

**Рис.1.** Спектри світлопоглинання в системі «барвник-ДДС» - *a* та відповідні зміни оптичної густини при фіксованих довжинах хвиль - *б* від концентрації ДДС. (Shimadzu UV-2600).

У той же час було встановлено, що  $\beta$ -циклодекстрин руйнує  $H^*$ -агрегати, внаслідок захоплення молекул аПАР у свою порожнину, але не молекули барвника. Використовуючи останній ефект нами була розроблена нова проста та експресна спектрофотометрична методика визначення  $\beta$ -циклодекстрину у фармпрепаратах (Корвалтаб) з використанням  $H^*$ -агрегатів з ДДС. Рівняння градувального графіку  $A(612\text{nm})=0,1863+0,455C$ ,  $R^2=0,9902$  де  $C$ -концентрація ЦД виражена у г/л. Відносне стандартне відхилення для 5 зразків склало 0,035. Оцінена селективність реакцій більш як до 50 неорганічних та органічних речовин іонного та нейтрального характеру. При спектрофотометричному визначенні гепарину відповідні рівняння для двох різних довжин хвиль відрізняються: при 472 нм ( $A = 34579C + 0,2181$ ,  $R^2 = 0,998$ ), і для 612 нм ( $A = -67154C + 1,2209$ ,  $R^2 = 0,9842$ ), де  $C$ - концентрація гепарину у моль/л).

З'ясовані деякі спектрально-люмінесцентні характеристики різних форм, причому, у водних розчинах спектри флуоресценції мономерних форм барвників зміщені більш як на 90 нм відносно спектрів світлопоглинання (Стоксове зміщення), а досліджені  $H^*$ -агрегати майже не проявляють флуоресценції.

### Література

1. Krämer, J., Kang, R., Grimm, L. M., De Cola, L., Picchetti, P., Biedermann, F. (2022). Molecular probes, chemosensors, and nanosensors for optical detection of biorelevant molecules and ions in aqueous media and biofluids. *Chemical reviews*, 122(3), 3459-3636.
2. Bricks, J. L., Slominskii, Y. L., Panas, I. D., Demchenko, A. P. (2017). Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review. *Methods and applications in fluorescence*, 6(1), 012001.
3. Hestand, N. J., Spano, F. C. (2018). Expanded theory of H-and J-molecular aggregates: the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer. *Chemical reviews*, 118(15), 7069-7163.
4. Wei, K., Wu, Y., Li, P., Zheng, X., Ji, C., Yin, M. (2023). Modulating planarity of cyanine dye to construct highly stable H-aggregates for enhanced photothermal therapy. *Nano Research*, 16(1), 970-979.
5. Egorov, V. V. (2017). Nature of the optical band shapes in polymethine dyes and H-aggregates: dozy chaos and excitons. Comparison with dimers,  $H^*$ -and J-aggregates. *Royal Society Open Science*, 4(5), 160550.
6. Khan, J. M., Malik, A., Ahmed, M. Z., Ahmed, A. (2022). SDS modulates amyloid fibril formation and conformational change in succinyl-ConA at low pH. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 267, 120494.

## ОПТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ

Федорко В.В., Сухарева О.Ю.

Кафедра аналітичної хімії

e-mail: [fedorko.violetta@student.uzhnu.edu.ua](mailto:fedorko.violetta@student.uzhnu.edu.ua)

Алюміній відноситься до найпоширеніших хімічних елементів у літосфері, але за рахунок амфотерних властивостей він є досить рухомим у довкіллі і, в залежності від рН середовища, може перебувати у вигляді різних сполук. Його висока рухомість у об'єктах довкілля зумовлена, також, здатністю іонів алюмінію утворювати комплексні сполуки з гумусовими речовинами, що сприяє міграції його сполук і біокумуляції. При цьому, іони алюмінію є відносно токсичними, пригнічують водні організми та подавляють активність слинних і шлункових ферментів, а також призводять до зростання частоти захворювань на енцефалопатію, хвороби Альцгеймера і Паркінсона, анемію, тощо. Тому контроль вмісту сполук алюмінію у природних об'єктах і продуктах харчування є завжди актуальним [1].

Не дивлячись на інтенсивний розвиток науки та техніки, спектрофотометричне визначення елементів є широко використовуваним в аналітичній практиці. Важливим завданням сучасної аналітичної хімії є розробка таких методів визначення, які б характеризувалися високою чутливістю, експресністю, селективністю, простотою і доступністю експлуатації, надійністю та низькою собівартістю. Такими критеріями і володіють методи фотометрії та спектрофотометрії. На їх основі розроблено цілий ряд методик визначення великої кількості елементів, в тому числі і Алюмінію.

Визначення Алюмінію спектрофотометричним методом є найбільш доречним. Адже, дослідження нових органічних реагентів, які дозволяють зменшити затрати часу на визначення елемента і підвищити точність аналізу є актуальним завданням спектрофотометрії. Сучасні методики визначення є досить трудомісткими і ряд закономірностей не зрозумілий, тому проблема визначення елементів залишається актуальною.

Спектрофотометрія використовується для вимірювання поглинання світла зразком. Алюміній має характеристики поглинання світла в інфрачервоній області, що може бути використано для визначення його кількості у різних зразках [1]. Інший метод - фотометрія. Даний метод використовується для вимірювання інтенсивності світла, яке проходить крізь зразок. У разі з Алюмінієм, вимірюється відбивна здатність на хвилі довжини від 200 до 1000 нм. Цей метод також може бути використаний для визначення кількості Алюмінію у зразках[2].

Для визначення іонів Алюмінію широко застосовують трифенілметанові барвники. Ця група методів базується на використанні виключно органічних елементів, оскільки атом Алюмінію не володіє хромофорними властивостями, застосовані реагенти, зазвичай є промисловими барвниками такими як: алюмінон ( $\epsilon=1,4 \times 10^4 \text{ л/моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), ксиленовий оранжевий ( $\epsilon=2,1 \times 10^4 \text{ л/моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), стильбазо ( $\epsilon=1,8 \times 10^4 \text{ л/моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), метилтимоловийсиній ( $\epsilon=1,9 \times 10^4 \text{ л/моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ) і тд.[3]. Ці реактиви не мають високої чутливості. Хоча еріохром ціанін R [4] має високу чутливість ( $\epsilon=6,5 \times 10^4 \text{ л/моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), вимагає жорсткого контролю рН і температури.[5].

Крім того, для реагентів, таких як хромазуrol S [4] і пірокатехіновий фіолетовий, необхідно використовувати деякі поверхнево-активні речовини для підвищення селективності та чутливості методів [6]. Крім того, використовуючи такі реагенти, як 8-гідроксихінолін і алізарин [7], потрібні деякі методи розділення, наприклад екстракція. Однак деякі з проблем методу, заснованого на спектрофотометрії, полягають у серйозних перешкодах Fe(III), Mn(II) і F<sup>-</sup>, які широко присутні в об'єктах навколишнього середовища, і його чутливість недостатньо висока для визначення низьких концентрацій Al<sup>3+</sup> іону.

Серед великої кількості оптичних методів, які використовуються для визначення Алюмінію в різних зразках, як альтернативний метод, широке застосування має також метод комплексонометричного титрування [8]. Саме апробацією методики комплексонометричного визначення Алюмінію ми розпочали дану експериментальну роботу. Нами показано можливість комплексонометричного визначення Алюмінію на стандартних розчинах для різних концентрацій аналіту. Окрім того, ми провели апробацію методики фотометричного визначення Алюмінію з реагентом хромазуrol S [9]. Фотометричне визначення Алюмінію з використанням реагенту хромазуrol S є актуальним методом, який знаходить широке застосування в хімічному аналізі. Цей метод заснований на вимірюванні поглинання світла розчином Алюмінію та хромазуrolу S, він є простим у виконанні, чутливим та має високу точність результатів.

