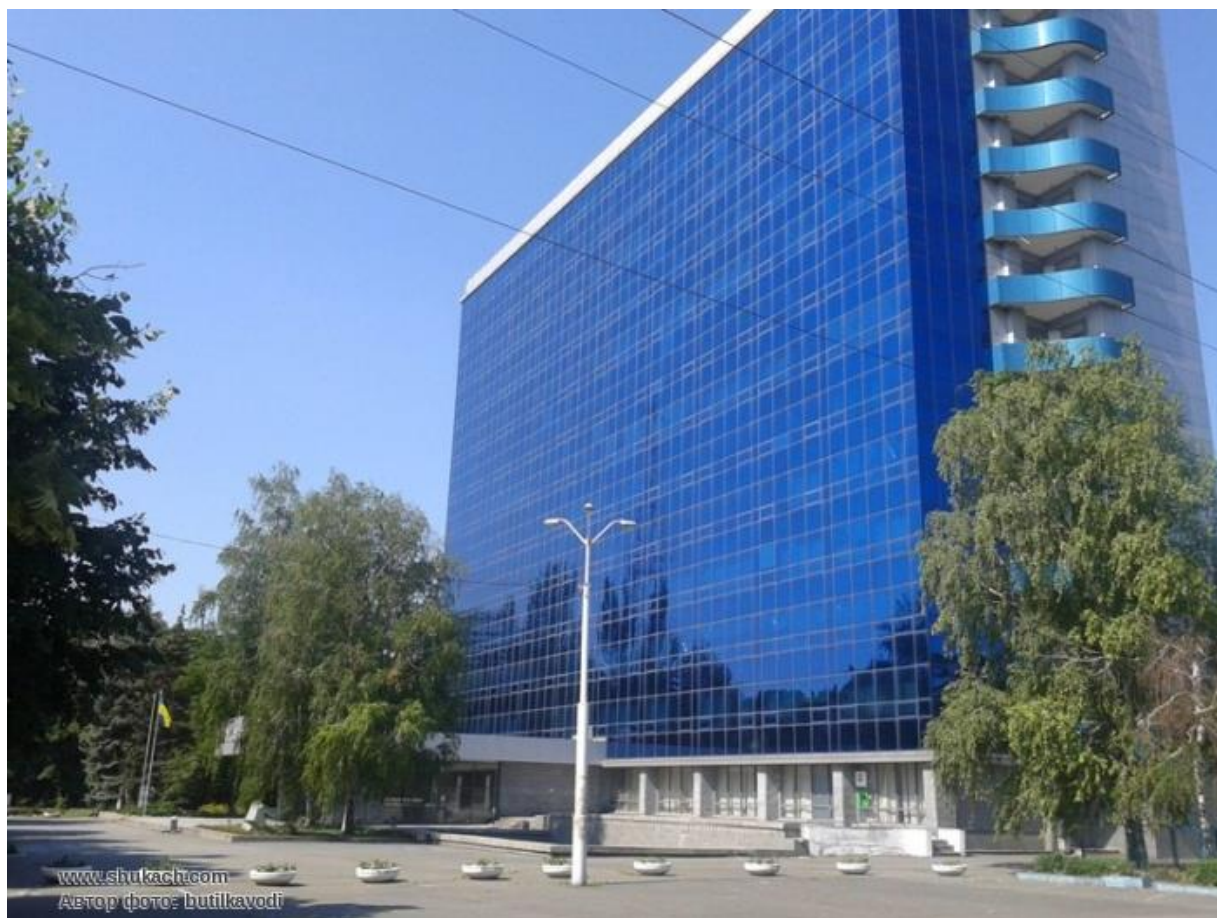


XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії
НАН України**

XXII ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
молодих вчених та студентів
з актуальних питань сучасної хімії



МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Дніпро
20-23 травня 2024 р.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії
НАН України**

XXI ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ
молодих вчених та студентів
з актуальних питань сучасної хімії



Дніпро
20-23 травня 2024 р.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

ПРОГРАМНИЙ ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Голова - *Коптева Світлана Дмитрівна*, в.о. декана хімічного факультета, канд. хім. наук, доцент

Відповідальний секретар – *Маторіна Катерина Вячеславівна*, доцент кафедри аналітичної хімії та хімічної технології, канд. хім. наук, доцент

Оковитий Сергій Іванович, ректор ДНУ, д-р хім. наук, професор

Шермолівч Юрій Григорович, заступник директора ІОХ НАН України, д-р хім. наук, професор

Варгалюк Віктор Федорович, д-р хім. наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України

Вишнікін Андрій Борисович, д-р хім. наук, професор

Стець Надія Вікторівна, зав. каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Косіцина Олена Сергіївна, зав. каф. аналітичної хімії та хімічної технології ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Кондратюк Наталія Вячеславівна, заступник декана з наукової роботи, зав. каф. харчових технологій ДНУ, канд. тех. наук, доцент

Петко Кирило Ігорович, с.н.с. ІОХ НАН України, канд. хім. наук

Матюшок Віктор Іванович, директор Науково-сервісної фірми «ОТАВА» (м. Київ)

Аніщенко Андрій Олександрович, доцент каф. фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, канд. хім. наук, доцент

Пальчиков Віталій Олександрович, директор НДІ хімії та геології ДНУ, д-р хім. наук, професор

АДРЕСА ОРГКОМІТЕТУ:

Хімічний факультет (16 корпус),

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

вул. Ніла Армстронга, 22

Дніпро, 49000, Україна

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

УДК 54(063)

ББК 24я431

Т 67

ISBN

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Інститут органічної хімії НАН України

Голова оргкомітету

Коптєва Світлана Дмитрівна, в.о. декана хімічного факультета, канд.
хім. наук, доцент

Т67 «XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» Дніпро, 2024. - 130 с.

ISBN

УДК 54(063)

ББК 24я431

Т 67

Секція
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

**Керівник: проф., д-р хім. наук Вишнікін Андрій
Борисович**

**Секретар: доц., канд. хім. наук Сидорова Лариса
Петрівна**

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОГЕНВМІСНИХ ЛІКАРСЬКИХ СПОЛУК З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЙ АГРЕГАЦІЇ ФЛЮОРЕСЦЕЇНОВИХ БАРВНИКІВ

Бондаренко М.,¹ Хараджа А.,^{1,2} Вишнікін А.Б.^{1,2}

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії та хімічної технології

²Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Science, Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Košice, Slovak Republic

У фармацевтичній індустрії, де вимоги до точності та чутливості аналізу високі, спектрофотометричні методи відіграють одну з головних ролей. Одним з перспективних підходів у цій галузі є використання іонних асоціатів флуоресцеїнових барвників, яке може бути з успіхом використане для визначення нітрогеновмісних лікарських сполук (НЛС). Цей метод ґрунтується на унікальній здатності флуоресцеїнових барвників утворювати малорозчинні сполуки з НЛС, що супроводжується явищем агрегації іонів барвника і приводить до зміни їх спектрів поглинання, флуоресценції та резонансного розсіювання світла [1, 2].

Ксантонові барвники, наприклад, еритрозин В та еозин Y (рис. 1), використовуються для визначення багатьох лікарських засобів, таких як протигельмінтні препарати і спазмолітичні препарати [3]. Нещодавно флуоресцеїнові барвники стали використовувати для спектрофотометричного та/або спектрофлуориметричного визначення білків [4] та деяких фармацевтичних сполук [5-8]. Утворення комплексу супроводжується гасінням або посиленням флуоресценції еозину Y. Бінарні комплекси «лікарський засіб-еозин», що утворюються через електростатичну взаємодію, збільшують чутливість аналізу лікарських засобів шляхом посилення/зниження інтенсивності флуоресценції еозину Y [9].

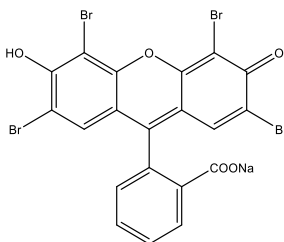
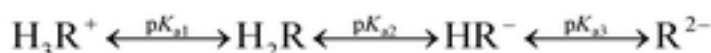


Рисунок 1 – Структура Еозин Y

Відповідно до рН розчину, молекула еозину Y може мати одну з наступних форм:



де R означає заряджену частину еозину Y.

Наведені в літературі значення pK_{a1} , pK_{a2} і pK_{a3} для барвника становлять 2,10, 2,85 і 4,95 відповідно [6]. Якщо середовище кисле ($pH=4$), однозарядна форма (HR^-) є домінуючою формою еозину Y. Карбонові та гідроксильні групи молекули еозину Y можуть бути іонізовані. В молекулі еозину Y є два потенційні місця для іонізації: гідроксильна група та карбоксильна група. Присутність двох сильних електронакцепторних бромідних груп в орто-положенні до гідроксильної групи спричиняє зниження густини заряду на атомі кисню гідроксильної групи, що робить гідроксильну групу легшою для іонізації, ніж карбоксильна група в еозині Y, і призводить до утворення мононаніонної форми еозину Y [6, 10].

Аналіз літератури вказує, що до утворення іонних асоціатів з аніонними органічними барвниками здатні лише такі нітрогенвмісні органічні сполуки, які мають в своєму складі вторинні або третинні аміногрупи, або є гетероциклічними сполуками, які містять аналогічні групи [11, 12]. Як видно з рис. 2, вторинні аміногрупи лікарських сполук можуть бути легко іонізовані в кислому середовищі та генерувати катіонну форму з двома позитивними зарядами, створюючи комплекс іонної пари. Рис. 2 є прикладом запропонованого процесу реакції між лікарськими сполуками із вторинними аміногрупами та еозином Y [8]. Насправді, як ми показали з використанням квантово-хімічних розрахунків [12], іоно-асоціативна взаємодія відбувається головним чином через атом водню, зв'язаний з атомом нітрогену (рис. 3). Цей атом має більш позитивний заряд через те, що атом нітрогену сильно відтягує від нього електронну густину.

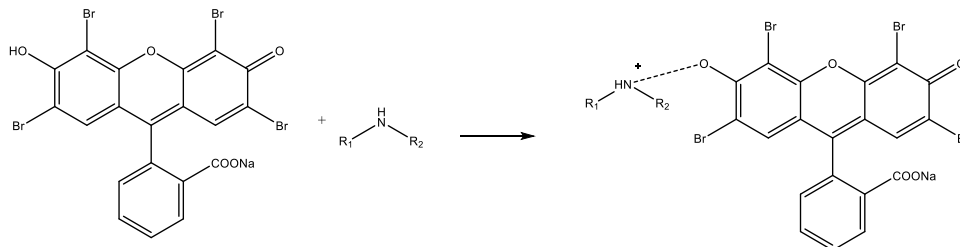


Рисунок 2 – Механізм взаємодії іонів між вторинними азотовмісними лікарськими засобами і барвником Еозин Y

Флуоресценція, властива для ксантенових барвників (еритрозин, флуоресцеїн та еозин) пригнічується після комплексоутворення з НЛС внаслідок, як ми припускаємо, утворення агрегатів. Завдяки своїй високій чутливості та специфічності, спектрофотометричне визначення за допомогою флуоресцеїнових барвників відкриває нові можливості для контролю якості та безпеки лікарських засобів, сприяючи розвитку інноваційних підходів в медицині та фармації.

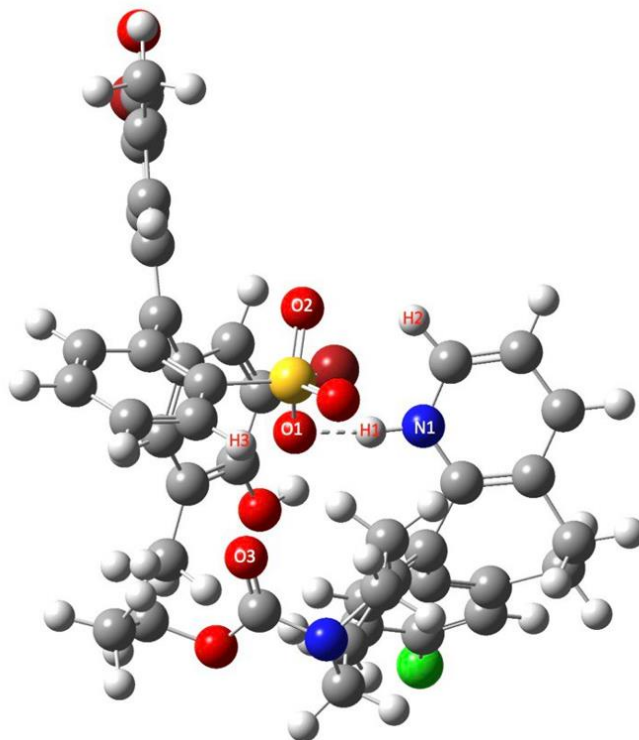


Рисунок 3 – Структура іонного асоціату лоратадину з бромокрезоловим пурпуровим, розрахована методом DFT з функціоналом GFN1-xTB.

Нами не знайдено в літературі прикладів автоматизації даних перспективних реакцій методами проточного аналізу. Це буде темою наших майбутніх досліджень. Також ми плануємо розрахувати структуру агрегатів флуоресцеїнових барвників в складі іонних асоціатів.

Бібліографічні посилання

1. Hedjazi M. Use of dye aggregation phenomenon for spectrophotometric and SIA-LAV determination of bismuth(III) as a specific ion association complex between tetraiodobismuthate and Astra Phloxine / M. Hedjazi, A.B. Vishnikin, S.I. Okovytyy, Yu.V. Miekh, Ya.R. Bazel // *J. Molec. Struct.* – 2022. – Vol. 1251. – 132015.
2. Hedjazi M. A green spectrophotometric method for determination of drotaverine hydrochloride in pharmaceutical preparations using formation of ion association complex with erythrosine / M. Hedjazi, A.B. Vishnikin, A.D. Balanenko // *J. Chem. Technologies.* – 2021. – Vol. 29, № 3. – P. 467-475.
3. Rahman H. Utilization of eosin dye as an ion pairing agent for determination of pharmaceuticals: A brief review. // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.* – 2017. – Vol. 9, № 1.
4. Selsted M. E., Becker H. W. Eosin Y: A reversible stain for detecting electrophoretically resolved protein. // *Analytical Biochemistry.* – 1986. – Vol. 155, № 2. – P. 270–274.

5. Derayea S. M., Hamad A. A., Ali R., Ali H. R. H. Investigating erythrosine B as a fluorimetric probe for the determination of benzimidazole drugs via facile complexation reaction. // *Microchem.* – 2019. – P. 149.

6. Derayea S. M. S. An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride. // *Analytical Methods.* – 2014 – Vol. 6, № 7. – P. 2270–2275.

7. Derayea S. M., Hamad A. A., Nagy D. M., Nour-Eldeen D. A., Ali, H., & Ali, R. Improved spectrofluorimetric determination of mebendazole, a benzimidazole anthelmintic drug, through complex formation with lanthanum (III); Application to pharmaceutical preparations and human plasma. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2018.

8. Hamad A. A., Ramadan A., S. M. Derayea. A simple single jar “on–off fluorescence” designed system for the determination of mitoxantrone using an eosin Y dye in raw powder, vial, and human biofluids. // *RSC advances* 12.12.2022. – 2022. – P. 7413-7421.

9. Salim M. M. Using of eosin Y as a facile fluorescence probe in alogliptin estimation: Application to tablet dosage forms and content uniformity testing // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2023. – T. 285. – C. 121919.

10. Yu Lihong. Resonance Rayleigh scattering method for the determination of polyvinylpyrrolidone using eosin Y as the probe. // *Microchimica acta* – 2010. – Vol. 169. – P. 375-382.

11. Al-Shwaiyat M.K.E.A. Використання в фармацевтичному аналізі іонно-асоціативних комплексів, які утворюються між сульфоталеїновими барвниками та нітрогенвмісними сполуками в середовищі органічного розчинника / M.K.E.A. Al-Shwaiyat, K. Galkina, L.P. Sidorova, L.P. Zhuk, K.V. Matorina, A.Yu. Chernyavskaya, S.N. Khudyakova, A.B. Vishnikin // *J. Chem. Technologies.* – 2023. – Vol. 31, № 4. – P. 713-726.

12. A non-extraction sequential injection method for determination of loratadine using formation of its ion-association complex with bromocresol purple in acetonitrile / M. Al-Shwaiyat, A. Vishnikin, A. Kharadzha, Y. Bazel // *Talanta.* – Vol. 272. – 2024. – 125844.

Acknowledgments

Funded by the EU NextGenerationEU through the Recovery and Resilience Plan for Slovakia under the project No. 09I03-03-V01-00106 (Andriy Vyshnikin).

**ЗАСТОСУВАННЯ НЕБІНАРНОГО ПРАВИЛА ПРИЙНЯТТЯ
РІШЕННЯ ПРО ВІДПОВІДНІСТЬ У ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ
МЕТОДИКАХ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

Пінюшко А. К., Білоножко М. В.

*Державне підприємство «Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації»
49044, м.Дніпро, вул. Барикадна, 23.*

Іноді в акредитованих лабораторіях, на результатах випробувань яких будують рішення, що робити з продукцією, яка не відповідає вимогам, виникають певні складнощі, що стосуються альфа та бета ризиків, тобто ризиків продавця забракувати гідну продукцію та ризиків покупця отримати під видом гідної продукції невідповідну. Зазначені складнощі виникають коли результат хімічного дослідження знаходиться у близькості граничної концентрації або незначно перевищує її. В цьому випадку для замовника результатів досліджень може бути недостатнім просте бінарне рішення: «відповідає» або «не відповідає». Зокрема, якщо замовник досліджень буде знати ступінь (ймовірність) невідповідності, то він зможе на своєму підприємстві виконати певні процедури для зниження невідповідності або пустити сировину у додаткову переробку. Як один з незначних прикладів можна навести завищену кольоровість або каламутність вина, яку можна зменшити додаванням жовтої кров'яної солі.

Основним з аспектів діяльності будь-якого органу з оцінки відповідності, зокрема фізико-хімічної лабораторії, є процедура прийняття рішень про відповідність, яка базується на ймовірнісних та ризикових факторах, пов'язаних з вимірюваннями та випробуваннями. За напрямком діяльності на випробувальні фізико-хімічно лабораторії поширюються вимоги міжнародного стандарту ISO/IEC 17025:2017 [1]. При прийнятті рішення порівняння результатів вимірювань здійснюється з границями поля допуску або з контрольними (нормативними) границями.

Якщо за результатами випробувань або досліджень робиться висновок про відповідність нормі, специфікації, стандарту, референтному інтервалу, тощо, лабораторія має задокументувати правило прийняття рішення з урахуванням рівня ризику, враховуючи хибно-позитивне або хибно-негативне рішення у сфері статистичних припущень, які пов'язані цим з правилом прийняття рішення [1].

При прийнятті рішення про відповідність використовують невизначеність вимірювань, розраховану за встановленою методикою досліджень, методикою виконання вимірювань або методикою кількісного хімічного аналізу. Лабораторія попередньо має оцінити свою невизначеність вимірювань за конкретним показником у сукупності з

об'єктом дослідженням відповідно до вимог міжнародного стандарту ISO/IEC Guide 98-3:2008 [2], а також вимог Європейської кооперації органів з акредитації EA-4/02 M:2022 [3]. Якщо мова стосується невизначеності вимірювань, пов'язаних із сферою хімії, то зазвичай використовують рекомендації Eurachem/Citac QUAM:2012.P1 [4].

При прийнятті рішення про відповідність рекомендовано використовувати вимоги міжнародного стандарту ISO/IEC Guide 98-4:2012 [5], який у свою чергу базується на настанові об'єднаного комітету посібників з метрології JCGM 106:2012 [6]. Також, відповідні цим документам, правила щодо прийняття рішення, у сфері хімії, описані у настановах Eurachem/Citac [4, 7]. Виходячи з того, що зазначені документи використовують просте правило прийняття рішення про відповідність та правило прийняття рішення із захисною смугою, в деяких випадках виникають певні складнощі із застосуванням цих правил, зокрема з виникненням моментів, коли прийняття рішення у близькості із границею поля допуску або ускладнено, або взагалі неможливе без проведення додаткових досліджень або вимірювань.

Враховуючі певні різночитання у міжнародних документах щодо прийняття рішення про відповідність, міжнародна організація органів з акредитації видала свій документ ILAC G8:09/2019 [8], що узагальнює та уточнює вимоги до прийняття рішень лабораторіями, які є підписантами угоди про взаємне визнання ILAC-MRA. До того ж, Національне агентство з акредитації України (далі НААУ) є підписантом угоди ILAC-MRA, тому вимоги настанови ILAC G8:09/2019 [8], майже автоматично висуваються лабораторіям, які акредитовані НААУ.

Виходячи з цього, ми будемо розглядати використання вимог саме ILAC G8:09/2019 [8] у процесах прийняття лабораторіями рішення про відповідність встановленим вимогам, тому що вони позбавлені неоднозначності та крім простого (бінарного) правила прийняття рішення та простого (бінарного) правила прийняття рішення із захисною смугою встановлюють також рекомендації щодо використання небінарного правила припинення рішення про відповідність.

Відповідно до вимог ILAC-G8:09/2019 [8] правила прийняття рішень про відповідність поділяють на правила бінарні та небінарні та на правила, що базуються або не базуються на захисних смугах.

Бінарні правила прийняття рішень про відповідність базуються на двох визначеннях щодо відповідності, а саме: «відповідає» (pass) або «не відповідає» (fail). Щодо приймання застосовують також визначення «проходить» або «не проходить». Тобто, бінарне правило прийняття рішення про відповідність (binary decision rule) застосовують коли вибір для результату обмежений двома варіантами: відповідає або не відповідає (проходить або не проходить / pass or fail).

Небінарні правила прийняття рішень про відповідність базуються більше ніж на двох визначеннях. З небінарних найбільш застосовними є правила, що базуються на чотирьох визначеннях, а саме: «відповідає» (pass), «умовно відповідає» (conditional pass), «умовно не відповідає» (conditional fail) або «не відповідає» (fail). Щодо приймання застосовують також визначення «проходить», «умовно проходить», «умовно не проходить» або «не проходить». Тобто, Небінарне правило прийняття рішення про відповідність (non-binary decision rule) застосовують коли кілька термінів можуть виражати результат: відповідає, умовно відповідає, умовно не відповідає або не відповідає (проходить, умовно проходить, умовно не проходить або не проходить / pass, conditional pass, conditional fail, fail).

Для прийняття рішення про відповідність використовують приймальні границі AL (acceptance limit), якими є задані верхнє або нижнє граничне значення для допустимих вимірних значень величини, які, у свою чергу, базуються на границях поля допуску TL , (tolerance limit, specification limit) що встановлюють задані верхнє та нижнє граничне значення для допустимих значень властивості об'єкту досліджень. Співвідношення результату вимірювань та його невизначеності із прийнятною границею визначає який саме висновок про відповідність доцільно застосувати.

Двосторонні нормативи зазвичай використовують номінальне значення величини (номінал) (nominal quantity value (nominal)), як округлене або приблизне значення, що характеризує значення вимірювального приладу або вимірювальної системи, яке дає загальну настанову щодо його належного використання. При випробуваннях об'єктів навколишнього середовища та у безпековій сфері також використовують односторонні нормативи, які можуть формулюватися без номіналу фразами «не більше» або «не менше».

Для прийняття рішення використовують саме розширену невизначеність вимірювання (expanded measurement uncertainty U): — яку отримують шляхом множення сумарної стандартної невизначеності $u_c(y)$ і коефіцієнта охоплення k : $U = k u_c(y)$. При цьому, результат вимірювання виражається як $Y = y \pm U$, та розшифровується так, що y є найкращою оцінкою значення вимірюваної величини Y , а від $y - U$ до $y + U$ - є інтервал, в якому очікується найбільша фракція розподілу значень, які можуть бути пов'язані з Y . подібний інтервал також виражається в такий спосіб: $y - U \leq Y \leq y + U$.

Бінарні правила прийняття рішення відомі та нормовані у зазначених вище документах. Проте виникають випадки, коли необхідним та узгодженим із замовником є використання небінарного правила прийняття рішення. У цьому разі використовується захисна смуга, зазвичай шириною

у розмір розширеної невизначеності вимірювань, проте її використання приводить до застосування принципу умовної відповідності. Це можна проілюструвати на рисунку 1.

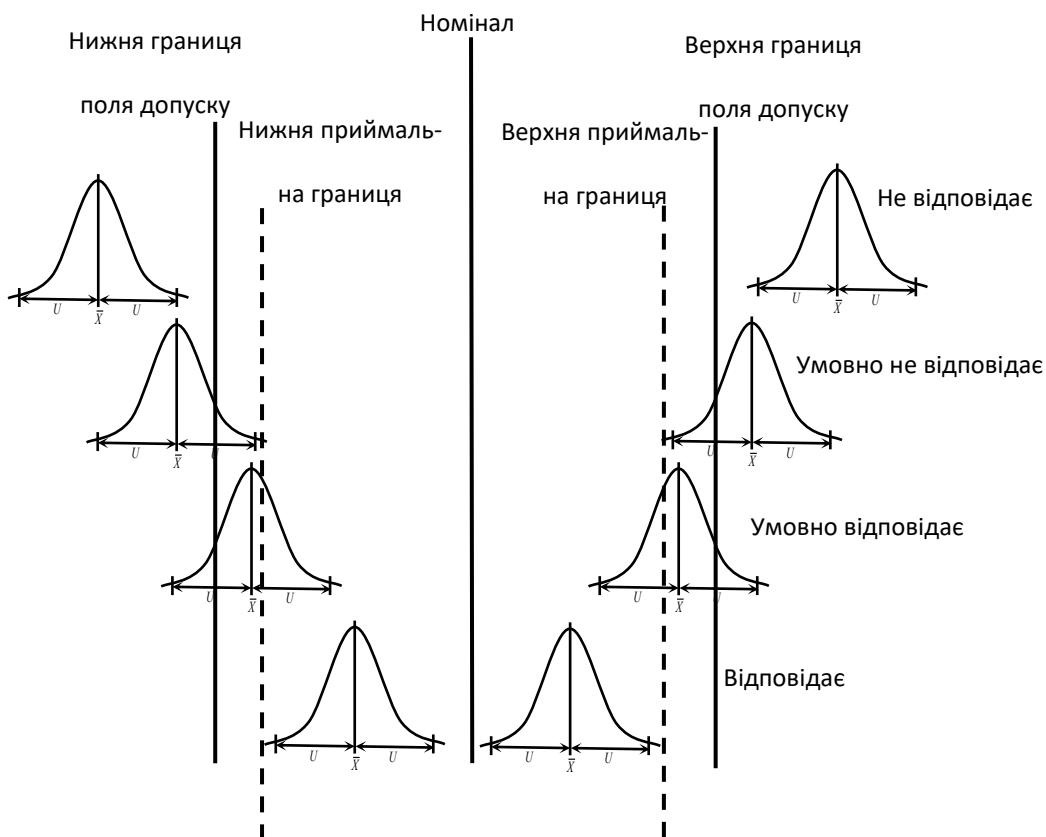


Рисунок 1. Ілюстрація небінарного правила прийняття рішення.

Небінарну заяву про відповідність для правила із захисною смугою $w \neq 0$ подають у вигляді:

Відповідає (pass) — результат вимірювань не перевищує приймальної границі, $AL = TL - w$.

Умовно відповідає (conditional pass) — результат вимірювань знаходиться всередині захисної смуги і не перевищує границю поля допуску, в інтервалі від $TL - w$ до TL , (наприклад, ймовірність відповідності складає $p_c = 0,74$ (74%)).

Умовно не відповідає (conditional fail) — результат вимірювань перевищує границю поля допуску, але не перевищує границі поля допуску з доданою захисною смугою, в інтервалі від TL до $TL + w$, (наприклад, ймовірність відповідності складає $p_c = 0,13$ (13%)).

Не відповідає (fail) — результат вимірювань перевищує приймальну границю та захисну полосу, $AL = TL + w$.

Безпосередньо врахована невизначеність вимірювань для розрахунку ширини захисної смуги. Документ ISO/IEC 17025 [1] вимагає, щоб лабораторії оцінювали невизначеність вимірювань і щоб вони застосовували документоване правило прийняття рішень при заяві про відповідність. Застосовувані підходи можуть істотно варіюватися в залежності від ситуації, і можуть застосовуватися різні захисні смуги, проте частіше застосовується захисна смуга, що дорівнює самій розширеній невизначеності вимірювань $w = U$.

Для розрахунку ймовірності відповідності у небінарному правилі прийняття рішення використовують функцію, яка визначає ймовірність того, що значення вимірюваної величини Y лежить в інтервалі від a до b :

$$\Pr(a \leq Y \leq b | \eta_m) = \Phi\left(\frac{b - y}{u}\right) - \Phi\left(\frac{a - y}{u}\right)$$

де $y = y(\eta_m)$ та відповідно:

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{t^2}{2}} dt,$$

що є функцією нормального розподілення, яку в електронних таблицях (Microsoft Excel або Libre office) можна обчислити за допомогою функції «=NORM.DIST()» або «=НОРМ.РАСП()».

На рисунку 2, взятому з документу JCGM 106:2012, показана нормальна функція густини розподілення (PDF), поєднана з одностороннім полем допуску з одиночної верхньою межею T_U . Значення досліджуваної властивості Y , що відповідає вимогам, лежать в інтервалі $\eta \leq T_U$. Найкраща оцінка y лежить в середині поля допуску, а заштрихована область праворуч від T_U показує ймовірність того, що об'єкт не відповідає технічним вимогам.

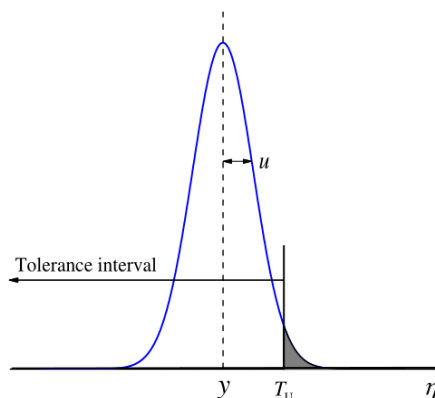


Рисунок 2. Нормальна PDF, з одиночною верхньою границею T_U . JCGM 106:2012 [6].

Тоді $a \rightarrow -\infty$, $b = T_U$, і маючи на увазі, що $\Phi(-\infty) = 0$, отримуємо ймовірність відповідності, що дорівнює:

$$p_c = \Phi\left(\frac{T_U - y}{u}\right)$$

В електронних таблицях Excel ймовірність відповідності для одиночної верхньої границі поля допуску обчислюють за допомогою

функції «=НОРМ.РАСП(T_U , , ,ИСТИНА)».

Як приклад застосування правила з одиночною верхньою границею поля допуску можна навести прийняття рішення про відповідність ковбаси за показником вміст нітриту, що не має перевищувати 0,003%.

Незначне перевищення норми в даному випадку ми розглядаємо як ризик виробника забракувати гідну продукцію. В цьому разі у виробника є можливість пустити ковбасу з завищеною кількістю нітриту натрію у переробку із змішуванням її з сировиною в яку нітрит натрію додавався у меншій кількості.

Якщо виробник буде знати, що його продукція відповідає вимогам з ймовірністю 0,13 (або 13%), то він буде взмозі розрахувати складові для перероблення некондиційної продукції та знизити свої втрати.

Цим ми прагнемо повідомити виробникам про можливість лабораторіями надавати за згодою небінарне правило прийняття рішення з метою уникнення зайвих трат.

Бібліографічні посилання.

1. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
2. ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).
3. EA-4/02 M:2022 Evaluation of the Uncertainty of Measurement in calibration.
4. QUAM:2012.P1 Eurachem/Citac Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition.
5. ISO/IEC Guide 98-4:2012 Uncertainty of measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment.
6. JCGM 106:2012 Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. (Joint Committee for Guides in Metrology).
7. Eurachem/Citac Guide. Use of Uncertainty Information in Compliance Assessment. Second Edition 2021.
8. ILAC G8:09/2019 Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity.

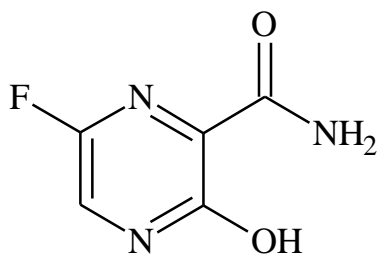
РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФАВІПРАВІРУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ

Сисенко О.В.¹, Єгорова А.В.², Чеботарська І.І.², Скрипинець Ю.В.²,
Александрова Д.І.²

¹ ТДВ «ІНТЕРХІМ»

² Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86; e-mail: yegorovalla@gmail.com

Порівняння профілів розчинення досліджуваного і референтного лікарського препарату (ЛП) в трьох середовищах розчинення зі значеннями рН 1.2; 4.5 і 6.8 застосовується на різних етапах життєвого циклу ЛП, а саме: на стадіях розробки, при реєстрації додаткового додозування, при зміні технології виробництва, при посерійному контролі якості та при державній реєстрації препарату генерику [1].



Фавіпіравір (3-гідрокси-6-флуоропіразин-2-карбоксамід, ФАВ) – пероральний противірусний препарат, схвалений для лікування грипу в Японії. Цей препарат є аналогом пуринового нуклеозиду, який вибірково пригнічує РНК-полімеразу, що бере участь у реплікації вірусу грипу, демонструє противірусну активність [2].

Розроблено методику кількісного визначення фавіпіравіру методом спектрофотометрії, придатну для дослідження профілів розчинення таблеток лікарського засобу ФАВІПІВІВІР, таблетки по 200 мг. Методику валідавано за показниками специфічність, точність, правильність, лінійність у вивченому діапазоні концентрацій, робасність. Підтверджено стабільність випробовуваних розчинів та розчинів порівняння у разі їх зберігання за кімнатної температури протягом 8 год.

Для вивчення профілів розчинення використовують напівавтоматичний прилад з лопаттю-мішалкою. Середовища розчинення – 0,1 М розчин хлористоводневої кислоти, ацетатний буферний розчин рН 4,5, фосфатний буферний розчин рН 6,8, температура середовища – (37,0 ± 0,5) °С, об'єм – 900 мл, швидкість обертання лопатті – 50 об/хв, час розчинення – 45 хв.

Випробовуваний розчин. У циліндричну посудину напівавтоматичного приладу з лопаттю-мішалкою поміщають 1 таблетку. Через 10, 15, 30, 45 хв після початку розчинення проби об'ємом 10,0 мл автоматично відбираються та фільтруються крізь мембранні фільтри (20 мкм; RC) у пробірки місткістю 10,0 мл.

2,5 мл одержаного розчину поміщають у мірну колбу місткістю 50,0 мл, доводять об'єм розчину відповідним буферним розчином до позначки та перемішують.

Розчин порівняння. 100,0 мг РСЗ фавіпіравіру поміщають у мірну колбу місткістю 100,0 мл, розчиняють у 80 мл води Р, доводять об'єм розчину до позначки тим самим розчинником та перемішують.

1,0 мл одержаного розчину поміщають у мірну колбу місткістю 100,0 мл, доводять об'єм розчину відповідним буферним розчином до позначки та перемішують.

Визначення проводять методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій області. Вимірюють оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння в кюветі з товщиною шару 1 см щодо компенсаційного розчину за довжини хвилі: 322 нм для 0,1 М розчину хлористоводневої кислоти, 323 нм для ацетатного буферного розчину рН 4,5 (рис. 1, 2), 362 нм для фосфатного буферного розчину рН 6,8. Встановлено, що «плацебо» не заважає визначенню фавіпіравіру.

Компенсаційний розчин. Відповідний буферний розчин.

Для прикладу наведено валідацію методики для ацетатного буферного розчину рН 4,5. Метрологічні характеристики лінійної залежності кількісного визначення фавіпіравіру [3] в ацетатному буферному розчині рН 4,5 представлені в таблиці 1.

