

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ПРОГРАМА І ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ**

**Підсумкової наукової студентської конференції  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
Секція «Хімічних наук та екології»**

*28 квітня 2021 р.*

УДК 54:502:504  
ББК 24:26:28.08

Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (28 квітня 2021 р.). – Ужгород: вид. «Говерла», 2021. – 76 с.

***Рекомендовано до друку Вченою радою хімічного факультету  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
протокол №6 від 30 квітня 2021 року.***

Збірник містить програму і тези доповідей результатів наукових досліджень студентів хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», які були представлені на Підсумковій науковій студентській конференції 28 квітня 2021 року. Наукові дослідження проведені у відповідності із науковими тематиками кафедр хімічного факультету «Неорганічної хімії», «Аналітичної хімії», «Органічної хімії», «Фізичної та колоїдної хімії», «Екології та охорони навколишнього середовища».

Тези надруковано з авторських оригіналів без істотної редакції.

*Матеріали підготовлені до друку редакційною колегією збірника наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Секція Хімія».  
Відповідальний за випуск: к.х.н. Глух О.С.*

## ПРОГРАМА

Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології»  
28 квітня 2021 року, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1

### *Секція неорганічної хімії*

Керівник секції – професор Барчій І.Є.  
Секретар секції – студ. 4-го курсу Буштин А.В.

- 1. Росоха І.В.** Одержання суперіонної кераміки на основі галогенхалькогенідів з структурою аргіродитів.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Кохан О.П.*
- 2. Буштин А.В.** Утворення твердих розчинів на основі сполуки  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ .  
*Науковий керівник: проф., д.х.н., Барчій І.Є.*
- 3. Немеш К.М.** Оптимізація умов синтезу  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Сабов М.Ю.*
- 4. Кирлик Ю.І.** Взаємодія в квазіпотрійній системі  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ .  
*Науковий керівник: проф., д.х.н., Барчій І.Є.*
- 5. Шандра А.М.** Уточнення фазової діаграми  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Сабов М.Ю.*

### **Секція аналітичної хімії**

Керівник секції – доцент Студеняк Я.І.  
Секретар секції – студ. 4 курсу Чонтош Т.

- 1. Ірчак Л.** Підходи для визначення залишкової кількості пестицидів в об'єктах довкілля.  
*Науковий керівник: проф., д.х.н. Базель Я.Р.*
- 2. Чонтош Т.С.** 8-оксихінолін-азо-фенілборонат як перспективний аналітичний реагент.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Фершал М.В.*
- 3. Капшин С.О.** Використання аніонних поверхнево-активних речовин в медицині.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н. Русин В.М.*
- 4. Козурак І.В.** Спонування школярів до вивчення хімії в умовах дистанційного навчання шляхом введення експерименту в домашніх умовах  
*Наукові керівники: доц., к.х.н. Сухарева О.Ю. к.х.н. Сухарева Т.С.*
- 5. Леньо Н.** Основні барвники в аналітичній хімії Бісмуту.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н. Воронич О.Г.*
- 6. Петруляк Я.Ю.** Розробка потенціометричної методики визначення бору у винах.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Фершал М.В.*
- 7. Мадар А.** Способи вилучення деяких основних барвників із стічних вод.  
*Науковий керівник: проф., д.х.н. Базель Я.Р.*
- 8. Попадинець Я.В.** Магнітні наночастинки в аналітичній хімії.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Фершал М.В.*
- 9. Попович Н.Д.** Поверхнево-активні речовини в косметології  
*Науковий керівник: доц., к.х.н. Русин В.М.*
- 10. Галас М.В., Петруляк Я.Ю.** Розробка потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах.  
*Науковий керівник: доц., к.х.н., Фершал М.В.*
- 11. Галега О.** Використання розчинників з регульованими властивостями в аналізі.  
*Науковий керівник: проф., д.х.н. Базель Я.Р.*

**Секція органічної хімії**

Керівник секції – доцент Онисько М.Ю.

Секретар секції – студ. 2 курсу ОС Магістр Григорка Г.

- 1. Сабо Т.Ш., Запотоцький М.А.** Синтез та хімічні перетворення 2,3-функціоналізованого хіноліну

*Наукові керівники: Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю.*

- 2. Григорка Г.В.** Одержання 1,3-тіазоло [2,3-с][1,2,4]триазольних систем з довгими алкільними замісниками.

*Наукові керівники: Фізер М.М., Сливка М.В.*

- 3. Плиска В.І.** Синтез та електрофільна циклізація N-алкенільних 2-тіоксохіназолонів

*Наукові керівники: Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю.*

- 4. Мігалко В.М.** Синтез комплексів алкеніліпіримідинів з арилтелуртригалогенідами

*Наукові керівники: Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю.*

**Секція фізичної та колоїдної хімії**

Керівник секції – доцент Голуб Н.П.

Секретар секції – студ. 2 курсу ОС Магістр Гартман Е.

- 1. Кремса С.В.** Вплив окиснювачів на сорбцію Феруму на Сокирницькому клиноптилоліті.  
*Науковий керівник: доц. Мільович С.С.*
- 2. Давида Д.В.** Кристалоенергетичні властивості ортофосфатів двовалентних металів.  
*Науковий керівник: доц. Козьма А.А.*
- 3. Вовчанська М.С.** Аналіз сучасного стану та перспектив видобутку й промислової переробки компонентів природного газу в Україні та світі.  
*Науковий керівник: доц. Голуб Н.П.*
- 4. Райчинець Л.В.** Дослідження стану атмосферного повітря м.Ужгорода та Закарпатської області.  
*Наукові керівники: доц. Голуб Н.П., Гомонай В.І.*
- 5. Качмазов Т.-У.Р.** Розвиток творчих здібностей учнів при змішаній формі навчання в процесі вивчення неорганічної хімії.  
*Науковий керівник: доц. Стерчо І.П.*
- 6. Гернешій Я.М.** Синтез та дослідження деяких фізико-хімічних параметрів фосфорвміщуючого каталізатора.  
*Науковий керівник: доц. Козьма А.А.*
- 7. Гурч А.В.** Особливості перетворення етану на різних каталізаторах.  
*Науковий керівник: доц. Голуб Н.П.*
- 8. Гасинець І.І.** Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей складного оксидного каталізатора.  
*Наукові керівники: доц. Козьма А.А., проф. Гомонай В.І.*
- 9. Гартман Е.Ю.** Одержання та дослідження фізико-хімічних властивостей складної каталітичної системи типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .  
*Науковий керівник: доц. Голуб Н.П.*
- 10. Бажів І.І.** Синтез та вивчення деяких фізико-хімічних властивостей складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ .  
*Науковий керівник: доц. Козьма А.А.*

**Секція екології та охорони навколишнього середовища**

Керівник секції – професор Сухарев С.М.

Секретар секції – студ. 4 курсу Шикула В.

- 1. Шикула В.** Полімери і водне середовище: проблеми та шляхи вирішення.  
*Науковий керівник: проф. Сухарев С.М.*
- 2. Довга Р.** Дистанційні методи контролю в дослідженнях екологічного стану довкілля.  
*Науковий керівник: проф. Чундак С.Ю.*
- 3. Шварц Р.** Перспективи вирішення проблеми поводження з відходами в Закарпатській області.  
*Науковий керівник: доц. Делеган-Кокайко С.В.*
- 4. Омелюк В.** Сучасний екологічний стан Батарської меліоративної системи Закарпаття  
*Науковий керівник: проф. Чундак С.Ю.*
- 5. Дмитришин О.** Оцінка стану забруднення атмосферного повітря в м. Ужгород.  
*Науковий керівник: доц. Трапезнікова Л.В.*
- 6. Мишустін О.** Екологічні аспекти розвитку «сонячних ферм» в Закарпатській області.  
*Науковий керівник: доц. Роман Л.Ю.*
- 7. Швець А.** Моніторинг наслідків використання пестицидів у сільському господарстві.  
*Науковий керівник: доц. Глух О.С.*
- 8. Помазанова А.** Скринінг вмісту антиоксидантів у традиційних закарпатських винах.  
*Науковий керівник: проф. Сухарев С.М., к.х.н. Сухарева Т.С.*
- 9. Костик К.** Загрози екологічній стійкості рекреаційних зон українських Карпат.  
*Науковий керівник: доц. Роман Л.Ю.*
- 10. Дьордяй Є.** Аналіз впливу ПАТ «Закарпатнафтопродукт-Мукачево» на екологічний стан прилеглих територій  
*Науковий керівник: доц. Глух О.С.*
- 11. Марків Д.** Екологічні та економічні наслідки аварії на Чорнобильській АЕС.  
*Науковий керівник: проф. Чундак С.Ю.*

## УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $TlInP_2Se_6$

Буштин А.В., Барчій І.Є., Погодін А.І., Філем М.Й.  
Кафедра неорганічної хімії

Створення основ цілеспрямованого синтезу нових складних неорганічних речовин для потреб електронної техніки залишається пріоритетним напрямком наукових досліджень в області неорганічного матеріалознавства. Значна увага науковців приділяється сполукам типу  $M_2P_2X_6$  (де  $X - S, Se$ ), які володіють рядом перспективних властивостей (сегнетоелектричних, п'єзоелектричних, електрооптичних, термоелектричних) та є конкурентоспроможними при виготовленні функціональних матеріалів. Одним із напрямків розширення кола сполук та покращення їх властивостей у складі сполук  $M_2P_2X_6$  шляхом гетеро валентного заміщення два йони металу  $M^{2+}$ , які формує катіонну підгратку кристалічної структури, заміщують на два різнойменні іони  $M1^+$  та  $M2^{3+}$ . Формування граничних твердих розчинів на основі складних сполук  $M1M2P_2X_6$  сприяє одержанню матеріалів із однаковою структурою та різним хімічним складом, що дає можливість цілеспрямовано змінювати їх властивості. З огляду на вищенаведене, вивчення процесів фазоутворення в межах існування проміжної сполуки  $TlInP_2Se_6$  вздовж ізотермічних перерізів  $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$ ,  $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$  з метою встановлення границь існування твердих розчинів на основі складних селенідів, встановлення механізмів їх формування, розробка технологічних режимів та одержання монокристалічних взірців композитних матеріалів на основі твердих розчинів для подальшого вивчення електричних та оптичних властивостей є актуальним як з теоретичного точки зору, так і практичного застосування.

Тетрарну сполуку  $TlInP_2Se_6$  одержували шляхом сплавлення стехіометричних бінарного  $Tl_2Se$  з елементарними Індієм, Фосфором та Селеном прямим одотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Сплави твердих розчинів одержували сплавленням необхідних кількостей тетрарної сполуки  $TlInP_2Se_6$  (95 мол.%) з сполуками  $Tl_4P_2Se_6$  (5 мол.%),  $In_4(P_2Se_6)_3$  (5 мол.%),  $Tl_2Se$  (5 мол.%),  $TlInSe_2$  (5 мол.%),  $In_2Se_3$  (5 мол.%),  $In_4(P_2Se_6)_3$  (5 мол.%). Максимальні температури синтезу, в залежності від системи, складали 923-1173 К. Швидкість нагрівання до максимальної температури – 50 К/годину, витримка при максимальній температурі 72 години. Охолодження до температури гомогенізуючого відпалу 573 К – 50 К/годину. Лінійність процесів нагрівання та охолодження підтримували програматором РІФ-101. Гомогенізацію проводили протягом 120 годин.

Результати термічних досліджень методом ДТА показали, що сполук  $TlInP_2Se_6$  плавиться конгруентно при 875 К та за температур вищих 573 К характеризується двома поліморфними перетвореннями  $ltTlInP_2Se_6 \leftrightarrow mtTlInP_2Se_6$  при 680 К та  $mtTlInP_2Se_6 \leftrightarrow htTlInP_2Se_6$  при 711 К ( $lt-$ ,  $mt-$ ,  $ht-$  відповідають низько-, середньо- та високотемпературним модифікаціям).

Рентгеноструктурні вимірювання сплавів в околі існування сполуки  $TlInP_2Se_6$  проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН 4-13 ( $CuK\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр). Кристалохімічні структурні розрахунки здійснювали з використанням пакету програм WinCSD. Уточнення структурних параметрів сполуки  $TlInP_2Se_6$  та сплавів твердих розчинів здійснювали методом Рітвельда.

Аналіз результатів кристалоструктурних досліджень показали, що кристалічна структура сполуки  $TlInP_2Se_6$  має шарувату будову. Шари аніонних груп  $[P_2Se_6]^{4-}$  більш виражені, а атоми катіонов відсутні в просторі між шарами. Кожний окремий шар формується з рядів аніонної групи  $[P_2Se_6]^{4-}$ , по обидві сторони від якої розташовані ряди з йонів  $Tl^+$  та  $In^{3+}$  ( $Tl^+$  займає октаедричні порожнини,  $In^{3+}$  – тетраедричні порожнини), які компенсують негативний заряд аніонних груп (Рис.1). Кристалохімічні параметри сполуки

TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та сплавів твердих розчинів наведено в таблиці 1. При переході від матрчиної структури TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> до твердих розчинів спостерігається незначне зменшення об'єму елементарної комірки, що вказує на утворення дефектів у базовій структурі.

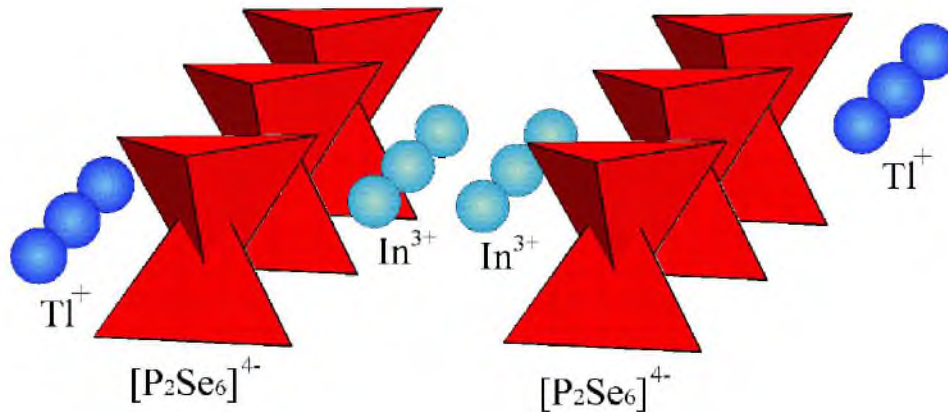


Рис.1. Фрагмент кристалічної структури сполуки TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

**Таблиця 1.** Параметри кристалічної ґратки сполуки TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та твердих розчинів на її основі

	TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>1.15</sub> In <sub>0.95</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>0.95</sub> In <sub>1.0165</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>1.096</sub> In <sub>0.991</sub> P <sub>1.98</sub> Se <sub>6</sub>	Tl <sub>0.96</sub> In <sub>1.03</sub> P <sub>1.97</sub> Se <sub>6</sub>
SG	P -1	P -1	P -1	P -1	P -1
a	6.4489(7)	6.4389(7)	6.4500(5)	6.4482(7)	6.4440(5)
b	7.5421(9)	7.513(1)	7.5326(7)	7.5314(9)	7.5290(6)
c	12.167(2)	12.140(2)	12.158(1)	12.158(2)	12.1603(9)
α	100.723(3)	100.685(3)	100.658(2)	100.692(3)	100.716(3)
β	93.629(5)	93.637(4)	93.656(2)	93.650(3)	93.599(2)
γ	113.319(2)	113.306(1)	113.332(2)	113.363(2)	113.355(2)
V	527.7(2)	523.9(2)	526.9(2)	526.4(2)	526.1(2)

Результати вивчення механізмів утворення твердих розчинів на основі тетравної сполук TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> з позицій кристалохімічних формульних складів представлено в таблиці 2. Для чистої сполуки стехіометричного складу TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> кристалохімічний склад описується формулою Tl<sub>1000</sub>In<sub>1000</sub>P<sub>2000</sub>Se<sub>6000</sub>. На 2000 атомів (1000 ат Tl + 1000 ат In), які формують катіонну підґратку, припадають 8000 ат (2000 ат P + 6000 ат Se), які утворюють аніонну групу [P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (даних аніонних груп є 1000).

**Таблиця 2.** Розрахунок кристалохімічних формульних складів сполуки TlInP<sub>2</sub>Se та твердих розчинів на її основі.

Фаза	Кристалохімічний склад
Стехіометрія TlInP <sub>2</sub> Se	Tl <sub>1000</sub> In <sub>1000</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>1000</sub>
(TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.95</sub> (Tl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.05</sub>	Tl <sub>1095</sub> In <sub>905</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>905</sub> [ ] <sub>95</sub>
(TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.95</sub> (In <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub>	Tl <sub>865</sub> In <sub>1045</sub> [ ] <sub>90</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>1000</sub>
(TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.95</sub> (Tl <sub>2</sub> Se) <sub>0.05</sub>	Tl <sub>1050</sub> In <sub>950</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>950</sub> [ ] <sub>25</sub> Se <sub>50</sub>
(TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.95</sub> (TlInSe <sub>2</sub> ) <sub>0.05</sub>	Tl <sub>1000</sub> In <sub>1000</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>950</sub> [ ] <sub>50</sub> Se <sub>100</sub>
(TlInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ) <sub>0.95</sub> (In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub>	Tl <sub>950</sub> In <sub>1050</sub> [P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> ] <sub>900</sub> [ ] <sub>90</sub> [Se] <sub>150</sub>

Проведені дослідження вказують, що формування твердих розчинів на основі сполуки TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> відбувається за механізмом заміщення (катіонна підґратка) і віднімання (аніонна підґратка), що приводить до утворення дефектів в структурі та відповідно повинно викликати зміни оптикоелектричних властивостей.

**ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ  $\text{TlInSe}_2\text{--TlInP}_2\text{Se}_6\text{--Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$** **Кирлик Ю.І., Барчій І.Є., Погодін А.І., Філеп М.Й.***Кафедра неорганічної хімії*

В області неорганічного матеріалознавства одержання нових речовин з передбачуваними властивостями відбувається у відповідності до етапів наукових досліджень «фізико-хімічний аналіз багатокомпонентних систем»–«кристалічна структура»–«технологія одержання»–«властивості». Це дає можливість цілеспрямовано підійти до проблеми одержання нових матеріалів із прогнозованими властивостями на основі складних тернарних, тетрарних сполук, твердих розчинів, композитних матеріалів на основі фізико-хімічних сумішей (евтектичних, перитектичних тощо). Сполуки типу  $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $\text{M} - \text{Ag}, \text{Cu}$ ), володіють перспективними п'єзоелектричними, сегнетоелектричними, електрооптичними властивостями. Гетеровалентне заміщення катіонів  $2\text{M}^{2+}$  у складі сполук  $\text{M}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , які формують катіонну підґратку структури, на чотири йони  $\text{M}^{1+}$  та  $\text{M}^{1+}$  та  $\text{M}^{3+}$  повинне приводити до деформації кристалічної структури, зміні величини дипольного моменту і, відповідно, до зміни електрофізичних властивостей. Тому дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $\text{TlInSe}_2\text{--TlInP}_2\text{Se}_6\text{--Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (вторинна від загальної системи  $\text{Tl}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--P}_2\text{Se}_4$ ), встановлення границь існування твердих розчинів на основі складних селенідів, механізмів їх формування, кристалоструктурних особливостей та типу хімічного зв'язку, розробка технологічних режимів та одержання монокристалічних взірців для подальшого вивчення електричних та оптичних властивостей є актуальним як з теоретичного точки зору, так і практичного застосування.

Синтез вихідних складних селенідів  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  здійснювали шляхом сплавлення стехіометричних кількостей бінарного  $\text{Tl}_2\text{Se}$  з елементарними Індієм, Фосфором та Селеном прямим однотемпературним методом. Результати термічних досліджень (ДТА) показали, що складні сполуки  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  плавляться конгруентно при 1029 К, 875 К та 789 К відповідно. Тетрарна сполука  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  за температур вищих 573 К характеризується двома поліморфними перетвореннями  $lt\text{TlInP}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow mt\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  при 680 К та  $mt\text{TlInP}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow ht\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  при 711 К ( $lt-$ ,  $mt-$ ,  $ht-$  відповідають низько-, середньо- та високотемпературним модифікаціям). Сполука  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (вище за температури відпалу 573 К) характеризується двома поліморфними перетвореннями  $lt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow mt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  при 689 К та  $mt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow ht\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  при 772 К.

Методами ДТА, РФА вивчено характер фізико-хімічної взаємодії та вперше побудовано просторову діаграму стану, проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної системи  $\text{TlInSe}_2\text{--TlInP}_2\text{Se}_6\text{--Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (Рис.1). Квазіпотрійну систему  $\text{TlInSe}_2\text{--TlInP}_2\text{Se}_6\text{--Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  утворюють три системи евтектичного типу з формуванням граничних твердих розчинів на основі складних селенідів:  $\text{TlInSe}_2\text{--Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (евтектична точка  $e_5$  з координатами 776 К, 70 мол.%  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ ),  $\text{TlInSe}_2\text{--TlInP}_2\text{Se}_6$  (евтектична точка  $e_4$  774 К, 40 мол.%  $\text{TlInSe}_2$ ),  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{--TlInP}_2\text{Se}_6$  (евтектична точка  $e_6$  729 К, 50 мол.%  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ). Точки В, С та D, які розташовані у вершинах тригональної призми, представляють температури плавлення тернарних селенідів  $\text{TlInSe}_2$  (1029 К),  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (789 К),  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  (875 К). Точки С', С'', D' та D'' відповідають температурам поліморфних перетворень сполук  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ . Ліквідус системи складається з чотирьох полів первинних кристалізацій на основі сполук:  $\text{TlInSe}_2$  В– $e_4$ –E2–U3– $e_5$ –В,  $ht\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  С– $e_5$ –U3– $e_6$ – $m_3$ –С,  $ht\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  D– $e_4$ –E2–D та  $mt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$   $m_3$ –U3–E2– $e_6$ – $m_3$ . Області первинних кристалізацій поділені між собою лініями моноваріантних рівноваг  $e_4$ –E2,  $e_5$ –U3,  $m_3$ –U3,  $e_6$ –E2, U3–E2. Квазіпотрійна система характеризується проходженням двох нонваріантних процесів: потрійній перитектичний U3 – L +  $ht\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow \text{TlInSe}_2$  +  $mt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (17 мол.%  $\text{TlInSe}_2$ , 62 мол.%  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , 21 мол.%  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ , 739 К) та потрійній евтектичний E2 – L  $\leftrightarrow \text{TlInSe}_2$  +  $mt\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  +  $ht\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  (22

мол.%  $\text{TlInSe}_2$ , 46 мол.%  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , 32 мол.%  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ , 705 K). В системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних складних селенідів (до 10 мол.%). Утворення нових проміжних складних сполук не зафіксовано.

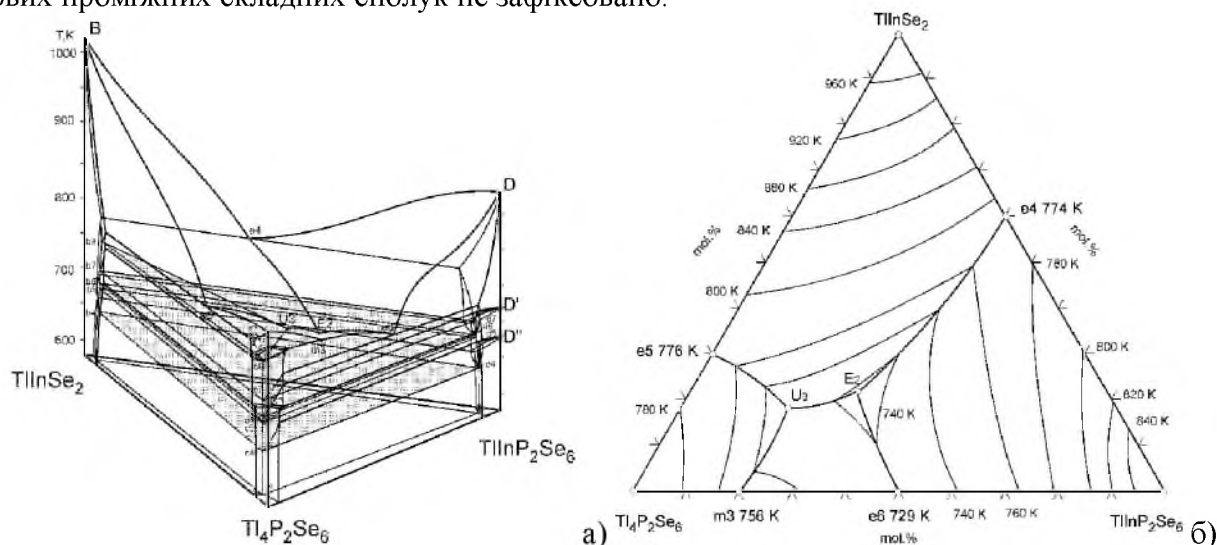


Рис. 1. Просторова діаграма стану (а), проекція поверхні ліквідусу (б) системи  $\text{TlInSe}_2$ – $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ .

Досліджено особливості кристалічної будови сполук  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (кристалізується у моноклінній сингонії, пр.гр.  $P12_1/c1$ ),  $\text{TlInSe}_2$  (у тетрагональній сингонії, пр.гр.  $I4/mcm$ ),  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  (у триклінній сингонії, пр.гр.  $P-1$ ).

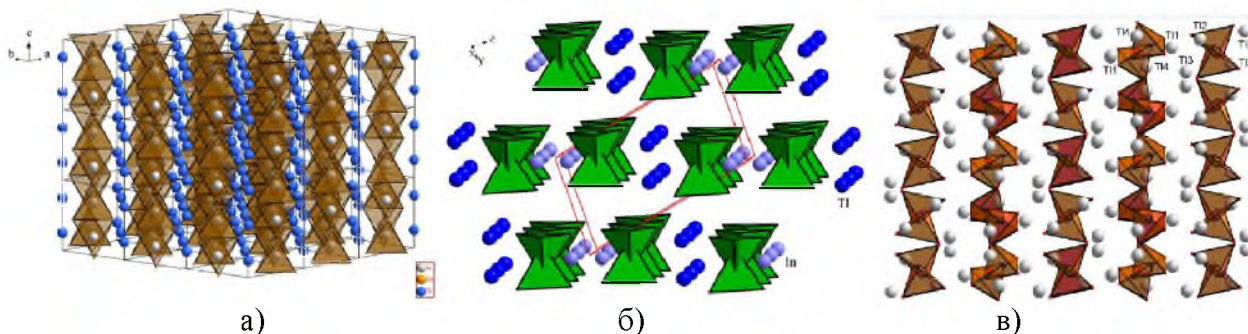


Рис. 2. Укладання поліедрів аніонних групи  $[\text{InSe}_4]^{5-}$  та  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  у структурі сполук  $\text{TlInSe}_2$  (а),  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  (б),  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (в)

На основі кристалохімічних даних встановлено тип хімічного зв'язку у сполуках  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{TlInSe}_2$  та  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , який має змішаний характер – металічно-іонно-ковалентний. При переході від бінарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{Se}$  до тетравної  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  спостерігається збільшення поляризації зв'язків  $\text{Tl}-\text{Se}$ , що вказує на більший вклад іонної складової хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається для зв'язків  $\text{In}-\text{Se}$ , поляризація яких зменшується, що приводить до підвищення владу ковалентної складової. При переході від бінарного  $\text{Tl}_2\text{Se}$  до тернарної сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , завдяки транс-впливу у системі зв'язків  $\text{Tl}-\text{Se}-\text{P}$ , спостерігається зростання значень міжатомних відстаней  $\text{Tl}-\text{Se}$  (характеризує збільшення поляризації зв'язків), що вказує на зростання вкладу іонної складової хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається для зв'язків  $\text{In}-\text{Se}$  у сполуці  $\text{TlInSe}_2$ , поляризація яких зменшується (для бінарного  $\text{In}_2\text{Se}_3$  зв'язок  $\text{In}-\text{Se}$  складає  $2.75\div 3.52 \text{ \AA}$ ), що приводить до підвищення вкладу ковалентної складової. Розподіл густини електронних хмар у складних селенід них сполуках наведено на Рис. 3 (візуалізація з використанням програми Vesta-3).

Вивчення природи фазоутворення на основі вихідних сполук показало, що граничні тверді розчини на основі тернарних сполук формуються за механізмом заміщення: для сполуки  $\text{TlInSe}_2$  за рахунок заміщення  $\text{In}^{3+} + \text{Tl}^+ \rightarrow \text{P}^{4+}$ , для сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  за рахунок

гетеровалентного заміщення  $3\text{Tl}^+ \rightarrow \text{In}^{3+}$  та заповнення утворених вакансій по аніонній групі  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  іонами  $\text{Se}^{2-}$ . Для тетрарної сполуки  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  утворення твердих розчинів відбувається за механізмом заміщення (катионна підґратка) та віднімання (аніонна підґратка).

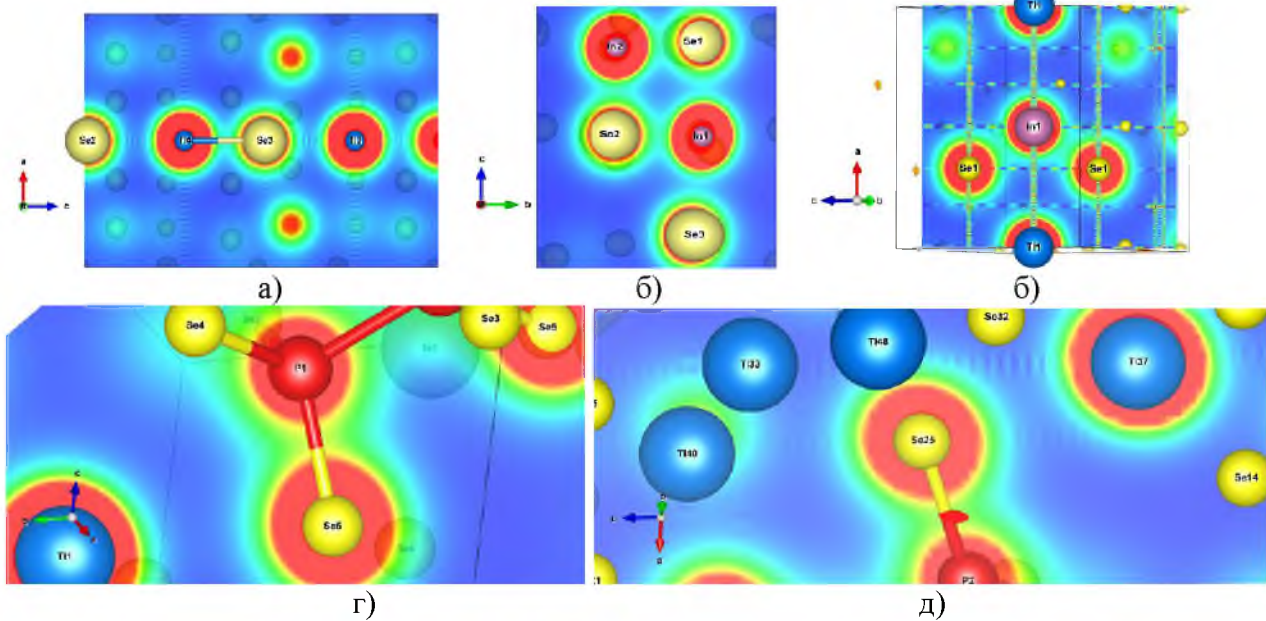


Рис.3. Модель розподіл густини електронних хмар при утворенні хімічних зв'язків у складних селенідах: а)  $\text{Tl}_2\text{Se}$ , б)  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , в)  $\text{TlInSe}_2$ , г)  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ , д)  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

Методом спрямованої кристалізації (Бриджмена) одержано монокристали сполук  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , на яких вивчено електрофізичні властивості. Сполука  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  відноситься до прямозонних напівпровідників з шириною забороненої зони  $E_g=1,94$  еВ, сполука  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  відноситься до непрямозонних напівпровідників з шириною забороненої зони  $E_g=2,13$  еВ,  $E_{\text{phonon}}=0,08$  еВ. Вивчення спектрів флуоресценції кристалів показали, що максимум в області поглинання знаходиться при  $364\div 367$  нм (УФ область спектру), область реадсорбції припадає на видимий діапазон спектру, максимум спектрів випромінювання (флуоресценції) відповідно при  $732\div 826$  нм (ІЧ область).