Обидва методи є надійними для визначення Алюмінію у різних зразках, але мають свої особливості і вимоги щодо умов виконання аналізу. Ці методи можуть бути використані для визначення Алюмінію у різних об'єктах, таких як руда, сплави, харчових продуктах або водних розчинах. Вибір методу залежить від конкретних вимог дослідження і доступності необхідного обладнання та реагентів. Нами показано, що обидві апробовані методики визначення Алюмінію є конкурентоспроможними, дають можливість визначати Алюміній на рівні його гранично-допустимих концентрацій.

### Література

1. Аналітична хімія: навчальний посібник для студентів вузів. І. С. Гриценко, В. В. Болотов. Х.: НФаУ, 2017. 504 с.
2. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: ДонНУ, 2009. 415 с.
3. Spectrophotometric determination of fluoride in drinking water using aluminium complexes of triphenylmethane dyes. *Water SA*. July 2012, 38(4), 543-548.
4. Ershova N.I., Ivanov V. M. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminium with eriochromecyanine R by diffuse reflection spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*. 2000. V. 408. P. 145–151.
5. Determination of Trace Aluminum with Eriochrome Cyanine R after Cloud Point Extraction, Ozra Mortaz Hejri, Elaheh Bzorgzadeh, Mojtaba soleimani and Rafat Mazaheri Department of Chemistry, Faculty of Science, Lahijan Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 1616, Lahijan, Iran.
6. Pyrocatechol Violet in new optical methods for determining aluminum, April 2008, *Journal of Analytical Chemistry*. 63(4): 342-348.
7. Zaid Noor Obaid Al-Husseini, Maiada Abdaula Adnan, Maha Abid AL-Hussain. Determination of Aluminum (III) by Alizarin DYE in Pharmaceutical Sample and Aqueous Solution. *The Egyptian Journal of Hospital Medicine*. 89(2). October 2022, 7600-7607.
8. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі: Навч. посібник для студ. вищ. мед. закл. IV рівня акредитації. 2-е вид., випр. та допов. – Запоріжжя: Вид-во ЗДМУ, 2014. - 194 с.
9. Determination of traces of aluminium with chrome azurol S by solid-phase spectrophotometry A Molina-Diaz 1, J M Herrador-Mariscal, M I Pascual-Reguera, L F Capitan-Vallve. *Talanta*. 40(7), July 1993, 1059-1066.

## РОЗРОБКА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ В ГРУНТАХ

Хмелевська О.В., Фершал М.В.

Кафедра аналітичної хімії

e-mail: [khemelovska.oleksandra@student.uzhnu.edu.ua](mailto:khmelovska.oleksandra@student.uzhnu.edu.ua)

Бор є мікроелементом, який важливий для загального росту та розвитку рослин. Його кількість безпосередньо впливає на метаболізм поживних речовин в рослинних організмах. Він здатний перетинати клітинні мембрани двома шляхами: пасивним (дифузійний перенос за допомогою аквапоринів) і активним (трансмембранний транспорт через аніоніти). Функції бору як мікроелементу полягають у його участі в білковому і вуглеводневому обміні, мембранному транспорті цукрів; утворенні дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) і рибонуклеїнової кислоти (РНК), а також регуляторних компонентів - гормонів рослин; формуванні клітинної стінки; розвитку рослинної тканини; регуляції росту; дихальній функції [1]. Бор відіграє важливу роль у вуглеводному обміні, проростанню пилку, синтезі гормонів, нормальному розвитку рослини та синтезі нуклеїнових кислот[2]. Початкові стадії токсичності бору в рослинах включають пожовтіння кінчиків листя, що прогресує в листову пластинку, з наступною втратою листя. В кінцевому підсумку це призводить до втрати здатності фотосинтезу та продуктивності рослин.

Із ґрунтового розчину рослини поглинають бор лише у формі іонів. Валовий вміст бору в ґрунті коливається від 2 до 200 мг/кг, з яких менш як 5% є доступними для рослин. Бор у ґрунті знаходиться в органічній (10-25%) та мінеральній (75-90%) формах. Вважають, що забезпеченість рослин бором низька, якщо вміст його у водній витяжці становить 0,3 мг/кг ґрунту, середня – 0,3-0,5, висока – понад 0,5 мг/кг. Текстура ґрунту теж має значення для засвоєння бору оскільки грубі текстуровані ґрунти часто містять менш доступні форми В, ніж тонкі текстуровані ґрунти. Дефіцит В часто зустрічається у рослин, що ростуть на піщаних ґрунтах.

Бор є поширеним компонентом у промисловості і зустрічається як компонент скла, сталей, діелектричних та напівпровідникових матеріалів. Незважаючи на таку розповсюдженість бору його аналітичне визначення залишається трудомісткою аналітичною задачею, яка потребує наявності відповідного обладнання та висококваліфікованого персоналу. Основними проблемами у аналітичній хімії цього елемента є втрати у процесі підготовки проби, що також відноситься і до пробопідготовки ґрунтів. В літературі описана велика кількість методів екстракції бору, що знаходяться у різних формах та в різних об'єктах, але не всі вони є досконалими [3]. Найбільш поширеним методом екстракції бору з ґрунту є обробка гарячою водою, слабким місцем якої є відтворюваність результатів аналізу, котрі залежать від часу екстракції, температури, а також від часу охолодження зразків. В деяких випадках екстракт може мати забарвлення, яке вносить похибку у фотометричних методах, для усунення якого екстракт прогривають з активованим вугіллям, що призводить до зменшення концентрації бору в екстракті. Також описані методи екстракції з використанням розчину  $\text{CaCl}_2$ , що дозволяє уникнути деяких проблем екстракції гарячою водою [3].

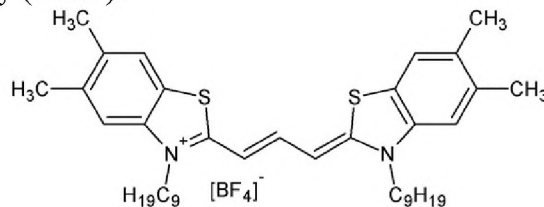
У сучасних аналітичних лабораторіях для визначення Бору найчастіше використовують методи з плазмовим джерелом атомізації. Такого типу обладнання не може собі дозволити основна частина рядових лабораторій аналітичної служби. Тому популярними залишаються більш прості і дешеві, але не менш надійні методи визначення бору. Більшість описаних методів включають спектрофотометричне визначення В з використанням кольорових реакцій і, в обмеженій мірі, флюорометричних. У випадку використання атомно-емісійної спектрометрії (АЕС) і атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) питання чутливості і точності визначення В залишається відкритим через ефекти пам'яті і селективність цих методів.

Описано велику кількість методик визначення Бору з використанням органічних реагентів. Серед найбільш поширених є куркумін, кармін, метиловий голубий, азометин Н та багатьох інших. На практиці для визначення бору використовують комплекси В з куркуміном та рибокуркуміном в присутності оксалатної кислоти та карміном в присутності концентрованої сульфатної кислоти.

Серед основних недоліків спектрофотометричних методів виділяють низьку селективність відносно поширених іонів таких як Au, Cu, Zr та Mo; чутливість методики до рН; наявність власного забарвлення водних витяжок ґрунту [3], високі концентрації іонів Заліза завищують оптичну густину проб в методі з азометином Н, також слід відмітити необхідність строгого дотримання часових факторів методики в зв'язку з загальмованістю кінетичних процесів комплексоутворення.