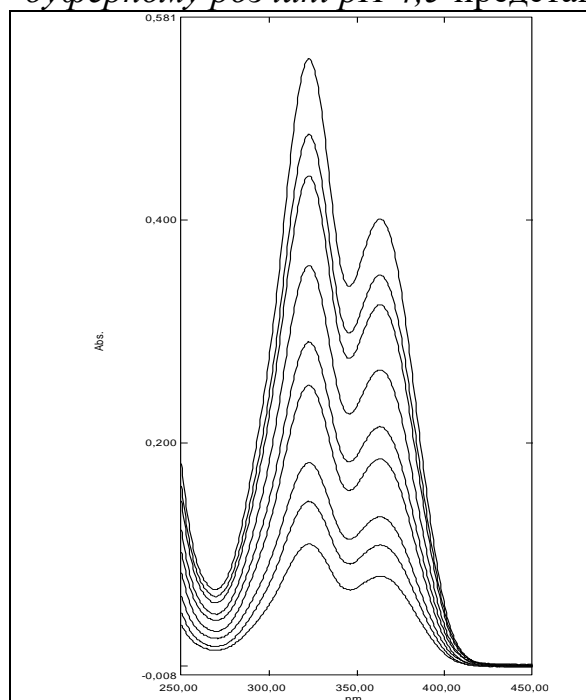


Рисунок 1 – Ультрафіолетові спектри поглинання модельних розчинів в ацетатному буферному розчині рН 4,5 для різних концентрацій ФАВ

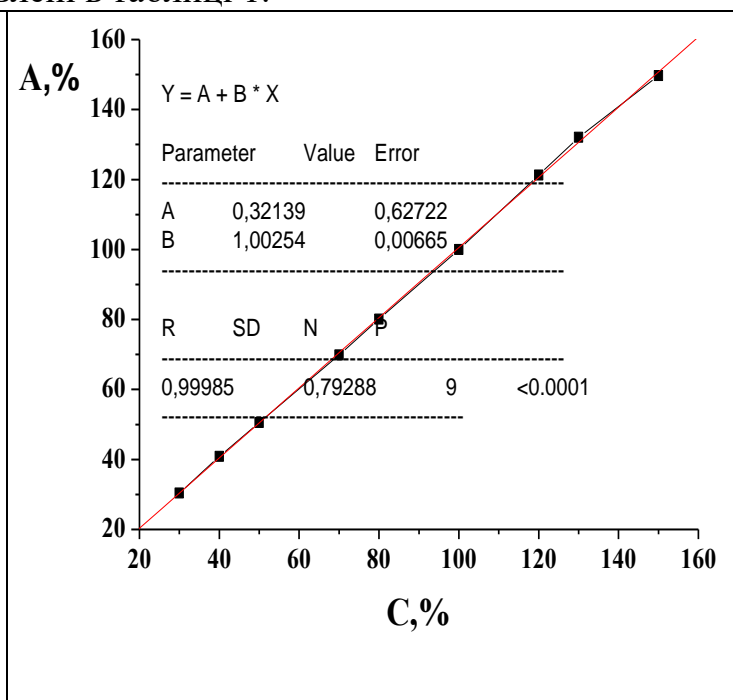


Рисунок 2 – Лінійна залежність оптичної густини від концентрації в нормалізованих координатах для визначення ФАВ в ацетатному буферному розчині рН 4,5

Таблиця 1 – Метрологічні характеристики лінійної залежності кількісного визначення фавіпіравіру в ацетатному буферному розчині рН 4,5

Величина	Значення	Допуски		Висновок
b	1,0025	Близько до 1		відповідає
a	0,32139	статистич.	$\leq 1,19$	відповідає
		практич.	$\leq 2,29$	відповідає
R	0,99985	$\geq 0,99804$		відповідає

Правильність визначали в межах діапазону використання аналітичної методики із застосуванням методу «введено-знайдено» на модельних розчинах препарату (три наважки по три паралельних визначення).

Результати визначення фавіпіравіру в інтервалі вмісту від 60,0 мг до 300,0 мг (30 – 150 %) в модельних сумішах, що відповідають складу лікарського препарату ФАВІПІРАВІР, таблетки вкриті плівковою оболонкою по 200 мг, в ацетатному буферному розчині рН 4,5 представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати визначення фавіпіравіру в модельних сумішах в ацетатному буферному розчині рН 4,5

Введено X_i , мг		Знайдено Y_i , мг		$Z_i = Y_i/X_i \cdot 100\%$
60,30		60,01		99,51
59,78		60,01		100,38
60,41		60,52		100,18
199,41		202,07		101,33
199,52		199,51		99,99
200,09		199,51		99,71
299,96		297,47		99,17
300,14		297,98		99,28
300,02		299,52		99,83
середнє \bar{Z} , %				99,93
S_Z , %				0,66
$\delta\% = \bar{Z} - 100 $				0,07
Величина	Значення	Критерій		Висновок
$\delta\%$	0,07	статистич.	$\leq 0,41$	Відповідає
		практич.	$\leq 0,96$	Відповідає

Проведено перевірку внутрішньолабораторної прецизійності. Метрологічні характеристики методики представлені в таблицях 3,4 (зроблені в різні дні одним аналітиком).

Таблиця 3 – Результати визначення та метрологічні характеристики методики кількісного визначення фавіпіравіру в *ацетатному буферному розчині рН 4,5* ($f=5$; $P = 0,95$; $t(P, f) = 2,57$) (1-й день)

$x_i, \%$	$\bar{x}, \%$	S^2	S	$\Delta \bar{x}, \%$	$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100, \%$
96,79	95,92	1,42	1,19	1,25	1,30
97,04					
97,04					
94,56					
94,56					
95,55					

Таблиця 4 – Результати визначення та метрологічні характеристики методики кількісного визначення фавіпіравіру в *ацетатному буферному розчині рН 4,5* ($f=5$; $P = 0,95$; $t(P, f) = 2,57$) (2-й день)

$x_i, \%$	$\bar{x}, \%$	S^2	S	$\Delta \bar{x}, \%$	$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100, \%$
95,81	95,73	0,93	0,97	1,01	1,06
94,57					
94,57					
96,81					
96,56					
96,06					

Для результатів, наведених в таблицях 3 та 4:

$$m=2; f=10; t=2,23$$

$$s_0 = \sqrt{\frac{1,42 + 0,93}{2}} = 1,08$$

$$|95,92 - 95,73| \leq \sqrt{2} \cdot 2,23 \cdot \frac{1,08}{\sqrt{6}}$$

$$0,19 \leq 1,39$$

Розроблену методику використано для дослідження профілів розчинення, які підтверджують ідентичність референтного препарату

Авиган (таблетки по 200 мг, Японія, серії HE1991) та препарату ФАВІПІРАВІР, таблетки по 200 мг, серії 0080221.

Профілі порівняльної кінетики розчинення (профілі розчинення) наведені на рисунку 3.

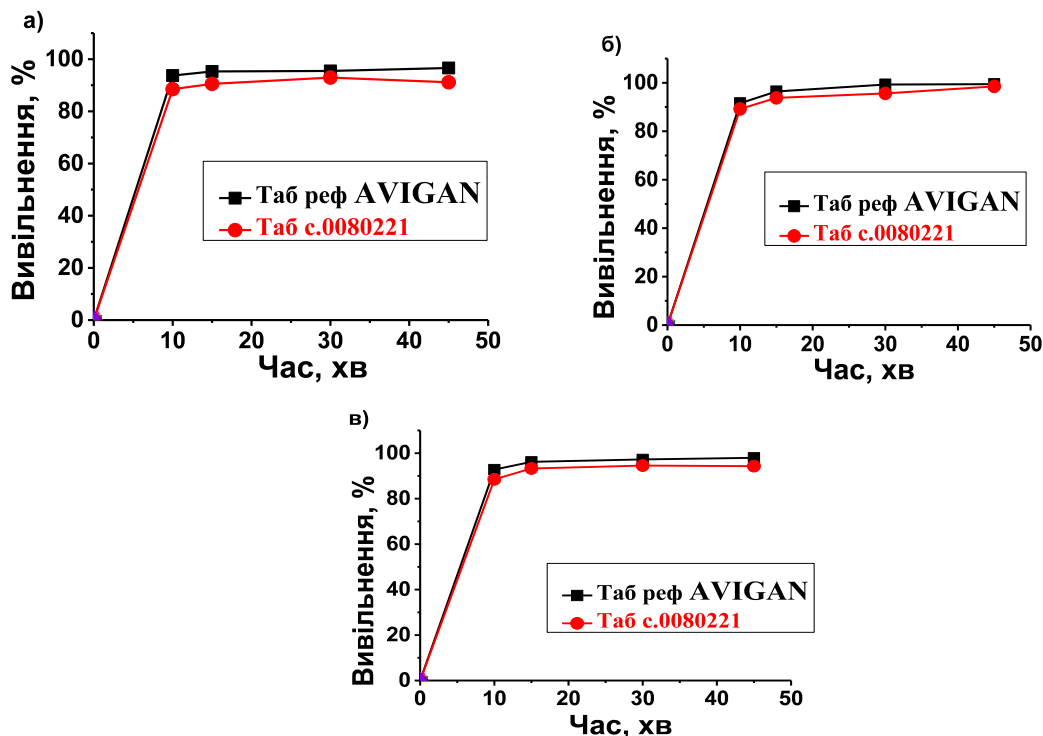


Рисунок 3 – Криві профілів розчинення ФАВ для двох досліджуваних серій препарату (n=12): а) 0,1 М розчин хлористоводневої кислоти, б) ацетатний буферний розчин рН 4,5, в) фосфатний буферний розчин рН 6,8

Вивільнення більше 85% фавіпіравіру за 15 хвилин в усіх середовищах розчинення свідчить про подібність профілів розчинення та не потребує розрахунку фактору подібності f_2 .

Література

[1] U.S. Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research. Guidance for industry: Waiver of *in vivo* bioavailability and bioequivalence studies for immediate-release solid oral dosage forms based on a Biopharmaceutics Classification System. 2017.

[2] Furuta Y., Gowen B.B., Takahashi K. et al. Favipiravir (T-705), a novel viral RNA polymerase inhibitor. *Antiviral Res.* 2013, 100, 446-454.

[3] Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів". - 2-е вид. - Харків: Державне підприємство "Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів", 2014 - 2015.

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОННИХ АСОЦІАТИВ
БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРНОГО З НАТАМІЦИНОМ У
ПРИСУТНОСТІ ПОЛІТРИМЕТИЛАМОНІЙ ЕТИЛАКРИЛАТУ**

Бондаренко О. Д., Жук Л.П., Маторіна К.В.

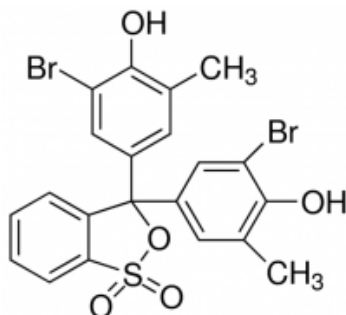
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, просп. Науки, 72

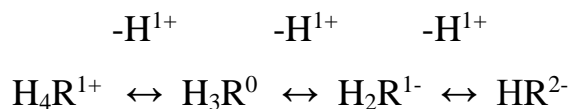
aleksandrabondarenko941@gmail.com

Методи кількісного аналізу натаміцину у лікарських засобах та у харчових продуктах тривалі і високовартісні, потребують спеціального обладнання та навченого персоналу і не забезпечують експресності. Застосування простого та доступного визначення кількісного вмісту натаміцину в лікарських препаратах та продуктах харчування можливе створенням забарвлених форм органічних барвників для спектрофотометричного аналізу. У дослідженнях [1; 2] показано утворення систем бромкрезолового пурпурного (БКП) з натаміцином, яке відбувається у присутності політриметиламоній етилакрилату (FO 4800), та можливість їх використання в аналітичних лабораторіях для кількісних визначень. Актуальним залишається вивчення складу та констант утворення отриманих забарвлених іонних асоціатів.

Органічний барвник 5',5"-дибром-3',3"-диметилфенол-сульфоталеїн (бромкрезоловий пурпурний БКП) $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$:



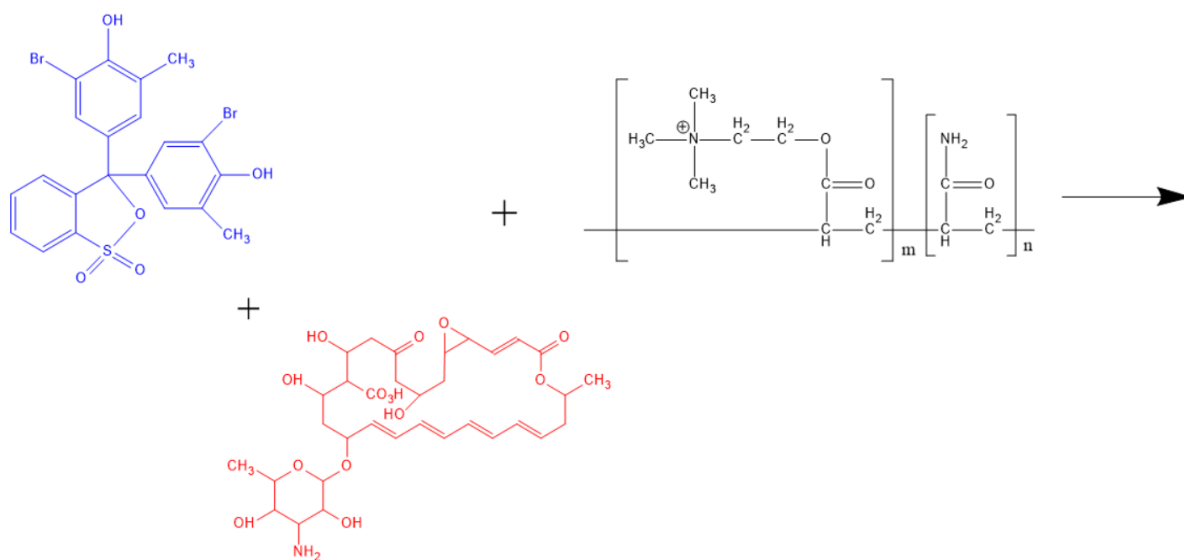
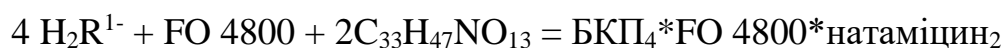
дисоціює за наступною схемою:



При рН 6,0 БКП має іонізовані сульфогрупи та знаходиться у формі H_2R^{1-} ($\lambda = 430$ нм). При подальшому збільшенні рН розчину відбувається депротонізація гідроксильної групи барвника з утворенням двозарядного аніона R^{2-} ($\lambda = 590$ нм) [3]. Відсутність суттєвих змін у спектрах БКП при додаванні натаміцину при рН 6,0 можна пояснити ізольованістю сульфогруп від хромофорної системи. Зміни фіксуються в цих умовах при додаванні натаміцину за наявності політриметиламоній етилакрилату, який імовірно, зв'язуючи сульфогрупи, сприяє взаємодії натаміцину з гідроксильною групою БКП.

Присутність у молекулі барвника БКП неполярних CH_3 - груп надає додаткову можливість для його зв'язування з полікатионом ФО за рахунок гідروفобної взаємодії [4; 5].

Низкою спектrophотометричних методів, а саме: молярних відносин, Гарвея-Меннінга і Бента-Френча, - було визначено склад утворюваного іонного асоціату (ІА) $\text{БКП}_4 \cdot \text{ФО} 4800 \cdot \text{натаміцин}_2$. Запропонована схема такої взаємодії (рис. 1):



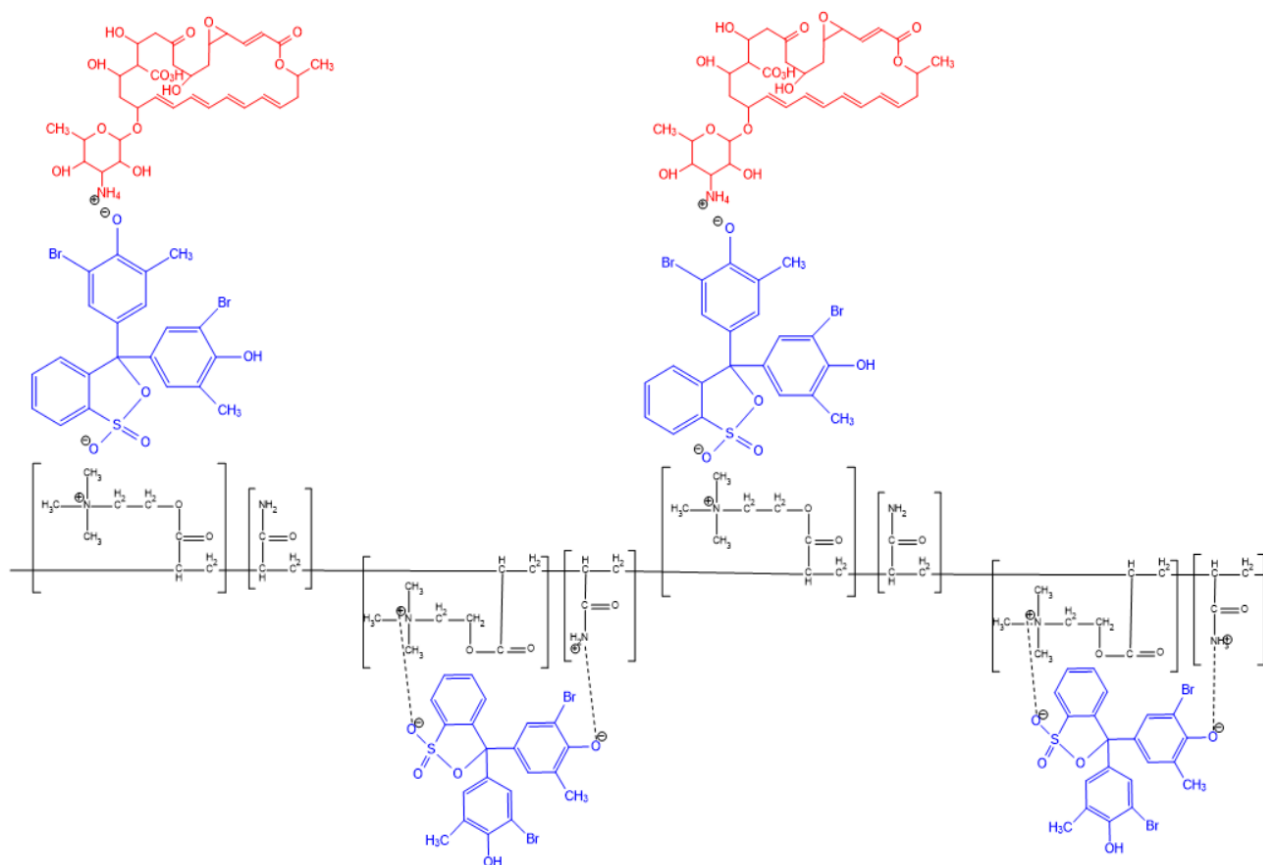


Рис. 1 Схема утворення іонного асоціату (ІА) БКП₄*FO 4800*натаміцин₂

Молярний коефіцієнт утворюваного ІА складає $1,5 \cdot 10^5$, в свою чергу, константа утворення, розрахована за рівнянням:

, становить $5,4 \cdot 10^{35}$.

Високі молярні коефіцієнти та стійкість отриманих ІА є передумовами високочутливої аналітичної реакції та надійності отримуваних результатів.

Бурхливий розвиток фармацевтичної індустрії кидає нові виклики фахівцям з контролю якості лікарських препаратів. Експрес-аналіз, вхідний аптечний контроль, клінічна діагностика вимагають розширення

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

асортименту методик визначення з наголосом на високу чутливість, простоту виконання та швидкість одиничного визначення. З огляду на це було протестовано отриманий асоціат.

Показано, що асоціат БКП₄*ФО 4800*натаміцин₂. можна використовувати у якості електродно-активної речовини (ЕАР) для конструювання чутливого потенціометричного мембранного сенсору, який потенційно може задовільнити вимоги сучасної аналітичної практики з контролю фармацевтичних препаратів, дозволяючи відсіяти фальсифіковану продукцію та препарати з недовкладенням діючої речовини.

Перелік посилань :

1. Баланенко А.Д. Взаємодія бромкрезолового пурпурного з натаміцином та флокулянтом ФО 4800 / А.Д. Баланенко, Л.П. Жук, І.О. Могильна // Матеріали XIX Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпро, ДНУ –17.05-20.05.2021. – С. 6 – 10.

2. Баланенко А.Д. Взаємодія крезолового червоного та бромкрезолового пурпурного з натаміцином / А.Д. Баланенко, Л.П. Жук, Н.М. Смітюк, І.О. Могильна // Матеріали XX Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпро, ДНУ –16.05-19.05.2022. – С. 9 – 12.

3. Reversible pH-sensitive element based on bromocresol purple immobilized into the polymethacrylate matrix / N.A. Gavrilenko, N.V.Saranchina, A.V. Sukhanov, D.A. Fedana // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol.28, № 4. – P.450-452. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.038.

4. Amperometric sensor based on multi-walled carbon nanotube and poly (Bromocresol purple) modified carbon paste electrode for the sensitive determination of L-tyrosine in food and biological samples / S. Shrestha [and other]// Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – Vol. 778. – P. 32-40. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.08.010.

5. Itoa S. Mechanism for the color change in bromocresol purple bound to human serum albumin / S. Itoa, D.Yamamoto // Clinica Chimica Acta. – 2010. Vol.411, № 3-4. – P. 294-295. DOI: 10.1016/j.cca.2009.11.019.

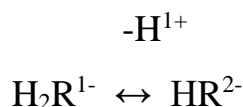
**ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ ІОННИХ АСОЦІАТИВ
БРОМТИМОЛОВОГО СИНЬОГО З НАТАМІЦИНОМ В
ПРИСУТНОСТІ ПОЛІТРИМЕТИЛАМОНІЙ ЕТИЛАКРИЛАТУ**

Вальцінгер К. О., Жук Л.П., Маторіна К.В.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, просп. Науки, 72

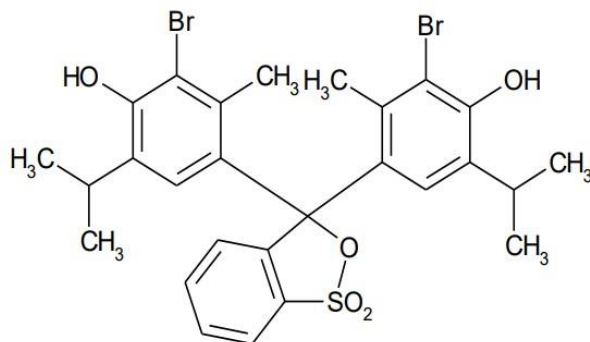
Сульфофталеїновий барвник бромтимоловий синій (БТС) є поширеним в фармацевтичному аналізі реагентом [1]. Недоліком його застосування є тривалість процедури та необхідність додатково виконувати процедуру екстракції забарвлених продуктів реакції органічними розчинниками. Вивчення взаємодії БТС з антибактеріальним препаратом натаміцином [2] показало відсутність реакції між ними. Проте, в присутності катіонного поліелектроліту політриметиламоній етилакрилату (FO 4800) фіксуються зміни спектрів продуктів реакції при рН 7, в області рівноваги барвника:



та 100% активності натаміцину (рН 5-7).

Наявність у молекулі барвника БТС більшої кількості, порівняно з іншими сульфофталеїнами, неполярних метильних груп збільшує додаткову можливість для його зв'язування з полікатионом за рахунок гідрофобної взаємодії [3].

Трифенілметановий барвник 3',3'-дибромтимолсульфофталеїн (бромтимоловий синій БТС) $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$:



Методами молярних відношень і прямої лінії Асмуса було визначено склад утворюваного іонного асоціату (ІА) $\text{BTSC}_4 \cdot \text{FO} \cdot \text{натаміцин}_2$ (рис.1).

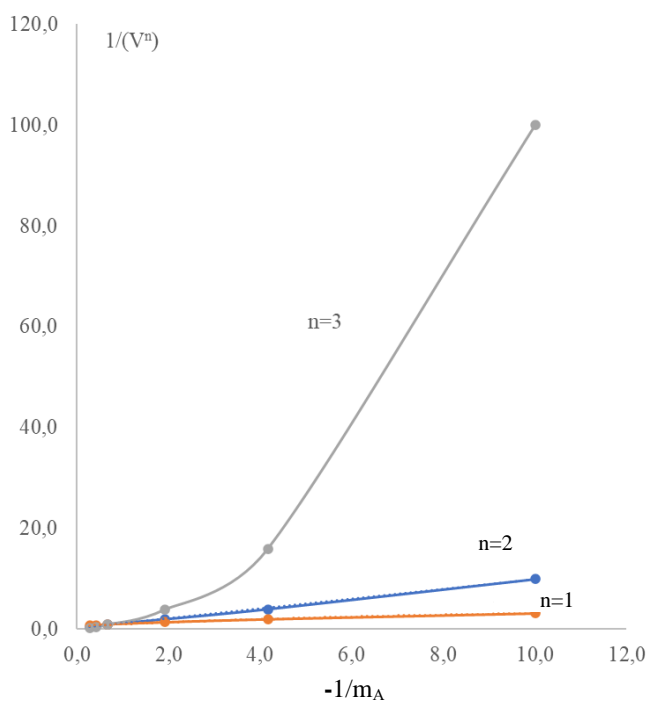


Рис. 1 – Графічне визначення стехіометричного коефіцієнта n методом Асмуса в ІА $\text{BTSC}_4 \cdot \text{FO} : \text{натаміцин}$ (при $n = 2$ функція прямолінійна)

Взаємодія відбувається за рівнянням:



Молярний коефіцієнт світлопоглинання ІА складає $1,25 \cdot 10^5$ л/моль·см. Достатньо високі значення молярного поглинання можна

пов'язати з природою утворюваного ІА, до складу якого входить чотири молекули барвника.

Розрахована константа утворення ІА $3,5 \cdot 10^{25}$. Процес утворення ІА можна надати схемою (рис.2).

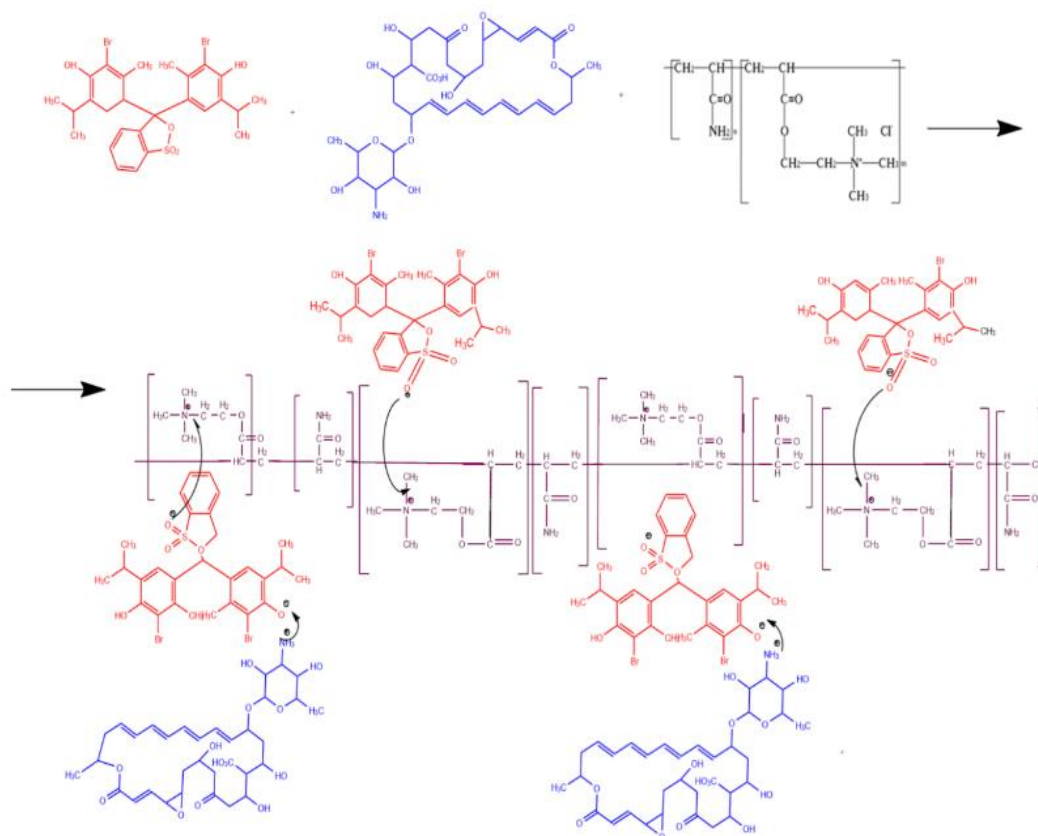


Рис. 2 – Схема утворення ІА $\text{BTSC}_4 \cdot \text{FO} \cdot \text{натаміцин}_2$

Високі молярні коефіцієнти та константи утворення є свідченнями перспективності застосування досліджених ІА в спектрофотометричних і електрохімічних методиках кількісного визначення натаміцину як альтернативних екстракційним.

Будь-яку пластифіковану мембрану можна розглядати як екстракційну систему. Електродно-активна сполука фактично ідентична за складом сполуці, що утворюється при екстракції. Саме тому характеристики потенціометричних сенсорів та ІСЕ пов'язані з

характеристиками відповідних екстракційних систем, а саме: стійкість та гідрофобність комплексів. За рахунок великого розміру цього асоціату він володіє достатньо гарною схильністю до екстракції, що обумовлює можливість його потенціометричного визначення за допомогою плівкового сенсору. Селективність останнього визначається різницею вільних енергій пересольватації часток при переході з водної фази у мембранну.

Межа виявлення сенсору визначається мінімальною концентрацією речовини або йону, що аналізується, яка створюється у шарі на межі поділу фаз за рахунок розчинності ЕАР мембрани та/або розподілення потенціалвизначуваного йону. Проведено скрінінг потенційних електродно-активних речовин (ЕАР) за наступними параметрами: можливість утворення твердого ІА, легкість конструювання мембранного сенсору з чутливим елементом на основі ІА та наявність відгуку. Оптимальним виявився ІА на основі $\text{BTC}_4\cdot\text{FO 4800}\cdot\text{натаміцин}_2$. Перспективним є в подальшому дослідження електродно-активних характеристик цього ІА з метою визначення натаміцину у зразках різної природи.

Перелік посилань.

1. Жук Ю.М. Розробка спектрофотометричних методик кількісного визначення лікарських речовин, що містять вторинну аліфатичну аміногрупу: дис. ...кандидат фарм. наук: 15.00.02 / Жук Юлія Миколаївна. – 3.: ЗДМУ, 2016. – 167 с.

2. Zhuk L.P. Perspectivity of bromthymol blue for Natamycin's spectrophotometric Determination / L.P. Zhuk, A.D. Balanenko // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2022. Київ. - С.68.

3. Antonova T. V. Use of Triphenylmethane Dyes for the Spectrophotometric Determination of Polymer Flocculants in Aqueous Solutions / T. V. Antonova, V. I. Vershinin, Yu. M. Dedkov // Journal of Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 60, № 3. – P. 247–251. DOI: 10.1007/s10809-005-0079-9.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ВМІСТУ ВІТАМІНУ D (D₂+D₃)

Лінко Т. А., Сидорова Л. П.

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, м. Дніпро, просп. Науки, 72*

В останні роки різко зросло кількість запитів на визначення 25-гідроксिवітаміну D, який вважається кращим індикатором стану вітаміну D, і на комбінований вимір декількох клінічно значних його метаболітів [1].

На основі існуючих методів методи виявлення 25(OH)D поділяються на три широкі категорії. Перша категорія включає імуноаналізи, які далі поділяються на радіоімуноаналізи (RIA), імуноферментні аналізи, хемілюмінесцентні імуноаналізи (ХЛІА), імуноаналізи з латеральним потоком та аналізи для клінічних хімічних аналізаторів. Другий набір методів включає методи фізичного виявлення, які включають високоефективну рідинну хроматографію (HPLC) як самостійну методику або у поєднанні з мас-спектрометрією (Liquid Chromatographic-Tandem Mass Spectrometric, LC-MS/MS). До третьої категорії належать датчики, засновані на електрохімічних, колориметричних та флуоресцентних методах виявлення [2]. Широке застосування та визнання з початку 1930-х років HPLC у медицині пов'язано, перш за все, з її виключно універсальними аналітичними можливостями, що дозволяють вивчати як суміші іонів або молекул, так і суміші різних ферментів, вітамінів, гормонів, лікарських препаратів та інших органічних і неорганічних сполук. Даним методом досліджуються різні біологічні об'єкти, такі як кров, її сироватка та плазма, сеча, слина, спинномозкова рідина, жовч, шлунковий сік, піт, амніотична рідина, грудне молоко, гомогенати органів та тканин [1]. Метод HPLC з наступною тандемною MS, коли використовується більше одного мас-спектрометра для поділу великих

іонів на дрібніші іони для детального аналізу, вважається референсним для точної кількісної оцінки змісту 25(OH)D. HPLC / LC-MS/MS забезпечують порівняні результати рівня 25(OH)D і дозволяють одночасно вимірювати та обидві його форми – 25(OH)D₂ та 25(OH)D₃, що особливо важливо при лабораторному контролі прийому лікарських препаратів вітаміну D [1].

Аналізи на основі LC-MS/MS демонструють недоліки через їхню складність, інтерференцію з матрицями зразків і труднощі у відокремленні ері-25(OH)D₃ від 25(OH)D₃ через їх однакову масу та хроматографічну поведінку. Таким чином, дослідники розробили метод ідентифікації дегідроксильованих аналогів вітаміну D₃ без будь-якої процедури дериватизації або хроматографічного розділення, використовуючи простий метод лазерної десорбції за допомогою матриці/методу дисоціації, викликаній зіткненням іонізацією. Цей метод базувався на реакційноздатних аддуктах аналіт/матриця для ідентифікації аналогів вітаміну D₃, за якими можна було скористатися застосуванням візуалізації MS. Хоча цей метод був прогресивним, оскільки він може диференціювати 25(OH)D₂ і 25(OH)D₃ без використання техніки хроматографічного розділення та заощадив час, він мав недоліки, такі як інтерференція від матриць зразків. Крім того, він був більш складним і дорогим і вимагав висококваліфікованого персоналу для роботи з інструментом [2].

В останні роки біосенсори стали цінними інструментами для виявлення вітаміну D, пропонуючи підвищену точність, ефективність та зручність. Біосенсори зробили революцію у сфері виявлення вітаміну D, пропонуючи низку переваг проти традиційними методами. Ці інноваційні пристрої містять біологічні компоненти, такі як ферменти або антитіла, а також датчики для точного виявлення та кількісного визначення вітаміну D. Ось деякі переваги біосенсорів: чутливість та специфічність. Біосенсори мають високу чутливість і специфічність, що дозволяє точно визначати та

вимірювати рівні вітаміну D у різних біологічних зразках. Швидкість та зручність. Біосенсори дають швидкі результати, часто протягом кількох хвилин, що дозволяє медичним працівникам швидко оцінювати ситуацію та приймати рішення. Крім того, ці пристрої портативні та зручні у використанні, що робить їх придатними для тестування на місці надання медичної допомоги та у віддалених медичних закладах. Зменшений обсяг зразка. Біосенсори вимагають менших обсягів зразків у порівнянні з традиційними лабораторними методами, що знижує дискомфорт та інвазивність пацієнта. Економічна ефективність: біосенсори пропонують економічно вигідну альтернативу лабораторним аналізам, оскільки вони усувають необхідність у великій обробці проб та складному обладнанні.

Останнім часом аналітичні датчики стали популярні завдяки своїм невеликим розмірам, меншому впливу на навколишнє середовище, портативності, відсутності потреби у кваліфікованій робочій силі та високій чутливості. Для оцінки 25(OH)D₃ було досліджено численні датчики. Ці датчики перелічені у Таблиці 1 [3].