Квантово-хімічними методами (DFT) розраховано зонну структуру сполуки  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ . Встановлено, що верх валентної зони (ВЗ) утворюють  $\text{Se } 4p$ ,  $\text{Tl } 6s$  стани, в той час як дно зони провідності (ЗП) утворюють  $\text{In } 5s$  та  $\text{Se } 4p$  стани. Оптична заборонена зона ( $E_g$ ) формується переходами  $\text{Se } 4p \rightarrow \text{In } 5s$ ,  $\text{Tl } 6s \rightarrow \text{Se } 4p$ . Розрахунки ширини забороненої зони для сполуки  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  квантово-хімічними методами  $E_g = 2,15$  еВ добре узгоджується з експериментальні даними  $E_g = 2,13$  еВ,  $E_{\text{phonon}} = 0,08$  еВ, які одержані на основі спектральної залежності дифузного відбиття R.

## ОДЕРЖАННЯ СУПЕРІОННОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНІДІВ З СТРУКТУРОЮ АРГІРОДИТІВ

Росоха І.В., Погодін А.І., Кохан О.П.

Кафедра неорганічної хімії  
e-mail: onika164604@gmail.com

Використання відновлюваних джерел енергії стимулює пошук нових функціональних матеріалів для створення високоефективних перетворювачів та акумуляторів електроенергії. До таких матеріалів належать тверді електроліти – сполуки, тверді розчини або аморфні склоподібні субстанції з високою іонною провідністю у твердому стані. Особливе місце серед них займають складні халькогеніди та галогенхалькогеніди з структурою аргіродиту, носіями струму в яких є катіони  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Li^+$ . Для ефективного використання суперіонних провідників важливо сформувані робочі елементи на їх основі у вигляді кераміки або композиту. Висока технологічність кераміки дозволяє формувати елементи сучасних пристроїв з мінімальними витратами матеріалу. Тому розробка методики одержання кераміки на основі тетрарних галогенхалькогенідів  $Cu_7SiS_5I$  та  $Ag_7SiS_5I$  є актуальною.

Синтез  $Cu_7SiS_5I$  and  $Ag_7SiS_5I$  проводили з високочистих міді, срібла, силіцію, сірки (вміст основної речовини не менше 99.999%) та попередньо синтезованих і додатково очищених купрум(I) йодиду та аргентум(I) йодиду у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах. Режим синтезу  $Cu_7SiS_5I$  та  $Ag_7SiS_5I$  включав у себе ступінчатий нагрів з швидкістю 100 К/год до 723 К (витримка 48 год), подальше підвищення температури до 1470 К ( $Cu_7SiS_5I$ ) та 1230 К для  $Ag_7SiS_5I$  з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 24 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Сплави системи  $Cu_7SiS_5I - Ag_7SiS_5I$  синтезували прямим однотемпературним методом (1023 К, 72 год.) з попередньо синтезованих тетрарних сполук. Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

З одержаних в результаті синтезу твердих розчинів складу  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7SiS_5I$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ), методом твердофазного спікання пресованих зразків були виготовлені керамічні матеріали відповідних складів. Для виготовлення керамічних зразків використано порошки різної дисперсності:

1. Мікрокристалічні порошки одержані розмелюванням в агатовій ступці з розміром зерна  $\sim (10-50 \mu m)$ .

2. Нанокристалічні порошки одержані розмелюванням у планетарному кульовому млині PQ-N04 протягом 30 та 60 хвилин з швидкістю 200 об/хв.

Одержані в результаті помолів порошки  $(Cu_{1-x}Ag_x)_7SiS_5I$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) досліджено з використанням рентгенофазового аналізу (ДРОН 4-07, мод.САУД-2014-1CuK $\alpha$ , швидкість сканування кута  $2\theta - 0.02$  град., експозиція 1с.) (рис.1) та скануючої електронної мікроскопії (SEM).

В результаті порівняння дифрактограм (рис.1) спостерігається уширення ліній, що характерно для наночастинок. Це підтверджують і дані SEM мікроскопії, з використанням яких встановлено, що при 30 хв. помолі середній розмір частинок становить  $\sim 150$  nm а при 60 хв.  $\sim 100$  nm відповідно.

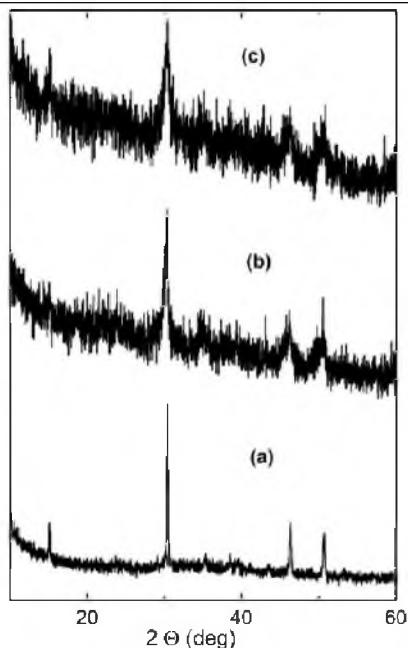


Рис.1. Дифрактограми порошків після помолу на прикладі складу  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ :  
а –  $\sim(10\text{--}50\mu\text{m})$  (агатові ступки); б – 30 хв.; с – 60 хв. (б,с - планетарний кульовий млин).

Пресування зразків проводили при тиску  $\sim 400\text{МПа}$ , відпал при температурі  $973\text{ К}$  протягом 36 год. В результаті одержані полікристалічні диски керамік складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x$  - 0.25, 0.5, 0.75, 1) діаметром 8 мм, товщиною 3-4 мм. Для встановлення розміру кристалітів після відпалу одержані керамічні зразки досліджували методом мікроструктурного аналізу (металографічний мікроскоп METAM – R1). Для кераміки одержаної спіканням нанопорошку, характерна більш однорідна мікроструктура, на відміну від одержаних спіканням  $10\text{--}50\mu\text{m}$  порошку. В результаті рекристалізації середній розмір кристалітів кераміки одержаної з  $10\text{--}50\mu\text{m}$  порошку складає  $\sim 12\mu\text{m}$ , з нанопорошків одержаних розмелюванням протягом 30 та 60 хв. –  $\sim 5\mu\text{m}$  та  $\sim 3\mu\text{m}$  відповідно.

Дослідження електропровідності керамічних матеріалів на основі тетрарних  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів складу  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x$  - 0.25, 0.5, 0.75, 1) проводили методом імпедансної спектроскопії [1] (двохелектродним методом, блокуючі контакти Au) в частотних ( $1 \times 10^1\text{--}3 \times 10^5\text{Hz}$ ;  $2 \times 10^1\text{--}2 \times 10^6\text{Hz}$ ) та температурному ( $292\text{--}383\text{K}$ ) діапазонах з використанням високоточних LCR-метрів Keysight E4980A та AT-2818. Амплітуда змінної напруги не перевищувала  $10\text{mV}$ .

Для всіх керамічних зразків спостерігається зростання загальної провідності з частотою, що характерно для матеріалів з іонною провідністю в твердому стані [2]. На основі одержаних результатів побудовано залежність загальної провідності від дисперсності частинок при частоті  $100\text{kHz}$  і встановлено, що по мірі зменшення розміру кристалітів від  $5\mu\text{m} \rightarrow 3\mu\text{m}$  спостерігається тенденція зменшення загальної провідності, тільки для двох складів  $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  тенденція зберігається у випадку  $12\mu\text{m} \rightarrow 5\mu\text{m} \rightarrow 3\mu\text{m}$ .

### Література

1. Mark E. Orazem, Bernard Tribollet. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2008, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., P. 518, DOI: 10.1002/9781119363682.
2. А.К.Иванов-Шиц, И.В. Муринойоникатвердогетела, В 2хт.: т.1, 2000, Изд-воСПб.унив., 616 с.

## ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СИНТЕЗУ $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Немеш К.М., Філеп М.Й., Сабов М.Ю.  
Кафедра неорганічної хімії  
e-mail: nemesh.kateryna@student.uzhnu.edu.ua

Останні роки активізувалися дослідження, щодо можливості застосування натрій-іонних акумуляторних батарей. Вони привертають все більшу увагу, як альтернатива літій-іонним акумуляторам, що на даний період є найбільш поширеними джерелами високої потужності для електроавтомобілів. Пов'язано це із багатьма аспектами, зокрема меншою вартістю та вищою доступністю вихідної сировини, а також вищим ступенем безпеки.

Класичним  $\text{Na}^+$  провідним матеріалом є відкритий у 1960-х роках  $\beta$ -глинозем ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), для якого характерним є шарувата структура і  $\text{Na}^+$  іон провідні міжплощинні шари [2]. Пізніше Гонг та ін. [3, 4] запропонували у якості  $\text{Na}^+$  іонного провідника фосфат  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) із більшими як у  $\beta$ -глинозему транспортними можливостями. Дана сполука характеризується каркасною структурою із трьохвимірними каналами для іонного транспорту і був названий NASICON (Натрій(Na) Супер(S) Іонний(I) провідник(CON)). В подальшому було синтезовано велику кількість структурно ізоморфних до  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) сполук [5]. Класично NASICON це натрій іон провідні подвійні змішані фосфати, але те що певна сполука відноситься чи ні до даного класу визначається не хімічним складом, а структурою. Загальну формулу сполук класу NASICON задають виразом  $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ , де  $\text{MO}_6$  і  $\text{M}'\text{O}_6$  октаедри з'єднані вершинами із з тетраедрами  $\text{XO}_4$  і формують складний трьохвимірний каркас з порожнинами, що здатні вмістити від 0 до 5 катіонів лужних металів та/або інших катіонів на формульну одиницю. Стехіометричний склад визначається правилом електронейтральності (ступенями окиснення катіонів M та M'). Тобто варіюванням природи M та M' можна регулювати кількість потенційно рухливих іонів. Найбільш частими елементами у структурах матеріалів класу NASICON є: A – Li, Na, K, Mg, Ca; M або M' – Fe, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Nb, In; X – S, P, Si, As, хоча безперечно ними даний клас не обмежується [6]. Найбільш простими представниками є тетрарні сполуки у яких  $M = M'$ . Недоліком сполук класу NASICON є складнощі отримання фазово однорідних зразків. Пов'язано це з тим, що при термічній обробці вихідних компонентів можливим є формування побічних продуктів полімерної структури.

Метою даного дослідження було оптимізувати умови одержання сполук типу NASICON. Модельним було обрано тетрарний фосфат  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , для якого характерним є відповідна структура, що спричиняє значний іонний транспорт  $\text{Na}^+$  іонів (рис.1).

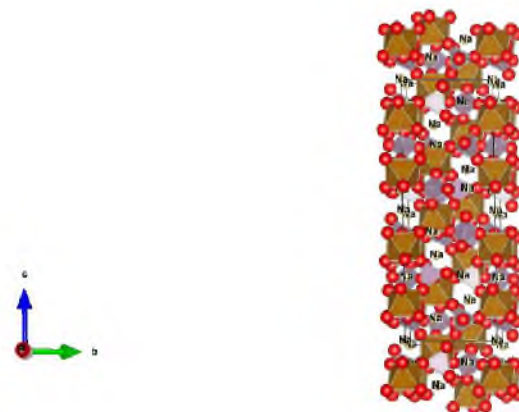


Рис.1. Канали провідності  $\text{Na}^+$  іонів у структурі  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Нами було апробовано декілька методик синтезу, а саме:

1. Відпал солей у власній кристалізаційній воді

2. Співосадження:

а) із насичених розчинів з подальшою фільтрацією осаду та його термічною обробкою;

б) із розведених розчинів з подальшим випарюванням надлишкової води та термічною обробкою сухого залишку.

Вихідними сполуками, що використовувались для одержання  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  були кристалогідрати наступних солей:

- Як джерело натрію використовували:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;
- Як джерело феруму використовували:  $\text{FeCl}_3$ ;
- Як додаткове джерело фосфату:  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

У кожному із методик було реалізовано декілька синтезів із різних вихідних. Вихідні компоненти бралися у відповідних стехіометричних співвідношеннях.

При плавленні солей у власній кристалізаційній воді незалежно від використаних вихідних компонентів було отримано рентгеноаморфні склоподібні маси чорного кольору, які при подрібленні давали порошок сіруватого кольору. Відпалом протягом 48 годин при 723 К вдалося закристалізувати лише зразок отриманий із кристалогідратів  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Однак на дифрактограмі отриманого зразку окрім рефлексів цільового продукту були наявні рефлекси пірофосфатів. До недоліків даної методики також слід віднести труднощі із підготовкою зразків, що пов'язано із тим, що при розтиранні з метою гомогенізації утворюється кашоподібна маса, подальше перенесення якого у реакційну ампулу без втрат ускладнене.

Нами також було виготовлено насичені розчини вихідних солей, що змішувалися у стехіометричних співвідношеннях відповідно до їх розчинності. В результаті змішування утворювалися осади, що відфільтровувалися, а далі відпалювалися при 1173 К. Отримані продукти досліджувалися методом рентгенівського фазового аналізу. На порошкограмах незалежно від того розчини яких солей слугували вихідними компонентами чітко фіксувалися рефлекси піросульфату феруму(III). Це вказувало на те, що переважаючим компонентом осадів у всіх випадках був ферум(III) фосфат, а натрій фосфат переважно лишився у розчині і був втрачений в процесі фільтрування.

З огляду на результат попереднього дослідження нами було удвічі розведено насичені розчини, після чого вони змішувалися у стехіометричних співвідношеннях. Одержані розчини, що не містили осаду повільно упарювалися до сухого залишку. Сухий залишок відпалювався при 1173 К протягом 3 годин. Одержаний продукт рожеватого кольору досліджувався методами диференціального термічного та рентгенівського фазового аналізу. На термограмі до 1173 К не спостерігалися термічні ефекти, що свідчило про термічну стабільність кінцевого продукту. Співставленням розрахованої за літературними даними для  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  та порошкограми кінцевого продукту доведено фазову однорідність отриманого продукту.

## Література

1. Diffusion in Solids / Ed. A.S. Nowick and J.J. Burton / Elsevier.– 1975.– 511 p.
2. H.Y-P. Hong. Crystal structures and crystal chemistry in the system  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  // Materials Research Bulletin. –1976. –V. 11, Is. 2.– P. 173-182.
3. J.B.Goodenough, H.Y-P.Hong, J.A.Kafalas. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures // Materials Research Bulletin.– 1976.–V.11, Is.2.– P. 203-220.
4. N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, Velchuri Radha, M. Vithal. A wide-ranging review on Nasicon type materials. // J. Mater. Sci.– 2011.–V. 46.– P.2821–2837.
5. Zelang Jian, Yong-Sheng Hu, Xiulei Ji, and Wen Chen. NASICON-Structured Materials for Energy Storage // Adv. Mater.– 2017.– 1601925.– 16 p.

## УТОЧНЕННЯ ФАЗОВОЇ ДІАГРАМИ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Шандра А. М., Мункачі О.Й., Філеп М.Й., Сабов М.Ю.

Кафедра неорганічної хімії

e-mail: shandra.antonina@student.uzhnu.edu.ua

Однією із актуальних проблем сьогодення є енергозбереження. Одним із аспектів його вирішення є широке впровадження різноманітних альтернативних джерел енергії. У зв'язку із цим, останнім часом активно ведеться пошук і дослідження нових, а також оптимізація параметрів відомих термоелектричних матеріалів. Термоелектрична ефективність визначається безрозмірною величиною ZT, що є добутком термоелектричної добротності та температури. Сама добротність, у свою чергу, прямо пропорційно залежна від добутку електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС і обернено – теплопровідності. У зв'язку із цим, одним із сучасних тенденцій у дослідженні термоелектричних матеріалів є пошук сполук із низькою фононою теплопровідністю. Даний підхід передбачає реалізацію у досліджуваних об'єктах концепції «фононна рідина – електронний кристал» [1], шаруватість [2] або утворення твердих розчинів [3]. Принцип «фононна рідина – електронний кристал» забезпечується за рахунок одночасного співіснування аніонного каркасу та рухливих катіонів. У разі шаруватої структури пониження теплопровідності досягається за рахунок розсіювання енергії між атомними моношарами, а у випадку утворення твердих розчинів – за рахунок різниці розмірів атомів, що заміщаються.

Даним вимогам відповідають бінарний селенід  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та складні фази на їх основі. У кристалічній структурі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  наявним є жорсткий аніонний каркас та статистично розташовані у його пустотах атоми  $\text{Cu}$  [2]. Це робить іони  $\text{Cu}^+$  рухливими («фононна рідина») та спонукає до їх відносно легкого заміщення, а відтак і існування широкої варіативності похідних фаз. На основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  у системі  $\text{Cu-Sb-Se}$  реалізуються ряд тернарних фаз. Зокрема тернарні фази  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ , є перспективними високотемпературними термоелектричними матеріалами. Вони характеризуються низькою теплопровідністю. Так при 650К теплопровідність  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  становить  $\sim 1.25$  Вт/мК [4], а для  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  і того менше, а саме 0.33 Вт/мК [5]. На основі сполуки  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  проведені дослідження впливу легування на термоелектричні властивості [6], однак дані дослідження проводились лише у вузькому концентраційному інтервалі (до 0.06 мол. %).

Враховуючи те, що науковою основою одержання нових матеріалів з відтворюваними властивостями є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем, вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Se-Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  в якій реалізуються перспективні, з точки зору термоелектричних властивостей, тернарних фази  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  є актуальним завданням. Враховуючи те, що система  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  є базовою квазіпотрійної  $\text{Se-Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ , а літературні дані щодо характеру фізико-хімічної взаємодії в ній є неоднозначними, метою даного дослідження було уточнення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ .

Оскільки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  відноситься до нестехіометричних фаз із дефіцитом купруму, синтези зразків нами було здійснено із елементарних компонентів високої ступеня чистоти (не менше 99.999 мас. %) прямим одотемпературним методом у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1430 К. Гомогенізацію проводили при 523 К протягом 168 годин. Всі синтезовані зразки досліджувались методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного аналізів (МСА).

Згідно літературних даних переріз  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  є квазіподвійною системою та характеризуються наявністю двох тернарних фаз:  $\text{CuSbSe}_2$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ , що кристалізуються у ромбічній сингонії, ПГ  $R\bar{3}m$ , з параметрами елементарної комірки:  $a = 6.467 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.045 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.048 \text{ \AA}$  та  $a = 8.099 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.672 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.936 \text{ \AA}$ , відповідно [7]. Із них  $\text{CuSbSe}_2$

плавиться конгруентно при 753 або 765 К, а  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  – інконгруентно плавиться (утворюється по перитектичній реакції  $\text{L}+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}\leftrightarrow\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  при 800 або 808К) [7]. Згідно [8] у системі можуть формуватися зі сторони  $\text{Cu}_2\text{Se}$  тернарні фаз з надвисокою термоелектричною ефективністю, однак дана гіпотеза на сьогодні експериментально не підтверджена.

Цільовими об'єктами синтезу були тернарні фази та по одному зразку всередині підсистем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3-\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{CuSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

За результатами досліджень підтверджено утворення двох тернарних сполук:  $\text{CuSbSe}_2$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  (рис. 1).

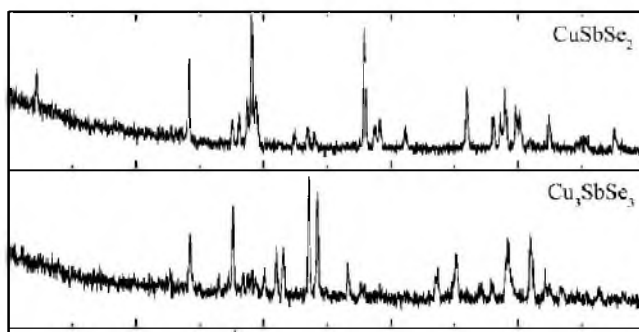


Рис. 1. Порошкограми  $\text{CuSbSe}_2$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$

Температури плавлення існуючих тернарних фаз узгоджуються із літературними в межах похибки експерименту. Результати МСА підтверджують їх однофазність. Дослідження мікроструктури зразків у підсистемах  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3-\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{CuSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  вказує на те, що вони є двофазними, що доводять і дані РФА (на порошкограмах наявні рефлекси системо формуючих фаз). Температури ендотермічних ефектів добре узгоджуються із наведеними у літературі. Формування сторонніх фаз, окрім описаних у літературі не виявлено.

### Література

1. Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective // npj Computational Materials.–2016.–V.2 (1).–P. 15015: 1-17.
2. Wei T.-R., Wu C.-F., Li F., Li J.-F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials // J. Materiomics.–2018.–V.4(4).–P.304-320.
3. Prasad K.S., Rao A., Chauhan N.S., Bhardwaj R., Vishwakarma A., Tyagi K. Thermoelectric properties of p-type sb-doped  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  near room and mid temperature applications // Appl. Phys. A.–2018.– V.124(2).–P. 98:1-8.
4. Li J.M., Li D., Song C.J., Wang L., Xin H.X., Zhang J., Qin X.Y. Realized high power factor and thermoelectric performance in  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  // Intermetallics.–2019.–V.109.–P.68-73.
5. Wei T.-R., Wu C.-F., Sun W., Pan Y., Li J.-F. Is  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  a promising thermoelectric material? // RSC Adv.–2015.–V.5.–P.42848-42854.
6. Zhang D., Yang J., Bai H., Luo Y., Wang B., Hou S., Li Z., Wang S. Significant average ZT enhancement in  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -based thermoelectric material via softening p–d hybridization // J. Mater. Chem. A.–2019.–V.7.–P.17648-17654.
7. E. N. Ismailova, L. F. Mashadievaa, I. B. Bakhtiyarly, M. B. Babanly. Phase Equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$  System // Russian Journal of Inorganic Chemistry.– 2019.– Vol. 64, No. 6.– P. 801–809.
8. Zhang, Y.; Ozolin, V.; Morelli, D.; Wolverton, C. Prediction of new stable compounds and promising thermoelectrics in the Cu–Sb–Se System // Chem. Mater.– 2014.– V. 26. P. 3427–3435.

## ЗНАЧЕННЯ РЕГУЛЬОВАНИХ ГІДРОФІЛЬНИХ РОЗЧИННИКІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Галега О.В., Базель Я.Р.

Кафедра аналітичної хімії

e-mail: haleha.olha@student.uzhnu.edu.ua

Регульовані гідрофільні розчинники (switchable hydrophilicity solvents, SHS) – це рідини, які за нормальних умов є настільки гідрофобними, що практично не змішуються з водою і утворюють двофазну суміш при змішуванні з водою. Однак під впливом CO<sub>2</sub> ці розчинники стають гідрофільними і змішуються з водою. Після видалення CO<sub>2</sub> вони знову стають гідрофобними, утворюючи двофазну систему [1] (Рис.1).

Вперше регульовані гідрофільні розчинники в аналітичній хімії почали використовуватись у 2015 році. Авторами [2] було показано можливість використання розчинників SHS для мікроекстракційного розділення і концентрування аналітів. Пізніше було показано, що дані розчинники добре поєднуються з багатьма методами аналізу як то хроматографічні, спектрометричні та електроаналітичні методи, що дає можливість визначати багато органічних та неорганічних речовин.

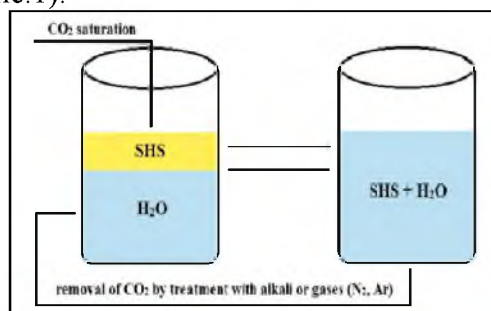


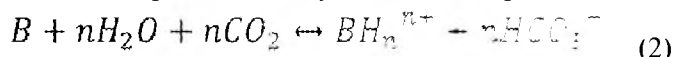
Рис.1 Розчинники з регульованою гідрофільністю [1]

Багато науковців доводять їх унікальність, а саме екологічність. Багато розчинників SHS відповідають критеріям зеленої аналітичної хімії. До регульованих розчинників частіше відносять третинні та вторинні аміни, які здатні змінювати гідрофільність, що зумовлено структурними змінами розчинників у розчинах з різними значеннями рН. В кислому середовищі рівновага зміщується в бік домінуючих іонних форм, які характеризуються високою розчинністю у водних розчинах. З підвищенням значення рН, рівновага зміщується вліво та характеризується малою розчинністю у воді та формує двофазну систему:

В кислому середовищі, створюваному надлишком CO<sub>2</sub>, рівновага зміщується в бік

утворення амонійних катіонів: 
$$B + nH^+ \leftrightarrow BH_n^{n+} \quad (1)$$

Деякі аміни (діетиламін, діізопропіламін, бутиленамін, триетаноламін)



характеризуються високою розчинністю у воді та не можуть формувати двофазні системи. Інші (дигексиламін, бутилізопропіламін) характеризуються малою розчинністю навіть в кислому середовищі. Тому вибір ефективних розчинників є непростим завданням. Першою важливою характеристикою є  $\log K_{ow}$ , який для регульованих розчинників становить 1,2 – 2,5. Аміни з нижчим  $\log K_{ow}$  є занадто гідрофільними і утворюють однофазні суміші з водою в нейтральній формі. Аміни з вищим  $\log K_{ow}$  є занадто гідрофобними і утворюють двофазні суміші з водою навіть після впливу CO<sub>2</sub>. Другою важливою характеристикою є сила кон'югованої кислоти ( $pK_{log K_{ow}}$ ). Для більшості амінів, що змішуються з водою, значення  $pK$  становить близько 9,5. Якщо амін недостатньо основний, він не реагує з газованою водою і не утворює однофазної суміші (Рис.2). Також слід врахувати цілий ряд факторів, як то іонну силу, полярність, поверхневу активність, а також леткість, токсичність, біокумуляцію. З екологічної точки зору аміни повинні бути якнайменш токсичними та якнайменш леткими.

Тоді використовуватимуться аміни з високою молекулярною масою, які отримують за допомогою функціональних груп. Окрім добре відомого триетиламіну, використовуються також інші аміни, такі як N,N-диметилциклогексиламін, дипропіламін, N,N-диметилбензиламін та інші. Не залишаються непомітними жирні кислоти (гексанова та нонанова кислота), суміші розчинників (1,8-діазобіцикло[5.4.0]-7-ундецен і деканол) та різні ПАР. Перехід у гідрофільну форму відбувається найчастіше завдяки додаванню CO<sub>2</sub>, іноді використовують карбонатну сіль і сульфатну кислоту (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). При визначенні неорганічних речовин, наприклад, важких металів після мікроекстракції їх за допомогою SHS, користуються різними спектральними методами, передусім ААС.

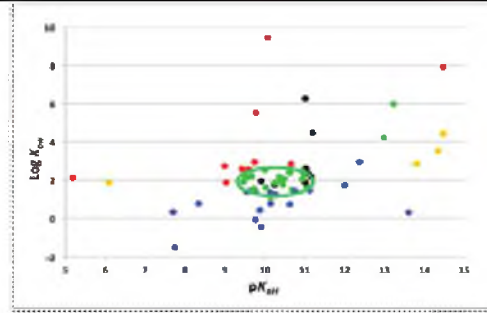


Рис. 2 Всі сполуки, які перевіряються на змішуваність з водою за кімнатної температури та об'ємним співвідношенням води до аміну 1:1 або 2:1, нанесені за їх logK<sub>ow</sub> та pKa та зображені за спостережуваною поведінкою: монофазні (сині), незворотні (жовті), регульовані (зелені), двофазні (червоні). Усі аміні розчинники потрапили у зелений овал. [2]

Найчастіше іони металів екстрагуються у вигляді хелатних комплексів. Важливо, що здійснення мікроекстракції металів у вигляді хелатних комплексів з використанням регульованих розчинників у більшості випадків може покращити хімічно-аналітичні властивості класичних методів аналізу. Наприклад, був запропонований метод мікроекстракції з регульованими розчинниками для визначення алюмінію в зразках крові. 1,8-діазобіцикло[5.4.0]-7-ундецен і деканол оборотно перетворюються з гідрофобної в гідрофільну форму під дією CO<sub>2</sub>. Полярна емульсія включає виділення CO<sub>2</sub> нагріванням до 70 °C та пропусканням газу N<sub>2</sub>. Ця система була визнана ефективною для вилучення хелату Al з 3,5,7,2,4-пентагідроксифлавоном.

За допомогою регульованих гідрофільних розчинників можна проводити різні методи мікроекстракції, що дозволяє характеризувати їх як високоефективні розчинники для сучасної аналітичної хімії. Ласарте-Арагонес та інші автори [2] у 2015 році вперше запропонували використовувати регульовані розчинники у контексті мікроекстракції. Вони використовували N,N-диметилциклогексиламіни як розчинник, що регулюється, бензантрацен в якості модельного аналіту і виявлення проводили флуориметрично. Завдяки реакції з CO<sub>2</sub>, доданим у вигляді сухого льоду, вихідна двофазна суміш диметилциклогексиламіну та води у співвідношенні 1:1 за об'ємом створює стабільну однофазну систему, яка забезпечує хороший контакт між аналітом та екстрагентом. Порушення цього балансу відбувається при додаванні гідроксиду натрію, що призводить до того, що диметилциклогексиламін перетворюється в гідрофобну форму, витягуючи аналіт в органічну фазу мікроекстракції. Використання регульованих розчинників спрямоване на покращення аналітичних характеристик спектроскопічних та хроматографічних методів. Важливо, що ці методи є екологічними і розроблені згідно вимог зеленої хімії.

## Література

1. P.G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C.J. Dürra, J.R. Harjanianet, A solvent having switchable hydrophilicity, *Green Chem.* 12 (2010) 809-814, <https://doi.org/10.1039/B926885E>.
2. G. Lasarte-Aragones, R. Lucena, S. Cardenas, M. Valcarcel, Use of switchable solvents in the microextraction context, *Talanta* 13 (2015) 645-649, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.031>.

## СПОНУКАННЯ ШКОЛЯРІВ ДО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ В УМОВАХ ДИСТАНЦІЙНОГО НАВЧАННЯ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ В ДОМАШНІХ УМОВАХ

<sup>1</sup>Козурак І.В., <sup>2</sup>Сухарева Т.С., <sup>1</sup>Сухарева О.Ю.