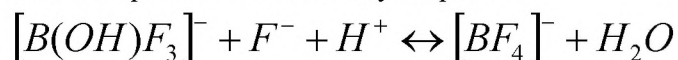
На кафедрі аналітичної хімії ДВНЗ «УжНУ» розроблено методики потенціометричного визначення бору у формі тетрафторборату після отримання його аналітичної форми у фторидвмісних кислих середовищах [5]. Особливістю використаного у методиках сенсора є можливість його використання у сильноокислих фторидвмісних розчинах, без втрати чутливості та за покращенням межі виявлення [6,7]. Також сенсор володіє високою селективністю до органічних сполук здатних до комплексоутворення з борною кислотою таких як: глюкоза, фруктоза, манітол, гліцерол та інші. Цю властивість використали для дослідження реакції утворення аналітичної форми тетрафторборат аніону шляхом онлайн моніторингу процесу заміщення ліганда з рядом органічних сполук та запропоновано основні етапи потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах з використанням в якості екстрагентів розчинів гліцеролу, манітолу, Na<sub>2</sub>HСit<sup>-</sup> чи NaMnd [8].

Представлене дослідження є продовженням експериментів направлених на розробку потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах з використанням розробленого раніше тетрафторборат селективного сенсора на основі активної речовини іонного асоціату 2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3H)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію тетрафторборату (Рис.1).



**Рис. 1.** Активна речовина тетрафторборат селективного сенсора (2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3H)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію тетрафторборат).

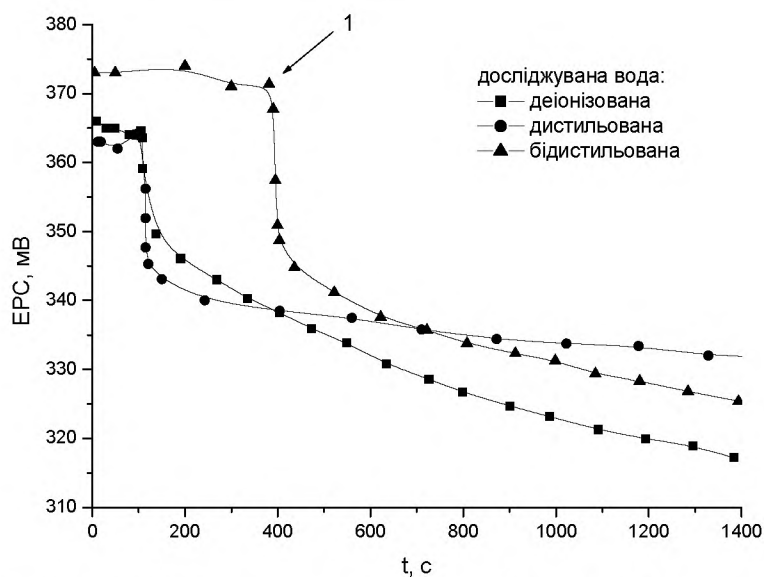
В залежності від рН у фторидвмісних середовищах можливе існування різних форм: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>3</sub>OH]<sup>-</sup>, [BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Проте лімітуючою стадією утворення тетрафторборату є остання стадія реакції комплексоутворення:



Згаданий сенсор використано для моніторингу перебігу даної реакції за умов утворення аналітичної форми у середовищі 4 М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> та 0,2 М NH<sub>4</sub>F. Оскільки очікуваний вміст бору у ґрунті лежить у межах 1-2,5 мг/кг то при екстракції його у розчинну форму підходящим реагентом, його вміст буде критично близьким до межі виявлення сенсора в умовах експерименту. Тому першочерговим був пошук реагентів відповідної чистоти включаючи і дистильовану воду.

Показано, що використання дистильованої води, та бідистильованої води отриманої із скляного бідистильатора викликає появу фонового сигналу, що унеможливає їх використання для стандартної процедури екстракції бору з ґрунту. Досліджено також деіонізовану воду та бідистильовану воду з металічного бідистильатора. Для цього у комірку

послідовно вносили певну кількість досліджуваної води та фосфатної кислоти, з таким розрахунком, щоб її кінцева концентрація становила 4 М.



**Рис. 2.** Фонний сигнал тетрафторборат селективного сенсора при дослідженні різних типів води за умов: 3,7 мл досліджуваної води, 1,3 мл  $\text{H}_3\text{PO}_3$  конц., 0,2 мл 5 М  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Далі після встановлення сталого значення ЕРС, у суміш додавали джерело фторид іонів у вигляді концентрованого розчину  $\text{NH}_4\text{F}$ . Як видно із отриманих кривих представлених на рис. 2. Після внесення фторид іонів сенсор генерує відгук на фторид як на інтерферент, проте після різкої зміни ЕРС, з'являється ділянка, що відповідає кінетично загальмованому процесу утворення аналітичної форми, що може свідчити про забрудненість води бором.

### Література

1. Goldbach H.E., Wimmer M.A. Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2007, 170(1), 39–48
2. Reid, R. J., Hayes, J. E., Post, A., Stangoulis, J. C. R., & Graham, R. D. A critical analysis of the causes of boron toxicity in plants. *Plant, Cell & Environment*, 2004, 27(11), 1405-1414.
3. Sah, R. N., & Brown, P. H. Boron determination—a review of analytical methods. *Microchemical journal*, 1997, 56(3), 285-304.
4. Jeffrey, A. J., & McCallum, L. E. Investigation of a hot 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  soil boron extraction procedure followed by ICP-AES analysis. *Communications in soil science and plant analysis*, 1988, 19(6), 663-673.
5. Фершал М.В. Потенціометричні сенсори для визначення бору у статичних та кінетичних умовах: Автореф. дис. канд. хім. Наук: 02.00.02 / Фершал М.В., ДВНЗ „УжНУ” – Ужгород, 2011. – 22 с.
6. Studenyak, Y., Fershal, M., Kushnir, L., & Gomonnai, A. V. Tetrafluoroborate selective electrodes on the basis of cations with delocalized charge. *Electroanalysis*, 2012, 24(7), 1621-1629.
7. Fershal, M., Yankovych, H., Studenyak, Y., Bazel, Y., Koplík, R., & Revenco, D. Combination of sequential injection analysis with an integrated  $[\text{BF}_4]$ -potentiometric sensor for the kinetic determination of boron. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297, 126778.
8. Петруляк, Я. Ю., Фершал, М. В., & Галас, М. В. (2021). Гідроксикислоти та поліоли як потенційні екстрагенти для іонометричного визначення бору в ґрунтах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*, 46(2), 41-48.

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ТА ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ 8-ОКСИХІНОЛІН-АЗО-ФЕНІЛБОРОНАТУ

Чонтош Т.О., Фершал М.В.  
Кафедра аналітичної хімії  
e-mail: [maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua](mailto:maksym.ferschal@uzhnu.edu.ua)

Розвиток аналітичної хімії тісно пов'язаний з розробкою та дослідженням нових сполук – молекулярно-розмірних сенсорів із широкими аналітичними можливостями. Простота та експресність застосування в поєднанні із високою селективністю та чутливістю зумовлює розповсюджене використання хемосенсорів у медичній діагностиці, моніторингу навколишнього середовища, тощо. Особливу увагу в цьому полі надають розробці сенсорів для перехідних металів [1] та таким, що можуть застосовуватися для декількох аналітів [2]. Оскільки одним із підходів до створення молекулярних зондів є поєднання вже відомих реагентів з вивченими аналітичними угрупованнями у одну сенсорну молекулу, дизайн та дослідження таких сполук не втрачає своєї актуальності.

Нами проведено систематичне дослідження спектрофотометричних та протолітичних властивостей 8-гідроксихінолін-азо-фенілборонату (8-ГХФБ) як перспективного аналітичного реагенту, що містить аналітичні угруповання 8-гідроксихіноліну (8-ГХ) та фенілборонової кислоти (ФБК) (Рис.1).

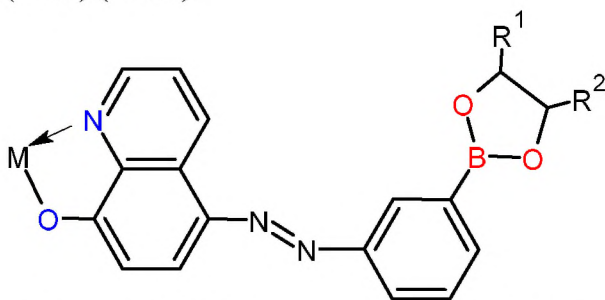


Рис.1. Структурна формула досліджуваного 8-ГХФБ та його перспективне аналітичне застосування

Відомо, що обмежувачим фактором використання подібних сполук є межі існування відповідних реакційно придатних форм, котрі прийнято характеризувати відповідними рК. Спектрофотометричним методом встановлено, що у водних розчинах існує як мінімум 4 форми, імовірні протолітичні перетворення між якими зображено на рис.2.

