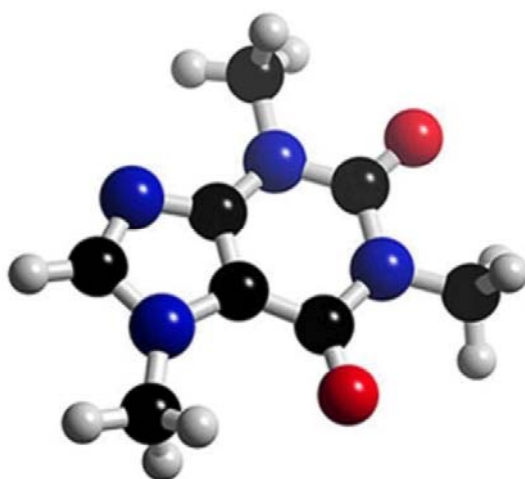


Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка
Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка
Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Міністерство освіти Республіки Білорусь
Гомельський державний університет ім. Франциска Скорини
Міністерство освіти Грузії
Телавський державний університет ім. Гогебашвілі Арчіл Джоржадзе
Міністерство науки та вищої освіти Польщі
Краківська політехніка ім. Тадеуша Костюшка

Матеріали III Міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених

«ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ»



Ніжин
12 квітня 2016 року

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Тернопільський національний педагогічний університет
ім. Володимира Гнатюка
Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка
Національний педагогічний університет ім. М. П. Драгоманова
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Міністерство освіти Республіки Білорусь
Гомельський державний університет ім. Франциска Скорини
Міністерство освіти Грузії
Телавський державний університет ім. Гогебашвілі Арчил Джорджадзе
Міністерство науки та вищої освіти Польщі
Краківська політехніка ім. Тадеуша Костюшка

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ

Матеріали III Міжнародної заочної науково-практичної
конференції молодих учених

(Ніжин, 12 квітня 2016 року)

Ніжин
2016

Министерство образования и науки Украины
Нежинский государственный университет им. Николая Гоголя
Черновицкий национальный университет им. Ю. Федыковича
Тернопольский национальный педагогический университет
имени Владимира Гнатюка
Черниговский национальный педагогический университет им. Т. Г. Шевченко
Национальный педагогический университет им. М. П. Драгоманова
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Министерство образования Республики Беларусь
Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины
Министерство образования Грузии
Телавский государственный университет им. Гогебашвили Арчил Джоржадзе
Министерство науки и высшего образования Польши
Краковская политехника им. Тадеуша Костюшко

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ**

Материалы III Международной заочной научно-практической
конференции молодых учёных

(Нежин, 12 апреля 2016 года)

Нежин
2016

Ministry of Education and Science of Ukraine
Nizhyn Gogol State University
Yuriy Fedkovich Chernivtsy National University
Ternopil Vladimir Gnatiuk National Pedagogical University
Chernigiv Shevchenko National Pedagogical University
National Pedagogical Dragomanov University
Bioorganic chemistry and petrochemistry Institute
of National Science Academy of Ukraine
Ministry of Education of Republic Byelorussia
Gomel Frantsisko Skorina State University
Ministry of Education of Georgia
Gogebashvili Telavi State University
Ministry of Science and Higher Education of Poland
Cracow University of Technology

FUNDAMENTAL AND APPLIED RESEARCH IN MODERN CHEMISTRY

Materials of the Third International Extramural
Scientific and Practical Conference
of Young Scientists

(Nizhyn, April 12, 2016)

Nizhyn
2016

УДК 54
ББК 24
С 91

Рекомендовано Вченою радою НДУ ім. М. Гоголя,
(Протокол № 9 від 5.05.2016 р.)

Редакційна колегія :

д.х.н., проф. В. В. Суховєєв (*головний редактор*), д.х.н., проф. А. І. Вовк,
д.х.н., проф. Б. Д. Гришук, д.фарм.н., д.х.н., проф. М. Ш. Гаголішвілі,
д.фарм.н., проф. А. М. Демченко, к.х.н., доц. Н. І. Дроздова,
д.х.н, д.б.н., проф. І.В. Калінін, д.т.н., проф. І. М. Курмакова,
д.х.н., проф. О. С. Лявинець, к.х.н., доц. О. В. Москаленко,
к.х.н., доц. С. А. Циганков, к.фарм.н., доц. В. О. Янченко

Рецензенти :

В. Д. Дяченко – д-р хім. наук, професор;
В. С. Броварець – д-р хім. наук, професор

Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії :
матеріали III Міжнародної заочної науково-практичної конференції
молодих учених (Ніжин, 12 квітня 2016 р.) / за заг. ред. В. В.Суховєєва. –
Ніжин : НДУ ім. Миколи Гоголя, 2016. – 156 с.

ISBN 978-617-527-144-5

Збірник містить матеріали II Міжнародної науково-практичної
конференції молодих учених “**Фундаментальні та прикладні
дослідження в сучасній хімії**” (м. Ніжин, 12 квітня 2016 р.).

Для молодих науковців та фахівців, що працюють у галузі
органічної, біоорганічної, фармацевтичної, неорганічної та нафтохімії
у наукових закладах та вищій школі.

У текстах матеріалів конференції, опублікованих у цьому
збірнику, збережено авторський стиль у поданні матеріалу.

ISBN 978-617-527-144-5

© Автори статей, 2016

© Редакційна колегія, 2016

© НДУ ім. М. Гоголя, 2016

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРУ СТИРОЛУ ТА АКРИЛОНІТРИЛУ В ПРИСУТНОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ АРЕНІВ

Методом діелектричної релаксації досліджені композиції САН-ПС (з різним співвідношенням компонентів) і потрійні системи САН-ПС-НМР. За зміною діелектричних характеристик в температурних областях krank-schaft коливань [1] і α -релаксації судили про рівень гетерогенності і міжмолекулярної взаємодії в системах.

Ключові слова: система САН-ПС, міжфазний шар, міжмолекулярна взаємодія, компатибілізація.

Методом диэлектрической релаксации исследованы композиции САН-ПС (с разным соотношением компонентов) и тройные системы САН-ПС-НМР. По изменению диэлектрических характеристик в температурных интервалах krank-schaft колебаний [1] и α -релаксации сделано вывод об уровне гетерогенности и межмолекулярных взаимодействиях в системах.

Ключевые слова: система САН-ПС, межфазный шар, межмолекулярное взаимодействие, компатибилизация.

Dielectric relaxation method studied composition SAN-SS (with different ratios of components) and triple systems SAN-SS-NMR. The changes in dielectric characteristics in the temperature region krank-schaft vibrations [1] and α -relaxation judged on the level of heterogeneity and intermolecular interaction systems.

Key words: SUN-SS system, interfacial layer intermolecular interaction.

Серед найактуальніших проблем, якими опікується фізико-хімія полімерів і полімерних композиційних матеріалів, є дослідження міжмолекулярної взаємодії в міжфазному шарі (МФШ) полімер-полімерних систем. Адже, як відомо, більшість полімер-полімерних систем є несумісними і взаємодія між ними, якщо вона тільки можлива, відбувається в міжфазному шарі.

Якщо в полімер-полімерну композицію ввести низькомолекулярну речовину (НМР), то в силу своєї поверхневої активності вона буде локалізуватися на межі розділу між фазами обох компонентів і впливати на перерозподіл сил міжмолекулярної взаємодії (ММВ) в МФШ. З таким перерозподілом пов'язане, зокрема, явище компатибілізації.

Можливість компатибілізації полімер-полімерних сумішей (особливо, якщо компонентами є крупнотонажні промислові полімери) – це один із шляхів цілеспрямованої модифікації полімерів.

Компатибілізатор, як правило НМР, вводиться в бінарну полімер-полімерну систему або на стадії синтезу (хімічна модифікація) або ж у вже готову полімер-полімерну суміш (фізична модифікація).

У випадку фізичної модифікації НМР мігрує в МФШ і або підсилює його (слугує компатибілізатором), або ж не впливає на ММВ між полімерними

компонентами в МФШ, або навіть послаблює цей шар, селективно взаємодіючи лише з одним з компонентів.

Гарними моделями для визначення процесів, описаних вище, є системи кополімер АВ – гомополімер В, якщо складова В є неполярною. Для таких сумішей характерні досить розвинуті МФШ. [2, 3].

Відомо, що за взаємодію між САН та ПС відповідають ароматичні кільця обох полімерів. Ця взаємодія забезпечується π - π -електронною кон'югацією електронів фенольних кілець обох компонентів. Як і для інших неполярних компонентів ця взаємодія невелика, але її можна підвищити за рахунок НМ-их агентів – компатибілізаторів.[4].

Метою роботи було дослідження перерозподілу ММВ в системах САН-ПС в присутності низькомолекулярних аренів.

Об'єкти досліджень

У роботі застосовувались промислові термопластичні полімери САН і ПС: САН азеотропного складу (співвідношення стирольних і акрилонітрильних ланок 62:38) і суспензійний ПС.

Середньов'язкісна молекулярна маса складала (M_n):

САН: 54560 (ДМФА, 20 °С). Температура склування (T_g): 108 °С), ОГХ

ПС: 237775 (хлороформ, 25 °С). Температура склування (T_g): 98 °С), ОГХ

Змішування САНу з ПС проводили екструзійним методом при температурах на 20–30 °С вище за температури текучості САН і ПС. Одержану охолоджену масу подрібнювали на спеціальній установці і для кращого змішування проводили повторну екструзію. Продукт подвійної екструзії подрібнювали на спеціальній установці при температурі рідкого азоту (з метою запобігання деструкції).

Співвідношення САН:ПС в сумішах було 98:2, 97:3,95:5, 90:10. В якості низькомолекулярного компоненту використовували: бензол, толуол, стирол, бензонітрил.

Для експерименту зразки готувалися пресуванням плівок при температурі 150 °С та тискові 100 атм. Зі швидким охолодженням плівок (вентилятор протягом 45 хв). Введення НМ речовини (~1%) відбувалося в умовах сорбції в ексикаторі при кімнатній температурі.

Основні висновки щодо інтегральних властивостей в полімер-полімерних системах в присутності (або відсутності) компатибілізатора зроблено з аналізу даних діелектричного експерименту.

На рис. 1 представлена залежність для систем САН-ПС. Видно, що $\max \text{tg}\delta$ (T_α) для систем САН-ПС зсувається в бік менших температур (3–5 °С) порівняно з $T_\alpha(\text{САН})=123$ °С. Температурна область *krank-schaft* коливань (40–50 °С) для систем САН-ПС проявляється більш різко ніж в чистому САН, причому окремо виділяються *krank-schaft* -області САНу і ПСу.

Аналіз аналогічних залежностей для системи САН-ПС-бензол показує досить сильну взаємодію в потрійних системах $\text{tg}\delta \max$ для систем САН-ПС-бензол зсувається в бік більших температур порівняно з системою САН-бензол. При цьому температурна область *krank-schaft* коливань є чітко вираженою.

Як показано раніше [5], для систем на основі САН є характерним кластероутворення з толуолом. За нашими даними, при концентрації толуолу ~1% він може бути «містком» взаємодії САН-ПС, тобто компатибілізатором.

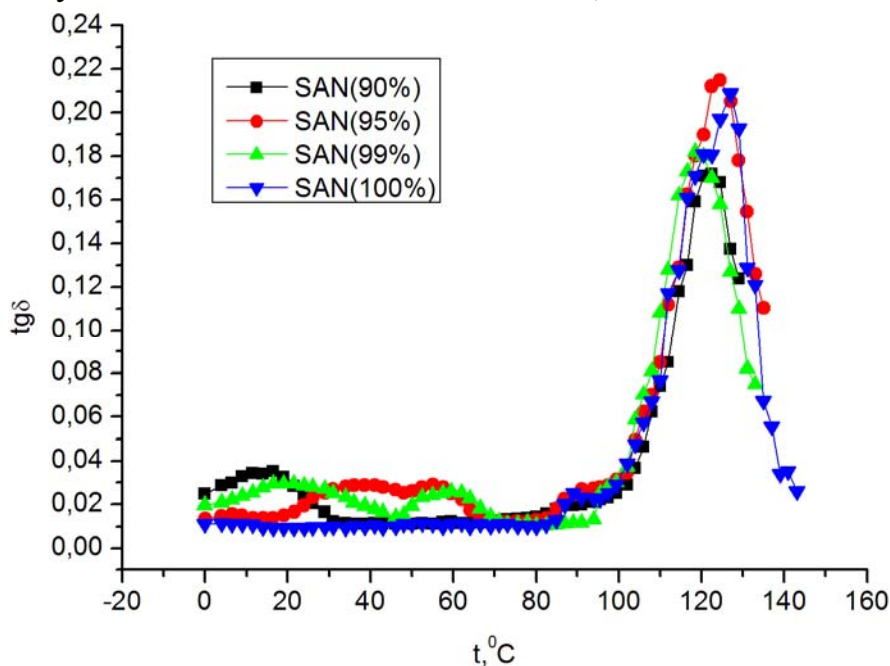


Рис. 1. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для композицій: САН-ПС.

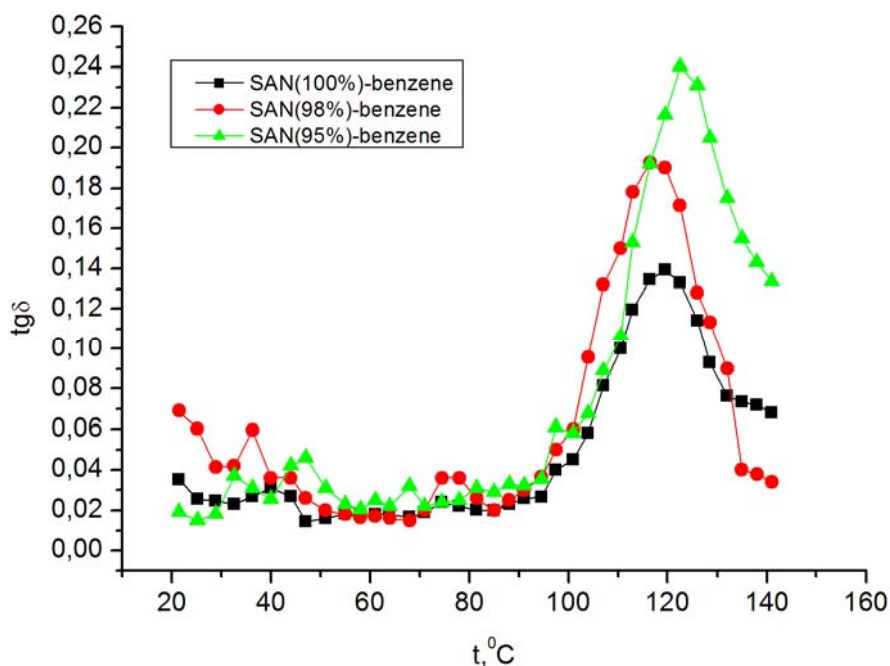


Рис. 2. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для композицій: САН-ПС-бензол.

На рис. 3 представлена діелектрична поведінка відповідних систем в присутності стиролу. Видно, що область α -релаксації є або незмінною, або зміщується в сторону більших температур (система САН:ПС=90:10%). Особливо треба відмітити те, що повністю заморожується *krank-schaft* коливання. Ця область в потрійних системах релаксує «монолітно».

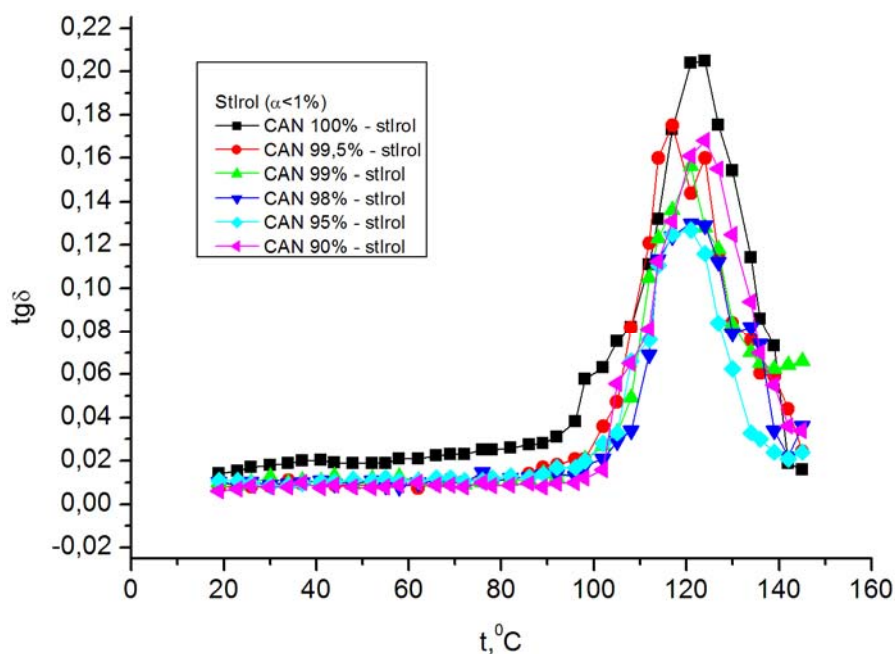


Рис. 3. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для композицій:САН-ПС-стирол.

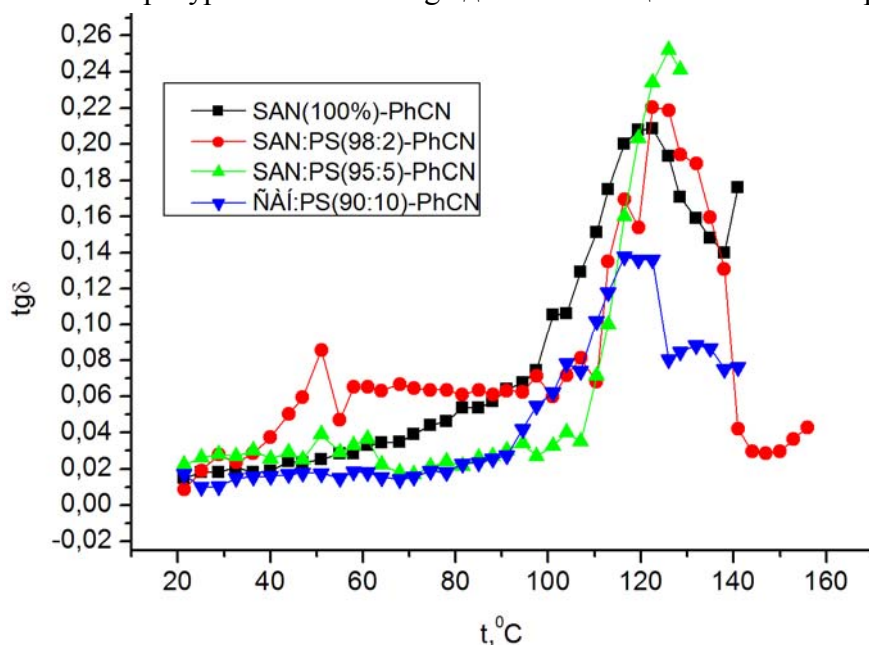


Рис. 4. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для композицій САН-ПС-бензонітрил.

На рис. 4 представлена зміна діелектричних характеристик для системи САН-ПС-бензонітрил. Ця система дуже відрізняється від описаних вище систем (див. рис.1–3). Видно суттєве розширення зони α -релаксації, складну зміну симетричності відповідних максимумів тангенс дельта, більш того основні максимуми навіть розділяються на 2: один з них (119–122 °С) відповідає температурі α -релаксації системи САН-бензонітрил, а більш високотемпературний максимум дуплету (132–135 °С) відповідає температурі склування акрилонітрилу. Також в області *krank-schaft* коливань композиції (98,95% САН) показують дві релаксаційні області групових втрат. Вважаємо, що структура (флуктуаційна сітка зачеплень) для систем САН-бензонітрил і САН-ПС-бензонітрил, на відміну від інших описаних вище є сіткою складною; в ній можна виділити дві складові: 1) зумовлена взаємодією фенілів обох полімерів і бензонітрилу, 2) зумовлена взаємодією акрилонітрильної складової (САН) і

нітрильною складовою НМР. У другому випадку, мабуть, виникає можливість формування сітки чимось подібною до ліофобної за Френкелем [5] сітки в САН-ах, котрі містять відносно велику кількість (порівняно з нашим САН-ом азеотропного складу) акрилонітрильної складової.

Висновки

- 1) Діелектрична поведінка потрійних систем САН-ПС-заміщений арен є дуже різною.
- 2) Бензол дуже активно сорбується і САН, і ПС, не збільшуючи, однак, взаємодію в міжфазному шарі САН-ПС.
- 3) У ряду заміщених аренів тільки толуол і стирол (молекули з асиметричним розподілом електронної густини в бензольному кільці) проявили здатність до утворення комплексних зв'язків САН-НМР-ПС. Міжмолекулярна взаємодія в цьому випадку забезпечується π - π електронною кон'югацією фенілів обох полімерів (за умовою їх копланарності).
- 4) Основна роль корекції такої копланарності може відводитися саме НМ арену.
- 5) Бензонітрил "реагує" з обома фрагментами дифільних молекул кополімеру. При цьому ліофільна флуктуаційна сітка САН (як і спільна ліофільна сітка в міжфазному шарі) послаблюється.

Література

1. Бойер Р., «Переходи и релаксационные явления в полимерах», «Мир», 1968.
2. Ліпатов Ю.С., „Колоїдна хімія полімерів” 1984 р., с. 226-245, с. 192, с.137, с.10, с. 234, с. 175, с. 193.
3. Пол Д., Ньюмен С., „Полимерные смеси”, „Мир”, 1981р. т.1.
4. Hwahak Konghak, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers. Vol. 33. № 4., August. 1995. Pp. 422-427
5. Калюжная Л.М., Ганичева С. И., Денисов В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. -1985.- №1. С. 114-121.

УДК 544.6:544.653.2/3

Баб'юк Д. П., Скіп Б.В., Кривушко Т.Я., Лобода Д.С., Газінська Ю.О.

Інститут біології, хімії та біотехнології.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

КВАНТОВОХІМІЧНИЙ ПРОГНОЗ ТА СПВЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ДЕЯКИХ АРИЛАМІНІВ

Показано можливість електросинтезу перспективних полімерних плівок виходячи з нітроаренів. Найбільш вірогідні продукти полімеризації підтверджені квантовохімічними розрахунками. Отримано кінетичні та каталітичні параметри електросинтезованих полімерних плівок.

The possibility of the polymeric films electrosynthesis of poly-amino arenes from the corresponding nitroarenes is shown . The most probabilistic products of polymerization were confirmed by quantum chemical computations. Kinetic and catalytic parameters were obtained for the poly-films

Ключові слова: електросинтез, полімерні плівки.

У зв'язку зі збільшенням цін на енергоносії та виснаженням викопних енергоресурсів у довгостроковій перспективі, з позицій енергетичної безпеки, спостерігається суттєве підвищення інтересу до використання поновлюваних джерел задля виробництва енергії. Тому пряме виробництво електроенергії з (біомаси), наприклад з глюкози чи цукрози, є ключовою рушійною силою зацікавленості в цьому напрямку. Більше того, потреба в мініатюрних елементах живлення для медицини та військової справи зазначається в [1–5]. Як медіатори електронного переносу використовуються такі редокс-системи, як наприклад, редокс індикатори: тіонін [6], метиленовий блакитний [4, 6], сафраніни [7, 8] та ін.

Дослідження даної роботи стосуються з'ясування придатності квантовохімічних розрахунків, поєднаних з електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії для дизайну органічного електродного матеріалу гальванічного елемента, та визначення його електрохімічних параметрів. Дослідити можливість електросинтезу моно- та діамінофенолів з відповідних нітропохідних - 2,4,6-тринітрофенолу (ТНФ), 2,5 та 2,4-динітрофенолів (2,4- та 2,5-ДНФ відповідно) з наступним етапом їх електрополімеризації без використання проміжних стадій очищення індивідуальних компонентів і додаткових реагентів, а також отримати електрохімічні параметри електродного процесу на платиновому та графітовому електродах.

Методики дослідження

Циклічні вольтамперні криві (ЦВАК) знімали за допомогою потенціостата CheapStat [9] та Gamry [10]. Поляризацію починали з катодної області. Очищення електродів і комірки проводили у розчині "піран'ї". Виготовлення робочих розчинів проводили на свіжоперегнаній дистильованій воді. Робочий розчин електроліту перед зніманням ЦВАК барботували азотом упродовж 10 хв з метою вилучення розчиненого у електроліті кисню. Фоновий електроліт у всіх експериментах – 1 М KNO_3 . Усі речовини градації «Analytical grade», Aldrich.

Підготовку електродної поверхні робочого електрода проводили за допомогою травлення у розчині "піран'ї" з наступним промиванням дистильованою водою та сонікацією електрода у дистильованій воді впродовж 2 хв. Перед початком кожної серії проводили контрольний запис вольтамперограми для платинового електрода BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) [11] 5 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обробку ЦВАК проводили в табличному процесорі Libre Office Calc [12]. Для фільтрування шумів використано метод ковзаючого середнього та метод швидкого фур'є-перетворення (FFT) [13]. Для факторного аналізу використано програмний пакет R CRAN [14] з відповідними доповненнями [15, 16]. dE_{dt} – швидкість розгортки потенціалу робочого електрода, мВ/с. Електролімеризацію проводили циклічно, поляризуючи робочий електрод (графітовий) в області поляризації робочого електрода відносно хлорсрібного електрода порівняння від -800 до +900 мВ.

Квантовохімічні розрахунки проводилися за допомогою програмного пакета Gaussian03 на рівні DFT/B3LYP з використанням базисного набору 6-31G.

Результати електрохімічних досліджень та їх обговорення

Аналіз тенденцій ЦВАК (рис. 1) для 2,4-ДНФ в області потенціалів окиснення +400 мВ спостерігається одна хвиля, а в області потенціалів відновлення – дві

– при +400 мВ та -250 мВ. Наявність двох піків струму відновлення вказує на ступінчасте відновлення, яке потребує подальшого дослідження.

Електрохімічна поведінка 2,5-ДНФ характеризується наявністю одного піка струму окиснення в області потенціалів +300 мВ та одного піка в області відновлення -250 мВ. Характер тенденцій свідчить про одностадійний неускладнений проміжними речовинами процес відновлення нітрогруп.

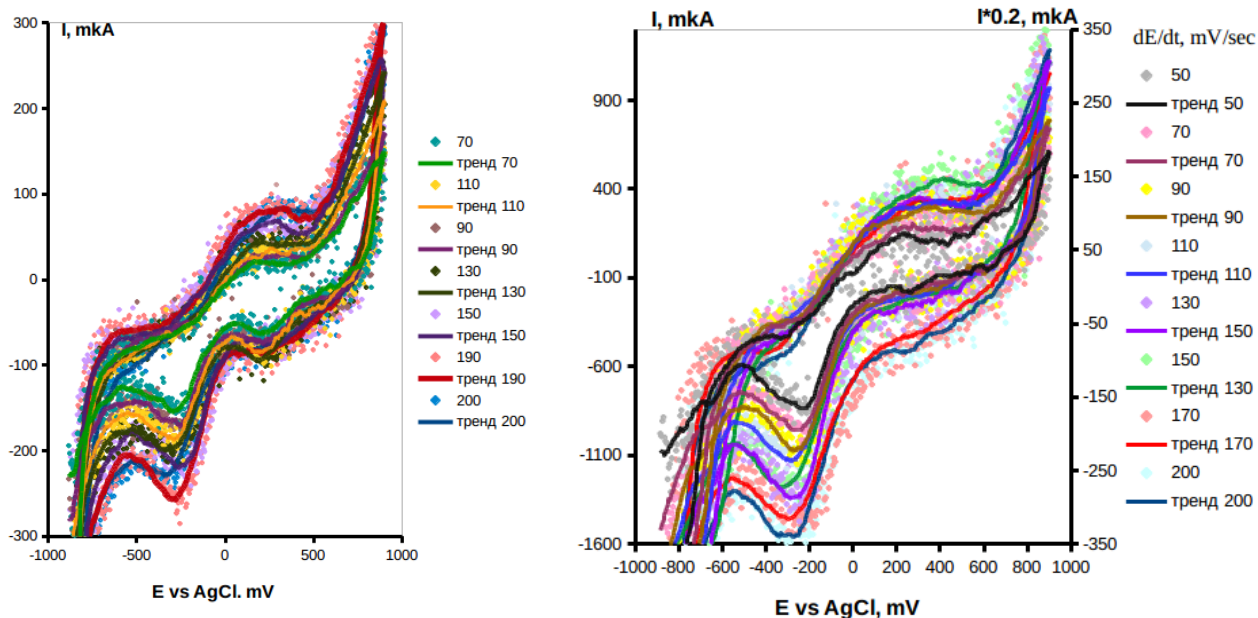


Рис. 1. Циклічні вольтамперні криві розчинів а) 2,4- та б) 2,5- динітрофенолів на платиновому електроді.

На циклічній вольтамперограмі рис. 2 (ЦВАК) спостерігаються піки окиснення 4-NP в анодній області при +250 мВ та дві хвилі відновлення в катодній при +50 та -300 мВ.