<sup>1</sup>Кафедра аналітичної хімії

<sup>2</sup>Закарпатський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС

e-mail: oksana.sukhareva@uzhnu.edu.ua

В умовах пандемії гострої респіраторної хвороби COVID-19, спричиненої коронавірусом SARS-CoV-2, відбулися кардинальні зміни у системі освіти. Значну частину часу більшість шкіл вимушено провели у формі дистанційного навчання, яке має як свої переваги, так і свої недоліки. Особливо це відобразилося на викладанні у школі природничих предметів, до яких належить і хімія. Як особливий шкільний предмет, хімія вимагає проведення хімічного експерименту, що, в умовах дистанційного навчання, неможливо провести у шкільних класах. В той же час, виконання хімічного експерименту не тільки сприяє унаочненню хімічних процесів і засвоєнню знань, але і розвиває у школярів первинні навички експериментатора. Тому на даний час, як ніколи, є актуальним в умовах дистанційного навчання створити для учнів такі завдання, які дозволяли б кожному в домашніх умовах при вивченні певних розділів хімії провести безпечний, простий і доступний експеримент.

Згідно навчальної програми з хімії для 10 та 11 класів, учням пропонується лише кілька лабораторних експериментів, які практично неможливо виконати у домашніх умовах. Тому, як експеримент, на прикладі Рахівської загальноосвітньої школи I-III ступенів № 4 у старших класах (10-11 класи) було запропоновано учням провести хімічний експеримент у домашніх умовах. Так, для учнів 10 класу запропоновано проведення хімічних експериментів з тем «Оксигеновмісні органічні сполуки» (3 досліди) та «Нітрогеновмісні органічні сполуки» (1 дослід). Для учнів 11 класу – з тем «Хімічні реакції» (1 дослід), «Неорганічні речовини і їхні властивості» (3 досліди). Порівняння рівня знань з обраних тем у учнів, які проводили хімічний експеримент, у порівнянні з учнями, які його не проводили, показало, що учні, які проводили експеримент показали на 11,4%-17,2% вищій рівень.

Наступним етапом дослідження було анкетування учнів, яке спрямовано на виявлення кількох питань. По-перше, практична можливість проведення хімічного експерименту в домашніх умовах учнями і задоволеність його результатами. По-друге, зміна ставлення учнів до предмету хімія і розуміння його значення у системі знань.

**Анкета** включала наступні питання:

*№ 1. Чи легко Вам вдалося провести хімічний експеримент у домашніх умовах і знайти відповідне обладнання та реагенти? (тільки для учнів 10-Б)*

- а) так, легко. Всі досліди вийшли;*
- б) відносно легко. Не всі досліди вийшли;*
- в) відносно складно. Важко було знайти обладнання та реагенти;*
- г) складно. Не вдалося виконати експерименти.*

*№ 2. Чи задоволені Ви результатами експерименту? (тільки для учнів 10-Б)*

- а) так, повністю задоволений(-на);*
- б) так, задоволений(-на), хоча деякі експерименти були не надто ефектними;*
- в) частково задоволений(-на). Деякі досліди не вийшли;*
- г) ні, не задоволений(-на).*

*№ 3. Чи обрали Ви вже професію, вид діяльності, те чим Ви будете займатися по закінченню школи?*

- а) так, я добре це уявляю;*
- б) маю певні плани, але сумніваюся у виборі;*

в) ні, хоча час від часу розмірковую про це;

г) навіть не замислювався(-лась).

№ 4. Що найбільш приваблює Вас у майбутній професії?

а) реалізація своїх інтересів, нахилів та здібностей;

б) її престижність;

в) можливість зайняти високу посаду;

г) заробітна плата.

№ 5. Чи буде Ваша майбутньому професія пов'язана з хімією?

а) так;

б) можливо;

в) ні;

г) навіть не замислювався(-лась)

№ 6. Чи цікавить Вас хімія як навчальний предмет і як наука?

а) так;

б) можливо;

в) ні;

г) навіть не замислювався(-лась)

№ 7. Як Ви вважаєте, чи присутня "хімія" у Вашому повсякденному житті?

а) так;

б) можливо;

в) ні;

г) навіть не замислювався(-лась).

Перші два питання, які стосуються проведення хімічного експерименту в домашніх умовах, ставилися лише учням, які його проводили. Відповіді на ці питання (у % від опитаних) свідчать, що практична більшість учнів змогли виконати експерименти і задоволені одержаними результатами (див. рис. 1-4). Таким чином хімічний експеримент у домашніх умовах може стати звичною практикою в умовах дистанційного навчання.

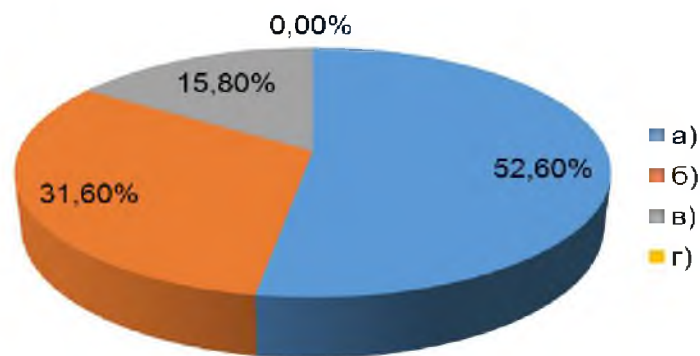


Рис. 1. Діаграма розподілу відповідей на питання № 1 (у %) у 10 класах.

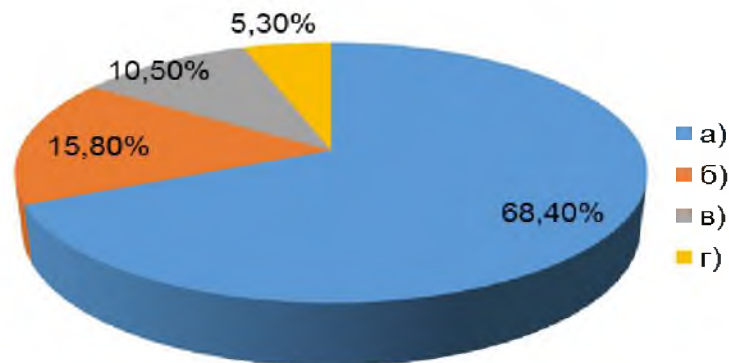


Рис. 2. Діаграма розподілу відповідей на питання № 2 (у %) у 10 класах.

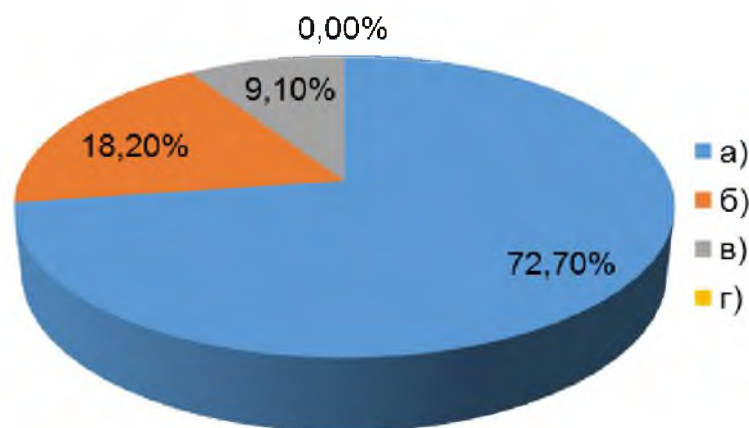


Рис. 3. Діаграма розподілу відповідей учнів 11 класу на питання № 1 (у %).

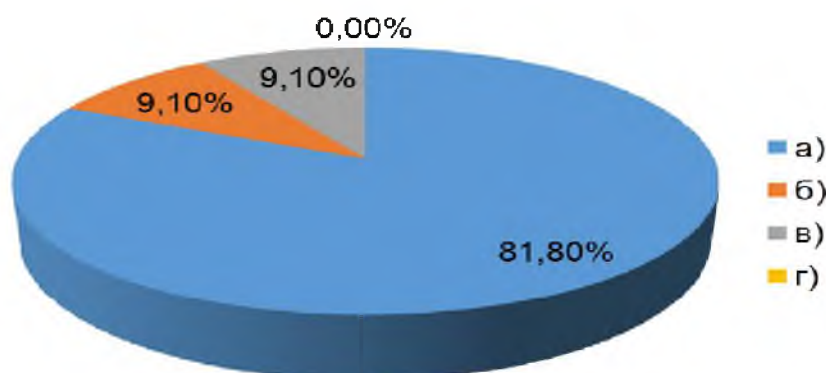


Рис. 4. Діаграма розподілу відповідей учнів 11 класу на питання № 2 (у %).

Результати анкетування учнів 10 та 11 класів за питаннями №3-№7 анкети показав, що учні, які проводили хімічний експеримент у домашніх умовах, мають більшу зацікавленість хімією і обізнаність у тому, яку роль вона відіграє у житті людини. Це вплинуло на мотивацію учнів щодо вивчення хімії.

Таким чином встановлено, що учні, які виконували «домашній» хімічний експеримент мали вищий рівень знань із планових тем, ніж учні, які не проводили такого експерименту. Більшість учнів змогли виконати хімічний експеримент у домашніх умовах і залишилися задоволеними його результатами. В умовах дистанційного навчання, хімічний експеримент у домашніх умовах, може стати звичайною практикою навчання учнів хімії.

## **ВИКОРИСТАННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У МЕДИЦИНІ**

**Русин В.М., Капшин С.О.**  
*Кафедра аналітичної хімії  
vasilina.lavra@uzhnu.edu.ua*

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг на межі поділу між рідиною і інший фазою - твердої, рідкої або газоподібної [1]. Вони мають широке використання починаючи від побутових миючих засобів та закінчуючи фармацевтичними препаратами. Різновидів ПАР є багато, але одними з найбільш використовуваними є, і залишаються аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР).

Аніонні ПАР на даний час є найбільш використовуваними класами, що входять до складу більшості формул миючих засобів та засобів для щоденного використання. Лінійно-ланцюгові алкілбензенсульфонатні типи - це найбільш популярні синтетичні аніонні поверхнево-активні речовини. Вони використовуються у різних сферах промисловості, вже понад 40 років [9].

На даний момент перспективним та прогресуючим шляхом використання АПАР є їх використання у фармації та медицині. Ці речовини є допоміжними у складі ліків – таблеток (зовнішнє покриття самої пігулки), ін'єкцій (як розчинник), мазей, супозиторій та емульсій. Вони відіграють роль у таких процесах як, змочування, емульгування, солубілізації, змашення та диспергування [2].

Діоктилсульфосукцинат натрію (докузат натрію) – аніонна ПАР, яка використовується у лікуванні шлунково-кишкового тракту і також широко застосовується у ветеринарній справі. Принцип його дії раніше описувався тим, що як ПАР він, знижуючи поверхневий натяг, дозволяв змішувати водні та жирні речовини у продуктах життєдіяльності, тим самим стимулюючи проносний ефект, але за новітніми даними [3], він збільшує концентрацію цАМФ (циклічний аденозинмонофосфат) в клітині слизової оболонки товстої кишки і, таким чином, збільшує як секрецію іонів, так і проникність рідини. Більша частина ефекту цього препарату є місцевою, хоча частина ліків всмоктується з тонкої кишки, а потім виводиться з жовчю [3]. Докузат присутній як єдиний засіб у таких препаратах, як наприклад, Діоктинат®, Клізма-DSS®, Docusoft®, Therevac®.

Діоктисульфосукцинат натрію може допомогти у видаленні вушної сірки, особливо у випадку пошкодження вуха. Він також використовується як мастило для виробництва таблеток та як емульгатор у місцевих препаратах та інших суспензіях у ветеринарії та медицині. Однак, ефективність цього ПАР досконало невизначена, його не рекомендується вживати людям з поганою гідратованістю, так як це може призвести до поганих побічних ефектів, таких як: судоми, діареї та пошкодження слизової оболонки кишечника, тоді як рідкі пероральні препарати іноді можуть спричиняти подразнення глотки [4].

Лаурилсульфат натрію – аніонна ПАР, яку ще називають додецилсульфатом натрію, добавляють у склад різноманітних мазей, як емульгатори. Принцип дії цих ПАР простий: вони емульгують і сприяють кращому всмоктуванню та проникненню основних лікарських речовин, при цьому покращує розподіл ліків і збільшує вологість шкіри [2].

Особливо перспективним стало його використання в комбінації низькочастотного ультразвуку, який підсилював, прямопропорційно його концентрації, трансдермальний транспорт ліків, зроблений на основі лаурилсульфату натрію [5]. Однак, лаурилсульфат натрію може серйозно погіршувати шкірні проблеми у хворих на atopічний дерматит [11]. Також він застосовується в процедурах очищення і зазвичай використовується як компонент для лізису клітин під час екстракції РНК та ДНК, для денатурації білків при підготовці для електрофорезу в техніці SDS-PAGE, який є частиною тесту на ВІЛ [12].

Тетрадецилсульфат натрію – це органічна натрієва сіль, у якій тетрадецилсульфат виступає у якості протиіону. Для медичного застосування продається у вигляді розчину концентрацією з 2% до 3% бензоїловим спиртом та використовується як стабілізатор. Ефективний як склерозуючий агент в концентрації від 0,1% до 3% [6]. Використовується при лікуванні невеликих неускладнених варикозних вен нижніх кінцівок з простим розширенням за допомогою компетентних клапанів. Він грає роль детергента і склерозуючого агенту.

За рахунок цього тетрадецилсульфат натрію використовується у фармпрепаратах при варикозі вен методом склерозотерапії вводом ін'єкції у певні уражені ділянки; також він показав ефективність при лікуванні: телеангіектазій, гемангіом, піогенної гранульоми, ангіоми вишні, саркоми Капоші, циркументарної лімфангіоми, цифрової слизової кісти, гангліозної кісти, гломангіоми, ангіокератуми і псевдогенематозу Фордіце [13].

Прикладами склерозуючих препаратів можуть бути: Фібро-вейн (FibroVein), як фармпрепарат на основі тетрадецилсульфату натрію, який випускається концентрацією від 0,2%, 0,5%, 1% та 3% [7] та Тромбовар (Trombovar), як фармпрепарат на основі тетрадецилсульфату натрію, який випускається концентраціями 1% та 3% та використовується при лікуванні варикозу вен. Проте, будь-яка ін'єкція поза веною може спричинити сильний некроз, а внутрішньоартеріальна ін'єкція є особливо серйозною і може призвести, навіть, до ампутації [8].

Додецилбензенсульфонат натрію – аніонна ПАР, яка широко застосовується як дезінфікуючий засіб, в першу чергу його використовують для дезінфекції поверхонь, наприклад, дезінфікування хірургічних інструментів, однак розчин застосовується в багатьох областях, де необхідний контроль за патогенами. Ця ПАР має широкий спектр дії проти вірусів, деяких грибків та бактерій, але вони менш ефективні проти спор і грибків, ніж деякі альтернативні дезінфікуючі засоби.

Продається у вигляді таблеток або порошків, які легко розчиняються у воді, найбільш використовуваним є 1–3% розчин. Завдяки присутності забарвлення помилка у розведенні мінімальна. Дезінфікуючий засіб не викликає подразнення і корозії шкіри, але може спричинити пошкодження очей і не повинен використовуватися як рідина для миття рук [10], але його використання у комбінації зі спиртом підвищує ефективність дезактивування вірусу SARS-CoV-2 [14].

Застосування АПАР також проявляється у синтезі лікарських засобів, особливо при фазовому переносі. Вони є каталізаторами, це довели у 1965 р. Макос та співавтори, які провели серію каталізу фазового переносу. Після технічного звіту було висунуто таке твердження: поверхнево-активна речовина може бути використана як фаза в гетерогенній реакційній системі. Це пояснюється тим, що ПАР може змінювати іон, тобто ступінь сольватації іона ПАР збільшує реакційну здатність іона, тим самим прискорюючи реакцію [2]. Також вони використовуються при аналізі лікарських препаратів, наприклад у солубізації, ще деякі ПАР забезпечують синергетичний ефект зі спиртами для інактивації вірусу SARS-CoV-2, як дезінфектор, що є дуже актуальний у наш час [14].

Тобто, з одного боку, завдяки своїм властивостям, а саме, властивістю чудово диспергуватися, емульгуватися, солубілізуватися та змочуватися, аніонні ПАР вже являються собою дуже вживані речовинами у медицині та мають широкий спектр і велику перспективу подальшого розвитку у застосуванні.

З іншої сторони - аніонні ПАР є найбільш агресивними з поверхнево-активних речовин. Вони здатні накопичуватися в органах та викликають порушення імунітету, алергію, можуть уражати мозок, печінку, легені при великих концентраціях, тому разом із розвитком використання АПАР в медицині, треба розвивати найбільш експресні та точні методи їх визначення, щоб збільшити ефективність та безпеку при вживанні відповідних лікарських засобів.

## Література

1. К.Р, Ланге. *Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение*. С-Пб : Профессия, 2006. стр. 240.
2. ZHOU Ya-wen, LIU Jin-feng, JIA Mei-juan, ZHAO Li, XU Bao-cai. *Performance and applications of surfactants (X XIII) Application of surfactants in medicine*[J].China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2015, 45(12): 670-673.
3. Esam Z. Dajani, Noura E. Dajani, Thomas G. Shahwan, *Over-the-Counter Drugs, Encyclopedia of Gastroenterology*, Elsevier, 2004, Pages 16-23, ISBN 9780123868602.
4. Alexander J. German, Jill E. Maddison, Grant Guilford, *Chapter 19 - Gastrointestinal drugs, Small Animal Clinical Pharmacology (Second Edition)*, W.B. Saunders, 2008, Pages 469-497, ISBN 9780702028588.
5. Samir Mitragotri, Debanjan Ray, Joanne Farrell, Hua Tang, Betty Yu, Joseph Kost, Daniel Blankschein, Robert Langer, *Synergistic Effect of Low-Frequency Ultrasound and Sodium Lauryl Sulfate on Transdermal Transport*, Journal of Pharmaceutical Sciences, Volume 89, 2000, Pages 892-900, ISSN 0022-3549.
6. Bergan, John J. *The Vein Book*. б.м. : Academic Press, 2007. 978-0-12-369515-4.
7. STD Pharmaceutical Products. Fibrovein. *Головна сторінка препарата Fibrovein*. <https://fibrovein.co.uk/>.
8. Фармкомпанія Kreussler. Trombovar. *kreussler*. [https://www.kreussler.fr/doc/produits/trombovar/Trombovar\\_ML\\_English.pdf](https://www.kreussler.fr/doc/produits/trombovar/Trombovar_ML_English.pdf).
9. Bhim Prasad Kafle, *Chapter 5 - Application of UV-VIS spectrophotometry for chemical analysis, Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Elsevier, 2020, Pages 79-145, ISBN 9780128148662.
10. Gisela Kopper, Slavko Mirecki, Igor S. Kljuev, Vera B. Raicevic, Blazo T. Lalevic, Jelena Jovicic-Petrovic, Stojmir Stojanovski, Dijana Blazekovic-Dimovska, *Chapter 23 - Hygiene in Primary Production, Food Safety Management*, 2014, Pages 559-621, ISBN 9780123815040.
11. Agner T. *Susceptibility of atopic dermatitis patients to irritant dermatitis caused by sodium lauryl sulphate*, Acta Derm. Venereol. : journal. — 1991. — Vol. 71, no. 4. — P. 296—300. — PMID 1681644.
12. "Sodium Lauryl Sulfate – National Library of Medicine HSDB Database". [toxnet.nlm.nih.gov](https://toxnet.nlm.nih.gov). Retrieved 2017-02-16.
13. Jenkinson HA, Wilmas KM, Silapunt S. *Sodium Tetradecyl Sulfate: A Review of Clinical Uses*. Dermatol Surg. 2017 Nov;43(11):1313-1320. doi: 10.1097/DSS.0000000000001143. PMID: 28430735.
14. Jahromi R, Mogharab V, Jahromi H, Avazpour A. *Synergistic effects of anionic surfactants on coronavirus (SARS-CoV-2) virucidal efficiency of sanitizing fluids to fight COVID-19*. Food Chem Toxicol. 2020 Nov;145:111702. doi: 10.1016/j.fct.2020.111702. Epub 2020 Aug 26. PMID: 32860861; PMCID: PMC7448729.

## ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ В КОСМЕТОЛОГІЇ

**Русин В.М., Попович Н.Д.**  
*Кафедра аналітичної хімії*  
*vasilina.lavra@uzhnu.edu.ua*

Косметична продукція є однією з найперспективніших серед інших непродовольчих товарів та має визначену тенденцію розвитку завдяки освоєнню нових видів сировини та сучасних технологій виробництва. Оскільки ця продукція безпосередньо діє на людський організм, то показники її безпеки є визначальним критерієм при виборі товару і їх важливість постійно зростає. Практично всі ПАР здатні видаляти з поверхні тіла всі жироподібні продукти, зокрема тонку захисну плівку, яку утворюють сальні та потові залози волосся та шкіри, проте даний клас речовин забруднюють навколишнє середовище. На теперішній час, ПАР є важливими і найпоширенішими компонентами сучасних косметичних засобів, призначених для короткотривалого і довготривалого контакту зі шкірою. Без них важко створити збалансовану, стабільну та багатофункціональну косметичну композицію. В готових косметичних виробах вони виконують різноманітні функції: емульгування, стабілізація, змочування, очищення, піноутворення, розподіл нерозчинних пігментів, розчинення парфумерних добавок, антибактеріальну, антистатичну [1,2,3]. Розрізняють іоногенні та неіоногенні ПАР. Іоногенні – дисоціюють в водному середовищі на іони. За іонними ознаками їх поділяють на аніонактивні, катіонактивні, амфотерні та цвіттер-іонні [3,4]. Аніонактивні (АПАР) за видом функціональної групи поділяються на карбоксильні кислоти та їх солі (лаурилсульфат натрію), сульфонати та сполуки з іншими гідрофільними групами. е АПАР в косметичних засобах частіше використовують мила, алкілфенісульфати і сульфати. Всі вони мають високі мийні властивості, що обумовлює їх функціональне призначення в складі косметичного засобу як активного компоненту. Однак небезпечна дія на організм людини найбільш широковідомих з них (наприклад, подразнююча, сенсibiliзуюча, кумулятивна дія лаурилсульфату натрію) [4,5,6]. У наукових дослідженнях ПАР, саме лаурилсульфат натрію виступає як модельний подразник. Експериментально доведено, що вони з легкістю долають трансдермальний бар'єр, проникають в глибинні шари шкіри, взаємодіють з білками, змінюючи функціональні клітини шкіри та підвищують текучість ліпідних структур [5,7]. Для катіонактивних (КПАР) не характерні високі мийні властивості. Їх сумісність з АПАР може бути досягнута шляхом введення у склад засобу ПАР - «посередників» (неіоногенних ПАР, амфотерних ПАР). Вони можуть використовуватися в косметичних засобах усіх асортиментних груп як антимікробні добавки і консерванти (четвертинні амонійні сполуки), в засобах для догляду за волоссям – як антистатиками, кондиціонери (амідоаміни) [1,3]. Амфотерні та цвіттер-іонні ПАР проявляють у складі композицій аніонактивні або катіонактивні властивості. Вони мають дві і більше кислотних та основних функціональних груп, активність яких залежить від рН розчину. До представників цієї групи відносяться алкілбетаїни, сульфобетаїни, алкіламінокарбоксильні кислоти. В косметичних засобах використовують, як правило, бетаїни, володіє незначним антимікробним ефектом і є слабо подразнюючими речовинами. Завдяки такому спектру характеристик їх рекомендують вводити в рецептури засобів для чутливої шкіри [1,2,3,5]. Неіоногенні ПАР – велика група ПАР, які широко застосовуються в різних асортиментних групах косметичних виробів як структуроутворювачі, солубілізатори, емульгатори, загущувачі. В основному, це – жирні спирти, ПЕГ ефіри жирних кислот, ПЕГ ефіри жирних спиртів, ефіри сорбітола та жирних кислот, ПЕГ ефіри складних ефірів сорбітола та жирних кислот, моноацилгліцериди, ПЕГ ефіри моноацилгліцеридів [1, 2, 3, 9]. Останнім часом спостерігається тенденція до створення нових складних багатофункціональних інгредієнтів, в тому числі, комплексних ПАР, використання яких дозволяє зменшити загальну концентрацію тензидів у складі засобів при збереженні ступеню їх функціонального

навантаження [2, 9-11]. Одними з таких є джеміні-ПАР – димерні молекули, які складаються з двох поверхнево-активних мономерів [10]. Перспективним напрямком розвитку косметичної промисловості поряд з впровадженням багатофункціональних сировинних компонентів є максимальне збільшення відсотку природних, екологічних інгредієнтів у складі засобів [2]. Багатофункціональні ПАР на основі рослинної сировини (алкілполіглюкозиди, ацилглутамати, ацилсаркозинати, ациллактати), які мають сумісну зі шкірою структуру і самостійно, або в комплексі з активними інгредієнтами виконують гігієнічні функції. Вони не утворюють міцного іонного з'єднання з кератином, тому їх дифузія в шкіру достатньо висока, крім того, вони легко змиваються, не розчиняють фізіологічні ліпіди епідермісу і являються хорошими зволожувачами [11]. М'які ПАР на основі N-ациламінокислот отримують шляхом включення гідрофобної групи в гідрофільні амінокислоти. Однією з таких ПАР є кокоілгліцинат, який має високу здатність до піноутворення, володіє милоподібними властивостями і рекомендований виробниками до застосування в засобах, призначених для миття тіла та обличчя. Ще один представник - кокоїлаланінат натрію, в склад якого входить аланін. Ця амінокислота міститься в білках, протеїнах шовку, колагені шкіри, в крові та тканинах. Кокоїлаланінат натрію має високу здатність до піноутворення, попереджає знебарвлення фарбованого волосся, має здатність зберігати вологу в волоссі, а при застосуванні з лауретсульфатом натрію в складі шампунів покращує властивості останніх. Таким чином, нові багатофункціональні ПАР в складі косметичної продукції проявляють м'які дерматологічні властивості, не викликають подразнення шкіри та слизових оболонок. Вони широко впроваджуються в косметичну промисловість і застосовуються в засобах проти лупи, дезодоруючих засобах, засобах для покращення стану шкіри та її бар'єрних функцій, засобах для лікування волосся, засобах для проблемної шкіри, очищуючих засобах, засобах без консервантів.

### Література

1. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества как сырье для производства косметики и средств личной гигиены: рынок, тенденции, перспективы // SOFT-Journal (русская версия). – 2001. – №1. – С.45-51.
2. Толковый словарь по косметике и парфюмерии: в 3-х т. – Том 2. Сырье и биологически активные добавки / Под ред. Т.В. Пучковой. – М.: ООО Фирма КЛАВЕЛЬ, – 2000. – 264 с.
3. Новая косметология : в 2-х т. – Том.І / под ред. Е.И. Эрнандес. – М. : ООО Фирма КЛАВЕЛЬ, – 2005. – 424 с.
4. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой и др.; под ред. А.А. Амбразона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, – 1979. – 376 с.
5. Плетнев М.Ю. Неионогенные поверхностно активные вещества // Химическая промышленность. – 2000. – №1. – С. 48-61.
6. Децина А.Н. Теория мягких косметических воздействий. Современная косметология / А.Н. Децина. – Новосибирск, – 2001. – 457 с.
7. Плетнев М.Ю. ПАВ из растительного сырья как ответ на стремление к натуральности в бытовых и косметических средствах // SOFT-Journal (русская версия). – 2003. – №5. – С. 4-51.
8. Практикум з технології лікарських косметичних засобів / Т. Г. Калинюк, Є. В. Бокшан, С. Б. Білоус та ін. – К. : Медицина, 2008. – 184 с.
9. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
10. Berger H. Environmentally compatible surfactants for the cosmetic industry // Int. J. Cosmet. Sci. – 1997. – №19 (5). – С.227-237.
11. Гусманн М. Поверхностно-активные вещества, полученные из природных аминокислот // SOFW-Journal (Russian version). – 2008. – №3. – С. 14-19.

## ОДЕРЖАННЯ 1,3-ТІАЗОЛО[2,3-с][1,2,4]ТРИАЗОЛЬНИХ СИСТЕМ З ДОВГИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Григорка Г. В., Фізер М.М., Сливка. М.В.

Кафедра органічної хімії

e-mail: hryhorka.hanna@student.uzhnu.edu.ua

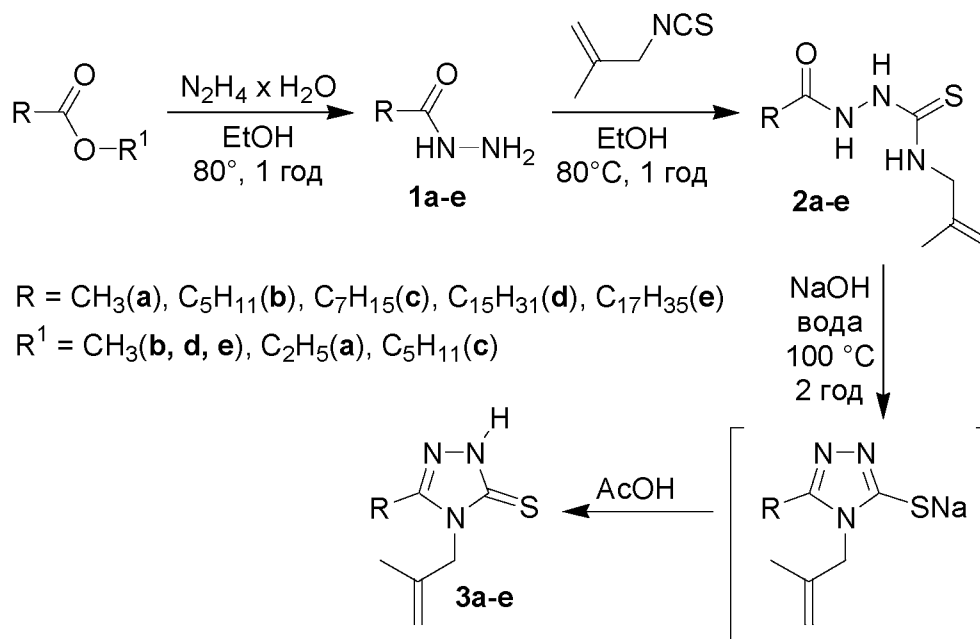
Похідні 1,2,4-триазолу належать до проявляють широкий спектр біологічної активності, зокрема, цілий ряд сполук, які містять гетероцикл 1,2,4-триазолу використовуються в медичній практиці в якості протигрибкових препаратів, таких як флуконазол, воріконазол та ітраконазол. Цілий ряд фармацевтичних препаратів, які містять ядро 1,2,4-триазолу, володіють антидепресантними, кардіопротекторними та антиоксидантними властивостями. Наприклад, кардіологічний препарат «Тіотриазолін» є розчином морфолініевої солі тіазотної кислоти, яка містить 1,2,4-триазольне кільце.

Крім того, похідні на основі 1,2,4-триазолу знайшли широке використання не тільки в медицині, а і в промисловості. Зокрема, відоме застосування триазол-вмісних сполук у фотосправі, в якості ефективних добавок до фотоемулсій, а також у якості інгібіторів корозії кольорових металів та їх сплавів. Окрім того, численні пестицидні препарати, які використовуються в сільському господарстві, містять похідні 1,2,4-триазолу.