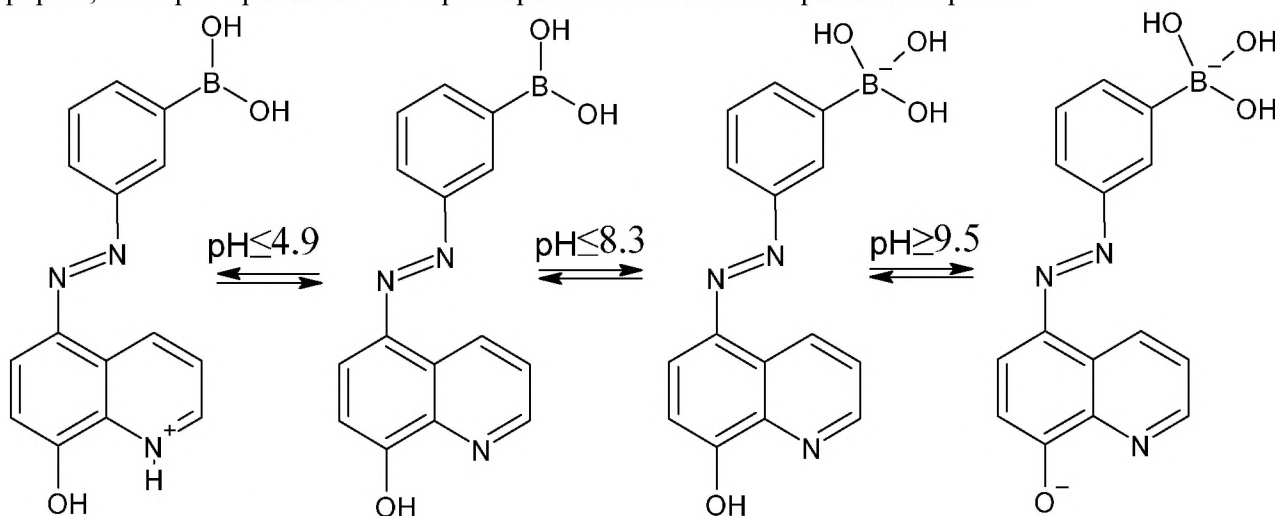
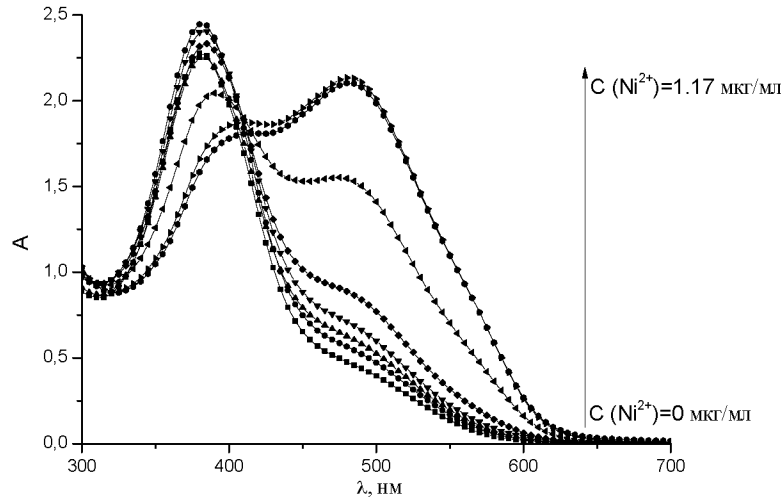


Рис.2. Імовірна схема протолітичних перетворень 8-ГХФБ

Як похідне 8-ГХ, досліджувана сполука проявила здатність до комплексоутворення із рядом катіонів, серед яких найбільш контрастними є реакції із  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ . Завдяки видимому неозброєним оком відгуку 8-ГХФБ на низькі ( $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  М) концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  дана реакція становила особливий інтерес до подальшого вивчення. Методом молярних відношень [3] встановлено, що склад утвореного комплексу відповідає співвідношенню  $\text{Ni}^{2+}$ :8-ГХФБ – 1:2. Спектри світлопоглинання 8-ГХФБ у присутності 0-1,17 мкг/мл  $\text{Ni}^{2+}$  зображено на рис.3.



**Рис. 3.** Спектри світлопоглинання 8-ГХФБ при різній концентрації  $\text{Ni}^{2+}$ .  
 $C_{8\text{-ГХФБ}}=2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $\text{pH}=3.5$ ,  $W(\text{ПВС})=0,1\%$ ,  $l=1\text{ см}$

Для оптимальних умов розраховано, що  $\text{LOD}=1 \times 10^{-2}$  мкг/мл,  $\text{LOQ} = 3,3 \times 10^{-2}$  мкг/мл, а діапазон лінійності лежить в межах від 0,02 до 1 мкг/мл  $\text{Ni}^{2+}$  та встановлено, що помітний вплив на аналітичний сигнал можуть проявляти  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та в деякій мірі  $\text{Ag}^+$ .

Отже, завдяки високій чутливості та низькій межі виявлення та визначення, реакція між 8-ГХФБ та  $\text{Ni}^{2+}$  в майбутньому може бути використана для розробки безекстракційної фотометричної методики визначення нікелю.

### Література

1. Upadhyay, S., Singh, A., Sinha, R., Omer, S., & Negi, K. Colorimetric chemosensors for d-metal ions: A review in the past, present and future prospect. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1193, 89-102.
2. Sun, Q., Yang, K., Ma, W., Zhang, L., & Yuan, G. A highly stable 8-hydroxyquinolate-based metal-organic framework as a selective fluorescence sensor for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and nitroaromatic explosives. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(22), 4387-4395.
3. Momoki, K., Sekino, J., Sato, H., & Yamaguchi, N. Theory of curved molar ratio plots and a new linear plotting method. *Analytical Chemistry*, 1969, 41(10), 1286-1299.

## ХЕЛАТНІ КОМПЛЕКСИ ЯК АКТИВНІ РЕЧОВИНИ В ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРАХ

Магада Є.Ю., Фершал М.В

Кафедра аналітичної хімії

e-mail: [mahada.yevheniia@student.uzhmu.edu.ua](mailto:mahada.yevheniia@student.uzhmu.edu.ua)

При розробці нових потенціометричних сенсорів для визначення катіонів металів, аніонів, органічних речовин та фармпрепаратів основну увагу акцентують на дослідженні активних речовин – іонофорів, які відіграють основну роль у метрологічних характеристиках сенсорів та їх селективності зокрема. Серед речовин, які використовують у якості іонофорів, виділяють: монокристали, каліксарени, нейтральні переносики (іонофори), макроциклічні рецептори, порфіни і т.д. Незважаючи на величезну кількість наукових публікацій щодо пошуку нових активних речовин, даний напрямок залишається актуальним у галузі аналітичної хімії та споріднених науках [1].

У даній доповіді представлено стислий літературний огляд щодо використання комплексних сполук металів у розробці потенціометричних сенсорів для їх визначення. Розглянуто хелатні комплекси металів, зокрема нікелю [2], та приведено їх метрологічні характеристики.

За попередньо представленими результатами досліджень було вперше синтезовано комплекс нікелю із 8-гідроксидінолін-азо-фенілборонатним лігандом як активну речовину потенціометричного сенсора. Виготовлено ряд мембран з використанням пластифікаторів різної природи та внесенням ліпофільної добавки. Синтезовані мембрани було досліджено щодо відгуку на рН,  $\text{Ni}^{2+}$  та деякі органічні речовини.