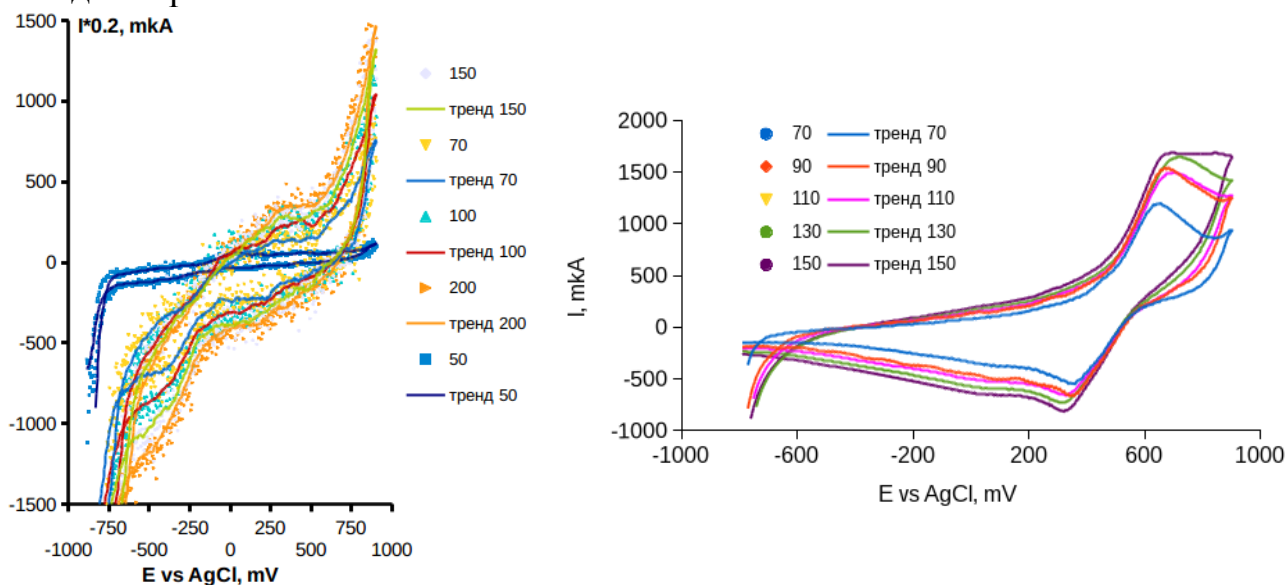


Рис. 2. ЦВАК розчину а) 4-NP та б) п-фенілендіаміну й аніліну на Pt електроді. рН=4. Цифри в легенді – dE/dt , $mV \cdot c^{-1}$.

Вольтамперні криві розчинів п-фенілендіаміну (ПФДА) й аніліну (АН) (рис. 2б) для розчину п-фенілендіаміну та аніліну (рН=4) демонструють по одному піку в анодній та катодній областях поляризації ($\sim +600+700$ мВ та $\sim +350$ мВ).

відповідно) для швидкостей розгортки потенціалів від 30 до 130 мВ/с, що вказує на одностадійний одно- або псевдоодноелектронний процес окиснення-відновлення.

Отримані результати дозволяють констатувати можливість отримання як щільних, так і поруватих плівок полімеру з каталітичними та сенсорними властивостями.

Як видно з ЦВАК рис.1–2 процес відновлення характеризується як складний, і для уточнення схеми перебігу використано квантовохімічні розрахунки.

За допомогою квантовохімічних розрахунків отримано рівноважну конфігурацію п-нітроаніліну у водному середовищі. Усі атоми молекули лежать в одній площині, а отже, вона належить до точкової групи симетрії C_S . Цьому сприяє делокалізація електронної пари нітрогену в аміногрупі у бензенове кільце. Розподіл електронної густини дав можливість виявити реакційні центри цієї молекули та спрогнозувати найімовірніші механізми первинної стадії електрополімеризації. На основі розрахунків змодельовано інфрачервоний спектр п-нітроаніліну, 2,4-ДНФ та 2,5-ДНФ у газовій фазі. Залежно від вибору стартової конфігурації молекули 2,4-ДНФ, оптимізація приводить до двох різних орієнтацій ОН-групи. Судячи з енергій обох конфігурацій, стійкішою буде та, в якій можливий водневий зв'язок між гідроксильною та сусідньою нітрогрупами. Його наявність можна встановити за зменшенням відстані між атомами нітрогену та гідрогену ОН-групи. Також отримано енергії НОМО-LUMO для молекул 2,4-ДНФ і 2,5-ДНФ. За розподілом електронної густини та зарядів визначено можливі реакційні центри. Дослідження цих молекул для водного середовища дали можливість оцінити приблизні значення стаціонарного електродного потенціалу.

За результатами досліджень визначено та розраховано стаціонарний електродний потенціал процесу відновлення ТНФ, константу швидкості реакції та її залежність від рН електроліту, швидкості реакції та її залежність від рН електроліту.

Література

1. Halámková L., Halámek J., Bocharova V., Szczupak A., Alfonta L. and Katz E. Implanted Biofuel Cell Operating in a Living Snail // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (11), P. 5040 – 5043.
2. Shukla, A. K.; Suresh, P.; Berchmans, S.; Rajendran, A. Biological fuel cells and their applications // *Curr. Sci. India* – 2004, V.87, P. 455 – 468.
3. Rabaey K., Rodríguez J., Blackall L. L., Keller J., Gross P., Batstone D., Verstraete W., Nealsen K.H. Microbial ecology meets electrochemistry: Electricity-driven and driving communities. // *ISME J.* 2007, V.1, P. 9 – 18.
4. Hubenova Y., Mitov M. Extracellular electron transfer in yeast-based biofuel cells: A review // *Bioelectrochemistry* (2015), doi:10.1016/j.bioelechem.2015.04.001
5. Rawson F. J. et al. Mediated electrochemical detection of electron transfer from the outer surface of the cell wall of *Saccharomyces cerevisiae* // *Electrochemistry Communications* 15 (2012). P. 85 – 87.
6. Rahimnejad M., Najafpour G.D., Ghoreyshi A.A., Shakeri M., Zare H. Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell // *International journal of hydrogen energy* 36 (2011) p. 13335 – 13341.

7. Pauliukaite R. et al. Electrosynthesis and characterisation of poly(safranin T) electroactive polymer films // *Thin Solid Films* 517 (2009) P. 5435 – 5441.
8. Jayapriya J., Ramamurthy V. Use of non-native phenazines to improve the performance of *Pseudomonas aeruginosa* MTCC 2474 catalysed fuel cells // *Bioresource Technology* 124 (2012) p. 23 – 28.
9. Rowe AA, Bonham AJ, White RJ, Zimmer MP, Yadgar RJ, et al. CheapStat: An Open-Source, “Do-It-Yourself” Potentiostat for Analytical and Educational Applications // *PLoS ONE*. 2011, V. 6, – № 9. P. 1 – 7.
10. Gamry Electrochemical Instruments-Potentiostat Manufacturer - <http://www.gamry.com/>
11. BASi Analytical Instruments - <http://www.basinc.com/products/ec.html>
12. LibreOffice - Free Office Suite - Fun Project - Fantastic People: <https://www.libreoffice.org/>
13. Smith S.W. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing, 2nd Edition // California Technical Publishing, 2003. – 640 p.
14. R Core Team Manual, R: A Language and Environment for Statistical Computing, Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2015, <https://www.R-project.org>
15. Josse J., Husson F. Handling missing values in exploratory multivariate data analysis methods // *Journal de la SfdS* (2012), 153(2), P. 79 – 99.
16. Wickham H. *Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York, 2009.

УДК 519.233.5:546.12:533.776(476.2)

Беляева Л.А., Гусалов Д.В., Тихонович Д.В.

УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»

УСТАНОВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА И ЙОДА ОТ ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАССОЛОВ ПРИПЯТСКОГО ПРОГИБА

Изучен катионный и анионный состав рассолов Припятского прогиба. Установлена корреляционная зависимость накопления ионов брома от катионов кальция и гидрокарбонат- и сульфат-анионов. Для йода установлены зависимости от гидрокарбонат-ионов и ионов аммония. Наиболее перспективными для извлечения брома и йода являются рассолы с концентрацией брома 5,1 г/л, и йода - 26,2 мг/л.

The cation and anion composition of brines of the Pripyat sag is studied. The dependence of the accumulation of bromine on a calcium cations and hydrocarbonate and sulfate anions is established. To set depending iodine hydrogencarbonate ions and ammonium ions. The most perspective brines for extraction of bromine and iodine are brines with concentration of bromine of 5,1 g/l, and iodine - 26,2 mg/l.

Подземные рассолы являются источниками многих промышленно ценных элементов и соединений. Так, из них добывается около 95 % всего производимого в мире брома. В настоящее время особенно актуальным является освоение попутных вод нефтегазовых месторождений. Как правило, нефтяные воды

содержат повышенные концентрации таких компонентов, как бром, йод, калий, литий, стронций, бор, во много раз превышающие кондиционные.

Бром и его соединения находят главное применение в производстве антидетонаторов для моторного топлива. Соединения брома широко применяют в медицине. В фотопромышленности бромистое серебро широко используют для приготовления светочувствительных эмульсий. Некоторые соединения брома с успехом применяют в качестве красителей; для борьбы с сельскохозяйственными вредителями путем окуливания различных культур; для тушения пожаров в тех случаях, когда исключается применение воды. Бром в чистом виде и в составе соединений используется для производства особых видов негорючих пластмасс (антипиренов).

Бром в подземных водах распределен более равномерно и содержится в значительно больших количествах, чем йод. Большие концентрации брома в подземных водах связаны с бассейнами, в разрезе которых имеют мощные толщи галогенных пород. Концентрация брома является важнейшим показателем при определении качества гидроминерального сырья. По химическому составу воды с высоким содержанием и очень высоким содержанием брома (1 – 8,7 г/л) являются крепкими рассолами с минерализацией 150 – 580 г/л и выше.

Йод – элемент с ярко выраженной биологической активностью, обладающий антисептическими свойствами, широко используемый в медицине. В промышленности йод применяется как катализатор в промышленном синтезе, в производстве синтетических каучуков, в технологии получения некоторых особо чистых металлов, специальных стекол.

Основными факторами, контролирующими накопление элемента в подземных водах, являются условия седиментации и процессы перераспределения йода в системе вода – порода – органическое вещество. Содержание его в океанической воде низкое (0,06 мг/л): при испарительном концентрировании ее йод, обладая высокой летучестью, не образует скоплений ни в жидкой, ни в твердой фазах галогенеза и содержится в них крайне малых количествах. Поэтому растворение соленосных пород не может привести к существенному накоплению йода в образующихся инфильтрационных рассолах.

В условиях Беларуси подземным источником получения брома и йода могут являться рассолы Припятского прогиба.

Припятский нефтегазоносный артезианский бассейн связан с одноименной тектонической впадиной, выраженной глубоким погружением кристаллического фундамента и выполненной мощной толщей верхнепротерозойских, палеозойских и мезокайнозойских отложений. Глубина залегания фундамента в пределах впадины 500 – 6000 м. Максимальная длина Припятской впадины 280 км, ширина до 130 км, общая площадь около 34 тыс. км² [1].

Подземные воды, обогащенные йодом, бромом и другими микрокомпонентами, как и промышленные месторождения нефти, связаны с отложениями девона. В разрезе девонских отложений выделяется четыре водоносных комплекса с различными гидродинамическими и гидрогеохимическими особенностями. Девонские отложения смяты в многочисленные сложно построенные складки.

Природные рассолы Припятского прогиба относятся к хлоридно-натриево-калиевому типу. В составе этих рассолов наиболее весомое место занимают катионы натрия, калия, кальция, магния; хлорид-, гидрокарбонат- и сульфат-анионы. Находясь в природных рассолах в различных соотношениях по сравнению с бромом, эти ионы оказывают различное влияние на накопление последнего [4].

Нами были исследованы и проанализированы образцы природных рассолов Припятского прогиба, отобранные с различных участков изучаемого региона. Концентрацию ионов брома и йода определяли гипохлоритным методом. Для определения концентраций катионов и анионов использовались стандартные методы анализа [2], их значения в некоторых образцах приведены в таблице. Все результаты математически обработаны.

Таблица

Химический состав неорганических компонентов минерализованных природных вод
Припятского прогиба (n=3, p=0.95)

Скважина, №	I ⁻ , мг/л	Br ⁻ , мг/л	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
			г/л			
Речицкая,52	26,2	1848,8	36,07	0,34	0,42	0,037
Речицкая,153	23,7	1875,5	37,68	0,36	0,39	0,043
Ю-Домоновичская,15	15,6	3183,5	53,11	0,14	0,79	0,122
Ю-Домоновичская,18	14,5	3236,8	62,63	0,16	0,35	0,098
Озерищенская,94	11,5	2837,2	58,12	0,33	0,15	0,073
Мармовичская,1	23,7	1931,4	55,86	0,27	0,95	0,240
Днепровская,18	14,6	2937,1	51,61	0,39	0,18	0,097
Днепровская,16	19,0	3190,2	63,63	0,27	0,28	0,093
Дубровская,51	13,9	3303,4	67,14	0,25	0,71	0,041
Ново-Наховская,1	15,1	5081,8	96,70	0,18	0,32	0,293

Для установления четкой зависимости между накоплением галогенов и физико-химическими показателями высокоминерализованных природных вод нами рассчитывались коэффициенты корреляции и регрессии [3]. С учетом вычисленных коэффициентов выведены уравнения регрессии.

По экспериментальным значениям концентрации бромид-ионов и катионов кальция рассчитан коэффициент корреляции, равный 0,8, при ошибке выборочности 6,4. Коэффициент регрессии для бромид-ионов и катионов кальция составляет 0,046 при ошибке выборочности 3,1 и уровне значимости 0,0002. По коэффициенту регрессии выведено уравнение:

$$y = -55,9 + 0,046x,$$

где x – концентрация ионов брома; y – ионов кальция.

Таким образом содержание бромид-ионов и ионов кальция взаимосвязано, имеет место положительная корреляция, подтверждением этому служит вычисленный коэффициент регрессии. Следовательно, с увеличением содержания ионов кальция наблюдается увеличение концентрации бромид-ионов в природных водах и наоборот.

Коэффициент корреляции для концентрации бромид- и сульфат-ионов составляет 0,49 при ошибке выборочности 2,7; коэффициент регрессии -0,93 при ошибке выборочности 2,3 и уровне значимости 0,02. Исходя из коэффициента регрессии, выведено уравнение:

$$y = 2314,8 + (-0,93)x.$$

где x – содержание бромид-ионов; y – сульфат-ионов.

Расчеты показывают, что содержание бромид- и сульфат-ионов взаимосвязано, имеет место обратная (отрицательная) корреляция: увеличению концентрации сульфат-ионов соответствует уменьшение концентрации бромид-ионов.

На основании данных, полученных в ходе эксперимента рассчитаны также коэффициент корреляции для концентрации бромид- и гидрокарбонат-ионов, равный -0,42 при ошибке выборочности 1,08 и коэффициент регрессии -1,4 при ошибке выборочности 4,3 и уровне значимости 0,001. Используя коэффициент регрессии, вывели уравнение:

$$x = 1895,2 + (-1,4)y.$$

где x – концентрация бромид-ионов; y – гидрокарбонат-ионов.

Из изложенного следует, что содержание бромид- и гидрокарбонат-ионов взаимосвязано, имеет место отрицательная корреляция, т.е. с увеличением содержания гидрокарбонат-ионов наблюдается уменьшение концентрации бромид-ионов.

С использованием данных, полученных в ходе эксперимента рассчитаны коэффициент корреляции для концентраций иодид-ионов и ионов аммония, равный 0,50 при ошибке выборочности 2,8 и коэффициент регрессии – 0,024 при ошибке выборочности 2,82 и уровне значимости 0,01. С учетом коэффициента регрессии выведено уравнение:

$$x = 8,63 + 0,024y.$$

где x – концентрация иодид-ионов; y – концентрация ионов аммония.

Следовательно, вариации между содержанием иодид-ионов и ионов аммония взаимосвязаны, имеет место положительная корреляция: с увеличением содержания ионов аммония наблюдается увеличение концентрации иодид-ионов в природных рассолах и наоборот.

Рассчитан коэффициент корреляции для концентраций иодид- и гидрокарбонат-ионов. При ошибке выборочности 1,8 он равен – 0,42. Коэффициент регрессии для данной пары признаков – 0,01 при ошибке выборочности 2,17 и уровне значимости 0,002. Исходя из значения коэффициента регрессии выведено уравнение регрессии:

$$x = 16,34 + (-0,01)y,$$

где x – концентрация иодид-ионов; y – концентрация гидрокарбонат-ионов.

Таким образом, вариации обоих признаков взаимосвязаны, имеет место обратная корреляция – с увеличением концентрации гидрокарбонат-ионов происходит уменьшение содержания иодид-ионов и наоборот.

Полученные уравнения регрессии позволяют с достаточной степенью достоверности оценивать содержание бромид-ионов в природных рассолах. Результаты работы позволяют рекомендовать для выделения бромид-ионов минерализованные рассолы с высокой концентрацией ионов кальция и с низкими концентрациями сульфат- и гидрокарбонат-ионов, а для выделения иодид-ионов минерализованные рассолы с высокой концентрацией ионов аммония и низким содержанием гидрокарбонат-ионов.

Литература

1. Кудельский, А.В. Геохимия, формирование и распространение йодо-бромных вод / А.В. Кудельский, М.Ф. Козлов. – Минск: Наука и техника, 1970. – 144 с.
2. Резников, А.А. Методы анализа подземных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – 3-е изд., переработ. и доп. – М.: изд-во Недра, 1970. – 488 с.
3. Рокитский, П.Ф. Биологическая статистика / П.Ф. Рокитский. – Минск: Высш. шк., 1967. – 322 с.
4. Беляева, Л.А. Влияние химического состава природных рассолов Припятского прогиба на накопление йода и брома / Л.А. Беляева, Д.В. Гусалов, А.А. Полякова // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире: материалы II международной заочной научно-практической конференции молодых ученых. – Нежин, 2015. – С. 18 – 20.

УДК 371.32(073):[54:502/504]

Бережок В. Ю.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

ЕКОЛОГІЧНА СКЛАДОВА У ПРОГРАМІ ШКІЛЬНОГО КУРСУ ХІМІЇ ДЛЯ УЧНІВ СТАРШОЇ ШКОЛИ

Розглянуто сучасні програми шкільного курсу хімії для учнів старшої школи. Виділено екологічні питання, які розглядаються під час вивчення окремих тем.

Ключові слова: довідання, екологічна культура, екологізація хімічної освіти, факультативні заняття, формування світогляду.

Рассмотрены современные программы школьного курса химии для учащихся старшей школы. Выделены экологические вопросы, которые рассматриваются при изучении отдельных тем.

Ключевые слова: окружающая среда, экологическая культура, экологизация химического образования, факультативные занятия, формирование мировоззрения.

The modern programs of the school course of chemistry for pupils of high school are considered. Ecological issues are selected which are considered in the study.

Key words: environment, ecological culture, the greening of chemical education, optional classes, the formation of a worldview.

Згідно сучасних програм шкільного курсу хімії для 9 – 11 класів (рівень стандарту) метою навчання хімії визначено забезпечення екологічного стилю мислення і поведінки молодого покоління. Основними завданнями виступають: формування світогляду, екологічної культури учня, навичок безпечного поводження з речовинами в побуті та на виробництві [2].

Безумовно, що екологічна свідомість людини формується протягом всього життя, на всіх ступенях освіти. Важливу роль у формуванні її в учнів відіграє загальноосвітня школа. Велике різноманіття навчальних дисциплін створює

основу для ефективного впровадження екологічної освіти та досягнення запланованих результатів. Саме такий навчальний предмет як хімія відіграє одну з головних ролей у впровадженні екологічної освіти в загальноосвітній школі.

Хімічна наука знаходить широке використання у розв'язанні ряду важливих екологічних проблем таких, як вивчення різних типів забруднення довкілля та методів боротьби з ними, раціональне використання природних ресурсів та оптимізація взаємин між природою та людиною [3].

Дослідження теоретичних і практичних аспектів екологізації хімічної освіти проводили Н. М. Буринська, Л. П. Величко, І. М. Костицька, П. В. Самойленко, А. М. Ясинська та ін. Зокрема, показано, що в сучасній хімічній освіті має посилюватися також культурологічне спрямування на охорону природи і здоров'я людини. Екологія є одним із джерел оновлення змісту сучасної хімічної освіти, проте його насичення екологічними знаннями не розв'язує всіх завдань формування екологічної культури людини [1].

Слід зазначити, що саме у змісті курсу хімії 11 класу, в більшій мірі, посилено дедуктивний підхід і практичне спрямування навчального матеріалу. У програмі послідовно розкриваються основні змістові лінії хімічної компоненти державного освітнього стандарту. Крім традиційних питань, що стосуються хімічних елементів, речовин і реакцій, належна увага приділяється висвітленню наукового пізнання в хімії, ролі теоретичних і експериментальних досліджень. Матеріал має чітко виражене екологічне спрямування. Екологічна складова у програмі представлена біосферними колообігами Оксигену, Нітрогену, вуглекислого газу, води та такими наслідками впливу діяльності людини на середовище, як парниковий ефект, кислотні дощі, використання органічних речовин у побуті тощо [4].

Загалом, програма передбачає ознайомлення учнів з хімічними проблемами довкілля. Основна увага приділяється явищам, які викликають серйозне занепокоєння за стан навколишнього середовища.

Екологічні питання, які розглядаються у темах, що вивчаються у курсі хімії в 9–11 класах можна подати у таблиці 1 [4; 5].

Таблиця 1.

Екологічні питання у курсі хімії в 9–11 класах

Клас	Тема	Екологічні питання
9	<i>Тема 3. Найважливіші органічні сполуки.</i> Природні й синтетичні органічні сполуки. Значення продуктів органічної хімії.	Застосування органічних речовин їхніми властивостями, роль органічних сполук у живому організмі; вплив продуктів синтетичної хімії на навколишнє середовище при їх неправильному використанні; значення органічних речовин у суспільному господарстві, побуті; правила безпечного поводження з продуктами органічної хімії.
	<i>Тема 4. Узагальнення знань з хімії.</i> Роль хімічних знань у пізнанні природи. Значення хімічних процесів у природі.	Застосування хімічних сполук у різних галузях та у повсякденному житті; хімічна суть і значення процесів горіння, дихання, фотосинтезу; вплив хімічних сполук на довкілля; роль хімічних знань у пізнанні природи.

10	<p><i>Тема 1. Неметалічні елементи та їхні сполуки</i></p> <p>Проблема вмісту нітратів у харчових продуктах. Загальні відомості про мінеральні добрива. Рациональне використання добрив та проблеми охорони природи від забруднення продуктами та відходами хімічних виробництв. Колообіг Оксигену, Нітрогену, Карбону в природі.</p>	<p>Характеристика мінеральних добрив; колообіг та біологічне значення Оксигену, Карбону, Нітрогену; суть парникового ефекту, адсорбції, алотропії; причини кислотних дощів; роль азотних і фосфатних добрив як джерела мінерального живлення рослин; значення виробництва та рационального використання добрив для розв'язування продовольчої проблеми; вплив сполук Карбону, Сульфуру та Нітрогену на навколишнє середовище; роль озонового шару в атмосфері; важливість охорони довкілля від забруднення продуктами та відходами хімічних виробництв</p>
	<p><i>Тема 2. Металічні елементи та їхні сполуки</i></p> <p>Корозія металів, захист від корозії. Поняття про твердість води (постійну, тимчасову) і методи її усунення (зменшення). Охорона навколишнього середовища під час виробництва і використання металів.</p>	<p>Причини твердості води та способи її усунення; необхідність запобігання корозії металів; охорона середовища у металургійному виробництві; біологічна роль металічних елементів, у тому числі радіоактивних – Стронцію та Цезію.</p>
11	<p><i>Тема 1. Органічні сполуки</i></p> <p>Органічні речовини в живій природі. Природні джерела органічних речовин. Природний і супутній нафтовий газ, їх склад, використання. Основні види палива та їх значення в енергетиці країни. Охорона навколишнього середовища від забруднень під час переробки вуглеводневої сировини та використанні продуктів її переробки. Органічні сполуки в побуті. Поняття про побутові хімікати. Загальні правила поводження з побутовими хімікатами. Мило, його склад, мийна дія. Синтетичні мийні засоби. Органічні розчинники, їх застосування. Попередження забруднення довкілля при використанні органічних речовин у побуті.</p>	<p>Розв'язування сировинної проблеми людства; значення рівнів організації органічних речовин у живій природі; біологічна роль органічних сполук; значення органічної хімії у створенні нових матеріалів, охороні здоров'я, побуті; вплив продуктів переробки вуглеводневої сировини, продуктів побутової хімії на навколишнє середовище.</p>

Важливими також є об'єкти екскурсій, які, головним чином, розширюють екологічний світогляд учнів. Ними можуть бути: водоочисна станція; підприємства з виробництва пластмас, гідрування жирів, цукровий завод; завод із виробництва мінеральних добрив; магазин (склад) мінеральних добрив; підприємства з переробки кам'яного вугілля, природного газу, нафти, виробництва лікарських засобів, штучних і синтетичних волокон, мила, синтетичних мийних засобів, побутових хімікатів та ін.

Можна зробити висновок, що роль хімії у вирішенні екологічних проблем є досить значною. Усвідомлення цього факту педагогами, що здійснюють екологічну освіту в загальноосвітніх школах є основною причиною створення екологізованих курсів вивчення хімії. Такі курси складені з урахуванням всіх

традиційних принципів: принцип відповідності навчальним вимогам, доступності, вікової відповідності, новизни, виховного впливу тощо. можна вважати показником ефективності екологічної освіти та виховання [3].

Факультативні заняття хіміко-екологічного спрямування також є резервним засобом підготовки учнів до природовідповідної діяльності у довкіллі. Без сумніву, факультативні заняття з використанням дослідницького методу також сприятимуть формуванню в учнів екологічної культури, зростанню зацікавленості проблемами збереження довкілля; освоєнню сучасних експериментальних методів хімії та розвитку дослідницьких умінь; забезпечать мотивацію навчання хімії та свідомий вибір профілю навчання у старшій школі [1].

Отже, підсумовуючи, можна сказати, що важливим показником ефективності екологічної освіти та виховання є усвідомлення учнями свого обов'язку перед природою та виникнення особливого бажання приймати участь у вирішенні проблем довкілля, а також закликати всіх байдужих до спільної праці на користь природи.

Література

1. Вороненко Т. І. Методичні засади реалізації екологічної складової курсу хімії на факультативних заняттях в основній школі: автореф. дис. ... канд. пед. наук : 13.00.02 / Т. І. Вороненко; Ін-т педагогіки НАПН України. – Київ, 2010. – 20с.
2. Вороненко Т. І. Реалізація екологічної складової курсу хімії / Т. І. Вороненко // «Біологія і хімія в сучасній школі». – 2013. – № 2. – С. 31
3. Поп О. Ю. Екологічне виховання на уроках хімії в середніх школах Канади / О. Ю. Поп // Науковий часопис Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова. Серія 5 : Педагогічні науки : реалії та перспективи : [збірник наукових праць] / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. пед. ун-т ім. М.П. Драгоманова. – К. : Вид-во НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2012. – Вип. 33. – С. 112–116
4. Програма з хімії для 10 – 11 класів загальноосвітніх навчальних закладів. Рівень стандарту. – [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://mon.gov.ua/content/%D0%9E%D1%81%D0%B2%D1%96%D1%82%D0%B0/himia-st.pdf>.
5. Хімія. Програма для загальноосвітніх навчальних закладів (7 – 9 класи. Рівень стандарту). – [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://mon.gov.ua/content/%D0%9E%D1%81%D0%B2%D1%96%D1%82%D0%B0/chemistry-7-9.pdf>.

УДК 37.091.32.37.091.3.54

Бойко С.В., Пырх О.В.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАНДАРТНЫХ УРОКОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ

Нестандартные уроки являются одним из важных средств обучения, так как они формируют у учащихся устойчивый интерес к учению, снимают напряжение, помогают формировать навыки учебной деятельности, оказывают

эмоциональное воздействие на учащихся, благодаря чему у них формируются более прочные, глубокие знания.

Custom classes are an important means of teaching, as they form the students' strong interest in teaching, relieve tension, help to shape the skills training activities, have an emotional impact on the students, so that they form a solid, in-depth knowledge.

Ключевые слова: урок, развитие интереса, познавательный интерес, классический урок, нестандартный урок.

Среди проблем, обращающих на себя внимание современного образования, все большее значение приобретают те, которые связаны с поиском путей повышения эффективности процесса обучения. Основной организационной формой обучения в современной школе является урок, как главное звено всей классно-кабинетной системы. В школьной практике уроки можно разделить на две большие группы: стандартные (классические или типичные) и нестандартные уроки.