Таблиця 1 – Електродні біосенсори для виявлення 25(OH)D₃

Electrode	Analytes	Technique	Range	LOD	Sensitivity	Ref
Ab-25(OH)D/SPE/FMTAD	25(OH)D ₃	DPV	20–200 ng mL ⁻¹	10 ng mL ⁻¹	.020 μA ng ⁻¹ mL cm ⁻²	[4]
SiO₂/GO/Ni(OH)₂/GCE	25(OH)D ₃	DPV	2.5 × 10 ⁻⁷ – 4.25 × 10 ⁻⁷ mol dm ⁻³	3.26 × 10 ⁻⁹ mol dm ⁻³		[4]
CYP27B1/GCE	25(OH)D ₃	CV	5–200 ng mL ⁻¹			[4]
BSA/Anti-VD/Fe₃O₄-PANnFs/ITO	25(OH)D ₃	DPV	10–100 ng mL ⁻¹	0.12 ng mL ⁻¹	0.90 μA ng ⁻¹ mL cm ⁻²	[4]
BSA/Ab-VD/Asp-Gd₂O₃NRs/ITO	25(OH)D ₃	DPV	10–100 ng mL ⁻¹	0.10 ng mL ⁻¹	0.38 μA ng ⁻¹ mL cm ⁻²	[4]
NiNPs-CuNPs-reduced-fullerene-C60/GCE	25(OH)D ₃	CV	1.25–475 μM	1 ng mL ⁻¹		[4]

Електрохімічні біосенсори можуть використовуватися в клінічних умовах для оцінки рівня вітаміну D, що дозволяє своєчасно і точно контролювати рівень вітаміну D у пацієнтів. Вони також можуть знайти застосування в персоналізованій медицині, де точні вимірювання рівня вітаміну D можуть допомогти у складанні індивідуальних планів лікування та оптимізації результатів лікування пацієнтів [4]. Крім того, електрохімічні біосенсори можуть відіграти вирішальну роль у наукових дослідженнях, пов'язаних із метаболізмом вітаміну D, його дефіцитом та його зв'язком з різними захворюваннями. Вони можуть допомогти дослідникам вивчити вплив різних факторів на рівень вітаміну D, вивчити потенційні кореляції між статусом вітаміну D та наслідками для здоров'я, а також сприяти покращенню нашого розуміння механізмів, пов'язаних із вітаміном D в організмі. Отже, HPLC забезпечує надійне кількісне визначення як 25(OH)D₃, так і 25(OH)D₂. Відносно короткий час аналізу робить його корисним для повсякденної клінічної лабораторної практики. Процедура HPLC є кращим методом вимірювання цих двох метаболітів через її високу селективність та ефективні аналітичні характеристики. Завдяки швидкому поділу, високій чутливості та точному кількісному визначенню HPLC стала популярною для виявлення вітамінів у різних матрицях. Розглянувши використання електрохімічних біосенсорів у визначенні вітаміна D в організмі людини, біосенсори стали цінними інструментами для виявлення вітаміну D, забезпечуючи точні, швидкі та економічні варіанти тестування.

1. Current trends in analytical determination of vitamin D / S.V. Khabarov [et. al.] // *Medical alphabet*. – 2020. – N 6. – Access mode: <https://doi.org/10.33667/2078-5631-2020-5-54-58>

2. Analytical methods for 25-hydroxyvitamin D: advantages and limitations of the existing assays / Aparna Tripathi [et. al.] // *The Journal of Nutritional Biochemistry*. – 2022. – Vol. 109. – Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2022.109123>

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З ЕРИТРОЗИНОМ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ СПОЛУК

Головко О. Є., Вишнікін А. Б.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

пр. Науки, 72, м. Дніпро, Україна

Еритрозин - органічна сполука, ксантеновий барвник з хімічною формулою $C_{20}H_{6}I_4Na_2O_5$. Застосовується як харчовий барвник, що входить у Кодекс Аліментаріус під назвою E127.

У літературі повідомлялося про різні методи кількісного визначення нітрогенвмісних органічних сполук, які включають спектрофотометричні та спектрофлуориметричні методи [1-3], електрохімічні методи [4], та хроматографічні методи [5-6]. Однак раніше згадані способи мають певні недоліки, такі як необхідність екстракції токсичними органічними розчинниками або додавання поверхнево-активних речовин. В деяких джерелах [7] було встановлено, що за відповідних умов ER утворює малорозчинні ІА з нітрогенвмісними сполуками. ER має максимум поглинання при 526 нм у водному розчині. Електронний спектр барвника помітно змінюється в реакції з нітрогенвмісними сполуками. Поглинання в максимумі смуги зменшується, спектр розширюється, з'являється нова батохромно зміщена смуга. Ця смуга відсутня в спектрах усіх протонованих форм ER. В якості аналітичної довжини хвилі була обрана довжина хвилі 560 нм, що відповідає максимуму різницевого спектру.

Показано вплив утворення ІА на спектрофотометричні властивості барвника (ER) та різницевий спектр який демонструє оптимальну для вимірювання довжину хвилі (Рис. 1). Показано вплив концентрації барвника (ER) на кількість утвореного ІА (Рис. 2).

У цій роботі було спектрофотометрично досліджено вплив ER на утворення ІА з доксиламін сукцинатом (DAS). Метод заснований на утворенні специфічної ІА між третинними аміногрупами MBV і функціональною аніонною групою барвника ER в оцтово-буферному середовищі (рН: 4,2). Після повної оптимізації метод був успішно застосований для визначення DAS у таблетках фармацевтичних препаратів.

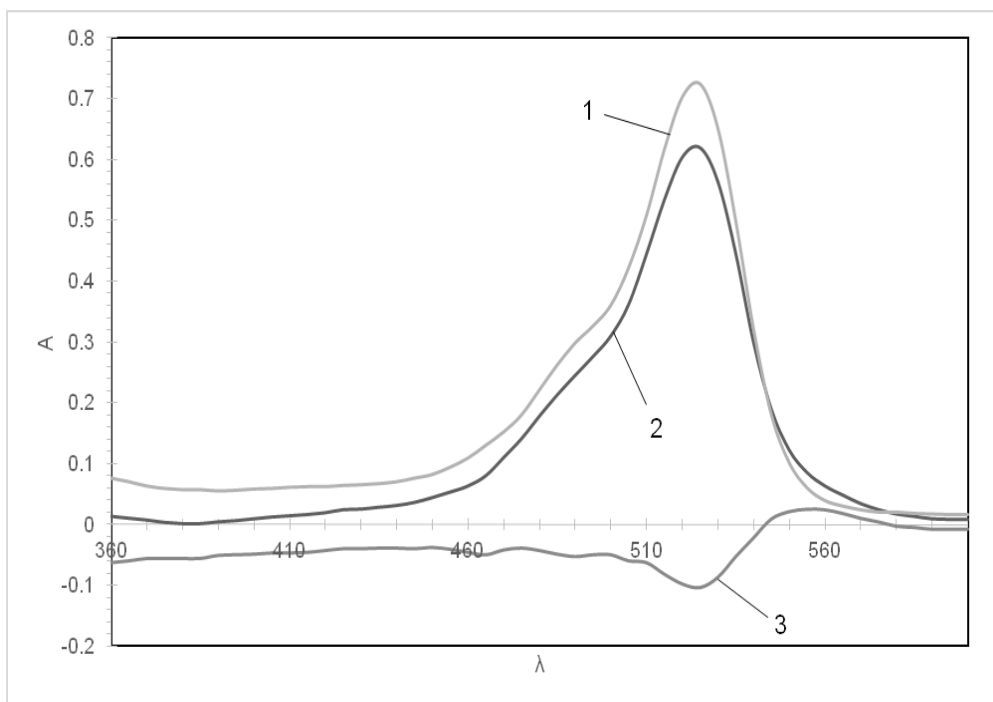


Рис. 1. Спектр поглинання еритроцину (1) ER, (2) IA та різницевий спектр (3) ΔA .
 $C(ER)=1,9 \cdot 10^{-5} M$, $C(DAS)=4,5 \cdot 10^{-5} M$, $pH=4$, $l=0,5 \text{ см}$.

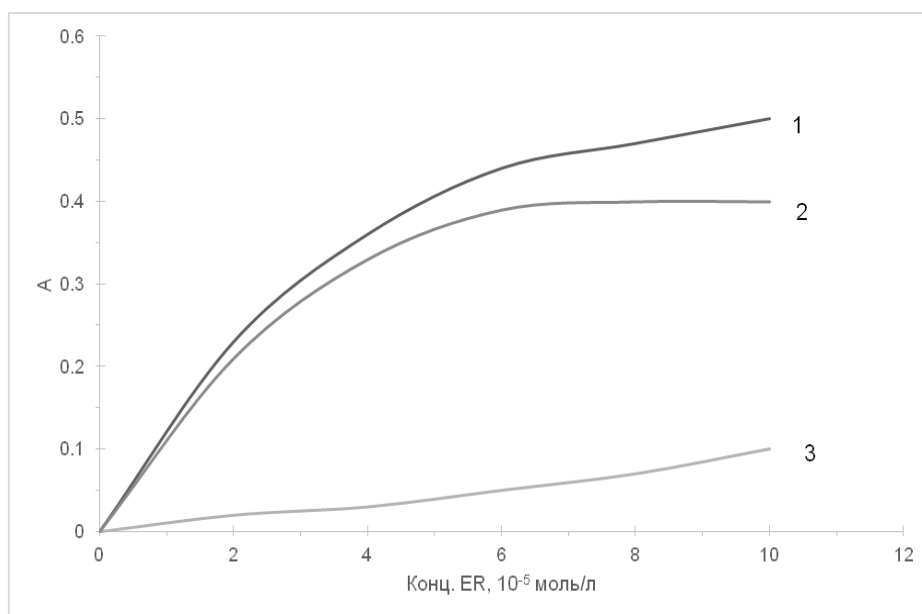


Рис. 2. Вплив концентрації ER на утворення комплексу IA: (1) IA, (2) ΔA , (3) холост.
 $C(DAS)=2 \cdot 10^{-5} M$, $pH=4$, $l=5 \text{ см}$.

Література

1. Simultaneous determination of mebeverine hydrochloride and chlordiazepoxide in

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

- their binary mixture using novel univariate spectrophotometric methods via different manipulation pathways / Lotfy [and others] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2016 - V.155 - P.11-20. doi:10.1016/j.saa.2015.10.033
2. Derayea An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride / Derayea, M.S. S. // *Anal. Methods*. - 2014 - V.6(7) - P.2270-2275. doi:10.1039/c3ay41371c
 3. First Derivative Synchronous Fluorescence Spectroscopy for the Simultaneous Determination of Sulpiride and Mebeverine Hydrochloride in Their Combined Tablets and Application to Real Human Plasma / Walsh [and others] // *Journal of Fluorescence*. - 2010 - V.20(6) - P.1275-1285. doi:10.1007/s10895-010-0679-0
 4. Graphite Studded with Facile-Synthesized Cu₂O Nanoparticle-Based Cubes as a Novel Electrochemical Sensor for Highly Sensitive Voltametric Determination of Mebeverine Hydrochloride / Naggar [and others] // *Chemosensors*. - 2021 - V.9(2) - P.35-35. doi:10.3390/chemosensors9020035
 5. Development and validation of stability indicating HPLC and HPTLC methods for determination of sulpiride and mebeverine hydrochloride in combination / Naguib [and others] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. - 2010 - V.45(9) - P.3719-3725. doi:10.1016/j.ejmech.2010.05.021
 6. A validated chiral HPLC method for the determination of mebeverine HCl enantiomers in pharmaceutical dosage forms and spiked rat plasma / Radwan [and others] // *Biomedical Chromatography*. - 2006 - V.20(2) - P.211-216. doi:10.1002/bmc.556
 7. Mehieddine Hedjazi. A green spectrophotometric method for determination of drotaverine hydrochloride in pharmaceutical preparations using formation of ion association complex with erythrosine / Mehieddine Hedjazi, Andriy B. Vishnikin, Anna D. Balanenko // *Journal of Chemistry and Technologies*. - 2021. - 29(3). - p. 467-475. - doi: 10.15421/jchemtech.v29i3.242348

STEM-ОСВІТА - ЕФЕКТИВНИЙ ПІДХІД ДО ВПРОВАДЖЕННЯ ДОСЛІДНИЦЬКОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ У ВИКЛАДАННІ ДИСЦИПЛІНИ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»

Крилкіна А.І., Хмельникова Л. І.

Дніпровський державний медичний університет

м. Дніпро, вул. Володимира Вернадського, 9

Провідним принципом STEM-освіти є інтеграція, що дозволяє здійснювати модернізацію методологічних засад, змісту, обсягу навчального матеріалу предметів природничо-математичного циклу, технологізацію процесу навчання та формування навчальних компетентностей якісно нового рівня. Інтеграція дослідницької роботи студентів-фармацевтів в навчальний процес вищих медичних закладів забезпечує формування наукового світогляду, оволодіння методами наукового дослідження, розвиток наукового мислення, здатності застосовувати теоретичні знання у вирішенні практичних завдань, а також сприяє розширенню наукових знань і досягненню високого професіоналізму майбутнього фахівця. В контексті зазначеного ефективною формою інноваційної діяльності STEM-освіти у вищій школі вважаємо виконання індивідуальної дослідницької роботи, яка використовується в процесі вивчення програмного матеріалу. До прикладу, метою дослідницької роботи студентів з хімічних дисциплін були роботи з визначення іонів кальцію та магнію у таких фармакопейних препаратах як кальцій хлорид та магній сульфат [1].

Наступне дослідження студентів-фармацевтів присвячені удосконаленню методики комплексіметрії вмісту магнію та кальцію у листі дводомної кропиви з використанням індикаторів пірокатехінового фіолетового та кислотного хромового темно-синього. У літературі не обґрунтовані оптимальні умови вилучення кальцію і магнію методом комплексіметрії з сировини, що вивчається.

Як відомо, мінеральні речовини як компоненти метаболізму лікарських рослин доповнюють та посилюють їх лікувальну дію на організм [2]. Особливий інтерес викликає кальцій, що бере участь у процесах передачі нервових імпульсів, забезпечує рівновагу між процесами збудження та гальмування в корі головного мозку, відіграє велику роль у регуляції скоротливості скелетних та серцевих м'язів, впливає на кислотно-лужну рівновагу організму, забезпечує активність ряду ферментів тощо. Лікарські рослини, в яких макро- та мікроелементи знаходяться в біозасвоєній формі, можуть бути ефективними для нормалізації мінерального балансу [3].

Листя кропиви дводомної є офіційною рослинною сировиною, включеною до Державного реєстру лікарських засобів України [4]. Основне застосування сировини та препаратів на її основі знаходить як кровоспинний засіб. Даний фармакологічний ефект, в основному, присвоєний жиророзчинним вітамінам групи К [5], що містяться в листі кропиви. Однак відомо також, що у кропиви міститься значна кількість кальцій оксалату [4]. Вітамін К у печінці сприяє синтезу специфічних білків і ферментів системи згортання крові, а кальцій у плазмі бере участь у процесах їх активації. Саме на синергізм дії заснований кровоспинний ефект кропиви, внаслідок чого вона має широке застосування в практичній медицині, незважаючи на представлений асортимент синтетичних лікарських препаратів.

Для встановлення повноти екстракції кальцію та магнію з листя кропиви дводомної вивчали вплив розміру частинок сировини, співвідношення сировини та екстрагента, оптимального часу та кратності екстракції. Виявлено, що магній найкраще екстрагується при подрібненні листя кропиви менше 0,2мм. У той же час найбільша кількість кальцію у витягуванні спостерігається при використанні сировини розміром частинок

від 0,5 до 2,0 мм. Найкращим екстрагентом виділення кальцію є вода очищена. При використанні розведеної хлоридної кислоти зростає вихід магнію з лікарської ролинної сполуки (ЛРС). Це пов'язано з інтенсивним руйнуванням хлорофілів у кислому середовищі. Вихід кальцію при цьому знижується більше, ніж у сім разів. Будучи антагоністами всередині живої клітини, кальцій та магній конкурують у процесі співекстракції. Оптимальним екстрагентом для одночасного виділення даних мікроелементів є очищена вода при співвідношенні сировини з розміром частинок 0,5 - 1,0 мм і екстрагента 1:50. Оптимальний час екстракції, згідно з експериментальними даними, склав 60 хвилин. Подальше збільшення часу, як і кратності екстрагування недоцільно, оскільки не призводить до збільшення виходу мікроелементів ЛРС. Наступний етап роботи буде пов'язаний з порівнянням отриманих даних з результатами визначення кальцію і магнію в листі кропиви дводомної в роботах інших авторів. Отже, вибрано оптимальні умови вилучення кальцію та магнію з листі кропиви дводомної. Результати свідчать про перспективність включення визначення даних показників якості до сучасної нормативної документації.

Список використаної літератури

1. Крилкіна А.І. Впровадження методів аналізу при визначенні йонів кальцію в фармакопейних препаратах у викладанні дисципліни «Аналітична хімія» /А.І. Крилкіна, Л.І. Хмельникова// Матеріали XXI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпро, 2023.С.28-30.
2. Ніжник Г.П. Фармацевтична хімія: підручник. Київ : Медицина, 2010. – 352 с.
3. Державна Фармакопея України. Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 1-е вид. – Доповнення 3. Харків : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2009. – 280 с.

ВПЛИВ ПОЛІТРИМЕТИЛАМОНІЙ ЕТИЛАКРИЛАТУ FO 4800 НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО З ПІМАРИЦИНОМ

*Стажевська А.Д., Ларіонова О.Є., Жук Л.П., Маторіна К.В.
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, м. Дніпро, просп. Науки, 72*

Пімаридин (натаміцин) дозволений Європейським агентством з безпеки харчових продуктів (EFSA) та ВООЗ в 32 країнах і є єдиним антигрибковим агентом, якому присвоєно міжнародний статус безпечності GRAS [1]. Пімаридин (E235) заборонений у багатьох країнах, але в Україні він дозволений як харчова добавка [2] та лікарська сполука.

Пошук простих шляхів отримання забарвлених аналітичних форм для спектрофотометричного визначення пімаридину є альтернативою відомим методам його контролю [3], але, на жаль, для відомих спектрофотометричних систем зазначено відсутність підпорядкування закону Бера, що ускладнює це завдання.

Спектри поглинання розчинів ФЧ (криві 1 та 2), ФЧ-пімаридин (3, 4) при рН 6,0 та 8,5, наведені на рис. 1, засвідчують зміни як положення смуг поглинання, так і інтенсивності абсорбції реагента у присутності пімаридину [4].

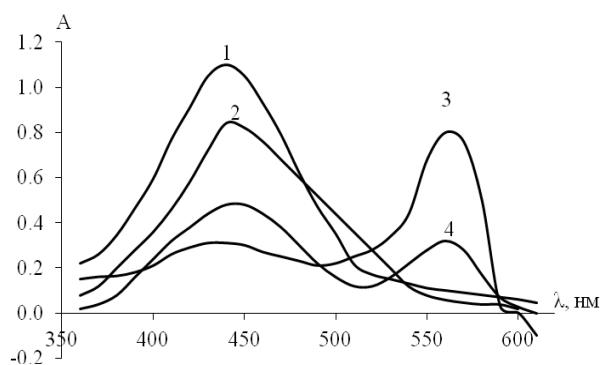
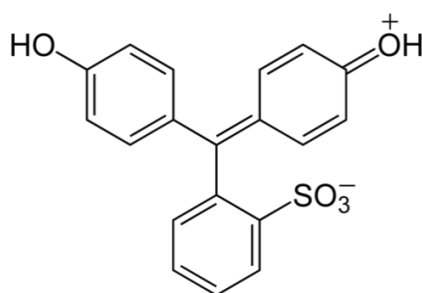


Рисунок 1 – Спектри поглинання розчинів ФЧ (1, 2), ФЧ-натаміцин (3,4) при рН 6,0 (4, 2) та рН 8,5 (1, 3), відповідно. $C_{\text{ФЧ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{натаміцину}} = 1,62 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l = 1,0$ см; СФ-26 [4]

Суттєві зміни спектроскопічних характеристик ($\epsilon_{\text{ФЧ+пімаріцин}} / \epsilon_{\text{ФЧ}} > 150$) свідчать про утворення ІА фенолового червоного з пімаріцином. Невідтворюваність отриманих ефектів дали поштовх наступному дослідженню впливу політриметиламоній етилакрилату FO 4800 на дану систему [4].

Феноловий червоний, на відміну від інших представників сульфоталеїнових барвників, не містить об'ємних замісників в молекулі, але, подібно їм, має аніонні форми:



Утворення іонного асоціату (ІА) FO 4800 з ФЧ відбувається з аніонною формою HR^{1-} барвника за сульфогрупою ($\lambda=430$ нм) (рис.2). Подальше зв'язування ІА відбувається з пімаріцином за гідроксильною групою барвника у формі R^{2-} ($\lambda= 560$ нм) (рис. 2).

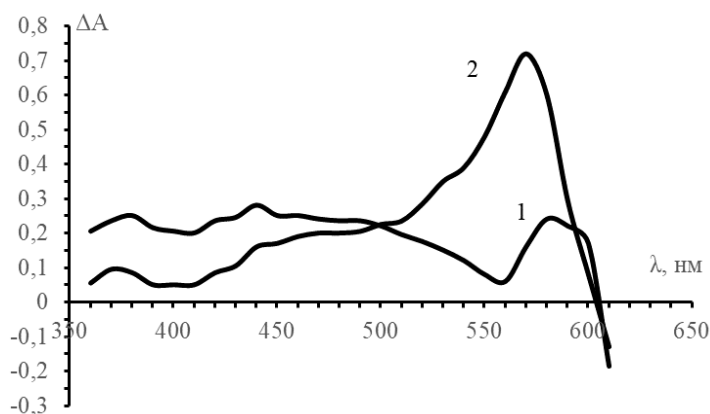


Рисунок. 2 – Різницеві спектри розчинів ФЧ - FO4800 (розчин порівняння ФЧ) (крива 1) та ФЧ - FO4800 – пімаріцин (розчин порівняння ФЧ - FO4800) (крива 2) при рН 8,5. $C_{\text{ФЧ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{полім.}} = 4$ мг/л, $C_{\text{Н}} = 1,08$ мг/л, $l = 1$ см, СФ-26 [4]

Методами насичення і Асмуса встановлено склад утворюваного іонного асоціату (ІА) $\text{ФЧ}^*\text{FO}_3^*$ пімарицину₆. Утворення ІА можна представити наступним рівнянням реакції:



Розраховані молярні коефіцієнти отриманого ІА $\text{ФЧ}^*\text{FO}_3^*$ пімарицину₆ складає $(8,1 \pm 0,6) \cdot 10^5$ і константа зв'язування – $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{51}$. Застосування політриметиламоній етилакрилату FO 4800 у досить низьких концентраціях дозволяє отримувати розчинні забарвлені аналітичні форми. Поліелектроліт сприяє підвищенню стабільності ІА у розчинах, оптична густина яких залишається сталою протягом декількох діб. Систематичне вивчення таких взаємодій дозволить узагальнити відомості та керувати синтезом аналітичних форм для успішного використання в спектрофотометричному контролі пімарицину.

Отримані хіміко-аналітичні характеристики ІА $\text{ФЧ}^*\text{FO}_3^*$ пімарицину₆ є перспективними з точки зору його використання у якості основного компонента чутливого елементу мембранного або твердоконтактного потенціометричного сенсору, селективного до натаміцину.

Перелік посилань

1. Biotechnological production and application of the antibiotic pimaricin: biosynthesis and its regulation / Aparicio, J.F., Barreales, E.G., Payero, T.D. and other // Appl. Microbiol. Biotechnol. — 2016. — Vol. 100, № 61. — P. 61-78. — doi.org/10.1007/s00253-015-7077-0.

2. Електронний ресурс: https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/international-affairs/international-standards/codex-alimentarius/ccfa_en; documents/kodeks-alimentarius-cxg-36-1989.

3. Brik H. Natamycin / Harry Brik // Analytical profiles of drug substances. – 1981. - № 10. – P. 513-561.

4. Баланенко А. Д. Вплив політриметиламонійетилакрилату на взаємодію натаміцину з деякими фенолсульфогфталейнами: дипл. ... магістра хімії 102 / Баланенко Анна Дмитрівна – Дніпро 2023 . – 104 с.

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФУРФУРОЛУ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Чернявська А. Ю., Позняк М.Ф., Громова Д.С., Сидорова Л.П.
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
Україна, Дніпро

За хімічною будовою фурфурол – гетероциклічний альдегід фуранового ряду, безбарвна масляниста рідина. Фурфурол - токсична речовина, що впливає на нервову систему і викликає подразнення шкіри та слизових оболонок, судом та паралічі. При хронічній дії може спричиняти екземи, дерматити, хронічний нежить.

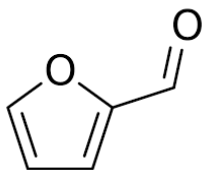


Рисунок 1.1 – Структурна формула фурфуролу.

Фурфурол і його похідні утворюються переважно в кислих і нейтральних середовищах і при підвищених температурах. Фурфурол відноситься до так званого індикатора якості і безпеки ведення технологічного процесу, дотримання правил зберігання, і може свідчити побічно про фальсифікацію харчової продукції. Це зумовлює необхідність нормування його максимальної кількості в продуктах, особливо продуктах дитячого харчування. Вміст фурфуролу визначали спектрофотометрично за забарвленою сполукою фурфуролу з аніліном та забарвленою сполукою фурфуролу з п-толуїдином. Методика з аніліном заснована на вимірюванні інтенсивності забарвлення фурфуролу з аніліном при довжині хвилі $\lambda = 510$ нм. Градувальний графік лінійний в діапазоні вмісту фурфуролу 1- 15 мг/кг (рівняння $A = 0,0229c + 0,0148$, коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9996$). Методика з п-толуїдином ґрунтується на вимірюванні інтенсивності забарвлення фурфуролу з п-толуїдином та барбітуровою кислотою при довжині хвилі $\lambda = 570$ нм. Градувальний графік лінійний в діапазоні вмісту фурфуролу 1- 15 мг/кг (рівняння $A = 0,0405c + 0,1283$, коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9971$). Кількісне визначення вмісту фурфуролу в зразках меду проводили методом градувального графіку та методом добавок. Результати визначення масової частки фурфуролу в досліджуваних зразках наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Результати визначення вмісту фурфуролу в досліджувальних зразках

Продукт	Методика з аніліном, мкг/кг	Методика з п-толуїдином мкг/кг	Графічний метод добавок з аніліном, мкг/кг	Графічний метод добавок з п-толуїдином, мкг/кг
Домашній мед	2,4 ±0,05	2,3 ± 0,04	2,3 ±0,04	2,7 ±0,05
Магазинний мед	15,5 ±0,05	15,6 ±0,03	15,9 ±0,04	15,9 ±0,05
Дитяче харчування	1,22 ±0,05	1,23 ±0,04	1,25 ±0,05	1,25 ±0,05

ГДК фурфуролу складає 25 мг/кг. Отже, всі зразки задовільняють вимогам щодо вмісту фурфуролу.

Секція

**ОРГАНІЧНА ТА
ФАРМАЦЕВТИЧНА
ХІМІЯ**

**Керівник: проф., д-р хім. наук Пальчиков Віталій
Олександрович**

**Секретар: ст. наук. спів. Гапонов Олександр
Олексійович**

SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS BASED ON PYRROLE FRAGMENTS

Dil K. V.

Oles Honchar Dnipro National University
49010, Dnipro, Nayky Str. 72

The pyrrole fragment is present in a wide range of biologically active natural products and pharmaceutically active agents. This class of heterocyclic compounds demonstrates a variety of pharmacological properties, including antibacterial, antiviral, anti-inflammatory, anticancer and antioxidant activity. A prime example is atorvastatin calcium (Lipitor), the world's leading cholesterol-lowering drug [1] *Fig.1*.

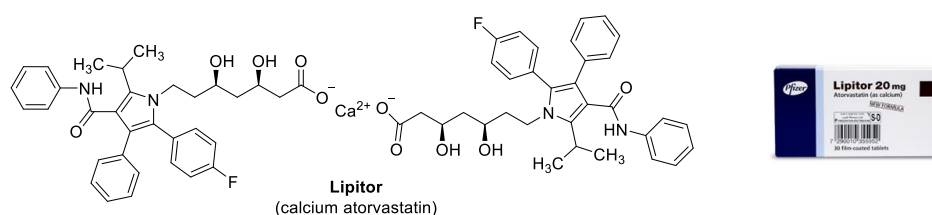
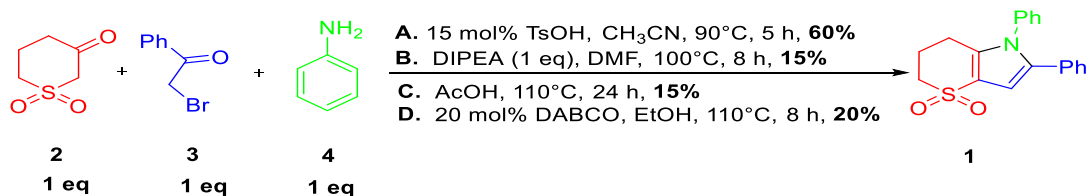


Fig.1 - An example of the medicinal product Lipitor

Given that the pyrrole fragment is of high interest for the synthesis of drugs, a three-component reaction for the synthesis of 1,2-diphenyl-1,5,6,7-tetrahydrothiopyrano[3,2-*b*]pyrrole-4,4-dioxide **1** was developed based on the interaction of β -ketosulfone **2** with 2-bromo-1-phenylfluoroethane **3** and aniline **4**. During the study, optimal conditions were selected. The product yield was 15-60% (*Scheme 1*).



Scheme 1 - Optimal conditions for the synthesis of a compound with a pyrrole fragment

Thus, the catalytic synthesis of 1,2-diphenyl-1,5,6,7-tetrahydrothiopyrano[3,2-*b*]pyrrole-4,4-dioxide was demonstrated. In addition, this methodology has the potential to be applied to many sulfur-containing compounds of both synthetic and biological importance.

References

Org. Lett., 2010, 12 (22), 5182-5185 <https://doi.org/10.1021/ol102216x>

**АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ (ПОГЛИНАННЯ
ВІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ) НОВИХ S-ПОХІДНИХ (1,2,4-ТРИАЗОЛ-
3(2H)-ІЛ)МЕТИЛТІОПРИМІДИНІВ**

Карпенко Ю.В.

Запорізький державний медико-фармацевтичний університет

Піримідин-2-тіоли широко використовуються в медичній хімії через широкий спектр біологічної активності [1]. Вони є попередниками важливих органічних сполук і металоорганічних комплексів. Крім того, вони також можуть бути використані для визначення іонів багатьох металів, як селективних і чутливих лігандів в аналітичній хімії.

На сучасному етапі розвитку органічної хімії розроблено багато основних синтетичних підходів до синтезу 1,2,4-триазолу [2], який виявляє високу антибактеріальну, фунгіцидну активність. На сьогоднішній день відомо, що модифікація азольних гетероциклів призводить до підвищення ефективності та зниження токсичності.

Актуальність вивчення похідних 1,2,4-триазолу з піримідиновим фрагментом зумовлена синтезом потенційних антибактеріальних препаратів широкого спектру дії, пошуком молекулярних дескрипторів їх структури, важливих для встановлення закономірностей «структура – біологічна активність».

Один із відомих методів синтезу 5-заміщених-1,2,4-триазол-3(2H)-тіонів полягає в синтезі проміжних карботіоамідів з наступною гетероциклізацією в лужному середовищі. Тому попередньо отриманий гідразид реагував з метилізотіоціанатом у середовищі етанолу з утворенням проміжного продукту карботіоаміду і проводили подальшу циклізацію під дією водного розчину натрій гідроксиду протягом 2 годин при перемішуванні на магнітній мішалці. Отриманий розчин підкислювали

крижаною оцтовою кислотою з випаданням в осад відповідного тіону (рис. 1).

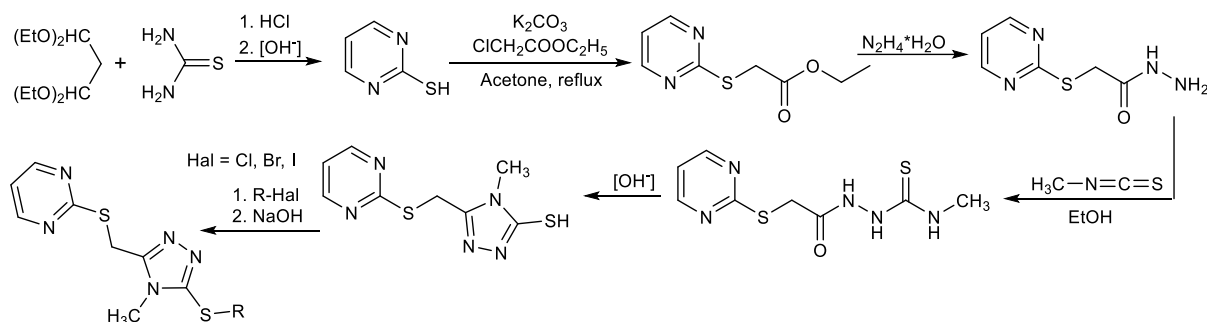


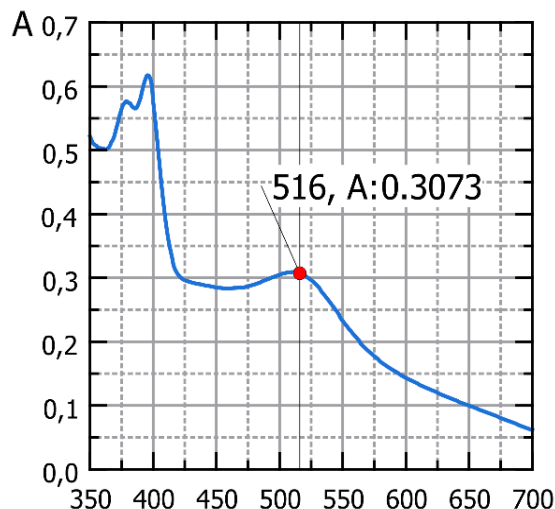
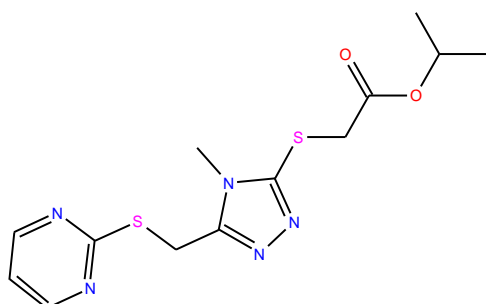
Рис. 1. Синтез молекулярних гібридів 1,2,4-тріазолу та піримідин-2-тіолу як потенційних поліфункціональних агентів із низькою токсичністю.

Відповідні алкіл- та ацилпохідні отримано реакцією вихідного тіону і галогенпохідного в середовищі полярного розчинника — етанолу з додаванням еквімолярної кількості натрій гідроксиду.

Отримані синтетичні гібриди можуть бути перспективними в пошуку біологічно активних речовин з антинеопластичної, антибактеріальної, анальгетичної, протидіабетичної активності, антигіпертонічних засобів та іншими видами біологічної дії серед цього ряду сполук.

Антиоксиданти - це речовини, які запобігають і стабілізують пошкодження, спричинене вільними радикалами, надаючи електрони від антиоксидантів цим пошкодженням клітинам. Антиоксиданти також перетворюють вільні радикали в побічні продукти життєдіяльності, які виводяться з організму. Тому оцінка таких властивостей залишається цікавою та корисною задачею, зокрема для пошуку перспективних джерел синтетичних антиоксидантів похідних 1,2,4-тріазолу.

Поглинання вимірювали при 516 нм. Контролем був розчин 2,00 мл 0,1 мМ розчину DPPH за присутності 2,00 мл метанолу, стандартом — аскорбінова кислота.



Варто відзначити, що сполука має значення антиоксидантної активності = 83,86 %, що перевищує свою активність препарат порівняння – природний антиоксидант аскорбінову кислоту. Висока активність може бути пов'язана з наявністю фармакофорних фрагментів – природного поглинача вільних радикалів піримідину та атому Сульфуру пов'язаного з 1,2,4-триазолом.