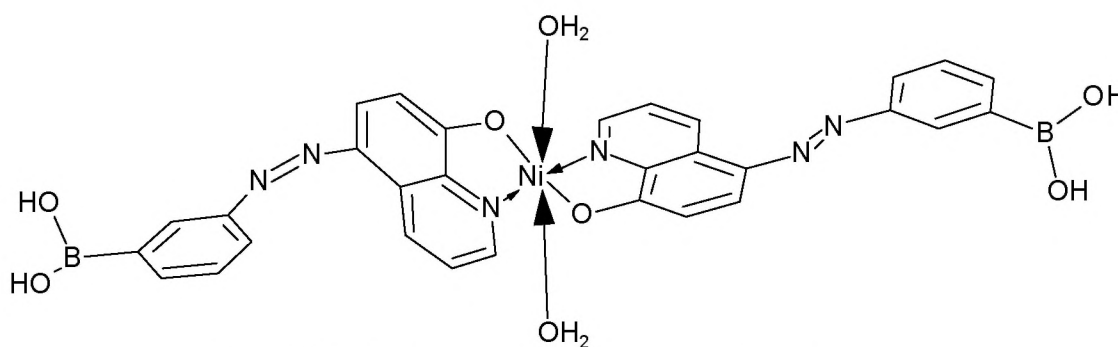


Рис.1. Ймовірна структура синтезованого комплексу

### Література

1. P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. Chem. Rev. 1998, 98, 4, 1593–1688.
2. A.K. Singh, P. Saxena. A PVC-based membrane electrode for nickel (II) ions incorporating a tetraazamacrocyclic as an ionophore. Sensors and Actuators B. 2007, 121, 349–355.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ НОВОГО БАРВНИКА

Капшин С.О., Русин В.М.  
Кафедра аналітичної хімії  
e-mail: [vasilina.lavra@uzhnu.edu.ua](mailto:vasilina.lavra@uzhnu.edu.ua)

Барвники – це сполуки, природного чи синтетичного походження, які здатні інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітних випромінювань (світлову енергію) у видимій і ближніх ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра, і застосовуються для надання цієї властивості іншим тілам. Поглинаючи частину світлових променів певної довжини хвилі у видимій частині спектра, такі сполуки стають кольоровими. Залежно від характеру перетворення енергії, що поглинулася молекулою, ці сполуки мають забарвлення, люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси [1]. Барвники перетворюють поглинену світлову енергію в теплову і передають її в навколишнє середовище у вигляді тепла, в результаті чого, у спектрі відбитого світла з'являються пробіли, які за дії на око зумовлюють забарвлення певного кольору.

Існує дві великі категорії барвників: натуральні та синтетичні. Натуральні барвники — це барвники, отримані з рослин, комах або мінералів. Більшість природних барвників – це рослинні барвники, отримані з рослинних джерел, таких як коріння, ягоди, кора, листя та деревина, а також інших біологічних джерел, до прикладу гриби [2]. Синтетичні барвники також називаються «барвниками кам'яновугільної смоли», оскільки їх отримують із речовин, які донедавна можна було отримувати лише з кам'яновугільної смоли [3]. Синтетичний барвник складається з хромофору та ауксохрому.

Хромофор — це ділянка в молекулі, де різниця енергій між двома окремими молекулярними орбіталями потрапляє в діапазон видимого спектру, внаслідок чого ми бачимо певний колір.

Ауксохром – це група атомів, які приєднанні до хромофору та змінюють його інтенсивність поглинання та довжину хвилі.

Колір барвника залежить від здатності речовини поглинати світло у видимій області електромагнітного спектру (380-750 нм). Попередня теорія, відома як теорія Вітта, стверджувала, що кольоровий барвник має два компоненти: хромофор, який надає колір, поглинаючи світло у видимій області (нітро-, азо-, хіноїдні групи), і ауксохром, який служить для інтенсифікації кольору. Ця теорія була замінена сучасною теорією електронної структури, яка стверджує, що колір у барвниках зумовлений збудженням валентних  $\pi$ -електронів видимим світлом [4].

Ціанінові барвники — збірне поняття для синтетичних, органічних барвників із групи поліметинових барвників. Вони були систематизовані Вальтером Кенігом у 1922 році. Усі ціаніни мають як четвертинну амонієву групу, як акцептор електронів (антиауксохром), так і третинну аміногрупу, як донор електронів (ауксохром), які з'єднані через полієновий місток. У них також завжди присутні іміни (азометини). Обидві групи мають відносно сильний батохромний ефект, тому ці сполуки вже поглинають світло у видимому діапазоні, навіть з дуже маленькими  $\pi$ -електронними системами.

До групи ціанінових барвників належать діарилметанові барвники, трифенілметанові барвники та хінонімінові барвники.

Ціаніни вперше були синтезовані більше століття тому. Спочатку вони використовувалися і досі використовуються для збільшення діапазону чутливості фотографічних емульсій, тобто для збільшення діапазону довжин хвиль, які формуватимуть зображення на плівці, роблячи плівку панхроматичною [5].

Більшість цих сполук мають синій колір і чутливі до світла, тому вони мають низьку стійкість кольору і, як правило, не підходять для фарбування текстилю. Світлочутливість

зумовлює їх використання у фотографії, де вони використовуються для сенсibilізації фотоемulsії. Ціаніни також використовуються в лазерах на органічних барвниках і як ліки від глистових інфекцій [6].

Ціанінові барвники також використовуються в кількісному інструментальному аналізі для визначення концентрації речовин у зразках [7-9]. Ці барвники мають спроможність утворювати стабільні комплекси з різними аналітами, що дозволяє використовувати їх як індикатори аналізу.

Один з найбільш відомих ціанінових барвників - ціанін. Він використовується для визначення концентрації різних речовин, таких як амінокислоти, білки, аніони, феноли та інші. Дана речовина може утворювати комплекси з аналітом, які мають інтенсивне забарвлення. Інтенсивність кольору комплексу залежить від концентрації аналіту у зразку, що дозволяє визначити його кількість. Аналітичний сигнал зазвичай фіксують спектрофотометрично.

Одним з ефективних практичних використань цих барвників є їх використання при аналізі поверхнево-активних речовин, таких як миючі засоби, емульгатори та інші [10-11].

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг на межі поділу між рідиною і інший фазою - твердої, рідкої або газоподібної. Вони використовуються у різних галузях, починаючи від побутових миючих засобів та закінчуючи фармацевтичними препаратами.

Аніонні ПАР на даний час є найбільш використовуваними різновидом, 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 [12].

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, солюбілізації, змащення та диспергування [13].

Додецилбензенсульфонат натрію (ДДБСо) – аніонна ПАР, яка широко застосовується як дезінфікуючий засіб, в першу чергу його використовують для дезінфекції поверхонь, наприклад, хірургічних інструментів. Проте їх розчини застосовуються 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% розчини. Завдяки присутності забарвлення помилка у розведенні мінімальна. Дезінфікуючий засіб не викликає подразнення шкіри, але може спричинити пошкодження очей і не повинен використовуватися як рідина для миття рук [14].

Одним з прикладів застосування ціанінових барвників є метод визначення концентрації ПАР за допомогою комплексоутворення з ціанін-3-карбоновою кислотою. У цьому методі барвник реагує з поверхнево-активними речовинами, утворюючи стійкі комплекси. За допомогою спектрофотометрії вимірюють оптичну щільність утвореного комплексу, що залежить від концентрації ПАР у зразку.

Бензотіазолкарбоціанін (ВТС) - барвник, який має широке застосування у біології та біохімії, зокрема у вивченні структури та функцій біомолекул. Цей барвник може бути використаний для маркування протеїнів та інших біомолекул, а також для визначення концентрації різних біомолекул у розчинах. Про синтез першого бензотіазолоціанінового барвника було повідомлено в кінці XVIII століття [15]. Синтезований нагріванням йодиду N -амілбензотіазолію та 2-метилбензотіазолу в присутності аміаку. На сьогоднішній день синтезовано велику кількість симетричних та асиметричних бензотіазолоціанінових барвників [15–18].