Популярність використання похідних 1,2,4-триазолів, в першу чергу обумовлена високою фармакологічною дією та порівняно низькою токсичністю цих сполук.

Вищенаведені цінні властивості сполук, що містять цикл 1,2,4-триазолу, визначають актуальність подальших досліджень в області синтетичної хімії таких систем. Було вирішено синтезувати поверхнево-активні речовини класу 3-алкіл-5,6-дигідро[1,3]тіазоло[2,3-с][1,2,4]триазолу. Потрібно підкреслити, що довголанцюгові алкільні замісники у третьому положенні конденсованої системи виступають «гідрофобним ланцюгом» і обумовлюють поверхневу активність. У свою чергу, гетероциклічний фрагмент є полярним і має розглядатися як «гідрофільна голова». Окрім того, важливою передумовою дослідження реакції анелювання тіазолінового циклу до системи 1,2,4-триазол-3-тіону є можливість доволі легкого введення ненасиченого фрагменту у до триазольного ядра, та можливість подальшої циклізації цього фрагменту по нуклеофільному атому сульфуру в умовах реакції електрофільної циклізації.

Схема 1.

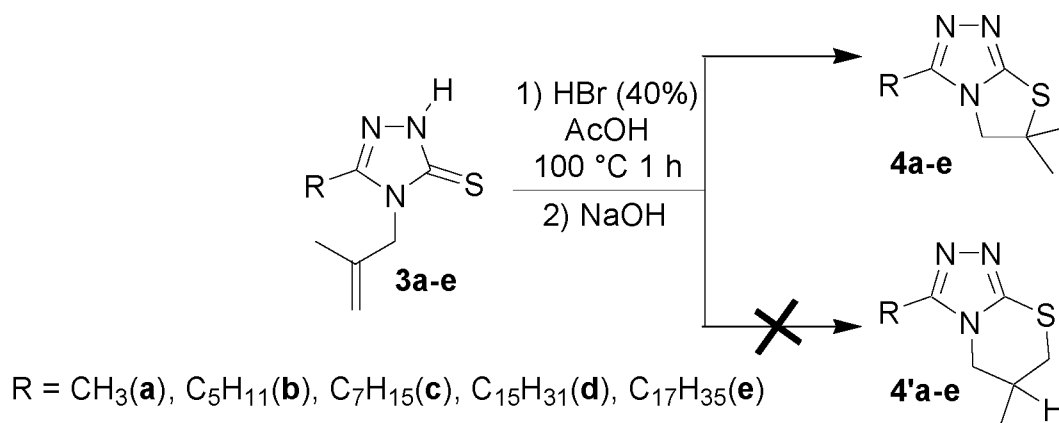


Синтез конденсованих систем 1,3-тіазоло[2,3-с][1,2,4]тріазолу проводили методами електрофільної циклізації 5-алкіл-4-металіл-1,2,4-тріазол-3-тіонів. Вихідні триазоли отримували згідно відомої методики, згідно якої, як вихідні сполуки використовували складні естери кислот, які при нагріванні з гідрозин гідратом, у спиртовому середовищі, утворюють гідрозиди відповідних кислот **1a-e** (схема 1).

Послідує перетворення гідрозидів у N-ацилоїл тіосемікарбазиди **2a-e** проводили при взаємодії з металілізотіоціанатом в середовищі етанолу при нагріванні протягом 1 години.

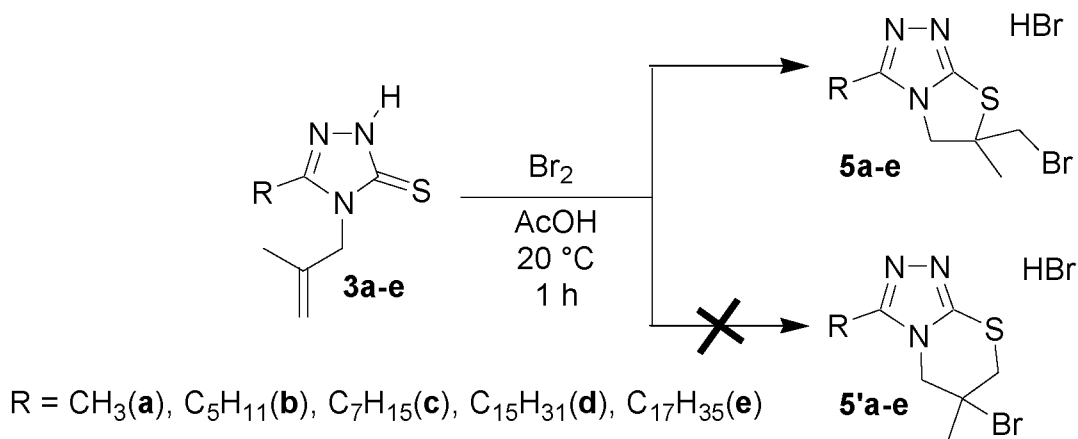
Циклізацію 5-алкіл-4-металіл-1,2,4-тріазол-3-тіонів **3a-e** проводили під дією бромоводневої кислоти (40%). В якості розчинника використовували оцтову кислоту. Реакцію проводили при нагріванні на водяній бані протягом 1 години. Цільові сполуки осаджували із реакційного середовища розведеним водним розчином гідроксиду натрію. Потрібно відмітити, що згідно схеми 2, циклізація металільних похідних **3a-e** може проходити як за правилом Марковнікова (продукти **4a-e**), так і проти правила Марковнікова (продукти **4'a-e**). Проте, записані ПМР спектри чітко свідчать про утворення саме п'ятичленного тіазолінового циклу – сполуки **4a-e**.

Схема 2



Галоген-циклізацію 5-алкіл-4-металіл-1,2,4-тріазол-3-тіонів **3a-e** проводили в середовищі оцтової кислоти при повільному прикапуванні розчину бром (схема 3). Прикапування контролювали так, щоб температура реакційної суміші не перевищувала 20 °С. Аналогічно до протон-індукованої циклізації, галоген-циклізація металільних похідних **3a-e** може проходити як за правилом Марковнікова (продукти **5a-e**), так і проти правила Марковнікова (продукти **5'a-e**). Записані ПМР спектри чітко свідчать про утворення саме п'ятичленного тіазолінового циклу – сполук **5a-e**.

Схема 3



## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ АЛКЕНІЛПІРИМІДИНІВ З АРИТЕЛУРТРИГАЛОГЕНІДАМИ

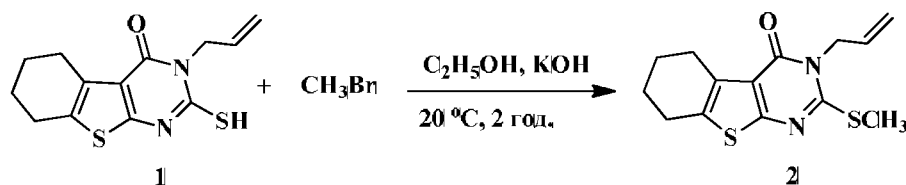
Мігалко В.М., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.

Кафедра органічної хімії  
e-mail: vladka9845@gmail.com

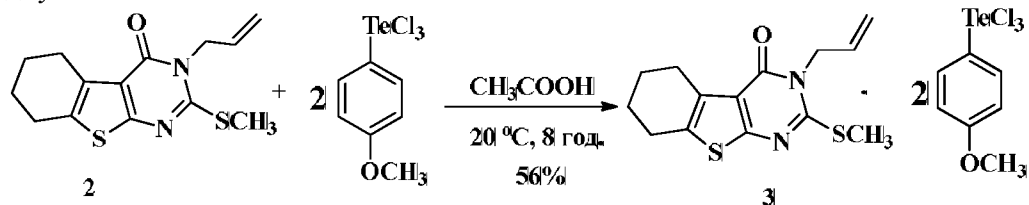
Нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки є одними з найбільш важливих у біологічному відношенні. N(S)-алкенілзаміщені конденсовані піримідини використовуються в якості синтонів в органічному синтезі. Введення до їх складу такого фармакоформного фрагмента, як арилтелурурового залишку, може суттєво підвищити їхні цінні властивості. В літературі вкрай недостатньо описані реакції електрофільної гетероциклізації арилтелуртрихлоридів та утворення комплексів на їх основі, тому такі дослідження є актуальним.

З літературних даних відомо, що N-алкенільні тіоксотієнопіримідиони, що містять внутрішньомолекулярний додатковий нуклеофільний центр – тійонний Сульфур, ефективно циклізуються з утворенням тіазолотієнопіримідинів з функціональною арилтелуруметильною групою [1].

Для дослідження регіохімії процесу електрофільної атаки арилтелуртрихлоридами ми заблокували тійонний атом Сульфуру, який брав участь у телуроциклізації N-алкенільних тіоксотієнопіримідинів, що відкриває можливість залучення в циклізації іншого нуклеофільного центру атома Оксигену. Для блокування тійонного атома Сульфуру провели алкілювання тієнопіримідину **1** метил бромистим в спиртово-лужному середовищі, в результаті чого отримали тієтер **2**.



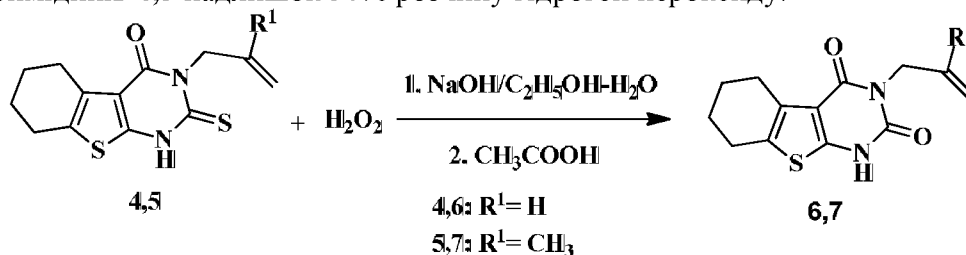
Реакцію тієнопіримідину **2** з *n*-метоксифенітелуртрихлоридом проводили в аналогічних умовах, як із N-алкенільними похідними тіоксотієнопіримідину [1]. Встановлено, що анелювання оксазолієвого циклу не відбувається, а в результаті реакції незалежно від співвідношення реагентів (1:1 або 1:2) утворюється молекулярний комплекс **3** у співвідношенні субстрат-електрофіл – 1:2. Анелювання оксазолієвого циклу у вказаних умовах не відбувається.



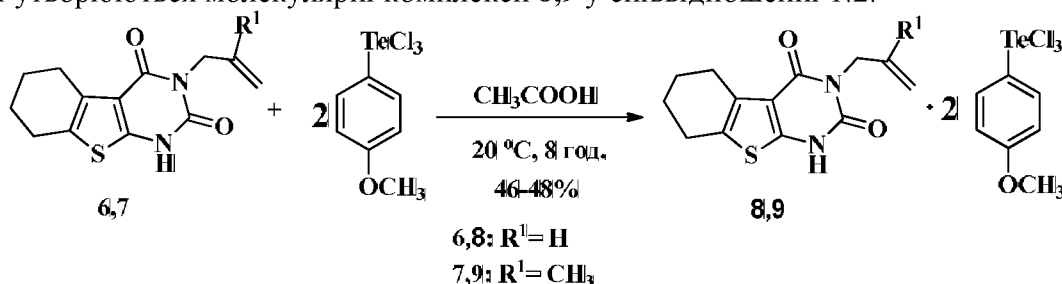
Спроби змінити умови проведення реакції не привели до утворення продукту приєднання чи циклізації. У випадку нагрівання реакційної суміші відбувалося руйнування комплексу з екструзією елементарного телуру. Імовірно, одна молекула арилтелуртрихлориду координується по карбонільній групі тієнопіримідину, а інша по атому Нітрогена в першому положенні піримідину та атому Сульфуру.

Для реалізації можливості анелювання оксазолієвого циклу за реакцією електрофільної гетероциклізації замінили екзоциклічний атом Сульфуру на атом Оксигену у другому положенні тієнопіримідину. Синтез вихідних N-алкенільних піримідин-2,4-дионів

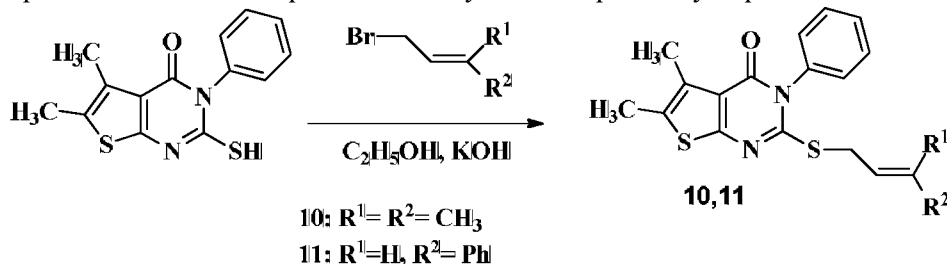
**6,7** проводили в водно-спиртовому розчині лугу, прикапуючи до розчинів вихідних 2-тіоксотієнопіримідинів **4,5** надлишок 30% розчину гідроген пероксиду.



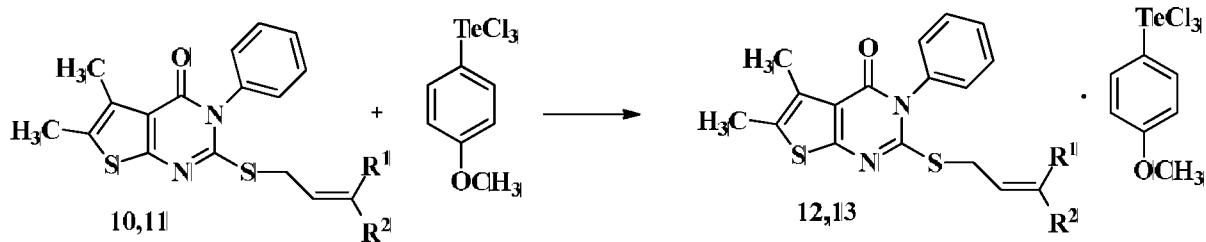
Взаємодію *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з тієнопіримідиндіонами **6,7** проводили в середовищі оцтової кислоти при 8 годинному перемішуванні реакційної суміші. Встановлено, що гетероциклізація N-алкенільних тієнопіримідин-2,4-дионів **6,7** дією арилтелуртрихлориду незалежно від співвідношення реагентів не відбувається, а в результаті реакції утворюються молекулярні комплекси **8,9** у співвідношенні 1:2.



Для дослідження регіохімії процесу дії *p*-алкоксифенілтелуртрихлоридів на алкенільні похідні конденсованих піримідинонів ми перемістили алкенільний фрагмент від атома Нітрогену до атома Сульфуру, що суттєво може змінити напрямок реакції. Як субстрати для дослідження в реакціях з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом використано термінально заміщені 3-феніл S-алкенільні похідні тієнопіримідину **10,11**. Модельні об'єкти синтезували алкілуванням 5,6-диметил-2-тіоксо-3-фенілтієно[2,3-*d*]піримідин-4-ону метилкротил та цинаміл бромідами в лужно-спиртовому середовищі.



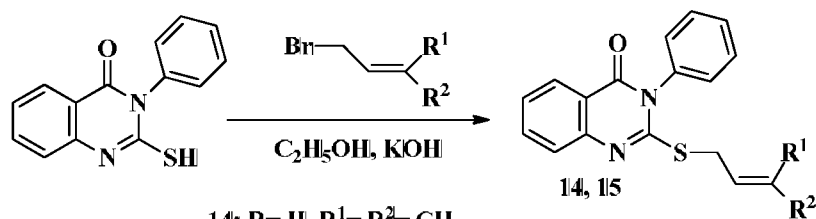
В літературі відомо, що реакції термінальних S-алкенільних тієнопіримідинів з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом приводять до утворення поліциклічних конденсованих солеподібних систем ангулярної будови з екзоциклічним арилтелуровим фрагментом, а також утворюється молекулярний комплекс з додатковою молекулою електрофіла незалежно від співвідношення реагентів. Натомість, в аналогічних умовах чи зміна умов проведення реакції взаємодії метилкротильного **10** чи цинамільного **11** тіоетерів з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом не призводить до аелювання тіазолінового циклу, а утворюються молекулярні комплекси, **12, 13**. Імовірно, низька реакційна здатність тіоетерів **10,11** пояснюється стеричним фактором.



10, 12:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;

11, 13:  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ .

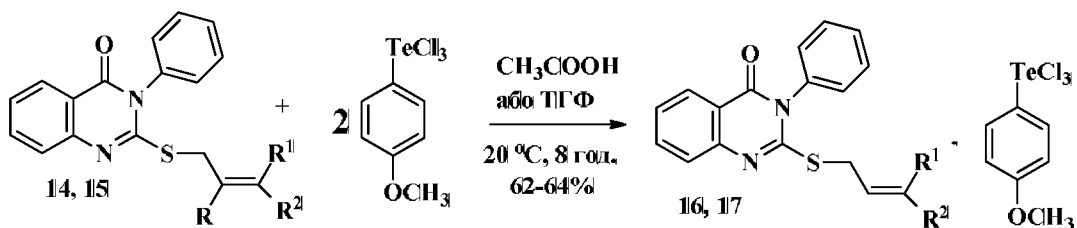
Цікаво було дослідити вплив циклу, конденсованого з піримідином, на процес електрофільної дії *p*-метоксифенілтелуртрихлоридів на *S*-алкенільні піримідини. В якості субстратів використано термінально заміщені *N*(3)-феніл *S*-алкенільні похідні хіназолону 14,15.



14:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

15:  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$

Взаємодію метилкротил(цинаміл) тіохіназолонів з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в середовищі ТГФ чи в оцтовій кислоті при кімнатній температурі протягом 8 годинного перемішування реакційної суміші. Встановлено, що в результаті реакції утворюються комплекси 16,17, але у співвідношенні субстрат:електрофіл 1:1.



14, 16:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

15, 17:  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$

Таким чином, в результаті проведених досліджень синтезовано молекулярні комплекси *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з *N*- та *S*-алкенільними похідними конденсованих піримідинів. Визначено критерії утворення комплексів, а саме: наявність алкілтіо- чи оксо-групи для *N*- алкенільних похідних або наявність замісників біля термінального атома карбону аліла у *S*-алкенільних похідних конденсованих гетероциклів.

### Література

1. Kut M., Onysko M., Lendel V. Heterocyclization of 5,6-disubstituted 3-alkenyl-2-thioxothieno[2,3-d]pyrimidin-4-one with *p*-alkoxyphenyltellurium trichloride. // Heterocycl. Commun., 2016, 22 (6), 347-350.

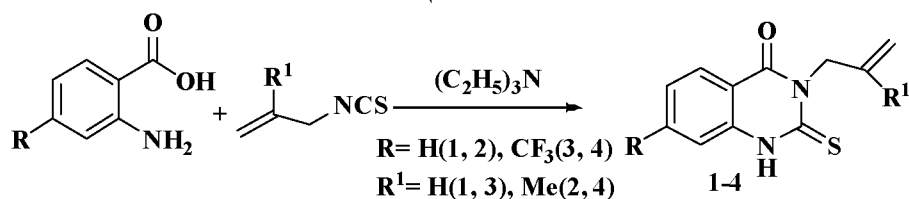
## СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ N-АЛКЕНІЛЬНИХ 2-ТІОКСОХІНАЗОЛОНІВ

Плиска В.І., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.

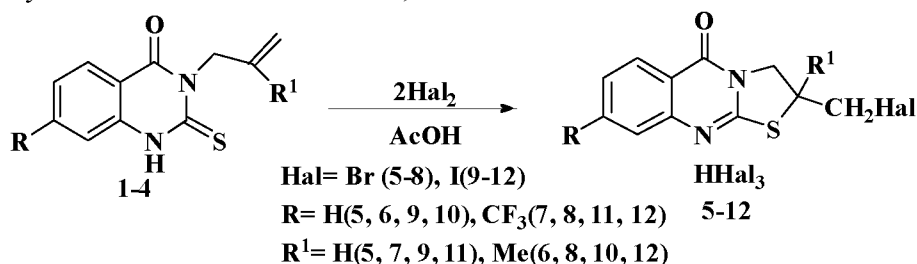
Кафедра органічної хімії  
e-mail: vitaliya2685@gmail.com

Оксо та тіозаміщені хіназоліни є перспективними біологічно активними об'єктами. Особливе місце в ряді хіназолінів займають його конденсовані аналоги, а саме тіазолохіназоліни, які проявляють антиоксидантну, антимікробну та протипухлинну активності. Ефективним методом синтезу конденсованих похідних хінізоліну є електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація. За допомогою даного методу розроблено зручний і керований метод анелювання тіазольного та тіазинового циклів до остова піримідину. Тому вивчення реакцій електрофільної гетероциклізації 3-алкенільних похідних 2-тіоксохіназолін-4-ону під дією різних електрофільних реагентів, таких як галогени та тетрагалогеніди халькогенідів є актуальним завданням.

Як об'єкт вивчення було вибрано 3-алкеніл-2-тіоксо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-они **1-4**, які одержували нагріванням антранілової кислоти або її трифлуорометильної похідної з пропенільними ізотіоціанатами в середовищі триетиламіну. Будову отриманих тіонів **1-4** доведено комплексом спектральних досліджень. Модельні тіони **1-4** мають декілька нуклеофільних центрів для атаки електрофільних реагентів — кратний зв'язок C=C алкенільного замісника, екзоциклічні атоми оксигену та сульфуру, що створює передумови для анелювання оксазольного або тіазольного циклів.

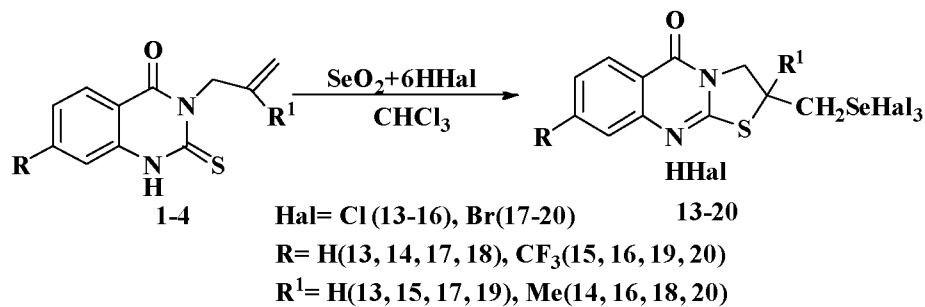


На першому етапі нашого дослідження в якості електрофільних реагентів використано галогени (бром, йод). Встановлено, що взаємодія N-алкеніл-2-тіоксо-хіназолін-4-онів **1-4** з двохкратним надлишком галогенів (бром – 6 ч, йод – 24 ч) в льодяній оцтовій кислоті при кімнатній температурі приводить до регіоселективного анелювання тіазольного циклу до остову хіназоліна з утворенням лінійних тіазолохіназолінів **5-12** з виходами 79-90 % відповідно. Будову солей **5-12** доведено ЯМР, а склад елементним аналізом.

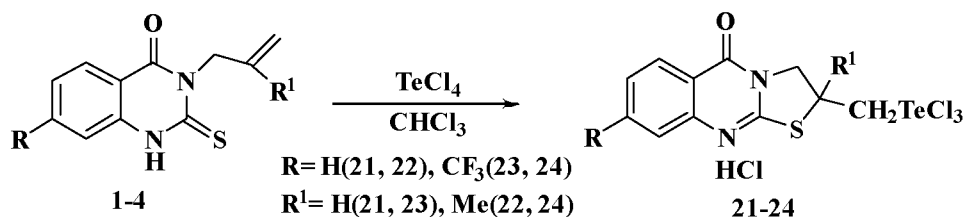
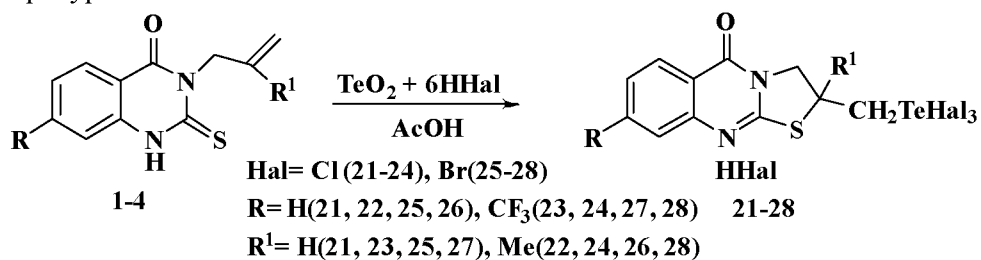


Використання тетрагалогенідів селену та телуру в реакції електрофільної циклізації з тіоксохіназолінами **1-4** передбачає утворення потенційно біологічно активних халькогенфункціоналізованих конденсованих хіназолінів. Тетрагалогеніди халькогенідів отримували *in situ* взаємодією діоксиду селена або телуру з 6-кратним надлишком відповідної галогеноводневої кислоти. Проведення реакції тетрагалогенідів селену з 3-алкеніл-2-тіоксохіназолін-4-онами **1-4** в середовищі льодяної оцтової кислоти приводить до осмолення реакційної суміші та екструзії елементарного селена. В той же час проведення реакцій в середовищі хлороформу приводить до утворення гідрогалогенідів **13-20** лінійної

будови. Про утворення гідрогалогенідів **13-20** з анельованим тіазольним циклом свідчать спектральні дані солей **13-20**, які добре корелюють з даними спектрів гідротригалогенідів **5-12**.



При використанні тетрагалогенідів телуру *in situ* в реакції з тіонами **1-4** в оцтовій кислоті відбувається циклізація з утворенням стійких телуртригалогенідів лінійної будови **21-28**. Спектральні дані гідрогалогенідів **21-28** корелюють із спектральними даними селенових аналогів **13-20**. Використання тетрагалогенідів селену та телуру отриманих *in situ* в реакціях електрофільної циклізації не дозволяє чітко стверджувати, що циклізація відбувається тільки з відповідним тетрахалькогенідом, а не з більш складною системою електрофілів. Для дослідження цього фактору в реакції з тіонами **1-4** було використано маловивчений електрофільний реагент — індивідуальний тетрахлорид телуру, який одержували пропусканням хлору над розплавом телуру. Встановлено, що телуроіндукована циклізація індивідуальним телуртетрахлоридом хіназолінів **1-4** відбувається регіоселективно з утворенням гідрохлоридів **21-24**, які були отримані з використанням тетрахлориду телуру одержаного *in situ*. Найбільш оптимальними умовами проведення реакції виявилось використання в якості розчинника хлороформу та перемішування вихідних реагентів при кімнатній температурі.



Таким чином, в результаті роботи на основі електрофільної гетероциклізації 3-алкеніл-2-тіоксо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-онів такими електрофільними реагентами як галогени та тетрагалогеніди халькогенідів розроблені зручні синтетичні підходи до конструювання біологічно перспективних конденсованих тіазолінохіназолінів.

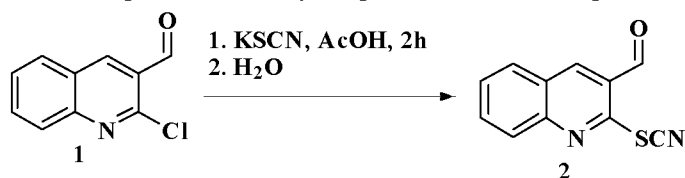
## СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 2,3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ХІНОЛІНУ

Сабо Т.Ш., Запотоцький М.А., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.

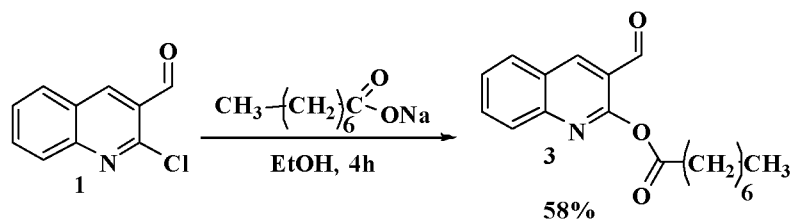
Кафедра органічної хімії  
e-mail: szabotibor11@outlook.com

Відомо, що багато похідних хіноліну виявляють біологічну активність. Їх використовують як лікарські засоби з різною фізіологічною активністю, а також як реагенти в органічному синтезі. Тому синтез нових функціоналізованих похідних хіноліну є актуальним завданням.

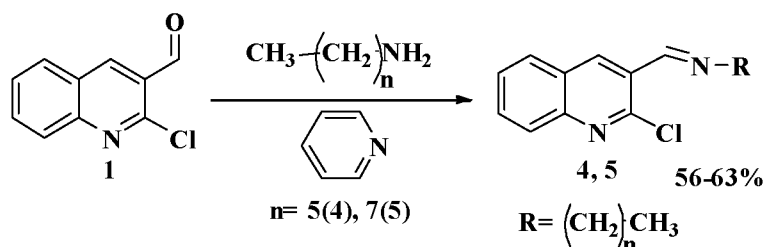
Як модельний об'єкт для функціоналізації використано синтетично доступний 2-хлоро-3-формілхінолін **1**. З метою функціоналізації хіноліну у положенні 2 здійснено нуклеофільне заміщення атома хлору на роданідну групу. Дія калій роданіду 2-хлоро-3-формілхінолін в середовищі оцтової кислоти наводить до утворення хінолін-2-роданіду **2**.



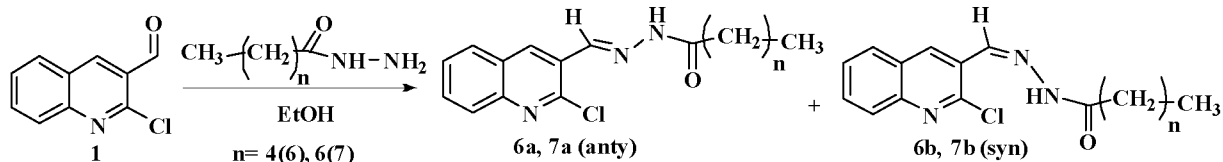
Якщо на 2-хлоро-3-формілхінолін подіяти натрій каприлатом, то з помірним виходом утворюється естер **3**.



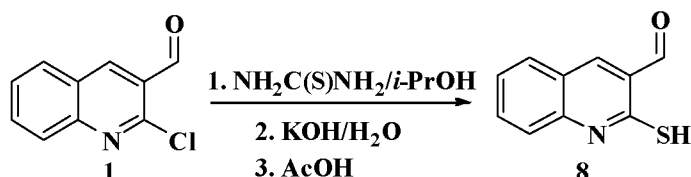
Іншим центром для функціоналізації слугує карбонільна група в положенні 3 хіноліну, яка може вступати в реакції конденсації з різними амінами та сполуками з аміногрупою. Так, взаємодія гексил- чи октил- аміну з 2-хлор-3-формілхіноліном **1** у піридині з добрими виходами приводить до утворення азометинів **4,5** з довгим алкільним "хвостом". Великий вуглеводневий ланцюг біля імінного нітрогену потенційно збільшить ліофільність азометинів, що може вплинути на швидкість фармакологічної дії.