Література

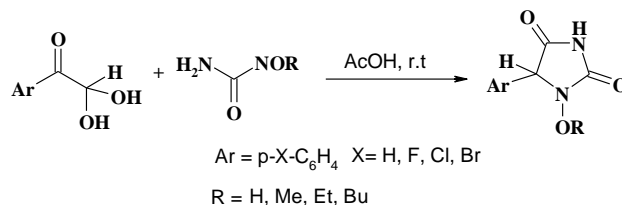
1. Kaplancikli ZA. Synthesis of Some Oxadiazole Derivatives as New Anticandidal Agents. *Molecules*. 2011; 16(9):7662-7671. <https://doi.org/10.3390/molecules16097662>.
2. Karpenko, Y. V., Panasenko, O. I. ., Kulish, S. M., & Domnich, A. V. (2023). Synthesis and acute toxicity of new S-derivatives (1,2,4-triazole-3(2H-yl)methyl) thiopyrimidines. *Current Issues in Pharmacy and Medicine: Science and Practice*, 16(2), 158–164. <https://doi.org/10.14739/2409-2932.2023.2.274586>.

ПРО ВЗАЄМОДІЮ АРИЛГЛЮКСАЛІВ З ТІОСЕЧОВИНАМИ

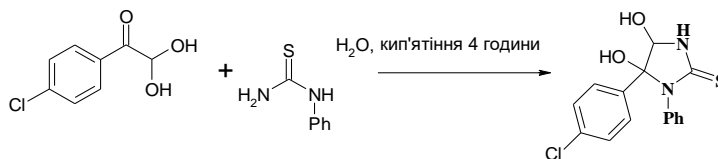
Балобін В.С., Аніщенко О.С.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
49045, м. Дніпро, пр. Науки, 72

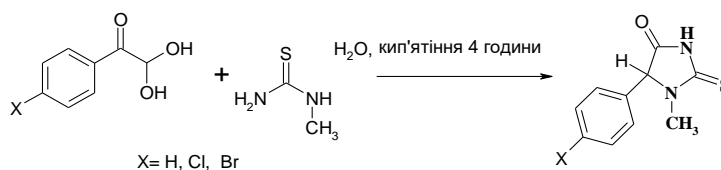
Раніше нами впевнено було показано, що арилглюксали реагують з N-гідроксисечовиною та N-алкоксисечовинами з утворенням 3-гідрокси- та 3-алкоксигідантоїнів відповідно. [1]



В той самий час, літературні дані – реакція арилглюксалів з симетричними та несиметричними тіосечовинами є дуже мало дослідженою. В рамках початку дослідження цієї взаємодії нами показано, що реакція п-хлорфенілглюксальгідрату з фенілтіосечовиною при кип'ятінні у воді не призводить до утворення відповідного тіогідантоїну, а єдиним продуктом реакції, принаймні, в даних умовах, є 5-(4-хлорофеніл)-4,5-дигідрокси-1-феніл-2-імідазолінтіон



В той самий час реакція арилглюксалів з N-метилтіосечовиною в тих самих умовах приводить до утворення відповідних тіогідантоїнів.



При взаємодії п-нітрофенілглюксальгідрату з N-метилтіосечовиною, в тих же умовах, нами виділено продукт, властивості якого суперечать структурі тіогідантоїну.

Shtamburg, V. G.; Shtamburg, V. V.; Anishchenko, A. A.; Zubatyuk R. I.; Mazepa, A. V.; Klotz, E. A.; Kravchenlo, S. V.; Kostyanovsky, R. G. Single-stage synthesis of 3-hydroxy- and 3-alkoxy-5-arylimidazolidine-2,4-diones by reaction of arylglyoxal hydrates with N-hydroxy- and N-alkoxyureas, *Chem. Heterocycl. Comp.* **2015**, 51(6), 553–559; DOI 10.1007/s10593-015-1735-0.

ДОСЛІДЖЕННЯ ХЛОРОПОХІДНИХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЯК СПОЛУК З ПРОТИПУХЛИННОЮ АКТИВНІСТЮ

Л. Гавришук¹, В. Горішній², Р. Лесик²

¹ *Івано-Франківський національний медичний університет,
м. Івано-Франківськ, вул. Галицька 2, Україна*

² *Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
м. Львів, вул. Пекарська 69, Україна*

Діагностика, лікування та профілактика онкологічних захворювань є пріоритетом для державної політики охорони здоров'я, як у нашій країні, так і в усьому світі. Рак є причиною смерті майже кожної шостої людини у світі, а у структурі смертності він поступається лише захворюванням серцево-судинної системи. У 2020 році від раку померло близько 10 мільйонів людей по усьому світі. Майже 70% смертей від раку трапляються у країнах з низьким та середнім рівнем розвитку, до яких відноситься і наша держава [1, 2].

Ситуація в країнах та регіонах дещо різниться та залежить від типу онкологічного захворювання та об'єму медичної допомоги, який необхідно надати тому чи іншому пацієнту. Статистика за даними пацієнтів великих онкологічних клінік в США свідчить про те, що у зв'язку з пандемією COVID-19 суттєво знизилась хірургічна активність з приводу колоректального раку, а у Португалії та Великобританії суттєво знизилась кількість проведених хірургічних втручань у пацієнтів гінекологічних онкологічних клінік [3-5].

Майже у всіх регіонах світу ситуація з наданням медичної допомоги пацієнтам з онкологічними захворюваннями в більшій мірі вже є стабільною, але не в Україні. В нашій державі ситуація ще більш ускладнилась через військові дії, що тривають на її території вже більше двох років. Вітчизняна система охорони здоров'я зіткнулася з дефіцитом лікарських засобів для специфічного лікування ракових захворювань, що в підсумку збільшує рівень смертності від неінфекційних захворювань.

Саме сьогодні пошук нових сполук з протипухлинною активністю є як ніколи актуальним та важливим. Впровадження їх у вітчизняне промислове фармацевтичне виробництво дозволило б суттєво підвищити ефективність і надійність медичної допомоги пацієнтам з онкологічними захворюваннями, а також рівень життя цих пацієнтів в цілому.

Протягом останніх майже п'ятдесяти років ведуться активні дослідження хлоропохідних оцтової кислоти як активних фармацевтичних інгредієнтів, що можуть використовуватись як складові протипухлинних препаратів. Особливу увагу привертає дихлорооцтова кислота та її похідні, терапевтичний ефект якої як метаболічного цитопротектору базується на

активації білкового піруватдегідрогеназного комплексу з подальшим зниженням концентрації лактату як в місці дії, так і у сироватці крові.

На даний момент ведуться дослідження похідних дихлорооцтової кислоти на предмет імунної загибелі клітин та індукції апоптозу і вченими вже отримано ряд висновків, що підтверджують доцільність використання натрію дихлорацетату як монопрепарату в складі терапії, так і в поєднанні з іншими протипухлинними препаратами [6].

Метою наших досліджень є синтез моно- та дихлоропохідних оцтової кислоти та дослідження їх протипухлинної активності з використанням різноманітних клітинних ліній. Використання клітинних ліній для підтвердження протипухлинної активності сполук має свої переваги, адже дозволяє мати практично необмежену кількість досліджуваного матеріалу для проведення високопродуктивного аналізу та отримання інформативних результатів. Адже навіть при належному плануванні доклінічних моделей та достатньому фінансуванні дослідження нових сполук часто зазнають труднощів та невдач та третій фазі клінічних випробувань [7].

Перший етап дослідження був присвячений вивченню підходів до синтезу амідів дихлорооцтової кислоти, який здійснювався з використанням реактивів «Sigma-Aldrich» (Міссурі, США) та «Merck» (Дармштадт, Німеччина). В якості вихідних речовин для синтезу амідів використовувались метилдихлороацетат та дихлороацетилхлорид, які продемонстрували себе як ефективні ацилюючі агенти, про що свідчить синтезована серія амідів. Для синтезованих сполук було вивчено структуру, склад та відсоток домішок з використанням методик аналізу якісного та кількісного складу, хромато-мас-спектрометрії, а також ^1H ЯМР спектроскопії. Для трьох сполук проведено дослідження протиракової активності в *in vitro* на 60 клітинних лініях та виявлено, що дані сполуки не володіють помітною протипухлинною активністю, а середні значення мітотичної активності для них знаходяться в межах 103-105% для окремих клітинних ліній лейкемії, меланоми та раку нирок.

На наступному етапі дослідженням нами вивчалась протипухлинна активність дванадцяти похідних моно- та дихлорооцтової кислоти (з кодovими назвами 9 20102, 10 20103, 11 20101, 12 20100, 13 20099, 14 20098, 15 20097, 16 20096, 17 20108, 18 20107, 19 20106, 20 20105, які були присвоєні нами сполукам під час їх синтезу) з використанням семи клітинних ліній (Baf3 Wt, Baf3CARL del52, Baf3 CARL ins5, MDA-MB-231, HT-29, HEK-293 та BALB-3T3), котрі найбільш відповідали цілям дослідження. Критерієм оцінки сполук була концентрація напівмаксимального інгібування (IC_{50}), за відповідними значеннями якої всі аналізовані сполуки були розділені на три групи: I група – сполуки з мінімальною протипухлинною активністю (значення IC_{50} для кожної клітинної лінії ≥ 45), II група – сполуки з помітною протипухлинною

активністю (де значення IC_{50} хоча б для однієї сполуки <45 , за винятком сполук, які демонструють значення IC_{50} менше 3 для 2 або більше клітинних ліній) і III група – сполуки з високою протипухлинною активністю (значення IC_{50} знаходяться в діапазоні до 3 хоча б для двох із семи досліджених клітинних ліній). До групи I увійшли сполуки 12 20100, 14 20098 та 16 20096, які є похідними дихлорооцтової кислоти. До групи II увійшли сполуки 9 20102, 15 20097, 17 20108 та 20 20105. До групи III увійшли сполуки 10 20103, 11 20101, 13 20099 та 18 20107, які продемонстрували найкращу інгібуючу активність проти клітинних ліній Vaf3 CARL del52 та Vaf3 CARL ins5. Аналіз даних інгібування росту ракових клітин довів, що похідні монохлорооцтової кислоти мають кращу протипухлинну активність, ніж дихлоропохідні.

Перспективою подальших досліджень є більш поглиблене вивчення протипухлинної активності хлоропохідних оцтової кислоти, що при накопиченні статистично значущого числа результатів дозволить виділити ряд сполук зі специфічною до визначених ліній сильною протипухлинною активністю.

Література

1. Таранов В. В., Теренда Н. О. Стан та проблеми сучасної онкології (за даними огляду літератури) // Україна. Здоров'я нації. – 2023. – № 3(73). – С. 154-159.
2. Черкасско Л. В. Сучасні проблеми щодо реалізації державної політики у сфері профілактики та диспансеризації онкологічних захворювань // Публічне управління XXI століття: портал можливостей. Зб. тез XX міжнар. наук. конгр., м. Харків. – 2020. – С. 369-371.
3. Nogami Y., Kobayashi Y., Tsuji K., Yokota M., et al. Impact of the COVID-19 epidemic at a high-volume facility in gynecological oncology in Tokyo, Japan: a single-center experience // J. Ovarian Res. – 2020. – Vol. 13(1). – P. 105.
4. Purdy A.C., Smith B.R., Hohmann S.F., Nguyen N.T. The impact of the novel coronavirus pandemic on gastrointestinal operative volume in the United States // Surg. Endosc. – 2022. – Vol. 36(3). – P. 1943-1949.
5. Lowe-Zinola J., Williamson M., Gaunt E., Boulter H., et al. Evaluating the impact of the COVID-19 pandemic on tertiary gynecological cancer care delivery: a population-based study // J. Obstet. Gynaecol. – 2022. – Vol. 42(8). – P. 3692-3700.
6. Antunes D., Mendonça L., Melo A., Gonçalves S., et al. Impact of the COVID-19 Pandemic on Diagnosis and Management of Gynecological Cancer: A Single-Center Analysis // Medicina (Kaunas). – 2022. – Vol. 58(12). – P. 1862.
7. Michelakis E., Webster L., Mackey J. Dichloroacetate (DCA) as a potential metabolic-targeting therapy for cancer // Br. J. Cancer. – 2008. – V. 99. – P. 989–994.
8. Wilding J.L., Varma S., Gottesman M.M. The Clinical Relevance of Cancer Cell Lines // Journal of the National Cancer Institute. – 2013. – Vol. 105(5). – P. 452-458.

IN SILICO ДОСЛІДЖЕННЯ ПОХІДНИХ ПТЕРИДИНУ ЩОДО ПЕРСПЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЯК ПРОТИПУХЛИННИХ АГЕНТІВ

Кирилова Д. В., Оковитий С. І., Воскобойнік О. Ю.

Дніпровський національний університет ім. Олеса Гончара
49045, м. Дніпро, пр. Науки, 72, E-mail: darinakir.dk@gmail.com

Серед перспективних низькомолекулярних протипухлинних засобів є ряд гетероциклічних систем, фрагменти яких присутні в структурі молекул, задіяних в різноманітних біохімічних процесах. До даних гетероциклів відноситься похідні птеридину, для них характерна різностороння біологічна активність (протизапальна, анальгетична, імуносупресорна, антинематодна, противірусна, антимікробна активність тощо). Отже, вибір нових об'єктів досліджень спрямованого пошуку протипухлинних лікарських засобів, а саме 6,7-дизаміщених-2-оксо-2,3-дигідроптеридин-4-(1*H*)-онів (рис. 1), не випадковий і, насамперед, пов'язаний з особливістю їх метаболізму (наприклад, участь у синтезі нуклеїнових кислот) та особливістю будови (фотолюмінесценції, таутомерія). Тим більш, що на сьогодні встановлено, що похідні птеридинів можуть застосовуватися як неспецифічні біомаркери при різноманітних патологіях, в якості флуоресцентних зондів для визначення ДНК, барвників для аналізу, протипухлинних лікарських засобів тощо. Зазначене послужило підґрунтям для пошуку протипухлинних засобів серед вищезазначеного класу сполук з використанням методології *in silico* (молекулярний докінг) для вивчення їх спорідненості до специфічних біологічних мішеней.

Розраховані величини афінності сполук порівнювалися з результатами молекулярного докінгу до відомих інгібіторів дигідрофолатредуктази (DHFR, PDB код – 1RG7) [1], рецептора епідермального фактору росту (EGFR T790M, PDB код – 3ІКА) [2] та монокарбоксилатного транспортера 1 (MCT1, PDB код – 6LYY) [3]. В якості стандартних лігандів були використані такі низькомолекулярні

структури, як метатрексат (МТХ) [1], N-{3-[(5-хлор-2-{2-метокси-4-(4-метил-піперазин-1-іл)феніл)аміно}піримідин-4-іл)окси]феніл}проп-2-єнамід (0UN) [2], 3-метил-5-[[4~{R})-4-метил-4-оксиданіл-1,2-оксазолідин-2-іл]карбоніл]-6-[[5-метил-3-(трифторметил)-1-{H}-піразол-4-іл]метил]-1-пропан-2-іл-тієно-[2,3-d]піримідин-2,4-діон (EY0) [3], відповідно.

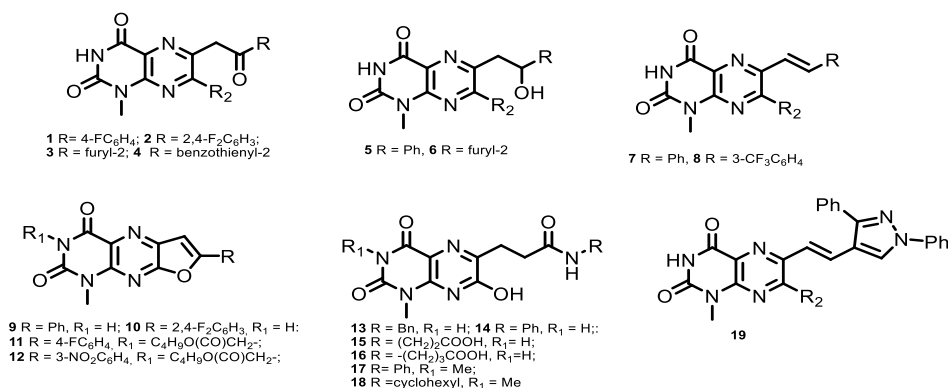


Рис. 1. Принципова будова 6,7-дизаміщених-2-оксо-2,3-дигідро-птеридин-4-(1H)-онів

Результати розрахунків показали (табл. 1), що досліджувані сполуки мають значні показники афінності щодо специфічних мішеней. Проте, звертає увагу на себе той факт, що найбільша спорідненість характерна саме до ферменту дигідрофолатредуктази, з 18 сполук 12 сполук мають афінність від -8.7 до -10.1 ккал/моль. Найбільш активними серед них є сполуки 1, 2, 4, 8-10, 12, 13, 17-19. Незважаючи на те, що вони відносяться до різних класів похідних, вони мають дещо спільне, а саме наявність у положенні замісників з вираженими акцепторними (4-фторфенільний, 2,4-дифторфенільний, 3-три-фторметилфенільний, 3-нітрофенільний та інші) або донорними властивостями (циклогексил). Наразі, зазначене може впливати як на таутомерну рівновагу, так і на конформаційну стабільність молекули, а безпосередньо на розміщення ліганду в активному центрі мішені.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

Таблиця 1 – Афінітність сполук **1-19** до активних сайтів DHFR (PDB код – 1RG7), EGFR T790M (PDB код – 3ІКА), МСТ1 (PDB код – 6LYY) ккал/моль

Сполука	Афінітність (ккал/моль) до DHFR (PDB код – 1RG7)	Афінітність (ккал/моль) до EGFR T790M (PDB код – 3ІКА) [4]	Афінітність (ккал/моль) до МСТ1 (PDB код – 6LYY)
1	-9.0	-7.8	-9.3
2	-8.8	-7.6	-9.5
3	-7.9	-7.0	-8.0
4	-9.4	-7.5	-9.8
5	-8.6	-7.1	-8.6
6	-8.1	-7.0	-7.8
7	-8.7	-7.3	-9.0
8	-9.7	-8.3	-9.8
9	-9.8	-7.7	-9.0
10	-9.4	-7.6	-9.5
11	-7.8	-7.8	-8.8
12	-9.0	-7.8	-8.7
13	-9.6	-7.7	-9.0
14	-8.8	-7.2	-8.9
15	-8.0	-6.0	-7.4
16	-7.9	-5.9	-7.8
17	-9.4	-7.7	-8.5
18	-9.1	-7.7	-8.5
19	-10.1	-7.6	-9.0
MTX	-8.7	-	-
OUN	-	-8.3	-
EY0	-	-	-9.4

Що стосується іншої мішені, а саме монокарбоксилатного транспортера 1, то і даному випадку з 18 сполук 5 (1, 2, 4, 8 та 10) сполук за афінністю перевищують стандартний ліганд (табл.1). Цікаво, що зазначені сполуки містять замісники з вираженими акцепторними властивостями, як відмічалось вище. Тоді як, до рецептора епідермального фактору росту спорідненість сполук незначна. Так, тільки сполука 8 має афінність на рівні стандартного ліганду.

Таким чином, проведені *in silico* дослідження дозволили виявити ряд ефективних інгібіторів дегідрофолатредуктази та монокарбоксилатного транспортера 1 з вірогідною протипухлинною дією, що потребує додаткового дослідження (візуалізація молекулярного докінгу, *in vitro* дослідження на клітинних лініях ракових пухлин).

Перелік літературних посилань

1. Pteridine–sulfonamide conjugates as dual inhibitors of carbonic anhydrases and dihydrofolate reductase with potential antitumor activity / S. M. Marques et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2010. Vol. 18, no. 14. P. 5081–5089. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2010.05.072> (date of access: 02.05.2024).

2. Discovery and Structural Optimization of N5-Substituted 6,7-Dioxo-6,7-dihydropteridines as Potent and Selective Epidermal Growth Factor Receptor (EGFR) Inhibitors against L858R/T790M Resistance Mutation / Y. Hao et al. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2016. Vol. 59, no. 15. P. 7111–7124. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b00403> (date of access: 02.05.2024).

3. Synthesis and Structure–Activity Relationships of Pteridine Dione and Trione Monocarboxylate Transporter 1 Inhibitors / H. Wang et al. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 57, no. 17. P. 7317–7324. URL: <https://doi.org/10.1021/jm500640x> (date of access: 02.05.2024).

4. Kyrylova D. V. Search for new EGFR inhibitors among substituted pteridine derivatives as potential antitumor agents using affinity calculations / D. V. Kyrylova. S. I. Okovytyy // The III All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scholars and Students "Modern Scientific and Technical Research in the Context of Linguistic Space": conference papers. – Dnipro, 2024.

НОВИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ ЗАМІЩЕНИХ 9-ОКСА-3-АЗАБІЦКЛО[3.3.1]НОНАНІВ

Козирєв Є.К., Пальчиков В.О.

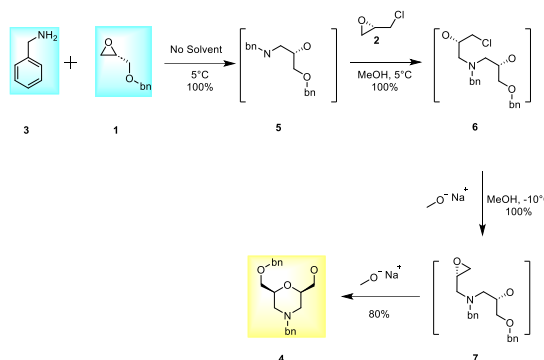
*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
49045, м. Дніпро, пр. Науки, 72*

Сучасні методи створення лікарських засобів створюють попит до нових біологічно активних молекул. Протягом останнього десятиліття біциклічні морфоліни незаслужено мало представлені порівняно з більш популярними морфолінами без біциклічної основи. Основна причина - відсутність практичних шляхів синтезу 9-окса-3-азабіцикло[3.3.1]нонанів.

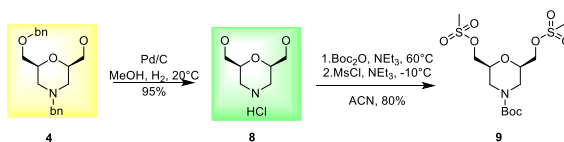
В рамках дослідної роботи ми були зацікавлені в розробці практичних шляхів вирішення цієї проблеми, яка дозволить отримати доступ до нових заміщених біциклічних морфолінів, що можуть бути використані для створення бібліотеки похідних для біоскрінінгу.

В своїх дослідженнях ми вирішили використовувати комерційно доступні: (R)-2-((бензилокси)метил)оксиран **1**, (R)-епіхлоргідрин **2** та бензиламін **3**. Оптимізація ключової стадії отримання (4-бензил-6-((бензилокси)метил)морфолін-2-іл)метанолу **4** привела до відкриття опрот синтезу цільової речовини. Стратегія являє собою поступове додавання (R)-2-((бензилокси)метил)оксирану **1** до бензиламіну **3** при температурі 5°C з утворенням проміжного (R)-1-(бензиламіно)-3-(бензилокси)пропан-2-олу **5** (вихід за даними ЯМР 100%). Наступне додавання (R)-епіхлоргідрину **2** за температури 5°C в полярному протонному розчиннику призвело до розкриття епоксидного циклу (R)-епіхлоргідрин **2** з утворенням наступного проміжного продукту (R)-1-(бензил((R)-3-(бензилокси)-2-гідроксипропіл)аміно)-3-хлоропропан-2-олу **6**. Додавання метилату натрію до реакційної суміші за температури -10 °C, призводить до утворення проміжного (R)-1-(бензил(((R)-оксиран-2-іл)метил)аміно)-3-(бензилокси)пропан-2-олу **7**, який в свою чергу під дією надлишку

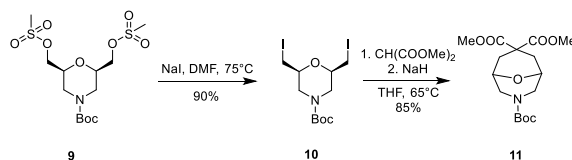
метилату натрію вступає в реакцію внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням ключового (4-бензил-6-((бензилокси)метил)морфолін-2-іл)метанолу **4**. Загальний вихід після чотирьох стадій склав 80%. Розроблена стратегія one-pot синтезу морфоліну **4** показала високу ефективність та може бути корисна для подальшого розвитку хімії заміщених морфолінів.



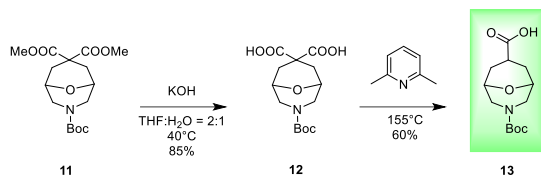
Подальше каталітичне гідрування обох бензильних угруповань над Pd/C в атмосфері водню призвело до утворення (морфолін-*цис*-2,6-дііл)диметанолу **8**, вихід склав 95%. Подальше перетворення гідрофільного (морфолін-*цис*-2,6-дііл)диметанолу **8** в гідрофобний *трет*-бутил 2,6-біс(((метилсульфоніл)окси)метил)морфолін-4-карбоксилат **9**, відбулося завдяки послідовному утворенню одного N-Вос захисту та двох сульфо-естерів. Реакція проходить в надлишку триетиламіну (NEt₃) з виходом сполуки **9** на рівні 80%.



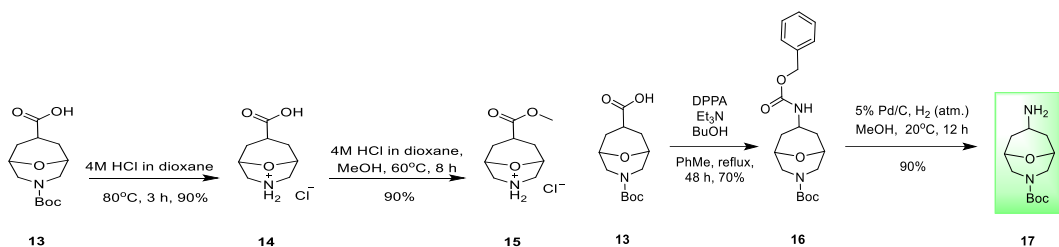
Наступний етап передбачає перетворення сульфо-естеру **9** у відповідний йодид **10** з виходом 90% та подальше подвійне алкілування диметилмалонату (CH(COOMe)₂) в полярному апротонному розчиннику під дією гідриду натрію (NaH) призвело до біциклічного морфоліну **11**.



Лужний гідроліз **11** під дією гідроксиду калію (KOH) призвів до похідного дикарбонової кислоти **12** з виходом 85%, яку піддавали реакції високотемпературного декарбоксілювання за допомогою лутидину (2,6-диметилпіридину) з метою синтезу ключової 3-(*трет*-бутоксикарбоніл)-9-окса-3-азабіцикло[3.3.1]нонан-7-карбонової кислоти **13** з загальним виходом на рівні 60%.



Наступне знаття Boc-захисту з похідного **13** та естерифікація в кислих умовах в присутності метанолу призвела до амінокислоти **14** та аміноестеру **15** з виходом 90% на кожній стадії. Похідне **13** піддано модифікованому перегрупованню Курціуса під дією DPPA в присутності Et₃N і BuOH, що призвело до утворення N-Cbz-захищеного аміну **16** з виходом 70%. Відщеплення Cbz-групи протікало за умов каталітичного гідрування в метанолі за участі Pd/C. Вихід важливого похідного біциклічного морфоліну **17** склав 90%.



Таким чином, нами було успішно вирішено задачу розробки оригінального методу синтезу похідних 9-окса-3-азабіцикло[3.3.1]нонан-7-карбонової кислоти.

**СИНТЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ 2-R-[1,2,4]-
ТРИАЗОЛО[1,5-с]ХІНАЗОЛІНІВ**

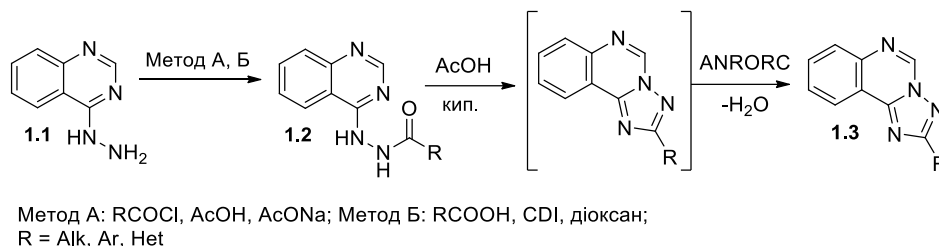
Синявський С.В., Бершак А.Ю., Романовська А.О., Коптева С.Д.,
Коваленко С.І., Воскобойнік О.Ю.

*Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара,
м. Дніпро, пр. Науки, 72*

Заміщені хіназоліни та їх конденсовані аналоги є привабливими об'єктами для раціонального дизайну біологічно активних сполук, як прототипів інноваційних лікарських засобів. Це обумовлено тим, що хіназоліновий фрагмент є структурним елементом багатьох природних алкалоїдів, а синтетичні аналоги характеризуються різноманітною біологічною активністю та знаходять широке застосування у медичній практиці. Описані в літературі способи синтезу заміщених 2-R-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів включають в себе декілька підходів: анелювання триазолового циклу до хіназолінового фрагменту (**I**), тандемне формування (**II**) та формування піримідинового циклу на основі 2-(1,2,4-триазоліл-5)аніліну (**III**). З врахуванням зазначеного та доступу вихідних речовин нами проведено синтез 2-R-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів за **I** та **II** підходом, проведена їх порівняльна характеристика з метою використання, одного із них, як препаративного методу.

Перший підхід до синтезу 2-R-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолінів (**1.3**) заснований на гетероциклізації (3*H*-хіназолін-4-іліден)гідразидів карбонових кислот (**1.2**) в оцтовій кислоті (схема 1). Сполуки **1.2** отримували взаємодією 4-гідразинохіназоліну (**1.1**) з комерційними доступними хлорангідридами карбонових кислот або активованими карбоновими кислотами за карбонілдіімідазольним методом. При цьому з виходами 60-96% утворюються сполуки **1.3**. Важливо, що у даному випадку проміжні [4,3-с]-ізомери піддаються ANRORC-перегрупуванню у відповідні [1,5-с]-серії.

Схема 1



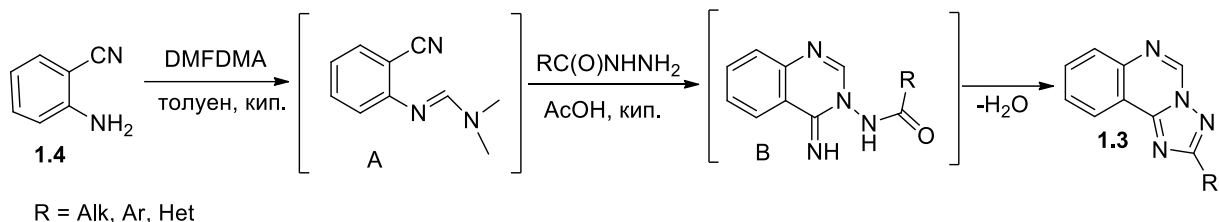
Одним із основних чинників для збільшення виходів кінцевих продуктів є видалення води із реакційного середовища та збільшення тривалості реакції, у випадку поліконденсованих ароматичних або гетероциклічних сполук час реакції збільшується до 4 год. *Позитивним аспектом* даної гетероциклізації є можливість її проведення «*one pot*» методом у випадку використання хлорангідридів карбонових кислот, а до *недоліків* даного методу слід віднести, особливості синтезу вихідної сполуки (**1.1**), а саме багатостадійність (3 стадії), використання шкідливих реагентів (пентахлорид фосфору, хлороксид фосфору, хлороформ, гідразин гідрат, пентасульфід фосфору, ксилол, піридин тощо) у залежності від використаних підходів.

Інший опрацьований нами синтез 2-R-[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]хіназолінів (**1.3**) є «*one pot*» метод (II) заснований на використанні в якості вихідної сполуки, комерційно доступного 2-амінобензонітрилу (**1.4**). Останній при взаємодії з *N,N*-диметилформаїдом диметилацеталем (DMF-DMA) кількісно утворює проміжний *N'*-(2-ціанофеніл)-*N,N*-диметилформ-імідамід (A), який після відгонки надлишку реагенту та толуена, при взаємодії з гідрازیдами карбонових кислот у оцтовій кислоті формує сполуки **1.3** (схема 2). Вихід цільових продуктів складає 60-92%.

Одним із *позитивних чинників* гетероциклізації є можливість її проведення «*one pot*» методом, а до *недоліків* даного методу слід віднести

додатковий синтез гідразидів карбонових кислот. Важливо, що на дану гетероциклізацію практично не впливає характер замісника біля гідразидної групи, на відміну від попереднього методу.

Схема 2



Проведений порівняльний аналіз ЯМР ¹H спектрів показав, що в даних випадках утворюються індивідуальні та подібні за будовою трициклічні системи (1.3) (рис. 1). До характеристичних особливостей даних гетероциклічних систем необхідно віднести резонування синглетного протону положення 5 у слабому полі (9.2-9.8 м.ч.).

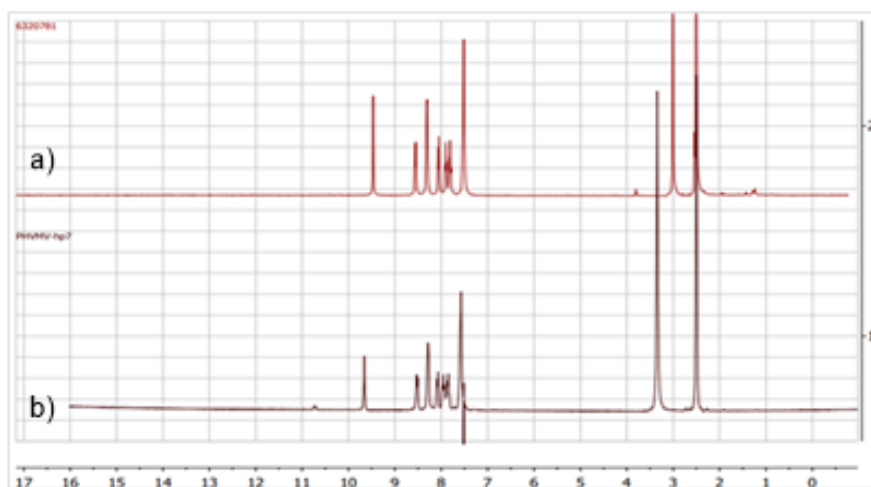


Рисунок 1. ЯМР ¹H спектр (DMSO d₆, 400 Гц) 2-феніл-[1,2,4]-триазоло[1,5-с]хіназоліну отриманого за методом I (а) та методом II (б).

Отже, з досліджених методів найбільш препаративним є «one pot» метод II, який характеризується регіоселективністю, достатньо високими виходами цільових продуктів та відсутністю токсичних реагентів.

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГІО- ТА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТІ
ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОЇ
ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ 2-(БУТ-3-ИН-1-ІЛТІО)-3-ФЕНІЛХІНАЗОЛІН-
4(ЗН)-ОНУ ПІД ДІЄЮ ГАЛОГЕНІВ**

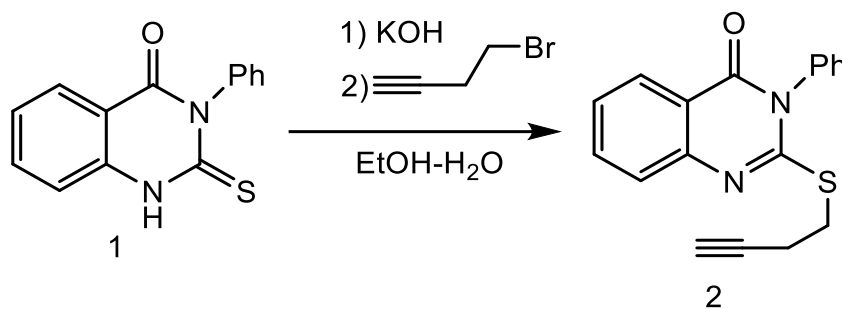
Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю.