Барвник ВТС використовується в багатьох дослідженнях у біохімії та біології. В науковій роботі [19], описане використання барвника ВТС для візуалізації кінетичного енергетичного удару, який приводить до транспорту цинку. В цьому дослідженні ВТС використовувався для стимулювання переносу цинку через біомембрани та візуалізації його кінетики. Інше дослідження, описує використання ВТС як флуоресцентного зонда для виявлення іонів ртуті ( $\text{Hg}^{2+}$ ) у воді [20]. Також ВТС використовують як зонд для ближньо-інфрачервоного флуоресцентного зображення реактивних окислювальних видів [21]. У цьому дослідженні автори показали, що ВТС може бути використаний для виявлення та візуалізації реактивних окислювальних видів у клітинах та живих тканинах.

Також ціанінові барвники широко використовують в якості датчиків у флуоресцентних аналізах, а також застосовують у біосенсорах [22].

Таким чином хімія ціанінових барвників з поверхнево-активними речовинами є актуальним та перспективним напрямком в аналітичній хімії, а розробка нових методик з покращеними метрологічними характеристиками – одне із завдань, що є важливим для такого роду досліджень. У своїй роботі ми провели ряд експериментальних досліджень щодо поведінки нового барвника у водних розчинах. Встановлено деякі спектрофотометричні та протолітичні характеристики, підібрані оптимальні умови ефективного використання даного барвника при визначенні ДДБСо.

### Література

1. Хімія барвників: Навчальний посібник / укл.: Ягодинець П. І., Скрипська О. В., Андрійчук Ю. М. – Чернівці, 2019. – с. 10-11
2. Kassinger, Ruth (2003). *Dyes : from sea snails to synthetics*. Internet Archive. Brookfield, Conn. : Twenty-First Century Books. ISBN 978-0-7613-2112-5.
3. Eiland, Murray (1999). "Problems Associated with the Dissemination of Synthetic Dyes in the Oriental Carpet Industry". *Journal of the International Committee for the History of Technology*. 5: 138–59 – via academia.edu.
4. Bafana, Amit; Devi, Sivanesan Saravana; Chakrabarti, Tapan (2011-09-28). "Azo dyes: past, present and the future". *Environmental Reviews*. 19 (NA): 350–371. doi:10.1139/a11-018. ISSN 1181-8700.
5. Berneth, Horst (2008). "Methine Dyes and Pigments". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a16\_487.pub2
6. Eintrag zu Cyanin-Farbstoffe. In: *Römpp Online*. Georg Thieme Verlag, abgerufen am 14. August 2013.
7. Wang H, Li WR, Guo XF, Zhang HS. Spectrophotometric determination of total protein in serum using a novel near-infrared cyanine dye, 5,5'-dicarboxy-1,1'-disulfobutyl-3,3,3',3'-tetramethylindotricarbocyanine. *Anal Bioanal Chem*. 2007 Apr;387(8):2857-62. doi: 10.1007/s00216-007-1153-y. Epub 2007 Feb 21. PMID: 17318521.
8. Wang H, Li WR, Lu Y, Fu NN, Zhang HS. Spectrophotometric determination of DNA using a near infrared probe 1,1'-disulfobutyl-3,3,3',3'-tetramethylindotricarbocyanine. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2005 Jul;61(9):2103-7. doi: 10.1016/j.saa.2004.07.039. PMID: 15911398.
9. Li WR, Wang H, Yang TX, Zhang HS. Direct spectrometric determination of proteins in body fluids using a near-infrared cyanine dye. *Anal Bioanal Chem*. 2003 Sep;377(2):350-5. doi: 10.1007/s00216-003-2100-1. Epub 2003 Aug 1. PMID: 12898114.
10. Idouhar, M. & TAZEROUTI, Amel. (2008). Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants Using Patent Blue V: Application to the Wastewater Industry in Algiers. *Journal of Surfactants and Detergents*. 11. 263-267. 10.1007/s11743-008-1079-1.
11. Pronkin, P.G.; Tatikolov, A.S. Photonics of Trimethine Cyanine Dyes as Probes for Biomolecules. *Molecules* 2022, 27, 6367. <https://doi.org/10.3390/molecules27196367>.

12. Gisela Kopper, Slavko Mirecki, Igor S. Kljujev, 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.
13. 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.
14. Gisela Kopper, Slavko Mirecki, Igor S. Kljujev, 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.
15. Mills, W. LIV. – The cyanine dyes. Part IV. Cyanine dyes of the benzothiazole series. J. Chem. Soc. Trans. 1922, 121, 455–466.
16. Ogul'chansky, T.; Losytskyy, M.; Kovalska, V.; Yashchuk, V.; Yarmoluk, S. Interactions of cyanine dyes with nucleic acids. XXIV. Aggregation of monomethine cyanine dyes in presence of DNA and its manifestation in absorption and fluorescence spectra. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2001, 57, 1525–1532.
17. Volkova, K.; Kovalska, V.; Balanda, A.; Losytskyy, M.; Golub, A.; Vermeij, R.; Subramaniam, V.; Tolmachev, O.; Yarmoluk, S. Specific fluorescent detection of fibrillar  $\alpha$ -synuclein using mono- and trimethine cyanine dyes. Bioorg. Med. Chem. 2008, 16, 1452–1459.
18. Deligeorgiev, T.; Kaloyanova, S.; Vaquero J. Intercalating cyanine dyes for nucleic acid detection. Recent Patents Mater. Sci. 2009, 2, 1–26.
19. Gupta, S., Chai, J., Cheng, J. et al. Visualizing the kinetic power stroke that drives proton-coupled zinc(II) transport. Nature 512, 101–104 (2014). <https://doi.org/10.1038/nature13382>
20. Tian, Qing-Qin & Zhao, Zhi-Gang & Shi, Zhi-Chuan. (2021). A novel carbonothioate-based benzothiazole fluorescent probe for trace detection of mercury (II) in real water samples. Inorganica Chimica Acta. 521. 120349. 10.1016/j.ica.2021.120349.
21. Oushiki, Daihi & Kojima, Hirotatsu & Terai, Takuya & Arita, Makoto & Hanaoka, Kenjiro & Urano, Yasuteru & Nagano, Tetsuo. (2010). Development and Application of a Near-Infrared Fluorescence Probe for Oxidative Stress Based on Differential Reactivity of Linked Cyanine Dyes. Journal of the American Chemical Society. 132. 2795-801. 10.1021/ja910090v.
22. Xin Lin, Yanling Hu, Dongliang Yang, Bo Chen, Cyanine-coumarin composite NIR dye based instantaneous -response probe for biothiols detection and oxidative stress assessment of mitochondria, Dyes and Pigments, Volume 174, 2020, 107956, ISSN 0143-7208, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107956>.

## СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛКЕНІЛ(АЛКІНІЛ)ТІОБЕНЗОТІАЗОЛА

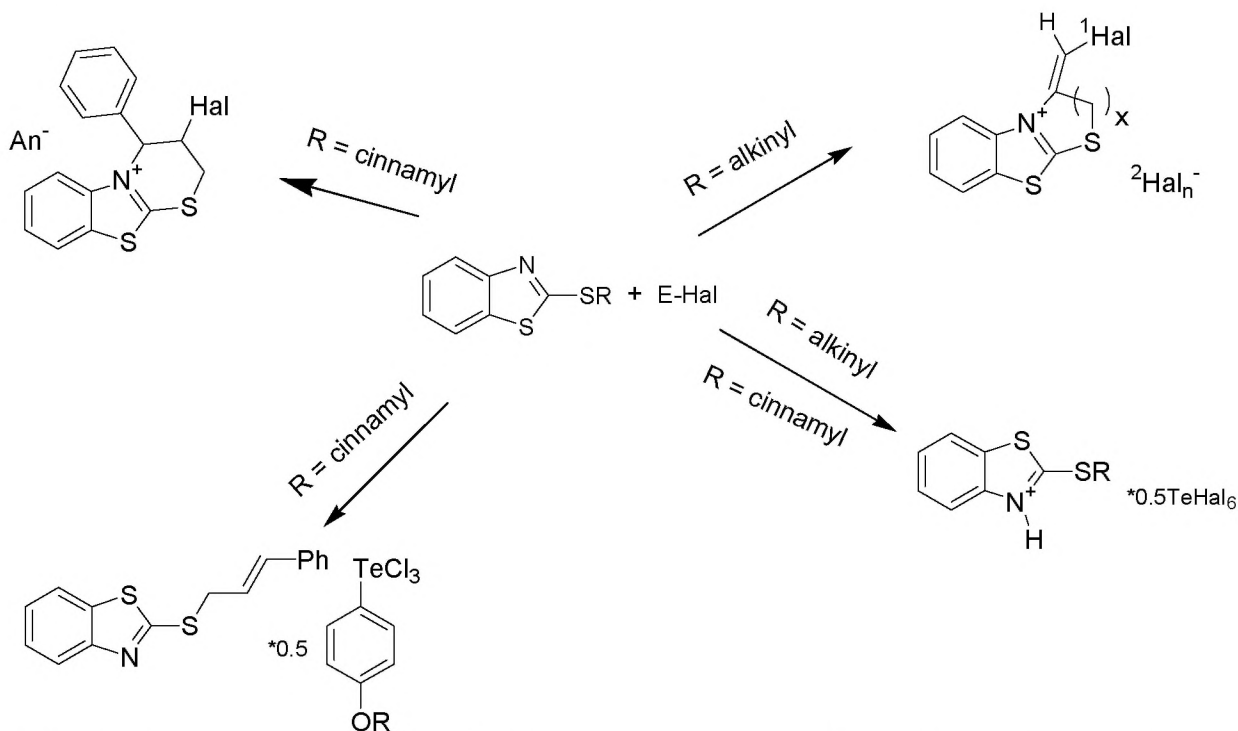
Галега О.В., Повідайчик М.В., Онисько М.Ю.

Кафедра органічної хімії

e-mail: [haleha.olha@student.uzhmu.edu.ua](mailto:haleha.olha@student.uzhmu.edu.ua)

Конденсовані та гібридні бензотіазоли проявляють різноманітні біологічні активності, а саме проявляють антиоксидантну, протиракову, антимікробну активність, можуть використовуватися як анальгетики, інгібітори вірусних інфекцій, антидіабетичні засоби, тощо. Одним із шляхів синтезу конденсованих гетероциклів на основі бензотіазолу є реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації його S-алкенільних(алкінільних) похідних під дією галогеновмісних електрофільних реагентів. В літературі відомі реакції галогеноциклізації термінальних алільних та пропаргільних тіоетерів бензотіазолу, що приводять до аелювання тіазольного циклу. Циклізації ж інтернальних алільних та термінальних довголанцюгових алкінільних тіоетерів дією різноманітних галогеновмісних електрофільних реагентів досліджені недостатньо. Тому метою роботи є дослідження реакцій електрофільної циклізації цинамільного та алкінільних тіоетерів бензотіазолу під дією галогенів та халькогенгалогенідів.

Встановлена регіоселективна галоциклізація цинамілтіобензотіазолу, що приводить до утворення галогенідних солей тіазинобензотіазолію, які ефективно вступають в реакції йонного обміну. Натомість, телуро-індукована циклізація не відбувається, а утворюються солі гексагалогентелурату цинаміл(пропініл,бутініл)тіобензотіазолію чи молекулярні комплекси цинамілтіобензотіазолу з арилтелуртрихлоридом. Виявлена регіоселективна галоциклізація термінальних алкінільних тіоетерів бензотіазолу, стереоселективність якої залежить від довжини ланцюга алкінільного замісника та полярності розчинника.



Проведені дослідження фунгібактерицидної активності досліджуваних речовин. Виявлено, що сполукою лідером є сіль гексабромтелурату цинамілтіобензотіазолію, яка проявляє високу чутливість до *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*.

## ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛІЛТІО-3-АЛІЛХІНАЗОЛІН-4-ОНУ

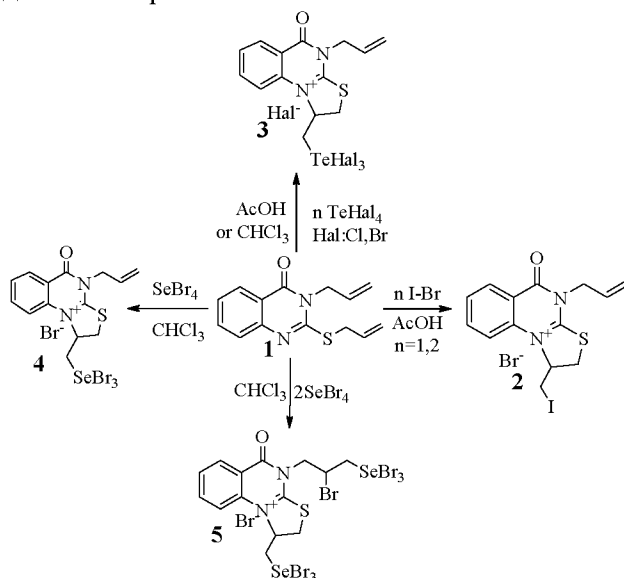
Куля Д.Ю., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.

Кафедра органічної хімії  
e-mail: diana.kut@uzhnu.edu.ua

Метод електрофільної гетероциклізації займає важливе місце в синтезі гетероциклічних сполук. Основними факторами, які впливають на процес електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації є поляризація кратного зв'язку, природа нуклеофільного центру, стеричні ефекти, природа електрофільного реагенту та полярність розчинника в якому проводять реакцію. Даний метод є універсальним і широко використовується для синтезу поліядерних похідних хіназоліну, які володіють широким спектром біологічної активності. Тому метою нашого дослідження є вивчення регіоселективності та регіонапрямленості реакції електрофільної гетероциклізації 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3H)-ону під дією таких електрофільних реагентів, як галогени та тетрагалогеніди халькогенідів.

Об'єктом вивчення регіохімії процесу електрофільної циклізації слугував 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3H)-он **1**. Досліджуваний хіназолін **1** цікавий тим, що містить в своїй структурі два алільні фрагменти з кратними зв'язками та два реакційні нуклеофільні центри — атом нітрогену N<sup>1</sup> хіназоліну та атом оксигену карбонільної групи, які можуть брати участь в анелюванні додаткового циклу.

Встановлено, що взаємодія 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4(3H)-ону **1** з розчином броміду йоду чи тетрагалогенідами телуру не залежно від співвідношення реагентів в хлороформі або льодяній оцтовій кислоті відбувається регіоселективно за участю атома сульфуру з утворенням ангулярних трициклічних конденсованих систем у вигляді галогенідів тїазоло[3,2-а]хіназолін-10-ію **2**, **3**. Еквімолярна дія тетраброміду селену на алільний тіоетер **1** проходить аналогічним чином як і у випадку використання тетрагалогенідів телуру та гібридного галогену броміду йоду. Натомість використання двократного надлишку тетраброміду селену приводить до циклізації тіоалільного фрагмента та приєднання електрофілу до кратного C=C зв'язку алільного фрагменту біля N<sup>3</sup> атома хіназоліну. Будову отриманих сполук **1-5** доведено спектрами ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C.



Таким чином, у даному дослідженні встановлені закономірності електрофільної гетероциклізації 3-аліл-2-алілтїохіназолін-4-ону під дією таких електрофільних агентів, як бромід йоду, тетрагалогеніди селену та телуру і розроблено керований метод анелювання тїазольного циклу до остову хіназоліну.