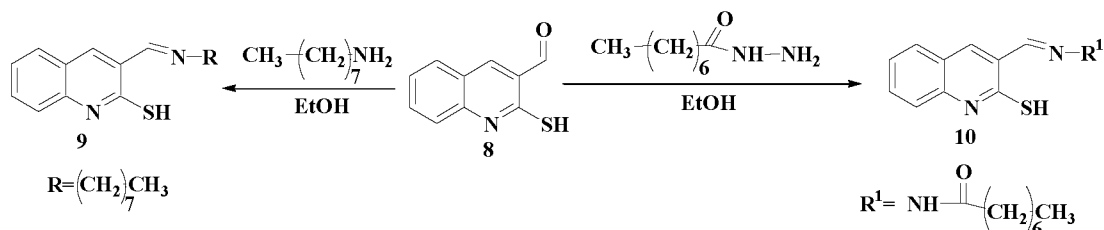
Для конденсації по альдегідній групі використано також і гідразиди гексанової та октанової кислот. Реакції проходять у середовищі етанолу. Однак, на відміну від хінолінімінів **4,5** гідразони **6,7** утворюються у вигляді двох стереоізомерів, що доведено спектрально. Розділити ізомери наразі не вдалося. будови.



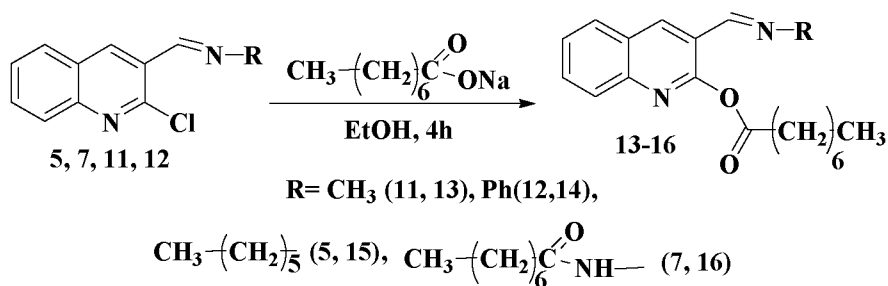
Цікаво було визначити вплив природи замісника в положенні 2 на проходження конденсації за альдегідною групою. Для цього було синтезовано 2-меркаптохінолін-3-карбальдегід **8** з 2-хлорохінолін-3-карбальдегіду **1** дією тіосечовини з подальшим розкладом лугом та підкисленням оцтовою кислотою.



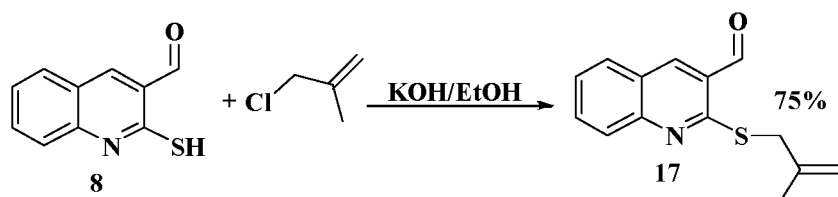
Встановлено, що природа замісника в положенні 2 хіноліну суттєво не впливає на процес конденсації. Так, 2-меркаптохінолін-3-карбальдегід **8** в тих самих умовах реагує з амінами та гідрозиди кислот, утворюючи з хорошими виходами відповідні хінолін-3-іміни **9** та гідрозони **10**.



Для одержання 2,3-модифікованих хінолінів важливим є дослідження реакцій нуклеофільного заміщення в попередньо синтезованих азометинах. Так хінолін-3-іміни **5**, **7**, **11**, **12** реагують з натрій каприлатом в середовищі етанолу з утворенням естерів **13-16** з хорошими виходами.

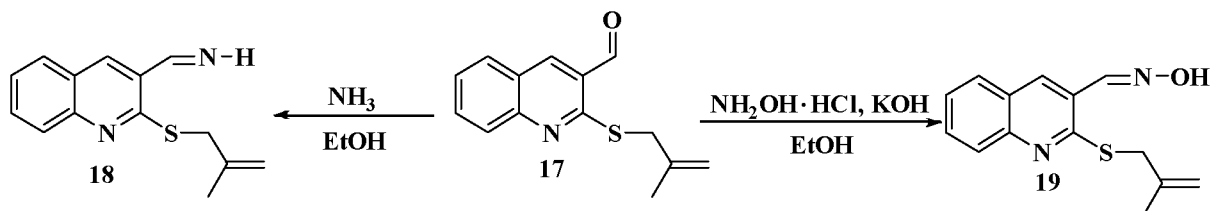


Синтез 2-меркаптохінолін-3-карбальдегіду **8** з металілі хлоридом в лужному середовищі з високим виходом утворює 2-металіліхінолін-3-карбальдегід **17**.

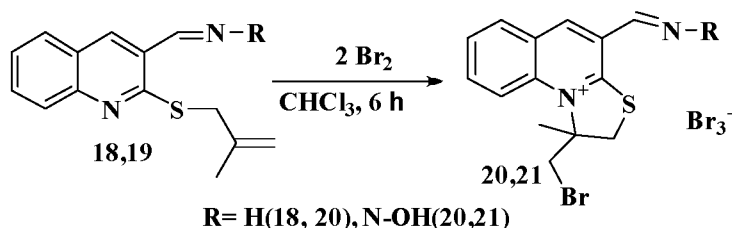


Такий алкенільний хінолін вже досліджувався в реакціях бромовання. Тому нами модифіковано альдегідну групу до іміну за методикою, яка вже апробована на інших 2-

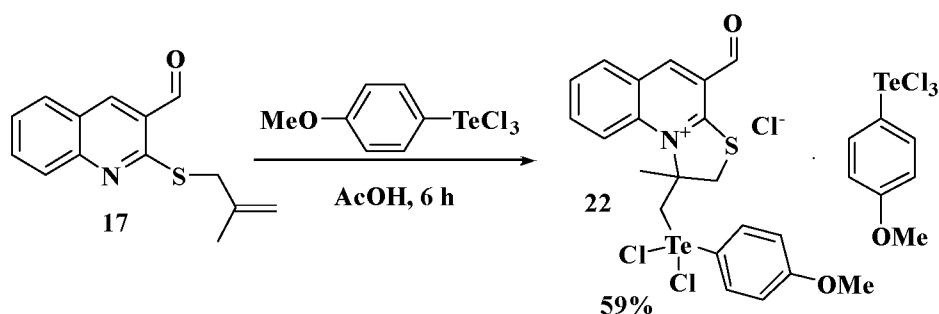
модифікованих хінолін-3-карбальдегідах. В результаті синтезовано імін **18** та оксим **19**, як об'єкти для дослідження реакцій бромоциклізації.



2-Металілхінолін-3-іміни **18**, **19** цікаві для дослідження регіохімії реакцій електрофільної циклізації, бо мають декілька нуклеофільних центрів, а саме кратний зв'язок металільного замісника, ендочиклічний нітроген хіноліну та екзоциклічний нітроген імінної групи. 2-металілхінолін-3-карбальдегід **17** циклізується бромом з утворенням ангулярного тіазолохіноліній триброміду. У випадку 2-металілхінолін-3-імінів **18**, **19** можливе утворення як лінійної, так і ангулярної трициклічної системи. Нами встановлено, що при бромованні металільного хінолініміну **18** та хіноліноксиму **19** циклізація відбувається за участю ендочиклічного нітрогену хіноліну з утворенням нових ангулярних тіазолохіноліній трибромідів **20**, **21**. Це підтверджено спектрально (ЯМР1Н), де чітко видно сигнали протонів іміно-групи чи оксимної групи, що свідчить про незадіяність цих груп у циклізації.



В літературні є дані по використанню арилтелуртрихлоридів в реакціях електрофільної циклізації, де вказана його перспективність в синтезі гетероциклів фуранового, піранового чи тіазольного ряду. Такий електрофільний реагент на хіноліновій системі ще не досліджувався. Тому, спираючись на дані літератури, ми спробували провести такі дослідження з 2-металілхінолін-3-карбальдегідом **17**. Електрофільний реагент *p*-метоксифенілтелуртрихлорид синтезований з анізолу та телур тетрахлориду в середовищі бензену. Реакцію 2-металілхінолін-3-карбальдегіду **17** з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом проводили в середовищі оцтової кислоти при перемішуванні протягом 6 годин. В результаті вперше синтезовано дигідротіазоло[3,2-а]хіноліній хлорид **22**, що містить екзоциклічну фармакоформу арилтелурометильну групу.



Таким чином, синтезовано нові 2,3-функціоналізовані хіноліни, що потенційно можуть проявляти біологічну активність

## ВПЛИВ ОКИСНЮВАЧІВ НА СОРБЦІЮ ФЕРУМУ НА СОКИРНИЦЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ

Кремса С.В., Мільович С.С.  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Якісна питна вода є базовою складовою внутрішнього і зовнішнього середовища людини. Тому забезпечення населення якісною питною водою виступає стратегічним і національним інтересом будь-якої держави, що і обумовлює актуальність та важливість цієї проблеми. Хоча Ферум і вважається важливим елементом для життєдіяльності людини, його надлишок може викликати важкі захворювання.

Для вирішення проблеми надлишкового вмісту Феруму у водах, запропоновано багато методів знезалізнення води і всі вони за типом дії діляться на реагентні та безреагентні. Один з таких методів є іонний обмін, який використовує дорогі іонообмінні смоли. Для усунення недоліків даного методу і збереження його переваг, потрібно замінити дорогі іонообмінні смоли на природні цеоліти.

Із поміж відомих цеолітових мінералів (більше 40) великі запаси та необхідні для промислового використання властивості мають лише шість: клиноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, фар'єрит та філіпсит.

У Закарпатському цеолітоносному районі, який належав до найбільших родовищ цеолітів у Європі, розповсюджені клиноптилоліт та морденіт. Родовищарозташовані в Сокирниць та Липчі, і вміст у породіклиноптилоліту становить 60–80%[1].

Метою даного дослідження було вивчення сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Сокирницького родовища та можливості вилучення іонів Феруму із природних вод. Дослідження впливу окиснювачів на процес вилучення Феруму за допомогою клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм.

Для одержання модифікованих форм клиноптилоліту, природний клиноптилоліт обробляли 1М розчинами NaCl, NH<sub>4</sub>Cl і HCl на водяній баніпротягом 8 годин. ВихіднийрозчинФеруму (II) з концентрацією 0,1 моль/л одержували розчиненням 0,56 г відновленого заліза у 1М хлоридній кислоті. Сорбцію досліджували у статичних умовах при співвідношенні сорбент: розчин, рівним 1:20. Вміст Феруму визначали комплексонометрично з сульфосаліциловою кислотою у кислому середовищі. Як окиснювач використовували H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, оскільки він має найкращі характеристики з екологічної точки зору.

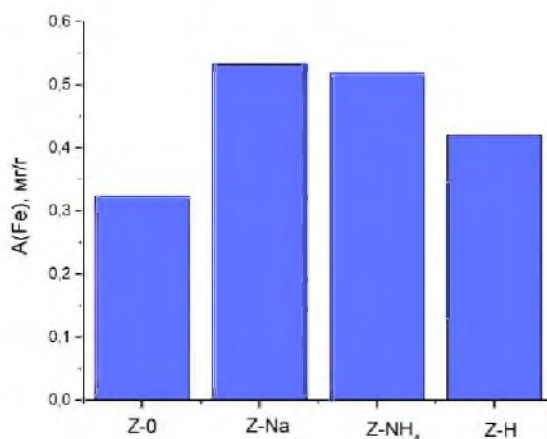


Рис. 1. Сорбція іонів Феруму на різних формах клиноптилоліту (час конт. 24 години).

Присорбції іонів Феруму з розчинів з вихідною концентрацією 56 мг/л ( $C(Fe^{2+}) = 50,4$  мг/л;  $C(Fe^{3+}) = 5,6$  мг/л) модифіковані форми клиноптилоліту проявляють кращі сорбційні властивості. Величини сорбції при 24 годинах контакту клиноптилоліту з розчином становлять (Рис.1.): для натрієвої форми 0,53 мг/г, для амонійної 0,52 мг/г, для водневої 0,42 мг/г, що відповідає покращенню сорбційної здатності на 65%, 60% та 30% відповідно.

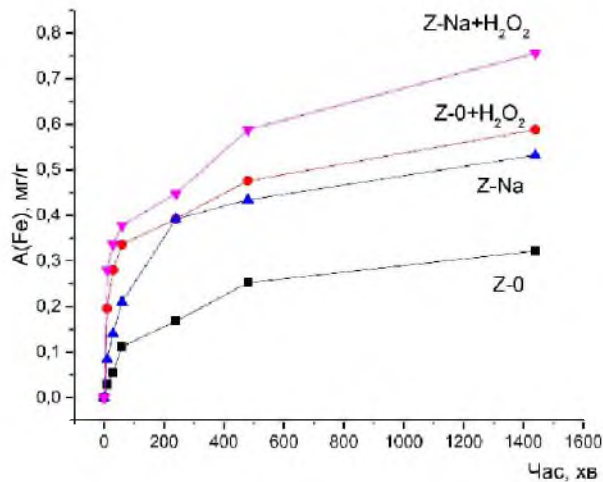


Рис. 2. Кінетика сорбції іонів Феруму на природному клиноптилоліті та натрієвій формі у стандартних умовах та з додаванням  $H_2O_2$ .

При окисненні всього Феруму до тривалентного стану, величина сорбції як на природному клиноптилоліті так і на натрієвій формі зростає (Рис. 2.). Слід відмітити, що додавання окиснювача при сорбції на натрієвій формі покращує сорбційні властивості на 42% у порівнянні з проведенням процесу без окиснювача. Для природного клиноптилоліту Z-0 величина сорбції зростає на 82%, що підтверджує термодинамічні розрахунки представлені у [2], згідно яких при сорбції Феруму на природному клиноптилоліті (кальцієва форма) енергетично вигідною є лише реакція іонного обміну за участю  $Fe^{3+}$ . При використанні модифікованого клиноптилоліту (натрієва форма) іонообмінна сорбція можлива як для  $Fe^{2+}$ , так і для  $Fe^{3+}$ .

### Література

1. Мільович С.С., Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонообмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів. *Наук. вісник УжНУ. Серія «Хімія»*. 2004, 12(2), С.92-94.
2. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. Термодинамічні розрахунки іонообмінної сорбції іонів феруму на клиноптилоліті. *Наук. вісник УжНУ. Серія «Хімія»*. 2020, 43(1), С. 61-65.

## АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА ПЕРСПЕКТИВ ВИДОБУТКУ Й ПРОМИСЛОВОЇ ПЕРЕРОБКИ КОМПОНЕНТІВ ПРИРОДНОГО ГАЗУ В УКРАЇНІ ТА СВІТІ

**Вовчанська М.С., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Козьма А.А., Гомонай В.І.**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії*

*e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Як підтверджують статистичні дані та наукові джерела, на сьогодні природний газ є одним з основних видів палива і хімічної сировини для низки найважливіших галузей промисловості. Застосування газу призводить до покращення якості продукції, що виробляється, обумовлює підвищення продуктивності праці, зниження собівартості продукції. А також обумовлює підвищення культури виробництва, полегшення умов праці. Вагомі переваги та зручності від використання природного газу на побутові потреби також отримує населення. Тому природний газ як паливо в багатьох сферах споживання цілком може замінити нафту, а часто він ефективніший і зручніший у використанні. Як відомо, вперше природний газ став застосовуватись як паливо для парових котлів і кухонних вогнищ у 70-х роках минулого сторіччя в штаті Пенсільванія (США). Пізніше його стали використовувати в металургії при виробництві металів, зокрема, у доменних процесах. Проте найбільш широке застосування природного газу розпочалося більше як півстоліття тому. Станом на сьогодні жодна галузь не розвивається так швидко, як газова. Водночас природний газ використовується для виробництва електроенергії на електростанціях, а також в якості палива в металургійній промисловості, в котельнях, в побуті тощо. У чорній металургії 1 м<sup>3</sup> природного газу економить 0,9–1,3 кг більш дорожчого коксу. Переведенню теплоелектростанцій, котельних і промислових підприємств на природний газ надається більша перевага, ніж використанню у цих цілях нафти і, тим паче, вугілля, з огляду на забруднення довкілля [1,2]. Статистичні дані також підтверджують, що зараз саме з використанням природного газу виробляється основні обсяги чавуну, сталі, цементу і мінеральних добрив. Відносно новою сферою використання природного газу є автомобільний транспорт, де він застосовується як моторне паливо замість традиційних нафтових палив [1,2].

Тому метою даної роботи було проаналізувати стан, можливості і перспективи газовидобутку на території України та в світі й промислової переробки компонентів природного газу в цінні продукти.

Як засвідчують здійснений літературний огляд та наукові джерела, найбільші поклади природного газу в світі містяться в таких газових родовищах як [3]:

1. *Родовище Південний Парс / Північне*, є світовим лідером за обсягом зосередженого в ньому «блакитного палива». Розміщено в Перській затоці. Подвійна назва пояснюється тим, що Південний Парс знаходиться на території Ірану, а Північне – в Катарі. Це - окремі родовища різного віку, але розташовані на досить близькій відстані одне від одного. 28 трильйонів кубічних метрів газу – такі його запаси на сьогоднішній день. Розробляється з 1991-го року.

2. У 2006-му році було відкрито *родовище Галкиниш* в Туркменії, яке розташовується в басейні Мургаб. Воно впевнено посідає друге місце в списку, маючи в своєму розпорядженні 21 трильйон кубічних метрів газу.

3. *Родовище Уренгой* (Російська Федерація). Уренгойський район Західно-Сибірського газозносного басейну з покладами ресурсу – 10,2 трильйонів кубічних метрів займає третє місце в світі. Відкрито воно було у 1996-му році [3].

Дуже важливої і цікавою є інформація щодо країн як найбільших виробників природного газу в світі. Літературні джерела свідчать, що до них належать такі країни як [3]:

Іран. Газові ресурси цієї держави становлять 34 трильйона кубометрів – трохи менше 20% світових запасів. Щоправда, за обсягами видобутку (213 млрд кубометрів на рік) країна перебуває на третьому місці у світі. Видобувається газ на шельфі Перської затоки і в північних районах.

Російська Федерація. Обсяги залягання природного ресурсу становлять близько 32,6 трильйона кубічних метрів. За кількістю найбільш об'ємних покладів (дев'ять) країна за правом знаходиться серед світових лідерів газової галузі. Основні запаси (а це-більш 60%) зосереджені в Західному Сибіру, Поволжі, Північному Кавказі та на Уралі. За обсягами видобутку (643 млрд кубометрів на рік) – друге місце в світі.

Катар. На частку держави припадає 24,5 трильйона кубічних метрів газу. 174 млрд кубометрів на рік-такі обсяги видобутку палива. Як постачальник товару позиціонується на світовому ринку з середини 90-х років попереднього століття (1995–1997 рр.). 80% видобутого ресурсу-експортна складова. Виробництво здійснюється в місті Рас Лаффан.

США. Країна є світовим лідером за обсягами видобутого «блакитного палива» – близько 730 мільярдів кубометрів на рік. При цьому запаси цієї корисної копалини менше, ніж у вищезгаданих державах -9,8 трильйона кубічних метрів. Чотири штата- Техас, Оклахома, Вайомінг і Колорадо становлять основу газодобувного комплексу.

Саудівська Аравія. Запаси природного газу становлять 8,2 трильйона кубічних метрів. Родовище Тухман в пустелі Руб-Ель-Халі містить 1 мільярд кубометрів, а в цілому країна володіє 70-ма родовищами, в яких видобувається понад 102 мільярди кубометрів на рік.

Об'єднані Арабські Емірати. 6,1 трильйонів кубометрів газу-такі ресурси цієї держави. Найбільші поклади знаходяться в еміраті Абу-Дабі (5,6 трлн м<sup>3</sup>). Цей емірат відомий ще й тим, що в ньому встановлений найбільший в світі резервуар газу Khuff. Газодобувними є також емірати Шарджі (283 млрд кубометрів), Дубай (113 млрд кубометрів), Рас Ель-Хайм (34 млрд кубометрів).

Венесуела. Розвідані запаси палива-5,6 трильйонів кубометрів. Велика частина цих обсягів –газ, асоційований з нафтою. Активно розробляються шельфові родовища газу.

Алжир. 4,5 трильйонів кубічних метрів корисної копалини залягають на алжирській території Найбільше родовище- Хассі-Рмель. Багаті запасами «блакитного палива» також Гурд-Нус, Незлим, Уенд-Нумкр. Вуглеводні алжирського походження характеризуються високим ступенем чистоти і неасоційовані з нафтою. Обсяги видобутку газу-понад 83 мільярдів кубометрів на рік.

Норвегія. 75% Західно- Європейських запасів розташовані в акваторії Північного моря. Це приблизно 765 мільярдів кубометрів. Норвегія відома прогресивними методами видобутку газу-з використанням плавних бурових установок.

Канада. Експортна частка газу, що видобувається – 88 мільярдів кубометрів і 63 мільярди кубометрів- внутрішньодержавного споживання. Основні запаси виявлені в провінціях Британська Колумбія і Альберта, а також на шельфі східної частини континенту в районі Ньюфаундленду.

Китай. Основна частина видобутого газу йде на задоволення внутрішніх потреб КНР., Обсяг головного родовища Ячен в Південно-Китайському морі – 350 мільярдів кубометрів. Інше велике родовище розташоване в Таримському басейні і містить 500 мільярдів кубічних метрів. [3].

Інформація щодо сукупного резерву природного газу у світі засвідчує, що загальний обсяг *доведених* запасів природного газу в світі обмежений і становить 186 трильйонів кубометрів [3]. При цьому слід розрізняти: доведені запаси - це ті резерви, які при нинішньому технічному та економічному розвитку суспільства з максимальною ймовірністю будуть витягнуті з вже освоєних родовищ. Але існує ще дві категорії: *Ймовірні запаси* – це резерви, рівень інформації про яких недостатній, щоб з упевненістю стверджувати можливість їх видобутку при нинішньому рівні розвитку суспільства; *Можливі запаси* – резерви, спосіб вилучення яких з надр Землі та економічні витрати на цей процес можна оцінити лише приблизно. До того ж технічний прогрес не зупиняється, рівень технологій у

газодобувній галузі постійно підвищується. Це дозволяє сподіватися на те, що в найближчому майбутньому як ймовірні так і можливі запаси поступово будуть переходити в доведені. Крім того, чисто газові родовища - не єдине джерело покладів природного газу. *Вугільні пласти*, якщо оперувати світовими масштабами, за попередніми оцінками геологів містять близько 500 трильйонів кубометрів метану. Підземні води за обсягами розчинених в них газів перевершують всі світові газові запаси в традиційному вигляді. Наприклад, в пластових водах родовища Галф -Кост (США) розчинено близько 700 трильйонів кубометрів природного газу. Один кубометр *газового гідрату* містить від 160 до 180 м<sup>3</sup> чистого газу. А за оцінками вчених, газові гідрати зберігаються в 90% площі Світового океану [3].

В Україні теж містяться значні запаси газу. Наукові джерела зазначають, що згідно геологічних даних, в надрах України можуть міститись близько 1,3 трлн. куб. м газу при річній потребі 32 млрд куб м. Однак цей газ нелегко підняти на поверхню. [4,5]. Найбільші запаси блакитного палива зосереджені в районі Дніпровсько-Донецької западини на території Харківської та Полтавської областей. Водночас активно газова промисловість України розвивається на базі родовищ Передкарпатської і Дніпровсько-Донецької нафтогазових областей та Причорноморсько-Кримської нафтогазоносною провінції. Споживання газу в Україні становить 65–70 млрд м<sup>3</sup> на рік. Статистичні дані, урядові документи та звіти зазначають, що видобуток газу в Україні стабілізувався на рівні 18–20 млрд м<sup>3</sup> на рік. Таким чином самозабезпечення України газом на сьогодні становить бл. 22 %. Решта задовольняється імпортом з Росії та Туркменистану. Розвідані власні запаси газу становлять бл. 1 трлн м<sup>3</sup>, що за нинішніх темпів видобутку вистачить на 60 років. У листопаді 2018 добовий видобуток природного газу в Україні досяг показника 59 млн кубометрів на добу, що є найвищим значенням з 2014 року після втрати чорноморських родовищ у зв'язку з окупацією Криму. У вересні середньодобовий показник видобутку газу становив 57,7 млн куб. м/добу, у жовтні - 58,5. Зростання вдалося досягнути за рахунок підвищення видобутку державною компанією «Укргазвидобування», на яку припадає близько 74 % видобутку газу в країні. Решту 20 % та 4 % становлять приватні компанії та «Укрнафта» відповідно. Видобуток природного газу в Україні у 2019 році становив 20,7 млрд кубометрів, що на 1,4 % менше, ніж за попередній рік. На 2020 р. було заплановано досягти 28 млрд м<sup>3</sup> видобутку природного газу, з них майже 50 % мають видобуватись завдяки новим інвестиціям та сучасним технологіям. Загалом на 2020-й країна повинна відмовитися від імпорту сировини за рахунок виключно власних ресурсів [4,5].

Проте світова криза та пандемія внесла свої негативні корективи. Водночас рівень хімічної переробки компонентів природного газу в цінні продукти як в Україні, так і світі залишається на вкрай низькому рівні. Тому дана проблема є дуже актуальною на сьогодні і потребує свого ефективного вирішення.

## Література

1. Від вогню та води до електрики. <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1>
2. Крупные месторождения газодобывающих компаний. <https://kosatka.media/uk/category/gaz/analytics/krupneyshie-mestorozhdeniyagazodobyvayushchih-kompaniy>
3. Видобуток та резервні запаси природного газу в країнах світу. <http://SKAT-TRADE.COM/PUBLIKACI%D1%97/VUDOBUTOK-PRIRODNOGO-GAZU-V->
4. Видобуток природного газу в Україні: проблеми та перспективи. Матеріали засідання Експертної ради з питань газової промисловості та ринку природного газу при Міненерговугілля від 23.04.2013 року.
5. 10 фактів про видобуток українського газу. <https://www.epravda.com.ua/projects/gazpravda/2019/09/5/650837/>

## **ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ М. УЖГОРОДА ТА ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

**Райчинець Л.В., Голуб Н.П., Федорішко М.І., Гомонай В.І.**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії*

*e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Атмосферне повітря є основою для забезпечення життєдіяльності та функціонування живих організмів на Землі. Сучасний розвиток людства, невпинно зростаючий рівень технічно-промислового прогресу, збільшення кількості населення та автотранспорту обумовлюють необхідність вирішення на сьогодні важливої проблеми щодо збереження атмосферного повітря від небезпечних забрудників та підтримання його стану, придатного для забезпечення життєдіяльності. У ряді країн (Франції, США, Німеччині) автомобільний транспорт зараз обумовлює більше 50 - 60% усього забруднення атмосфери [1]. Не стала виключенням, й Закарпатська область, де на сьогодні практично відсутні великі промислові виробництва, пов'язані з можливими викидами в атмосферу небезпечних хімічних речовин, проте систематичні дослідження атмосферного повітря, зокрема і в м. Ужгород, які здійснюються Держгідрометеослужбою Закарпатської області свідчать, що на протязі останніх десяти років концентрація забруднюючих речовин в атмосфері, особливо, формальдегіду продовжує невпинно зростати. Хоча, завдяки особливостям географічного розташування та унікальному природному ландшафту, Закарпатський регіон традиційно вважався рекреаційною зоною і екологічний стан якої не викликав занепокоєнь, проте протягом останніх років невпинно зростаюча динаміка підвищення вмісту забруднення атмосферного повітря саме формальдегідом та показників захворюваності онкологічними та алергічними хворобами серед населення області стала вкрай тривожною [1].

Як свідчить аналіз статистичних даних, на сьогодні саме автомобілі, двигуни яких не містять каталізатори знешкодження отруйних речовин та в яких порушена система подачі суміші, стали джерелом викидів шкідливих забруднювачів атмосферного повітря, в тому числі, і особливо небезпечного для здоров'я людини, але цінного для хімічної промисловості – формальдегіду [2-4].

Тому метою даної роботи було проаналізувати сучасний стан якості атмосферного повітря в м. Ужгород та Закарпатській області та дослідити динаміку його забруднення.

Дане дослідження проводили спільно з екологічною службою на базі комплексної лабораторії спостережень за забрудненням природного середовища Закарпатського ЦГМ. Процес відбору проб здійснювали на стаціонарних пунктах контролю чистоти повітря: ПСЗ №1 – в адміністративно – житловому районі міста, проспект Свободи, 2, а також ПСЗ № 2 – в промисловому районі, вул. Сергія Мартина, 2. При цьому, згідно прийнятої стандартної методики, для забору проб атмосферного повітря використовували спеціальну установку, оснащену аспіратором та сорбційними трубками, заповненими відповідними поглинаючими розчинами для визначення вмісту CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>2</sub>O та інш. Водночас визначали разові концентрації пилу, пропускаючи при цьому атмосферне повітря через відповідні фільтри. А також здійснювали вимірювання потужності експозиційної дози гамма-випромінювання (ПЕД). Процес відбору проб проводили протягом 20 хв зі швидкістю 100 дм/хв.

Узагальнюючий аналіз одержаних результатів свідчить, що протягом січня 2020 р. до квітня 2021 р. основним забруднювачем атмосферного повітря м. Ужгорода й надалі залишається небезпечний канцерогенний забруднювач - формальдегід. При цьому найвища разова концентрація його спостерігалась на ПСЗ-1 у липні 2020 р. і становила 0,041 мг/м<sup>3</sup> (або 1,17 ГДК<sub>м.р.</sub>). А також спостерігався постійно підвищений вміст диоксиду Нітрогену (IV) в цей же період, концентрація якого в атмосферному повітрі у липні 2020 р досягла

0,080 мг/м<sup>3</sup> (або 2,00 ГДК<sub>с. д.</sub>), практично вдвічі перевищивши допустимі норми. Водночас середньомісячні концентрації інших забруднюючих газів та пилу в атмосферному повітрі знаходились в межах середньодобових гранично допустимих концентрацій. Величина середньомісячної потужності експозиційної дози гамма-випромінювання (ПЕД) в період дослідження коливалась на рівні 0,11 - 0,12 мкЗв/год. При цьому важливу роль на показники якості повітря та рівня його забруднення відіграють пора року, період дня, метеоумови (температурний фактор, швидкість вітру та інші) тощо, при яких здійснюється відбір проби атмосферного повітря.

Загалом динаміка зміни рівня забруднення атмосферного повітря в м. Ужгород та Закарпатській області свідчить, що порівняно з попередніми роками, продовжує зростати рівень його забруднення оксидом Нітрогену (IV) та формальдегіду. Спостерігається підвищення рівня забруднення атмосферного повітря діоксидом Сульфуру (IV). Водночас вміст інших забруднюючих газоподібних речовин та пилу дещо знизився. Також встановлено, що основним забруднювачем атмосферного повітря Закарпатської області є саме автотранспорт, викиди від якого в 2015 році склали 83,1% від загального обсягу газоподібних викидів у атмосферу, в 2019 році - 85,7%, а в 2020 році дещо знизився внаслідок пандемії та введення карантинних обмежень. Водночас серед речовин, які надходять у приземний шар від автотранспорту, містяться, крім формальдегіду, також і бензпірен та важкі метали, які теж виявляють вкрай небезпечну канцерогенну дію на здоров'я населення.