Нестандартный урок – это импровизированное учебное занятие, имеющее нетрадиционную (неустановленную) структуру, содержание, и формы, которые вызывают, прежде всего, интерес учеников, развитие их творческого потенциала, способствующих их оптимальному развитию и воспитанию. При использовании нетрадиционных уроков занятия приближают школьное обучение к жизни, реальной действительности. Обучающиеся охотно включаются в такие занятия, на которых нужно проявить не только свои знания, но и смекалку, творчество [1, с. 34].

С помощью нетрадиционных уроков можно решить проблему дифференциации обучения, организации самостоятельной познавательной деятельности учащихся [2, с. 530].

Учащимся нестандартные уроки нравятся, они становятся общительнее и сплоченнее. Нестандартные уроки помогают вызвать дополнительный интерес к предмету, развивают у учащихся логическое и абстрактное мышление. Благодаря нестандартному подходу к обучению на уроках создается непринужденная обстановка, что способствует лучшему усвоению материала. Нетрадиционные уроки, необычные по замыслу, организации, методике проведения, больше нравятся учащимся, чем будничные учебные занятия со строгой структурой и установленным режимом работы [3, с. 212].

Многообразие видов нестандартных уроков (уроки – деловые игры, уроки – игры, уроки – ролевые игры, уроки-игры «Поле чудес» и т.д.) позволяет использовать их на всех ступенях образования. А внедрение новых технологий в учебный процесс – компьютеризация школ, оснащение школ проекторами – позволяет придумывать новые нестандартные уроки [2, с. 531].

Предметом исследований явилось влияние нестандартных форм обучения на качество знаний и степень усвоения учебного материала у учащихся образовательных учреждений на уроках химии. Практическая значимость исследований заключается в необходимости использования нетрадиционных форм обучения для успешного развития интереса и повышения познавательной деятельности на уроках. Объектом исследований явились знания учащихся среднего звена ГУО «СШ №29 г. Гомеля».

В ходе исследований нами были поставлены следующие задачи: изучить особенности и рекомендации по использованию и организации нетрадиционных форм обучения для учащихся школьного возраста; применить нетрадиционную форму проведения уроков в классах; провести анализ полученных результатов.

В качестве экспериментальной группы были выбраны ученики 7 «А» класса, т.к. средний балл учеников данного класса по химии ниже, а в качестве контрольной – 7 «Б» класс. В результате проведенных уроков ученикам были предложены проверочные работы, по итогам которых посчитаны степень обученности учеников (СОУ) и качество знаний (КЗ).

Для оценки степени обученности учащихся (СОУ) и качества знаний (КЗ), целесообразно использовать следующие формулы:

$$COY = \frac{K \cdot N(10) + K \cdot N(9) + K \cdot N(8) + \dots + K \cdot N(1)}{n} 100\%,$$

где СОУ – степень обученности учащихся; К – коэффициент: 10 баллов – 1; 9 баллов – 0,96; 8 баллов – 0,90; 7 баллов – 0,74; 6 баллов – 0,55; 5 баллов – 0,45; 4 балла – 0,40; 3 балла – 0,23; 2 балла – 0,20; 1 балл – 0,12; N – количество оценок; n – количество учащихся в классе.

$$K3 = \frac{K(10) + K(9) + K(8) + K(7) + K(6)}{n} 100\%,$$

где КЗ – качество знаний; К – количество б...10; n – к-во учащихся в классе.

На основании результатов, полученных при проведении нестандартных уроков, мы установили, что СОУ в 7 «А» составила по первому этапу нестандартных уроков – 49,66%, по второму – 53,69%, при проведении классических уроков СОУ 7 «Б» класса по первому – 42,76%, а по второму – 47,24%.

Таким образом, проанализировав результаты проверочных работ в двух параллельных классах, установили, что уровень усвоения учебного материала в 7 «А» классе выше среднего, средний балл класса по данным темам достоверно выше, чем средний балл в 7 «Б» классе, где уровень усвоения учебного материала ниже среднего. Отсюда у учеников с малым средним баллом, при выполнении проверочных работ, результаты оказывались несколько выше, и наоборот, ученики с высоким средним баллом иногда справлялись с заданиями хуже. Следовательно, полученные при проведении нестандартных уроков оценки улучшают степень обученности и качества знаний по сравнению с проведением классических уроков.

На основании проделанной работы можно сделать вывод о том, что необходимо включать в учебную деятельность нетрадиционные формы обучения. Такие формы обучения на уроке химии помогают для организации плодотворной и эффективной деятельности учащихся при проведении нетрадиционных уроков, благодаря которым ученики быстрее, лучше усваивают программный материал и поддерживают интерес к изучаемому предмету. Но превращать нестандартные уроки в главную форму обучения нецелесообразно, так как они станут обыденными и перейдут в систему классических уроков.

Литература

1. Богданова, О.К. Современные формы и методы преподавания биологии в школе // О.К. Богданова. – Харьков: Издательская группа «Основа», 2003. – 34 с.

2. Подласый, И.П. Педагогика: Новый курс: учеб. для студ. высш. учеб. заведений: 2 кн. // И.П. Подласый. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2003. – 576 с.
3. Давыдов, Е.Е. Проблемы развивающего обучения: Опыт теоретического и экспериментального психологического исследования // Е.Е. Давыдов. – М.: Педагогика.– 1986. – 240 с.

УДК 577.152.34:631.46:502.521:504.5(476.2-21)

Е. Г. Брель, Н.И. Дроздова

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ПРОТЕАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЧВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ

Изучена протеазная активность почвы в условиях промышленной зоны. Установлено, что активность протеазы изменялась в летний период в интервале 0,42 – 0,82 мг альбумина /10 г почвы за 24 часа, в осенний период 0,31 – 0,74 мг альбумина / 10 г почвы за 24 часа, с достоверным увеличением показателей в летний период. В исследуемом диапазоне рН (4,5-6,4) не установлено тесной корреляционной связи между активностью протеазы и уровнем кислотности почвы.

Studied the protease activity of the soil in the industrial zone. Established that protease activity changed during the summer period in the range of 0.42 – 0.82 mg albumin / 10 g soil in 24 hours, in the fall of 0.31 – 0.74 mg albumin / 10 g soil in 24 hours, with a significant increase in the summer. In the range of pH (4,5-6,4) we didn't see a close correlation between protease activity and the level of soil acidity.

Ключевые слова: почва, протеазы, активность фермента, кислотность, сезонные изменения.

Почвы городских территорий существенно отличаются от аналогов таких почв за пределами города. Часто это происходит из-за смещения уровня кислотности почв, накопления токсичных продуктов, в том числе, при разложении многих органических веществ. В целом это ведет к угнетению почвенной биоты, растительного покрова, что отражается на изменении биологической активности, в частности активности ферментов. Поэтому активность многих ферментов можно использовать в качестве диагностического критерия изменения состояния почвы, для оценки влияния различных факторов на направление процессов превращения веществ и энергии в природных экосистемах [1, 2]. Исследования в данном направлении, особенно для территории Республики Беларусь, немногочисленны, что определяет новизну и актуальность проведенных исследований.

Одной из широко представленных групп ферментов являются гидролазы, в частности протеазы. Протеазы – это группа ферментов, при участии которых белки расщепляются до полипептидов и аминокислот, далее они подвергаются гидролизу до аммиака, диоксида углерода и воды. В связи с этим протеазы имеют важнейшее значение в жизни почвы, так как с ними связаны изменение состава органических компонентов и количество усвояемых для растений форм азота [2]. Источниками ферментов в почве являются микроорганизмы, растения и почвенная фауна. Ферменты поступают как в качестве прижизненных выделений для выполнения определённых физиологических функций, так и после отмирания

организмов при разрушении тканей и лизисе клеток. Часть этих ферментов подвергается протеолизу, другая часть связывается через различные механизмы (адсорбция, химические, ковалентные, водородные связи и др.) с минеральными и органическими компонентами и формирует иммобилизованный ферментный пул почвы [3].

Целью исследования являлось определение активности протеазы в почве для накопления информации о состоянии почвенного покрова в условиях техногенных нагрузок.

Объектом исследования служили образцы дерново-подзолистой супесчаной почвы, отобранной в районе промышленной зоны ОАО «Ратон» г. Гомеля в летний и осенний периоды 2014 – 2015 гг. Отбор проб осуществлялся с глубины 0–20 см. Количество пробных площадок составляло 20 – 25.

В работе установлены интервалы протеазной активности почвы промышленной зоны, рассмотрена сезонная динамика и годовые изменения активности (табл. 1).

Таблица 1

Активность протеазы в почве промышленной зоны
мг альбумина / 10 г почвы за 24 ч

Период	Лето (июнь)			Осень (сентябрь)		
	min	max	среднее	min	max	среднее
2014 г.	0,55	0,90	0,75	0,35	0,83	0,51
2015 г.	0,41	0,83	0,60	0,30	0,72	0,48

Как следует из представленных на рисунке 1 данных, различия между показателями активности протеазы в почве в 2014 и 2015 годах статистически достоверны, так как $F_{\text{крит}}(4,13) < F_{\text{эмп}}(12,93)$ при $p = 0,011$. Различия в активности ферментов протеаз могут быть связаны с некоторыми климатическими особенностями. По данным гидрометеорологического центра Республики Беларусь в июне 2014 года в г. Гомеле средняя температура воздуха достигала $+26^{\circ}\text{C}$, давление – 751 мм рт.ст., количество осадков 38,2 мм. В июне 2015 года – температура в среднем достигала $+28^{\circ}\text{C}$, давление 748 мм рт.ст., количество осадков 19,6 мм [4]. Таким образом, летний период 2015 года был более засушливым, что могло оказать влияние на протеазную активность почвы.

Нами было установлено наличие сезонной динамики изменения активности протеазы в почве промышленной зоны (рисунок 2). Значения протеазной активности в летний период находились в пределах 0,42 – 0,82 мг альбумина / 10 г почвы за 24 часа, в осенний период – 0,31 – 0,74 мг альбумина / 10 г почвы за 24 часа. По шкале сравнительной оценки Ф.Х. Хазиева (1992) активность протеазы отобранных образцов почв является слабой [3].

Как следует из представленных данных, различия между показателями активности протеазы в почве в летний и осенний периоды статистически достоверны, так как $F_{\text{крит}}(4,13) < F_{\text{эмп}}(7,18)$ при $p = 0,011$.

Значительный интерес представляет изучение влияния агрохимических показателей на протеазную активность почвы, которые в большинстве случаев для условий городских почв отличаются от таковых для нетрансформированных почв. Нами было исследовано влияния значения рН на активность протеазы. Известно, что в городских условиях почва имеет более щелочной характер, может достигать

величин рН 7,3–7,9 [3]. Исследования влияния кислотности на некоторые виды ферментативной активности в дерново-подзолистых легкосуглинистых почвах показали, что оптимальное значение рН для протеаз находятся в диапазоне 7,0–7,6 [3]. Значения кислотности почвы находились в пределах 4,5–6,4.

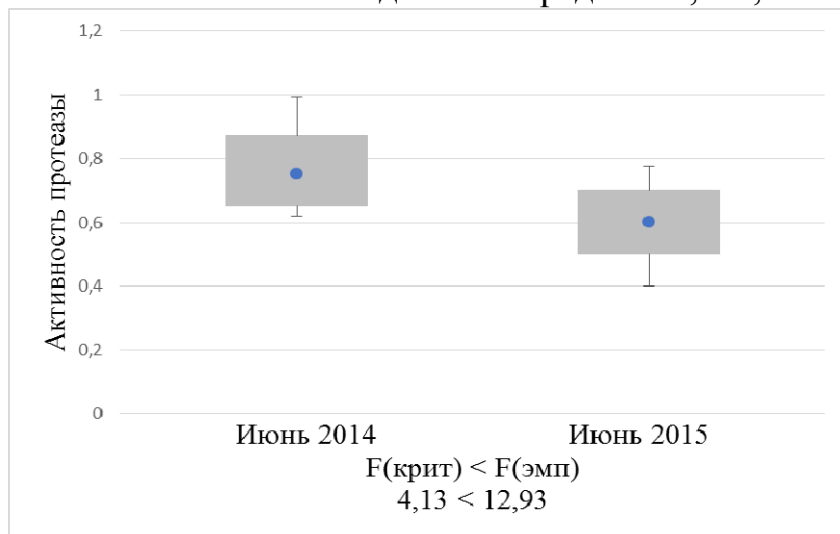


Рис. 1. Показатели активности протеазы в почве промышленной зоны (мг альбумина / 10 г почвы за 24 часа)

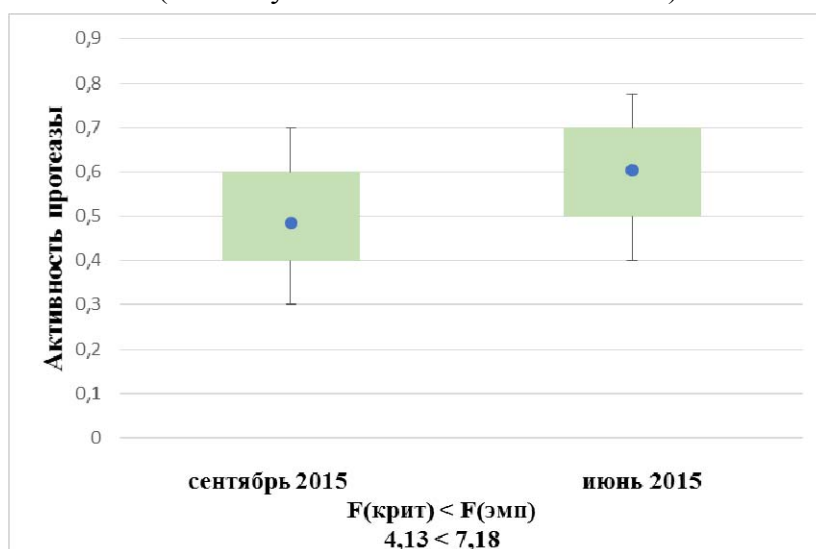


Рис. 2. Сезонные изменения активности протеазы в почве, мг альбумина / 10 г почвы за 24 часа

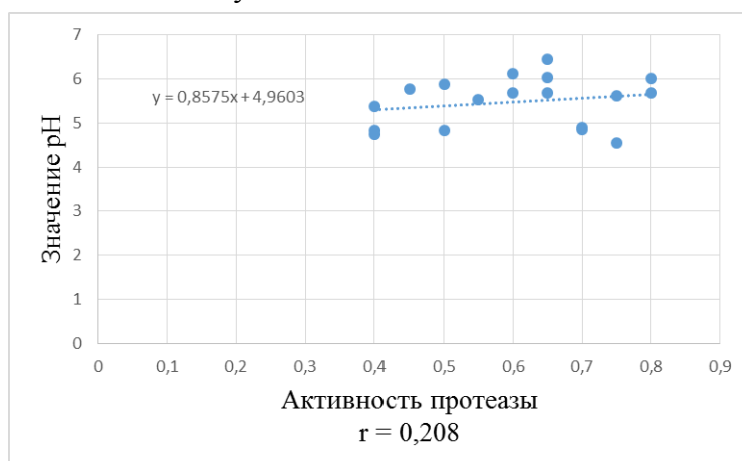


Рис. 3. Зависимость активности протеазы от уровня кислотности почвы

По результатам корреляционного анализа тесной зависимости между активностью протеаз и уровнем кислотности почвы в изучаемом диапазоне рН не установлено (рисунок 3). Наблюдается слабая по силе корреляционная связь. Таким образом, изменение кислотности почвы в указанном диапазоне не оказывает существенного влияния на изменение активности протеаз.

Выявленные нами различия в активности протеазы в почве различных пробных площадей могут быть итогом, в том числе, и техногенного влияния, что требует проведения дополнительных исследований для возможности рекомендации использования данного параметра в качестве диагностического критерия состояния почвенного покрова.

Литература

1. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г. Звягинцев, И.В. Асеева, И.В. Бабьева, И.П. Мирчинк. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 223 с.
2. Купревич В.К. Почвенная энзимология / В.К. Купревич. – Минск: Изд-во Наука и техника, 1974. – 404 с.
3. Хазиев Ф.Х. Системно-экологический анализ ферментативной активности почв / Ф.Х. Хазиев. – М., 1992. – 143 с.
4. Дневник погоды в Гомеле за июнь 2014-2015 г. [Электронный ресурс] // GISMETEO: погода в Беларуси. – Режим доступа: www.gismeteo.ru/diary/4918/2015/7/. – Дата доступа: 28.03.2016.

УДК 547.792.9

¹Ващенко Л.В., ¹Суховерх В.В., ²Демченко А.М., Янченко В.О.

¹Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя,

²ДУ «Інститут фармакології і токсикології НАМН України»

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ АРИЛАМІНООЦТОВИХ КИСЛОТ

У роботі наведено синтез нових похідних ариламинооцтових кислот та змодельована фармакологічна активність одержаних похідних залежно від природи замісника. Досліджені спектральні та фізико-хімічні особливості синтезованих речовин.

Ключові слова: похідні ариламинооцтових кислот, структурні та фізико-хімічні особливості синтезованих речовин, зв'язок «структура – активність».

В работе описан синтез новых производных ариламиноуксусных кислот и смоделирована фармакологическая активность полученных производных в зависимости от природы заместителя. Исследованы спектральные и физико-химические особенности синтезированных веществ.

Ключевые слова: производные ариламинооцтовых кислот, структурные и физико-химические особенности синтезированных веществ, связь «структура – активность».

In this paper the synthesis of new derivatives of arilaminootstovyyh acid and modeled pharmacological activity of obtained derivatives depending on the nature of the

substituent. Abstract the spectral and physico-chemical properties of the synthesized compounds.

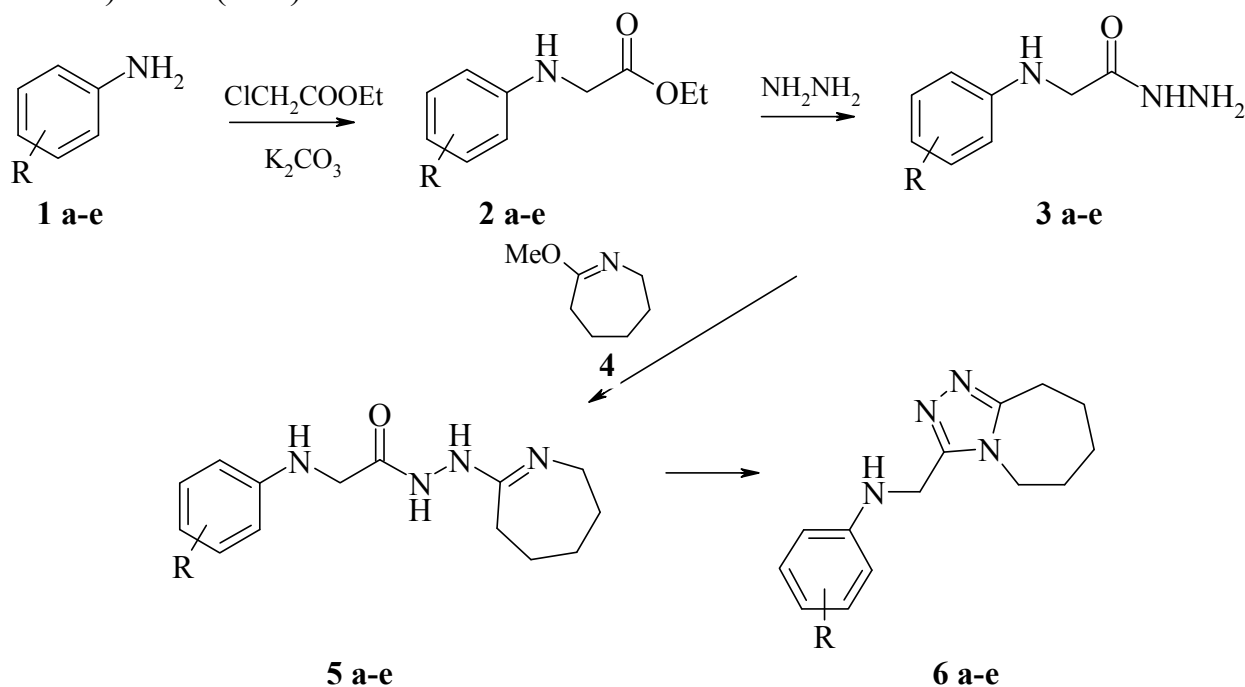
Keywords: derivatives of arilaminootstovyyh acid, structural and physicochemical characteristics of the synthesized compounds, the link “structure – activity”.

Амінокислоти в живих організмах виконують багато важливих біологічних функцій [1]. Вони входять до складу білків [2], фізіологічно активних речовин та лікарських засобів [3]. Тому синтез нових похідних ариламінооцтових кислот має не лише науковий, а й практичний інтерес [4–6].

Метою нашого дослідження є синтез нових перспективних похідних ариламінооцтових кислот на основі комерційно доступної сировини та визначити можливі шляхи їх застосування як фармакологічних препаратів.

Як **об’єкт** дослідження нами було обрано похідні ариламінооцтових кислот в якості нових фармацевтичних препаратів.

Нами розроблено методики синтезу арил-(6,7,8,9-5Н-[1,2,4] триазоло[4,3-а]азепін-3-їлметил)амінів з етилового естеру монохлороцтової кислоти та ароматичних амінів (**1a-e**). У середовищі ацетонітрилу вихідні речовини утворюють естери арилоцтових кислот (**2a-e**), які у надлишку гідразингідрату перетворюються на гідразиди (**3a-e**). Останні в середовищі сухого ксилену взаємодіють з О-метилкаролактимом (**4**) до сполук (**5a-e**), які без виділення циклізуються в кінцеві продукти – арил-(6,7,8,9-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-їлметил)аміни (**6a-e**):



де: R = a) H, b) CH₃, c) OCH₃, d) Cl, e) 3,4(Cl)₂.

Склад і будову синтезованих сполук (**6a-e**) підтверджено елементним аналізом і методом ЯМР ¹H-спектроскопії. Спектри синтезованих сполук записано на приладі Bruker-300, робоча частота 300 МГц, розчинник ДМСО-*d*₆, внутрішній стандарт – ТМС.

Спектри і температури плавлення одержаних речовин наведено в табл. 1.

Для визначення залежності фармакологічної активності синтезованих похідних ариламінооцтових кислот від їх будови нами використано комп’ютерну

програму PASS (Prediction of Activity spectra for Substances) версії v. 1.703 [7], яка дає змогу прогнозувати широке коло фармакологічної дії органічних сполук.

Таблиця 1.

Структурні та фізико-хімічні особливості арил-(6,7,8,9-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-їлметил)амінів (6а-е)

Сполука	Спектри речовин						Т _{пл.} , °С
	τ NH (1H)	δ $\frac{\text{CH}_2}{\text{NH}}$ (2H)	δ $\frac{\text{CH}_2}{\text{N}}$ (2H)	τ CH ₂ (2H)	μ (CH ₂) ₃ (6H)	Ароматичні протони та інші сигнали	
6a	6,11	4,32	4,02	2,83	1,59–1,77	6,54 (т, Аг, 1H) 6,67 (д, Аг, 2H) 7,06 (т, Аг, 2H)	199-200
6b	4,96	4,40	4,07	2,92	1,68–1,89	6,56 (т, Аг, 1H) 6,75 (д, Аг, 1H) 6,95 (д, Аг, 1H) 7,02 (т, Аг, 1H) 2,19 (с, CH ₃ , 3H)	179–181
6c	5,70	4,31	4,03	2,75	1,54–1,77	6,66 і 6,72 (д-д, Аг, 4H) 3,62 (с, OCH ₃ , 3H)	175–177
6d	6,03	4,31	4,04	2,91	1,67–1,85	6,66 і 7,01 (д-д, Аг, 4H)	197–198
6e	6,35	4,34	4,02	2,91	1,69–1,88	6,62 (д, Аг, 1H) 6,83 (с, Аг, 1H) 7,12 (д, Аг, 1H)	213–214

Експериментальна фармакологічна частина

Моделювання фармакологічної активності одержаних сполук (**6а-е**) проведено нами за допомогою комп'ютерної програми PASS.

Знайдено, що арил-(6,7,8,9-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-їлметил)аміни (**6а-е**) можуть мати широкий спектр фармакологічної активності (табл. 2).

Таблиця 2.

Імовірна фармакологічна активність синтезованих амінів

Вірогідність активності, (%)	Синтезовані сполуки				
	6a	6b	6c	6d	6e
Antineurotic	70,9	71,7	79,0	79,1	81,8
Pancreatic disorders treatment	67,4	61,5	57,8	63,5	62,8
Alopecia treatment	68,3	61,2	52,3	54,2	54,2
Analgesic, non-opioid	55,3	72,0	63,8	57,9	61,4
Rhinitis treatment	62,0	62,6	54,8	62,1	52,1

Встановлено, що арил-(6,7,8,9-5Н-[1,2,4]триазоло[4,3-а]азепін-3-їлметил)аміни (**6а-е**) є досить перспективними сполуками як *Antineurotic*, *Pancreatic disorders treatment*, *Analgesic, non-opioid*.

Відповідно до одержаних результатів, прогнозована фармакологічна активність синтезованих сполук (**6а-е**) залежить від природи замісника R. Так, для цих сполук зміна електронних властивостей замісника R призводить до збільшення фармакологічної антиневротичної дії у наступному ряді:



тоді, як лікувальна дія захворювань підшлункової залози збільшується у наступному ряді:



Крім того, сполука (6e) з вірогідністю 81,8% може виявляти антиневротичну дію.

Залежність вірогідної фармакологічної активності сполук (6a-e) від їх будови наведено на рис. 1.

Залежність активності сполук (6a-e) від їх будови (у %)

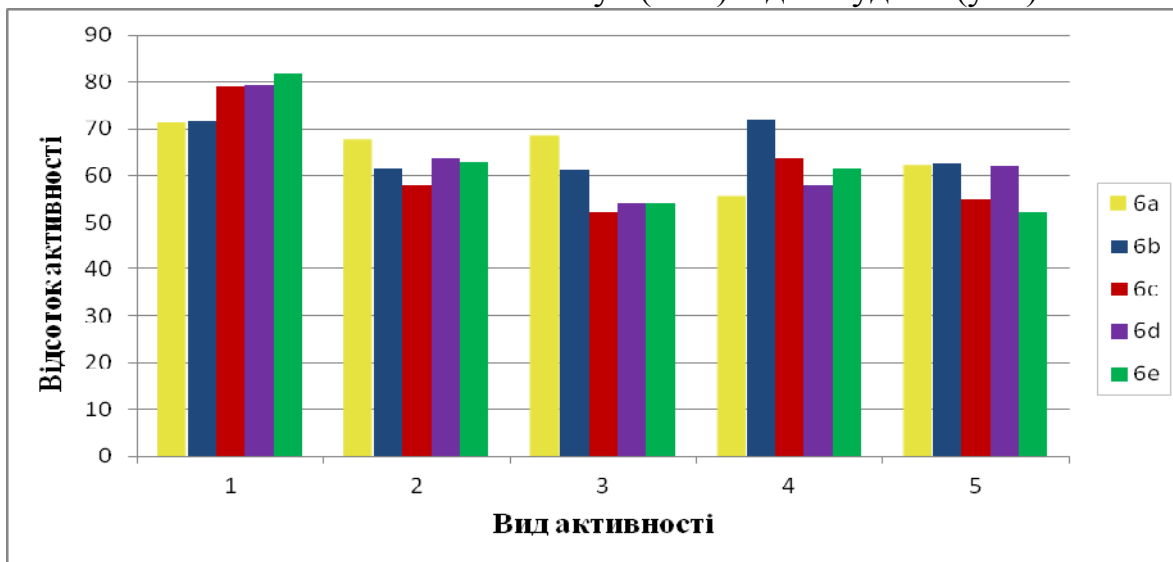


Рис. 1. Залежність активності сполук від властивостей замісника R у сполуках (6a-e): 1- Antineurotic; 2- Pancreatic disorders treatment; 3- Alopecia treatment; 4- Analgesic, non-opioid; 5- Rhinitis treatment.

Таким чином, синтезовані сполуки (6a-e) є досить перспективними для пошуку нових лікарських засобів і можуть виявити широкий спектр фізіологічної активності.

Гостру токсичність досліджуваних речовин розраховано в залежності від сумарної енергії зв'язків в молекулі речовин:

$$DL_{50} = 0,00065 * E_{зв} + 1,570 \text{ (г/кг)},$$

де $E_{зв} = \sum E_{зві} n_i$, де $E_{зв}$ – сумарна енергія зв'язків в молекулі (Ккал/моль); n_i – кількість зв'язків даного виду в молекулі речовини; $E_{зві}$ – енергія зв'язку даного виду, що визначається по таблиці стандартних енергій зв'язків [8].

Встановлено, що токсичність сполук (6a-e) коливається в межах від 4,26 до 4,51 (табл. 3).