Державний вищий навчальний заклад

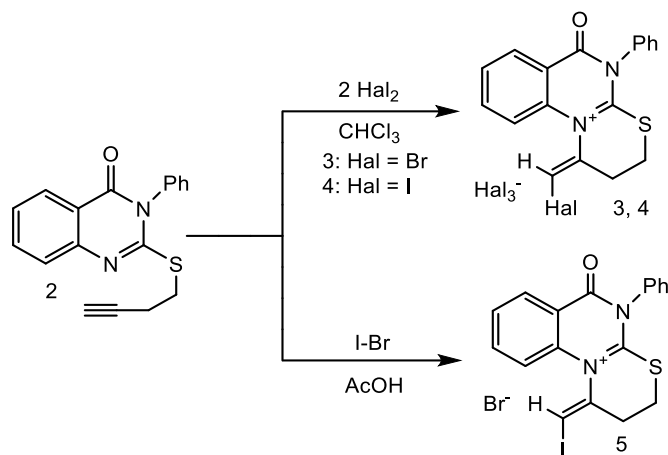
«Ужгородський національний університет»

Хіназоліни та його конденсовані аналоги проявляють високу біологічну активність, а також є інгібіторами ферментів, антагоністами рецепторів та входять до складу антибіотиків. Їх також використовують у синтезі фармацевтичних препаратів та компонентів для органічної електроніки. Це зробило їх предметом активних наукових досліджень і джерелом численних публікацій у науковій літературі. В останні роки інтерес до хіназолінів значно зріс, особливо у контексті розвитку нових методів синтезу та вивчення їх біологічної активності. На даний час одним із найбільш перспективних та потужних методів синтезу конденсованих хіназолінів є реакції електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації. В літературі наведено ряд робіт по електрофільній циклізації алільних та пропаргільних похідних хіназолін-4-ону, натомість, літературні дані по електрофільній циклізації термінальних бутинільних тіоестерів хіназоліну відсутні. Такі субстрати в реакціях з електрофільними реагентами внаслідок гетероциклізації можуть аелювати додатковий азагетероцикл до хіназоліну з екзоциклічним С=C зв'язком, що створює передумови для дослідження регіо- та стереоселективності процесу електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації. Тому дослідження галогенування бутинільного тіоестеру хіназолін-4-ону є актуальним завданням.

Вихідним субстратом для дослідження регіо- та стереоселективності процесу електрофільної гетероциклізації вибрано термінальний бутинільний тіоетер хіназоліну — 2-(бут-3-ин-1-ілтіо)-3-фенілхіназолін-4(3*H*)-он **2**, який одержували реакцією алкілування 2-тіоксо-3-феніл-2,3-дигідрохіназолін-4(1*H*)-ону **1** відповідними бутиніл бромідом в спиртоволужному середовищі.



Довжина вуглецевого ланцюга термінального алкінільного замісника може змінювати регіохімію процесу галогенотетрациклізації. Реакцію тіоетеру **2** з надлишком бром та йоду проводили в хлороформі, а броміду йоду в оцтовій кислоті при кімнатній температурі та постійному перемішуванні реагентів (бром — 8 годин, йод — 24 години, броміду йоду — 16 год). Встановлено, що в результаті реакції відбувається анелювання тіазинового циклу до остова хіназоліну з утворенням тригалогенідів **3**, **4** та моноброміду **5** 1-(галогенометиліден)-6-оксо-5-феніл-2,3,5,6-тетрагідро-1*H*-[1,3]тіазино[3,2-*a*]хіназолінію. Склад солей **3-5** доведено елементним аналізом.



Для визначення конфігурації екзоциклічної галогенометиліденової групи було проведено дослідження ЯЕО (NOE) сполуки **4** в якому знайдені кореляції між протоном групи =CH-I (7.34 м.ч.) та С-10 атомом хіназолінового циклу (7.89 м.ч.) із значенням КССВ 70 Hz (Рис. 1). Наявність даної взаємодії свідчить про утворення *E*-ізомеру. Хімічний зсув сигналів протонів галогенометиліденової групи триброміду **3** та моноброміду **5** становить 7.27 м.ч. та 7.34 м.ч. відповідно, що дозволяє стверджувати, що електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація бутинільного тіоетеру **2** під дією галогенів відбувається стереоселективно з утворенням солей тіазинохіназолінів *E* конфігурації.

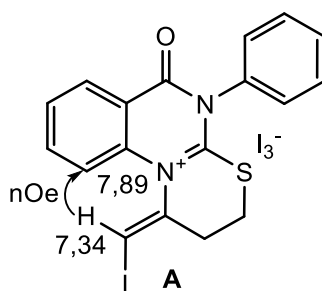


Рис. 1. Дані спектрів гомоядерних кореляцій трийодиду **4**.

Таким чином, галогенування термінально незаміщеного бутинільного тіоетеру хіназоліну відбувається регіо- та стереоселективно з утворенням біоперспективних галогенідних солей *E*-конфігурації.

Секція
**ХІМІЯ ТА ХІМІЧНА
ТЕХНОЛОГІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

Керівник: доц., канд. хім. наук Косіцина Олена Сергіївна

Секретар: доц., канд. хім. наук Поджарський Михайло Абрамович

ВИРОБНИЦТВО СПІВПОЛІ(СТИРОЛ/ДИВІНІЛБЕНЗОЛУ) МЕТОДОМ СУСПЕНЗІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Шкуренко О.М., Поджарський М.А.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
вул. Ніла Армстронга, 22, Дніпро, 49010, Україна.

Суспензійний метод спіполімеризації є одним з найпоширеніших у синтезі полімерів та забезпечує високу ефективність і контроль над вихідним продуктом, що має досить велику гарантію якості та. Структурні особливості стиролу та дивінілбензолу (ДВБ) дозволяють отримувати полімери з різними фізико-хімічними властивостями в залежності від пропорцій компонентів реакційної маси. Дані спіполімери використовуються у виробництві еластомерів, пластиків, покриттів та інших полімерних матеріалів. Вони відрізняються високою термічною стійкістю та не піддаються окисненню, еластичні та витривалі до механічних навантажень [1].

Метою даної роботи є розробка технологічної схеми і обрання оптимальних умов виробництва спіполімеру стиролу та дивінілбензолу.

Розроблена технологічна схема наведена на рис. 1.

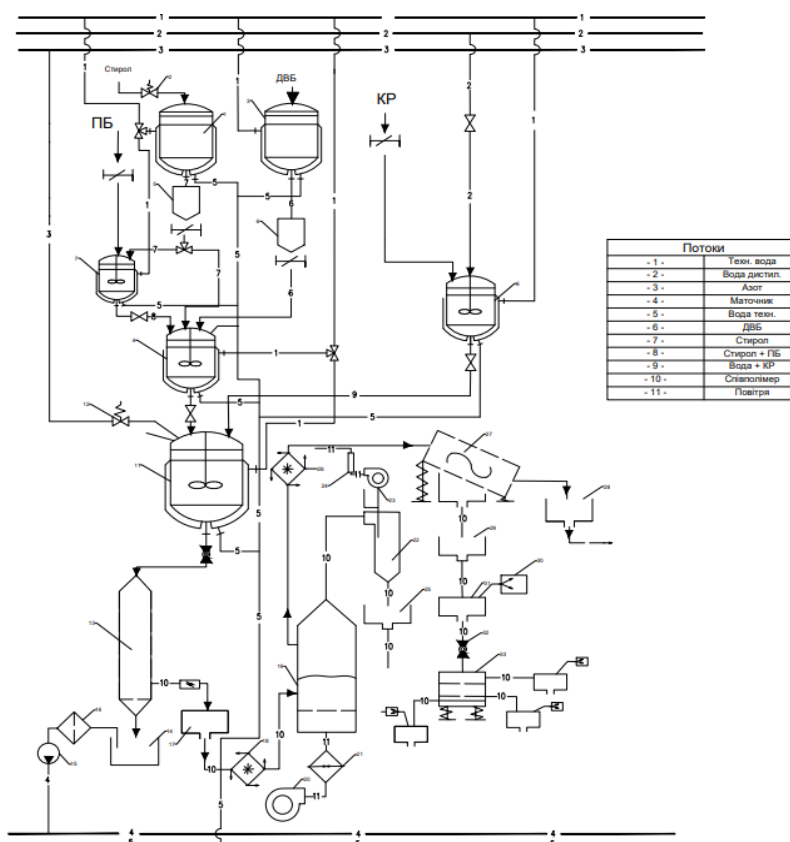


Рис. 1 – Технологічна схема виробництва

Стирол зі складу по трубопроводу подають у збірник 1 з охолоджуваною розсолем сорочкою. ДВБ зберігають у збірнику 3, також охолоджуваному розсолем. Стирол із збірника дозують тиском азоту через ваговий мірник 5. ДВБ дозують із збірника № тиском азоту через ваговий мірник 6. Пероксид бензоїлу завантажують у збірник 4 у вигляді розчину у стиролі, який готують в охолоджуваному розсолем реакторі-змішувачі 7, куди через ваговий мірник 5 завантажують розраховану частину стиролу і порцію пероксид бензоїлу. Дисперсну систему готують перед кожною операцією і нагрівають до 70 °С. Крохмаль завантажують у вигляді водної суспензії. Після завантаження суспензії вміст реактора нагрівають до 98 °С при перемішуванні, після чого охолоджують до 60 °С.

Стадію співполімеризації проводять в реакторі-полімеризаторі 8 з обігрівально-охолоджувальною оболонкою і мішалкою. Після очистки і промивки внутрішніх поверхонь, вмикають перемішування та з реактора 8 завантажують дисперсну систему за допомогою стисненого повітря. Потім з реактора 6 подають дисперсну фазу під тиском азоту. Після завершення диспергування реактор герметизують та стабілізують температуру.

Після завершення співполімеризації і охолодження реакційна суміш самоплином зливається в емальовану промивну колону 13 з нижнім дренажним пристроєм, через який маточник за допомогою стисненого повітря віджимають у збірник 14, з якого насосом через сітчасту пастку 16 відкачують на утилізацію. Віджятий співполімер пневмотранспортом у тоці повітря надходить у герметичний бункер 17. Вологий співполімер з бункера за допомогою секторного живильника подають до сушарки з киплячим шаром 19. Сушіння вологого співполімеру здійснюють повітрям, що нагнітається вентилятором високого тиску 20, нагрітим до 70 °С у калорифері 21.

Повітря після сушіння співполімеру викидається в атмосферу, попередньо проходячи очистку в циклоні 22. Співполімер з циклону зсипають у бункер 25. Сухий співполімер за допомогою секторного живильника подається у барабанний грохот 27. Непросіяний продукт попадає у бункер 28, з якого за допомогою пневмотранспорту надходить на утилізацію. Просіяний співполімер зсипається в бункер 29, з якого періодично за допомогою вакуум-транспорту 30 надходить до бункеру 30, з якого подається у вібраційний грохот 33 для розсіву на нормовані фракції співполімеру та дрібну некондиційну фракцію менше 0,25 мм.

Експериментальним шляхом [1] були визначені співвідношення реагентів та ініціатора з урахуванням чистоти продуктів у реальних умовах виробництва. Також було визначено, що термічна стійкість готового полімеру підвищується зі збільшенням кількості дивінілбензолу у реакційній суміші. Температура та кількість ініціатора впливає на конверсію, також збільшується кількість радикалів, що може призвести до зменшення розмірів

кульок [1]. У результаті вивченої інформації була розрахована кількість необхідних реакційних компонентів.

Масові співвідношення речовин у реакційній масі

Дисперсна фаза		Дисперсійне середовище	
Речовина	Кількість, м. ч.	Речовина	Кількість, м. ч.
Стирол	100	Вода	240–320
ДВБ 63 %-й	5,5–10,5	Диспергатор-стабілізатор	1–2
Пероксид бензоїлу	0,45–0,55		
Пороутворювач	0–110		

Реактором синтезу було обрано апарат з еліптичним днищем та привареною кришкою номінальним об'ємом та якірною мішалкою. Також необхідно враховувати, що процес відбувається під надлишковим тиском азоту 0,2 МПа. Внутрішній діаметр такого апарату складає 1800 мм. Ключовим фактором є відношення діаметру апарату до діаметру мішалки. Для якірної мішалки це відношення повинно складати 1,05-1,3, отже обираємо мішалку діаметром 1600 мм [2].

Для сушки гранул співполімеру було обрано однокамерну сушарку киплячого шару. За рахунок наявного циклону, є змога очищувати повітря для дотримання екологічних норм та зменшення шкідливості виробництва.

Література

1. Gupta D.C. Suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene: Formation of beads. // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – С. 3559–3563.
2. Белкин Д.И. Выбор и расчёт аппаратов с мешалками в обучающем проектировании – Рубежное: РФ СНУ Имени Владимира Даля, 2005. – 237 с.

НОВІ ШЛЯХИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ТРИГЛІЦЕРИДІВ

Гевкалюк В.О., Мірошніченко А.В., Борис І.В.

Чобіт М.Р., Панченко Ю.В.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

e-mail: maksym.r.chobit@lpnu.ua

Через швидке ускладнення екологічної ситуації на планеті, негативний вплив техногенних чинників на здоров'я і безпеку життєдіяльності людини, особливої уваги для науковців набувають дослідження, спрямовані на одержання певного класу речовин (мономерів, поверхнево-активних речовин, модифікаторів), які здатні до біологічного розкладу, біосумісних та нетоксичних.

У цьому плані перспективними є речовини на основі рослинних олій, які містять у своєму складі тригліцериди жирних кислот з певною кількістю ненасичених зв'язків. Функціоналізація рослинних олій (включаючи харчові, неїстівні та відпрацьовані олії) до епоксидів привертає значну увагу дослідників з наукових шкіл та промисловості, оскільки вони є відновлюваними, універсальними, стійкими, нетоксичними і екологічно чистими. Вони можуть частково або повністю замінити шкідливі фталатні пластифікатори. Рослинні олії, що складаються переважно з тригліцеридів, відіграють важливу роль у хімічній промисловості завдяки притаманній їм біодеструкції, доступності, різноманітності модифікацій, а також через екологічні проблеми та дефіцит нафтових джерел. За даними експертів і аналітиків Foreign Agricultural Service/USDA у 2022 р. світове виробництво всіх видів рослинної олії досягло 214,79 млн тон. Рослинні олії широко використовуються як попередники для виробництва мастильних матеріалів, косметичних засобів, ПАР, фарбувальних складів, покриттів та смол. Відходи рослинних олій, а також нежирні олії, такі як талова, ятрофа та бавовняна олія стали альтернативними перспективними джерелами тригліцеридів, які ще не мають суттєвого використання, оскільки вони мають потенціал для

задоволення вимог матеріалів з низькою ціною, не складаючи конкуренцію харчовим культурам. Крім того, неправильна утилізація відходів рослинних олій призводить до виснаження кисню, що сильно шкодить водному життю. Технологічна валоризація відпрацьованих олій може вирішити таке серйозне екологічне питання. Разом з тим, відповідна система управління збиранням та аналіз якості відпрацьованих олій повинні бути впроваджені для задоволення вимог щодо валоризації. Щорічне виробництво відходів рослинних олій становить приблизно понад 700000 тон у ЄС та 4,5 мільйони тон у Китаї. Поза сумнівом це привабливі джерела для виготовлення цінних продуктів.

Використовуючи відповідні процеси, реагенти та каталізатори, рослинні олії можуть бути модифіковані в альтернативні сполуки за допомогою різних реакцій, таких як, галогенізація, карбоксилювання, прищеплення кислотних груп неорганічних кислот (наприклад, сульфатних та фосфатних). Такий шлях дозволить розширити перелік сировини для одержання поверхнево-активних речовин у побуті та технічному напрямку, модифікаторів для різних за природою поверхонь, проміжних реагентів для синтезу нових речовин. Прищеплення кислотних груп дозволить розширити номенклатуру поверхнево-активних речовин різного призначення, це також дозволить

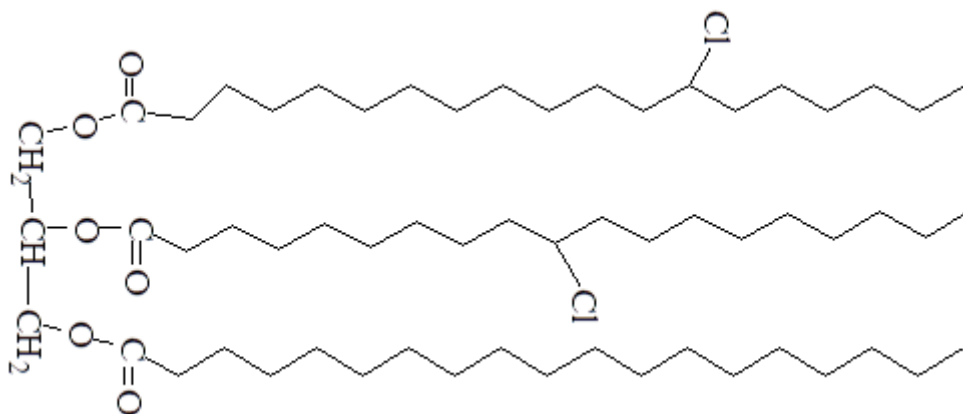


Рис.1 Хлорована соняшникова олія.

замінити джерела сировини нафтового походження на рослинні, що є значно екологічнішим. Останнє дуже актуально на сьогоднішній день.

У роботі представлено дослідження щодо хлорування соняшникової олії. Кінцевий продукт був одержаний реакцією хлорування ненасичених груп в кислому середовищі, а саме, подвійних зразків, які присутні в ланцюгах молекул тригліцеридів:

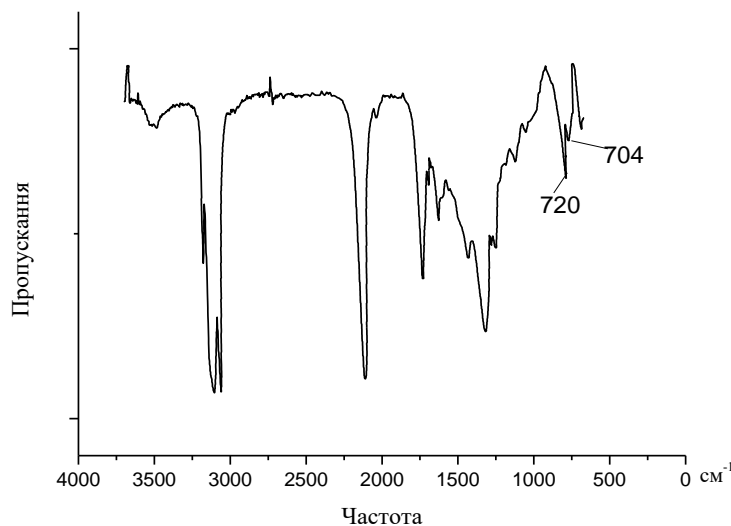


Рис.2. ІЧ-спектр хлорованої соняшникової олії

За результатами проведених досліджень одержано ряд нових видів модифікованої соняшникової олії. Її структура підтверджена методом ІЧ-спектроскопії. З використанням одержаних продуктів проведені реакції синтезу високомолекулярних сполук. Одержані поверхнево-активні речовини здатні ефективно диспергувати у водному середовищі гідрофобні сполуки (барвники, жир тощо).

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІЕТИЛЕНУ У ПРОГРАМІ CHEMCAD

Приймаченко В.В., Поджарський М.А.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

49010, м. Дніпро, пр. Науки, 72

Поліетилен є термопластичним насиченим полімером, який завдяки своїм властивостям знайшов широке використання у багатьох галузях, що в свою чергу зумовило потребу у його масовому виробництві. В даній роботі засобами програмного пакету CHEMCAD проведено математичне моделювання процесу його виробництва з метою можливого вдосконалення технології.

На основі аналізу інформації про процес, отриманої з спеціалізованих джерел[1–4], збудована модель технологічної схеми виробництва (рис. 1) та проведений пошук шляхів його оптимізації.

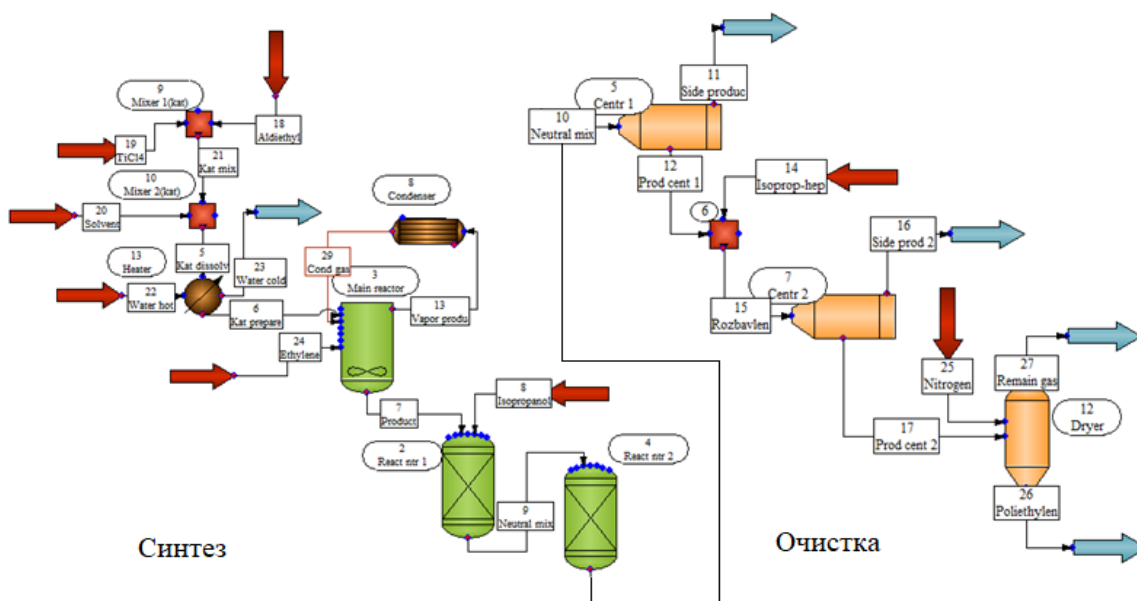


Рис.1 – Модель процесу синтезу поліетилену при низькому тиску.

Модель складається з двох блоків: синтезу полімеру і його очистки. На вхід надходить суміш каталізатору, яка потім розбавляється вуглеводним розчинником, етилен та водень. Після реакції полімеризації суміш нейтралізується та очищується, після чого залишається чистий поліетилен.

Оптимізація полягає в знаходженні найбільш прийнятних підходів виробництва, тобто максимальному збільшенні ефективності. У рамках

моделювального процесу це являє собою пошук екстремумів функціональних залежностей між вихідними і вхідними параметрами.

Для пошуку оптимальних величин вхідних параметрів для виробництва продуктивністю 5000 кг етилену проводилися експерименти з моделлю, в яких змінювалися величини наступних вхідних параметрів:

- перша складова каталізатору ($TiCl_4$)– 1–60 кг;
- друга складова каталізатору ($Al(C_2H_5)_2Cl$)– 1–60 кг;
- регулятор молекулярної маси (H_2)– 10–100 кг;
- розчинник (Гексан) – 1000–3000 кг;
- температура –80–120°C;
- тиск – 0,1–0,4 МПа.

Перевірялися різні значення та комбінації умов. При змінненні співвідношень двох частин каталізаторів в більшу сторону загальна ефективність процесу полімеризації спадала. Серед застосованих значень та кількості, найбільша ефективність каталізатору спостерігалася при співвідношенню 0,9.

При значному збільшенні розчинника відносно цільового реагенту, ефективний вихід скорочувався. Так при зменшенні кількості розчиннику з 2400 кг до 1600 кг, спостерігалася збільшення виходу на 0,004 кг. Найбільший вихід продукту становив 4999,982 кг при значенні розчиннику у 1000 кг.

Зміна температур та/або тиску не призвела до суттєвих змін. Зміна кількості водню в більшу сторону хоча й покращувала результативність, але не суттєво порівняно з збільшенням витрат. За результатами дослідження моделі вдалося показати можливість значного зниження кількості вхідних речовин при деякому збільшенні кількості продукту. Покращення технологічного процесу також можливе шляхом підбору більш сумісного для етилену розчинника.

Перелік посилань

1. Polyethylene, HDPE Process by Univation Technologies, LLC [Електронний ресурс] – режим доступу: <https://www.oilngasprocess.com/petrochemical/polyethylene-process-by-univation-technologies-llc.html>
2. Polyethylene, HDPE Process by LyondellBasell – режим доступу: <https://www.oilngasprocess.com/petrochemical/polyethylene-hdpe-process-by-lyondellbasell.html>

Секція
**ФІЗИЧНА ТА
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Керівник: доц., канд. хім. наук Стець Надія Вікторівна

Секретар: доц., канд. хім. наук Плясовська Катерина Андріївна

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІВАЛАТІВ 3d- МЕТАЛІВ ТА АЗОТВІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ЛІГАНДІВ

Павлеї І.М.^{1,2}, Сотнік С.О.^{1,2}, Яремов П.С.¹, Колотілов С.В.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,
м. Київ, Україна

² НВП «Єнамін», м. Київ, Україна

Утилізація CO₂ шляхом перетворення в промислово корисні речовини, такі, як циклічні карбонати та полікарбонати, метанол, диметилловий етер тощо, є важливою задачею хімічної індустрії. Пористі координаційні полімери (ПКП) є перспективними адсорбентами CO₂ і перспективними каталізаторами реакцій за його участю.

Мета роботи полягала у встановленні впливу будови ПКП [Fe₂NiO(Piv)₆L]_n, що містять в порах некоординовані атоми азоту – основні центри Льюїса – на сорбційну здатність таких систем у відношенні CO₂, а також їх каталітичної активності в реакції приєднання CO₂ до епоксиду стиролу. В роботі досліджено ПКП [Fe₂NiO(Piv)₆(PTZ)]_n з DMF (DMF = N,N-диметилформамід) (1), [Fe₂NiO(Piv)₆(4-TRP)]_n з DMF (2) та CHCl₃ (3) і [Fe₂NiO(Piv)₆(2-TRP)]_n з DMF (4), де Piv – півалат аніон, 4-TRP – 1,3,5-трис-(пірид-4-ил)-піридин, 2-TRP – 1,3-ди-(пірид-2-ил)-5-(пірид-4-ил)-піридин та PTZ – (1,3,5- трис-(пірид-4-ил)-триазин). Кристалізація цих ПКП з диметилформаміду призводила до утворення більш впорядкованих кристалів порівняно з кристалізацією з хлороформу.

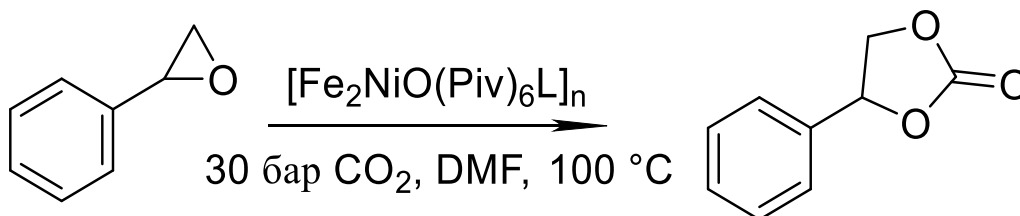


Рис.1. Схема реакції приєднання CO₂ до епоксиду стиролу.

Реакцію приєднання CO_2 до епоксиду стиролу проводили в N,N-диметилформаміді при температурі $100\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску CO_2 30 бар протягом 22 годин в присутності ПКП **1-4**. Встановлено, що в результаті реакції утворюється 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он з виходом 30-45 % в залежності від ПКП (Рис. 1). В аналогічних умовах без додавання ПКП вихід 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону становить 15%, а при заміні N,N-диметилформаміду на діоксан та відсутності ПКП реакція взагалі не відбувається. Таким чином, основна природа розчинника сприяє приєднанню CO_2 до епоксиду в присутності ПКП.

За даними сорбції азоту при 77 К, значення площі поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) зразків ПКП **1-3**, розраховані за моделлю BET, приблизно однакові і становлять $\approx 700\text{ м}^2/\text{г}$. Значення $S_{\text{ВЕТ}}$ ПКП **4** на основі 2-ТРР становить всього $14\text{ м}^2/\text{г}$. Об'єм адсорбованого CO_2 для ПКП **1-3** при атмосферному тиску і температурі 296 К становить близько $11\text{ см}^3/\text{г}$, для ПКП **4** – $4,2\text{ см}^3/\text{г}$. Найнижчі адсорбційні характеристики ПКП **4** за азотом та CO_2 узгоджуються з будовою 2-ТРР, яка не сприяє утворенню пористої структури, на відміну від 4-ТРР та PTZ.

Головним чинником, що впливає на адсорбцію CO_2 , а також на каталітичну продуктивність отриманих в роботі ПКП в реакції приєднання CO_2 до епоксиду стиролу, є кристалічна будова ПКП, а не кількість основних центрів в складі ПКП - некоординованих атомів азоту гетероциклічних лігандів.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТА КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА СПЛАВІВ
КАНТОРА, ЛЕГОВАНИХ БЕРИЛІЄМ І КАРБОНОМ**

Корчуганов К.С.¹, Полонський В.А.², Медведєва І.А.¹, Стець Н.В.²

¹*КЗО «Науковий медичний ліцей «Дніпро» Дніпропетровської
обласної ради», Дніпро, Україна*

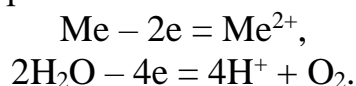
²*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
пр. Науки, 72, 49010, Дніпро, Україна*

Виклики сьогодення посилили увагу до розробки, створення та дослідження такого класу металевих сполук, як високоентропійні сплави. Актуальність та перспективність вивчення таких сплавів обумовлена широким діапазоном областей їх застосування, їхніми унікальними механічними, кріо- та жароміцними, корозійними, магнітними й електричними властивостями. Найбільше всього досліджено сплав Кантора. Легування Карбоном, Бором або Берилієм додає йому вдалого балансу міцності та пластичності. Тому, об'єктом дослідження стали такі сплави: 20 ат.% Co, 20 ат.% Cr, 20 ат.% Fe, 20 ат.% Mn, 20 ат.% Ni (сплав Кантора), (умовно позначений, як «сплав Кантора»); 16,67 ат.% Co, 16,67 ат.% Cr, 16,67 ат.% Fe, 16,67 ат.% Mn, 16,67 ат.% Ni, 16,67 ат.% Be, (умовно позначений, як «сплав Кантора + Be»); 15,83 ат.% Co, 15,83 ат.% Cr, 15,83 ат.% Fe, 15,83 ат.% Mn, 15,83 ат.% Ni, 15,83 ат.% Be, 5,00 ат.% C, (умовно позначений, як «сплав Кантора + Be + C»).

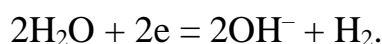
Були використані зразки високоентропійних сплавів двох видів – литі та загартовані з рідкого стану. Методика виготовлення таких сплавів представлена в роботі [1]. Перед проведенням електрохімічних і корозійних досліджень отримані зразки литих сплавів ретельно полірувались на точильному верстаті до отримання поверхні без видимих дефектів. Електрохімічні дослідження виконані за допомогою потенціостату ПІ-50-1 та програматору ПР-8 з використанням конусної комірки, яка через гумову прокладку щільно притискалась до обраної ділянки поверхні зразка площею 0,1 см². В якості приладу для реєстрації вольтамперограм використовувався USB-осцилограф, який дозволяв фіксувати i , E – залежності засобами програми DiSco. Допоміжним електродом була платинова пластинка площею 2 см². Всі потенціали вимірювались відносно хлоридсрібного напівелемента, з'єданого з коміркою електролітичним містком. Дослідження проведені в 3,5% нейтральному розчині натрій хлориду. Величина рН розчину контролювалась за допомогою іонміра ЕВ-74 та корегувалась додаванням відповідних речовин (лугу або кислоти) до значення $7,0 \pm 0,1$. Температура розчину під час експериментів $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В ході поляризаційних вимірювань розчин не перемішувався. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с. Мікроскопічні дослідження проводились за допомогою металографічного мікроскопу МІМ-7. В ході досліджень були визначені величини

стаціонарних електродних потенціалів ($E_{ст}$) литих і загартованих з рідкого стану сплавів. З'ясовано, що сплав Кантора та сплав Кантора + Ве поводять себе майже ідентично і мають однакове значення $E_{ст} = -0,29$ В. Додаткове легування Карбоном зміщує значення $E_{ст}$ в бік більш негативних значень до $-0,35$ В. Для сплавів, загартованих з рідкого стану, отримані більш позитивні значення $E_{ст}$, що може вказувати на їхню кращу корозійну тривкість.

Поляризаційні вимірювання проводились з метою визначення зон електрохімічної інертності всіх досліджених зразків сплавів. Методика експерименту представлена такими операціями. Спочатку занурена в розчин NaCl поверхня сплаву набуває значення стаціонарного потенціалу. Стан поверхні металу в таких умовах невідомий, певні компоненти сплаву можуть бути в активному стані, інші – в пасивному. За допомогою потенціостату величина цього потенціалу поступово з невеликою швидкістю (1 мВ/с) змінюється в сторону більш позитивних значень до досягнення ділянки зростання густини струму, коли починає відбуватись активне окиснення поверхні зразка та окиснення води з виділенням кисню:



Після досягнення величини анодного струму $i_a = 2$ мА/см² напрям розгортки потенціалу швидко змінювався на протилежний. В цьому напрямку відбувається катодна поляризація поверхні зразка. Після проходження ділянки інертності оксиди починають поступово відновлюватись і для достатньо від'ємних значень потенціалу на вільній від оксидів поверхні зразка починають відновлюватись молекули води з виділенням водню:



Спостерігається зростання катодного струму. Після досягнення $i_k = 2$ мА/см² напрям розгортки потенціалу знову змінювався на протилежний. Поляризаційна залежність, отримана на третьому циклі розгортки потенціалу дозволяє отримати найбільш достовірну інформацію про зону електрохімічної інертності досліджуваного зразка – це ділянка i, E -залежності, на якій величина густини струму є близькою до нуля.

В області від'ємних потенціалів всі зразки поводять себе інертно приблизно за потенціалу $-1,0$ В, що свідчить про однаковий характер катодного процесу. В області позитивних потенціалів найбільш інертним є сплав Кантора – до $0,0$ В; сплав Кантора+Ве – інертний до $-0,1$ В. Найменша зона електрохімічної інертності спостерігається для сплаву Кантора+Ве+С: від $-1,0$ В до $-0,3$ В.

Для всіх досліджуваних литих сплавів поляризаційні залежності були представлені в напівлогарифмічних координатах і за точками перетину дотичних до катодної і анодної гілок графіку були розраховані

величини густин струмів корозії. Для сплаву Кантора $i_{\text{кор}}$ дорівнює $7,31 \cdot 10^{-7}$ А/см², для сплаву Кантора+Ве – $2,10 \cdot 10^{-7}$ А/см², для сплаву Кантора+Ве+С – $1,05 \cdot 10^{-6}$ А/см². Отримані результати цілком корелюють зі значеннями $i_{\text{кор}}$, отриманими для сплаву Кантора іншими авторами – $8,79 \cdot 10^{-7}$ А/см² [2]. Величина $i_{\text{кор}}$, розрахована для сплаву Кантора+Ве, загартованого з рідкого стану, має значення на порядок менше, ніж для такого ж литого сплаву – $2,88 \cdot 10^{-8}$ А/см² та $2,10 \cdot 10^{-7}$ А/см² відповідно.