Тому проблема пошуку нових активних і дешевих каталізаторів для двигунів внутрішнього згорання при використанні газоподібного та рідкого палива та сорбентів з метою вирішення важливої проблеми знешкодження викидів автомобільного транспорту, а також захисту навколишнього середовища та здоров'я населення стає особливо актуальною на сьогодні, потребуючи свого ефективного вирішення. А так звана «зелена хімія» є важливим напрямком сучасного каталізу. Ефективно вирішити ці вкрай важливі екологічні проблеми можна за допомогою регіональної сировини – закарпатських природних цеолітів (с. Сокирниця Хустського району) та його модифікованих форм в якості ефективних сорбентів та каталізаторів глибокого окиснення для двигунів внутрішнього згорання [1-5].

## Література

1. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Райчинець Л.В., Гасинець І.І., Гомонай В.І. Сучасний стн та перспективи вирішення важливих проблем на основі використання регіональної сировини. Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2021. С. 6–49.
2. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999,17(5), 403-406.
3. Гасинець І.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І. Одержання формальдегіду як перспективний напрямок сучасного каталізу Тези доповідей підсумк. наук. студ. конф. ДВНЗ «УжНУ». Секція хімічних наук та екології, 23 травня 2019 р., м. Ужгород. - Ужгород: Вид-во «Говерла». 2019, С. 39.
4. Vasilij Gomonaj, Hervé Toulhoat. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond strengths and the Hammett Acidity function *Journal of Catalysis*. Pub Date : 2018-08-10 , DOI: 10.1021/acscatal.8b0262.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Беренштейн Б.Г. Цеолиты – новый тип минерального сырья. -М.: Недра. 1998. С.176.

## РОЗВИТОК ТВОРЧИХ ЗДІБНОСТЕЙ УЧНІВ ПРИ ЗМІШАНІЙ ФОРМІ НАВЧАННЯ В ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННІ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

**Качмазов У.-Т.Р., Стерчо І.П.**  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
e-mail: [ivanna.stercho@uzhnu.edu.ua](mailto:ivanna.stercho@uzhnu.edu.ua)

Аналіз останніх досліджень вітчизняних та зарубіжних авторів показав, що одним із перспективних підходів до організації навчального процесу є модель інтеграції технологій навчання: традиційного та дистанційного. Процес навчання, за якого традиційні технології навчання поєднуються з інноваційними технологіями електронного, дистанційного та мобільного навчання, називають «змішаним навчанням» (blended learning) [1]. Змішане навчання базується на використанні двох і більше методів навчання, таких як, наприклад, чергування традиційних очних уроків з онлайн-навчанням.

Розвиток і вдосконалення творчого мислення, особливо в період серйозних соціальних змін у нашій країні, дозволить школяру виробити навички знаходити ефективні рішення для будь-яких проблем. Тому забезпечення кожній людині можливості використання свого творчого потенціалу є одним із пріоритетних завдань школи. Школа повинна не лише дати учням певний обсяг знань і вмій, але й сформувати людину, здатну творчо мислити, приймати рішення, мати свою позицію, брати на себе відповідальність, здатну до мобільності, швидкої зміни соціальних ролей.

В умовах ускладненої ситуації в нашій країні у зв'язку з пандемією COVID 19, система української освіти змушена була розглядати і впроваджувати змішану та дистанційну форму навчання, розробляти порядок їх застосування та визначити переваги використання. Адаптивний карантин подарував нам нові освітні тренди, серед яких найпомітніший – змішане навчання. І хоча спочатку до нього ставилися з пересторого, згодом стало зрозуміло: це найкраще рішення в умовах адаптивного карантину.

Для того щоб полегшити процес засвоєння учнями хімічних знань пропонується методика розвитку творчих здібностей на уроках змішаного формату в стилі «перевернутого класу» та створення «ігрових завдань».

Метою даного дослідження є вивчити можливість впровадження на уроках хімії при змішаному навчанні методики «перевернутого класу» та створення «ігрових завдань».

За визначенням О. Кривоноса – «змішане навчання – це освітня концепція, в рамках якої учень отримує знання і самостійно (онлайн), і очно (з вчителем)» [2], – розглядаємо як оптимальне. Цей підхід у навчанні дає можливість контролювати час, місце, темп і спосіб (траєкторію) вивчення матеріалу. За своєю суттю змішане навчання – це поєднання традиційної класно-урочної системи та сучасної цифрової освіти. Взаємозв'язок традиційного і змішаного навчання приведено на Рис. 1.



Рис. 1. Взаємозв'язок традиційного і змішаного навчання

Модель навчання «Перевернутий клас» (Flipped Class) являє собою різновид змішаного навчання, головною особливістю якого є те, що домашнім завданням для учнів є робота в онлайн-середовищі: перегляд навчальних відеоматеріалів або інформаційних ресурсів для опрацювання нового навчального матеріалу або закріплення вже вивченого. Натомість у класі діти під керівництвом і за допомогою вчителя виконують практичні завдання до тієї теми, яку засвоїли вдома.

Для кращого засвоєння навчального матеріалу і більшої зацікавленості учнів до навчання, нами були розроблені наступні творчі завдання, які можна використати при змішаній формі навчання з використанням моделі «перевернутий клас», які можна задавати учням на онлайн-уроці, після опрацювання ними вдома теоретичного матеріалу. Наприклад, при вивченні теми «Основні класи неорганічних сполук» у 8 класі можна запропонувати наступні завдання (Рис. 2):

**Творчі завдання з теми «Основні класи неорганічних сполук»**

**Завдання «Квітка»**  
У серединці квітки розміщується поняття. На пелюстках учні записують його основні характеристики, підкреслюють серед них ключові.

**Творчі завдання з теми «Основні класи неорганічних сполук»**

**Завдання «Асоціація»**  
Учнім пропонується підібрати прикметники та дієслова, які пов'язані з даним поняттям.

**Творчі завдання з теми «Основні класи неорганічних сполук»**

**«Лабіринт»**  
Щоб вийти з лабіринту, необхідно знайти виграний шлях.

СТАРТ	1. $K_2O$	2. $SO_2$	3. $N_2O_5$
4. $Mg_2O$	5. $ZnO$	6. $MnO$	7. $Al_2O_3$
8. $NO_2$	9. $CaO$	10. $Cl_2O_7$	11. $BeO$
12. $SiO_2$	13. $P_2O_5$	14. $Li_2O$	ФІНІШ

Виграний шлях: формули основних оксидів (№ 1, 6, 9, 14).

**Творчі завдання з теми «Основні класи неорганічних сполук»**

**«Логікон»**  
Визначити логіку заповнення таблиці. Заповнити пропуски.

$Na_2O$		$Na_2SO_4$
	$HNO_3$	
		$Ca_3(PO_4)_2$
$MgO$	$HCl$	

Рис. 2. Ігрові завдання з хімії при вивченні теми «Основні класи органічних сполук»

В українській педагогічній системі методика перевернутого класу в поєднанні з творчими завданнями перебуває в руслі актуальних педагогічних досліджень, яка за умови правильної організації може бути ефективною, підвищуючи рівень вмотивованості та успішності учнів. «Перевернутий клас» дозволить змінити підхід від пасивного навчання до активного, завдяки чому учні краще засвоюватимуть навчальний матеріал.

## Література

1. Рашевська Н.В. Змішане навчання як психолого-педагогічна проблема. *Вісник Черкаського університету. Серія «Педагогічні науки»*. 2010, 191(4), 89-96.
2. Кривонос О.М. Використання інформаційно-комунікаційних технологій в навчанні: навч. посібник. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2013. 182 с.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОСФОРВМІЩУЮЧОГО КАТАЛІЗАТОРА

Гернешій Я.М., Козьма А.А., Голуб Н.П.  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
e-mail: Anton.Kozma@uzhnu.edu.ua

Фосфорвмісні каталізатори відносяться до вискоефективних промоторів спрямованого окиснення летких вуглеводнів до спиртів, альдегідів, карбонових кислот та інших цінних продуктів [1].

У даній роботі нами розглянуто способи синтезу та деякі фізико-хімічні властивості одного з представників згаданого типу каталізаторів, а саме манган (II) ортофосфату  $Mn_3(PO_4)_2$ . Зазначена сполука, крім каталітичних, має й інші цінні властивості. Зокрема, вона характеризується наявністю перспективних магнітних властивостей [2], також вона відноситься до ефективних люмінофорів з контрольованою фотолюмінесценцією [3] та використовується, як термостійке покриття для електродів сучасних літій-іонних батарей [4].

На сьогоднішній день відомі декілька способів синтезу манган (II) ортофосфату  $Mn_3(PO_4)_2$  [5]. Перший полягає у використанні в ролі вихідних компонентів манган (III) оксиду  $Mn_2O_3$  та амоній дигідроортофосфату  $NH_4H_2PO_4$  [6]. Стехіометричну суміш нагрівають до  $850^\circ C$  в атмосфері азоту. У результаті кількостадійних перетворень можна одержати як низькотемпературну, так і високотемпературну модифікації манган (II) ортофосфату  $Mn_3(PO_4)_2$ . Цікаво відзначити, що у вихідній суміші манган знаходиться у тривалентному стані, а вже в необхідному продукті – у двовалентному. Наведений спосіб досить складний у практичній реалізації, бо вимагає високоточного дотримання мольного співвідношення між реагуючими речовинами та відповідних температурних режимів [5].

Інший спосіб синтезу  $Mn_3(PO_4)_2$  полягає в термічному розкладі складного кристалогідрату складу  $NH_4MnPO_4 \cdot 6H_2O$ . Проміжним продуктом такого процесу є манган (II) пірофосфат  $Mn_2P_2O_7$ , додаючи до нього еквімолярні кількості  $MnO$  при  $900^\circ C$  одержують  $Mn_3(PO_4)_2$  [5, 7].

Найбільш ефективним та найлегшим для практичної реалізації є спосіб одержання  $Mn_3(PO_4)_2$  у процесі дегідратації відповідних кристалогідратів. Методики експериментального одержання аквавмісних комплексів манган (II) ортофосфату, до складу яких входять від трьох до семи моль кристалізаційної води, розроблені в тому числі і на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Ужгородського національного університету. Такі кристалогідрати синтезуються в розчинах за допомогою обмінних реакцій при невисоких температурах та протягом нетривалого часу, що робить відповідні способи синтезу найбільш конкурентоспроможними.

Процес дегідратації відбувається в кілька стадій [5, 8]. При температурах  $100-120^\circ C$  гексагідрат втрачає три моль води та переходить у відповідний тригідрат. При нагріванні до  $510^\circ C$  зразок повністю втрачає хімічно зв'язану воду та переходить у рентгеноаморфний стан. При прожарюванні безводного залишку протягом 15 годин при  $630^\circ C$  він кристалізується з утворенням, так званої, низькотемпературної фази манган (II) ортофосфату. Подальше нагрівання до  $850^\circ C$  дозволяє одержати його високотемпературну модифікацію.

Результати рентгенівського фазового аналізу також свідчать про структурні перетворення, які відбуваються з досліджуваним ортофосфатом під дією високих температур. Всі кристали, які формуються на основі манган (II) ортофосфату належать до моноклінної сингонії [7, 9]. Підвищення температури призводить до певного перегрупування структурних поліедрів. При цьому кристалічна ґратка зазнає суттєвих змін. Кристалізація зневодненого зразка при  $630^\circ C$  призводить до збільшення розмірів комірки до 12 формульних одиниць. При температурі  $850^\circ C$  атоми манган (II) ортофосфату зазнають

найвідчутнішого перегрупування, при якому елементарна комірка зменшується в шість разів. Ця кристалічна структура залишається стабільною до точки плавлення сполуки при температурі 1152°C [5, 10].

Вірогідно, наявні при різних температурах структурні перетворення манган (II) ортофосфату здатні суттєво впливати і на його каталітичні властивості. Перевірку цього припущення планується реалізувати в процесі наступних досліджень.

### Література

1. Голуб, Н. П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних катализаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996.
2. Shvanskaya, L. V., Volkova, O. S. & Vasiliev, A. N. (2020). A review on crystal structure and properties of 3d transition metal (II) orthophosphates  $M_3(PO_4)_2$ . *J. Alloys Compd.*, 835, 155028.
3. Bouddouch, A., Amaterz, E., Haounati, R., Naciri, Y., Taoufyq, A., Bakiz, B., Guinneton, F., Villain, S., Gavarrı, J. R., Benlhachemi, A. (2019). Synthesis, characterization and luminescence properties of manganese phosphate  $Mn_3(PO_4)_2$ . *Materials Today: Proceedings*, 22(1), 16–21.
4. Cho, W., Kim, S.-M., Lee, K.-W., Song, J. H., Jo, Y. N., Yim, T., Kim, H., Kim, J.-S., Kim, Y.-J. (2016). Investigation of new manganese orthophosphate  $Mn_3(PO_4)_2$  coating for nickel-rich  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode and improvement of its thermal properties. *Electrochimica Acta*, 198, 77–83.
5. Констант, З. А., Диндуне, А. П. (1987). Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*.
6. Pearson, J. Turkdogan, E. T. & Fenn, E. M. (1954). The free energy of formation of manganous orthophosphate. *J. Iron Steel Inst. Jap.*, 176(4), 441–444.
7. Nord, A G. & Kierkegaard, P. (1980). Crystal chemistry of some anhydrous divalent-metal phosphates. *Cem. Scripta*, 15(1), 27–39.
8. Вартанов, А. А., Секушева, Х. З., Мехтиев, К. М. & Алхазов, Т. Г. (1978). Синтез и термические превращения гексагидрата ортофосфата марганца. *Журн. неорг. хим.*, 23(3), 616–620.
9. Calvo, C. (1968). The crystal structures of some divalent metal ion phosphates. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1744–1747.
10. Мартыненко, В. В. Исследование фосфатов двухвалентного марганца. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Воронеж, 1973.

## **ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТАНУ НА РІЗНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

**Гурч А.В., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Козьма А.А., Гомонай В.І.**

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії*

*e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Вихідною сировиною для одержання цінних продуктів хімічної промисловості можуть бути різні речовини: вуглеводні, кокс, синтез-газ, алкіни, спирти, органічні кислоти тощо. Проте найефективнішою з них є алкани. Водночас вуглеводнева сировина - нафта і природний газ є основою паливно-енергетичних балансів промислово розвинених країн. При цьому частка нафти в світовому енергобалансі складає більше 43,8 %, природного газу – 24%.

Зараз переведенню теплоелектростанцій, котельних і промислових підприємств на природний газ надається більша перевага, ніж використанню у цих цілях нафти і, тим паче, вугілля, з огляду на забруднення довкілля.

Проте, крім основного виду палива, природний газ на сьогодні є одним з основних видів хімічної сировини для низки найважливіших галузей промисловості. Так з використанням компонентів природного газу, виробляється основний об'єм чавуну, сталі, цементу, мінеральних добрив. У фармацевтичній і парфюмерній промисловості з похідних переробки нафти і природного газу виготовляють нашатирний спирт, хлороформ, формалін, аспірин, уротропін, вазелін, ароматичні речовини тощо.

При цьому застосування природного і супутнього нафтового газу дозволяє істотно спростити і прискорити безліч важливих технологічних процесів одержання важливих продуктів та напівпродуктів органічного синтезу.

Тому  $C_1$ - $C_4$ -вуглеводні заслуговують особливої уваги, зокрема, в процесах їх каталітичного перетворення. Шляхом дегідрування вони можуть бути використані для синтезу різних вуглеводневих похідних: акрилової кислоти з пропену або метакрилової кислоти з ізобутану, різних продуктів полімеризації та поліконденсації ефірів (наприклад, метилового, етилового), одержання ізобутану як паливної домішки для збільшення октанового числа бензинів тощо. Особливо перспективними в каталізі є процеси парціального окиснення легких вуглеводнів, важливим компонентом якого є етан. Найбільш ефективно вони протікають на складних оксидних каталізаторах.

Тому метою даної роботи було проаналізувати стан і перспективи промислової переробки компонентів природного газу, зокрема, й етану в цінні продукти на різних гетерогенних каталізаторах.

Як свідчить здійснений літературний огляд та патентний пошук протікання каталітичних процесів найбільш ефективно на гетерогенних каталізаторах. При цьому пошуку нових альтернативних джерел вуглеводневої сировини для хімічної промисловості вітчизнними та зарубіжними науковцями приділяється значна увага. Тому розробка нових активних і недорогих каталізаторів є особливо актуальною проблемою на сьогодні. Водночас, як підтверджують наукові дані, каталізатори, які використовують в промисловості, повинні володіти цілим рядом таких важливих параметрів як:

- високою каталітичною активністю,
- селективністю,
- міцністю,
- термічною стійкістю,
- стійкістю до дії каталітичних отрут,
- великою тривалістю роботи,
- легко регенеруватись,

- відповідними гідродинамічними характеристиками,
- низькою вартістю та іншими.

Ці вимоги стосуються, в першу чергу, гетерогенних катализаторів. Проте на сьогодні єдиної теорії прогнозованого підбору гетерогенних катализаторів не існує. Тому багато катализаторів, які широко застосовуються в промисловості, підібрані емпіричним шляхом. Однак розвиток уявлень про механізм каталізу дозволяє сформулювати деякі принципи підбору катализаторів, придатних для окремих типів реакцій. Беручи за основу ту чи іншу теорію дії катализаторів, прагнуть знайти незалежну, добре вивчену характеристику катализатора, яку можна пов'язати з каталітичною активністю.

Для прикладу, як показали наукові дослідження науковців кафедри фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» та інших дослідників, ними встановлені та підтверджені важливі кореляції активності катализаторів з числом d-електронів на орбіталі катіона (для оксидів), структурою та параметрами кристалічної ґратки, електропровідністю, зарядом і радіусом іона, енергією хімічного зв'язку, кислотністю тощо. Основою цих кореляцій, як правило, є положення елементів в Періодичній системі хімічних елементів Д.І. Менделєєва, що входять до складу катализатора. Тому їх врахування повинно лежати в основі створення і розробки нових гетерогенних катализаторів [1-4].

Водночас проаналізовано стан, можливості і перспективи одержання цінного продукту хімічної промисловості – етилену з етану. Встановлено, що парціальне окиснення етану має значні переваги в газо-, нафтопереробній та хімічній галузях промисловості, порівняно з процесами дегідрування. При цьому в залежності від оптимально вибраних умов проведення процесу та складу, структури і природи самого катализатора з етану можна одержувати широкий спектр цінних продуктів хімічної промисловості: спиртів, альдегідів, карбонових кислот, оксиду етилену тощо. Саме він дає змогу одержувати багато важливих продуктів для хімічної промисловості та народного господарства. Зокрема, для виробництва полімерів (поліетилену, стирену тощо), синтетичних бензинів, синтетичних спиртів, альдегідів, етиленгліколю, оксиду етилену, хлористого етилу хлористого вінілу, етилбензену, диетилбензену, триетилбензену, 1,2-дихлоретану, етилацетату, вінілацетату та багато інших. Тому одержання  $C_2H_4$  є надзвичайно важливим напрямком каталізу та сучасної хімічної промисловості [1-5].

## Література

1. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999,17(5), 403-406.
2. Vasilij Gomonaj, Hervé Toulhoat. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond strengths and the Hammett Acidity function *Journal of Catalysis*. Pub Date : 2018-08-10 , DOI: 10.1021/acscatal.8b0262.
3. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення нижчих вуглеводнів на фосфатних катализаторах. *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2015, 34, С. 64-68.
4. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гартман Е. Ю., Гаштур В.І., Гомонай В.І., Баренблат І.О. Ефективні способи одержання та вдосконалення фізико-хімічних і каталітичних властивостей гетерогенних катализаторів. / Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2021. 43–45 с.
5. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкay Й.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу  $xCrPO_4 \cdot yNi_3(PO_4)_2$  та дослідження її кислотних властивостей поверхні // *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2018, 39, С. 71-76.

## ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Гасинець І.І., Козьма А.А., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Наукові дані та патентний пошук свідчать, що на сьогодні переважну більшість промислового етилену одержують багатостадійно шляхом каталітичного перетворення синтез-газу на різних каталізаторах. Проте більш вигідним і ефективнішим є одностадійний процес його одержання. При цьому в якості вихідної сировини можна застосувати й інші альтернативні джерела, зокрема, етан як важливий компонент природного та супутних газів та газів нафтопереробки. Відповідно це потребує одержання нових активних і високоселективних каталізаторів з прогнозованими структурою та фізико-хімічними параметрами для даного процесу м'якого окиснення вуглеводневої сировини, ґрунтуючись на застосуванні наукових основ їх синтезу [1,2].

Тому метою даної роботи було розробка та одержання нового високопродуктивного каталізатора парціального окиснення етану в етилен з оптимальними структурними та фізико-хімічними властивостями.

Силіційфосфатний каталізатор синтезували шляхом поступового сплавлення суміші  $\text{SiO}_2$  з ортофосфатною кислотою (ч.д.а) до температури 1073 К, згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [3]. Синтезований силіційфосфатний каталізатор являє собою білу кристалічну тверду фазу, нерозчинну в воді, мінеральних кислотах та лугах. Тому встановлення її структури, фазового стану та властивостей здійснювали сучасними фізико-хімічними методами аналізу: рентгенофазовим, ІЧ-спектроскопічними методами та інш.

Оскільки в процесі каталітичної реакції каталізатори піддаються нагріванню при різних температурах, тому доцільно було дослідити зміну як структурних, так і фізико-хімічних властивостей поверхні, щоб детально вивчити механізми процесів, які відбуваються на поверхні каталізатора в процесі нагрівання [2,3]. Результати РФА свідчать, що синтезована сполука є складним оксидним каталізатором типу  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ , що являє собою пірофосфат силіцію  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . В зазначеній структурі пірофосфату атом Силіцію оточений шістьма атомами Оксигену і група  $\text{P}_2\text{O}_7$  складається із двох  $\text{PO}_4$ -груп, зв'язаних спільним для обох груп атомом Оксигену. Координаційне число для Силіцію в  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  становить шість і свідчить, що атом Фосфору міцніше зв'язаний з Оксигеном тоді, коли він знаходиться в стані  $sp^3$ -гібридації, порівняно з атомом Силіцію в аналогічному стані. Параметри кристалічної ґратки каталізатора  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  становлять:  $a = 4,733 (3) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,019 (5) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,654 (1) \text{ \AA}$ , кут  $\beta = 9,103 (5)^\circ$ ; відповідає моноклінній сингонії та просторовій групі  $P2_1/c$ .

Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу одержаного складного оксидного силіційфосфатного каталізатора  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , прожареного при оптимальній кінцевій температурі синтезу ( $T=1073 \text{ K}$ ) свідчать, що для синтезованого зразка спостерігаються смуги поглинання в області  $500 - 574 \text{ cm}^{-1}$ ,  $958 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1183 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають групам  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$ , а також інтенсивні смуги поглинання в області  $675 - 697 \text{ cm}^{-1}$  і  $730 - 760 \text{ cm}^{-1}$ , що характеризують валентні коливання груп  $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Водночас в ІЧ-спектрі наявні смуги в області поглинання  $958 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1033 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  і  $2344 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням кінцевих  $\text{PO}_3$ -груп та деформаційним коливанням  $\text{SiO}_2$ . Також після термообробки при високих температурах спостерігається утворення прямих містків  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ , а вільні іони характеризуються звичайними валентними кутами [4-7].

Величину питомої поверхні визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту БЕТ. Питому поверхню зразків вимірювали в інтервалі від 573 К до 1073 К. Встановлено, що

величина питомої поверхні силіційфосфатного каталізатора по мірі підвищення температури поступово знижується від 43,5 м<sup>2</sup>/г (Т=573 К) до 2 м<sup>2</sup>/г (Т=1073 К). Оптимальна величина синтезованого зразка S<sub>пит</sub> для SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> досягається при 973 К і становить 30 м<sup>2</sup>/г.

Як показали попередні дослідження [2,3,8], вирішальну роль при підборі каталізатору парціального окиснення етану відіграють кислотні властивості поверхні. Експериментальні дані свідчать, що синтезований каталізатор змінює забарвлення індикаторів з рK<sub>a</sub> від +6,8 до +0,8, при цьому по мірі підвищення температури до 1073 К сумарна концентрація кислотних центрів поступово знижується. Максимальна величина поверхневої кислотності спостерігається при температурі 573 К і становить 0,122 ммоль/м<sup>2</sup>. При досягненні кінцевої температури обробки (Т=1073 К) вона досягає 0,082 ммоль/м<sup>2</sup>. Це обумовлено поступовим виділенням води зі структури і зміни фазового стану силіційфосфатного зразка. Тому і для кислотності оптимальною температурою термообробки є 973 К.

Результати дослідження розподілу концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> підтверджують наявність активних кислотних центрів різної сили та зміну їх концентрації внаслідок термічної обробки. Встановлено, що поверхня одержаного пірофосфату силіцію володіє слабими бренстедівськими центрами та центрами середньої сили. Саме вони безпосередньо відповідають за парціальне окиснення етану в цінні продукти. Дослідження розподілу концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> підтверджує присутність активних центрів різної сили та зміни їх концентрації внаслідок термічної обробки. Поверхня утвореного пірофосфату силіцію володіє слабкими бренстедівськими кислотними активними центрами та центрами середньої сили, які безпосередньо відповідають за парціальне окиснення етану в цінні продукти. Таким чином, як і передбачалось, термообробка має суттєвий вплив не тільки на структуру синтезованого каталізатора, але й на величину його питомої поверхні та кислотні властивості зразка. Оптимальна температура його синтезу становить 973 К.

Узагальнюючий аналіз одержаних експериментальних даних фізико-хімічного аналізу свідчить, що при вибраних умовах, внаслідок взаємодії ортофосфатної кислоти з SiO<sub>2</sub>, утворився пірофосфат силіцію - SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Наявність всіх необхідних параметрів: високої хімічної і термічної стійкості, розвинутої поверхні, кислотних властивостей поверхні, присутність активних центрів різної сили дає змогу використовувати синтезований пірофосфат як в якості активного та дешевого каталізатора процесу окиснення вуглеводнів в цінні продукти, так і ефективного сорбента.

## Література

1. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Катализ и катализаторы. 1998, С. 151–152.
2. Vasilij Gomonaj, Hervé Toulhoat. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond strengths and the Hammett Acidity function Journal of Catalysis. Pub Date : 2018-08-10 , DOI: 10.1021/acscatal.8b0262.
3. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. Adsorption Science & Technology. 1999,17 (5), P. 403-406.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981, 247 с.
6. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. М.: Наука, 1985, 235 с.
7. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973, 209 с.
8. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. Катализ и катализаторы. Киев: Наукова думка.-1980.- Вып.18.- С.66-75.

## ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Гартман Е.Ю., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А.,  
Кузнєцова А.О., Гомонай В.І.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Синтез нових активних каталізаторів для промислового виробництва етилену є важливим завданням сучасного каталізу. Тому одержання ефективних та дешевих каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями на сьогодні є важливою і актуальною проблемою. Попередніми дослідженнями встановлено, що для процесу парціального окиснення *n*-алканів в алкени важливу і вкрай необхідну роль відіграють величина поверхневої кислотності каталізатора, а також природа та сила активних центрів на ній, які залежать від методу й умов синтезу.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні каталітичні системи типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  шляхом модифікації алюмінійфосфатного каталізатора йонами нікелю  $\text{Ni}^{2+}$  з прогнозованими кислотними властивостями та дослідити їх структуру і фізико-хімічні параметри для одержання активного і високоселективного каталізатору парціального окиснення етану в етилен.

Індивідуальні фосфати алюмінію та нікелю й складні бінарні каталітичні системи на їх основі синтезували методами осадження та співосадження згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [1]. При цьому вміст названих фосфатів варіював в широкому інтервалі від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. В результаті одержана серія з 9 каталізаторів, сім з яких - складні каталітичні системи (К-1 - К-7) типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Після відмивання й висушування на повітрі при кімнатній температурі одержані прості та складні фосфати додатково прожарювали при різних температурах (в інтервалі від 383 К до 973 К) та піддавали аналізу до і після термообробки з метою вивчення її впливу на процес формування структури твердих фаз та стійкості зразків.

Фізико-хімічні властивості синтезованих зразків вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного аналізу, ІЧ-спектроскопічного, а також вимірювали величину питомої поверхні, кислотності зразків та розподіл активних центрів при відповідних температурах прожарювання. Сумарну кислотність поверхні каталізаторів (бренстедівську та льюїсівську) визначали методом Джонсона в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г.

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі 9 синтезованих як індивідуальних, так і складних фосфатних каталізаторів є твердими фазами. Позначення та кінцевий склад одержаної серії складних алюміній-нікельфосфатних каталітичних систем (після прожарювання при кінцевій температурі  $T=973$  К) приведені в табл. 1.

Встановлено, що як і прогнозувалось, умови синтезу складних алюміній-нікельфосфатних каталітичних систем суттєво впливають на їх фізико-хімічні властивості. При цьому вміст названих фосфатів та температура їх термообробки обумовлюють навіть відповідну зміну власного забарвлення кожного зразка та його інтенсивність. Зокрема, забарвлення повітряно-сухих зразків алюміній-нікельфосфатної каталітичної системи в залежності від вмісту зазначених фосфатів в їх структурі змінюється від білого до світло-зеленого.

Узагальнюючі результати фізико-хімічного аналізу одержаних каталізаторів засвідчили, що на початковій стадії синтезу повітряно-сухі індивідуальні ортофосфати алюмінію і нікелю та складні системи на їх основі є кристалогідратами. Проте в процесі

термічної обробки синтезованих повітряно-сухих індивідуальних ортофосфатів алюмінію та нікелю і складних каталітичних систем відбувається поступова дегідратація зразків з відщепленням різної кількості молекул води зі структури кристалогідратів.

**Таблиця 1.** Назва та склад одержаних складних алюміній-нікельфосфатних каталітичних систем типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

№ п/п	Зразок	Склад каталізатору, мас. %
1	К - 1	99,5% $\text{AlPO}_4 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0% $\text{AlPO}_4 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	75,0% $\text{AlPO}_4 \cdot 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	50,0% $\text{AlPO}_4 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	25,0% $\text{AlPO}_4 \cdot 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	1,0% $\text{AlPO}_4 \cdot 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	0,5% $\text{AlPO}_4 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

На завершальному етапі синтезу в процесі термообробки при 973 K одержана складна кислотна алюмінійвміщуюча каталітична система типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , яка є сумішшю ортофосфатів алюмінію та нікелю (К-1- К-7). Водночас властивості утворених сумішей не є адитивними, оскільки ряд фізико-хімічних параметрів, питома поверхня та кислотність поверхні одержаних систем значно відрізняються від аналогічних характеристик для індивідуальних фосфатів алюмінію і нікелю. Таким чином в структурі та поверхневому шарі одержаних складних каталітичних систем має місце взаємний вплив зазначених форм ортофосфатів алюмінію і нікелю один на одного.

Встановлено, що на всіх синтезованих складних каталітичних системах загальна поверхнева кислотність є вищою, порівняно з індивідуальними вихідними ортофосфатами, підтверджуючи яскраво виражений синергетичний ефект. Це повністю узгоджується з [2,3].

Таким чином, аналіз одержаних експериментальних даних свідчить, що, як і прогнозувалось, особливостями одержаних складних каталітичних систем типу  $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  є наявність всіх необхідних параметрів: великої термічної та хімічної стійкості, розвинутої питомої поверхні, оптимальної кислотності, відповідних активних центрів на поверхні. Це дає змогу використати синтезовані нові складні системи в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів в цінні продукти, зокрема, й етану в етилен [1-3].