Таблиця 3

Сумарна енергія зв'язків та гостра токсичність синтезованих сполук

6a		6b		6c		6d		6e	
$\sum E_{зві} * n_i$	DL ₅₀	$\sum E_{зві} * n_i$	DL ₅₀	$\sum E_{зві} * n_i$	DL ₅₀	$\sum E_{зві} * n_i$	DL ₅₀	$\sum E_{зві} * n_i$	DL ₅₀
4158,0	4,27	4471,8	4,48	4525,8	4,51	4139,7	4,26	4177,7	4,29

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні **висновки**:

1. Синтезовано нові арил-(6,7,8,9-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил) аміни та досліджено їх спектральні та деякі фізико-хімічні властивості;
2. За допомогою комп'ютерної програми PASS змодельовано фармакологічну активність досліджуваних речовин;

3. Встановлено залежність фармакологічної дії синтезованих амінів від природи замісника R;
5. Показано, що зазначені сполуки можуть мати практичний інтерес в якості лікарських засобів.

Література:

1. Фармацевтическая химия. / Под ред. Т.В. Плетеневой. – М.:Издательский центр «Академия», 2004, 384 с.
2. J. C. Jaen, L. D. Wise, B. W. Caprathe, H. Tecle, S. Bergmeier, C. C. Humblet, T. G. Heffner, L. T. Meltzner, T. A. Pugsley, J. Med. Chem., 33, 311 (1990).
3. Головенко Н.Я. Физико-химическая фармакология / Н.Я. Головенко // Одесса «Астропринт», 2004. – 720 с.
4. A. E. Fink, D. S. Mortensen, S. R. Stauffer, Z. D. Aron, J. A. Katzenellenbogen, Chem. Biol., 6, 205 (1999).
5. A. M. Vijesh, A. M. Isloor, V. Prabhu, S. Ahmad, S. Malladi, Eur. J. Med. Chem., 45, 5460 (2010).
6. Pavliuk O. V., Bezugly Y. V., Kashkovsky V. I. // XXIX наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Катализ и нефтехимия. – 2014. – Р. 104.
7. Комп'ютерна програма Prediction of Activity spectra for Substances. [Електронний ресурс]: Назва з екрану. – Режим доступу: <http://pharmaexpert.ru/PASSonline/predict.php>.
8. Пат. РФ, G01N33/00. Способ определения величины острой токсичности химических веществ по данным энергии связи в молекуле / Трушков В.Ф.; Клабукова Е.Р – № 2164684. – Заяв. 27.01.1998. – Опубл. 27.03.2001.

УДК 631.417:549.25/.29:631.416:581.5

Громыко С.В, Дроздова Н.И.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЯ

Изучено влияние фракций органического вещества почвы на коэффициенты перехода (Кп) тяжелых металлов в системе почва - растения. Установлена достоверная корреляционная связь между величинами Кп меди, цинка, кадмия и соотношением некоторых фракций гумуса, которая выражается коэффициентами детерминации 0,43 – 0,74. Линии регрессии представлены полиномом второго порядка.

The influence of fractions of organic substance on coefficient of transition of heavy metals in system the soil plant is studied. Reliable correlation connection between sizes of Кп of copper, zinc, cadmium, and the relation of certain fractions of humus, which is expressed determenatsii coefficients 0,43 – 0,74. Lines of regression are presented by a polynom of the second order.

Ключевые слова: органическое вещество, фракционный состав, коэффициент перехода, тяжелые металлы, почва, растения.

Проблеме миграции тяжелых металлов в системе почва – растения отводится значительная роль. Органическое вещество нередко является лимитирующим фактором, определяющим биодоступность и подвижность элементов в системе почва - растения. От качественного и количественного состава органического вещества зависит поведение загрязнений различного происхождения, формирование противозерозионной устойчивости и водно-физических свойств почв и т.д. [1]. Изучение фракционного состава органического вещества актуально для прогнозирования изменений содержания подвижных форм элементов. Часто проведение корреляционного анализа не позволяет выявить достоверной связи между коэффициентами перехода элементов в системе почва – растения и общим содержанием органического вещества, что требует более детального, фракционного анализа почвы.

Цель работы: изучение влияния фракционного состава органического вещества почвы на коэффициенты перехода тяжелых металлов в системе почва – растения.

Объектами исследования являлись образцы дерново-подзолистой почвы и растения-доминанты, принадлежащие к семействам Бобовые и Мятликовые, отобранные в окрестностях производственных зон г. Гомеля (ОАО «Гомельский химический завод (ГХЗ)», ОАО «Ратон») в 2014-2015 годах.

Анализ содержания валовых форм тяжелых металлов в почвенных образцах и растительных пробах выполнялся методом масс-спектрометрии. Коэффициенты перехода рассчитывали как отношение содержания элементов в воздушно-сухой растительной массе (в мг/кг) к содержанию в почве (в мг/кг).

Фракционный состав органического вещества почв и содержание гумуса (Собщ) изучали по методу Тюрина в модификации Понаморевой-Плотниковой [2]. Анализировали следующие фракции: Ф1+Г1+Ф1а; Ф3+Г3; Ф1а; по разнице находили фракцию Ф1+Г1. Определение органического углерода в вытяжках проводили путем упаривания аликвот до влажных солей, окисления их при нагревании хромовой смесью и титрованием избытка солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты [3].

Корреляционный анализ выполняли с использованием стандартных пакетов прикладных программ «Statistica».

На основании эмпирических результатов была осуществлена проверка гипотезы о влиянии типа органического вещества почвы на коэффициенты накопления тяжелых металлов растениями. Для этого изучались корреляционные зависимости между величинами коэффициентов перехода элементов и общим содержанием гумуса, а также некоторыми соотношениями фракций.

Установлена достоверная корреляционная связь между величинами Кп меди, цинка и кадмия в растениях семейств бобовые и мятликовые и соотношением фракций гумуса со значениями коэффициентов детерминации R^2 от 0,43 до 0,74 (рисунки 1 - 6). Линии регрессии представлены полиномом второго порядка:

$$y = ax^2 - bx + c.$$

Таким образом, анализ взаимодействий в системе тяжелые металлы – почва – растения, указывает на сложный характер взаимных влияний. Специфический характер взаимодействия тяжелых металлов с органическим веществом почвы связан, прежде всего, с особенностями физико-химических свойств атомов

элементов, их способностью образовывать химические связи с реакционными центрами гумусовых веществ, константами устойчивости образующихся комплексов и их лабильностью в почве. Изучение фракционного состава органического вещества почвы, учет индивидуальных особенностей элементов – загрязнителей и функциональных зависимостей их взаимодействия позволят прогнозировать подвижность элементов в почве, а, следовательно, и их биодоступность.

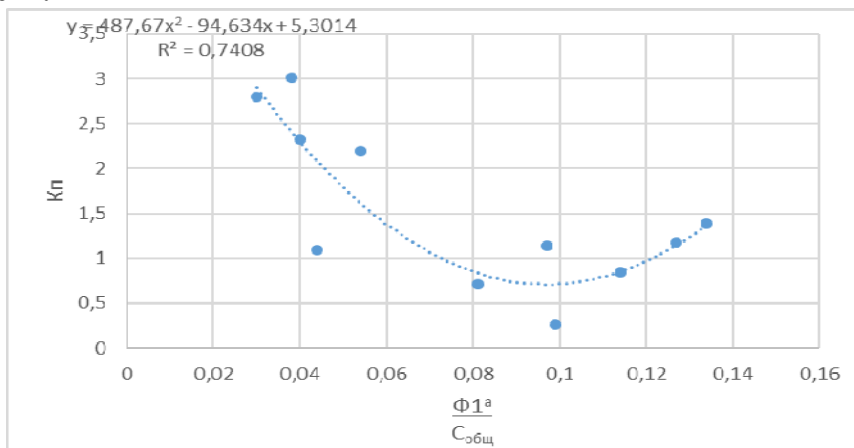


Рис. 1. Поле регрессии K_p меди в растения семейства бобовые и параметров отношения $\Phi 1^a / C_{\text{общ}}$ в почве в районе ОАО «Ратон»

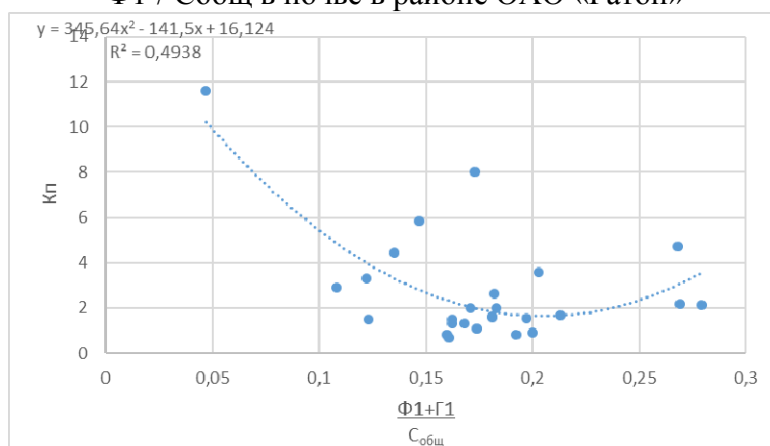


Рис. 2. Поле регрессии K_p меди в растения семейства мятликовые и параметров отношения $\Phi 1 + \Gamma 1 / C_{\text{общ}}$ в почве в районе ОАО «ГХЗ»

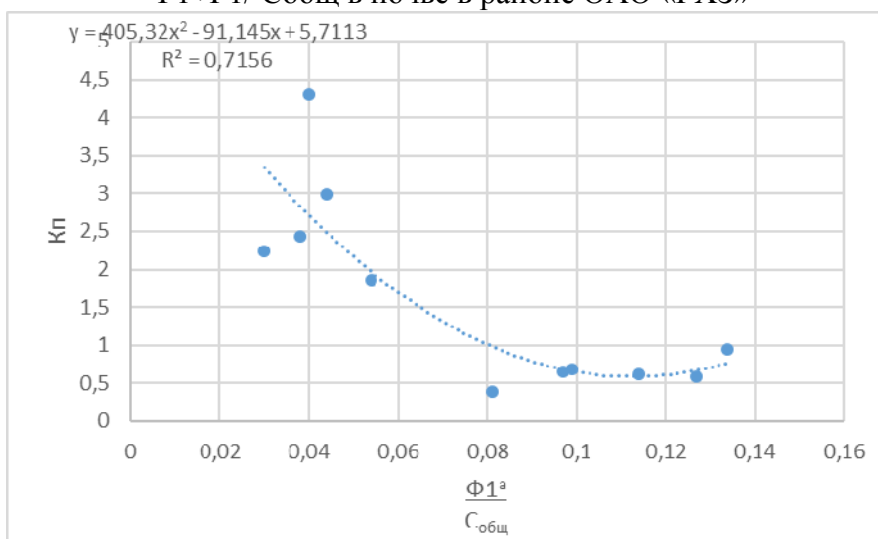


Рис. 3. Поле регрессии K_p цинка в растения семейства бобовые и параметров отношения $\Phi 1^a / C_{\text{общ}}$ в почве в районе ОАО «Ратон»

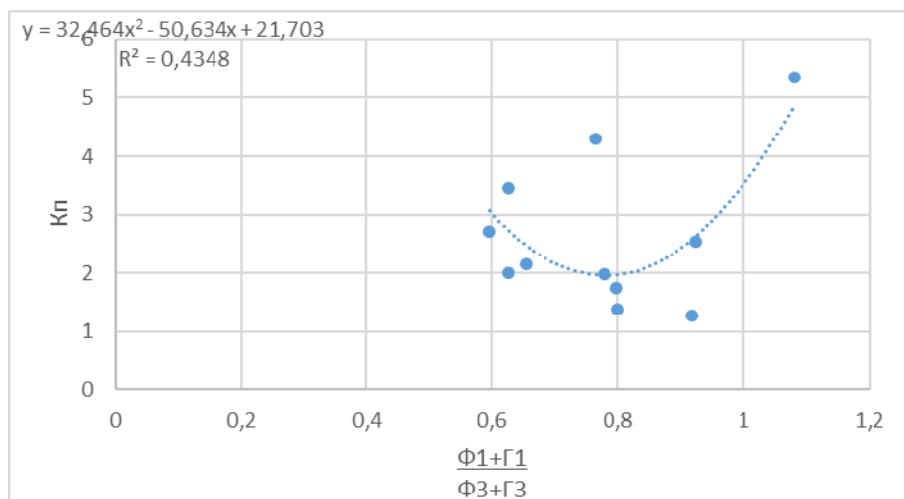


Рис. 4. Поле регрессии коэффициентов Кп цинка в растения сем. мятликовые и параметров отношения $\frac{\Phi 1+\Gamma 1}{\Phi 3+\Gamma 3}$ в почве в районе ОАО «ГХЗ»

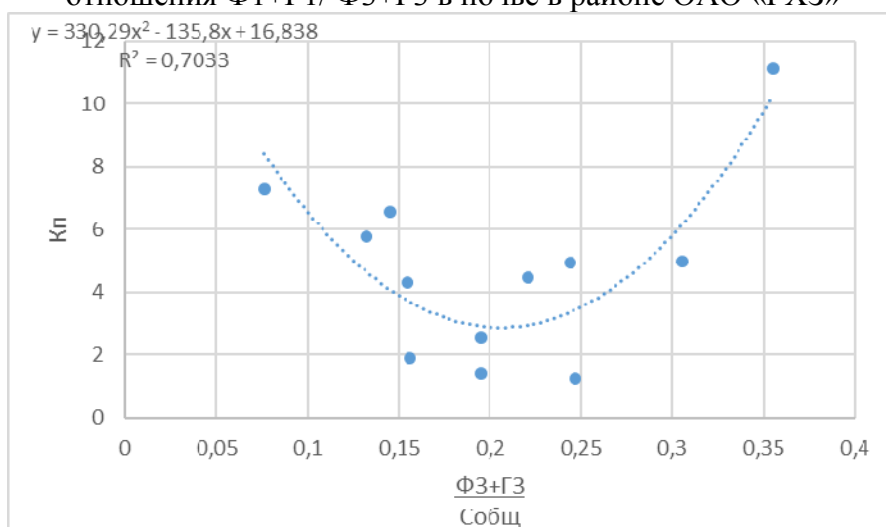


Рис. 5. Поле регрессии Кп кадмия в растения семейства бобовые и параметров отношения $\frac{\Phi 3+\Gamma 3}{\text{Собщ}}$ в почве в районе ОАО «Ратон»

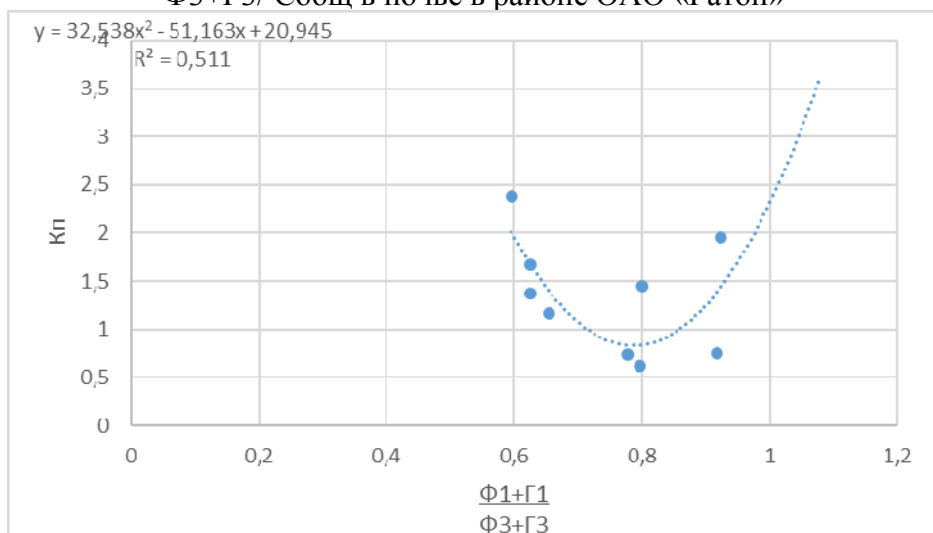


Рис. 6. Поле регрессии Кп кадмия в растения семейства мятликовые и параметров отношения $\frac{\Phi 1+\Gamma 1}{\Phi 3+\Gamma 3}$ в почве в районе ОАО «ГХЗ»

Литература

1. Колесников, С.И. Экологические функции почв и влияние на них загрязнения тяжелыми металлами / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков // Почвоведение. – 2002. – №12. – С. 1509–1514.

2. Пономарева, Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения) / Т.А. Пономарева, В.В., Плотникова. – Л.: Наука, 1980. – 222 с.
3. Александрова Л. Н., Найденова О. А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. – Л.: Изд-во «Колос», 2000. – 280 с.

УДК 547-318

**Джаниашвили Л.К., * Андроникашвили Г.Г., * Гаголишвили М.Ш.,
* Кевлишвили М.К., Ломтатидзе З.Г.**

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили
Телавский государственный университет им. Як. Гогебашвили

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТАМОВ

В данной работе осуществлена реакция гидросилилирование N-винилпирролидона с метилдиэтоксидибутоксигидридсиланами и гептаметилциклотетрасилоксаном. Синтезированные кремнийсодержащие 2-пирролидоны являются биологически активными веществами, обладают антимикробными свойствами.

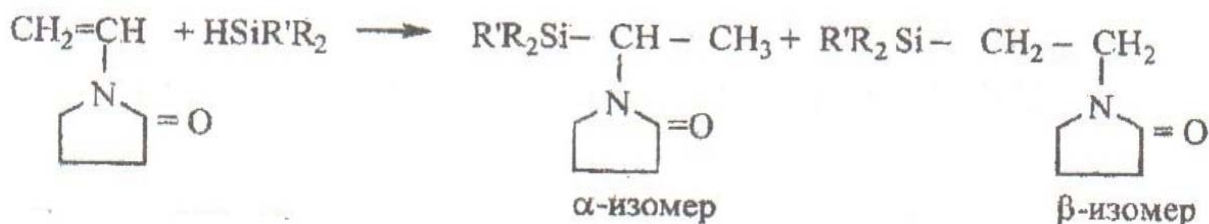
N-vinylpyrrolidone metildialkoxisilan and heptametiltranssilosone are hydrosililized received from silicium-dioxsine containing 2-pirolidons, which processes antimicrobial activity.

Ключевые слова: Силилированные лактамы, метилдиалкоксисилилэтиловые группы, N-винилпирролидон, метилдиэтоксидибутоксигидридсилан, N-метилдиэтоксидибутоксисилилэтил-2-пирролидон (α , β -изомеры), гептаметилциклотетрасилоксан, кремнийсодержащие 2-пирролидоны.

Силилированные лактамы привлекают внимание химиков и фармакологов как ценные биологически активные вещества. Они являются медиаторами торможения центральной нервной системы и обладают антиконвульсивными, акарицидными и психоактивирующими свойствами [1.2].

Целью настоящей работы были синтез кремнийорганических лактамов с метилдиалкоксисилилэтиловыми группами у атома азота и исследование их физико-химических и бактериоцидных свойств.

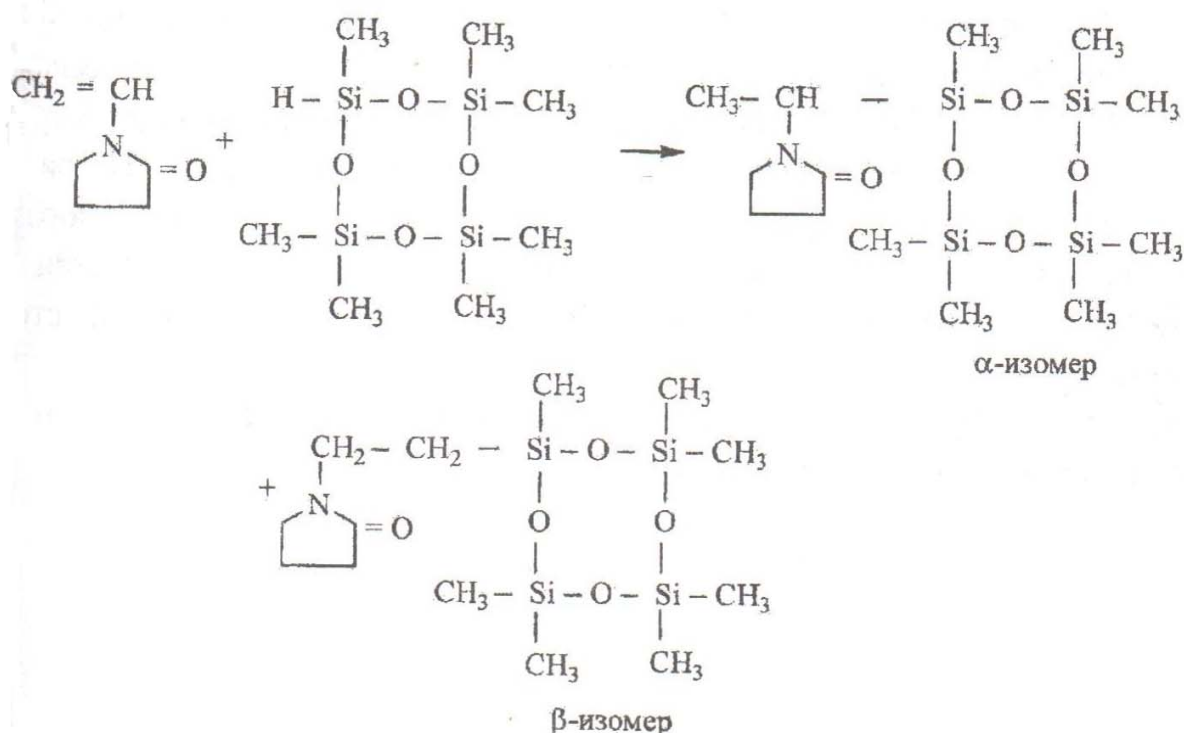
Нами осуществлена реакция гидросилилирования N-винилпирролидона с метилдиэтоксидибутоксигидридсиланами при температуре 80 °С в присутствии катализатора 0,1N раствора $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ в тетрагидрофуране при мольных соотношениях исходных реагентов 1:1. По данным тонкослойной хроматографии, образуется смесь N-метилдиэтоксидибутоксисилилэтил-2-пирролидонов (α -изомер) и N-метилдиэтоксидибутоксисилилэтилен-2-пирролидонов (β -изомер):



где: $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ (I); $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R} = \text{OC}_4\text{H}_9$ (II).

Соотношение α - и β -изомеров составляет 2,4:1 (I) и 3,4:1 (II).

Нами была изучена также реакция гидросилилирования N-винилпирролидона гептаметилциклотетрасилоксаном в указанных выше условиях. Реакция протекет по схеме:



Соотношение α - и β -изомеров составляет 3,7:1.

Методом жидкостной колоночной хроматографии синтезированные соединения выделены в виде одного из возможных изомеров.

Синтезированные соединения представляют собой прозрачные вязкие жидкости, хорошо растворяемые в органических растворителях.

Полученные соединения идентифицированы элементарным анализом и определением молекулярных масс (табл.1, 2), строение подтверждено ИК и ПМР спектрами.

Экспериментальная фармакологическая часть

Синтезированные соединения были испытаны в качестве ингибиторов роста некоторых фитопатогенных бактерий.

В качестве тест-объектов были использованы следующие микроорганизмы: *Bacterium tumefaciens* (вызывающий заболевание виноградной лозы), *Xanthomonas campestris* и *Pectobacterium aroideae* (паражающие некоторые бахчевые культуры) и *Streptomyces spp* (разрушает некоторые водорастворимые полимеры).

Тест-микроорганизмы выращивали в условиях поверхностного роста на следующих средах: для *Xanthomonas campestris*, *Bacterium tumefaciens*, *Pectobacterium aroideae* – среда Бургхолтера (картофельный отвар – 1л, пептон – 5г, Na_2HPO_4 – 2г, глюкоза – 6г, NaCl – 2г, лимоннокислый натрий – 1г, аспаргин – 1г, агар – 20г, дистиллированная вода – 1л, для *Streptomyces spp* – синтетическая среда №1 (KNO_3 – 1г, K_2HPO_4 – 0,5г, MgSO_4 – 0,5г, NaCl – 0,5 г, FeSO_4 – следы, CaCO_3 – 1г, крахмал – 20г, агар – 20г).

Таблица 1.

Некоторые физико-химические данные и выход синтезированных соединений

№ соединений	Выход %	T кип. °C /мм.рт.св	n_D^{20}	d_4^{20}	№ соединений	Выход %	T кип. °C /мм.рт.св	n_D^{20}	d_4^{20}
I(α)	55,2	70-73/1	1,485	1,0627	II (β)	13,8	119-121	1,458	1,4580
I (β)	23,0	75-76/1	1,497	1,0685	III(α)	3,0	129-231	1,433	1,4330
II(α)	47	113-114	1,453	1,4529	III (β)	13,5	134-136	1,437	1,4370

Таблица 2.

Элементный анализ синтезированных соединений

MR		Найдено %				Брутто формула	Вычислено %				M	
найдено	вычислено	C	H	N	Si		C	H	N	Si	Найдено	вычислено
66,1	68,5	53,20	9,56	5,90	11,60	C ₁₁ H ₂₃ N ₁ O ₃ Si ₁	53,87	9,39	5,71	11,43	247	245
66,1	65,1	53,90	9,10	5,50	11,50	C ₁₁ H ₂₂ N ₁ O ₃ Si ₁	53,87	9,39	5,71	11,43	252	245
84,0	84,7	60,40	10,63	5,01	8,75	C ₁₅ H ₃₁ N ₁ O ₃ Si ₁	59,80	10,3	4,65	9,30	296	301
84,0	84,9	59,28	10,61	4,21	9,41	C ₁₅ H ₃₃ N ₁ O ₃ Si ₁	59,80	10,3	4,65	9,30	304	301
99,7	100,6	39,85	8,01	3,80	28,45	C ₁₃ H ₃₁ N ₁ O ₃ Si ₄	39,69	7,89	3,56	28,50	395	393
99,7	97,5	39,51	8,20	3,90	28,58	C ₁₃ H ₃₁ N ₁ O ₅ Si ₄	39,69	7,89	3,56	28,50	388	393

Биоцидность вещества определялась луночным методом: в чашки Петри разливали агаризованные среды, засеивали тест-культурой, в агар проделывали лунки определенного размера, в которые вносили соответствующие концентрации испытуемых веществ. Чашки Петри ставили в термостат (t=28 °C). После шестидневной инкубации тест-культуры просматривали зоны стерильности. Контролем служил растворитель.

Результаты испытаний представлены в табл. 3, в сравнении с цинебом и известным кремнийорганическим производным 2- пирролидона [3].

Таблица 3.

Влияние синтезированных соединений на рост различных микроорганизмов в сравнении с цинебом и известным кремнийорганическим производным 2-пирролидона

Наименование культур микроорганизмов	Концентрация в %													
	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	10	1
	Зона подавления тест-в мм													
	Смесь изомеров III			Смесь изомеров II			Смесь изомеров I			Цинеб			Известный Si-org, 2-пирролидон	
Xanthomonas campestris	4,0	1,0	0	3,5	1,5	0	3,0	3,0	0	2,0	2,0	1,5	2,0	0,5
Pectobacterium aroideae	5,0	3,0	1,0	5,0	3,0	0,5	5,0	4,0	0	3,0	2,5	2,0	2,4	0,6
Bacterium tumefaciens	4,5	2,5	0	4,0	3,0	0	4,0	4,0	0	4,0	3,0	3,0	1,0	0,65
Streptomyces spp	2,0	2,0	0	1,0	1,0	0	1,0	0	0	2,0	2,0	0,5	1,5	0,9

Исследование токсичности синтезированных соединений для теплокровных животных показало, что они являются малотоксичными. LD₅₀ для крыс равно 1400мг/кг при непрерывном введении.

Таким образом, синтезированные кремнийсодержащие 2-пирролидоны в различной степени угнетают рост исследуемых микроорганизмов и могут быть использованы против фитопатогенных микроорганизмов.

Литература

1. Беспалова, Г.В., Севдокина, В.А., Харченко, В.Г., и др. (1981). Хим-фарм. Журнал. 15(9), С. 38–40.
2. Воронков, М.Г., Зелчан, Г.И., Лукевиц, Э.Я. (1978). Кремний и жизнь. Знание. Рига. С. 27–35.
3. Джаниашвили, Л.К. (1990). Автореф. канд. хим. наук. Тбилиси.

УДК 542.8 : 544.01/02 + 577

Довгопол І. М., Богатиренко В. А.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

КАРТОПЛЯНИЙ КРОХМАЛЬ ЯК СИРОВИНА ДЛЯ ПРОДОВОЛЬЧОГО І НАУКОВО - ТЕХНІЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ В УКРАЇНІ

Показане значення такої сировини як крохмаль в контексті його продовольчого і науково-технічного використання. Представлені дослідження зміни вмісту крохмалю у бульбах картоплі (одного з основних джерел крохмалю в Україні) залежно від температурних умов їхнього зберігання.

Ключові слова: біорозкладні полімери, крохмаль, температурні зміни вмісту крохмалю у бульбах картоплі.

Показано значение такого сырья как крахмал в контексте его продовольственного и научно-технического использования. Представлены исследования изменения содержания крахмала в клубнях картофеля (одного из основных источников крахмала в Украине) в зависимости от температурных условий их хранения.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, крахмал, температурные изменения содержания крахмала в клубнях картофеля.