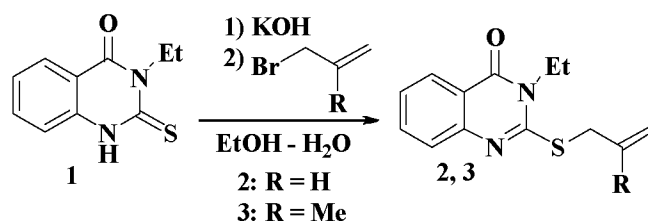
## ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛКЕНІЛТІО-3-ЕТИЛХІНАЗОЛІН-4-ОНУ

Криворучко А.Р., Кут Д.Ж., Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г.

Кафедра органічної хімії  
e-mail: diana.kut@uzhnu.edu.ua

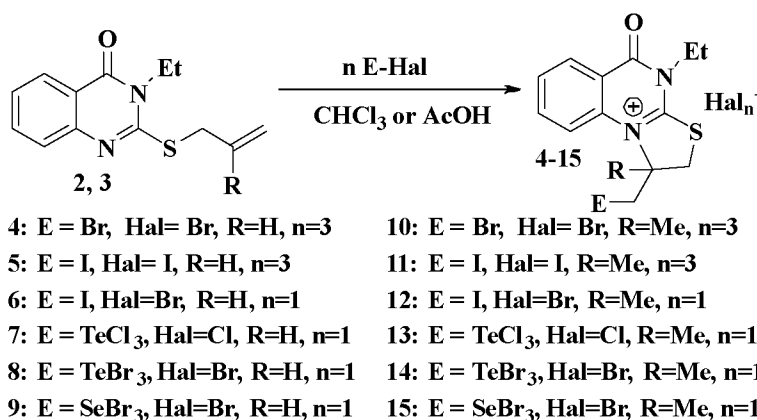
Тіозаміщенні хіназоліни є важливими біологічно активними сполуками. Одержані на їх основі гетероциклічні сполуки проявляють протимікробну, протигрибкову, антигістамінну активності, що робить їх синтез актуальним завданням. Поширеним та перспективним методом одержання конденсованих хіназолінів є метод електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації з використанням різних електрофільних агентів.

Метою даного дослідження є з'ясування закономірностей реакцій електрофільної циклізації 2-S-алкеніл-3-етилхіназолін-4(1H)-онів **2**, **3**. Вихідні алкенільні тіоетери **2**, **3** одержували реакцією алкілування 3-етил-2-тіоксо-2,3-дигідрохіназолін-4(1H)-ону **1** відповідними алкенілгалогенідами в спиртово-лужному середовищі.



Наявність кратного зв'язку алкенільного фрагменту, а також нуклеофільного центру в структурі тіоетерів **2**, **3** – атома нітрогену в положенні 1, створює передумови для анелювання додаткового гетероциклу до остова хіназоліну. Для дослідження процесу електрофільної внутрішньомолекулярної гетероциклізації в якості електрофілів нами було використано галогени та тетрагалогеніди халькогенідів.

Реакцію електрофільної циклізації алкенільних тіоетерів **2**, **3** галогеновмісними електрофільними реагентами проводили при кімнатній температурі і постійному перемішуванні реагентів (бром – 8 годин, йод – 24 години, бромід йоду, тетрагалогеніди селену та телуру – 14 годин) у середовищі хлороформу або льодяної оцтової кислоти. Встановлено, що галогено(халькогено)-індукована циклізація 2-аліл(металіл)тіохіназолін-4-онів **2**, **3** відбувається регіоселективно з анелюванням тіазолінового фрагменту до хіназолінового циклу. У результаті проведених реакцій виділено та ідентифіковано продукти ангулярної будови – солі тіазолохіназолінію **4-15**.



Отже, галогено(халькогено)-індукована гетероциклізація алкенільних тіоетерів 3-етилхіназолін-4(1H)-ону відбувається регіоселективно з утворенням потенційно біологічно активних ангулярних тіазолохіназолінів солеподібної будови.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ ДОВГОЛАНЦЮГОВИХ 4-АЛКЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНІВ

Бестрицька В.О., Алексик Г.В., Король Н.І., Фізер М.М., Сливка М.В.

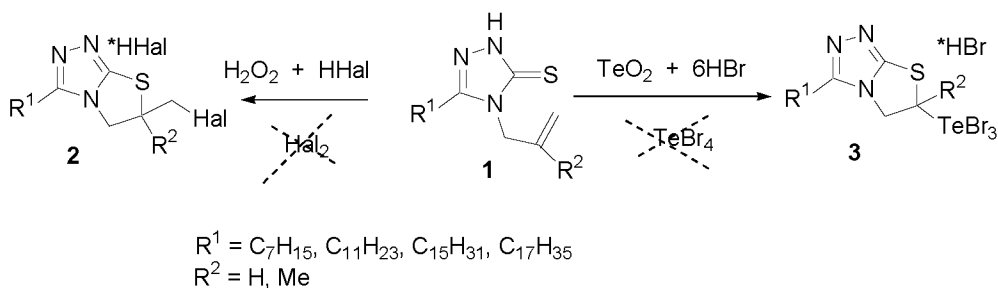
Кафедра органічної хімії

e-mail: bestritska.viktoriya@student.uzhnu.edu.ua

Розробка простих у виконанні синтетичних підходів до нових функціональних й конденсованих похідних симетричних триазолів є предметом постійної уваги фахівців органічної, біоорганічної та медичної хімії, оскільки добре відомим є факт широкого спектру їх біологічної активності [1-3].

Метою даної роботи є синтез та дослідження 14 функціональних похідних [1,3]тіазоло[2,3-с][1,2,4]триазолів, попередня оцінка їхньої здатності пригнічувати та інгібувати ріст бактерій/грибів. Для синтезу досліджуваних сполук використано стратегію електрофільної циклізації [4], яка є відомою завдяки простоті у виконанні, енерго-ресурсо/зберігаючою технологією, яка оперує малотоксичними і доступними реагентами.

Синтез вихідних 4-алкеніл-5-заміщених 1,2,4-тріазол-3-тіонів **1** проводили, використовуючи як вихідні речовини відповідні гідразиди та алкенілізотіоціанати з подальшою лужною циклізацією утвореного тіосемікарбазиду. Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук **1** відповідають описаним. Для синтезу цільових [1,3]тіазоло[2,3-с][1,2,4]триазолів **2, 3** ми використовували техніку електрофільної циклізації. В нашому дослідженні було використано зелені підходи щодо вибору електрофільних реагентів. Зокрема, в реакції галогенування замість галогенів (класичних реагентів електрофільної гетероциклізації) було використано процес їх генерації безпосередньо в реакційній суміші (синтез сполук **2**). Аналогічний підхід було використано і при телуробромованні (синтез сполук **3**).



Попередні тестування мікробіологічної активності вказують на високу бактерицидну і фунгіцидну й бактерицидну активність [1,3]тіазоло[2,3-с][1,2,4]триазолів **3** та відсутність бактерицидної й фунгіцидної дії галогено-аналогів **2**.

### Література

- Slivka, M.V., Korol, N.I., Fizer, M.M. Fused bicyclic 1,2,4-triazoles with one extra sulfur atom: Synthesis, properties, and biological activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2020, 57(9), 3236–3254.
- Korol N.I., Pant'о V.V., Slivka M.V., Krivovjaz A.O., Koval' G.M., Lendel V.G. Patent 122991 UA, 2021. Use of iodine-containing salts of 1,2,4-triazole as bactericides and fungicides.
- Slivka M., Fizer M., Mariychuk R., Ostafin M., Moyzesh O., Koval G., Holovko-Kamoshenkova O., Rusyn I. and Lendel V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Letters in Drug Design & Discovery*, 2022, 19(9), 791–799.
- Slivka, M., Onysko, M. The use of electrophilic cyclization for the preparation of condensed heterocycles. *Synthesis (Germany)*, 2021, 53(19), 3497–3512.