Корозійна поведінка зразків литих сплавів була досліджена шляхом постановки модельних корозійних випробувань у 3,5% розчині NaCl. Зразки були занурені у модельний розчин за температури $20 \pm 2^\circ\text{C}$ з періодичним контролем стану поверхні через 1, 2, 4 та 8 діб від початку експерименту. В ході випробувань на поверхні сплаву, додатково модифікованого Карбоном, спостерігалась поява продуктів корозії. В мікроструктурі та стані поверхні сплавів, отриманих методом загартування з рідкого стану, після корозійних випробувань змін не спостерігалось. Через 8 діб випробувань на зразках добре видно різницю в характері корозії: на зразках сплавів Кантора та сплаві, який легований Ве спостерігались окремі ділянки з продуктами корозії, але вони знаходились в місцях дефектів поверхні. Поверхня, на якій дефектів не було, не кородувала. В той же час зразок, що містив Берилій та Карбон, окрім інтенсивної корозії в місцях дефектів, також вкривався рівномірною плівкою продуктів корозії. Результати модельних корозійних випробувань, проведених в нейтральному 3,5% розчині NaCl протягом 1–8 діб свідчать, що зразки сплавів Кантора та Кантора+Ве в місцях, де були відсутні дефекти, поведуть себе інертно. Сплав Кантора+Ве+С не продемонстрував себе корозійно тривким. Через дві доби випробувань на його поверхні з'явився шар продуктів корозії, які не володіють захисними властивостями і через 8 діб випробувань їх кількість зросла.

Отримані результати дозволяють стверджувати, що легування сплаву Кантора Берилієм, яке підвищує його твердість і знижує густину, не впливає негативно на його антикорозійні характеристики. Результати роботи можуть бути використані для розробки сучасних багатофункціональних та корозійно тривких матеріалів

СИНТЕЗ ФУМАРАТНИХ ТА МАЛЕЇНАТНИХ π -КОМПЛЕКСІВ ІОНІВ Cu^+ В РОЗЧИНІ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ

Крупій Ф.А.¹, Осокін Є.С.².

¹КЗ «Науковий ліцей імені Анатолія Лигуна» Кам'янської міської ради

пл. Театральна, 1, м. Кам'янське

²ТОВ «Primus Inter Pares School», вул. Січеславська Набережна 53, м. Дніпро

В попередній роботах [1] та [2] вивчались особливості геометричної та електронної будови комплексів Cu^+ з диметилсульфоксидом (далі – DMSO), фумаровою та малеїною (далі – H_2F та H_2M) кислотою (рис. 1). Для підтвердження теоретичних розрахунків, був проведений синтез фумаратних та малеїнатних π -комплексів Cu^+ у розчині DMSO та води (для порівняння).

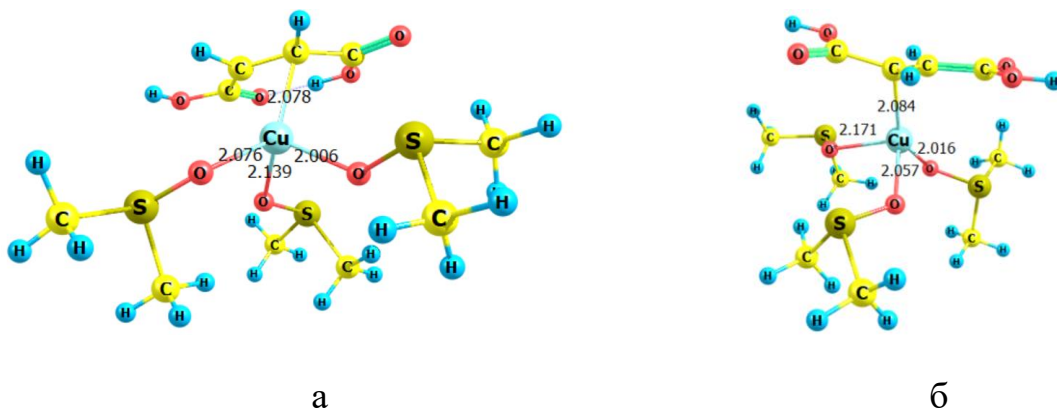


Рис. 1. Геометрична будова комплексів: а – $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{M})]$, б – $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{F})]$

Синтез проводили із співвідношенням реагентів представленим у табл. 1. У розчинах № 1 та № 2, як розчинник, використали воду; в розчинах № 3, № 4 та № 5 – DMSO. Аскорбінова кислота (Asc) використовувалась у якості донора електронів для перетворення іонів Cu^{2+} на іони Cu^+ .

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

Табл. 1. Співвідношення використаних для синтезу реагентів

№	m(DMSO), г	m(H ₂ O), г	m(CuSO ₄), г	m(Asc), г	m(H ₂ M), г	m(H ₂ F), г
1	—	20	1	2,7	—	—
2	—	20	1	2,7	1,37	—
3	20	—	1	2,7	—	—
4	20	—	1	2,7	—	1,37
5	20	—	1	2,7	1,37	—

Розчини № 1 і № 3 не містили а ні фумарової, а ні малеїнової кислот. У розчинах № 1 (рис. 2, а) та № 3 (рис. 2, б) протягом трьох днів утворювався бурий осад дрібно дисперсної міді.



а

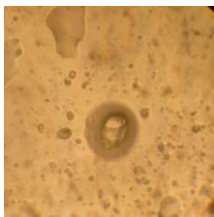


б

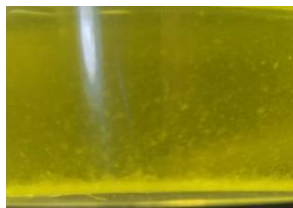
Рис. 2. Фото розчинів: а) № 1; б) № 3

Розчини № 2 та № 5 мали в складі малеїнову кислоту, що зробило їх більш стабільними порівняно з безкислотними. Аналізуючи розчини № 2 (рис. 3, а) та № 5 (рис. 3, б), слід відмітити їх виразно жовті кольори, що вказує на вміст розчинних комплексів. Було показано, що протягом тижня в розчині № 2 випадав жовтий кристалічний, а в № 5 напівпрозорий осад.

Розчин №4 (рис. 4) мав фумарову кислоту та DMSO, як розчинник. Спочатку колір розчину був зеленим, а з часом пожовтів та випав аморфний осад.



а



б

Рис. 3. Макрофото розчинів: а) № 2; б) № 5



Рис. 4. Фото розчину № 4

Далі для підтвердження отриманих даних було зроблено UV-VIS-спектр розчину № 5 (рис. 5). Для спектроскопії було використано фотоколориметр моделі КФК-2МП.

Для порівняння був обраний найбільш енергетично вигідний комплекс з малеїною кислотою – $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{M})]$. Для цього комплексу був розрахований UV-VIS спектр параметризованим напівемпіричним методом РМ6 (рис. 6).

Аналізуючи два отримані UV-VIS-спектри можна побачити збіг двох піків (з довжиною хвилі 415 нм та 510 нм). Цей збіг вказує на вміст переважно комплексу $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{M})]$ в синтезованому розчині. Різниця значень спектрів полягає у вмісті комплексів іншого складу.

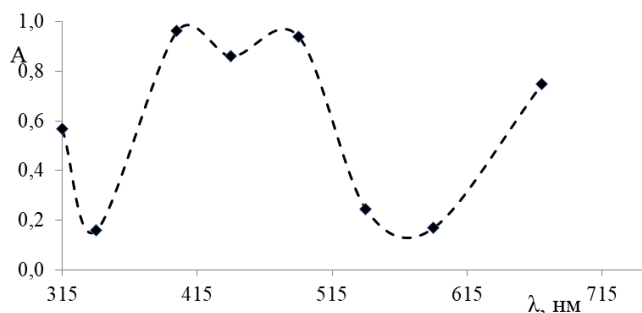


Рис. 5. UV-VIS спектроскопія розчину № 5

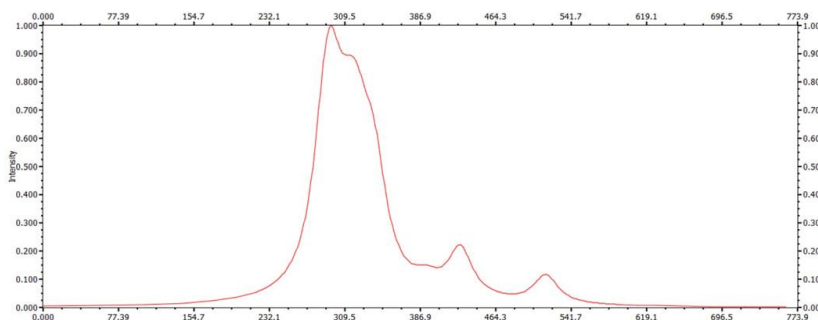


Рис. 6. Розрахунковий UV-VIS спектр комплексу $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{M})]$

Завдяки синтезу розчинів комплексів іонів Cu^+ доведено стабільність фумаратних та малеїнатних π -комплексів, без доступу повітря. Порівняно теоретичні та експериментальні UV-VIS спектри та підтверджено, що синтезовані у розчині DMSO π -комплекси Купруму з малеїновою кислотою відповідають складу $[\text{Cu}^+(\text{DMSO})_3(\text{H}_2\text{M})]$.

Список використаних джерел

1) Крупій Ф. А. Геометрична та електронна будова комплексів Cu^+ в розчині диметилсульфоксиду / Ф.А. Крупій, Є.С. Осокін // Відкрита наука України: Візійний дискурс в умовах воєнного стану. – 2023. – Р. 359–360.

2) Крупій Ф. А. Квантово-хімічне моделювання фумаратних та малеїнатних π -комплексів іонів Cu^+ в розчині диметилсульфоксиду / Ф. А. Крупій, Є. С. Осокін // VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – 2024. – Р. 54.

КАТАЛІТИЧНЕ ЕНАНТІОСЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СУЛЬФІДІВ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ Mn^{II}

Ліщенко Ю.Л.^{1,2}, Сотнік С.О.^{1,2}, Потурай А.С.², Колотілов С.В.^{1,2}

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, м. Київ, Україна

²ТОВ «Науково-Виробниче Підприємство «СНАМІН», м. Київ, Україна

Комплекси металів з полідентатними азотовмісними лігандами активно досліджуються як каталізатори широкого спектру органічних реакцій. Такі системи мають добру перспективу застосування для каталітичного окиснення органічних сульфідів до хіральних сульфоксидів, які широко використовуються в органічному синтезі та медичній хімії.

В роботі оптимізовано спосіб одержання енантіомерно чистих сульфоксидів у присутності нового комплексу $Mn^{II}(L1)$ з лігандом L1, що містить похідну валіну (Рис. 1а), а також описаного раніше комплексу $Mn^{II}(L2)$ з лігандом L2, що відрізняється конфігурацією асиметричних центрів (Рис. 1б) [1], завдяки чому стало можливим одержання хіральних сульфоксидів в більш м'яких умовах порівняно з описаними в літературі – при охолодженні до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (замість $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) і використанні 30 % водного розчину H_2O_2 (замість більш небезпечного 45 % розчину).

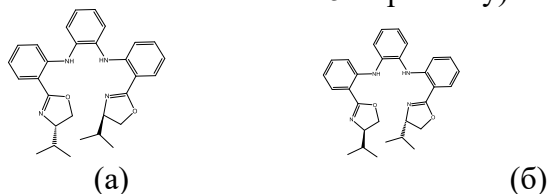


Рис. 1. Структурні формули лігандів L1 (а) L2 (б)

Шляхом окиснення ароматичних сульфідів – тіоанізолу, о-бромтіоанізолу, 3-(метилтіо)тіофену – перекисом водню в присутності $Mn^{II}(L2)$ одержано відповідні хіральні сульфоксиди з енантіомерним надлишком до 98 % в масштабі до 1,2 г. Було одержано сульфоксид, функціоналізований аміногрупою. Окисненням *tert*-бутил (2-((4-бромфеніл)тіо)етил)карбамату у присутності $Mn^{II}(L2)$ було одержано *R*-ізомер *tert*-бутил (2-((4-бромфеніл)сульфініл)етил)карбамату з енантіомерним надлишком продукту 93% (Рис. 2). На прикладі 3-(метилтіо)тіофену показано, що використання ізомерів $Mn^{II}(L1)$ та $Mn^{II}(L2)$ веде до утворення *S*- та *R*-ізомерів сульфоксиду з високою оптичною чистотою. Перевагою розробленого способу є більш висока температура процесу, яка може досягатися при використанні "звичайної" льодо-соляної бані, та зниження концентрації вихідного перекису водню, завдяки чому робота стає більш безпечною. Вказані зміни способу стали можливими завдяки підбору концентрації каталізатору, перекису водню і допоміжного реагенту (адамтанкарбонова кислота), додаванню перекису водню в дві стадії та використанню хлористого метилену як розчинника. Розроблений спосіб має перспективу застосування для асиметричного селективного перетворення органічних сульфідів в сульфоксиди.

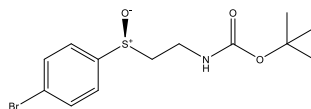


Рис. 2. *R*-ізомер *tert*-бутил (2-((4-бромфеніл)сульфініл)етил)карбамату.

DETERMINATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF DEPOSITED GRAPHENE OXIDE ON MAGNESIUM OXIDE IN ETHYLENE HYDROGENATION REACTION

Nosach V.V.^{1,2}, Bychko I.B.².

¹ *Kyiv-Mohyla Academy National University, Kyiv.*

² *L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

Based on experiments with the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, it has been found that carbon nanomaterials can exhibit catalytic activity in hydrogenation reactions using molecular hydrogen [1]. Due to properties such as high crystallinity and large surface area, reduced graphene oxide (rGO) and its composites have become of interest as a new promising class of catalysts [2]. This study aims to investigate the catalytic properties of rGO deposited on magnesium oxide in the ethylene hydrogenation reaction.

A series of nanocomposite samples containing graphene oxide (GO) deposited on magnesium oxide (MgO) with different concentrations: 0.025 mg/g, 0.1 mg/g, 0.25 mg/g, 0.5 mg/g, and 1 mg/g, were prepared using the impregnation method. The obtained samples were analyzed using Raman and Infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption-desorption analysis. The catalytic activity of the samples was determined in the ethylene hydrogenation reaction, which was carried out in a continuous tubular reactor with chromatographic control of reaction products. The process was investigated over a temperature range of 50–400 °C, with a reaction mixture composition of 90% H₂ and 10% C₂H₄.

It has been observed that graphene oxide (GO) is primarily located on the surface of the support and does not completely cover it, forming layers. Raman

spectroscopy analysis has shown that the defectiveness of the deposited reduced graphene oxide (rGO) is similar to that of the initial GO.

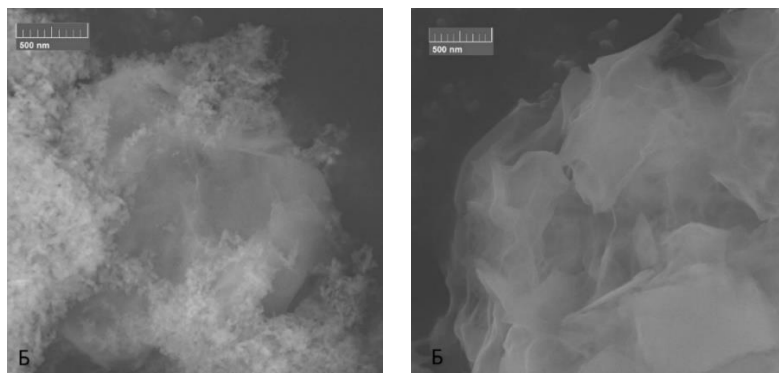


Fig.1 SEM pictures:
A) MgO rGO 1 mg/g
Б) MgO GO 1 mg/g mg/g

Infrared (IR) spectra of samples with deposited rGO on MgO revealed a reduction in the band at 1450 cm^{-1} , indicating a decrease for bonds after reduction. The absorption bands at 1600 and 3650 cm^{-1} increased after the reduction process, indicating an increase in the number of C-C bonds and O-H groups in the nanocomposite structure.

X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that the deposition of GO from an aqueous suspension onto MgO is partially accompanied by the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Subsequent hydrogen reduction of GO to rGO at high temperatures leads to the decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and partial destruction of the structure of the deposited graphene.

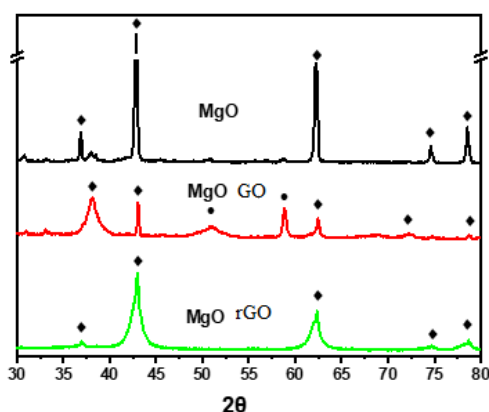


Fig. 2. XRD spectrum of
MgO, MgO rGO and
MgO GO samples

Particle size of the nanocomposites was determined by the Scherrer equation using XRD analysis. Analysis of adsorption-desorption isotherms

revealed that the specific surface area of the sample with GO deposited on MgO is significantly smaller than that of pristine MgO and rGO deposited on MgO.

Table 1. Particle sizes determined by the Scherrer equation

Nanocomposites	Particle size, nm
MgO	17,86
MgO GO	8,92
MgO rGO	4,46
Mg(OH) ₂	3.07

Analysis of the catalytic activity testing results of samples with deposited graphene oxide (GO) on magnesium oxide (MgO) revealed that the highest catalytic activity at 150°C is observed in the sample with GO deposited on MgO with a concentration of 0.1 mg/g. The reaction rate for this sample is 1.6×10^{-6} mol/(C×g) and 6.5×10^{-2} mol/(C×g_{GO}) when normalized to the deposited GO. The MgO/GO nanocomposite sample with a concentration of 1 mg/g exhibited the lowest activity, which was 1.22×10^{-7} mol/(C×g) and 1.22×10^{-4} mol/(C×g_{GO}), respectively. The highest rate of ethane formation was recorded for the MgO/GO nanocomposite sample with a concentration of 0.025 mg/g at a temperature of 300°C, amounting to 8.13×10^{-5} mol/(C×g) and 0.33×10^{-1} mol/(C×g_{GO}), respectively. The activity of samples with deposited GO on MgO is approximately two orders of magnitude lower than that of samples with deposited GO on Al₂O₃.

References:

1. Bricker O. Advanced Catalytic Dehydrogenation Technologies for Production of Olefins / O. Bricker. // Topics in Catalysis. – 2012. – №55. – C. 1314–1309.
2. Chamoli P. Characteristics of Graphene/Reduced Graphene Oxide / P. Chamoli, S. Banerjee, K. Kar. // Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials. – 2020. – C. 155–177.

**ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕНИХ
ПЛІВОК Mn^{2+} – МАЛЕЇНОВА КИСЛОТА**

Савченко Є. О.¹, Плясовська К. А.^{2*}, Варгалюк В. Ф.²

¹*Комунальний позашкільний навчальний заклад «Мала академія наук учнівської молоді» Дніпропетровської обласної ради», наукове відділення хімії та біології, секція: хімія*

²*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Науки, 72, 49010, Дніпро, Україна*

Розвиток методів отримання матеріалів у формі тонких плівок є одним з найбільш важливих напрямів у сфері матеріалознавства. Протягом понад півстоліття такі плівки успішно застосовуються у виробництві електронних пристроїв, оптичних покриттів, а також як тверді покриття для інструментів та декоративних деталей. Властивості матеріалів у тонких плівках часто суттєво відрізняються від їхніх властивостей у більших об'ємах. Тонкі плівки мають широке застосування у виробництві дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем (ІМС), а також у створенні фотошаблонів, які є ключовим інструментом у мікроелектроніці. Важливо зазначити, що ці матеріали можуть допомогти у мінімізації використання токсичних матеріалів, оскільки їх кількість обмежена лише поверхнею.

Тонкоплівкові матеріали, які можуть використовуватися як робочий матеріал для суперконденсаторів, викликають особливий інтерес. Оксиди мангану, завдяки своїм унікальним властивостям, є особливо цікавими у цій галузі. Існує велика кількість сучасних робіт, присвячених цій темі, які свідчать про незгасаючий інтерес до неї [1–3]. Тому розробки та дослідження тонкоплівкових матеріалів на основі оксидів мангану є достатньо актуальними.

Раніше нами був розроблений малеїнатний електроліт для анодного осадження оксидів мангану та оптимізовані умови його використання [4]. Оптимальний режим електролізу був встановлений за критеріями максимальної маси осаду, якості покриття та його адгезії до підложки. За цими критеріями оптимальним є інтервал температур 60–70⁰ С. Робоча густина анодного струму – від 2 до 3 мА/см². Збільшення часу електролізу понад 30 хв за будь-яких густин струму не приводить до помітного збільшення маси осаду.

Але склад отриманих плівок раніше не був проаналізований, бо маленька маса плівок робить безпосередній аналіз (розчинення плівки в кислоті з подальшим визначенням) вмісту мангану дуже неточним. Тому нами було запропоновано вимірювати концентрацію мангану в електроліті до та після електролізу комплексонометричним методом в присутності мурексиду, і за різницею визначати кількість мангану, що ввійшла в склад осадженої на аноді плівки. Щоб виключити процес осадження мангану на мідному катоді навіть у незначному ступені, в процесі вимірювань зважували не тільки анод, але й катод. Задля коректності визначення вмісту мангану, електроліз проводили таким чином, щоб через електроліт проходили однакові кількості електрики. Для цього за $i = 2$ мА/см² час електролізу становив 22.5 хв, а за $i = 3$ мА/см² – 15 хв. Тобто в обох випадках через розчин електроліту в комірці проходило $q = i \cdot t = 2700$ Кл/см². Результати як відносно якості плівок, так і результатів титрування добре відтворювались, похибка не перевищувала 8 %. Незважаючи на невелику різницю густин струму, вміст мангану у плівці дуже помітно змінювався. Середній вміст мангану в плівках MnO_x-малеїнова кислота за густин струму 2 мА/см² склав 90,8 %, а за $i = 3$ мА/см² – 46,5 %. Як видно, вміст мангану збільшується зі зменшенням густини струму як за абсолютним значенням маси, так і за

рахунок зменшення загальної маси плівки (що збігається з даними [4]).
Причини такої поведінки системи можуть бути предметом для подальших досліджень.

Використана література

1. Sivakumar M., Kanakarajan P., Jeevanantham V. Pure MnO_2 , Ni/MnO_2 , $\text{Ni/MnO}_2\text{@PVA}$ and $\text{Ni/MnO}_2\text{@PVP}$ polymeric nanocomposites for energy storage device // Journal of Ovonic Research. – 2024. – Vol. 20. – № 2. – P. 201–207. DOI: [10.15251/JOR.2024.202.201](https://doi.org/10.15251/JOR.2024.202.201)
2. Su X., Liang Z., He Q., Guo Ya., Luo G., Han Sh., Yu L. Advanced three-dimensional hierarchical porous $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires network toward enhanced supercapacitive performance // Nanotechnology. – 2024. – Vol. 35. – № 26. – a. n. 265402. DOI: [10.1088/1361-6528/ac4cf0](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac4cf0)
3. Vidyalakshmi Y., Vaishali M. S., Geetha D. Synthesis and supercapacitor performance of Sm_3RuO_7 nanorods and $\text{Sm}_3\text{RuO}_7/\text{MnO}_2$ nanocomposite // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – Vol. 35. – a. n. 510. DOI: [10.1007/s10854-024-12191-6](https://doi.org/10.1007/s10854-024-12191-6).
4. Кучай І. М., Плясовська К. А., Варгалюк В. Ф. Особливості електрохімічного осадження плівок на основі малеїнової кислоти та Mn^{2+} // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 2023 – С. 76–78.

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ КУПРУМ (I) МАЛЕЇНАТУ

Пустільник С.В., Курасова Ю.Д., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.

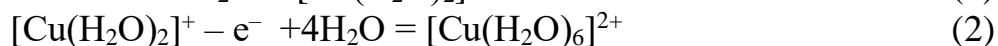
*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
пр. Науки, 72, 49010, Дніпро, Україна*

Комплексні сполуки купруму завдяки своїй різноплановій біоактивності знайшли широке практичне застосування у якості протисудомних, протизапальних, протигрибкових та антибактеріальних препаратів [1 - 4].

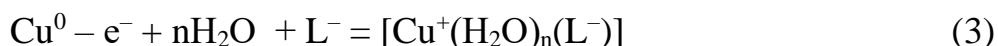
Серед них окрему групу складають комплекси Cu^+ [5, 6], особливо, π -комплекси Cu^+ [7]. Синтез таких комплексів здійснюють різними методами – або препаративно, з використанням у якості прекурсора сполук Cu^+ [8] чи Cu^{2+} [9], або електрохімічно, застосовуючи змінний [10] чи постійний струм [11] і міді, як прекурсора.

Співставлення технічних характеристик перелічених методів вказує на значні переваги електрохімічного варіанту з точки зору продуктивності та селективності процесу. Варіювання площею мідного анода дозволяє в широкому діапазоні регулювати швидкість утворення цільового продукту, а варіювання величиною потенціалу дозволяє впливати на природу самого продукту.

Електроокиснення міді в цілому є стадійним процесом:



Однак, за відсутності у розчині інших, крім молекул води, лігандів, термодинамічні характеристики цих стадій збігаються і вони реалізуються одночасно. Тому, навіть при невеликому відхиленні потенціалу електрода від рівноважного, мідь окиснюється до Cu^{2+} -іонів. При введенні ж у розчин органічних лігандів (зокрема малеїнової кислоти), які утворюють з Cu^+ міцні та електронеактивні за потенціалу іонізації міді комплекси, стає можливою реалізація тільки стадії (1) у вигляді реакції



З метою оптимізації робочих параметрів електролізу, що застосовувався для синтезу малеїнатного комплексу Cu^+ , були проведені відповідні електрохімічні дослідження. На рис. 1 представлені анодні поляризаційні залежності, виміряні в фоновому розчині 1 М Na_2SO_4 без та з додаванням 0,1 моль/л малеїнової кислоти.

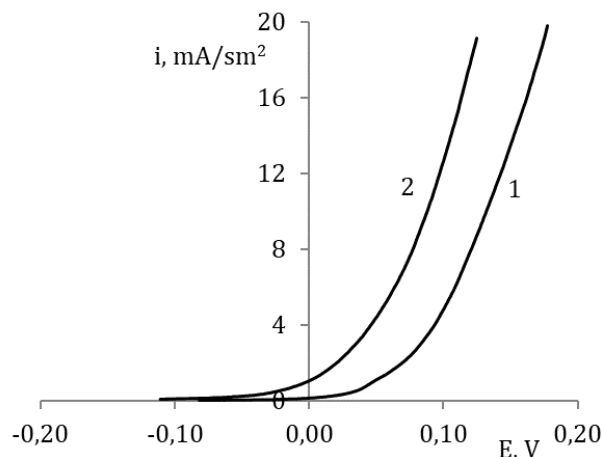


Рисунок 1 – Анодні поляризаційні залежності, виміряні в розчинах:
1 – 1 М Na_2SO_4 pH = 2,0; 2 – 1 М Na_2SO_4 , 0,1 М H_2M pH = 2,0, $t = 20^\circ \text{C}$

Як видно з рис. 1, поява малеїнат-іонів закономірно збільшує швидкість розчинення міді, оскільки до процесу (1) додається процес (3). Співвідношення цих стадій є максимальним на користь процесу (3) при низькому значенні густини струму, поступово зменшуючись з ростом i . Характер такої зміни можна оцінити за величиною $(i_2/i_1)_E$ кривих 1, 2 рис.1. Так, при переході від 0,02 В до 0,1 В показник $(i_2/i_1)_E$ зменшується приблизно втричі: з 7,7 до 2,6.

Тобто, за великих значень потенціалу електрода продуктивність процесу росте, але при цьому вихід цільового продукту може помітно зменшуватись. У якості компромісного значення потенціалу було обрано $E = 0,1$ В, зваживши на те, що продукт реакції (1) при наявності надлишку малеїнат-іонів буде у об'ємі розчину зв'язуватись у комплекс. А вже залишок Cu^+ , що не зв'яжеться, – диспропорціонує до Cu^{2+} і Cu^0 . Для визначення виходу за струмом малеїнатних комплексів Cu^+ , було співставлено їх концентрації, отримані реагентно, шляхом відновлення з малеїнатного розчину купрум сульфату порошком металевого цинку, з концентраціями, розрахованими згідно з законом Фарадея. Оскільки відхилення не перевищило 1 %, можна вважати, що вихід цільового продукту, синтезованого при $E = 0,1$ В, становить практично 100 %.

В цілому електроліз можна проводити не лише потенціостатично, а й гальваностатично, що є технічно більш простим варіантом. Тому співставлялись можливості обох методів. На рис. 2 представлені відповідні i, t - та E, t -залежності.

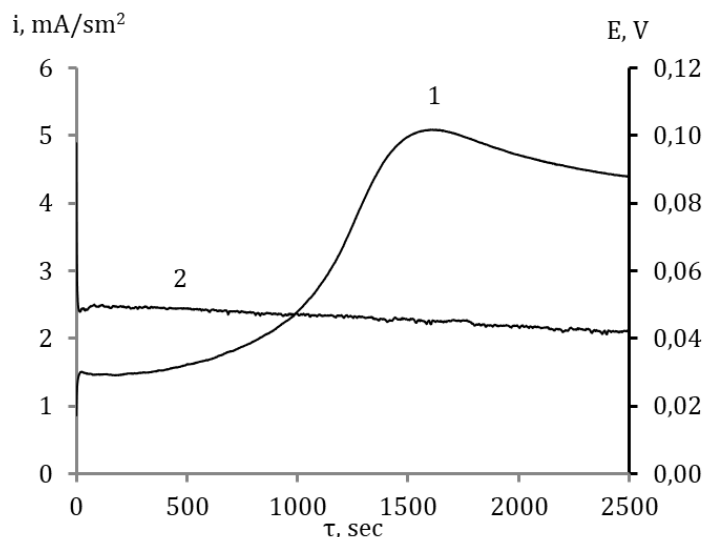


Рисунок 2 – E, τ - та i, τ -залежності, виміряні в розчині 1 М Na₂SO₄, 0,1 М H₂M рН = 2,0 при: 1 – $i = 2,0$ мА/см², 2 – $E = +0,03$ В, $t = 30^\circ$ С

Як видно, стабільно електроліз йде в потенціостатичному режимі, а в гальваностатичному – ні. В останньому спостерігається дуже великий дрейф потенціалу.

Традиційним фактором, що сприяє росту продуктивності хімічного процесу, є температура. Дійсно, як видно з рис. 3, при нагріванні швидкість анодної іонізації міді в малеїнатному розчині закономірно зростає. Сумарно при переході від 20°C до 60°C швидкість процесу зростає вдвічі, що доцільно використати на практиці.

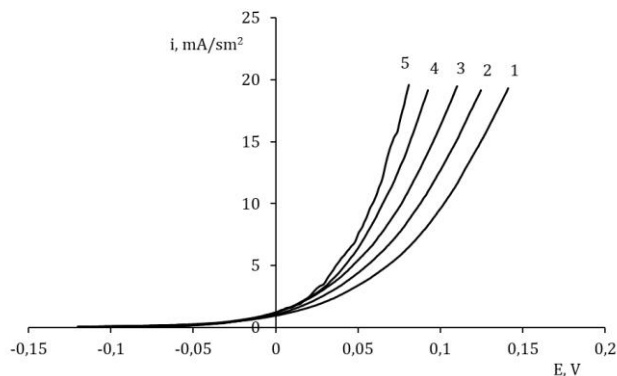


Рисунок 3 – Анодні поляризаційні залежності, виміряні в розчині 1 М Na₂SO₄, 0,1 М H₂M рН = 2,0 при різних температурах: °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80

Одночасно з інтенсифікацією синтезу, тепловий режим забезпечує також кристалізаційне виділення продукту при охолодженні розчину. Таким чином, в результаті виконаної роботи нами обґрунтовано оптимальні умови електрохімічного синтезу малеїнатних комплексів Cu⁺,

які забезпечують практично 100 % вихід за струмом цільового продукту: режим потенціостатичний, потенціал анода 0,1 В відносно хлоридсрібного електрода порівняння, $C(H_2M) = 0,1 \text{ M}$ ($pH = 2$), $t^\circ = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Перелік посилань

1. Qi, Y.Y., Gan, Q., Liu, Y.X., Xiong, Y.H., Mao, Z.W., Le, X.Y. (2018). Two new Cu (II) dipeptide complexes based on 5-methyl-2-(2'-pyridyl) benzimidazole as potential antimicrobial and anticancer drugs: Special exploration of their possible anticancer mechanism. *European Journal of Medicinal Chemistry*; 154, 220-232.
2. Nazirkar B., Mandewale M., Yamgar R., (2019). Synthesis, characterization and antibacterial activity of Cu (II) and Zn (II) complexes of 5-aminobenzofuran-2-carboxylate Schiff base ligands. *Journal of Taibah University for Science*, 13 (1), 440-449.
3. Justina M.I., Olukemi B.A., Sunday O., (2018) Study on “Synthesis, Characterization of Nanosized Copper (II) Complex and its Antimicrobial Activities”. *ChemXpress*, 11 (2), 136.
4. Zhang Z, Wang H, Wang Q, Yan M, Wang H., (2016). Anticancer activity and computational modeling of ternary copper (II) complexes with 3-indolecarboxylic acid and 1, 10-phenanthroline. *International Journal of Oncology*, 49 (2), 691-699.
5. Balakrishna M.S, Suresh D, Rai A, Mague J.T, Panda D. (2010). Dinuclear copper (I) complexes containing cyclodiphosphazane derivatives and pyridyl ligands: synthesis, structural studies, and antiproliferative activity toward human cervical and breast cancer cells. *Inorganic Chemistry*, 49 (19), 8790-8801.
6. González-Ballesteros N, Pérez-Álvarez D, Rodríguez-Argüelles M.C, Henriques M.S, Paixão J.A, Prado-López, S. (2016). Synthesis, spectral characterization and X-ray crystallographic study of new copper (I) complexes. Antitumor activity in colon cancer. *Polyhedron*, 119, 112-119.
7. Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Sklyar T.V., Stets N.V., Lahuta, O. V. (2023). Physico-chemical and bactericidal properties of copper-containing composites based on maleinate complexes Cu^+ . *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(2), 208-215.
8. Slyvka, Yu. (2014). Template synthesis of $Cu[4(\{C_3H_5-NHC(S)N-\}2)Cl_2(py)_4]$ π -complex and its crystal construction. *Visnyk Lviv University. Series Chemistry*, 55(1), 115–123.
9. Vargalyuk V. F., Polonsky V. A., Osokin Y. S., Skok A. Y. (2020). Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of Cu^{2+} - ions *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(3), 231–241.
10. Luk'yanov, M., Slyvka, Yu., Ardan, B., Mys'kiv, M. (2018). Synthesis and crystal structure of copper(I) sulfamate π -complex with 5-methyl-N-(Allyl)-1,3,4- thiadiazol-2-amine of $[Cu_2(C_6H_{10}N_3S_2)_2(NH_2SO_3)_2]$ composition. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 59(1), 157–163
11. Vargalyuk V. F., Osokin Y. S., Polonsky V. A. (2021). Electrochemical synthesis of Cu^+ complexes with maleic acid *Electrochemistry of today: achievements, problems and prospects a collective monograph*, 120–121.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ НА МІДНІЙ ПОВЕРХНІ ІЗ ПЕРХЛОРАТНОГО РОЗЧИНУ З ДОБАВКОЮ МЕТАНОВОЇ КИСЛОТИ

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

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр. Науки, 72*

Кобальт – один із перехідних металів, який широко використовується в різних галузях промисловості. Осади кобальту зазвичай використовуються як функціональні покриття через їх стійкість до високих температур та антиокислювальні властивості, а електроосадження кобальтового сплаву та багаточастинні електроосадження кобальту викликають великий інтерес завдяки своїм вдосконаленим магнітним властивостям [1]. Одними з перспективних методів отримання матеріалів із заданими властивостями є електрохімічні, які легко піддаються управлінню та автоматизації. Однак, існує ще багато проблем у встановленні механізму та кінетичних особливостей процесу електроосадження кобальту, недостатньо визначений вплив складу робочих розчинів на властивості металічного осаду.

Метою даного дослідження було встановлення особливостей перебігу процесу електроосадження кобальту із перхлоратного електроліту в присутності метанової кислоти на мідній поверхні.

Об'єктом досліджень був обраний електроліт з добавкою метанової кислоти для електровідновлення катіонів кобальту (II) та поверхня катоду.

