(I)$ з новими органічними лігандами.
Наукові керівники: ст.н.сп. Сливка Ю.І., проф. Миськів М.Г.
6. **Душна Ольга** (IV курс) Вольтамперометричне визначення нефопаму.
Науковий керівник: доц. Дубенська Л.О.
7. **Сидорко Марія** (I курс, магістр) Сорбційні властивості композитів природний мінерал/поліанілін- H_2SO_4 .
Науковий керівник: доц. Яцишин М.М.
8. **Свириденко Марія** (II курс) 3-(4,5,6,7-Тетрагідробензо[b]тіофен-3-іл)-N-(п-толіл)-7Н-[1,2,4]тріазоло[3,4-b][1,3,4]тіадіазин-6-амін – сполука-хіт у первинному скринінгу протиракової активності.
Наукові керівники: доц. Шийка О.Я., проф. Обушак М.Д.

Засідання секції аналітичної хімії

1. **Андрій Дмухайло**(IV курс) Вольтамперометричне визначення тартразину з використанням твердих амальгамних електродів Ag(Hg).
Науковий керівник: доц. Дубенська Л.О.
2. **Ірина Кузбит**(I курс, магістр) Дослідження антиоксидантних властивостей нових похідних 1,3-тіазолу.
Науковий керівник: доц. Тимошук О.С.
3. **Яна Юрченко** (I курс, магістр) Спектрофотометричне дослідження взаємодії 1-(1- метил-1H-піразол-3-іл-азо)-нафтален-2-олу з іонами Pd(II).
Науковий керівник: доц. Тимошук О.С.
4. **Ольга Душна**(IV курс) Вольтамперометричне визначення нефопаму.
Науковий керівник: доц. Дубенська Л.О.
5. **Анна Андрушко** (I курс, магістр) Спектрофотометричне та вольтамперометричне визначення антиоксидантних властивостей нових похідних 4-азолідону.
Науковий керівник: доц. Тимошук О.С.
6. **Оксана Каричорт**(IV курс) Кристалічна структура нових тернарних фосфідів складу $\text{Ln}_5\text{Pd}_{19}\text{P}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}$).
Науковий керівник: доц. Жак О.В.
7. **Софія Івах**(III курс) Voltammetric behavior of coccidiostat Robenidine.
Науковий керівник: доц. Дубенська Л.О.
8. **Юлія Малецька** (III курс) Про розчинність In у сполуці HoNi_2 та Ho у сполуці NiIn .
Науковий керівник: проф. Каличак Я.М.

Засідання секції фізичної та колоїдної хімії

1. **Марта Колодій** (I курс, магістр) Термічний аналіз композитів целюлоза/поліанілін, синтезованих у водних розчинах органічних кислот.
Наукові керівники: доц. Михайло Яцишин, проф. Олександр Решетняк.
2. **Марія Лопачак** (IV курс) Корозійна тривкість аморфних металевих сплавів Co-Si-B при різних температурах агресивного середовища.
Науковий керівник: доц. Лідія Бойчишин
3. **Марія Сидорко** (I курс, магістр) Сорбційні властивості композитів природний мінерал/поліанілін- H_2SO_4 .
Науковий керівник: доц. Михайло Яцишин.
4. **Степан Бليщак** (I курс, магістр) Визначення активаційних параметрів деструкції композитів целюлоза/поліанілін за результатами термогравіметричного аналізу.
Науковий керівник: проф. Олександр Решетняк.
5. **Софія Івашко** (IV курс) Використання аморфних металевих сплавів як електродів у процесах очистки стічних вод.
Науковий керівник: доц. Лідія Бойчишин
6. **Ірина Журавецька** (I курс, магістр) Адсорбція іонів Cr(VI) плівками поліаніліну, осадженими на поліетилентерефталат.
Науковий керівник: доц. Михайло Яцишин.
7. **Лідія Дубенська** (I курс) Електрополімеризація 2-амінотіазолу.
Науковий керівник: проф. Олена Аксіментьєва
8. **Ірина Захарчук** (IV курс) Вплив pH середовища на сорбцію іонів Cr(VI) композитами цеоліт/поліанілін.
Науковий керівник: доц. Михайло Яцишин.