The importance of starch in the context of its food, scientific and technical applications is showed. The research of changes in the starch content in potato tubers (one of the major sources of starch in Ukraine) depending on the temperature conditions of their storage is showed.

Keywords: biodegradable polymers, starch, temperature changes of starch content in potato tubers.

Останнім часом у світовій літературі зустрічається все більше інформації щодо розробок серії полімерних матеріалів різного складу та призначення, які піддаються біорозкладанню. Достатньо широко з ряду природних сполук для одержання біорозкладних полімерних матеріалів використовуються модифіковані крохмалі.

У результаті синтезу кополімерів цього полісахариду з синтетичними полімерами одержують, наприклад, крохмалевмісні матеріали – *гідрогелі*, що мають підвищену здатність до оборотного поглинання вологи. Інший приклад – гідрофільна композиція, що містить деструктурований конвертований крохмаль, просочений сополімером етилену з вініловим спиртом і аліфатичними поліестером, – це біорозкладані підгузники, гігієнічні подушечки, які добре вбирають рідину.

Для одержання *водорозчинної плівки* з суміші крохмалю і пектину, що піддається розкладанню під дією бактерій, до складу композиції вводять пластифікатори: гліцерин, сечовину або поліоксиетиленгліколь з молекулярною масою більше 3000. Відомі також композиції, що містять разом з крохмалем, амілозу і незначну кількість слабких кислот. Екструзією з них отримують листи, з яких далі виготовляють біорозкладні плівки, що знайшли використання у сільському господарстві (для мульчування тощо) та як упаковка харчових продуктів.

З метою зниження собівартості біорозкладних *матеріалів побутового призначення* можна використовувати і неочищений крохмаль, змішаний з полівініловим спиртом, тальком та іншими добавками. З такої полімерної композиції отримують спінені листи і одноразовий посуд, що розкладаються у ґрунті за один тиждень. Спінені вироби для упаковки одержують і на основі двох біорозкладних компонентів: крохмалю й поліестеру гідроксикарбонових кислот (або полілактиду), які розкладаються при 40 °С протягом семи діб, наприклад в компості. *Водостійкі композиції* без погіршення здатності до біорозкладання отримують з суміші естерів крохмалю і поліоксиалкіленгліколю, в якій частину поліетиленгліколю замінюють поліоксибутиратом з молекулярною масою 1000-10000.

Сам крохмаль також видозмінюють. Наприклад, для одержання *крохмальних пластиків* до крохмалю, який містить 75 % амілази добавляють 10 % біоречовин і композиція набуває здатності до формування, стає пластичною масою при 120 °С.

Не менш важливим є значення крохмалю для організму людини – він слугує основним постачальником вуглеводів як компонентів їжі. Найбагатше крохмалем зерно злакових рослин: рису (до 86 %), пшениці (до 75 %), кукурудзи (до 72 %), а також бульби картоплі(до 24 %) та зерно ячменю.

Під дією ферментів крохмаль гідролізується, продукти гідролізу далі окиснюються в клітинах до CO₂ і H₂O з виділенням енергії, необхідної для функціонування живого організму. Крім того, крохмаль активізує обмін жовчних кислот і сприяє виведенню холестерину з організму. Тільки картопляний крохмаль гідролізує в організмі з утворенням глюкози.

Основні характеристики хімічного складу та крохмалю картоплі наведені відповідно в табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Хімічний склад картоплі

Середній вміст, % від загальної маси	Компонент:						
	Вода	Крохмаль	Протеїни	Клітковина	Пентозани	Цукри	Жири
	75	18,5	2,1	1,1	0,8	0,4	0,2

Залежно від умов зберігання картоплі та ряду інших факторів вміст крохмалю в бульбах змінюється внаслідок перебігу фосфоролітичних і

гідролітичних процесів. Фосфороліз крохмалю є основним і відбувається через ряд проміжних сполук: глюкозо-1-фосфат, глюкозо-фосфат, фруктозо-6-фосфат та інші – до сахарози. Це підтверджується високою активністю фосфорилаз і низькою – амілаз. Такий розпад крохмалю до цукрів веде до зменшення або навіть зникнення крохмалю. При фосфоролізі крохмалю в міру накопичення сахарози посилюється солодкий смак (картопля стає солодкою, якщо кількість цукрів перевищує 2%), знижується водоутримуюча здатність тканин, дещо зменшується їх твердість, підвищується осмотичний тиск протоплазми.

Таблиця 2.

Реологічні характеристики нативного крохмалю картоплі і вміст амілози (концентрація суспензії – 4 % від сирової маси)

Вміст амілози, %	Температура початку клейстеризації, °С	Температура максимальної в'язкості, °С	Найбільша здатність до набухання зерен крохмалю
21	60	65	

Проте при зберіганні картоплі має місце не тільки гідроліз, але й ресинтез крохмалю, причому обидва процеси крохмаль глюкоза можуть відбуватись одночасно. Як переважання гідролізу над синтезом, так і зворотний процес залежать від температури зберігання і фізіологічного стану. Обидва взаємно протилежні процеси врівноважуються при температурі 9-10 °С. При вищих температурах зберігання переважає синтез крохмалю, а при нижчих – його гідроліз.

Дослідження останніх років показали, що накопичення цукрів у бульбах є їхньою захисною реакцією на охолодження. При перетворенні крохмалю в цукри у багато разів зростає концентрація клітинного соку, що обумовлює підвищення стійкості розчину до заморожування. Встановлено також, що цукри мають специфічну захисну дію відносно структур і ферментних систем клітин при охолодженні. В умовах тривалого зберігання картоплі при нульовій температурі процеси розпаду крохмалю заходять дуже глибоко і для його ресинтезу потрібно чимало часу. При температурах вищих 10 °С ресинтез крохмалю посилюється і солодкий смак картоплі зникає.

Різні швидкості процесів гідролізу і ресинтезу пояснюють зміною рН внутрішньоклітинного середовища бульб і активності ферментів. При низьких температурах підвищується розчинність CO₂ в клітинному соці і знижується рН; при цьому розпад крохмалю переважає над його синтезом. При підвищених температурах рН підвищується і зростає синтез крохмалю.

З огляду на те, що за напрямками використання бульби картоплі мають велике продовольче, технічне і сировинне значення було досліджено вміст крохмалю у клубнях картоплі раннього сорту «Повінь» та його зміни залежно від умов зберігання.

Кількісне визначення крохмалю проводили за методом Еверса – основним стандартним методом визначення масової частки крохмалю при оцінці якості бульб, зерна та продуктів їхньої переробки. В основі методу лежить гідроліз крохмалю до цукрів при кип'ятінні в розчині сильної кислоти. Одночасно відбувається утворення декстринів і частковий перехід в розчин оптично активних речовин, таких як пентозани і білки.

Для дослідження брали бульби поширеного в Україні ранньостиглого сорту картоплі «Повінь». Бульби витримували при різних температурах – 0, 10 і 15 °С.

Кожного разу перед дослідженням вмісту крохмалю визначали втрати маси при зберіганні. Наважку з бульб картоплі (5 г) гомогенізували і аналітично переносили в колбу, в якій проводили кислотний гідроліз крохмалю. Після проведення гідролітичного розщеплення крохмалю суміш фільтрували і освітлювали додаванням розчину амоній молібдату (для осадження пептидів). Залишковий розчин поляризували з використанням сахариметра СУ-3. Результати проведеного дослідження представлені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Вміст крохмалю у бульбах картоплі сорту Повінь (ранній) (% від сирової маси)

Період	Середнє значення вмісту крохмалю за методом кислотного гідролізу при температурх (°C):		
	0	10	15
Вересень	14,97	14,97	14,95
Жовтень	14,70	15,80	15,10
Листопад	14,33	15,00	15,10
Грудень	12,52	14,80	15,20
Лютий	10,60	15,50	17,36
Березень	7,80	15,00	19,57

Аналіз наведених даних підтверджує основні закономірності біохімічного перетворення крохмалів у бульбах картоплі, які були обговорені вище. Так, рівновага між двома оборотними процесами гідролізу і ресинтезу крохмалю спостерігалась при температурі зберігання картоплі 10 °C. Якщо температура зберігання була нижчою (0 °C), то реєструвались значні втрати крохмалю внаслідок його гідролізу з утворенням цукрів. Натомість при вищих температурах (15 °C) вміст крохмалю поступово дещо збільшувався.

Таким чином, зберігання бульб картоплі при 10 °C є дійсно найсприятливішими температурними умовами, при яких втрат крохмалю за рахунок його гідролізу практично не відбувається.

Література

1. Данина М. М. Методы исследования свойств сырья, полуфабрикатов, готовых хлебобулочных и кондитерских изделий. Лабораторные работы: Учеб.- метод. Пособие / Данина М. М., Сергачева Е. С., Соболева Е. В. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 57 с.
2. Власюк П. А. Химический состав картофеля и пути улучшения его качества / Власюк П. А., Власенко Н. Е., Мацько В. Н. – К.: Наукова думка, 1979. – 196 с.
3. Кучко А. А. Фізіологія та біохімія картоплі / Кучко А. А., Власенко М. Ю., Мацько В. М. – К.: Довіра, 1998. – 335 с.
4. Жеребцов Н. А. Особенности кислотного и ферментативного гидролиза крахмала / Н. А. Жеребцов, Н. Л. Руадзе // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1994. – № 3–4. – с. 14–18.
5. Технология крахмала и крахмалопродуктов / [Трегубов Н. Н., Бычков Б. К., Векслер Б. А. и др]. – М.: Пищевая пром.-сть, 1970. – 572 с.
6. Грабовська О.В. Дослідження ферментативного гідролізу крохмалевмісної сировини / О. В. Грабовська, Н. І. Штангеева, І. В. Кузнецова // Цукор України. – 2002. – № 4. – С. 23–25.

7. Андреев Н. Р. Основы производства нативных крахмалов [Текст]: (Науч. аспекты) / Н. Р. Андреев. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 282 с.

УДК 541.49:577.15/17:547.732:632.954

¹Єфтенєва Р.І., ¹Романенко Х.В., ¹Риптик А.І., ¹Лявинець О.С., ²Курек С.С.

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Краківська політехніка ім. Тадеуша Костюшка

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ КУМЕНУ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ДИГІДРОПІРИМІДИН-2-ОНУ

Синтезовані і досліджені в реакції розкладу гідропероксиду кумену деякі похідні 3,4-дигідропіримідин-2-ону. Сповільнююча дія таких сполук залежить від природи замісника у 4-му і 6-му положеннях дигідропіримідинового циклу.

Получены и исследованы в реакции разложения гидропероксида кумола некоторые производные 3,4-дигидропиримидин-2-она. Замедляющее действие изученных соединений зависит от природы заместителя в 4-ом и 6-ом положениях дигидропиримидинового цикла.

Synthesized and investigated some derivatives of 3,4-dihydropyrimidin-2-one in the reaction of cumene hydroperoxide decomposition. The inhibitory effect of the investigated compounds depends on the nature of the substituent in the 4th and 6th positions in the dihydropyrimidin cycle.

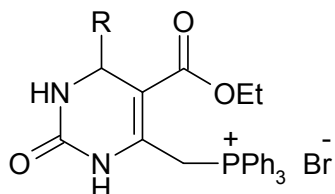
Інгібітори знаходять широке застосування в багатьох галузях промисловості для захисту від окиснення різних органічних речовин, сумішей, виробів, а також вуглеводневого палива, мастил, технічних і харчових жирів, органічних розчинників тощо. Як інгібітори окиснення найчастіше використовують феноли, ароматичні аміни, деякі сульфуровмісні сполуки та інші [1]. Однак висока токсичність більшої частини антиоксидантів на основі фенолів та амінів, їх недостатня ефективність, досить висока вартість є причинами їх обмеженого використання. Все це обумовлює необхідність пошуку нових, високоефективних інгібіторів окиснення.

Похідні 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять у 4-му положенні фрагмент фенолу з просторово екранованою гідроксильною групою, проявляють антиоксидантні властивості і є інгібіторами вільнорадикальних реакцій, що підтверджено газометричним методом з використанням модельної реакції ініційованого окиснення кумену [2-4]. Сечовинний фрагмент у дигідропіримідиновому циклі за рахунок лактам-лактимної таутомерії також здатний обривати ланцюг за рахунок взаємодії з вільними радикалами [5,6].

Похідні 3,4-дигідропіримідин-2-ону, а саме хлориди 4-(*n*-хлорофеніл)-5-етоксикарбоніл-6-(трифенілфосфоніо)-метил-3,4-дигідропіримідин-2-ону та 4-(*n*-хлорофеніл)-5-етоксикарбоніл-6-(1-гідроксіетил-2,2-диметиламоніо)-метил-3,4-дигідропіримідин-2-ону здатні сповільнювати розклад гідропероксиду кумену, гальмуючи ініційоване окиснення кумену [7].

Тому нами досліджено розклад гідропероксиду кумену (ГПК) за присутності деяких похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону. З цією метою синтезовані на основі реакції циклоконденсації Біджинеллі та хімічної модифікації отриманих піримідинонів такі групи сполук [7,8]:

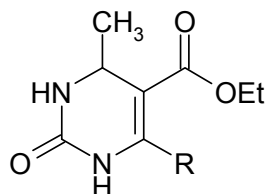
- сполуки, які містять у 6-ому положенні дигідропіримідинонового циклу трифенілфосфонієве угруповання і відрізняються природою замісника у 4-му положенні:



I - VI

R = CH₃ (I), C₆H₅ (II), 4-Cl-C₆H₄ (III), 4-Br-C₆H₄ (IV), 3-Br-C₆H₄ (V), 4-O₂N-C₆H₄ (VI)

- сполуки, які у 6-му положенні дигідропіримідинонового циклу містять метильний і галогенометильний замісники:

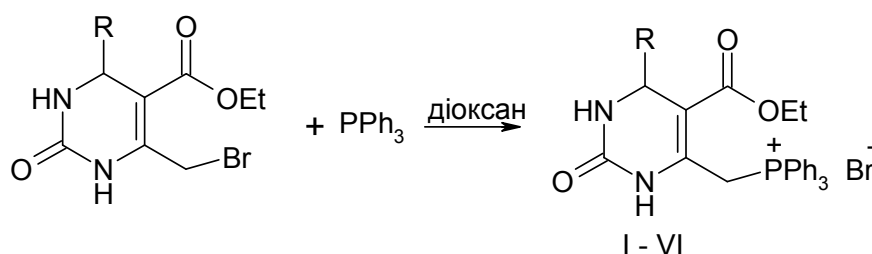


VII - X

R = CH₃ (VII), CH₂Cl (VIII), CH₂Br (IX), CH₂I (X)

Синтез 4-арил(алкіл)-5-етоксикарбоніл-6-метил-3,4-дигідропіримідин-2-онів проводили за описаною методикою [8] одностадійним перетворенням із доступних реагентів. Наступною стадією було отримання відповідних 6-бромометил-3,4-дигідропіримідин-2-онів, які потім були досліджені у реакціях алкілювання трифенілфосфіну. Підбором експериментальних умов з використанням різноманітних полярних розчинників встановлено, що тільки при нагріванні за температури 343 К або в киплячому діоксані впродовж 5 год взаємодія перебігає селективно і супроводжується утворенням відповідних онієвих солей 3,4-дигідропіримідин-2-онів (I-VI).

Схема 1



R = CH₃ (I), C₆H₅ (II), 4-Cl-C₆H₄ (III), 4-Br-C₆H₄ (IV), 3-Br-C₆H₄ (V), 4-O₂N-C₆H₄ (VI)

Склад та структура всіх аналітично охарактеризованих сполук (I-X) узгоджується з даними хроматомас-, ІЧ- та ЯМР ¹H спектрів.

Розклад ГПК здійснювали в розчині диметилформаміду за температури 363 К. Вибір як розчинника диметилформаміду зумовлений його здатністю розчиняти

досліджувані сполуки. Для запобігання окиснення розчинника киснем повітря всі досліди проводили в атмосфері карбон (IV) оксиду.

За даних умов розклад ГПК описується кінетичним рівнянням реакції 1-го порядку: $W = k_{\text{еф}} [\text{ГПК}]$.

Перший етап наших досліджень – вивчення розкладу гідропероксиду кумену у присутності похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять у 6-му положенні дигідропіримідинового циклу трифенілфосфонійметильне угруповання та відрізняються природою замісника у 4-му положенні дигідропіримідинового циклу (сполуки **I-VI**). Їх вплив на розклад гідропероксиду кумену залежить від природи замісника. Похідні 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять у 4-му положенні метильний (**I**) і *n*-хлорфенільний (**III**) радикал, не впливають на швидкість розкладу ГПК (табл. 1).

Таблиця 1

Значення ефективних констант швидкості розкладу гідропероксиду у присутності похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}] = 0,10 \text{ моль/л}$, $[\text{сполука}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $V_{\text{ДМФА}} = 10 \text{ мл}$

№ п/п	Сполука	$k_{\text{еф}} 10^2, \text{ хв}^{-1}$	№ п/п	Сполука	$k_{\text{еф}} 10^2, \text{ хв}^{-1}$
1	-	3,4	7	VI	0,7
2	I	3,4	8	VII	2,7
3	II	2,0	9	VIII	3,4
4	III	3,6	1	IX	3,2
5	IV	2,2	11	X	розклад відсутній
6	V	1,7			

У випадку фенільного (**III**), *n*-бром- (**IV**) і *m*-бромфенільного (**V**) замісників розклад гідропероксиду помітно сповільнюється (приблизно в 1,5-2 рази). Найбільшою сповільнюючою дією володіє сполука **VI**, яка у 4-му положенні містить *n*-нітрофенільний радикал (ефективна константа швидкості зменшується майже в 5 разів) (табл. 1). Отже, електроніоакцепторні замісники у фенільному радикалі 4-го положення дигідропіримідинового циклу суттєво підвищують гальмівну дію фосфонієвих похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону у процесі розкладу гідропероксиду кумену. Вплив похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять фенільний радикал з орієнтантами 1-го роду, неоднозначний.

Таблиця 2

Значення ефективної константи швидкості розкладу ГПК залежно від концентрації

сполуки **X**. $T = 363 \text{ K}$; $V_{\text{ДМФА}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{ГПК}] = 0,10 \text{ моль/л}$

№ п/п	$[\text{X}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$k_{\text{еф}} 10^2, \text{ хв}^{-1}$
1	-	3,4
2	5,0	розклад відсутній
3	1,0	розклад відсутній
4	0,5	0,4
5	0,25	0,9

Далі вивчено вплив на розклад гідропероксиду кумену похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять у 4-му положенні дигідропіримідинового циклу метильну групу, а в 6-му положенні – метильний і галогенометильний замісники (сполуки **VII – X**) (табл. 1). Як видно з табл. 1, сполука **VII** володіє певною сповільнюючою дією щодо розкладу ГПК. Цей факт підтверджує раніше зроблений висновок щодо гальмуючої здатності дигідропіримідинового циклу у процесі розкладу гідропероксиду кумену.

При використанні похідних 3,4-дигідропіримідин-2-ону, які містять у 6-му положенні дигідропіримідинового циклу хлорометильний (VIII) і бромометильний (IX) замісники, швидкість розкладу ГПК практично не змінюється, тобто ці сполуки гальмівною дією не володіють. Водночас за присутності сполуки X (4-метил-5-етоксикарбоніл-6-йодометил-3,4-дигідропіримідин-2-ону) розклад гідропероксиду кумену повністю гальмується (табл. 2). При зменшенні концентрації цієї сполуки до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розклад також не спостерігається. Помітний розклад гідропероксиду кумену спостерігається за концентрації сполуки X $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Подальше зменшення концентрації 4-метил-5-етоксикарбоніл-6-йодометил-3,4-дигідропіримідин-2-ону призводить до закономірного підвищення швидкості розкладу ГПК (табл. 2). Отже, наявність у метильному радикалі у 6-му положенні дигідропіримідинового циклу електроноакцепторних замісників (Cl, Br) нівелює гальмівну здатність дигідропіримідинового кільця щодо розкладу гідропероксиду. Однак з цієї закономірності випадає характер впливу на розклад ГПК сполуки X (4-метил-5-етоксикарбоніл-6-йодометил-3,4-дигідропіримідин-2-ону). Це питання потребує додаткового вивчення.

Література

1. Фомин В.М. Радиально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37 с.
2. Єфтенєва Р.І., Вовк М.В., Лявинець О.С. Біфункціональні інгібітори окислювальних систем: синтез і властивості // Наук. вісник ЧНУ– 2011. – Вип. 581. – С. 35 – 40.
3. Єфтенєва Р.І., Вовк М.В., Лявинець О.С. Синтез і антиоксидантні властивості похідних 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів // Наук. вісник ЧНУ– 2012. – Вип. 606. – С. 43– 48.
4. Єфтенєва Р.І., Малецька С.П., Лявинець О.С. Антиоксидантні властивості похідних 3,4-дигідропіриміди-2(H)-онів // XXIII Українська конференція з органічної хімії. – Чернівці. – 2013. – С. 113.
5. Єфтенєва Р.І., Лявинець О.С., Пакуляк С.І. Похідні 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів як інгібітори вільно-радикальних реакцій // I Міжнародна науково-практична конференція молодих учених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії» - Ніжин – 2014. - С.57-61.
6. Єфтенєва Р.І., Лявинець О.С., Малецька С.П. Антиоксидантні властивості похідних 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону // Наук. вісник ЧНУ– 2014. – Вип. 722. – С. 48–54.
7. Єфтенєва Р.І., Кошова Я.І., Велігіна Є.С., Лявинець О.С. Антиоксидантні властивості фосфонієвих і амонієвих солей на основі 6-галогенметильних похідних дигідропіримідин-2ону // II Міжнародна науково-практична конференція молодих учених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії» - Ніжин – 2015. - С.85-88.
8. Вовк М.В. Патент на корисну модель № 36438 «Спосіб одержання 4-арил(гетарил)-5-етоксикарбоніл-6-хлорометил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів». Бюл. №20 від 27.10.2008.

**ПОЯСНЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ДЕЯКИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ З
ВИКОРИСТАННЯМ АМФОТЕРНОСТІ ЗА ЛЬЮЇСОМ**

Розглянуто деякі реакції утворення і руйнування подвійних зв'язків (гідрогалогенування, гідратація, дегідратація, дегідрогалогенування, піроліз та інші) алканів, алкенів та алкінів. Запропоновано нові, більш уточнені механізми реакцій, які пояснюють і підтверджують правила Марковникова та Зайцева. Вважаємо, що перебіг цих реакцій зв'язаний з утворенням в умовах реакції інтермедіату, який володіє амфотерними властивостями за Льюїсом.

Ключові слова: правило Марковникова, правило Зайцева, амфотерність, інтермедіат, піроліз, гідратація, теорія Льюїса, дегідратація, гідрогалогенування, дегідрогалогенування.

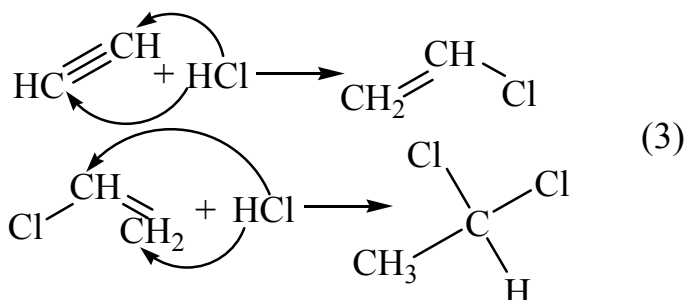
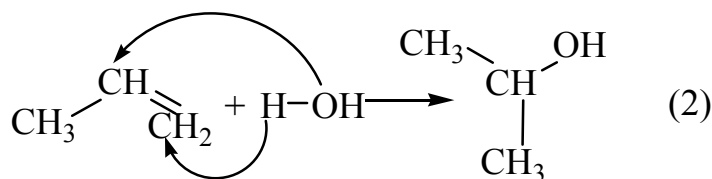
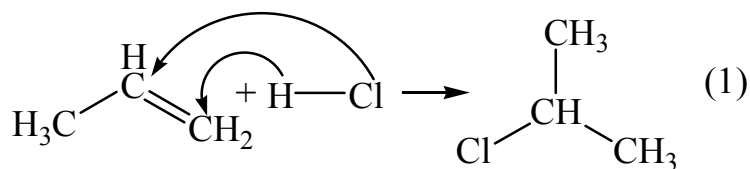
Рассмотрены некоторые реакции образования и разрушения двойных связей (гидрогалогенирование, гидратация, дегидрогалогенирование, дегидратация, пиролиз и другие) алканов, алкенов и алкинов. Предложены новые, более уточненные механизмы реакций, которые объясняют и подтверждают правила Марковникова и Зайцева. Считаем, что протекание этих реакций связано с образованием в условиях реакции интермедиаата, который обладает амфотерными свойствами по Льюису.

Ключевые слова: правило Марковникова, правило Зайцева, амфотерность, интермедіат, піроліз, гідратація, теорія Льюїса, дегідратація, гідрогалогенирование, дегидрогалогенирование.

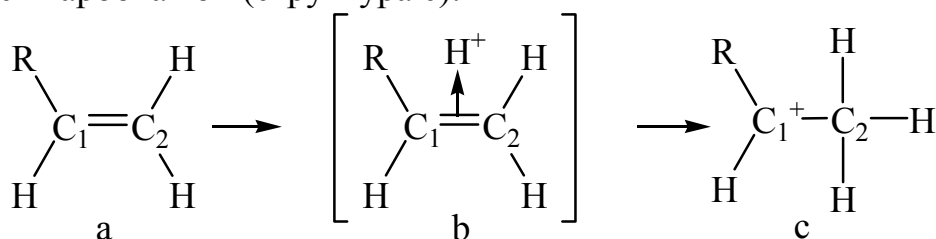
Some reactions of production and destruction of double bonds (hydrohalogenation, hydration, dehydration, dehydrohalogenation, pyrolysis etc.) of alkanes, alkenes and alkynes have been examined. New more accurate mechanisms of reactions that explain and confirm Markovnikov's and Zaitsev's rules have been offered. The course of these reactions is considered to be connected with formation of the intermediate, which possess amphoteric properties according to Lewis's theory.

Key words: Markovnikov's rule, Zaitsev's rule, amphoterism, intermediate, pyrolysis, hydration, Lewis's theory, dehydration, hydrohalogenation, dehydrohalogenation.

Предметом нашого дослідження є реакції приєднання та розкладу органічної хімії. Нами виявлено, що перебіг таких реакцій та склад продуктів потребують більш повного пояснення і, власне, аналізу механізмів. Наприклад, за правилом Марковникова, під час гідрогалогенування і гідратації ненасичених сполук Гідроген приєднується до найбільш гідрогенізованого атома Карбону. Покажемо це на прикладах реакцій несиметричних алкенів (1,2) та алкінів (3):

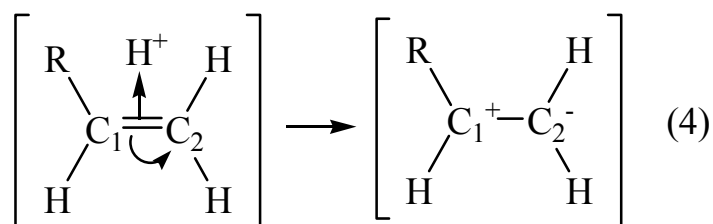


Але ми вважаємо, що це правило потребує нової інтерпретації тому, що виникає певний парадокс. Розглянемо ту частину несиметричної органічної молекули, в якій два атоми Карбону сполучені кратним зв'язком (структура а). Взаємодія структури (а) з частинкою H^+ призводить до утворення, на першій стадії π -комплексу (структура б), а надалі, за загальноприйнятим механізмом, утворюється карбокатион (структура с):

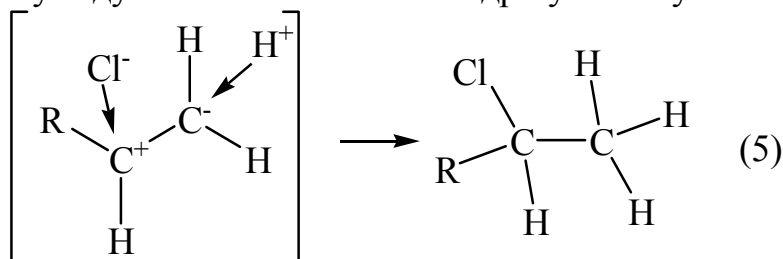


Парадокс у тому, що якщо порівняти часткові заряди (δ^-) атомів Карбону C_1 і C_2 , то отримаємо що $Z(\text{C}_1) < Z(\text{C}_2)$ тобто на першому атомі Карбону виникає менший (більш негативний) заряд, відповідно H^+ повинен приєднатися до атома з найбільш негативним зарядом. Як тоді пояснити, що H^+ приєднується до другого атома Карбону з меншим δ^- зарядом?