Предметом дослідження є процес електрохімічного осадження кобальтових покриттів із перхлоратного електроліту в присутності метанової кислоти на мідній поверхні.

Для дослідження використовували перхлоратний робочий розчин [2], в який вводили добавку мурашиної кислоти. Поляризаційні вимірювання виконані за допомогою потенціостата ПІ-50-1 з програматором ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. У якості реєструючого приладу використовувався USB-осцилограф, підключений до комп'ютера. Потенціал електроду вимірювався відносно хлоридносрібного напівелемента. При проведенні поляризаційних вимірювань використовували мідні електроди. Одним із електродів (фабричний) виготовляли із мідного дроту, вставленого в тефлон. У якості гальванічно осадженого електроду використовували золоту пластинку, на яку наносили шар міді із стандартного розчину мідніння. Для визначення виходу за струмом кобальту проводили осадження в гальваностатичному режимі в кутовій комірці Хула та застосовували систему, яка містила мідний кулонометр. Якість кобальтового покриття досліджували на мікроскопі МІМ-7. На рисунку 1 наведена катодна гілка вольтамперограми (ВАГ), виміряної в перхлоратному електроліті на фабричному мідному електроді.

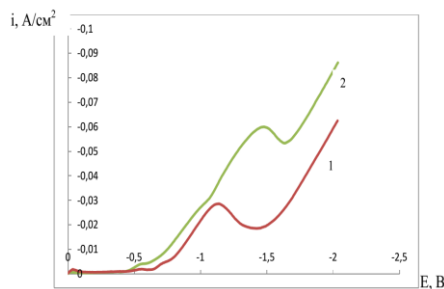
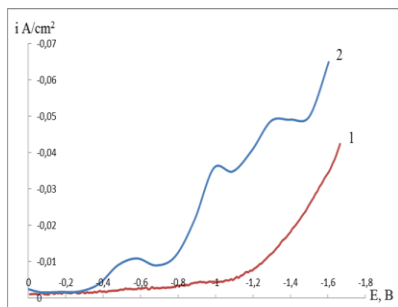


Рисунок 1 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1M NaClO₄; pH=1,3 2) 0,1M Co(ClO₄)₂, 1M NaClO₄. pH=1,5. v=100 м/с

Рисунок 2 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на гальванічному мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1M NaClO₄; pH=1,3 2) 0,1M Co(ClO₄)₂, 1M NaClO₄. pH=1,2. v=100 м/с

Катодна ділянка вольтамперограми характеризується наявністю трьох характерних хвиль. Перша хвиля відповідає виділенню водню (що підтверджують наявні літературні дані), а дві інші хвилі в області потенціалів -1В та -1,3 В характеризують процес електровідновлення катіонів кобальту(II).

Дещо інший характер аналогічної залежності спостерігаємо на гальванічно осадженому мідному електроді (рис.2). Як видно, перші дві хвилі, які спостерігалися на штампованому електроді майже повністю зникли. А хвиля в області потенціалів -1÷(-1,5) В стала більш рельєфною.

На рис. 3 представлені вольтамперограми, виміряні в перхлоратному електроліті з добавками метанової кислоти. Додавання останньої до перхлоратного розчину приводить до істотних змін ходу кривої. На ній зникають характерні піки, які спостерігалися в чистому перхлоратному розчині. Однак не можна стверджувати, що в такому електроліті не відбувається відновлення кобальту, оскільки були отримані осади металу в гальваностатичному режимі на мідній пластинці. Слід відзначити, що осадження блискучого кобальту відбувалося при всіх досліджуваних густинах струму.

Порівнюючи ВАГ, виміряні на фабричному та гальванічно осадженому електроді можна зробити висновок, що на катодній гілці, одержаній на гальванічній мідній поверхні, з'являється хвиля за потенціалу (-2,0) В (крива 3 рис. 4), яка була відсутня при вимірюванні на штампованій поверхні.

Нами були отримані із досліджуваних розчинів електролітичні осади на мідній поверхні та на гальванічно осадженій.

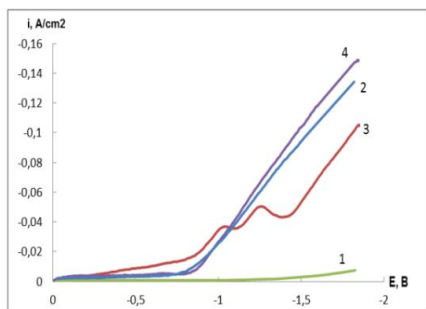


Рисунок 3 – Катодні ділянки вольтамперної залежності, виміряні на мідному електроді в розчині, що містить: 1) 1M NaClO₄; 2) 1M NaClO₄, 0,1M HCOOH; 3) 0,1M Co(ClO₄)₂, 1M NaClO₄; 4) 1M NaClO₄, 0,1M Co(ClO₄)₂, 0,1M HCOOH. pH=2,9. v=100 м/с

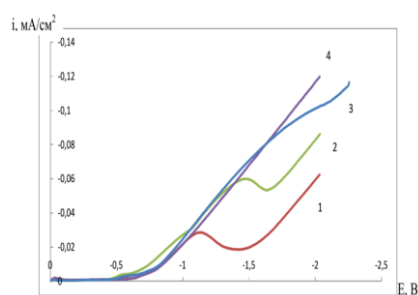


Рисунок 4 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідній гальванічно осадженій поверхні у розчинах, що містять: 1) 1M NaClO₄; 2) 0,1M Co(ClO₄)₂, 1M NaClO₄; 3) 1M NaClO₄, 0,1M Co(ClO₄)₂, 0,1M HCOOH, 4) 1M NaClO₄, 0,1M HCOOH. pH=2,0. v=100 м/с

Для характеристики отриманих покриттів з досліджуваних розчинів були проведені дослідження в комірці Хулла. Були визначена область густини струму, за яких відбувається осадження металевого покриття задовільної якості. У базовому перхлоратному розчині при низькій густині струму відбувається нерівномірне покриття кобальтом мідної пластини, яке містить включення чорного кобальту. Блискучий металічний кобальт осаджується при густині струму $0,8 \div 2,3$ А/дм².

Для більш детального огляду покриттів був використаний мікроскоп МІМ7 із збільшенням у 500 разів. З аналізу знімків поверхні кобальтового покриття було встановлено, що осаджене з базового електроліту є нерівномірним, містить деякі темні включення навіть у області густини струму, при яких спостерігалось утворення блискучого осаду.

Додавання до базового розчину метанової кислоти розширює область густини струму, при яких можна одержати металеве покриття від 0,3 до 5,0 А/дм². Однак при розгляді у мікроскоп було встановлено, що воно нерівномірне і має кулясті включення.

Нами було проведено визначення виходу за струмом кобальту із базового електроліту. Установка для нанесення кобальтових покриттів представляла собою послідовно з'єднані робочу комірку з мідним кулонометром. Осаджували кобальт на мідну пластинку, виготовлену із фабричної фольги з площею поверхні 8 см². У якості гальванічно осадженої поверхні на аналогічні пластинки наносили електролітично шар міді із стандартного електроліту мідніння при E=246В, τ=25хв.

У якості анодів використовували графітові стержні – з обох сторін мідної пластини та мідні пластини для мідного кулонометра. Електроліз проводили при встановлених за допомогою комірки Хула значеннях густини струму. Із завершенням електролізу катода з комірки промивали та

сушили. За масами виділених міді та кобальту розраховували вихід кобальту за струмом (BC_{Co}).

Були отримані осади кобальту на відповідних електродних поверхнях із базового перхлоратного електроліту та визначені виходи за струмом металу. Покриття осаджене на фабричну мідну поверхню було темного кольору та мало металевий блиск, вихід за струмом складав 29,5%. На гальванічно садженій поверхні покриття кобальту було матовим та мало сірий колір. Слід зазначити, що вихід за струмом такого осаду кобальту був більшим за вихід за струмом кобальту осажденного на фабричній поверхні на 30% ($BC_{Co}=37,7\%$).

Осад отриманий із електроліту з добавкою метанової кислоти має блиск та більш світлий колір. Слід зазначити, що метанова кислота не впливає на вихід кобальту за струмом ($BC_{Co}=30,0\%$). Але якщо осаджувати кобальт із даного електроліту на гальванічно осадженій міді, то осад стає ще більш світлим і менш блискучим, однак вихід за струмом кобальту при цьому зменшується ($BC_{Co}=22,2\%$).

Проведені нами теоретичні та експериментальні дослідження дозволили встановити, що метанова кислота істотним чином впливає на кінетичні особливості перебігу процесу електровідновлення катіонів кобальту(II) та змінює умови одержання осадів кобальту на мідному електроді. Додавання метанової кислоти до перхлоратного електроліту приводить до утворення блискучого металічного кобальту за низьких густинах струму. Встановлені розбіжності в кінетичних залежностях процесу електровідновлення катіонів $Co(II)$, отриманих на фабричній та гальванічно осадженій міді.

Література

1. Armyanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys / Stephan Armyanov // *Electrochimica Acta*. – 2000. - №45 – P. 3323–3335.
2. Krause A. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt / A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz // *Electrochimica*. – 2004. – Vol. 49.- P. 4127–4134. – Access mode: doi 10.1016/j.electacta.2004.04.006.
3. Зацинська Ю.І. Електровідновлення катіонів кобальту(II) із кислих розчинів / Ю.І. Зацинська, А.О.Борщевич. – Матеріали XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпропетровськ. – 2016. – С.92.

ВПЛИВ ГЛІЦИНУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ НА МІДНІЙ ПОВЕРХНІ З КИСЛИХ РОЗЧИНІВ

Сидоренко А.І.*, Борщевич Л.В., Цибулька К.А.

**Дніпропетровський обласний науковий медичний ліцей «Дніпро» ДОР,
49005, м. Дніпро, вул. Севастопольська, 17*

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр. Науки, 72*

За останнє десятиліття значна увага була приділена дослідженням та розвитку методів електрохімічного отримання металічних покриттів. Кобальтові покриття знаходять широке застосування в різних галузях індустрії, включаючи виробництво електроніки, хімічної промисловості та військового обладнання. Вони використовуються для створення магнітних матеріалів, акумуляторів, каталізаторів та інших важливих додатків. Однак, для досягнення високої якості кобальтових покриттів та оптимізації процесів їх виробництва важливо вивчити вплив різних факторів на електровідновлення кобальту з розчинів. Один із таких факторів - використання органічних речовин у електрохімічному процесі. Тому тема наукового дослідження є актуальною.

На відміну від нікелювання в науковій літературі дуже мало відомостей щодо впливу гліцину на електроосадження кобальту. Так автори [1] представили дослідження електрохімічного відновлення іонів кобальту з лужного гліцинового електроліту шляхом вимірювання циклічних і лінійних потенціодинамічних кривих на платиновому електроді. В роботі [2] були проведені дослідження впливу гліцину на кінетику електровідновлення кобальту із сульфатних розчинів в широкій області потенціалів на скловуглецевому електроді.

Серія досліджень, проведених вченими кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії ДНУ, присвячена електровідновленню катіонів кобальту(II) із кислих перхлоратних розчинів на мідному катоді. Було цікавим дослідити вплив гліцину саме на такі кислі розчини та встановити можливість отримання із них металічних покриттів.

Метою роботи є дослідження особливостей перебігу процесу електроосадження кобальту із перхлоратного та сульфатного електроліту в присутності гліцину на мідній поверхні.

Об'єкти досліджень – перхлоратний та сульфатний електроліти з добавкою гліцину для електровідновлення катіонів кобальту (II); осадки кобальту на мідній поверхні.

Предмет досліджень – процес електрохімічного осадження кобальтових покриттів із перхлоратного та сульфатного електроліту в присутності гліцину на мідній поверхні.

Для реалізації мети поставлено наступні завдання: проведення порівняльних поляризаційних вимірювань для визначення кінетичних

особливостей електрохімічного осадження кобальту із перхлоратного та сульфатного електроліту в присутності гліцину та базового електроліту; порівняння якості металічних покриттів, отриманих із досліджуваних розчинів.

Використовувались кислі розчини, рН яких корегували за допомогою відповідних кислот на натрій гідроксиду. рН контролювалась за допомогою йономіра ЕВ-74, каліброваного за стандартними буферними розчинами. Поляризаційні вимірювання виконані за допомогою потенціостата ПП-50-1 з програматором ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. У якості реєструючого приладу використовувався USB-осцилограф, підключений до комп'ютера. Для визначення густин струму, за яких можна отримати металічні покриття задовільної якості проводили осадження кобальту в гальваностатичному режимі в кутовій комірці Хула.

На рис. 1 наведені катодні гілки вольтамперограм, виміряні в фоновому перхлоратному електроліті та з додаванням до нього гліцину в концентрації 0,1 моль/л.

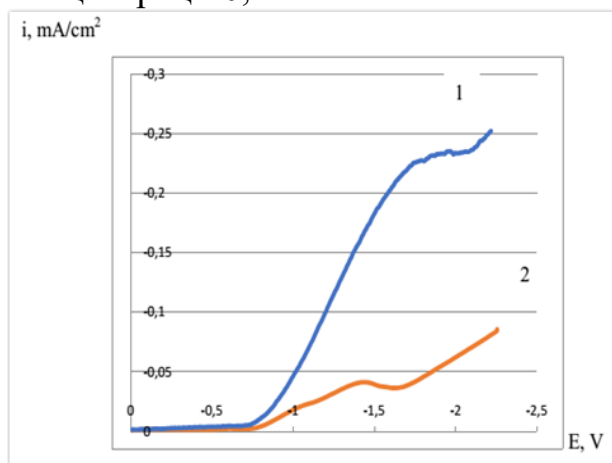


Рисунок 1 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1М NaClO₄, рН=1,2; 2) 1М NaClO₄, 0,1 М гліцин, рН=1,5

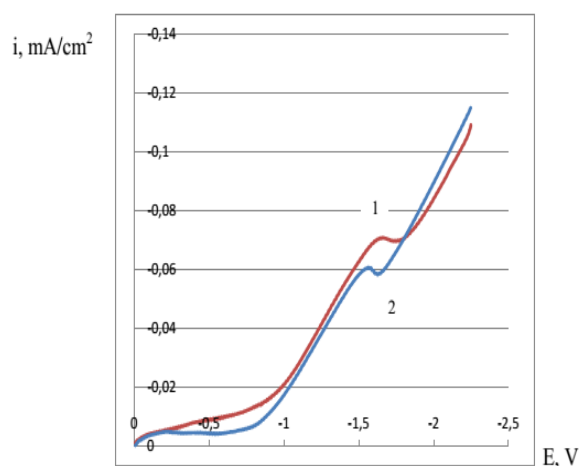


Рисунок 2 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1М NaClO₄, 0,1 М гліцин; 2) 1М NaClO₄, 0,1М Co(ClO₄)₂, 0,1 М гліцин; 3) 1М NaClO₄, 0,1М Co(ClO₄)₂

Оскільки розчини достатньо кислі, то на кривій, виміряній у фоновому електроліті ми спостерігаємо хвилю виділення водню. При додаванні гліцину висота цієї хвилі зменшується майже у шість разів, що свідчить про гальмування відновлення катіонів гідрогену.

Введення гліцину до сульфатнокислого фонового розчину (рис. 2) також знижує струм виділення водню, але не так суттєво як для перхлоратного розчину. На рис. 3 наведені вольтамперограми, виміряні у перхлоратному та сульфатному базових розчинах з добавкою гліцину. Як

видно крива, виміряна у базовому перхлоратному розчині має три характерні хвилі. Додавання до цього розчину гліцину у концентрації 0,1 моль/л зменшує висоти всіх хвиль і зміщує дві з них, які характерні для відновлення кобальту(II), в анодну область. Це теж може бути підтвердженням зменшення внеску струму виділення водню в загальний процес електровідновлення.

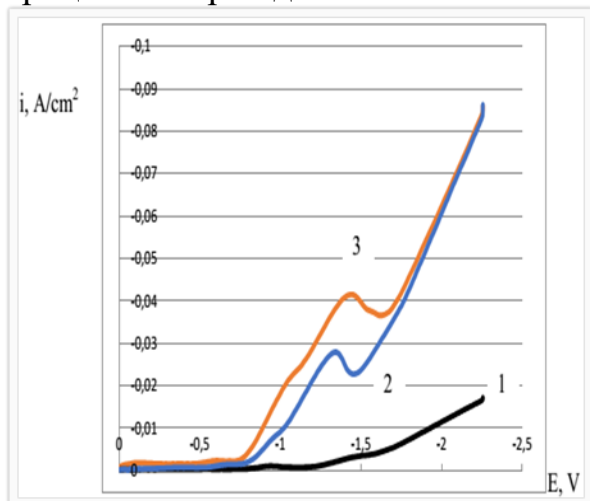


Рисунок 3 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1M NaClO₄, 0,1 M гліцин; 2) 1M NaClO₄, 0,1M Co(ClO₄)₂, 0,1 M гліцин; 3) 1M NaClO₄, 0,1M Co(ClO₄)₂

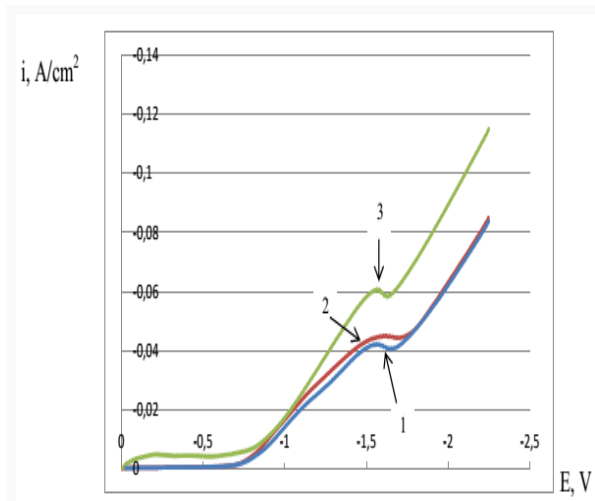


Рисунок 4 – Катодні гілки вольтамперограм, виміряних на мідному електроді у розчинах, що містять: 1) 1M Na₂SO₄, 0,1M CoSO₄, 0,1 M гліцин; 2) 1M Na₂SO₄, 0,1M CoSO₄; 3) 1M Na₂SO₄, 0,1 M гліцин

Додавання до базового сульфатного розчину гліцину у концентрації 0,1 моль/л також зменшує висоти хвиль (рис. 4). При цьому дві хвилі відновлення кобальту зміщуються в анодну область. Введення гліцину до сульфатного базового електроліту майже не впливає на хід вольтамперних залежностей. Був досліджений вплив концентрації гліцину на електровідновлення кобальту. Із аналізу вольтамперметричних залежностей було встановлено, що збільшення концентрації гліцину не впливає на швидкість електровідновлення кобальту в перхлоратному електроліті. Незначний вплив концентрації амінокислоти виявлений лише на ділянках кривих, де виділяється тільки водень від потенціалу -1,5В.

В сульфатних розчинах виявлений незначний вплив на висоту катодного піку вольтамперограми збільшення концентрації гліцину від 0,1М до 0,3М. При цьому висота піку зменшується при збільшенні вмісту гліцину в розчині. Для характеристики отриманих покриттів з досліджуваних розчинів були проведені дослідження в коміріці Хулла. Були встановлені густини струму, при яких відбувається осадження металевого покриття задовільної якості. У базовому перхлоратному розчині при низькій густині струму спостерігається утворення

нерівномірному покриттю мідної пластини, яке містить включення чорного кобальту. Блискучий металічний кобальт осаджується при густині струму $0,8 \div 2,3$ А/дм². Із базового сульфатнокислого розчину, металічний кобальт темно-сірого кольору осаджується при густинах струму $0,4-4,8$ А/дм². Із перхлоратного розчину в присутності гліцину за низьких густинах струму кобальт не осаджувався чи давав чорне покриття порівняно з базовим електролітом. Введення гліцину до сульфатного розчину зменшує густини струму, за яких відбувається електроосадження кобальту порівняно з базовим електролітом. Для більш детального огляду покриттів був використаний мікроскоп МІМ7 із збільшенням у 500 разів. Було встановлено, що гліцин істотним чином впливає на характер поверхні осадженого кобальту. Введення до сульфатного електроліту гліцину у концентрації 0,2 моль/л дає можливість отримати рівномірне дрібнокристалічне покриття. На підставі аналізу кінетичних залежностей, виміряних на мідному електроді встановили, що добавка гліцину істотним чином впливає на кінетичні особливості перебігу процесу електровідновлення катіонів кобальту(II) із кислих розчинів, знижуючи загальний катодний струм. Вплив концентрації гліцину суттєво впливає на швидкість катодного процесу в сульфатному електроліті і майже не впливає у перхлоратному.

Методом гальваностатичного осадження кобальтових покриттів в комірці Хула було показано, що додавання гліцину загальмовує електроосадження кобальту в перхлоратному розчині і лише у сульфатнокислих розчинах отримані металеві осади кобальту за низьких густин струму. Додавання гліцину до сульфатнокислого розчину у концентрації 0,2 моль/л дозволяє отримати дрібнодисперсні металеві покриття.

Література

1. Abishova N. R. Electrodeposition of cobalt from alkaline glycine electrolyte / N. R. Abishova, U. M. Gurbanova, R. G. Huseynova // *Aliyev Azerbaijan Chemical Journal*. – 2022. – № 2. – P. 113–120. URL: <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-113-120>.
2. Gomez E. Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates / E. Gomez, M. Marin, F. Sanz, E. Valles // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1997. – V. 422. – P. 139-147.

**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МІКРОХВИЛЬОВОГО ОПРОМІНЕННЯ
НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ВУГЛЕВОДІВ**

Ясинська Є. Д., Саєвич О. В., Мінаєва О. Є.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
проспект Науки, 72, м. Дніпро, 49045

Вуглеводи містяться в організмах тварин і рослин та виконують різноманітні важливі функції, такі як енергетична, захисна, пластична, опорна та гідроосмотична [1]. В залежності від складу молекули, вуглеводи поділяють на 3 групи: моносахариди, олігосахариди та полісахариди. Якісні реакції на виявлення вуглеводів використовують при аналізі в хімічних дослідженнях. Для визначення моносахаридів й відновних дисахаридів застосовують реакції Троммера та Барфедда.

Із даних літератури відомо, що дія фізичних полів різної природи може призводити до зміни властивостей біополімерів [2]. В роботах вітчизняних та закордонних авторів показано, що мікрохвильовий ефект не ідентичний звичайним точкам нагріву та посилює локалізовані ефекти [3]. Метою роботи було вивчення впливу мікрохвильової дії на реакційну здатність вуглеводів, зокрема глюкози, фруктози, бурякового і тростинного цукрів шляхом проведення якісних реакцій на розчинах опромінених і неопромінених зразків цих вуглеводів. Завданнями роботи було дослідити вплив параметрів (часу, потужності) мікрохвильового поля на властивості фруктози, глюкози, сахарози.

Було досліджено вплив мікрохвильової дії на зразки глюкози, фруктози та тростинного і бурякового цукрів. Наважку вуглеводу масою 12 г опромінювали в чашці Петрі у мікрохвильовій печі. Варіювали час та параметри мікрохвильової дії. Для попередження термічного руйнування зразків було обрано наступні параметри; потужність – 70W та 700W, час – 30–180 с.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

Досліди проводились з наважками чотирьох цукрів: глюкози, фруктози, білого та коричневого цукру. Параметри мікрохвильової дії підбирали для кожного зразка вуглеводу окремо. Максимальна дія фізичного поля не повинна приводити до його візуального руйнування. У якості контрольних використовували неопромінені зразки досліджуваних вуглеводів. Схеми опромінення зразків наведено на рис 1.

ЗРАЗОК 1	- контрольний, залишали неопроміненим;
ЗРАЗОК 2	- досліджувані вуглеводи опромінювали за мінімальної потужності 70W протягом 180с;
ЗРАЗОК 3	- досліджувані вуглеводи опромінювали за максимальної потужності мікрохвильової печі 700W протягом: глюкоза -90 с цукор тростинний – 30 с фруктоза – 30 с цукор буряковий – 60 с

Рис. 1 – Схема опромінення зразків вуглеводів

При дослідженні впливу мікрохвильової дії на відновлювальну здатність вуглеводів було проведено реакцію з купрум (II) гідроксидом (реакція Троммера). Відомо, що сахароза (невідновний вуглевод) не змінює забарвлення купрум (II) гідроксиду при проведенні реакції Троммера. Але, з дія високоенергетичного мікрохвильового поля на молекулу вуглеводів може призводити не тільки до зміни їх конформації, а й при певних параметрах, і до часткового руйнування молекули сахарози. Результати проведення тесту Троммера після опромінення (за експериментально підібраними параметрами) зразків сахарози показали, що дія мікрохвильового опромінювання не призводить до руйнування молекул сахарози і реакційна здатність сахарози не змінюється.

Моносахариди й відновні дисахариди відновлюють купрум (II) гідроксид до купрум (I) гідроксиду – осаду жовтого кольору, який за тривалого нагрівання перетворюється на купрум (I) оксид – осад цеглисто-

червоного кольору [4]. На рис 2 наведено порівнювальний результат взаємодії зразків глюкози із купрум (II)гідроксидом.

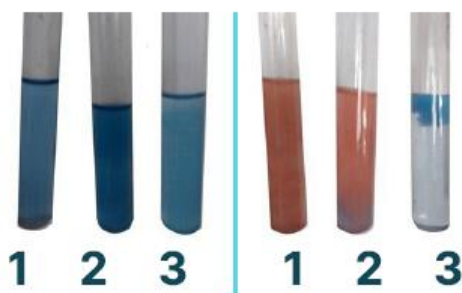


Рис. 1 – Реакція Троммера зі досліджуваними зразками глюкози.

Для неопроміненого зразка спостерігається класичний аналітичний ефект. У опроміненних зразків глюкози – при збільшенні потужності та часу мікрохвильової дії відбуваються зміни у молекулі глюкози, що призводить до кардинальної зміни в забарвленні розчину (пробірка 3).

Реакція Барфеду дозволяє відрізнити моносахариди від дисахаридів мальтозного типу, що мають відновлювальні властивості [4]. На рис. 3 наведено порівнювальні результати перебігу реакції Барфеду для зразків фруктози.

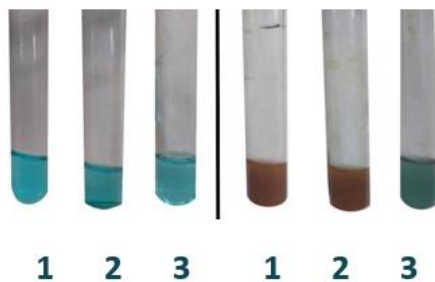


Рис. 2 – Реакція Барфеду зі досліджуваними зразками фруктози.

Для зразків фруктози зафіксовано суттєві зміни у перебігу реакції залежно від параметрів мікрохвильової дії. Показано, що при інтенсивному мікрохвильовому опроміненні (пробірка 3) реакція не перебігає. Реактив Барфеду не реагує з дисахаридми. Після опромінення мікрохвильовим полем зразків дисахаридів також не спостерігається зміна їх відновлювальних властивостей.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

Висновки. Досліджено вплив мікрохвильової дії на реакційну здатність вуглеводів, зокрема глюкози, фруктози та сахарози, шляхом проведення якісних реакцій на розчинах опромінених і неопромінених зразків цих вуглеводів. Показано вплив мікрохвильового опромінення на взаємодію вуглеводів із купрум (II) гідроксидом (реакція Троммера) та Барфедда. Доведено, що мікрохвильовий вплив приводить до зміни реакційної здатностей вуглеводів, а саме впливає на перебіг якісних реакцій фруктози та глюкози. В залежності від параметрів (потужності та часу) мікрохвильової дії для глюкози спостерігається відхилення при перебігу реакції Троммера, для фруктози – реакції Барфедду.

Список використаної літератури

1. Боечко Ф.Ф., Харчова хімія / Ф.Ф. Боечко, Н.В. Назаренко. Навчальний посібник. – Черкаси, 2017. – 236с.
2. Bekal A., Hebbale A.M., Srinath M. Review on material processing through microwave energy / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 376, 012079 (2018).
3. Bulavin L.A. Specific Effect of Microwaves on the Aqueous Solution of Rhodamine 6G According to Fluorescence Analysis/ L.A. Bulavin, N.V. Gaiduk, M.O. Redkin, A.V. Yakunov// Ukrainian Journal of Physics – 2021 –Vol 6, №3. – P. 265 – 271.
4. Хиля О.В. Практикум з хімії вуглеводів / О.В. Хиля //К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009. – 40 с.

КОРИСНІ ТА ШКІДЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРАТ-ІОНІВ

Ситниченко А. Ю., Денисенко Т. О.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
проспект Науки, 72, м. Дніпро, 49045*

Актуальність питання здорового харчування підтверджується підтримкою Президента України у рамках програми «Здорова Україна». Відомо, що їжа є одним з основних шляхів надходження корисних біоелементів до організму людини, проте разом з їжею до організму також можуть потрапляти і речовини, які виявляють токсичну дію. Мета нашого теоретичного дослідження полягає у з'ясуванні біологічної ролі Нітрогену та шляхів надходження його до організму людини, а також визначенні токсичної дії деяких нітрогенвмісних сполук, зокрема нітрат-іонів.

Дане теоретичне дослідження спрямоване на визначення корисної та шкідливої дії нітрат-іонів – це основа для розробки сценарію позакласного заходу з питань харчової токсикології та нутріціології для учнів 9 класів. У рамках підготовки до цього заходу було проведено соціальне опитування серед учнів старшої школи. Результати якого свідчать про низький рівень освіченості з питань харчової безпеки. Більшість опитуваних не розуміють, щодо небезпечності «корисних» продуктів, такі як овочі та фрукти. Покращення проінформованості учнів з питань хімічного складу продуктів харчування та визначення корисної або шкідливої дії біоелементів дозволить сформувати у них свідоме ставлення до вибору продуктів, яке є однією із ключових навичок здорового способу життя.

Нітроген, Карбон, Гідроген, Оксиген, Фосфор та Сульфур належать до групи первинних біоелементів, без яких не можливе існування живих організмів. Вони є найпоширенішими елементами живих організмів, на них приходиться приблизно 95 % від маси тіла.

Нітроген відповідає за утворення амінокислот, білків, нуклеотидів та нуклеїнових кислот. Відомо, що дефіцит Нітрогену у людини спостерігається вкрай рідко. Проте це призводить до послаблення імунної системи, порушення обміну ліпідів та вітамінів, процесів кровотворення, уповільнення росту та розумової діяльності.

У природі найбільше Нітрогену знаходиться у вигляді простої сполуки – азоту, який переважає у складі повітря (близько 78%). Проте, на відміну від Оксигену, який у вигляді кисню також у достатній кількості міститься у повітрі, більшість живих організмів не здатні засвоювати Нітроген з повітря. Вся справа у будові молекули азоту. Відомо, що молекулу азоту утворюють два атоми Нітрогени поєднаних між собою дуже міцним потрійним зв'язком, який можна розірвати, наприклад, електричним розрядом блискавки. Тому перед тим як стати будівельним матеріалом організму людини Нітроген проходить складний шлях. Цикл Нітрогену в природі показано на рисунку. Він включає декілька стадій: асиміляції рослинами; фіксації азоту бактеріями в симбіозі з рослинами або бактеріями ґрунту; нітрифікації; денітрифікації; та мінералізації. Ці процеси супроводжуються хімічними перетвореннями з утворенням іонів-амонію, нітрит- та нітрат-іонів.

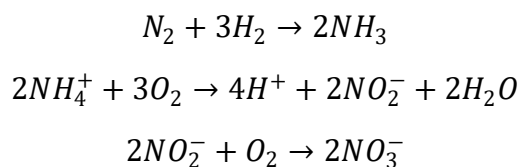
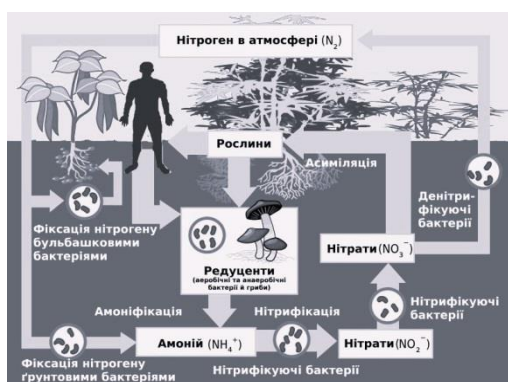


Рис. Колообіг Нітрогену в природі

Нітрат-іони є життєво важливими для росту та розвитку рослин. Саме у вигляді нітратів рослини отримують найбільшу частину Нітрогену,

який потім використовують для синтезу амінокислот та білків. До організму людини основна маса нітратів (70 – 80% добової кількості) потрапляє саме з рослинною продукцією (овочі та зелені культури) і лише незначні кількості нітратів надходить з фруктами, ягодами, молочними та м'ясними виробами, питною водою.

Нітрат-іони в невеликій кількості безпечні для організму людини, оскільки не відносяться до отруйних речовин і в мінімальній кількості існують практично у кожному продукті, який ми вживаємо в їжу. Проте якщо кількість нітратів в їжі надмірна, то при потраплянні до організму частина з них може перетворитися на нітрит-іони.

Нітрит-іони є у 30 разів більш небезпечними для організму людини, ніж нітрат-іони. Вони можуть завдати йому непоправної шкоди, адже мають дуже високу токсичність. Токсична дія нітратів полягає в тому, що нітрати вступають в реакцію з кров'ю людини, в результаті якої утворюється речовина під назвою метгемоглобін, який не може переносити кисень. Це призводить до погіршення насичення клітин киснем виникає кисневе голодування (гіпоксія). Найбільш тяжкі наслідки має утворення метгемоглобіну у дітей до 1 року та у людей похилого віку, оскільки їх організм важко перелаштовується знову до виробітку корисного гемоглобіну. Нітрит-іони також провокують порушення обміну речовин, послаблення імунітету, зниження кількості засвоєваних вітамінів, розвиток проблем в шлунково-кишковому тракті, з серцево-судинною та дихальною системою, утворення канцерогенів – нітрозамінів.

Однією з головних причин накопичення нітратів в рослинній їжі є надмірне використання мінеральних добрив. Азотні добрива є одними із найпоширенішими та найпопулярнішими добривами серед фермерів. Кальцієва, натрієва, та амонійна селітра, амоній сульфат, карбамід – це далеко не повний перелік хімічних нітрогеновмісних речовин, які

використовують для того, щоб поліпшити властивості ґрунту, прискорити ріст та дозрівання рослин, поліпшити смакові якості вирощеної продукції тощо. В цілому понад 30 % фермерської продукції, що виробляється в Україні, має вміст нітратів, який перевищує допустимий рівень. У таблиці наведено перелік овочів та фруктів, які здатні накопичувати найбільшу кількість нітратів.

Таблиця. Допустимий рівень нітратів в деяких овочах та фруктах [1]

Назва зразка	Вміст нітратів (мг/кг)		
	Мінімум	Максимум	Без шкірки
Червоний буряк	306	8969	3208
Щавель	663	3000	-
Редис	269	1200	-
Банан	120	550	135
Огірок	20	554	290
Апельсин	30	60	36
Полуниця	-	100	-

Враховуючи небезпеку, яку несуть у собі нітрат-іони важливо розуміти, як унебезпечитися від їх токсичної дії.

По-перше, «розумне» споживання ранніх овочів та фруктів. Гранично допустима норма нітратів для дорослої людини складає 5 мг на 1 кг маси тіла людини, тобто для людини вагою в 60 кг – це приблизно 0,25 г. Це приблизно 1 кг огірків без шкірки за умови вмісту в них максимально допустимої кількості нітратів.

По-друге, нітрати в основному накопичуються в коренях, коренеплодах, стеблах, черешках і великих жилках листя, значно менше в їх стиглих плодах. Чистка овочів та фруктів (дивись таблицю), а також застосування в їжу молодого листя (наприклад не дорізати ранню молоду капусту близько до качана) дозволяє зменшити їх вміст.