### Література

1. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2020, 44 (2), С. 84-88.
2. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гартман Е. Ю., Гаштур В.І., Гомонай В.І., Баренблат І.О. Ефективні способи одержання та вдосконалення фізико-хімічних і каталітичних властивостей гетерогенних каталізаторів. / Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: вид-во УжНУ «Говерла», 2021. 43–45 с.
3. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. Дослідження кислотних властивостей складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи. *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2019, 42(2), С. 81-90.

## СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)$

Бажів І.І., Козьма А.А., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І.

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Пошук нових джерел вуглеводневої сировини для органічного синтезу в хімічній промисловості є актуальною проблемою. Як свідчить літературний огляд та статистичні дані, на сьогодні синтез етилену є особливо перспективним напрямком сучасної фізичної хімії. Це обумовлено широким спектром галузей його подальшого практичного застосування. Тому пошук і розробка нових активних і високоселективних каталізаторів для даного процесу з покращеними фізико-хімічними та каталітичними параметрами є особливо важливим напрямком каталізу [1].

Найбільш ефективно зарекомендували себе в процесі парціального перетворення н-алканів гетерогенні каталізатори. Проте їх каталітичні властивості залежать від особливостей складу, структури та фізико-хімічних параметрів [1,2]. Тому дослідження впливу способу та умов синтезу каталізатора і встановлення їх взаємозв'язку дає змогу не тільки правильно аналізувати механізм каталітичного перетворення вуглеводню на їх поверхні, але й прогнозувати протікання даного процесу. Саме використання рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та інших методів аналізу дає змогу об'єктивно відслідковувати всі стадії синтезу гетерогенного каталізатора, а також формування його структури та поверхневих властивостей. Це сприяє розробці теорії прогнозованого підбору каталізаторів із заданими властивостями.

Тому метою даної роботи були пошук, розробка та синтез нових кислотних складних хром-кобальтфосфатних каталітичних систем шляхом модифікації хромфосфатного каталізатора йонами кобальту  $\text{Co}^{2+}$  та дослідити їх фізико-хімічні параметри для одержання активного і високоселективного каталізатору парціального перетворення етану в етилен.

Індивідуальні фосфати хрому та кобальту синтезували методом осадження, а складні каталітичні системи на їх основі - методом співосадження згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [1,3]. При цьому вміст зазначених ортофосфатів змінювали в межах від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. В результаті одержані два прості ортофосфати вказаних металів:  $\text{CrPO}_4$  та  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  і серія з 9 складних каталітичних систем типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ : (К-1 - К-7). Для дослідження впливу температури на процес синтезу, стійкість та структуру каталізаторів, після відмивання й висушування їх при кімнатній температурі на повітрі, всі одержані прості та складні ортофосфати прожарювали в широкому інтервалі температур (від 383 К до 973 К). Далі додатково аналізували їх до і після термічної обробки при відповідних температурах прожарювання.

Фізико-хімічні властивості синтезованих зразків вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного тощо. Водночас вимірювали величину питомої поверхні, загальної поверхневої кислотності каталізаторів та розподіл активних центрів на ній при відповідних температурах прожарювання. Загальну кислотність поверхні каталізаторів (бренстедівську та льюїсівську) визначали методом Джонсона в присутності індикаторів Гаммета.

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі 11 синтезованих: як індивідуальних, так і складних ортофосфатних каталізаторів є гетерогенними твердими фазами. Їх позначення та кінцевий склад для одержаної серії складних хром-кобальтфосфатних каталітичних систем (після термообробки при кінцевій температурі  $T=973$  К) приведені в табл.1.

**Таблиця 1.** Назва та склад одержаних складних хром-кобальтфосфатних каталітичних систем типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  (при  $T=973\text{ K}$ )

№ п/п	Зразок	Склад каталізатору, мас. %
1	К - 1	99,5% $\text{CrPO}_4 \cdot 0,5\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 1,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	90,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 10,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	75,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 25,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	50,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 50,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	25,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 75,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	10,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 90,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
8	К - 8	1,0% $\text{CrPO}_4 \cdot 99,0\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
9	К - 9	0,5% $\text{CrPO}_4 \cdot 99,5\% \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Синтезовані складні повітряно-сухі каталітичні системи на основі фосфатів хрому і кобальту (К-1-К-9), як засвідчили результати РФА, характеризуються дрібнокристалічним або рентгеноаморфним станом твердої фази. Це зумовило виникнення розмитих, слабкої інтенсивності ліній дифрактограм. Положення та інтенсивність деяких кристалічних піків досліджуваних систем не співпадає з результатами для вихідних зразків ортофосфату хрому і  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . Аналіз міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей відповідних дифракційних ліній дозволив встановити їх фазовий склад.

Особливо важливу інформацію щодо складу та формування структури одержаних каталізаторів дають результати ДТА. Експериментальні дані підтвердили, що повітряно-сухі індивідуальні ортофосфати хрому і кобальту, а також складні системи на їх основі є кристалогідратами, що добре узгоджується з [1,3-8]. Внаслідок нагрівання синтезованих повітряно-сухих індивідуальних ортофосфатів хрому і кобальту та їх складних каталітичних систем спостерігається поступова дегідратація зразків з відщепленням різної кількості молекул води зі структури відповідних кристалогідратів. Зокрема, термограма ДТА для каталізатора К-3 характеризується чотирма ефектами. Перший та другий з них – ендотермічні, третій та четвертий – екзотермічні. Перший (при  $110^\circ\text{C}$ ) і другий (при  $\sim 150^\circ\text{C}$ ) – ендотермічні та відповідають саме процесам дегідратації зразка. Третій, незначний за розмірами, екзотермічний ефект, очевидно, обумовлює початок кристалізації аморфного дегідратованого залишку (вірогідно відповідає кристалізації низькотемпературної кристалічної фази). Четвертий, більш чіткий, екзоефект (при  $743^\circ\text{C}$ ) відповідає формуванню структури більш стійкої високотемпературної фази. Водночас для зразка К-5 спостерігаються три ефекти. Єдиний чіткий ендотермічний ефект характеризується значною площею при  $296^\circ\text{C}$  і відповідає втраті кристалізаційної води. Два екзотермічні ефекти (при  $992^\circ\text{C}$  та  $1209^\circ\text{C}$ ) характеризують структурні перетворення з формуванням різних кристалічних фаз. Водночас зразок К-6, який теж володіє трьома ефектами, має єдиний розмитий ендотермічний ефект зі значною площею (при  $156^\circ\text{C}$ ) і також характеризує втрату кристалізаційної води. Два наступні екзоефекти (при  $674^\circ\text{C}$  та  $772^\circ\text{C}$ ) свідчать про структурні перетворення з формуванням різних кристалічних фаз. Проте зразок К-7 володіє знову чотирма ефектами: трьома ендотермічними зі значною площею при  $116^\circ\text{C}$ ,  $239^\circ\text{C}$  та  $353^\circ\text{C}$  та одним незначним екзоефектом, який фіксується при  $508^\circ\text{C}$ .

Вивчення кислотних властивостей зразків та розподіл активних центрів на ній підтвердили, що як і передбачалось, всі одержані складні хром-кобальтфосфатні каталітичні системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  володіють підвищеною кислотністю, порівняно з індивідуальними  $\text{CrPO}_4$  та  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . При цьому на всіх зразках різко зросла концентрація слабих та середніх кислотних активних центрів. Саме вони, як свідчать попередні

експериментальні дані, безпосередньо відповідають за парціальне перетворення n-алканів, що повністю узгоджується з [1-3, 5-8].

Таким чином синтезовані каталізатори володіють покращеними фізико-хімічними параметрами, тому можуть бути застосовані в ролі ефективних каталізаторів для гетерогенного процесу м'якого окиснення етану в етилен в газопереробній та хімічній промисловості [1,2].

## Література

1. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999,17(5), 403-406.
2. Vasilij Gomonaj, Hervé Toulhoat. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond strengths and the Hammett Acidity function *Journal of Catalysis*. Pub Date : 2018-08-10 , DOI: 10.1021/acscatal.8b0262.
3. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гартман Е. Ю., Гаштур В.І., Гомонай В.І., Баренблат І.О. Ефективні способи одержання та вдосконалення фізико-хімічних і каталітичних властивостей гетерогенних каталізаторів. Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: вид-во УжНУ «Говерла», 2021. 43–45 с.
4. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Бажів І.І., Микулін Т.Р. Енергетичні параметри деяких кристалічних пірофосфатів з двозарядними катіонами. Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: вид-во УжНУ «Говерла», 2021. 53–54 с.
5. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2020, 44 (2), С. 84-88.
6. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І., Форос Н.М., Кіш Ю.Ю. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2018, Вип. 40, С. 57-64.
7. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкой Й.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2018, Вип. 39, С. 71-76.
8. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. Дослідження кислотних властивостей складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи. *Наук. вісник УжНУ. Серія Хімія*. 2019, 42(2), С. 81-90.

## КРИСТАЛОЕНЕРГЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОФОСФАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Давида Д.В., Козьма А.А., Голуб Н.П.  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії  
e-mail: Anton.Kozma@uzhnu.edu.ua

Ортофосфати двовалентних металів  $Me_3(PO_4)_2$  (де Me – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Cu, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Eu та ін.) представляють собою досить чисельний клас речовин, науковий інтерес до яких з часом тільки зростає [1-3]. Це обумовлено постійним відкриттям нових фізико-хімічних властивостей цих сполук, що значно розширює перспективи їх практичного використання. Зокрема, фосфати типу  $Me_3(PO_4)_2$  вже використовуються або є перспективними, як мінеральні добрива, стоматологічні цементи, антикорозійні та термостійкі покриття, люмінофорні матриці, компоненти літій-іонних батарей, каталізatori реакцій органічного синтезу тощо [1, 4-7].

Водночас, саме кристалоенергетичні та термохімічні властивості  $Me_3(PO_4)_2$  відносяться до найменш вивчених.

З огляду на сказане, в даній роботі вперше для більшості відомих та низки гіпотетичних ортофосфатів  $Me_3(PO_4)_2$  визначено величини багатьох раніше невідомих кристалоенергетичних та термохімічних параметрів.

Деякі важливі термохімічні властивості сполук типу  $Me_3(PO_4)_2$  визначалась нами раніше [8]. Ці дані використовували для розрахунку теплот утворення  $\Delta H_f$  найменш досліджених ортофосфатів  $\Delta H_f$  при взаємодії вихідних оксидів. При цьому керувались законом Гесса та термодинамічним процесом Борна – Габера.

У результаті встановлено, що деякі ортофосфати двовалентних металів характеризуються невисокими величинами  $\Delta H_f$ . Це стосується  $Be_3(PO_4)_2$  та  $Hg_3(PO_4)_2$ , а для гіпотетичного фосфату “ $Pd_3(PO_4)_2$ ” взагалі одержано додатне значення  $\Delta H_f$ . Відмітимо, що хімічні сполуки з низькими від’ємними або взагалі додатними ентальпіями утворення зустрічаються нечасто, але, з точки зору термохімії, їх існування цілком можливе [9].

Такі речовини менш стійкі, порівняно з вихідними компонентами, з яких вони утворені. Можна очікувати, що “ $Pd_3(PO_4)_2$ ” буде нестійким і плавитиметься інконгруентно.

Використавши відомі вирази з [9, 10], розраховано енергію Гіббса утворення  $\Delta G_f$  для гіпотетичних фосфатів “ $Ge_3(PO_4)_2$ ” і “ $Pd_3(PO_4)_2$ ”. В результаті встановлено, що, з точки зору класичної термохімії, утворення сполук “ $Ge_3(PO_4)_2$ ” і “ $Pd_3(PO_4)_2$ ” є принципово можливим.

За відомими виразами з [11] для всіх відомих і гіпотетичних ортофосфатів двовалентних металів визначено величини низки кристалоенергетичних параметрів: енергії атомізації  $E_a$ , остовно-електридної енергії  $W$  та структурної крихкості  $\omega$ . При проведенні розрахунків деякі допоміжні вихідні величини брали з робіт [1, 12].

Отримані значення  $E_a$ ,  $W$  та  $\omega$  використовували для виявлення найбільш ефективних методів оцінки температури плавлення сполук типу  $Me_3(PO_4)_2$ . Базові напівемпіричні вирази запозичували з [11].

У результаті проведеної роботи було виявлено, що для оцінки невідомих температур плавлення ортофосфатів двовалентних металів найкраще використовувати один або два кристалоенергетичні методи, які оптимально підходять саме для сполук із певним значенням молекулярної маси одиничного кристалічного вузла. Так, для паладій (II) ортофосфату базовими є параметри структурної крихкості  $\omega$  та питомої енергії атомізації  $E_V$ .

Розв’язок відповідної системи рівнянь дозволив одержати такі величини:  $\rho$ (“ $Pd_3(PO_4)_2$ ”) = 3,92 г/см<sup>3</sup> та  $\omega$ (“ $Pd_3(PO_4)_2$ ”) = 9,99 см<sup>3</sup>/г-ат. Завдяки цим значенням також вдалося розрахувати  $E_V$ (“ $Pd_3(PO_4)_2$ ”) = 38,99 кДж/см<sup>3</sup> та  $T_{пл}$ (“ $Pd_3(PO_4)_2$ ”) = 1315 К.

Аналогічним чином можна виконувати розрахунки і для інших слабо досліджених або гіпотетичних ортофосфатів двовалентних металів.

Отже, визначені величини доповнюють наявні відомості про фізико-хімічні властивості ортофосфатів типу  $M_3(PO_4)_2$  та важливі для подальшого розвитку кристалоенергетичних методів оцінки невідомих параметрів інших фосфатних зразків.

### Література

1. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987. С. 371.
2. Ropp, R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Oxford: *Newnes*, 2012. P. 1216.
3. Shvanskaya L.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N. A review on crystal structure and properties of 3d transition metal (II) orthophosphates  $M_3(PO_4)_2$ . *J. Alloys Compd.*, 2020, 835, 155028.
4. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Давида Д.В., Русанюк Н.В., Барна В.В. Визначення теплот утворення ортофосфатів двовалентних металів методами порівняльного аналізу. Тези доповідей 75-ї підсумкової наукової конференції професорсько-викладацького складу хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», присвяченої 75-річчю заснування Ужгородського національного університету (2 лютого 2021 р.). Ужгород: вид-во УжНУ «Говерла», 2021. 51–53 с.
5. Cho W., Kim S.-M., Lee K.-W., Song J. H., Jo Y. N., Yim T., Kim H., Kim J.-S., Kim Y.-J. Investigation of new manganese orthophosphate  $Mn_3(PO_4)_2$  coating for nickel-rich  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode and improvement of its thermal properties. *Electrochim. Acta*, 2016, 198, 77–83.
6. Liu Zh., Lee J. Y. Electrochemical performance of  $Pb_3(PO_4)_2$  anodes in rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 2001, 97–98, 247–250.
7. Ballipalli Ch. B., Rajavaram R., Naresh V., Thatikayala D., Kim D., Shin D. S., Baker A. P., Wang G.-G., Park J. Synthesis and photoluminescent characteristics of  $Sm^{3+}$ -doped  $Ba_3(PO_4)_2$  phosphor hierarchical architectures. *Mater. Sci. Eng.: B*, 2021, 264, 114979.
8. Debnath S., Saxena S. K., Nagabhatla V. Facile synthesis of crystalline nanoporous  $Mg_3(PO_4)_2$  and its application to aerobic oxidation of alcohols. *Catal. Commun.*, 2016, 84, 129–133.
9. Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавый В.Ф., Малашко П.М. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Учеб. Пособие под. ред. В.Ф. Тикавого. Минск: *Універсітэцкае*, 1996. С. 528.
10. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. *John Wiley & Sons*. 1995. P. 1885.
11. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров, Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы). С-Пб: *Н. р.*, 2006, С. 139.
12. Lide D. R. (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2006–2007, P. 2388.

## ЗАГРОЗИ ЕКОЛОГІЧНОЇ СТІЙКОСТІ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЗОН УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

**Костик К.М., Роман Л.Ю.**

*Кафедра екології та охорони навколишнього середовища  
e-mail: kostyk.karina@student.uzhnu.edu.ua*

Сучасне суспільство характеризується активним способом життя, що, в свою чергу, вимагає відновлення фізичних та духовних сил. Для ефективного відновлення останніх важливе значення мають природні рекреаційні ресурси, а ресурси Карпатського регіону є одними з найкращих та найпопулярніших у країні [1].

Інтенсивний розвиток екологічного, так званого «зеленого», туризму та збільшення потоку рекреантів обумовлюють надмірне антропогенне навантаження на природні зони Карпат, наслідками якого є зменшення екологічної стійкості останніх. Отже, моніторинг динаміки процесів у природних системах є актуальним завданням сьогодення.

Метою наукового дослідження є аналіз загроз екологічної стійкості основних рекреаційних зон Українських Карпат.

Гірська система західної України охоплює 4 області: Закарпатську, Івано-Франківську, Львівську та Чернівецьку. Дана природна гірськолісова екосистема займає 37,0 тис. км<sup>2</sup>, що становить 1% від загальної площі України. Візитною карткою даного регіону є ліс, зокрема, унікальні букові та соснові праліси Карпат. Звідси і впливає високий показник заповідності регіону [2-5]: 15% для Закарпаття, 15,72% для Івано-Франківської області, 12,80% для Чернівецької області та 8,25% для Львівської області.

Екосистема рекреаційних зон Карпатського регіону включає:

- природні зони: ландшафтні, водні, повітряні, кліматичні, бальнеологічні, геолого-географічні;
- природно-антропогенні зони: дендропарки, гірськолижні курортні зони чи оздоровчо-лікувальні зони;
- антропогенні зони: історико-культурні, зооферми, ботанічні сади.

Кількість та різноманітність природних рекреаційних ресурсів Карпат сприяють інтенсивному розвитку рекреаційно-туристичній діяльності: оздоровчо-лікувальні комплекси, гірськолижний спорт, кінний спорт, пішохідні та велосипедні прогулки, рибальство, мисливство, збирання дикорослих трав та ягід, знайомство з геологічними пам'ятками природи (кам'яністі скелі, тунелі, печери, і т.п.), історичними архітектурними спорудами (замки, дерев'яні церкви), тощо.

Цікавість людей до територій Карпат з особливим статусом охорони, унікальності гірських ландшафтів, неповторності рельєфу, мальовничих краєвидів, чистого повітря, різноманітності видів флори і фауни, великих запасів водних ресурсів, в тому числі і мінеральних вод призводить до збільшення кількості рекреантів в досліджуваному регіоні. Цей факт сприяє покращенню економічної ситуації краю, але необхідним є і врахування екологічних аспектів. Адже надмірне антропогенне навантаження на природні ресурси може порушити рівновагу в екологічних системах, призвести до деструктивних змін у об'єктах навколишнього середовища.

Ліси – це один з основних природних рекреаційних ресурсів. Не дарма їх називають «легенями планети». Вони є регулятором клімату, мають незмінне ґрунто- та гідрозахисне значення. Надмірна та неорганізована лісоексплуатація може призвести до збіднення біомаси на місцях вирубок, порушення цілісності лісової підстилки та дернини (що сприятиме водній ерозії та поселенню короїдів у залишках дерев), зменшення фотосинтетичної діяльності лісу, зміни біоценозів та водного балансу. Значних змін в результаті лісоексплуатаційного впливу зазнає видовий та віковий склад лісів, що зменшує можливість підтримання екологічного балансу в природних комплексах.

Зменшення біорізноманіття – це також негативний процес, який має місце при неорганізованій лісгосподарській чи лісорекреаційній діяльності. Вирубка букових лісів призводить до зміни лісової фауни: зменшується чисельність типових лісових ссавців та плазунів, відповідно збільшується популяція гризунів. Зміни хвойно-букових лісів смеречниками зменшують видову різноманітність птахів, змінюються також видовий склад та роль грибів, сприяють розвитку паразитичної мікрофлори.

Значний потік рекреантів на природні зони Карпат призводить до таких деструктивних змін останніх як розвиток ерозійних процесів на схилах, витоπτування та знищення трав'яного покриву чи лісової підстилки, ущільнення ґрунту, пошкодження дерев та чагарників, засмічення території, забруднення водойм, підвищення загазованості повітря (в наслідок великого потоку автотранспорту), відлякування тварин, знищення цінних біологічних видів в результаті незаконних дій (браконьєрства). Варто зазначити, що майже щорічно розвиваються нові види рекреаційних послуг, які не контролюються і прискорюють деградаційні зміни у екосистемах Карпат. Зокрема, останніми роками широкої популярності набули катання на квадро циклах, мотоциклах, польотів над Чорногорським масивом на гелікоптерах. Очевидним є те, що всі ці види транспорту спричиняють значне шумове забруднення, яке пригнічує життєдіяльність рослин і тварин, або можуть призвести до їх загибелі, особливо це стосується дрібних тварин.

Деструктивні зміни рекреаційних систем Карпат спостерігаються і в процесі неправильно організованої фермерської діяльності: створення пасовищ чи сіножатих у межах лісового поясу штучно понижують верхню межу лісу, через поїдання тваринами та витоπτування зменшується біомаса на луках, ущільнюється ґрунт, змінюється його структура та понижується надходження поживних речовин у ґрунт.

Ще однією загрозою екологічної стійкості природних ресурсів Карпатського регіону України є накопичення побутових та будівельних відходів, забруднення водойм комунально-побутовими та промисловими стоками. Крім цього, у холодний період року забруднюється атмосферне повітря за рахунок опалення житла дровами та вугіллями. Особливо це відчутно у долинах гірських річок під час температурних інверсій.

Меліоративний вплив на рекреаційні зони Карпат проявляється в результаті незначного збагачення ґрунту мінеральними та органічними добривами. Для вирощування ранніх овочевих культур вносять отрутохімікати, для боротьби з шкідниками та бур'янами - пестициди. Основні негативні наслідки рільництва виражаються через активізацію площинного та лінійного змиву, зміну водного, теплового та радіаційного режимів, якісного стану води у верхів'ях річок та хімічного складу ґрунтів розораних ділянок.

Неконтрольований та неорганізований видобуток корисних копалин також викликає деструктивні зміни основних природних зон досліджуваного регіону: утворення котлованів, порушення структури ґрунту, забруднення атмосферного повітря, тощо.

Отже, основними загрозами екологічної стійкості природних зон Карпат є неправильна, неорганізована чи незаконна (браконьєрство) антропогенна діяльність, яка може призвести до виснаження природних ресурсів, і забруднення довкілля. Насамперед це виявляється у безконтрольній вирубці лісів, ерозії ґрунтів, забрудненні повітря викидами автомобільних транспортів, забруднення водойм побутовими стоками, зменшенні біорізноманіття.

### Література

1. Данилюк В.О. Характеристика туристично-рекреаційних ресурсів Карпатського регіону. *Географія та туризм*, 2012, 23, 107-113.
2. Екологічний паспорт Закарпатської області за 2019 рік. *Ужгород*: 2020, 186.
3. Екологічний паспорт Львівської області за 2019 рік. *Львів*: 2020, 265.
4. Екологічний паспорт Чернівецької області за 2019 рік. *Чернівці*: 2020, 118.
5. Екологічний паспорт Івано-Франківської області за 2019 рік. *Івано-Франківськ*: 2020, 167.

## АНАЛІЗ ВПЛИВУ ПАТ «ЗАКАРПАТНАФТОПРОДУКТ – МУКАЧЕВО» НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ПРИЛЕГЛИХ ТЕРИТОРІЙ

Дьордяй Є.В., Глух О.С.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища  
e-mail: dordyai.yevhen@student.uzhnu.edu.ua

Нафтовмісні відходи відносяться до речовин 2-3 класу екологічної небезпеки відповідно до українських екологічних стандартів. За даними ЮНЕСКО вони є однією з десяти найбільш небезпечних загроз для планети.

Для людини найбільшу небезпеку становлять низькомолекулярні аліфатичні, нафтові і ароматичні вуглеводні у складі нафтопродуктів. Вони токсичні для серцево-судинної і нервової систем людини. Наприклад, вдихання парів бензину призводить до швидкого руйнування нервової системи і мозку людини. Бензол, що входить до складу бензину, не просто токсичний, але і являє собою канцероген. Деякі речовини в складі нафтопродуктів, наприклад, 3,4-бензапірен, поліциклічний конденсований вуглеводень - є речовиною 1 класу небезпеки, також володіє канцерогенною дією, однак, він більшою мірою накопичується в ґрунті, ніж у воді [1].

У зв'язку з недотримання правил експлуатації та погіршення умов транспортування і зберігання нафтопродукту яке пов'язано з станом нафтопроводу, цистерн та резервуарів, збільшується кількість викидів забруднюючих речовин в навколишнє природне середовище.

Тому, є необхідність посиленого контролю, інструментальних-лабораторних досліджень та спостереження за технічним станом устаткування.

Нафтобаза спеціалізується на прийомі, зберіганні, відпуску та реалізації нафтопродуктів (бензину, дизпалива та інших видів рідкого палива).

Територія площею 7,3582 га огорожена, зонувана. Нафтобаза, по загальній місткості, відноситься до нафтобаз II категорії ( під категорія II-б), з загальною ємкістю резервуарів що експлуатуються, 38 030 м<sup>3</sup>, та нафтопродуктопроводом-відводом від магістрального загальною місткістю – 305, 276 м<sup>3</sup>.



Рис. Знімок нафтобази «Закарпатнафтопродукт-Мукачево» з супутника

Для забезпечення експлуатаційної надійності резервуарів з нафтопродуктом необхідно дотримання правил їх технічної експлуатації, контролю, виявлення і усунення дефектів. Необхідною умовою виконання цих робіт є своєчасний ремонт резервуарів з попередньою зачисткою від залишків нафтопродуктів і їх відкладень. Металеві резервуари підлягають

періодичній зачистці не менше одного разу на два роки, зачистці при необхідності зміни сорту нафтопродукту, звільнення від іржі і води, чергових та позачергових ремонтів, проведення комплексної дефектоскопії та інших експлуатаційних причин [2].

Діагностування резервуарів повинно проводитись відповідно до вимог Правил технічної експлуатації резервуарів МН і нафтобаз і нормативної документації.

Періодичність діагностування:

- часткове - не рідше одного разу на 5 років;
- повне - один раз на 10 років.

Для резервуарів, що відпрацювали розрахунковий термін служби або пройшли капітальний ремонт, періодичність діагностування становить відповідно 4 роки і 8 років.

Забруднювачі потрапляють у ґрунт зі стічними водами або в результаті протікання. При великій концентрації шкідливих речовин територія стає непридатною для сільськогосподарських робіт. Якщо постраждали ґрунтові води, то припиняється водогосподарська діяльність.

Час ремедіації ґрунтів досягає 25 років при концентрації відходів 12 л на квадратний метр. Часовий інтервал залежить від типу ґрунту і погодних умов. Для різних ґрунтів процес самоочищення проходить по-різному. Залежить він і від глибини проникнення продуктів в основу ґрунту:

- до 10 см - слабе забруднення;
- понад 25 см сильна забрудненість.

Оцінка ступеня забруднення поверхневого шару ґрунту леткими вуглеводнями здійснюється за різними показниками, у тому числі за мікробіологічною активністю і вмістом амонію.

Для дослідження ступеня забруднення ґрунту леткими вуглеводнями навколо нафтобази, з урахуванням рози вітрів, були відібрані 12 проб ґрунту методом «конверту», що дасть можливість визначити:

- мікробіологічну активність методом вимірювання інтенсивності розкладання целюлози;
- вмісту іонів  $\text{NH}_4^+$  у ґрунті.

## **Література**

1. Білецький В. С. Основи нафтогазової справи / В. С. Білецький, В. М. Орловський, В. І. Дмитренко, А. М. Похилко. – Полтава : ПолтНТУ, Київ : ФОП Халіков Р.Х., 2017.
2. Шпак О. Г. Нафта і нафтопродукти. – К.: Ясон-К. – 2000. – 370 с.

## **ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РОЗВИТКУ «СОНЯЧНИХ ФЕРМ» У ЗАКАРПАТСЬКІЙ ОБЛАСТІ**

**Мишустін О.О., Роман Л.Ю.**

*Кафедра екології та охорони навколишнього середовища  
e-mail: myshustin.olha@student.uzhnu.edu.ua*

У сучасному суспільстві досить швидкими темпами зросло використання сонячної енергетики та інших альтернативних джерел енергії (вітроенергетика, гідроенергетика, біогаз) [1, 2]. Насамперед це обумовлено національною концепцією екологічної політики України на 2020 та 2030 роки [3]. Адже такий вид енергетики є безпечним як в короткотривалій, так і в довготривалій перспективі. Порівняльний аналіз виробництва та використання сонячної електроенергії на межі двох століть показав їх значну позитивну динаміку. Якщо у минулому столітті в Україні побудовано тільки 1 СЕС (сонячну електростанцію), яка була тривалий час єдиною в країні, то з 2010-2012 років їх кількість складала десятки, а на 2020 рік - сотні.

Метою роботи є показати перспективи освоєння «сонячних ферм» в Закарпатті, розкрити екологічні аспекти, які мають місце при побудові та експлуатації сонячних ферм в області.

Закарпатська область є однією з найменших областей України як за площею, так і за кількістю населення [4]. Серед інших куточків України вона славиться неповторними мальовничими ландшафтами, густою гідрологічною сіткою, запасами мінеральних вод та будівельних корисних копалин, унікальними пам'ятками природи та геологічними пам'ятками, історико-культурними зонами та географічним положенням.

Варто зазначити, що майже 75% території області займають гори, іншу частину – Закарпатська низовина. Саме з цим пов'язана мала кількість земель області, призначена для сільськогосподарського використання: 35,4%, з них 15,7% становить рілля. Це є найнижчий показник по Україні.

Використання СЕС на території Закарпаття за останні 10 років досить зростає. Одним з лідерів регіону в цьому напрямку є ТОВ «Сонячна енергія ПЛЮС», що першу СЕС в області побудувала ще в 2012 році. Станом на 2020 рік кількість встановлених сонячних електростанцій в області досягла 1400. Насамперед цей факт обумовлений економічними проблемами країни в цілому та кліматичними особливостями регіону. Зокрема, Закарпаття серед інших областей країни отримує найбільшу кількість сонячних променів [4]: 2025 год з максимально можливих 4045 год. Це означає, що сонячну енергію в області можна ефективно використовувати впродовж року, винятки складають тільки два зимові місяці: грудень та січень. Закономірно, що найбільш ефективними для використання геліоенергетики в регіоні є травень та літні місяці. В липні спостерігається максимальна сума радіаційного балансу (8,8ккал/см<sup>2</sup>), на грудень припадають найменші значення радіації. Річні значення сумарної радіації у низинних районах на 16% більші, ніж у гірських місцевостях.

Ідея створення «Сонячних ферм» - це ідея не просто використання СЕС, а поєднання геліоенергетики з іншими видами антропогенної діяльності, в першу чергу агропромислового комплексу: вирощування овочів та фруктів, розведення зооферм, тощо.

Розвиток таких ферм на території Закарпаття, на нашу думку, сприятиме ефективному раціональному використанню і низинних, і передгірних, і гірських систем області в напрямку агросфери без шкідливого впливу на довкілля.