Вважаємо, що H^+ на цій стадії виступає «каталізатором», під його впливом подвійний зв'язок розривається, пара електронів переходить до атома Карбону з більшим негативним зарядом (C_2), оскільки електрони заряджені негативно і будуть відштовхуватись від атома Карбону з меншим негативним зарядом (C_1). Внаслідок цього на C_2 виникає повний негативний заряд, а на C_1 – позитивний заряд (4):



В реакції (4) утворюється сполука, яку можна вважати амфотерною за теорією Льюїса, тому що у такої сполуки існує одночасно і атом з парою електронів, тобто негативно заряджений атом Карбону (основа Льюїса), і донор атомної орбіталі, тобто позитивно заряджений атом Карбону (кислота Льюїса). Звичайно, ця сполука дуже хімічно активна і відразу ж сполучається з H^+ і Cl^- (5):

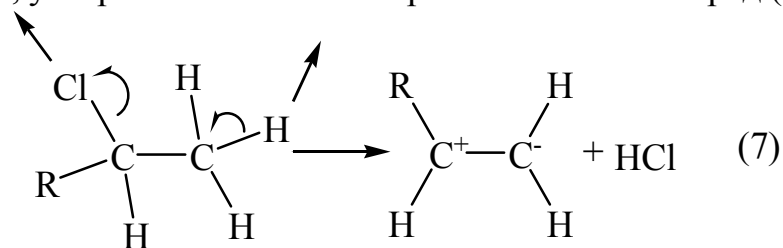


Цим і підтверджується правило Марковникова: на більш гідрогенізований атом Карбону переходить пара електронів, оскільки у нього менший δ^- заряд.

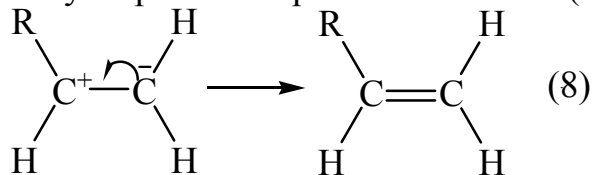
Для передбачення складу переважаючого продукта в реакціях відщеплення води чи гідрогенгалогенідів від спиртів і галогенідів відповідно використовується емпіричне правило Зайцева. Правило формулюється наступним чином: при дегідратації вторинних і третинних спиртів і при дегідрогалогенуванні вторинних і третинних галогенідів гідроген відщеплюється переважно від найменш гідрогенізованого атома Карбону. Це не означає, що завжди утворюється алкен саме такого типу, як описує правило, але цей алкен становить більшість в суміші вихідних речовин (6):



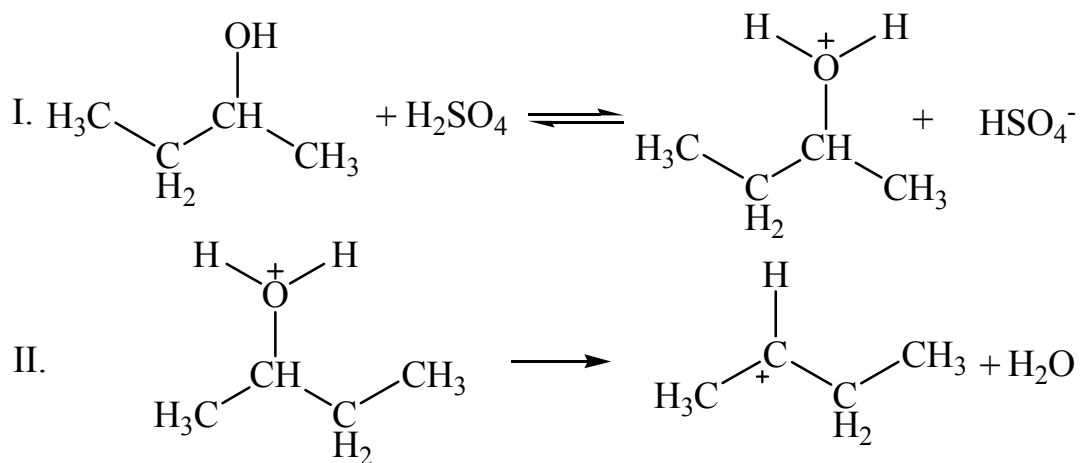
Припускаємо, що при утворенні подвійного зв'язку на одному атомі Карбону утворюється пара електронів внаслідок відщеплення протона і негативний заряд, на іншому атомі Карбону, внаслідок відщеплення галогенід-йона чи гідроксидогрупи, утворюється вільна комірка і позитивний заряд (7):



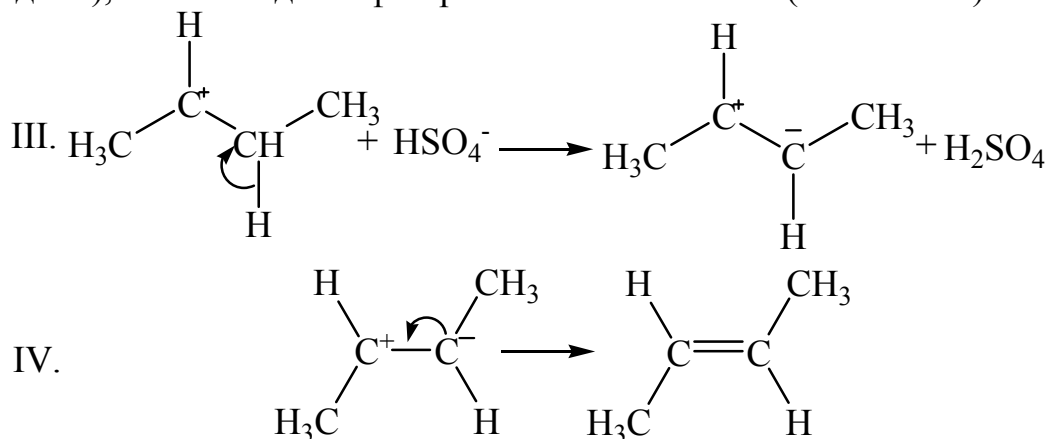
Але оскільки ця частинка нестійка, то відразу ж заряди на атомах гасяться за рахунок один одного і утворюється кратний π -зв'язок (8):



Також утворення кратних зв'язків відбувається на перших стадіях піролізу спиртів (відщеплення води) та галогенопохідних (відщеплення гідрогенгалогенідів) алканів і алкенів. В [1, с.181] детально розглянуто піроліз, який відбувається поетапно за механізмом E1:



Вважаємо, що наступна стадія III пов'язана з утворенням проміжної сполуки (інтермедіата), який володіє амфотерними властивостями (за Льюїсом):



Проаналізувавши добре відомі в органічній хімії факти, нами висунуто припущення, що утворення чи руйнування кратних зв'язків відбувається через існування проміжних інтермедіатів, які мають амфотерний характер. Наступні перетворення цих інтермедіатів приводять до утворення продуктів, які підтверджують загальновідомі правила Марковникова і Зайцева.

Література

1. Чирва В.Я./Органічна хімія / В.Я. Чирва, С.М. Ярмолук, Н.В. Толкачова, О.Є. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.

УДК 547

¹ Карауш Н.М., ^{1,2} Баришніков Г.В., ¹ Мінаєв Б.П.

¹Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

²Королівський технологічний інститут, Стокгольм, Швеція

ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ МОЛЕКУЛ [8]ЦИРКУЛЕНІВ ТА ЇХ ДВІЧІ ЙОНІЗОВАНИХ ФОРМ

На основі розрахунків методами теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) та магнітно-індукованих кільцевих струмів (GIMIC) встановлено, що нейтральні молекули [8]циркуленів належать до неароматичних сполук, в яких сумарний магнітно-індукований кільцевий струм близький до нуля. Двічі йонізовані [8]циркулені різняться за своїми властивостями. При цьому всі

дианіони та OC-, CH-, CH₂-, SiH-, GeH-, SiH₂-, GeH₂-вмісні дикатіони [8]циркуленів проявляють ароматичний характер, в той час як O-, S-, Se-, NH-, PH- і AsH-вмісні дикатіони [8]циркуленів мають антиароматичну природу.

Ключові слова: [8]циркулені, октатетраєновий цикл, ароматичність, діатропний/паратропний кільцевий струм.

На основі расчётов методами теории независимых от ядер химических сдвигов (NICS) и магнитно-индуцированных кольцевых токов (GIMIC) установлено, что нейтральные молекулы [8]циркуленов относятся к неароматическим соединениям, в которых суммарный магнитно-индуцированный кольцевой ток близок к нулю. Дважды ионизированные [8]циркулены различаются по своим свойствам. При этом все дианионы и OC-, CH-, CH₂-, SiH-, GeH-, SiH₂-, GeH₂-содержащие дикатионы [8]циркуленов проявляют ароматический характер, в то время как O-, S-, Se-, NH-, PH- и AsH-содержащие дикатионы [8]циркуленов имеют антиароматическую природу.

Ключевые слова: [8]циркулены, октатетраєновий цикл, ароматичність, діатропний/паратропний кільцевий ток.

Based on the nuclear-independent chemical shifts (NICS) and gauge including magnetically induced current (GIMIC) calculations it was established that the neutral [8]circulene molecules are nonaromatic compounds in which the total magnetically-induced ring current is close to zero. The doubly charged [8]circulenes are completely different in their properties. The dianionic [8]circulenes and the OC-, CH-, CH₂-, SiH-, GeH-, SiH₂-, GeH₂-containing dicationic species exhibit aromatic character, whereas the O-, S-, Se-, NH-, PH- and AsH-containing dicationic [8]circulenes are strongly antiaromatic.

Key words: [8]circulenes, octatetraene ring, aromaticity, diatropic/paratropic ring current.

Ароматичність одночасно є однією з найбільш важливих та суперечливих концепцій в хімії, яка характеризує фізичні та хімічні властивості хімічних сполук [1]. Ароматичність має багатовимірний характер та не може бути отримана безпосередньо з експерименту. Запропоновано безліч підходів для визначення ароматичності молекул, серед яких виділяють структурний, енергетичний та магнітний. Найбільш розповсюдженим та простим у визначенні ароматичних властивостей є магнітний критерій, який реалізується в рамках методів незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) [2], магнітно-індукованих кільцевих струмів (GIMIC) [3] та протонного ядерно магнітного резонансу (¹H ЯМР).

В представлений роботі проведено дослідження ароматичних властивостей для серії синтезованих (1–5, 8, 9) та модельних (6, 7, 10–13) молекул [8]циркуленів (рис. 1) на основі магнітного критерію методами NICS і GIMIC [4–6]. Молекулярні структури досліджуваних нейтральних молекул циркуленів та їх двічі йонізованих форм були оптимізовані методом теорії функціоналу густини (DFT) з використанням гібридного функціоналу B3LYP в базисі 6-311++G(d,p) у програмному пакеті Gaussian 09. Розрахунок густини та сили магнітно-індукованих кільцевих струмів проводився методом GIMIC [3] з використанням пакетів Turbomole [7] і JMOL [8].

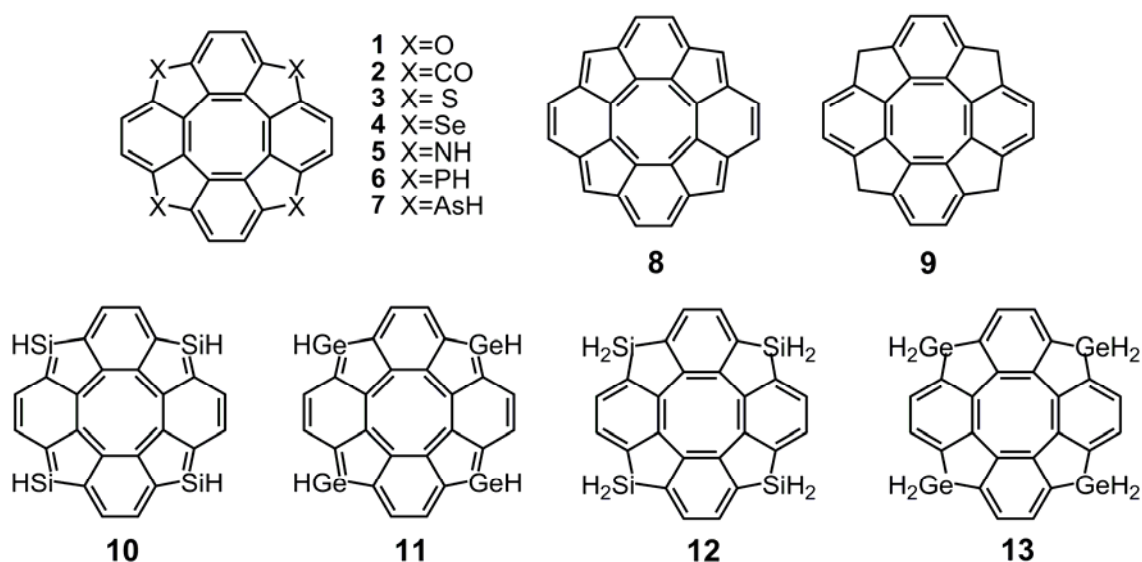


Рис. 1. Структура досліджуваних молекул [8]циркуленів.

На основі проведених розрахунків встановлено, що нейтральні молекули **1, 2, 5, 8** мають плоску структуру і характеризуються строгою альтернацією одинарних та подвійних СС зв'язків у внутрішньому октатетраєновому циклі (ОТЦ). Відповідні значення параметру альтернації варіюються в діапазоні 0.02–0.01 Å, що свідчить про антиароматичний характер восьмичленного циклу. Квантово-хімічні розрахунки індексів NICS(0) і NICS(1) на рівні теорії GIAO/B3LYP/6-311++G(d,p) підтверджують висновок про антиароматичний характер внутрішнього восьмичленного циклу циркуленів **1, 2, 5, 8**, виходячи з позитивних значень NICS(0) і NICS(1) [4, 5]. Всі інші молекули [8]циркуленів (за виключенням **9**) мають сідлоподібну структуру за рахунок секторного надлишку макроциклу відповідно до моделі Вінберга-Доппера [9]. При подвійній йонізації молекули [8]циркуленів зберігають молекулярну структуру нейтральних молекул за виключенням циркулену **5**, для діаніону якого характерна позаплощинна деформація фрагментів N–H. Для інших гетеро[8]циркуленів **3, 4, 6** і **7** при подвійній йонізації спостерігається більш виражена неплоска структура в порівнянні з їх нейтральними молекулами, що пояснюється видовженням зв'язків С–Х [6]. Низька симетрія (точкова група симетрії C_2) гетеро[8]циркуленів **10, 11** та їх діаніонів пояснюється наближенням двох протилежних атомів Силіцію та Германію до sp^3 -гібридного стану.

На основі розрахунків густини та сили магнітно-індукованих кільцевих струмів методом GIMIC встановлено наявність в молекулах [8]циркуленів двох типів кільцевих струмів: паратропних – у внутрішньому ОТЦ і діатропних – у зовнішньому периметрі макроциклу молекул [4–6]. Відомо, що для ароматичних сполук, таких як бензен, діатропна складова кільцевого струму навколо молекули ($16.7 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$) домінує над паратропною складовою кільцевого струму всередині циклу ($-4.9 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$), даючи загальний діатропний струм $I_{\text{зар.}} = 11.8 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$ [3]. Для антиароматичних молекул, таких як циклобутадієн, всередині циклу домінує паратропна складова кільцевого струму ($I_{\text{зар.}} = -19.9 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$, де міра діатропного та паратропного кільцевого струму складає 3.5 та $-23.4 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$, відповідно). Для неароматичних молекул, наприклад, циклогексану діатропна і паратропна компоненти кільцевого струму врівноважують одна одну, даючи в результаті практично нульове значення загального кільцевого струму ($I_{\text{зар.}} = 0.2 \text{ нА}\cdot\text{Т}^{-1}$) [3].

Відповідно до наведеної класифікації, більшість нейтральних молекул циркуленів належать до неароматичних сполук (значення сумарного кільцевого струму наближаються до нуля, табл. 1), в яких внутрішній антиароматичний октатетраєновий цикл стабілізується зовнішньою поліароматичною системою аренових та гетаренових циклів. Циркулени з групами СН, SiH і GeH (**8**, **10** і **11**) мають антиароматичний характер за рахунок індукованих паратропних кільцевих струмів, сила якого зменшується зі збільшенням порядкового номера гетероатома. Аналогічна тенденція спостерігається для сполук **9**, **12** і **13** (табл. 1).

Таблиця 1.

Сила сумарного кільцевого струму (у нА·Т⁻¹) і природа ароматичності для нейтральних та двічі йонізованих [8]циркуленів **1–13**.

Циркулен	Сумарний кільцевий струм	Природа	Циркулен	Сумарний кільцевий струм	Природа
1	-2.1	Слабко антиароматичний	8	-40	Строго антиароматичний
1 ²⁺	-55	Антиароматичний	8 ²⁺	19.6	Ароматичний
1 ²⁻	22	Ароматичний	8 ²⁻	11.8	Ароматичний
2	-4	Слабко антиароматичний	9	-2.7	Слабко антиароматичний
2 ²⁺	12	Ароматичний	9 ²⁺	105	Строго ароматичний
2 ²⁻	7.8	Ароматичний	9 ²⁻	21.9	Ароматичний
3	-1	Майже неароматичний	10	-22.4	Антиароматичний
3 ²⁺	-84	Строго антиароматичний	10 ²⁺	10.5	Ароматичний
3 ²⁻	19.5	Ароматичний	10 ²⁻	4.0	Слабко ароматичний
4	-1	Майже неароматичний	11	-8	Антиароматичний
4 ²⁺	-74	Строго антиароматичний	11 ²⁺	11.0	Ароматичний
4 ²⁻	17.3	Ароматичний	11 ²⁻	1.8	Слабко ароматичний
5	-0.5	Майже неароматичний	12	-0.9	Майже неароматичний
5 ²⁺	-3	Слабко антиароматичний	12 ²⁺	8.5	Ароматичний
5 ²⁻	21	Ароматичний	12 ²⁻	14.5	Ароматичний
6	-2.5	Слабко антиароматичний	13	-0.5	Майже неароматичний
6 ²⁺	-66	Строго антиароматичний	13 ²⁺	9.0	Ароматичний
6 ²⁻	17	Ароматичний	13 ²⁻	14.0	Ароматичний
7	-4	Слабко антиароматичний			
7 ²⁺	-8	Антиароматичний			
7 ²⁻	15.4	Ароматичний			

При подвійній йонізації досліджуваних циркуленів баланс кільцевих струмів сильно порушується, в результаті чого дианіони та ОС-, СН-, СH₂-, SiH-, GeH-,

SiH₂-, GeH₂-вмісні дикатіони молекул [8]циркуленів набувають повністю ароматичного характеру за рахунок домінування діатропного кільцевого струму (табл. 1). При подвійному окисненні O-, S-, Se-, NH-, PH- і AsH-вмісних циркуленів спостерігається значне домінування паратропної складової кільцевого струму, що призводить до утворення антиароматичних дикатіонів (табл. 1).

Таким чином, комплексне поєднання методів NICS і GIMIC дозволяє досить точно визначити міру діатропної і паратропної складової кільцевого струму у досліджуваних молекулах гетероциркуленів та зробити загальний висновок щодо природи ароматичності цих безперечно цікавих та високосиметричних поліциклічних сполук.

Література

1. Krygowski, T. M. Structural Aspects of Aromaticity / T. M. Krygowski, M. Cyrański // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101, N. 5. – P. 1385–1419.
2. Chen, Z. F. Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / Z. F. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, N. 10. – P. 3842–3888.
3. Fliegl H. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13, N 46. – P. 20500–20518.
4. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, B. F. Minaev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16, N 29. – P. 15367–15374.
5. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the completely annelated tetraphenylenes: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, N. N. Karaush, R. R. Valiev, B. F. Minaev // J. Mol. Mod. – 2015. – Vol. 21, N 6. – P. 1–9.
6. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the doubly charged [8]circulenes / G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, D. Sundholm, B. F. Minaev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18, N 13. – P. 8980–8992.
7. Ahlrichs R. Electronic structure calculations on workstation computers: the program system turbomole / R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel // Chem. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 162, N 3. – P. 165–169.
8. JMOL: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D., <http://www.jmol.org>
9. Baryshnikov G. V. Electronic structure, aromaticity and spectra of hetero[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // Russ. Chem. Rev. – 2015. – Vol. 84. – P. 455–484.

Качан С. В., Волочнюк О. М.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

**РОЗВИТОК ПОНЯТТЯ «АМФОТЕРНОСТІ» НА ПРИКЛАДІ
ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Предметом нашого дослідження є інтерпретація проявів амфотерності органічних сполук. Тракткування явища здійснено з точки зору електронної теорії Льюїса. Порівняні теорії Бренстеда-Лоурі та Льюїса і встановлені межі застосування цих теорій для пояснення кислотно-основної взаємодії. З'ясовано, що амфотерною за Льюїсом буде сполука, у якій під час кислотно-основної взаємодії утворюється карбокатион та з'являється пара електронів за рахунок негативного мезомерного та індукційного ефектів.

Ключові слова: амфотерність за Льюїсом, електронна теорія Льюїса, інтермедіат, карбокатион, мезомерний ефект, індукційний ефект.

Предметом данного исследования является интерпретация проявлений амфотерности органических соединений. Трактовку явления осуществлено с точки зрения электронной теории Льюиса. Сравнены протонная теория Бренстеда-Лоури и электронная теория Льюиса и установлены границы применимости этих теорий для объяснения кислотно-основного взаимодействия. Выяснено, что амфотерным за Льюисом будет соединение, в котором во время кислотно-основного взаимодействия образуется карбокатион и появляется пара электронов за счет отрицательного мезомерного и индукционного эффектов.

Ключевые слова: амфотерность за Льюисом, электронная теория Льюиса, интермедіат, карбокатион, мезомерный эффект, индукционный эффект.

The subject of the present study is the interpretation of the signs of amphoterism which the organic compounds possess. This interpretation has been done according to Lewis's electronic theory. Two theories which belong to Bronsted-Lowry and Lewis have been compared. Also the borders of the application of these theories to explain acid-base interaction have been set. It has been found that according to Lewis's theory the compound will be amphoteric in which carboncation is formed during acid-base interactions and a pair of electrons appears due to negative mesomeric and inductive effects.

Key words: amphoterism according to Lewis, Lewis's electronic theory, intermediate, carboncation, mesomeric effect, inductive effect.

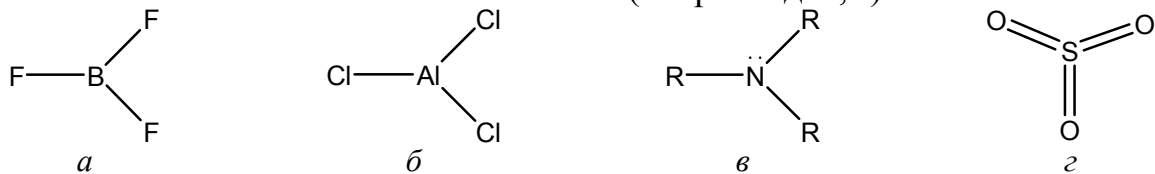
Як відомо, існує велика кількість теорій кислот і основ, найвідомішими з яких є теорія Бренстеда-Лоурі та теорія Льюїса, остання з яких відіграє дуже важливе значення для більш широкого розуміння кислотно-основної (амфотерної) взаємодії.

Амфотерність – здатність хімічної сполуки проявляти кислотні або основні властивості в залежності від природи реагенту.

За визначенням ІУРАС, амфотерні сполуки – це хімічні частинки, які поводять себе в якості кислоти, і в якості основи.

Також існує визначення амфотерності, як здатності речовин до електrolітичної дисоціації і за механізмом кислот (з відщепленням йонів гідроксонію, H_3O^+), і за механізмом основ (відщеплення гідроксид-йонів, OH^-)[1].

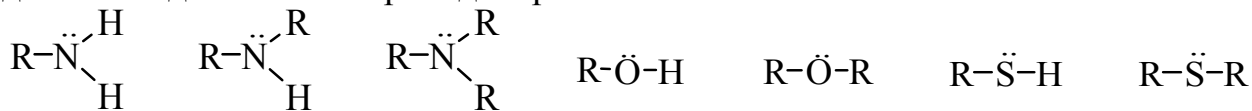
За теорією Льюїса, кислотні та основні властивості органічних сполук оцінюються за здатністю надавати або приймати електронну пару з наступним утворенням продуктів взаємодії. Атом, що приймає електронну пару – акцептор електронів, а сполуки, до складу яких він входить, відносяться до кислот (наприклад: а, б). Атом, що надає електронну пару – донор електронів, а сполуки, що містять такий атом вважаються основою (наприклад: в, г):



Нами було досліджено, що насправді коло сполук більш ширше. Кислотами Льюїса можуть бути атом, молекула або катіон: протон, галогеніди елементів другої і третьої груп Періодичної системи, галогеніди перехідних металів ($BHal_3$, $ZnHal_2$, $AlHal_3$, $FeHal_3$, $TiHal_4$, $SnHal_2$, $SbHal_5$), катіони металів, ангідриди неорганічних кислот (SO_2 , SO_3 , NO_2), карбокатиони.

В електронейтральних молекулах (BF_3 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$ тощо) недостача електронів проявляється в тому, що ці молекули замість стійкого восьмиелектронного рівня мають лише шість електронів і вільну орбіталь, на якій і розташовуються електрони основи та завершують зовнішній енергетичний рівень.

До основ Льюїса відносяться аміни (RNH_2 , R_2NH , R_3N), спирти (ROH), етери (ROR), тіоли (RSH), тіоетери (RSR), аніони кислот, сполуки, що містять π -зв'язок (в тому числі ароматичні та гетероциклічні сполуки), особливо, якщо їхня донорна здатність підсилена електронодонорними замісниками:



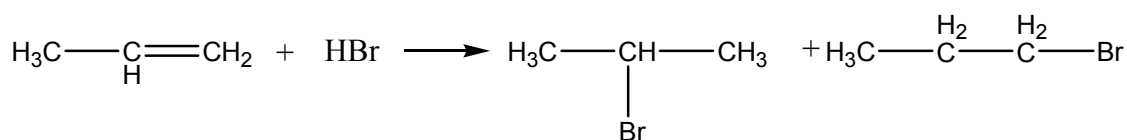
Але до кислотно-основної взаємодії здатні не тільки сполуки з «готовими» кислотними чи основними властивостями, але і сполуки, що отримують в ході реакцій взаємодії, і які одночасно проявляють як кислотні, так і основні властивості, тобто є амфотерними.

Зазвичай амфотерними будуть інтермедіати (проміжні речовини з коротким періодом існування, що утворюються на одному з етапів хімічної реакції). Їх можуть утворювати атоми чи молекули з незавершеними електронними оболонками, наприклад, вільні радикали (група атомів з неспареним електроном, що утворюється при гомолітичному розриві зв'язку), карбокатиони (йони з позитивно зарядженим атомом Карбону у молекулі), карбоаніони (частинки з негативним зарядом на атомі Карбону). Тому і кислотно-основна взаємодія за Льюїсом відбувається з утворенням солей, комплексних утворень тощо.

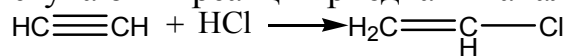
Ми вважаємо, що у сполуках з кратним зв'язком амфотерність пов'язана з наявністю як пари електронів, яку атом віддаватиме для утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом, так і вільної орбіталі, на якій розміщуватимуться електрони іншої основи.

До таких сполук ми відносимо:

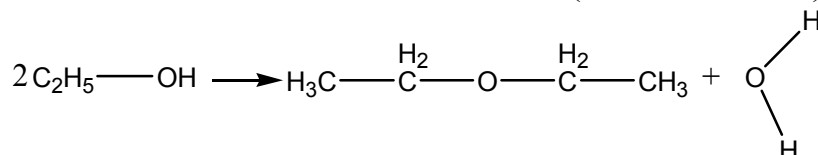
- алкени: при взаємодії з гідрогенгалогенідами чи водою приєднують і кислоту, і основу Льюїса, тобто надають комірку і пару електронів:



- алкіни, алкадієни та інші вуглеводні з кратним зв'язком, окрім ароматичних сполук, вступають в реакції приєднання аналогічно алкенам:



- спирти можна віднести до амфотерних тільки за реакцією дегідратації, оскільки одна молекула відщеплює гідроксо групу і утворюється проміжна частинка – карбокатион (кислота Льюїса), а інша молекула відщеплює лише H^+ і залишається $\text{R}-\text{O}^-$ (основа Льюїса).



Амінокислоти, які є амфотерними за Бренстедом-Лоурі, за теорією Льюїса будуть лише основами, оскільки і аміногрупа ($-\text{NH}_2$) надає пару електронів при кислотно-основній взаємодії, і продукт дисоціації карбоксильної групи ($-\text{COO}^-$) теж надає пару електронів при взаємодії.