По-третє перед вживанням в їжу овочі та фрукти слід замочити в чистій воді протягом не менше 1 години, або бланшувати чи відварити у великій кількості води. Оскільки всі солі нітритної та нітратної кислот

добре розчинні в воді, а нітрити до того ж легко розкладаються при підвищеній температурі, то це дозволить знизити їх концентрацію.

По-четверте приготовлені зі свіжих овочів салати краще споживати відразу, оскільки перетворення менш шкідливих нітратів в більш небезпечні нітрити може відбуватися у процесі окислення нарізаних і заправлених овочів в холодильнику.

По-п'яте готувати заправки для овочевих салатів на основі лимонного та гранатового соку, які здатні знешкоджувати нітрати.

Підсумовуючи зазначимо, що нітрат-іони у невеликій кількості містяться майже в усіх продуктах харчування. Вони є одними із основних постачальників Нітрогену до організму людини та мають в цілому корисну дію. Токсичну дію нітрат-іонів в організмі людини викликають лише за умови їх надлишку. Оскільки частина з них перетворюється на нітрит-іони, які мають надзвичайно токсичну дію на організм людини і викликають серйозні проблеми зі здоров'ям.

Reference

1. Ганчук В.Д., Моніторинг нітратів та заходи щодо їх зменшення у рослинній продукції, Технології органічних та неорганічних речовин, 2012р., с. 48-49.

Секція

ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА СУЧАСНІ ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

Керівник: доц., канд. хім. наук Кондратюк
Наталія Вячеславівна

Секретар: доц., канд. хім. наук Чернушенко
Олена Олександрівна

THE INFLUENCE OF MILK WHEY ON THE QUALITY FORMATION OF FRUIT AND VEGETABLE JELLY

N.V. Lapytska¹, H.V. Novik², T.O. Mos²

*National University «Chernihiv Collegium» named after T.H. Shevchenko¹ Chernihiv city, Hetmana Polubotka Street, 53
Dnipro National University², Dnipro*

Jelly products have gained popularity among both children and adults. Such products are available in a wide range, with the favorite jelly products among children mostly originating from European manufacturers. However, in most countries, the consumption of jelly products far exceeds their production volume. This serves as an impetus for Ukrainian manufacturers to develop concentrated canned products with the aim of entering the European market.

It is well known that one of the tasks in developing new products is to increase their nutritional value. Considering that jelly is predominantly consumed by children, attention should be focused on enriching it with micro- and macro-elements using functional plant-based raw materials of natural origin.

Taking the mentioned issues into account, the search for natural raw materials that will have sufficient fat content for the absorption of fat-soluble vitamins and proteins to enhance the biological value of jelly is promising. One such raw material could be milk whey, which is a by-product of various cheese and casein production processes.

However, it should be noted that the use of non-traditional raw materials in fruit and vegetable jelly production can significantly affect the formation of the gel and the quality of the final product.

It is known that the quality of jelly as a finished product directly depends on the quality of the gel. Various factors can affect the formation of gel quality, including the type and origin of the gelling agent, the active and titrated acidity of the medium, and the temperature of the gelling agent's introduction.

It should be noted that all studies on the formation of jelly structure using gelatin as a gelling agent have been conducted using water for its soaking. However, it is important to consider that the strength of gelatin gels largely depends on the concentration of the solution and its acidity. Therefore, the use of whey for soaking gelatin may have a different effect on gel structure formation compared to traditional methods. Thus, research aimed at studying the fundamental principles of jelly structure formation using whey is a relevant task and has significant scientific and practical interest.

The results of determining the physicochemical quality indicators of the main and enriching raw materials used for the production of fruit and vegetable jelly are presented in Table 1.

Table 1

Physico-chemical parameters of juice and whey quality

Quality indicator and its value	Investigated raw material			
	Orange juice	Lemon juice	Carrot juice	Milk whey
Acidity, degrees	5,4	10,0	0,4	4,5
Acidity, %	0,4	0,7	0,03	0,3
pH	3,7	4,2	1,4	4,7
Total solids content, %	12,0	10,0	5,8	5,5
Viscosity, Pa*s	6,8	4,5	2,3	1,6

Analyzing the data provided in Table 1, we can conclude that the addition of whey to the recipe of citrus-carrot jelly will have a significant impact on the formation of organoleptic indicators of the final product. This is due to the lower titratable acidity compared to citrus juices. The viscosity of the proposed enriching additive is also lower compared to the juices by 43.75 – 325.0%, which may lead to the formation of a softer jelly structure. However, for a more complete understanding of the impact of whey on the future quality of the final product, it is necessary to study its effect on the technological characteristics of gelatin.

Thus, the research of physicochemical indicators has shown that the addition of whey reduces acidity by 7.1 – 25.0%. It has been established that the addition of whey positively affects the taste, aftertaste, and aroma of fruit and vegetable jelly but worsens its consistency. This problem can be solved by increasing the amount of gelling agent in the recipe or packaging the final product differently.

Further research will be aimed at studying the influence of whey on the chemistry of gelatin gel formation, the quality of fruit and vegetable jelly during storage, as well as its impact on its nutritional and biological value.

ОЦІНКА РИЗИКІВ ДЛЯ НАСЕНЕННЯ ТЕРИТОРІЙ ПІВНІВНОГО ТА ІНГУЛЕЦЬКОГО ГЗК, ПОВ'ЯЗАНИХ З ВМІСТОМ НІТРАТІВ У ПРОДУКТАХ

Колесніков І., Чернушенко О.О.

*Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара,
пр. Науки, 72, м. Дніпро 49010, Україна*

Інтенсивний розвиток сільського господарства та використання нітрогенвмісних добрив та використання забруднених вод призвело до накопичення нітратів у рослинній сировині та негативного впливу на здоров'я людини. Криворізький залізорудний басейн є одним із основних гірничодобувних центрів України, що розташований в межах Дніпропетровської області.

Для людини ДДД нітратів є 150 – 200 мг. Для дорослої людини ГДД становить 500 мг, а 600 мг є токсичними. Допустиме надходження нітратів з продуктами харчування і водою за добу становить 5 мг/кг [1]. Токсична дія нітратів пов'язана з утворення продуктів відновлення Нітритів, аміаку, гідроксиламіну що відбувається під дією ферментів. Нітрити реагують з вторинними амінами харчових продуктів з утворенням канцерогенних нітрозозамінів. Великі дози нітратів викликають у людини посеніння шкіри, задишку, діарею, нудоту, серцебиття. Довготривала дія нітратів призводить до алергій, порушення обміну речовини та нервової системи [2].

Багато досліджень вчених щодо впливу нітратів на здоров'я людини доводять, що вони є одним із джерел зовнішньої загрози [3]. Нітрати та їх сполуки часто надходять у організм людини разом з водою (20%) або харчовими продуктами (70-75%), такими як м'ясні продукти, овочі, фрукти та ін. Нітрати здатні знижувати вміст вітамінів у їжі, які входять до складу багатьох ферментів, стимулюють дію гормонів, а через них впливають на всі види обмін речовин. У вагітних жінок виникають викидні, а чоловіки – зниження потенції [2]. За даними [4], фоновий рівень вміст метгемоглобіну становить 1–3 %, при 10% порушується транспорт кисню клітинами крові, при 20% спостерігається розвиток ціанозу та гіпоксії, при підвищенні до 50% можливі судоми, непритомність та аритмія (за даними IPCS [5]), при 70% настає смерть.

Застосування надлишкових доз азотних добрив при недотриманні інших факторів (нестачі фосфору, калію, порушення температурного режиму, а також вологості ґрунту і повітря) призводить до накопичення нітратів в продукції рослинництва в дозах, токсичних для людини [2]. Встановлено, що найбільше нітратів в овочах накопичувалося при використанні нітратних форм (аміачна, калійна, натрієва селітри) і

набагато менше при використанні амонійних форм (карбамід, сульфат амонію) [6].

Вирішення проблеми нітратів можливе при визначенні джерел забруднення, їхнє усунення і введення постійного суворого контролю на всіх етапах виробництва, збереження і споживання продуктів харчування. Добре налагоджена система експеризи безпеки за кількістю нітратів у харчових продуктах необхідна для того, щоб захистити населення від вживання в їжу продуктів з неприпустимо високим рівнем вмісту нітратів.

Для швидкого визначення вмісту нітратів використали потенціометричний метод із застосуванням іоноселективного електроду.

Відбір проб овочів проводився у період травень - жовтень, і вивчена сезонна динаміка вмісту нітратів та порівняння їх методів аналізу. Сезонна динаміка рослинної продукції показала, що найбільша кількість овочів із високим вмістом нітратів у весняний період. Найбільша кількість нітратів накопичується в капусті у осінній період, капусті, огірках, картоплі та помідорах у весняний період. До осіннього періоду кількість нітратів у продукції знижувалася. Аналізуючи дані проведених досліджень, встановлено, що перевищення ГДК спостерігається для ринкової ранньої картоплі на 8–12 %, у ранніх магазинних помідорах на 4%. Овочі такі як огірки, помідори, капуста, що придбані у весняний період вмістять нітратів значно більший ніж для тих що придбані осінню. Максимальні показники вмісту нітратів у період досліджень становлять 770 мг/кг у магазинній ранній капусті. Ще однією з причин підвищеного вмісту нітратів у ранніх овочах є те, що рослини що вирощуються у закритому ґрунті мають недостатність ультрафіолетового світла, що саме призводить до накопичення нітратів, внаслідок порушення їх метаболізму у рослинах. Крім того, висока ціна на ранні овочі в цей період примушує застосовувати азотні добрива, щоб отримати більший врожай та більший прибуток.

В осінній період майже вся овочева продукція відповідала гігієнічним нормативам.

Говорячи про експертизу безпеки продуктів харчування при визначенні нітрат-іонів, необхідно в першу чергу ставити питання про точність експрес-методів визначення овочевої сировини, регулювання вмісту нітратів в воді що використовується для зрощення та використання нітратних добрив.

Отримані результати фактичного вмісту нітратів в овочевій продукції були використані надалі при розрахунку надходження цих сполук в організм з харчових продуктів. Дані фактичного споживання продуктів харчування (усереднені з урахуванням сезону року) населенням селищ Шевченківське, Андріївака та Зав'ялівка представлено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати реальної нагрузки на людину нітратами.

Назва овочевої культури	Рівень загальної нагрзуки нітратами при споживанні 1 кг продукта, мг/кг	Фактичне річне споживання продуктів на душу населення, кг/рік.	Фактическое добове споживання продуктів на душу населення, кг/добу.	Реальна наргрузка на людину нітратами мг на добу
Картопля	197,5	94	0,257	50,8
Помідори	122	51	0,140	17,1
Цибуля	48	66	0,181	8,6
Капуста	550	67	0,184	100,9
Морква	193	68	0,186	35,9
Огірки	200	62	0,170	33,9

Для проведення оцінки рівня надходження нітратів з овочами на кілограм маси тіла людини було розраховано середнє значення маси тіла: $70,0 \pm 1,2$.

Таблиця 3 – Споживання нітратів з овочами

Продукт	Нітрати , мг/ на кг маси тіла		
	За рік	За неділю	За добу
Овочі	1288	24,72	3,53

Дані фактичного споживання овочів, середні значення маси тіла дорослого та результати вивчення вмісту нітратів у овочах дозволили розрахувати експозицію нітратами овочів на населення, що проживає в селищах Шевченківське, Андріївака та Зав'ялівка. Розрахунок добового навантаження контамінантами харчових продуктів на населення проводився на основі даних соціального опитування про обсяг споживання продуктів харчування з раціонами. На підставі даних соціального опитування населення селищ Шевченківське, Андріївака та Зав'ялівка (564 особи) встановлено варіативне надходження нітратів з харчовими продуктами та визначено внесок продуктів рослинного походження у загальне значення експозиції населення міста.

Ранжування харчових продуктів за вкладом у загальне значення експозиції склало (%): картопля – 20,6; капуста – 40,8; огірки - 13,7; помідори– 6,9; морква – 14,5; цибуля - 3,5. Таким чином, продуктами з найбільшим вкладом в експозицію є картопля та капуста. Аліментарне навантаження нітратами для населення не перевищила рекомендованої ДДД та становила 3,53 мг/кг маси тіла на добу (70,6 % від ДДД).

Розрахунок коефіцієнтів небезпеки лише вмісту нітратів у рослинницькій продукції: $HQ = 3,53 / 5 = 0.706$.

Значення HQ склали менше одиниці, отже, неканцерогенний ризик знаходиться на допустимому рівні. Неканцерогенні ризики пов'язані з тим, що нітрати, щодня потрапляючи в організм людини разом з продуктами харчування та накопичуючись всередині, можуть вплинути на кровоносну та серцево-судинну системи.

Підсумовуючи, слід зазначити, що питання безпеки, безумовно, є актуальною в галузі охорони здоров'я. Рослинна сировина, рівень забруднення контамінантами якого не перевищує допустимі значення, може бути реалізовано для населення без обмежень. Але не треба забувати, що перебувають у сировині та продукти контамінанти надають навантаження на організм людини. Тривале навантаження нітратами навіть у малих дозах є одним із важливих хімічних факторів ризику для здоров'я населення.

Застосування процесів термічної та механічної обробки рослинницької продукції, таких як очищення, варіння, бланшування, консервування, соління та квашення, призводить до зниження рівня нітратів, але при цьому зменшується та вміст мінеральних речовин та вітамінів.

Таким чином,

- встановлені рівні вмісту нітратів в основних видах харчових продуктів рослинного походження;
- проведено розрахунок ризиків несприятливого впливу нітратів, що контролюються, що надходять з вирощеної на території поблизу таких підприємств як Північний та Інгулецький ГЗК рослинною продукцією;
- Підтверджено необхідність проведення постійного моніторингу безпеки харчової сировини.

Для запобігання накопиченню нітратів у рослинницькій культурі необхідно переглянути агротехніку, зменшити використання мінеральних добрив.

Рекомендації щодо зниження вмісту нітратів в овочах:

- миття та очищення (наприклад, картопля, морква та ін.);
- коли потрібно подрібнення або протирання, слід зробити це незадовго до приготування;
- бланшувати овочі з високим вмістом нітратів у киплячій воді протягом 1-3 хв і до споживання залишити у воді (замочування);
- зберігати овочі до наступного прийому їжі в холодильнику (нижче 4°C) або морозильній камері (При температурі нижче -18 ° C);
- зберігати свіжі листові овочі необхідно в холодильнику, якщо вони не підготовлені негайно;

- приготовлену їжу, витягнуту з холодильника або морозильника, необхідно розігрівати відразу, ретельно кип'ятити протягом 1 хв і негайно споживати.

Список літератури

1. ДСТУ 4948:2008 «Фрукти, овочі та продукти їх перероблення. Методи визначення вмісту нітратів». http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=83097
2. Эвенштейн З.Ф. Нитраты, нитриты, нитрозамин. К.: Общественное питание, 2010. 12 с.
3. Харитонов М.М., Лазарева О.М., Лемішко С.М. Екологічна оцінка варіабельності вмісту нітратів у овочевих та плодово-ягідних культурах у Дніпропетровській області. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2015. № 3. С. 29–31. http://nbuv.gov.ua/UJRN/VPDAA_2015_3_7
4. Anjana, Umar S., Iqbal M., Abrol Y.P Accumulation of nitrates in plants, factors influencing this process and consequences for human health. Review. *Agron.Sustain.Dev.*,2007. V.27. P. 45–57. <http://dx.doi.org/10.1051/agro:2006021>
5. Костенко, Є. Є. Моніторинг нітратів і заходи щодо їх зменшення у рослинній продукції / Є. Є. Костенко, В. Д. Ганчук, О. М. Бутенко // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2020. Т. 26, № 3. С. 243-252. <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/32155>

ОЦІНКА КІЛЬКОСТІ І ЯКОСТІ ВОДИ У ВИРОБНИЦТВІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ.

Груздєва О.В.¹, Лучанська Ю.Г.²

¹ *Український державний університет науки і технологій. ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет». Україна, 49005, м. Дніпро, просп. Науки (Гагаріна), 8.*

² *Дніпровський гуманітарний університет. Україна, 49033, м. Дніпро, вул. Василя Сліпака (Єрмолової), 35 А.*

Вода це важливий компонент у виробництві харчових продуктів який використовується у галузі у великих обсягах, для різноманітних цілей, різної якості. Воду використовують для поливу сільськогосподарських культур, миття, очищення та санітарної обробки обладнання та сирової продукції, транспортування, зберігання та консервації продуктів, обробки продукту (наприклад, сепарації), регулювання вмісту води у кінцевому продукті, охолодження, виробництва пари та як складового елемента страви [1]. Таким чином, велике використання води у харчовому виробництві безпосередньо залежить від глобального водного дефіциту, який, за прогнозами ООН, може виникнути протягом наступних 30 років, який чекає планету через зміну клімату. Це означає, що харчова промисловість також буде відчувати наслідки глобальної водної кризи.

Для того, щоб мати показник споживання води на основі споживання, який міг би надати корисну інформацію на додаток до традиційних виробничих галузевих показників використання води у 2002 році була введена концепція водного сліду. Водний слід продукту - це загальний обсяг прісної води, що використовується для виробництва продукту, підсумований за різними етапами виробничого ланцюга. Інтерес до водного сліду ґрунтується на визнанні того, що вплив людини на водні об'єкти із прісною водою можна в кінцевому підсумку пов'язати зі споживанням людиною, і що такі проблеми, як нестача води та забруднення, можна краще зрозуміти та вирішити, розглядаючи ланцюги

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

виробництва та постачання в цілому. У таблиці 1 наведено приклади середніх світових водних слідів традиційних для України виробництв продуктів харчування [2, 3].

Таблиця 1 – Середній світовий водний слід виробництв продуктів харчування [3]

Продукт	Середній світовий слід води, л/кг	Продукт	Середній світовий слід води, л/кг
морква, ріпа, селера	201	чай (напій)	160
томати свіжі, морква	214	пиво	300
листя салату, кавуни	238	молоко	1021
картопля	250	пшеничний хліб	1608
білокачанна капуста, цибуля	263	цукор	3000
гарбуз, полуниця	333	яйця	3380
огірок, баклажан	368	твердий сир	5000
зелений горошок свіжий, стручкова фасоль	595	баранина	6100
яблука	831	яловичина	15415
персики	892	шоколад	17196
груша	928	масло	18000

Із таблиці видно, що вирощування овочів потребує набагато менше води у порівнянні із виготовленням м'ясного стейку, вершкового масла або шоколаду. Зменшення водного сліду при виробництві цих харчових продуктів можливо при заміні технологій на менш водомісткі, використання технологій рекуперації води або зменшення обсягів тваринництва. Отже при переході з м'ясної дієти на вегетаріанську ми можемо скоротити свій щоденний водний слід приблизно на 1300 літрів відповідно і світовий. Слід зазначити, що кількість води, яка витрачається на виробництво м'яса, перевищує уявлення багатьох людей. Навіть ті, хто думають, що не споживають значну кількість м'яса, можуть бути здивовані, коли порахують, скільки насправді м'яса (і молочних продуктів) вони щоденно споживають [4], а відповідно і прісної води.

Важливо відзначити, що значення якості води у приготуванні їжі часто недооцінюється, особливо під час готування страв. Вода, яка

використовується при готуванні, створює середовище, де відбувається багато фізичних і термічних процесів, відбувається обмін мікроелементів та інших поживних речовин з продуктами харчування. Також слід звертати увагу на виробництво напоїв: чаю, кофе, соків, газованих безалкогольних напоїв, де вода є основною сировиною. По-перше, вода, що використовується для приготування напоїв, повинна відповідати якості питної води та повинна відповідати вимогам ДСанПіНу 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» [5]. У разі, якщо воду для цих цілей використовують не тільки із систем централізованого водопостачання, а й з артезіанських скважин впливає друга вимога до якості води – безпеки питної води щодо епідемічних аспектів. За мікробіологічними показниками вода повинна бути бактеріально чистою. У питній та технологічній воді загальна кількість бактерій в 1 см³ не повинна перевищувати 100. Колі-індекс повинен бути не більше 3 тобто в 1 дм³ води не повинно бути більше 3 кишкових паличок. Колі-титр – не менше 300 см³ (не більше 1 кишкової палички на 300 см³ води) [5]. Щодо хімічного складу, вода не повинна містити шкідливих хімічних речовин або перевищувати допустимі концентрації речовин, які визначені Державними санітарними нормами і правилами.

Використання прісної води у харчовій промисловості становить найбільший відсоток серед інших галузей. Для ефективного використання прісної води у виробництві харчових продуктів треба обов'язково враховувати водний слід та якість води для кожної окремої стадії. Водний слід продукту можна виміряти на одиницю продукції, наприклад кубічні метри або літри, що необхідні для виробництва тони або кілограму харчового продукту. Якщо водний слід зменшується, це буде свідчити про більш ефективне використання води при виробництві даного продукту.

Якщо водний слід перевищує еталон ефективності використання ресурсів для цієї діяльності, це буде вказувати на те, що існує можливість зменшення водного сліду шляхом зміни технології виробництва, повторного використання води на певних стадіях виробництва, використання установок із регенерації води. Щодо якості води, то вода повинна відповідати таким гігієнічним вимогам: бути безпечною в епідемічному та радіаційному відношенні, мати сприятливі органолептичні властивості та нешкідливий хімічний склад. При цьому особливу увагу до якості води приділяють у виробництвах екстрактів, концентратів, безалкогольних напоїв та напоїв функціонального призначення.

1. Василечко В. О. Вода як невід’ємний продукт харчування і сировина в харчовій промисловості [Електронний ресурс] / В. О. Василечко, Я. П. Скоробогатий, Г. В. Гришук // Вісник Львівської комерційної академії. Серія товаровознавча. – 2014. – Вип. 14. – С. 121–129. – Режим доступу до електронного каталогу Наукової бібліотеки ім. В. І. Вернадського : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vlca_2014_14_27 (дата звернення: 05.05.2024).

2. Water Footprint Network. <https://www.waterfootprint.org/water-footprint-2/what-is-a-water-footprint/>.

3. Water footprint calculator. <https://watercalculator.org/water-footprint-of-food-guide/>.

4. Henri de Ruiter a b, Jennie I. Macdiarmid c, Robin B. Matthews a, Thomas Kastner d e, Lee R. Lynd f g, Pete Smith b Total global agricultural land footprint associated with UK food supply 1986–2011. *Global Environmental Change*. Volume 43, March 2017, Pages 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2017.01.007>

ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», затверджені наказом МОЗ № 400 від 12.05.2010 р. – К., 2010.

THE POSSIBILITY OF USING ROSEHIP FRUIT PULP TO EXTEND THE SHELF LIFE OF BAKED GOODS

N.V. Lapytska¹, Yu.P. Drobyshevska¹,

V.V. Synelnyk², I.P. Honcharenko²

National University «Chernihiv Collegium» named after T.H. Shevchenko¹

Chernihiv city, Hetmana Polubotka Street,53

Dnipro National University², Dnipro

Today, it is important to create health-oriented products. To enrich them, one should choose products that have wide consumer demand. Among such products, flour-based pastry products can certainly be included. However, it should be noted that the market segment for baked goods is characterized by a decline in production. This is explained by the difficult financial situation of the population of Ukraine, a decrease in citizens' incomes, and the emigration of women and children abroad due to the war. Therefore, there is a tendency among producers to focus on exports. In this regard, it is important to ensure the naturalness, safety, and at the same time, the ability of such pastries to preserve freshness for a longer period.

Since the recipes of baked goods often contain a significant amount of fat base, which serves as the main component prone to rapid spoilage, it is important to select natural raw materials that would inhibit oxidation reactions in fats and extend their shelf life. Such raw material can be rosehip fruit pulp due to its high content of vitamin C – a powerful natural antioxidant, and β -carotene antioxidant. Additionally, this pulp contains 3550.0 mg/100 g of polyphenols. These compounds are the main plant antioxidants. In rosehip fruit pulp, they are mainly represented by flavonoids such as catechins, flavones such as quercetin, kaempferol, flavonoglycoside, rutin, etc. All this forms a high antioxidant capacity of such pulp, which amounts to 127 mg/g. In our opinion, this will be a prerequisite for reducing the activity of oxidative processes in the fats included in the composition of baked goods and, as a result, extending its shelf life.

In order to establish the antioxidant properties of rosehip fruit pulp, its influence on the peroxide and acid values of margarine was investigated. For this purpose, rosehip fruit pulp was added to the experimental margarine samples in amounts ranging from 1% to 7% in addition to the mass of margarine. This method of addition was chosen because in real systems, rosehip fruit pulp was added in these quantities relative to the mass of flour. Thus, the fat base did not undergo quantitative changes. The results of the determinations are presented in Table 1.

Table 1

The effect of rosehip fruit pulp on the peroxide and acid values of margarine

Parameter	The value of the parameter in the cookie sample.				
	control	For the addition of rosehip fruit pulp.			
		1%	3%	5%	7%
Peroxide value, $\frac{1}{2}$ O mmol/kg	12,0	6,0	3,0	1,0	0,5
Acid value, mg/g fat	0,9	1,6	3,2	4,0	4,8

According to the obtained data, the addition of rosehip fruit pulp contributes to a decrease in the peroxide value of margarine by 2 to 24 times. This indicates a powerful antioxidant action of the enriching additive by slowing down the process of formation of primary oxidation products. The dynamics of reducing peroxides in margarine intensify with the increase in the quantity of pulp in the system. Characterizing the acid value of margarine with the addition of rosehip fruit pulp compared to the control sample, it can be noted that this parameter increases by 77.8% to 433.3%. It should be noted that as the amount of pulp in the system increases, the acid value of margarine also increases. This may be due to more active enzymes, including lipases, present in the pulp. It may also be related to the chemical composition and significant acidity of the additive (14.0 degrees).

Taking into account the obtained data, it can be argued that the addition of rosehip fruit pulp will slow down oxidation processes in fats, thereby delaying their aging. This will allow baked goods with pulp to maintain freshness for a longer period, which is important in today's conditions.

Additionally, the addition of pulp may affect the quality of the fat emulsion, which is an extremely important indicator for forming the quality of baked goods. Therefore, the distribution of fat globules in the margarine emulsion with the addition of rosehip fruit pulp and compared to the sample without the addition of pulp was investigated through microscopy. The results are presented in Figure 1.

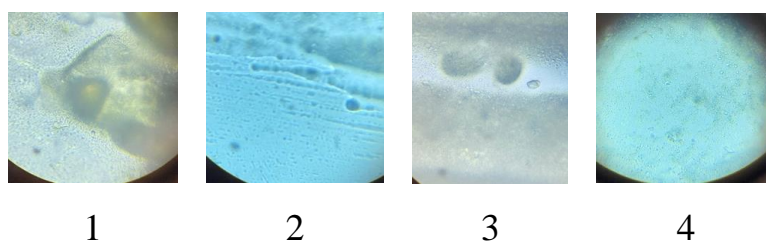


Fig. 1. Structure of margarine emulsion under the microscope: 1 – control (without addition of rosehip fruit pulp); with the addition of rosehip fruit pulp relative to the mass of margarine: 2 – 1%; 3 – 3%; 4 – 5%

According to the obtained data (Figure 1), the addition of rosehip fruit pulp does not have a significant impact on the quality of the margarine emulsion. During the research, it was found that the fat-binding capacity index of rosehip fruit pulp is 13.9%. This may affect fat migration by reducing it, allowing for the replacement of some of the solid vegetable fats (margarine) with liquid oils, thereby improving the nutritional profile of baked goods.

Further research will be directed towards studying the effect of rosehip fruit pulp on the quality of baked goods and its changes during storage. Additionally, the possibility of replacing part or all of the margarine with liquid vegetable oils will be investigated.

ЗМІНИ ХАРЧУВАННЯ ЛІТНІХ ЛЮДЕЙ В УКРАЇНІ ВНАСЛІДОК ВІЙНИ

Девятка П., Чернушенко О.О.

*Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара,
пр. Науки 72, м. Дніпро 49010, Україна*

Раціональне та збалансоване харчування, що відповідає фізіологічним потребам організму в харчових речовинах та енергії, забезпечує його стійкість до несприятливих факторів навколишнього середовища, сприяє профілактиці захворювань та збільшенню тривалості життя. Нераціональне харчування може спричиняти розвиток таких неінфекційних захворювань, як інфаркт, інсульт, цукровий діабет 2-го типу, злоякісні новоутворення.

Харчування людей похилого віку має відповідати основним принципам, які були сформульовані академіком А.А. Покровським: енергетична цінність раціону харчування людей похилого віку повинна бути адекватною фактичним енерговитратам протягом дня; раціон повинен мати антисклеротичну спрямованість; у збалансованому співвідношенні повинні бути всі основні незамінні нутрієнти та речовини, що стимулюють активність ферментних систем організму; прийом їжі суворо одночасно і обмеження харчування в кількісному відношенні.

У зв'язку з цим актуальним виявилось вивчення стану харчування осіб похилого віку, найбільш незахищених у сучасній соціально-економічній ситуації. Фактичне харчування вивчали у людей похилого віку ($n = 200$) віком від 60 до 75 років, які проживають на території Дніпропетровської області методом анкетування. Статистичну обробку даних проводили у програмах Microsoft Excel. Характер та структуру фактичного харчування вивчали методом 24-годинного (добового) відтворення раціону. Отримані результати порівнювали із показниками норм фізіологічних потреб. Проаналізували надходження макро- та мікронутрієнтів, що становлять основу життєдіяльності організму, та енергетичну цінність раціону, необхідну для підтримки фізіологічних процесів та виконання соціальних

функцій людини. Харчовий статус оцінювали за індексом Кетлі. Цей показник більше залежить від маси тіла, внаслідок чого добре відбиває вміст жиру у ньому. Проведене фізикальне дослідження показало, що тільки 16% обстежених мали нормальну масу тіла ($IMT = 18,5 - 25 \text{ кг/м}^2$), надлишкова маса тіла ($IMT > 25,0 \text{ кг/м}^2$) була виявлена у 52% опитаних, ожиріння різного ступеня ($IMT > 30,0 \text{ кг/м}^2$) – у 32%. Слід зазначити, що поширеність надлишкової маси тіла серед жінок була більш ніж у 3 рази вищою, ніж серед чоловіків. Отримані результати узгоджуються з низкою літературних даних, у яких зазначається, що у літньому віці виникає енергетичний дисбаланс, що супроводжується ожирінням, зниженням рухової активності, і навіть порушенням ліпідного обміну. Надмірна маса тіла привертає до атеросклерозу, цукрового діабету та інших захворювань.

Аналіз фактичного харчування показав, що у раціоні респондентів переважають картопля, макарони, крупи, хліб, цукор. Молочні продукти щодня вживають 86% опитаних, м'ясо та м'ясні продукти – 34%, макаронні вироби, каші, крупи – 88%, картопля – 65%, овочі – 40%, фрукти, ягоди – 50%, рибу – 9%, яйця – 26%

Аналіз середньодобового споживання основних харчових речовин людьми похилого віку виявив, що харчування є дефіцитним за енергетичною цінністю. Забезпеченість добового раціону макроелементами, які є життєво важливими компонентами їжі та беруть участь в обмінних процесах організму, виявилася дефіцитною за вмістом кальцію – 62,5%. Встановлено триразовий надлишок надходження в організм натрію та калію, півторакратний – фосфору. Відомо, що при надлишку цих макроелементів кальцій починає інтенсивніше виводитися з організму. Це призводить до проблем із зубами, частими переломами, може розвинути остеопороз, ймовірність якого з віком підвищується. Відзначено також дефіцит вітамінів (вітаміну А, вітамінів групи В,

вітаміну С, необхідних підтримки всіх життєво важливих процесів, зокрема роботи захисних функцій організму.

Таким чином, за результатами проведеного анкетування встановлено, що фактичне харчування людей похилого віку дефіцитне за енергетичною цінністю, вмістом вуглеводів, вітамінів та надходженням кальцію в організм. У надлишку надходить із їжею натрій, калій та фосфор. У той же час показано, що більше половини респондентів мають надмірну масу тіла, що, ймовірно, пов'язане з недостатньою фізичною активністю. Для більш точної оцінки фактичного харчування вважаємо за доцільне застосування методу ведення записів протягом 7 днів. Основними рекомендаціями підтримки оптимального функціонування організму є збалансоване харчування, помірні фізичні навантаження, застосування вітамінно-мінеральних комплексів зниження ризику розвитку алиментарно-зависимих захворювань.

1. Романенко М.С., Синєок Л.Л., Наумчук Н.С., Сапожніков І.В., Іваненко Л.Д. Особливості харчування та їх зв'язок з антропометричними показниками ожиріння людей з метаболічним синдромом. Проблемы старения и долголетия. 2017. Т. 26. № 1–2. С. 158–168.

2. Григоров Ю.Г., Семесько Т.М., Синєок Л.Л., Романенко М.С., Гавалко Ю.В. Сравнительная оценка характера питания украинцев пожилого и старческого возраста (результаты многолетних исследований). Проблемы старения и долголетия. 2016. Т. 25. № 2. С. 196–203.

3. Шульгай А.Г., Сатурський О.В., Сатурська Г.С., Панчишин Н.Я., Коллінс Д.М. Роль центрів громадського здоров'я у вирішенні проблем харчування та профілактиці розладів харчової поведінки. Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. 2022. № 1. С. 5–10.

XXII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р.

Buchko I.B. 85	Девятка П. 127	Плясовська К. А. 88
Dil K.V. 44	Денисенко Т.О. 107	Поджарський М.А. 66,72
Drobyshevska Yu.P.124	Єгорова А.В. 16	Позняк М.Ф. 42
Honcharenko I.P. 124	Жук Л. П. 21,25,39	Полонський В.А. 77, 91
Lapytska N.V. 113,124	Карпенко Ю.В. 45	Потурай А.С.84
Mos T.O. 113	Кирилова Д. В. 52	Приймаченко В.В. 72
Nosach V.V. 85	Коваленко С.І. 59	Пустильник С.В. 91
Novik H.V.113	Козирев Є.К. 56	Романовська А.О. 59
Synelnyk V.V. 124	Колесніков І. 115	Савченко Є. О. 88
Александрова Д.І. 16	Колотілов С.В.75,84	Саєвич О. В. 103
Аніщенко О.С. 48	Коптева С.Д. 59	Сидоренко А.І. 99
Балобін В.С. 48	Корчуганов К.С. 77	Сидорова Л.П. 29, 42
Бершак А.Ю. 59	Крилкіна А.І. 36	Синявський С.В. 59
Білоножка М. В. 10	Крупій Ф.А. 80	Сисенко О.В. 16
Бондаренко М. 6	Курасова Ю.Д. 91	Ситниченко А. Ю. 107
Бондаренко О. Д. 21	Кут Д.Ж. 62	Скрипинець Ю.В. 16
Борис І.В. 69	Кут М.М. 62	Сотнік С.О. 75,84
Борщевич Л.В. 95,99	Ларіонова О.Є. 39	Стажевська А.Д. 40
Бут Т.О. 95	Лесик Р. 49	Стець Н.В. 77
Вальцінгер К. О. 25	Лінко Т.А. 29	Хараджа А. 6
Варгалюк В.Ф. 88,91,95	Ліщенко Ю.Л. 84	Хмельникова Л.І. 36
Вишнікін А. Б. 6,33	Лучанська Ю.Г. 120	Цибулька К.А. 99
Воскобойнік О. Ю. 52,59	Маторіна К.В. 21,25,39	Чеботарська І.І. 16
Гавришук Л. 49	Медведева І.А. 77	Чернушенко О.О. 115,127
Гевкалюк В.О. 69	Мінаєва О. Є. 103	Чернявська О.Ю. 42
Головко О. Є. 33	Мірошниченко А.В. 69	Чобіт М.Р. 69
Горішній В. 49	Оковитий С. І. 52	Шкуренко О.М. 66
Громова Д.С. 42	Онисько М.Ю. 62	Яремів П.С. 75
Груздєва О.В. 120	Осокін Є.С. 80	Ясинська Є. Д. 103
	Павлєй І.М. 75	
	Пальчиков В.О. 56	
	Панченко Ю.В. 69	
	Пінюшко А. К. 10	