Екологічні аспекти використання «сонячних ферм» в Закарпатті можна представити наступним чином:

- сучасні сонячні панелі можуть експлуатуватися впродовж 25-30 років, що надасть можливість зменшити об'єм «електронного сміття», яке має місце при частій заміні технологічних панелей;
- енергія сонця – це невичерпний ресурс;
- надасть можливість задіяти під будівництво вільні чи малоефективні площі земельних ділянок (в першу чергу, це можуть бути фасади чи дахи фермерських приміщень);
- можливість вирощувати ранні овочеві культури в теплицях;
- можливість вирощування низькорослих сільськогосподарських (картопля, морква, буряк, тощо) чи плодово-ягідних культур (чорну смородину, порічки, агрус, малину, тощо);
- нагрівання води для різних цілей сільськогосподарських робіт (тваринництво, полив садових культур, тощо);
- підтримання температурних вимог, вологості повітря у приміщенні для належного зберігання сільськогосподарської продукції;
- встановлення електропаркану, що є необхідним у зоофермах чи науково-дослідницьких центрах, природно-заповідних територіях;
- опалення виробничих приміщень без шкідливих викидів у атмосферне повітря;
- СЕС мають високу ступінь автоматизації всіх процесів, тому не вимагають значної кількості обслуговуючого персоналу.
- при роботі СЕС не створюється шум чи вібрація, які можуть відлякувати тварин;
- можливість встановлення відеокамер на ділянках з цінними видами біологічних ресурсів;
- обсяг виробництва енергії стабільний з року в рік;
- у сучасних сонячних батареях фотоелементи вкриті дуже тонким склом, що підвищує продуктивність та вогнестійкість панелей (отже, зменшує імовірність можливих випадків пожеж);
- СЕС ефективно працюють в специфічних середовищах сільськогосподарських виробництв, де високий рівень амоніаку та пилу, зберігаючи довгий термін експлуатації панелей в цих умовах.

Таким чином, освоєння «сонячних ферм» у Закарпатті надасть можливість покращити соціально-економічний та екологічний стан даного краю. Розвиток «Сонячних ферм» у області сприятиме ефективному та раціональному використанню природних ресурсів місцевості не тільки в рекреаційно-туристичній діяльності, а і в напрямку агросфери без негативного антропогенного впливу на об'єкти навколишнього середовища.

### Література

1. Мисак Й.С., Возняк О.Т., Дацько О.С., Шаповал С.П. Сонячна енергетика: теорія та практика: монографія, Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2014. 340 с.
2. Дзяди́кевич Ю.В., Буряк М.В, Любезна І.В. Розвиток сонячно енергетики в Україні. *Інноваційна економіка*, 2018, 1-2, 120-125.
3. Проект Закону про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року. Офіційний сайт Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України. Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/timeline/Nacionalna-ekologichna-politika.html>
4. Екологічний паспорт Закарпатської області за 2019 рік. Ужгород: 2020, С.186.

## СКРИНІНГ ВМІСТУ АНТИОКСИДАНТІВ У ТРАДИЦІЙНИХ ЗАКАРПАТСЬКИХ ВИНАХ

<sup>1</sup>Помазанова А.І., <sup>1</sup>Сухарев С.М., <sup>2</sup>Сухарева Т.С.

<sup>1</sup>Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

<sup>2</sup>Закарпатський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС

e-mail: serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

Виноград (*Vitis vinifera L.*) є одним із найдавніших окультурених людиною рослин. Історія його використання людиною, тобто історія виноробства, нараховує принаймні 6000 років. Серед продуктів виноградарства особливе місце посідають вина, які стали культовим напоєм багатьох народів. Виноградні вина – це напої, які одержують у результаті спиртового бродіння виноградного суслу або мезги.

Закарпаття – це історичний виноградний край. Існують дані про те, що виноградна лоза потрапила сюди ще в X столітті, але активне виноробство тут почалося у XIII столітті. За рахунок особливості кліматичних умов у Закарпатській області та хімічного складу ґрунтів, закарпатські виноградні вина добре відомі у світі. Сьогодні ця галузь народного господарства поступово відновлює свої позиції в області. Згідно районування території України за виноградними зонами, у Закарпатській області нараховується одна виноградарська зона (макрозона) і 12 природно-винаградарських районів (мікрозон), які знаходяться у межах 4 адміністративних районів, на долю яких припадає 3 тисячі 400 га станом на 2017 рік. Провідними районами виноградарства та виноробства у Закарпатті є Берегівський, Мукачівський і Ужгородський райони. Якщо розглядати домінуючі сорти винограду, які вирощують в Закарпатській області, то домінує сорт «Ізабелла» (біля 63% площі виноградників), «Каберне Совіньйон» (біля 10% площі), «Трам'єр рожевий» (біля 8% площі), «Мерло» (біля 3% площі). Інші сорти винограду є менш поширеними в області і займають разом біля 16% площі.

Вино, не будучи продуктом перегонки, містить ряд поживних і біологічно активних речовин, корисних для організму людини. До числа таких речовин відносяться:

- органічні кислоти (винна, яблучна, лимонна, бурштинова та інші);
- вуглеводи, у т.ч. полісахариди;
- нітрогеновмісні органічні речовини;
- фенольні, дубильні та фарбувальні речовини;
- водорозчинні вітаміни (групи В, вітамін Н, вітамін С).

Серед найбільш цінних компонентів виноградних вин можна виділити фенольні сполуки, які формально можна об'єднати у кілька груп:

- сполуки з одним ароматичним кільцем: прості феноли, фенокислоти, феноспирти і їх глікозиди; оксикоричні кислоти та їх похідні, лігани, кумарини, тощо;

- сполуки з двома ароматичними кільцями: катехіни, лейкоантоціанідини, антоціанідини, флавонони, флавоноли, флаволи, халкони, аурони, флаволи-2, дегідрохалкони;

- полімерні фенольні сполуки (дубильні речовини): галотаніни, елаготаніни, тощо.

Особливістю фенольних сполук є їх антиоксидантна дія, а також протипухлинна (антоціани), протизапальна та капілярозміцнююча дія. Антиоксидантна дія фенольних сполук пов'язана із захистом клітинних мембран (фосфоліпідів) від окиснення, а також попередженням розвитку вільнорадикального (оксидантного) пошкодження клітинних структур організму. Саме з цим і пов'язаний так званий «французький парадокс», тобто у 2016 році найнижча смертність серед дорослого населення від ішемічної хвороби серця у Європі спостерігалась саме у Франції, де вживають найбільшу кількість вина на одиницю населення. Важливим є синергетичний «позитивний» ефект впливу фенольних сполук, особливо у поєднанні з антоціанами.

Серед різних видів виноградного вина слід виділити червоні, адже вони найбільш багаті на поліфенольні сполуки. Усереднені дані по вмісту фенольних сполук у червоному вині (мг/дм<sup>3</sup>) є такими: мальвідин (Malvidin) – 400; катехін (Catechin) – 200; кавова кислота (Caffeic acid) – 165; кверцитин (Quercetin) – 100; галова кислота (Gallic acid); ресвератрол (Resveratrol) – 7, що представлено на рис.

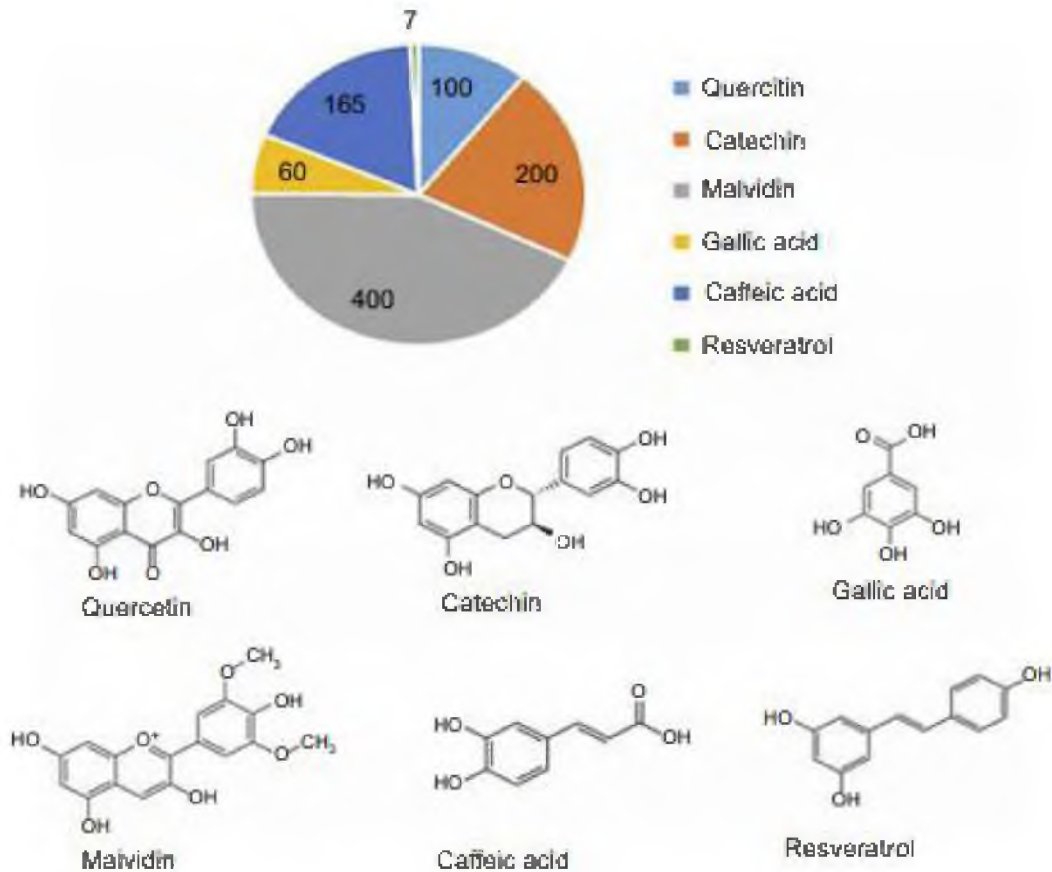


Рис. Кількісний вміст основних поліфенолів у червоних винах (мг/дм<sup>3</sup>) та їх структурні формули.

Як вже зазначалося, на Закарпатті серед червоних сортів винограду домінують «Ізабелла», «Каберне Совіньйон» та «Мерло». Тому нами проведено скринінг вмісту антиоксидантів (фенольних сполук) у традиційних закарпатських винах. Встановлено, що в залежності від району вирощування винограду та кліматичних умов (для різних років врожаю), вміст фенольних сполук суттєво відрізняється. Найвищий вміст поліфенольних сполук спостерігається у вині із винограду сорту «Каберне Совіньйон», а найменший – із винограду сорту «Ізабелла».

## ПОЛІМЕРИ І ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ: ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ

Шикула В.В., Сухарев С.М.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

e-mail: serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

Для задоволення потреб у зручних матеріалах з певними експлуатаційними характеристиками, які б могли замінити природні, людство винайшло полімерні матеріали. Вони показали свою практичність, зокрема вони є добрими електро- і теплоізоляторами, мають відносну стійкість до дії факторів довкілля, володіють пластичністю та іншими властивостями. В той же час, полімерні матеріали створили іншу глобальну проблему – утилізація полімерів. Не можна оминати і факт засмічення водних об'єктів полімерними матеріалами, що особливо шкодить гідробіонтам. Крім того, деякі полімерні матеріали під дією факторів навколишнього середовища можуть бути джерелом надходження у водне середовище пластифікаторів, які є токсичними речовинами.

Серед найбільш поширених полімерів, які знайшли практичного застосування, можна виділити поліетилентерефталат (ПЕТ) – 25% від загального виробництва, поліетилен (високого і низького тиску) – по 15% кожний, поліпропілен – 13%, полістирол – 6%, полівінілхлорид – 5%, інші полімери використовуються значно у меншій кількості. У країнах Євросоюзу (Директива 94/62/ЄС) розроблена система ідентифікації полімерів – нумерація від 1 до 19 (деякі представлені у табл.). Важливим є можливість вторинної переробки полімерів, що позначається кільцем Мебіуса (це є символ можливості повторного використання та перероблення у формі трьох переплетених послідовних стрілок, які утворюють трикутник).

**Таблиця.** Деякі характеристики окремих полімерних матеріалів

Назва полімеру	Символ (позначка)	Безпечність і можливість вторинної переробки	Вироби (застосування)
Поліетилен		Безпечний для харчового використання. Підлягає вторинній переробці	Пакети, плівки, труби, каністри, цистерни, бутлі
Поліпропілен		Безпечний для харчового використання. Підлягає вторинній переробці	Меблі, побутова техніка, іграшки, чохла
Полістирол		Потенційно небезпечний, особливо при горінні. Переробці підлягає лише пінополістирол	Одноразовий посуд, пакувальні матеріали, теплоізоляційні матеріали
Полівінілхлорид		Потенційно небезпечний для харчового використання. Практично не переробляється. При спалюванні може виділяти в повітря діоксини	Тара для побутової хімії
Поліетилен-терефталат		Небезпечні для харчового використання при тривалому контакті, потраплянні світла, нагріванні. Спалювання неприпустиме. Підлягає вторинній переробці	Пляшки для напоїв, шланги, тощо



## ОЦІНКА СТАНУ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ У М. УЖГОРОД

Дмитришин О. О., Трапезнікова Л. В.  
Кафедра екології та охорони навколишнього середовища  
e-mail: olya22dmytryshyn@gmail.com

В Ужгороді встановлено 5 станцій моніторингу стану атмосферного повітря. Систематичні спостереження здійснюються на двох стаціонарних постах (ПСЗ – пост спостереження забруднення), ПС31- розташований на пр. Свободи 2, ПС32- розташований на вул. Паризької комуни 2, відбір проб проводиться чотири рази на добу за вмістом основних забруднювальних речовин, а саме: пилу, діоксиду сірки та азоту, оксиду вуглецю та специфічних речовин (оксид азоту, розчинені сульфати, сірководень, фенол, фтористий та хлористий водень, аміак, формальдегід, бензапірен, важкі метали)[1].

Станції моніторингу встановлено мешканцями міста, незалежними проектами, організаціями та органами місцевого самоврядування, такими як: EcoCity, Український гідрометеорологічний центр, Головний центр спеціального контролю.

У лютому 2021 року на хімічному факультеті був розміщений прилад громадського контролю за станом повітря. Він постійно вимірює всі головні забруднюючі речовини такі як: пил – 2,5 мікрметра (мкм), 10 мкм, температура, вологість, атмосферний тиск, радіаційний фон, CO<sub>2</sub>, формальдегід, аміак, діоксид азоту, монооксид вуглецю. Це дає змогу в режимі реального часу спостерігати за цими показниками. Вимірювання проводяться 24/7, кожні 10 хвилин оновлюючи результат[2].

Усе вище перераховане дає змогу постійно контролювати стан забруднення атмосферного повітря в місті і спостерігати за вмістом формальдегіду, зважаючи на те, що в Ужгороді він є найбільшим забруднювачем повітря. Контроль забруднення атмосферного повітря надзвичайно важливий адже забруднене повітря викликає масу захворювань таких як: ларингіт, фарингіт, хронічний і астматичний бронхіт, хронічні хвороби легень та хвороби внаслідок яких утворюється рак легень.

Для характеристики рівня забруднення атмосферного повітря застосовують індекс якості повітря (AQI-Airqualityindex). Чим вищий індекс забруднення, тим більшим є шкідливий вплив на довкілля забруднюючих речовин. Якщо індекс збільшиться, значна частина населення зіткнеться з серйозними наслідками для здоров'я. У різних країнах є свої показники якості повітря відповідно до різних національних стандартів. Індекс якості повітря зазвичай об'єднують в діапазони. Кожному діапазону присвоюється ідентифікатор, код кольору і рекомендації охорони здоров'я, [3] як представлено в таблиці 1.

Таблиця 1. AQI.

AQI	Категорія	Наслідки для здоров'я
0-50	Хороший (Зелений)	Мінімальний вплив
51-100	Задовільний (Світло зелений)	Може викликати незначний дискомфорт при диханні у чутливих людей. Не рекомендується займатись спортом на вулиці.
101-150	Помірно забруднений (Жовтий)	Може спричинити дискомфорт при диханні у людей із захворюваннями дихальних шляхів, таких як астма, а також у людей з серцевими захворюваннями. Діти та літні люди зазнають найбільшого негативного впливу. Заняття спортом на вулиці заборонені.
151-200	Високий (Помаранчевий)	Спричиняє дискомфорт при диханні у здорових людей. Людям із серцево-судинними і легеневими захворюваннями категорично заборонено перебувати на вулиці. Заняття спортом на вулиці заборонені.
201-300	Дуже високий (Червоний)	Може викликати респіраторні захворювання у здорових людей при тривалому впливі. Людям із серцево-судинними і легеневими захворюваннями категорично заборонено перебувати на вулиці. При такому забрудненні існує ризик інсульту та інфаркту у людей похилого віку. Заняття спортом на вулиці заборонені.
300+	Небезпечний (Бордовий)	Впливає навіть на здорових людей, і може спричинити серйозні наслідки для їх здоров'я. Людям із серцево-судинними захворюваннями категорично заборонено перебувати на вулиці. Негативні наслідки можуть виникнути навіть під час легкої фізичної активності. Існує ризик інсульту та інфаркту.

Моніторинг радіаційної обстановки здійснює Головний Центр Спеціального Контролю (ГЦСК) На рис.1 представлені станції моніторингу радіаційної обстановки[4]. Головний центр спеціального контролю виконує функції Національного центру даних Національної системи сейсмічних спостережень та підвищення безпеки проживання населення у сейсмонебезпечних регіонах, Національного центру даних Міжнародної системи моніторингу Організації Договору про всеосяжну заборону ядерних випробувань (ОДВЗЯВ), та проводить контроль технічними засобами за сейсмічною і радіаційною обстановкою, а також здійснює інфразвукові, геомагнітні та радіотехнічні дослідження [4].

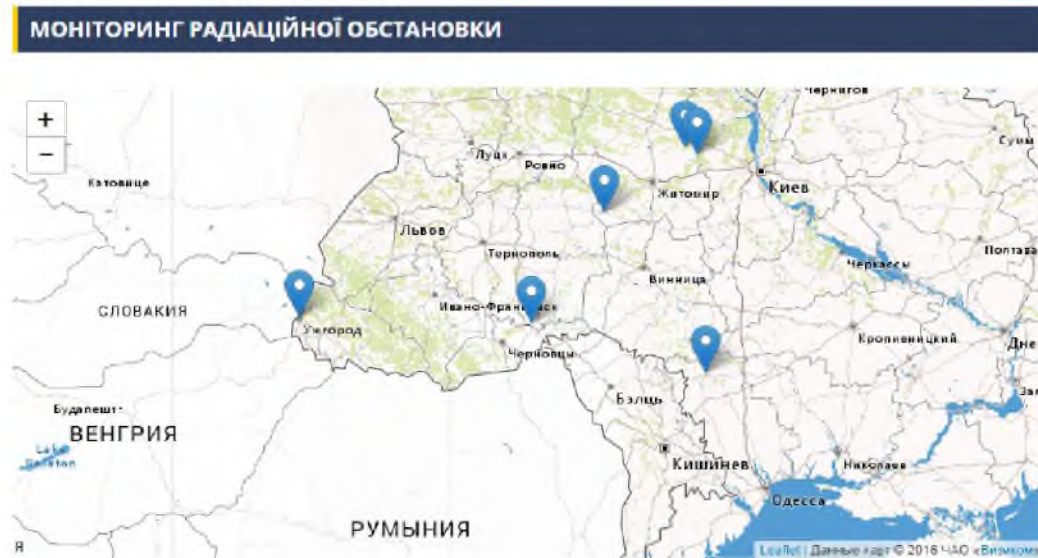


Рис.1. Станції моніторингу радіаційної обстановки [4].

Радіаційний контроль здійснюється з метою:

- контролю за наявністю радіоактивних речовин в атмосфері, що дозволяє встановити факт аварій на АЕС та підприємствах, які використовують радіоактивне паливо;
- контролю за дотриманням договорів про заборону випробувань ядерної зброї[4].

Як видно з даних представлених в таблиці 2 радіаційний стан в місті Ужгород має допустимі значення рівня радіаційного фону згідно норм радіаційної безпеки.

Таблиця 2. Радіаційний стан у пунктах спостереження ГЦСК[4].

Дата/Час вимірювання	Кам'янець-Подільський, Хмельницька обл.	Балта, Одеська обл.	Городок, Житомирська обл.	Ужгород, Закарпатська обл.	Малин, Житомирська обл.	Льбар, Житомирська обл.
	Потужність дози, мкР/год					
27.04.2021 15:00:00	14.0	13.0	10.0	13.0	10.0	14.0
27.04.2021 09:00:00	13.0	13.0	10.0	13.0	10.0	17.0
27.04.2021 03:00:00	14.0	13.0	10.0	13.0	10.0	16.0
26.04.2021 21:00:00	13.0	13.0	10.0	13.0	10.0	17.0
26.04.2021 15:00:00	14.0	13.0	10.0	13.0	10.0	16.0
26.04.2021 09:00:00	13.0	13.0	10.0	13.0	10.0	17.0
26.04.2021 03:00:00	13.0	13.0	9.0	13.0	10.0	16.0
25.04.2021 21:00:00	13.0	13.0	9.0	13.0	11.0	14.0
25.04.2021 15:00:00	14.0	13.0	10.0	13.0	10.0	13.0
25.04.2021 09:00:00	13.0	13.0	10.0	13.0	10.0	17.0

Примітка: Допустиме значення рівня радіаційного фону згідно Норм радіаційної безпеки України (НРБН-97) - 30 мкР/год

Як учасник міжнародних проектів ГЦСК має доступ до мережі Міжнародної системи радіонуклідного моніторингу ОДВЗЯВ. Так, з метою отримання узагальнених даних про радіонуклідний склад атмосферного повітря в Україні та на території Земної кулі, прогнозування напрямку їх поширення в ГЦСК, проводиться аналіз даних з радіонуклідних станцій Міжнародної системи радіонуклідного моніторингу ОДВЗЯВ [4] дані представлено на рис.2.

Міжнародна система радіонуклідного моніторингу ОДВЗЯВ

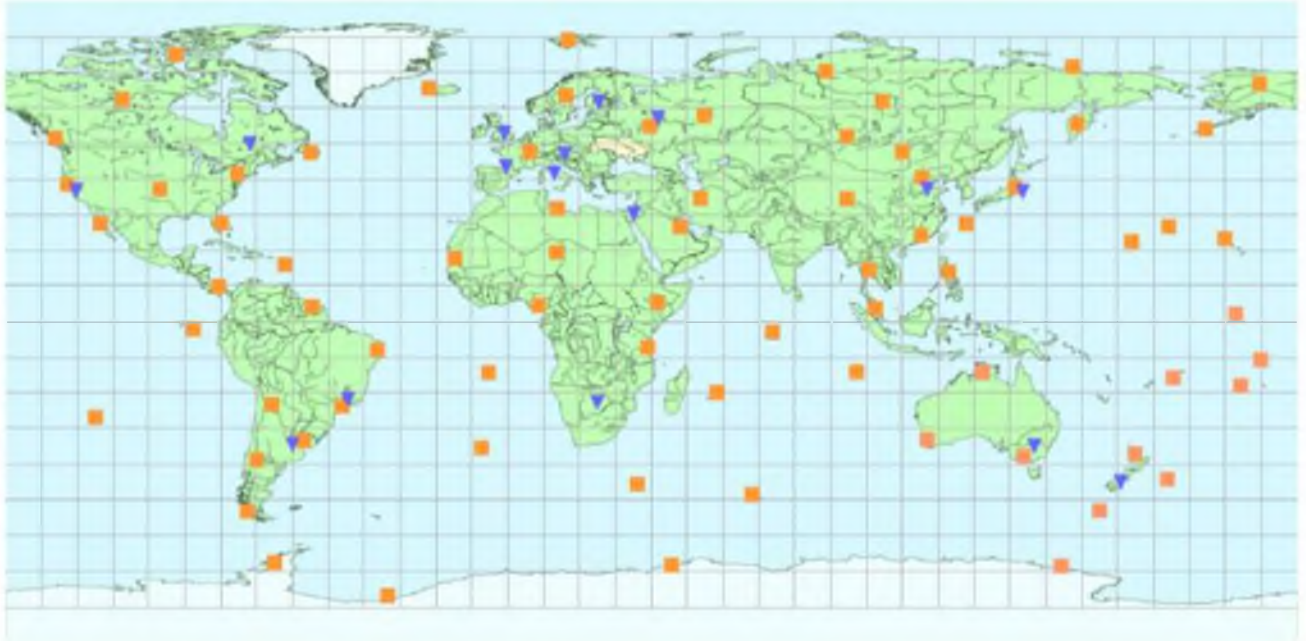


Рис.2. Міжнародної системи радіонуклідного моніторингу ОДВЗЯВ [4].

Аналіз причинно-наслідкових зв'язків даних досліджень дозволяє зробити висновок, що основним забруднювачем атмосферного повітря у м. Ужгород є автотранспорт, в тому числі і транзитний адже в місті кожен другий мешканець має автомобіль.

Вивчення та аналіз погодних умов м. Ужгорода дозволив констатувати що 255 днів у році в місті спостерігається повний штиль, в основному, за рахунок наявності антициклонів з вектором швидкості спрямованих у приземну область. Як наслідок, підвищення забруднення атмосферного повітря в м. Ужгород та його негативний вплив на здоров'я людей.

### Література

1. Рівень забруднення атмосферного повітря у місті Ужгород –27 квітня 2021.– Режим доступу: <https://www.saveecobot.com/maps/uzhhorod>
2. Результати проекту «Ужгороде! Дихай на повні груди!» презентували на хімічному факультеті –18 лютого 2021.– Режим доступу: <https://uzhnu.edu.ua/uk/news/rezultati-proyektu-uzhgorode-dihaj-na-povni-grudi-prezentovali-na.htm>
3. Індекс якості повітря. Режим доступу: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Індекс\\_якості\\_повітря](https://uk.wikipedia.org/wiki/Індекс_якості_повітря)
4. Головний центр спеціального контролю. Режим доступу: <https://gcsk.gov.ua/> офіційний сайт

## ЗМІСТ

Програма Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» 2021 р.	
Секція неорганічної хімії	3
Секція аналітичної хімії	4
Секція органічної хімії	5
Секція фізичної та колоїдної хімії	6
Секція екології та охорони навколишнього середовища	7
Тези доповідей	
Буштин А.В., Барчій І.Є., Погодін А.І., Філем М.Й. УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $TlInP_2Se_6$	8
Кирлик Ю.І., Барчій І.Є., Погодін А.І., Філем М.Й. ВЗАЄМОДІЯ В КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $TlInSe_2-TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$	10
Росоха І.В., Погодін А.І., Кохан О.П. ОДЕРЖАННЯ СУПЕРІОННОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНІДІВ З СТРУКТУРОЮ АРГІРОДИТІВ	13
Немеш К.М., Філем М.Й., Сабов М.Ю. ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СИНТЕЗУ $Na_3Fe_2(PO_4)_3$	15
Шандра А. М., Мункачі О.Й., Філем М.Й., Сабов М.Ю. УТОЧНЕННЯ ФАЗОВОЇ ДІАГРАМИ $Cu_2Se - Sb_2Se_3$	17
Галега О.В., Базель Я.Р. ЗНАЧЕННЯ РЕГУЛЬОВАНИХ ГІДРОФІЛЬНИХ РОЗЧИННИКІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ	19
Козурак І.В., Сухарева Т.С., Сухарева О.Ю. СПОНУКАННЯ ШКОЛЯРІВ ДО ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ В УМОВАХ ДИСТАНЦІЙНОГО НАВЧАННЯ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ В ДОМАШНІХ УМОВАХ	21
Русин В.М., Капшин С.О. ВИКОРИСТАННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У МЕДИЦИНІ	24
Русин В.М., Попович Н.Д. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ В КОСМЕТОЛОГІЇ	27
Григорка Г. В., Фізер М.М., Сливка М.В. ОДЕРЖАННЯ 1,3-ТІАЗОЛО[2,3-с][1,2,4]ТРИАЗОЛЬНИХ СИСТЕМ З ДОВГИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ	29
Мігалко В.М., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ АЛКЕНІЛПРИМІДИНІВ З АРИЛТЕЛУРТРИГАЛОГЕНІДАМИ	31
Плиска В.І., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ N-АЛКЕНІЛЬНИХ 2-ТІОКСОХІНАЗОЛОНІВ	34
Сабо Т.Ш., Запотоцький М.А., Кут М.М., Кут Д.Ж., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ 2,3-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ХІНОЛІНУ	36

Кремса С.В., Мільович С.С. ВПЛИВ ОКИСНЮВАЧІВ НА СОРБЦІЮ ФЕРУМУ НА СОКИРНИЦЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ	39
Вовчанська М.С., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Козьма А.А., Гомонай В.І. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА ПЕРСПЕКТИВ ВИДОБУТКУ Й ПРОМИСЛОВОЇ ПЕРЕРОБКИ КОМПОНЕНТІВ ПРИРОДНОГО ГАЗУ В УКРАЇНІ ТА СВІТІ	41
Райчинець Л.В., Голуб Н.П., Федорішко М.І., Гомонай В.І. ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ м. УЖГОРОДА ТА ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ	44
Качмазов У.-Т.Р., Стерчо І.П. РОЗВИТОК ТВОРЧИХ ЗДІБНОСТЕЙ УЧНІВ ПРИ ЗМІЩАНІЙ ФОРМІ НАВЧАННЯ В ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННІ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	46
Гернешій Я.М., Козьма А.А., Голуб Н.П. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОСФОРВМІЩУЮЧОГО КАТАЛІЗАТОРА	48
Гурч А.В., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Козьма А.А., Гомонай В.І. ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТАНУ НА РІЗНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ	50
Гасинець І.І., Козьма А.А., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І. ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА	52
Гартман Е.Ю., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гомонай В.І. ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	54
Бажів І.І., Козьма А.А., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І. СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Co}_3(\text{PO}_4)$	56
Давида Д.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. КРИСТАЛОЕНЕРГЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОФОСФАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ	59
Костик К.М., Роман Л.Ю. ЗАГРОЗИ ЕКОЛОГІЧНОЇ СТІЙКОСТІ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЗОН УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ	61
Дьордяй Є.В., Глух О.С. АНАЛІЗ ВПЛИВУ ПАТ «ЗАКАРПАТНАФТОПРОДУКТ – МУКАЧЕВО» НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ПРИЛЕГЛИХ ТЕРИТОРІЙ	63
Мишустін О.О., Роман Л.Ю. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РОЗВИТКУ «СОНЯЧНИХ ФЕРМ» У ЗАКАРПАТСЬКІЙ ОБЛАСТІ	65
Помазанова А.І., Сухарев С.М., Сухарева Т.С. СКРИНІНГ ВМІСТУ АНТИОКСИДАНТІВ У ТРАДИЦІЙНИХ ЗАКАРПАТСЬКИХ ВИНАХ	67
Шикун В.В., Сухарев С.М. ПОЛІМЕРИ І ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ: ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ	69
Дмитришин О.О., Трапезнікова Л.В. ОЦІНКА СТАНУ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ У М. УЖГОРОД	71
ЗМІСТ	74

Розтиражовано з готових оригінал-макетів  
Видавництво «Говерла»  
тираж 60 прим.