Якщо порівняти теорію Бренстеда-Лоурі з теорією Льюїса, можна помітити, що основи Льюїса є тотожними основам Бренстеда-Лоурі: ті й інші є донорами пари електронів. Різниця лише в тому, на що витрачається ця електронна пара. Основи Бренстеда надають її для зв'язку з протоном і тому є окремим випадком основ Льюїса, які надають електронну пару будь-якій частинці з вакантною орбіталлю. Більш істотні відмінності спостерігаються в трактуванні кислот. Теорія Бренстеда-Лоурі охоплює лише протонні кислоти, тоді як кислоти Льюїса – це будь-які сполуки з вільною орбіталлю. Протонні кислоти розглядаються в теорії Льюїса не як кислоти, а як продукти нейтралізації протона основами. Наприклад, хлоридна кислота – продукт нейтралізації кислоти H^+ основою Cl^- .

Для кислот Бренстеда-Лоурі відомі кількісні характеристики кислотності, які пов'язують з величинами констант дисоціації кислот (pK_a). На відміну від них, для кислот Льюїса є лише якісна послідовність кислотності (в ряду кислот Льюїса типу галогенідів металів вона знижується в ряду: $\text{VHal}_3 > \text{AlHal}_3 > \text{FeHal}_3 > \text{SbHal}_5 > \text{SnHal}_4 > \text{ZnHal}_2$).

Однозначно сказати, що одна з цих теорій має перевагу перед іншою не можна. Обидві теорії використовують залежно від конкретного змісту обговорюваного питання. Якщо розглядати реакції за участі водневмісних сполук, в яких важливу роль відіграє процес перенесення протона та має вплив водневий зв'язок, то віддають перевагу теорії Бренстеда-Лоурі. Щодо органічних сполук, вважаємо основною перевагою теорії Льюїса той факт, що будь-яка з них може бути представлена як кислотно-основний комплекс. Під час обговорення гетеролітичних реакцій, в яких кислоти Льюїса беруть участь як електрофільні реагенти, а основи Льюїса - як нуклеофіли, перевага повинна бути віддана теорії Льюїса.

Електронна теорія носить більш загальний характер і охоплює більш широке коло сполук, порівняно із протонною теорією Бренстеда-Лоурі. З

урахуванням енергетичних характеристик, які беруть участь в кислотно-основних взаємодіях орбіталей, кислотою Льюїса є молекула з низькою за енергією вільною молекулярною орбіталлю, а основою Льюїса – молекула, що надає для міжмолекулярної взаємодії високу за енергією заповнену молекулярну орбіталь.

Отже, можна зробити висновок, що теорія Льюїса є дуже важливою і необхідною для глибшого розуміння кислотно-основної взаємодії органічних сполук. За нею, амфотерною буде тільки та сполука, у якій під час взаємодії утворюється карбокатион та з'являється пара електронів, тобто з негативним мезомерним ефектом (-M) або негативним індукційним ефектом (-I) на одній частині молекули та повністю додатнім або частково додатнім зарядом на іншій її частині. Згідно з цими припущеннями, така молекула існуватиме дуже короткий час, бо відразу вступатиме в реакцію, таким чином проявлятиме амфотерні властивості.

Література

1. Спицын В. И. Неорганическая химия / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 480с.

УДК 577.152.3+547.898+546.26.043

Кобзар О.Л., Труш В.В., Вовк А.І.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПОВЕРХНІ ПРОТЕЇНТИРОЗИНФОСФАТАЗ ТА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ІНГІБУВАЛЬНОГО ВПЛИВУ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛІВ І ФУЛЕРЕНІВ

У статті розглядаються механізми селективного інгібування протеїнтирозинфосфатаз похідними тетраазамакроциклів і фулеренів в залежності від особливостей молекулярної поверхні їх активних центрів.

Ключові слова: протеїнтирозинфосфатази, тетраазамакроцикли, фулерени, інгібування, молекулярна поверхня, активний центр.

В статье рассматриваются механизмы селективного ингибирования протеинтирозинфосфатаз производными тетраазамакроциклов и фуллеренов в зависимости от особенностей молекулярной поверхности их активных центров.

Ключевые слова: протеинтирозинфосфатазы, тетраазамакроциклы, фуллерены, ингибирование, молекулярная поверхность, активный центр.

The article is devoted to the mechanisms of selective inhibition of protein tyrosine phosphatase by the tetraazamacrocyclic and fullerene derivatives depending on the features of molecular surface of their active sites.

Keywords: protein tyrosine phosphatase, tetraazamacrocycles, fullerenes, inhibition, molecular surface, active surface.

Протеїнтирозинфосфатази (РТРази) каталізують реакцію дефосфорилювання амінокислотних залишків фосфотирозину внутрішньоклітинних і рецепторних білків, регулюючи таким чином трансдукцію клітинних сигналів. Підвищена

активність цих ензимів, зумовлена порушеннями внутрішньоклітинних регуляційних процесів, асоціюється з розвитком ряду захворювань. Так, внутрішньоклітинною мішенню РТР1В є фосфотирозиновий залишок інсулінового рецептора, дефосфорилування якого зменшує спорідненість клітин до інсуліну і може сприяти розвитку цукрового діабету 2 типу [1]. Підвищену активність ТС-РТР пов'язують зі стійкістю клітин до лептину [2]. Здатність ТС-РТР–дефіцитної стромі продукувати проінфламаторні і інфламаторні цитокіни може бути перспективною стратегією для лікування В-клітинної лейкемії, вірусних інфекцій та онкологічних захворювань [3, 4]. Підвищена активність SHP2 може відігравати одну з основних ролей у розвитку раку [5], характерна для пацієнтів з синдромом Нунна [6] та синдромом Костмана [7]. Завдяки своїй ролі в регуляції імунної відповіді CD45 представляє інтерес як терапевтична мішень для лікування IgE-опосередкованих алергічних [8] і аутоімунних захворювань [9], а також для запобігання відторгнення трансплантату [10]. Отже, на сьогодні РТРази розглядаються як клас потенційних терапевтичних мішеней, а їх інгібітори, вивчені експериментальним шляхом, можуть стати перспективними ліками.

Один із підходів до створення потенційних інгібіторів РТРази включає ковалентну модифікацію органічних сполук замісниками, біоізостерними стосовно залишку фосфотирозину. Так, фосфонові кислоти, ковалентно приєднані до верхнього вінця калікс[4]арену, виявились ефективними інгібіторами бактеріальної протеїнтирозинфосфатази [11], а також здатні зв'язуватись в області активного центру протеїнтирозинфосфатази 1В [12]. Використовуючи таку стратегію, як інгібітори РТРази нами вперше досліджено макроциклічні поліаміни [13, 14] і фулерени [15, 16], функціоналізовані аніоногенними групами. Встановлено, що похідні цикламу та його структурні аналоги з бензил- α,α -дифтор- β -кетифосфонатними замісниками є потенційними інгібіторами ТС-РТР з константами інгібування в низькомікромолярному діапазоні, тоді як похідні фулеренів продемонстрували спорідненість до CD45. Однак, питання щодо причин селективності цих сполук залишається відкритим. При цьому аналіз областей активних центрів РТРази може надати певні уявлення про взаємодію інгібіторів з ензимами, що в подальшому може бути використано для створення нових селективних лігандів.

Таблиця 1.

Розраховані значення $LogP$ каталітично важливих петель ензимів, що були досліджені*

Ензим	рТур-петля	Q-петля	WPD-петля	РТР-петля	R-петля	Сума	№ п/п за знач. $LogP^{**}$
	40-50	260-270	176-185	211-220	116-125		
ТС-РТР	-13,38	-5,58	-0,27	-4,76	-3,38	-27,37	1
РТР1В	-12,6	-6,01	-0,27	-4,32	-3,23	-26,43	2
РТР β	-10,32	-2,74	0,17	-6,28	-4,52	-23,69	3
SHP2	-9,11	-4,29	-1,33	-4,32	-4,29	-23,34	4
CD45	-8,11	-0,93	-1,77	-4,32	-7,11	-22,24	5

* Розрахунок здійснено за допомогою програми MarvinSketch. ** Порядок цифр відображає зменшення гідрофільності області активного центру ензимів.

Для з'ясування причин селективності похідних тетраазамакроциклів і фулеренів як інгібіторів протеїнтирозинфосфатаз ми порівняли гідрофільність

області активного центру РТР1В, ТС-РТР, РТРβ, SHP2 та CD45 (табл. 1). Сумарне значення $LogP$ областей молекулярної поверхні ензимів, відповідальних за зв'язування субстрату (pTyr-розпізнаючої петлі, Q-петлі, WPD-петлі, РТР-петлі та R-петлі), добре узгоджується зі значеннями IC_{50} , що їх було отримано для тетраазатрієвих солей N^1, N^4, N^8, N^{11} -тетракіс{3-[1'-оксо-2',2'-дифтор-2'-(фосфоно)етил]бензил}-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекану (1), N^1, N^4, N^8, N^{11} -тетракіс{3-[1'-оксо-2',2'-дифтор-2'-(фосфоно)етил]бензил}-1,4,8,11-тетраазациклододекану (2) та N^1, N^4, N^8, N^{11} -тетракіс{3-[1'-оксо-2',2'-дифтор-2'-(фосфоно)етил]бензил}-1,4,8,11-тетраазациклопентадекану (3) [13] (рис. 1, А). Ймовірно, що такий вплив цих інгібіторів пов'язаний з площинною структурою макроциклічної платформи та чотирма рівноцінними функціональними групами, закріпленими на ній. Якщо припустити, що ці сполуки зв'язуються приблизно однаково в області активних центрів ензимів, то їх селективність залежить від заряду амінокислотних залишків, з якими взаємодіють бензил- α, α -дифтор- β -кетифосфонатні замісники.

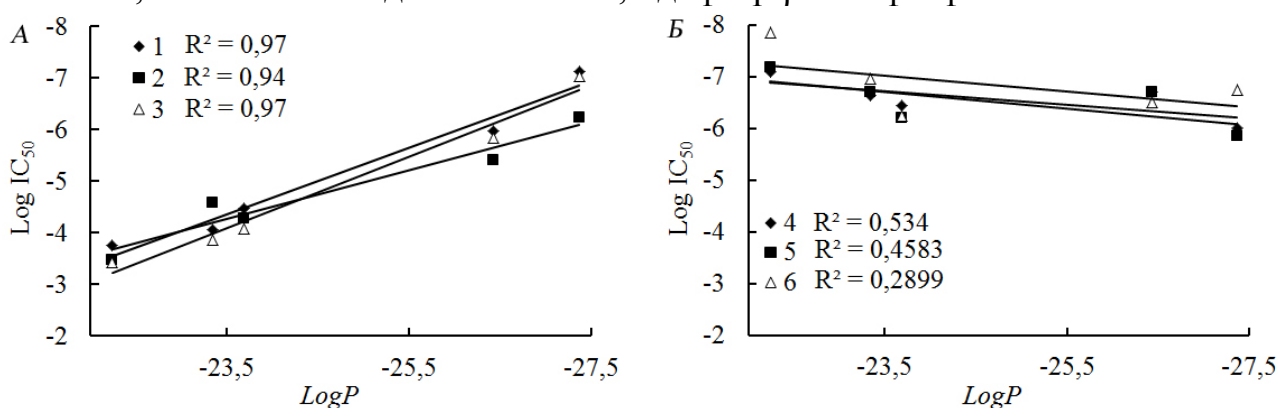


Рис. 1. Залежність інгібувальної активності похідних тетраазамакроциклів (А) і фулеренів (Б) від розрахованих сумарних значень $LogP$ областей активних центрів ензимів.

Порівнявши структури РТР1В та CD45, ми встановили, що їх активні центри значно відрізняються за характером молекулярної поверхні. Аліфатичні і неполярні залишки оточують впадину активного центру CD45, створюючи таким чином середовище, значно відмінне від аналогічної області в структурі РТР1В, що оточена зарядженими залишками аргініну і лізину. Загалом, область активного центру CD45 не так позитивно заряджена, як у РТР1В і тому є більш сприятливою для зв'язування гідрофобного фулеренового фрагменту молекули інгібітора [15]. З табл. 1 видно, що зниження гідрофобної характеристики областей активних центрів РТРаз певною мірою узгоджується зі зниженнями інгібувального впливу піролідіно[60]фулерен-трис-карбонової кислоти (4), пентафенілацетат[60]фулерену (5) та пентафенілпропіонат[70]фулерену (6) (рис. 1, Б) [15].

Таким чином, особливості молекулярної поверхні області активного центру протеїнтирозинфосфатаз можуть бути суттєвим фактором в механізмах, що забезпечують селективність інгібування ТС-РТР та CD45 похідними тетраазамакроциклів та фулеренів, відповідно.

Література

1. Tyrosine dephosphorylation and deactivation of insulin receptor substrate-1 by protein-tyrosine phosphatase 1B. Possible facilitation by the formation of a ternary complex with the Grb2 adaptor protein / B.J. Goldstein, A. Bittner-Kowalczyk, M.F. White [et al.] // J. Biol. Chem. – 2000. – Vol. 275, № 6. – P.

4283–4289.

2. Elevated hypothalamic TCPTP in obesity contributes to cellular leptin resistance / K. Loh, A. Fukushima, X. Zhang [et al.] // *Cell Metab.* – 2011. – Vol. 14, № 5. – P. 684–699.
3. TC-PTP-deficient bone marrow stromal cells fail to support normal B lymphopoiesis due to abnormal secretion of interferon- γ / A. Bourdeau, N. Dube, K.M. Heinonen [et al.] // *Blood.* – 2007. – Vol. 109, № 10. – P. 4220–4228.
4. T-cell protein tyrosine phosphatase deletion results in progressive systemic inflammatory disease / K.M. Heinonen, F.P. Nestel, E.W. Newell [et al.] // *Blood.* – 2004. – Vol. 103, № 9. – P. 3457–3464.
5. Tyrosine phosphatase SHP2 promotes breast cancer progression and maintains tumor-initiating cells via activation of key transcription factors and a positive feedback signaling loop / N. Aceto, N. Sausgruber, H. Brinkhaus [et al.] // *Nat. Med.* – 2012. – Vol. 18, № 4. – P. 529–537.
6. Mutations in PTPN11, encoding the protein tyrosine phosphatase SHP-2, cause Noonan syndrome / M. Tartaglia, E.L. Mehler, R. Goldberg [et al.] // *Nat. Genet.* – 2001. – Vol. 29, № 4. – P. 465–468.
7. Tidow N. SH2-containing protein tyrosine phosphatases SHP-1 and SHP-2 are dramatically increased at the protein level in neutrophils from patients with severe congenital neutropenia (Kostmann's syndrome) / N. Tidow, B. Kasper, K. Welte // *Exp. Hematol.* – 1999. – Vol. 27, № 4. – P. 1038–1045.
8. CD45 controls interleukin-4-mediated IgE class switch recombination in human B cell through its function as a janus kinase phosphatase / T. Yamada, D. Zhu, A. Saxon [et al.] // *J. Biol. Chem.* – 2002. – Vol. 277, № 32. – P. 28830–28835.
9. An inactivating point mutation in the inhibitory wedge of CD45 causes lymphoproliferation and autoimmunity / R. Majeti, Z. Xu, T.G. Parslow [et al.] // *Cell.* – 2000. – Vol. 103, № 7. – P. 1059–1070.
10. Prevention and reversal of renal allograft rejection by antibody against CD45RB / A.I. Lazarovits, S. Poppema, Z. Zhang [et al.] // *Natur.* – 1996. – Vol. 380, № 6576 – P. 717–720.
11. Inhibition of Yersinia protein tyrosine phosphatase by phosphonate derivatives of calixarenes / A.I. Vovk, L.A. Kononets, V.Yu. Tanchuk [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 20, № 2. – P. 483–487.
12. Calix[4]arene methylenebisphosphonic acids as inhibitors of protein tyrosine phosphatase 1B / V.V. Trush, S.O. Cherenok, V.Yu. Tanchuk [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 23, № 20. – P. 5619–5623.
13. Phosphonate derivatives of tetraazamacrocycles as new inhibitors of protein tyrosine phosphatases / O.L. Kobzar, M.V. Shevchuk, A.N. Lyashenko [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – Vol. 13, № 27. – P. 7437–7444.
14. α,α -Difluoro- β -ketophosphonates on a tetraazamacrocyclic platform Synthesis and inhibitory activity against protein tyrosine phosphatases / D.I. Khavrienko, O.L. Kobzar, M.V. Shevchuk [et al.] // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2014. – № 9. – С. 109–115.
15. Fullerene derivatives as a new class of inhibitors of protein tyrosine phosphatases / O.L. Kobzar, V.V. Trush, V.Yu. Tanchuk [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* –

2014. – Vol. 24, № 14. – P. 3175–3179.

16. Polycarboxylic fullerene derivatives as protein tyrosine phosphatase inhibitors / O. L. Kobzar, V.V. Trush, V.Yu. Tanchuk [et al.] // Mendeleev Commun. – 2015. – Vol. 25, № 3 – P. 199–201.

УДК 37.091.26..37.091.3..54

А. С. Костенко, О.В. Пырх

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ КАК СРЕДСТВО ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УСПЕВАЕМОСТИ ШКОЛЬНИКОВ НА УРОКАХ ХИМИИ

Контроль является важным элементом процесса обучения. Целью контроля результатов обучения, в том числе и тестового, является получение информации о качестве усвоения школьниками учебного материала.

При всех ограничениях и недостатках тестовая технология является быстрым и надежным способом проверки уровня и степени подготовки учащихся путем решения несложных заданий, выбора варианта ответа или добавления слов, формул, терминов.

Ключевые слова: тест, тестирование, тестовые технологии, контроль знаний учащихся, тестовые задания, самостоятельная работа.

Control is an important element in the process of teaching. The purpose of control during teaching and testing enables the teacher to obtain information on the quality of assimilation of the students material.

With all the limitations and disadvantages of the test technology is a fast and reliable way to check the level and degree of preparation of students by solving simple tasks, select the possible answers or by adding words, formulas, terms.

Переход всего человечества от постиндустриального к информационному обществу ставит перед образовательной средой глобальную проблему – увеличение количества и повышение качества учебной информации при оставшемся прежнем учебном времени, за которое должна быть усвоена эта информация.

Одним из путей, обеспечивающих разрешение этого противоречия, является применение тестирования, как части многих педагогических инноваций. Стало очевидным фактом то, что тесты позволяют получить объективные оценки уровня знаний, умений, навыков и представлений, выявить пробелы в подготовке.

В сочетании с обучающими программами на персональных ЭВМ, тесты позволяют перейти к адаптивному обучению и контролю знаний – наиболее эффективным, но, однако наименее применяемым у нас формам организации учебного процесса [1].

Термин «тестирование» восходит к английскому «test» – исследование, испытание. Можно сказать, что тест – объективное и стандартизированное измерение, поддающееся количественной оценке, статистической обработке и сравнительному анализу [2].

Актуальность нашего исследования обусловлена тем, что в последние годы все больше растет интерес к педагогическому тестированию как наиболее объективному методу оценки качества образования.

Предметом исследований явилось применение тестирования как формы контроля знаний и его влияние на уровень обученности и качество знаний учащихся по химии. Объектом исследований явились знания учащихся старшего звена ГУО «СШ №26 г. Гомеля».

В качестве экспериментального класса были выбраны учащиеся 9 «А» класса, т.к. средний балл учеников данного класса по химии ниже, а в качестве контрольного – 9 «Б» класс. Тестирование проводилось в экспериментальном классе, а проверочная работа – в контрольном. Были подсчитаны степень обученности учащихся (СОУ) и качество знаний (КЗ).

Степень обученности учащихся, выраженная в процентах, позволяет установить уровень обученности. Для практического определения степени обученности учащихся (СОУ) используется формула, которая показывает фактическую эффективность их учебной деятельности:

$$COY = \frac{K \cdot N(10) + K \cdot N(9) + K \cdot N(8) + \dots + K \cdot N(1)}{n} 100\%,$$

где СОУ – степень обученности учащихся; К – коэф-т: 10 баллов – 1; 9 баллов – 0,96; 8 баллов – 0,90; 7 баллов – 0,74; 6 баллов – 0,55; 5 баллов – 0,45; 4 балла – 0,40; 3 балла – 0,23; 2 балла – 0,20; 1 балл – 0,12; N – количество оценок; n – количество учащихся в классе.

$$K3 = \frac{K(10) + K(9) + K(8) + K(7) + K(6)}{n} 100\%,$$

где КЗ – качество знаний; n – количество учеников, получивших данные оценки.

В ходе интерпретации результатов, следует отметить, что у учеников с малым средним баллом, при выполнении тестовых работ, результаты оказывались несколько выше, и наоборот, ученики с высоким средним баллом иногда справлялись с заданиями хуже. Этот факт можно объяснить тем, что в отличие от самостоятельной работы, либо контрольной, в тестовых заданиях присутствуют элементы угадывания.

В целом уровень усвоения учебного материала в 9 «А» классе высокий (65,41%, 61,74% и 64,93% соответственно), средний балл класса по данным темам достоверно выше, чем средний балл в 9 «Б» классе, где уровень усвоения учебного материала ниже среднего (43,78%, 44,15% и 42,38% соответственно).

При использовании тестов на уроке как одной из форм контроля знаний у учащихся развиваются умения наблюдать, обобщать, проводить аналогии, делать выводы и обосновывать их.

Следовательно, полученные при тестовом контроле оценки улучшают показатели успеваемости и качества знаний по сравнению с результатами проверочных работ учащихся.

В ходе исследований было установлено:

- 1) уровень усвоения материала у учеников, выполняющих тестовую форму контроля знаний, превышал среднегодовую оценку по химии за предыдущий год;
- 2) ученики с высоким средним баллом по химии за предыдущий год, выполняющие проверочную работу, справлялись с заданиями хуже;

3) между годовой оценкой учеников и полученными результатами исследований наблюдалась слабая и средняя положительная корреляционная зависимость;

4) установлено, что тестирование не является ведущим фактором для развития мотивации.

Тесты полностью не могут заменить контрольные работы. Тематические тесты хорошо развивают ученика, а поэтому необходимо больше проводить тематических кратковременных, небольших тестов на уроках. Если регулярно и своевременно проводить тестирование в качестве текущего контроля при обучении химии, то это приведет к повышению химической компетенции и качества образования.

Использование тестов в преподавании химии играет большую роль особенно сегодня, когда отбор учащихся для продолжения образования осуществляется на основании централизованного тестирования.

Литература

1. Майоров, А.Н. Теория и практика создания тестов для системы образования / А.Н. Майоров // М.: Нар. образование, 2000. – 352 с
2. Чельшкова, М.Б. Теория и практика конструирования педагогических тестов: Учебное пособие / М.Б. Чельшкова // М.: Логос, 2002. – 432 с

УДК 547-326

Крук А.С., Москаленко О.В., Швидко О.В.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА ТРИГЛЦЕРИДУ НА ПРОЦЕС ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ ПРИ ОДЕРЖАНІ БІОДИЗЕЛЮ

Метою роботи є дослідження кислотного числа при одержанні біодизелю. У роботі подано основні напрямки синтезу біодизельного палива, досліджено оптимальні умови реакції переестерифікації для одержання біодизелю, встановлено залежність впливу кислотного числа та концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції переестерифікації.

Ключові слова: реакція переестерифікації, кислотне число, синтез біодизелю, оптимальні умови, тригліцериди.

Целью работы является исследование кислотного числа при получении биодизеля. В работе представлены основные направления синтеза биодизельного топлива, исследованы оптимальные условия реакции переэстерификации для получения биодизеля, установлена зависимость влияния кислотного числа и концентрации реагирующих веществ на скорость реакции переэстерификации.

Ключевые слова: реакция переэстерификации, кислотное число, синтез биодизеля, оптимальные условия, триглицериды.

Одна з головних глобальних проблем сучасного світу — виснаження природних ресурсів. Кількість запасів корисних копалин обмежена і тому

використання біопалива є перспективним напрямом у вирішенні енергетичної проблеми. Найбільш поширеним замінником нафтового палива є біодизель. Як сировину можна використовувати швидко відтворювані ресурси, а саме рослинну олію, тваринний жир або відходи сільськогосподарської, харчової і деревообробної промисловості.

Перевагами біодизельного палива в порівнянні з дизельним є: зниження викидів токсичних речовин в навколишнє середовище, низький вміст сульфуру і ароматичних вуглеводнів, здатність до розкладу в звичайних природних умовах та дуже швидка біологічна детоксикація. Крім того він не викликає корозію робочих поверхонь двигуна, містить кисень в молекулах, що покращує процес горіння палива. Високе цетанове число (51 і вище) сприяє скороченню періоду затримки спалаху і менш «жорсткої» роботи двигуна. Підвищена в три рази температура спалаху (200°C і вище) забезпечує високу пожежну безпеку. Тому дослідження оптимальних умов синтезу біодизеля є актуальною задачею сучасної хімії.

Основними напрямками при одержанні біодизелю є переестерифікація природних тригліцеридів з метанолом за участю лужного каталізатора. Оптимальні умови реакції перестерифікації, при синтезі біодизелю на основі природних тригліцеридів, залежать від параметрів джерела тригліцериду, особливо від кислотного числа й температури. Встановлено що кислотне число олії не повинно перевищувати 2, а температура знаходитися в межах 61-65°C. Оптимальним є використання саме абсолютного метанолу в молярній концентрації 5 М та каталізатора КОН в концентрації 0,2 М по відношенню до вихідної реакційної суміші.

За хімічним складом рослинна олія являє собою тригліцериди - естери гліцеролу і вищих одноосновних карбонових кислот, як насичених (стеаринової, пальмітинової), так і ненасичених (олеїнової, лінолевої). Рослинна олія містить приблизно 70% тригліцериду.

Кінетика реакції переестерифікації олії метанолом в присутності КОН є результатом перекривання декількох фізико-хімічних процесів:

- хімічної реакції переестерифікації;
- дифузії реагентів та каталізатора через поверхню розділу фаз;
- взаємодії каталізатора з метанолом, а також продуктом реакції (тригліцеридом).

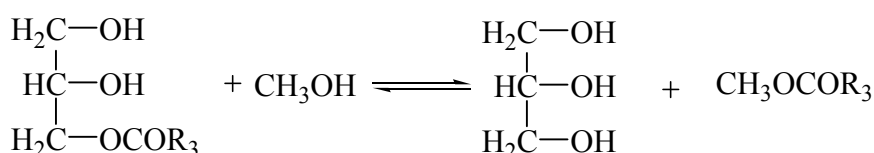
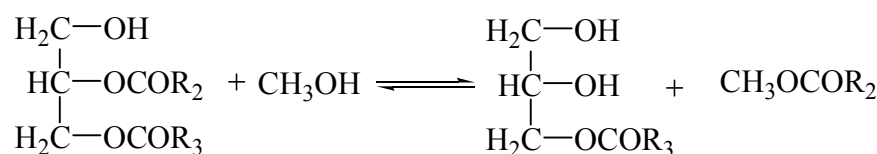
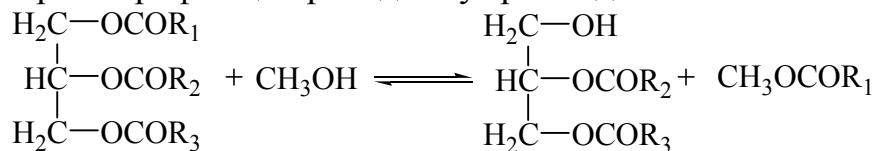
При цьому швидкість процесу утворення метилових естерів цілком залежить від кислотного числа та концентрації тригліцериду у системі та вихідної концентрації каталізатора.

В даному випадку працює процес рівноваги. Якщо каталізатор кислота, то реакція буде йти за принципом Ле Шательє. Потрібно збільшувати концентрацію вихідних речовин або виводити продукти реакції. Можна зауважити, що оптимальним молярним співвідношенням олія/метанол для отримання продукту на основі соняшникової та кукурудзяної олій є 1: 1,5. Це співвідношення по стехіометрії відповідає хімічному перетворенню тригліцеридів на стадії дигліцерид-моногліцерид.

При цьому швидкість процесу утворення етилових естерів цілком залежить від концентрації тригліцериду у системі та вихідної концентрації каталізатора.

Для інтенсифікації процесу обов'язково використовують каталізатори, як правило гідроксид натрію або калію. Гідроксиди руйнують зв'язки у молекулах тригліцеридів і забезпечують їх реакційну здатність із спиртом з утворенням естерів. Також, можуть бути використані інші каталізатори, а саме рідкі (H_2SO_4 або HCl) та тверді (Al_2O_3 , SnO_2 або цеоліти K чи Na).

Реакція переестерифікації проходить у три стадії:



Зі схеми видно, що спочатку один ланцюг жирної кислоти відокремлюється від тригліцериду і приєднується до спирту, утворюючи молекулу естеру і дигліцерид. Після цього другий ланцюг жирної кислоти відокремлюється від дигліцериду і поєднується з молекулою спирту внаслідок чого утворюється молекула естеру і моногліцериду. На останній стадії у моногліцериді радикал заміщується гідроксильною групою з утворенням естеру і гліцеролу. Ця стадія завершує реакцію.

Головними умовами при одержанні біодизелю є кислотне число, концентрація KOH , об'єм спирту.