Засідання секції неорганічної хімії

1. **Федько Андрій** (IV курс) Координаційна хімія π -комплексів 3,4-дифеніл-5-алілсульфаніл-1,2,4-триазолу з іонними солями Cu(I).
Наукові керівники: ст.н.сп. Сливка Ю.І., проф. Миськів М.Г.
2. **Пляцко Юлія** (III курс), **Кальмук Ірина** (I курс, магістр) Ряд ізоструктурних сполук $R_3\text{NiAl}_3\text{Si}_2$ ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$).
Наукові керівники: доц. Пукас С.Я., проф. Гладішевський Р.Є.
3. **Андрусів Гордій** (I курс) Синтез та кристалічна структура π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 4,6-диметилпіримідин-2-тіолу.
Наукові керівники: доц. Павлюк О.В., проф. Миськів М.Г.
4. **Перун Романа** (IV курс) Кристалічна структура сполуки $\text{Ca}_{0,785}\text{Yb}_{0,215}\text{NiIn}_2$.
Наукові керівники: доц. Заремба В.І., зав.лаб. Ничипорук Г.П.
5. **ЛеськоОлег** (I курс) Кристалічна структура сполуки $\text{DyNi}_3\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{7,5}$.
Наукові керівники: доц. Муць Н.М., проф. Гладішевський Р.Є.
6. **Саїдов Назар** (III курс) Гідрування сполук $\text{Tb}_2\text{Co}_2\text{Ga}$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_3\text{Ga}$.
Наукові керівники: доц. Міліянчук Х.Ю., проф. Гладішевський Р.Є.
7. **Волошин Ірина** (I курс, магістр) Дослідження перерізу CeGe-RGe ($R = \text{Y, Dy-Lu}$).
Науковий керівник: доц. Шпирка З.М.
8. **Янчак Артем** (II курс) Купрум(I) галогенідні π -комплекси на основі алільних похідних N-фенілкарбаміду – синтез і кристалічна структура.
Наукові керівники: ст.н.сп. Сливка Ю.І., проф. Миськів М.Г.

9. **Брода Анастасія** (IV курс), Тернарні сполуки системи Hf–V–Ge.
Наукові керівники: м.н.сп. Мацелко О.В., проф. Гладишевський Р.Є..
10. **Коротошин Богдан** (I курс), Система Pd–Mo–Ge.
Наукові керівники: доц. Муць Н.М., проф. Гладишевський Р.Є.
11. **Мартиняк Ірина** (IV курс), Магнітні вихори в хіральних кристалах: пошук магнітних скирміонів у системах Cr–{Mn,Fe,Cu,Ru,Pd}–Ni–Si.
Наукові керівники: проф. Гладишевський Р.Є., доц. Муць Н.М., пр.н.сп. Аксельруд Л.Г..
12. **Михайлевич Анастасія** (I курс), Електрохімічне гідрування фаз $\text{GdFe}_{2-x}\text{Co}_x$ та $\text{GdFe}_{2-x}\text{Ni}_x$.
Наукові керівники: доц. Зелінська О.Я., проф. Павлюк В.В.
13. **Горяча Софія** (II курс), **Гудзьо Олег** (II курс) Дослідження структури сполук $\text{PrRh}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{In}$ та $\text{SmRh}_{0,67}\text{Ge}_{0,33}\text{In}$.
Наукові керівники: зав.лаб. Ничипорук Г.П., доц. Заремба В.І.

Засідання секції органічної хімії

1. **Лучечко Володимир**(ІІІ курс), ІМДА реакція у синтезі похідних фенантридону.
Наукові керівники: ст.н.сп. Горак Ю.І., ст.н.сп. Литвин Р.З.
2. **Трач Катерина**(ІІ курс, магістр), Реакції солей арендіазонію з дієнонами.
Науковий керівник: доц. Біла-Лялька Є.Є.
3. **Бутенко Сергій** (ІV курс)Йодарилування алкінів.
Наукові керівники: ст.н.сп. Литвин Р.З., проф. Обушак М.Д.
4. **Петрова Олена** (ІV курс) Дослідження взаємодії продуктів конденсації 5-арилфурфуролів і димера малонодинітрилу з метиленактивними сполуками.
Науковий керівник: доц. Муляк О.І.
5. **Свириденко Марія** (ІІ курс)3-(4,5,6,7-Тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-іл)-N-(*p*-толіл)-7Н-[1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазин-6-амін – сполука-хіт у первинному скринінгу протиракової активності.
Наукові керівники: доц. Шийка О.Я., проф. Обушак М.Д.
6. **Аксьонова Мирослава** (ІІ курс) Протон-каталізовані внутрішньомолекулярні циклізації N-арил-2,6-диціано-3,5-диметиланілінів.
Науковий керівник: ст.н.сп. Литвин Р.З.
7. **Сухіна Дар'я** (ІІ курс) Синтез арилсульфонілзаміщених піразолінів.
Науковий керівник: доц. Біла-Лялька Є.Є.

Студентська наукова конференція хімічного факультету

Пленарне засідання

(програма та тези доповідей)

Комп'ютерне верстання

Андрусів Гордій

Івах Софія

Лопачак Марія

Свириденко Марія

Душина Ольга

.

Львівський національний університет імені Івана Франка

Хімічний факультет

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