Після проведення техніко-експлуатаційних випробувань, а саме температури застигання та температури спалаху було встановлено що найбільше значення температура спалаху $220^\circ C$ характерна для зразку що одержаний при кислотному числі 0,7, співвідношенні спирту до тригліцериду як 10:1,5 та масою KOH 0,15г. Аналогічна закономірність спостерігається і для температури застигання яка сягає $-4^\circ C$.

Таким чином, нами було виявлено що на реакцію переестерифікації тригліцеридів впливає кислотність, природа та концентрація реагуючих речовин. Встановлено, що оптимальним є використання тригліцериду з кислотним числом не більше 2, а також використання абсолютного метанолу в концентрації 5 М та каталізатора KOH в концентрації 0,2 М по відношенню до вихідної реакційної суміші.

Література

1. Будько М. О. Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом / М.О. Будько // Відновлювана енергетика. – 2011. – №4. – С. 76–79.

2. Волошина Ю. Г. Переэстерифікація тригліцеридів жирних кислот на твердих каталізаторах / Ю. Г. Волошина, Л. К. Патриляк, К. І. Патриляк // Катализ и нефтехимия. – 2009. – № 17. – С. 87–95.
3. Зернины И.А. Физико-химические закономерности процессов при производстве биодизеля второго поколения / В.В. Вольхин, И.А. Зернины, Д.А. Казаков // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 138–151.
4. Патент 15715 Україна, МПК6 , C10L 1/04. Спосіб приготування біопалива для дизеля / Семенов В. Г., Кирячок Н. В. - № u200600173; заявл. 06.01.2006; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.
5. Патент 28002 Україна, МПК6 , C07C 67/03, C07C 69/24, C07C 69/52. Дизельне біопаливо / Ткачук В. В., Фабуляк Ф. Г., Масленнікова Л. Д. – № u200706686 ; заявл. 14.06.2007 ; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19.
6. Патент 33596 Україна, МПК6 C07C 67/00. Спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинної олії та їх сумішей / Драгнев С. В., Дубровін В. О., Мельничук М. Д., Доценко М. С. – № u200804047; заявл. 31.03.2008 ; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.
7. Біодизель. Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki>
8. Режим доступу: <http://vernadsky.tstu.ru/pdf/2012/03/17.pdf>
9. Режим доступу: http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/pdf/07-10/Sister_76.pdf
10. Режим доступу: <http://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-biodizelnogo-topliva-iz-rastitelnyh-masel>
11. Режим доступу: <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/47/1373/1373.pdf>

УДК:378.011.3-051:57

Кудрявцева Д.О., Кухельна Н.В.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

НАУКОВО-ДОСЛІДНИЦЬКА ДІЯЛЬНІСТЬ ЯК НЕОБХІДНИЙ КОМПОНЕНТ ПІДГОТОВКИ СУЧАСНОГО ВЧИТЕЛЯ

Науково-дослідницька діяльність під час навчального процесу тривалий час використовується при підготовці вчителів хімії, зокрема, у курсі «Хімія навколишнього середовища». Прикладом є експеримент по дослідженню хімічного складу прісних водойм м. Києва.

Ключові слова: науково-дослідницька діяльність, прісні водойми, хімічний склад, ортофосфати, евтрофікація.

Научно-исследовательская деятельность в течении учебного процесса длительное время используется при подготовке учителей химии, в том числе, в курсе «Химия окружающей среды». Примером служит эксперимент по исследованию химического состава пресных водоемов г. Киева.

Ключевые слова: научно-исследовательская деятельность, пресные водоемы, химический состав, ортофосфаты, эвтрофикация.

Research activities during the learning process for a long time used in the preparation of teachers of chemistry, including, in the course "Environmental

Chemistry". An example is an experiment to study the chemical composition of freshwater in Kiev.

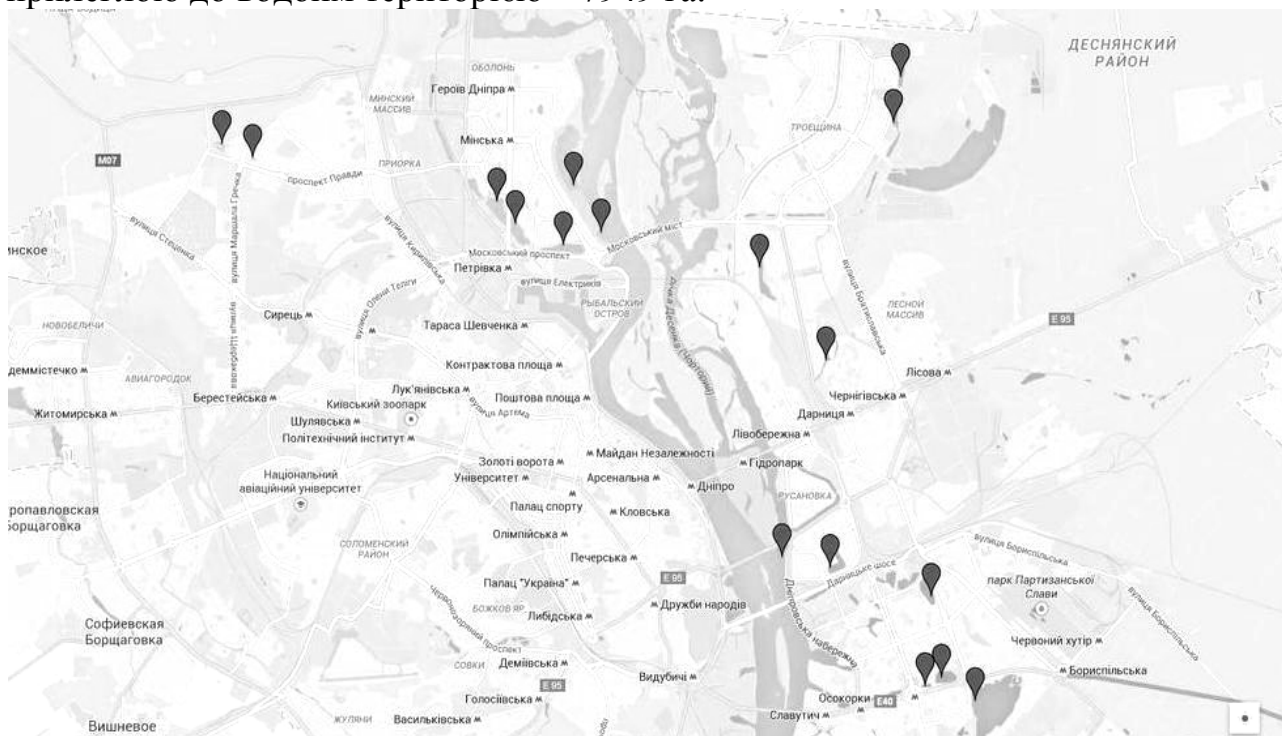
Key words: research, fresh water, chemical composition, orthophosphate, eutrophication.

В умовах розвитку сучасної освіти науково-дослідницька діяльність студентів вищого навчального закладу здійснюється в таких напрямках:

- планова науково-дослідницька робота, що є невід'ємним елементом навчального процесу та передбачена календарно-тематичним та навчальними планами, навчальними програмами і є обов'язковою для всіх студентів;
- позапланова науково-дослідницька робота, що здійснюється поза навчальним процесом у межах студентського науково-творчого товариства, у наукових гуртках, проблемних групах тощо;
- науково-організаційні заходи (конференції, конкурси, олімпіади тощо).

Належно організована науково-дослідна робота студентів у навчальному процесі сприяє поглибленому засвоєнню навчальних дисциплін, виявленню індивідуальності, формуванню власної думки щодо конкретної дисципліни. Так, в межах курсу «Хімія навколишнього середовища» упродовж кількох років, студентами було проведено дослідження хімічного складу водойм міста Києва.

На території Києва – 447 водних об'єктів з яких: 129 озер, 102 ставки, 9 річок, 28 струмків, 24 затоки, 43 штучні водойми, 32 джерела, 27 каналів. Загальна площа міських пляжів – 140 га, водного дзеркала – 2543 га, а з прилеглою до водойм територією – 7949 га.



Для проведення нашого дослідження були обрані водойми у різних районах м. Києва. Зокрема, р. Дніпро (Оболонський район), р. Дніпро (Дарницький район), о. Вербне (Оболонський район), о. Йорданське (Оболонський район), о. Синє (Подільський район), о. Вирлиця (Дарницький район), о. Лебедине (Дарницький район), о. Позняки (Дарницький район), о. Сонячне (Дарницький район), о.

Тельбін (Дарницький район), о. Святе (Деснянський район), о. Райдуга (Дніпровський район), о. у парку Перемоги (Дніпровський район), о. Троєщина (Деснянський район). Детальне місце розташування водойм наведено вище.

За науковими дослідженнями найбільшу небезпеку для людини становлять хімічні та біологічні забруднювачі. Особливо шкідливими для людини є катіони Алюмінію, Берилію, Мангану, Купруму, Арсену, Цинку, оскільки спричиняють канцерогенну дію, вражають нервову систему, викликають захворювання крові і затримку розвитку дітей, якщо їх концентрації перевищують гранично допустимі.

Проте, за небезпекою, біологічні забруднювачі подекуди навіть випереджають хімічні. Це трапляється найчастіше тоді, коли вода стає життєвим середовищем для патогенних мікроорганізмів, кількість яких у ній постійно збільшується.

Небезпечним є збільшення вмісту сполук біогенних елементів: нітратів, ортофосфатів, оскільки воно викликає процеси евтрофікації водойм. Найчастіше, процеси евтрофікації у водоймах великих міст зумовлені антропогенними факторами, зокрема, за рахунок надходження мийних засобів, продуктів життєдіяльності живих організмів і змивів зі звалищ і сміттєзвалищ. В результаті змінюється не тільки хімізм води, а й видовий склад живих організмів. Оскільки спостерігається збіднення глибинних шарів води киснем, заміна аеробних процесів анаеробними, забруднення води отруйними речовинами.

Нами було вирішено дослідити вміст ортофосфатів у складі прісних водойм м. Києва (див. табл. 1). Результати засвідчили, що серед досліджуваних водойм санітарним вимогам відповідають озера Синє, Вирлиця, а в озерах Вербне, Райдуга, Лебедине, Йорданське та річці Дніпро вміст Фосфору значно перевищує норми.

Таблиця 1.

Вміст ортофосфатів у водоймах м. Києва

Назва водойми	Вміст Р (мг/л)
о. Вербне	1,87
о. Йорданське	1,8
о. Райдуга	1,76
о. Лебедине	1,75
р. Дніпро (Оболонь)	1,58
р. Дніпро (Березняки)	1,15
о. Тельбін	0,25
о. Сонячне	0,18
о. Вирлиця	0,04
о. Синє	0,003

Було вирішено проаналізувати залежність вмісту Фосфору у водоймах м. Києва від пори року. Дослідження тривало упродовж 2014-2015 років (табл. 2).

Таблиця 2.

Динаміка зміни вмісту Р у водоймах м. Києва упродовж 2014-2015 р.р.

Назва водойми	Р мг/л зима 2014	Р мг/л весна 2014	Р мг/л зима 2015	Р мг/л весна 2015
р. Дніпро	0,79	1,11	1,28	1,58
о. Вербне	-	-	0,39	1,87
о. Йорданське	-	-	1,28	1,8

Таким чином, за останній рік ми спостерігаємо тенденцію до підвищення вмісту Фосфору у прісних водоймах.

Блок оцінки якості поверхневих вод за хімічними трофосапробіологічними показниками включає оцінку якості прісних вод за вмістом загального Фосфору та Фосфору PO_4^{3-} -аніонів. Залежність класу якості вод від Фосфору фосфатів подана у табл. 3.

Таблиця 3

Класифікація якості поверхневих вод за хімічними трофо-сапробіологічними критеріями

Клас якості вод	I	II		III		IV	V
Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
Показники							
Вміст Фосфору							
Фосфор фосфатів, мг Р/дм ³	<0,015	0,015 – 0,030	0,031 – 0,050	0,051 – 0,100	0,101 – 0,200	0,201 – 0,300	>0,300
Загальний Р, мг Р/дм ³	<0,015	0,015– 0,030	0,031– 0,060	0,061– 0,120	0,121– 0,200	0,201– 0,300	>0,300

Результати дослідження свідчать, що до I класу якості вод за вмістом Р належить озеро Синє. Озеро Вирлиця належить до 3 категорії II класу якості вод. Кількісний вміст Р в озері Сонячне відповідає 5 категорії III класу якості вод. Озеро Тельбін, за цим показником, відповідає 6 категорії IV класу якості вод. В усіх інших досліджуваних водоймах, а саме, озерах Вербне, Йорданське, Райдуга, Лебедине та річці Дніпро, вміст Р фосфатів значно перевищує норми та відповідає 7 категорії V класу якості вод. Вважається, що надмірна евтрофікація водойм починається при вмісті в воді азоту в концентрації 0.2-0.3 мг/л, фосфору – 0.01-0.02 мг/л, як наслідок, більша частина флори та фауни водойми може бути знищеною, а екосистема водойми – різко та катастрофічно зміненою.

УДК 37.091.26:37.091.3:54-057.874

Кулагина Я. М., Зиловская А. И., Хаданович А.В.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОРМ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ УЧАЩИХСЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ В 9 КЛАССАХ

В статье рассматриваются вопросы, посвященные применению на уроках химии в 9 классах средней школы некоторых форм контроля знаний учащихся, позволяющих объективно оценивать качество усвоения материала.

The article discusses aspects of the use in chemistry classes in 9 schools of some forms of control of knowledge of students in order to objectively assess the quality of learning material.

Ключевые слова: учащиеся, знания, формы, контроль, химия, обучение, качества, показатели, класс.

Контроль знаний учащихся при обучении химии в средней школе является одним из основных компонентов управления образованием и управлением

качества образования. Для того чтобы управлять образовательным процессом реально, а не формально, преподавателю необходимо иметь разнообразные фактические данные о различных сторонах процесса образования [1]. Процесс управления качеством образования становится невозможным без постоянной обратной связи, без информации о промежуточных результатах, которая, получается, посредством контроля. Сегодня перед всеми участниками образовательного процесса стоит проблема повышения качества образования, его адаптации к новым стандартам. В настоящее время педагогический контроль приобретает особое значение, так как идет пересмотр понятий «качественное образование». Поэтому актуальна проблема повышения эффективности педагогического контроля [2].

Эффективность систем контроля и оценка хода результативности обучения необходимы для того чтобы обоснованно судить о том, насколько точно и полно реализуются цели обучения, и своевременно вносить требуемые коррективы, стимулировать учащихся к успешному овладению школьными предметами в частности химии [3]. Изучение эффективности систем контроля и оценки хода результативности обучения является актуальной задачей, так как позволяет обосновано судить о том, насколько точно и полно реализуются цели обучения. Контроль является неотъемлемым элементом учебного процесса, благодаря которому реализуется обратная связь в обучении, связь, позволяющая оперативно регулировать и корректировать ход обучения, ставить конкретизированные задачи на новый урок.

Целью работы явилось изучение особенностей различных форм контроля знаний учащихся по химии и применения их в современной школе.

Объектом исследований явились знания учащихся 9-х классов ГУО «Средняя школа № 67» города Гомеля. Уровень успеваемости учеников по химии за 2014 – 2015 учебный год составила в 9 «Б» классе – 7,2; в 9 «В» классе – 7,5. В ходе педагогического эксперимента использовались следующие учебные методы: объяснительно-иллюстративный, метод обучения, метод проблемного изложения в обучении, метод объяснения [4].

Параметры учебной деятельности учащихся рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Средний балл} = \frac{\text{Количество баллов}}{\text{Количество учащихся}} ;$$

$$\% \text{ качества} = \frac{\text{Количество баллов}(7 - 10)}{\text{Количество учащихся}} * 100\% ;$$

Степень обученности учащихся (СОУ)

$$\text{СОУ} = \frac{K_1(10)100\% + K_2(9)96\% + K_3(8)90\% + K_4(7) * 74\% + K_5(6) * 55\% + K_6(5) * 45\% + K_7(4) * 40\% + K_8(3) * 32\% + K_9(2) * 20\% + K_{10}(1) * 12\%}{K} * 100\% =$$

$$= \frac{(90\% * 9 + 74\% * 4 + 55\% * 2 + 45\% * 2)}{17} * 100\% .$$

где, $K_1(10)$, $K_2(9)$, ... - количество учащихся, получивших соответственно 10, 9, 8, ... баллов; K – общее количество аттестованных учащихся.

В ходе педагогического эксперимента применялись различные формы контроля знаний учащихся, в частности химический диктант, компьютерное тестирование, контрольные работы.

Химический диктант – метод, который относится к письменной форме контроля знаний учащихся. При проведении химических диктантов активизируется мыслительная деятельность учащихся, самопроизвольно запоминаются специальные сведения по предмету. Химический диктант несет дополнительные сведения к изучаемой теме, помогает понять применение химических знаний в производстве, медицине, быту. Он подтверждает связь науки с жизнью, осуществляет межпредметные связи, развивает кругозор, широту и научность взглядов, усиливает мотивацию к изучению предмета.

Традиционные формы контроля недостаточно оперативны, и для их осуществления требуется значительное время, поэтому возникает необходимость в новых видах проверки знаний. Распространение контролирующих устройств способствовало тому, что учителя все чаще и чаще при проверке знаний стали обращаться к заданиям с выборочными ответами, к тестам. Тест представляет собой кратко-временное технически сравнительно просто составленное испытание, проводимое в равных для всех испытуемых условиях и имеющее вид такого задания, решение которого поддается качественному учету и служит показателем степени развития к данному моменту известной функции у данного испытуемого. В качестве примера приведем результаты проведения химического диктанта (таблица 1).

Таблица 1.

Показатели успеваемости учащихся 9 «В» и 9 «Б» по результатам проведения химического диктанта и компьютерного тестирования

Классы	Тема урока	Форма контроля знаний	Средний балл	Степень обученности учащихся (СОУ),%
9 «Б»	«Кислород и сера»	Химический диктант	6,8	71,0
		Компьютерное тестирование	7,6	76,0
9 «В»		Химический диктант	7,7	75,0
		Компьютерное тестирование	8,2	80,0

Наиболее высокие показатели по результатам проведения химического диктанта наблюдаются в 9 «В» классе, средний балл в данном классе составляет 7,7 баллов; степень обученности учащихся – 75%. В 9 «Б» классе средний балл составляет 6,8; а степень обученности учащихся – 71%. Проверка знаний учащихся по данной теме с применением компьютерного тестирования показала, что 9 «В» классе средний балл составляет 7,6 баллов; степень обученности учащихся – 76%. В 9 «Б» классе средний балл составляет 8,2; а степень обученности учащихся – 80%.

Разработаны варианты контрольных работ по темам «Галогены», «Кислород и сера», «Азот и фосфор». Под контрольной работой понимается совокупность действий по решению заданий, с целью проверки полученных знаний в процессе обучения. Контрольная работа – это промежуточный этап контроля за обучаемыми с целью выявления уровня остаточных знаний. Для учащихся контрольная работа – это хорошая возможность проверить и закрепить свои знания практикой. Контрольные работы, как способ контроля, стоят на вооружении большинства учебных заведений.

Контрольная работа разработана в 4 вариантах. Результаты были обработаны, и были получены показатели учебной деятельности учащихся.

Таблиця 2.

Показатели успеваемости 9 «Б» и 9 «В» класса по итогам проведения контрольной работы

Класс	Тема урока	Средний балл	Степень обученности учащихся (СОУ),%
9 «Б»	«Галогены»	5,7	58,45
9 «В»		7,0	72,34

Наиболее высокие показатели успеваемости зафиксированы в 9 «В» классе, средний балл в данном классе составляет 7 баллов; степень обученности учащихся – 72,34%. В 9 «Б» классе средний балл составляет 5,7; степень обученности учащихся – 58,45%.

Анализируя итоги проведения химического диктанта, компьютерного тестирования и контрольной работы, следует отметить, что более высокие отметки в двух классах получены учениками по результатам проведения компьютерного тестирования. Данные показатели могут быть не объективными, так как тестовый контроль допускает угадывание ответов.

Применение различных форм контроля знаний позволяет повысить процент качества знаний, интерес учащихся к предмету химии, развитие самоконтроля и дисциплины, активизирует мыслительную деятельность.

Литература

1. Рысс, В.Л. Контроль знаний учащихся / В.Л. Рысс – М.: Педагогика. – 1982 .
2. Чернобельская, Г.М. Методика обучения химии в средней школе / Г. М. Чернобельская. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2000. – 336 с.
3. Аршанский, Е.Я. Настольная книга учителя химии: учебно-методическое пособие для учителей общеобразоват. Учреждений с бел. и рус. яз. обучения / Е.Я. Аршанский, Г.С. Романовец, Т.Н. Мякинник; под ред. Е.Я. Аршанского. – Минск: Сэр-Вит, 2010. – 352 с.
4. Зайцев О.С. Методика обучения химии / О.С. Зайцев. – М.: Гуманитар. Изд. центр «Владос», 1999. – 382 с.

УДК 371.315.6 : 51

Мазуренко Т.С., Лукашова Н.І

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ У РОЗВИТКУ ЗНАТЬ ПРО ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В КУРСІ ХІМІЇ СТАРШОЇ ШКОЛИ

У статті проаналізовано можливості міжпредметних зв'язків у розвитку знань учнів про неметалічні та металічні елементи на рівні стандарту у старшій школі.

Ключові слова: хімічні елементи, предмети природничого циклу, міжпредметні зв'язки.

В статті проаналізовані можливості міжпредметних зв'язків у розвитку знань учнів про неметалічні та металічні елементи на рівні стандарту у старшій школі.

Ключевые слова: химические элементы, предметы естественного цикла, межпредметные связи.

The article analyzes the possibilities of interdisciplinary connections in the development of knowledge of students in the study of non-metal and metal elements at the level of the standard in high school.

Keywords : chemical elements, the natural cycle of things, interdisciplinary relations.

Досягнення сучасної науки та педагогічної практики, стан довкілля та соціуму обумовили нові вимоги суспільства до школи, нові парадигми та стандарти освіти, в яких чітко окреслено сучасні ціннісно-цільові орієнтири та пріоритети. З огляду на це, мета шкільної хімічної освіти полягає у формуванні в учнів засобами хімії як навчального предмета системи знань про речовини, необхідні для соціалізації та творчої самореалізації особистості, створення уявлень про природничо-наукову картину світу, вироблення екологічного стилю мислення і поведінки, виховання громадянина демократичного суспільства. Знання про хімічні елементи є вагомою складовою змісту шкільної хімічної освіти, а їх розвиток на основі міжпредметних зв'язків з фізикою, біологією, географією, як засвідчують дослідження, сприяє практичному та загальнокультурному значенню цих знань, задовольняє пізнавальні потреби школярів.

Питання формування і розвитку знань учнів про хімічні елементи та їх сполуки висвітлено в працях вітчизняних учених-методистів: Р.Р.Абжалова, Н.М.Буринської, О.О.Гирі, О.С.Заблоцької, П.П.Попеля, Н.Н.Чайченко, О.Г.Ярошенко тощо.

Аналіз наукових джерел, навчальних програм та підручників з хімії засвідчує недостатню розробленість в методиці навчання хімії такого аспекту розвитку знань школярів про хімічні елементи, який пов'язано з розкриттям їх значення в організмі людини і довкіллі.

Разом з тим, у освітній галузі «Природознавство» Державного стандарту базової і повної середньої освіти [2], чітко визначена вимога, що підкреслює важливість і значущість оволодіння учнями саме цим змістовим компонентом знань про хімічні елементи та їх сполуки під час вивчення у 10 класі старшої школи неметалічних та металічних елементів.

Аналіз результатів навчальних досягнень старшокласників, які вивчають хімію на рівні стандарту та академічному рівні, засвідчує, що більшість з них виявляють знання про положення хімічних елементів у періодичній системі, будову їх атомів, хімічні властивості сполук елементів. Щодо їх знань *про значення хімічних елементів для організму людини та довкілля*, які є достатньо вагомими, то вони мають фрагментарний характер, що підтверджує недостатній рівень уявлень учнів про біологічну функцію хімічних елементів, їх роль у довкіллі та соціумі.

Одним із оптимальних напрямів вирішення цієї проблеми дослідники розглядають розвиток знань старшокласників про хімічні елементи на факультативних заняттях міжпредметного спрямування [1]. Слід наголосити, що далеко не всі школи мають можливості організації таких факультативів. Постала необхідність пошуку шляхів ефективнішого управління пізнавальною діяльністю старшокласників у процесі творчого опанування ними цим *прикладним аспектом*

знань про неметалічні та металічні елементи з тим, щоб забезпечити особистісно орієнтований, діяльнісний та компетентнісний підходи у навчанні хімії на рівні стандарту. Це спонукало нас до пошуку ефективних методів, засобів, організаційних форм навчання, які б забезпечили ефективнішу реалізацію міжпредметних зв'язків у розвитку знань старшокласників про значення хімічних елементів та їхніх сполук в організмі людини і довкіллі під час вивчення у 10 класі на рівні стандарту неметалічних і металічних елементів.

У процесі дослідження нами було враховано, що при вивченні хімії розвиток уявлень старшокласників про хімічні елементи у цьому напрямі відбувається на основі знань, засвоєних ними під час вивчення предметів природничого циклу, а саме: фізики, біології, географії тощо. Слід враховувати, що тісний взаємозв'язок з вище зазначеними науками характерний для сучасної хімічної науки. Так, розв'язання проблеми охорони довкілля – найгострішої проблеми сучасної хімії, вимагає залучення конкретних фахівців з хімії, фізики, біології, географії тощо. Сьогодні успішно розвиваються і мають велике майбутнє такі науки як біохімія, біонеорганічна хімія, медична та фармацевтична хімія тощо. Розвиток саме цих наук сприяло виникненню вчення про безпечне і збалансоване харчування, про безпечне поводження з хімічними токсинами. Дістали розвитку біогеохімія, хімія атмосфери, хімія гідросфери, екологічна хімія, молекулярна генетика тощо.

Аналіз перспективних напрямів розвитку хімії та суміжних з нею наук, дозволяє виявити вплив цих наукових знань на формування і збагачення змісту знань про хімічні елементи в організмі людини та довкіллі в сучасній шкільній природничій освіті, що відображає змістове наповнення навчальних програм предметів природничого циклу (схема 1).

Схема 1

ХІМІЯ	БІОЛОГІЯ	ГЕОГРАФІЯ	ФІЗИКА	АСТРОНОМІЯ	ЕКОЛОГІЯ
Поширення у природі, біологічна роль, колообіг у природі деяких хімічних елементів	Елементний склад організмів, класифікація хімічних елементів за їх вмістом в організмі; біологічна роль деяких хімічних елементів; деякі ендемічні хвороби й екологічні проблеми, пов'язані з хімічними елементами	Закладаються основи формування знань про: поширення і колообіг хімічних елементів у довкіллі; антропогенні джерела надходження хімічних елементів до організму людини; екологічне значення хімічних елементів	Формується основа знань про будову атома та періодичний закон, на основі яких можливий розвиток знань учнів про хімічні елементи в організмі людини та в довкіллі	Формуються знання про поширення хімічних елементів у Космосі, що має важливе значення для розуміння виняткового значення окремих хімічних елементів для виникнення і розвитку життя	Вплив хімічних забрудників на довкілля; колообіг речовин у довкіллі; проблеми балансу і стабільності біосистем

Аналіз освітньої галузі «Природознавство», що складається з загально-природничого, хімічного, біологічного, географічного, фізичного, астрономічного та екологічного компонентів дозволяє констатувати, що у змісті кожного з них

відображено знання про хімічні елементи та їх значущість в організмі людини і довкіллі.

Постає запитання: «Чому знання учнів 10-х класів з цієї проблематики мають фрагментарний і неповний характер?». У процесі дослідження виявлено, що причиною є не послідовна реалізація під час вивчення неметалічних та металічних елементів у 10 класі на рівні стандарту міжпредметних зв'язків, задекларованих у навчальних програмах предметів природничого циклу. Знання про хімічні елементи в організмі людини та довкіллі мають міждисциплінарний характер, оскільки формуються частково під час вивчення учнями різних навчальних предметів природничого циклу. Кожен з цих предметів (хімія, біологія, фізика, географія тощо) передбачає вивчення певного кола питань з хімії елементів, сприяючи практичному значенню цих знань. Але знання ці розпорошені і без послідовного забезпечення міжпредметних зв'язків у викладанні предметів природничого циклу, зокрема й хімії, вони не становлять систему, яка б створювала цілісну природничо-наукову картину щодо уявлень учнів про біологічну функцію хімічних елементів, їх роль у довкіллі.

Одночасно реалізація міжпредметних зв'язків під час вивчення хімії як предмету природничого циклу спрямована на розвиток інтелекту учня, засвоєння способів одержання нового знання шляхом спостереження, експерименту, логічно побудованих суджень і, що особливо важливо, оволодіння навичками учіння. Лише за такої умови під час засвоєння фактичних знань відбувається формування цілісних поглядів на світ і місце в ньому людини. Об'єктивно-достовірне відображення в змісті хімії важливих елементів сучасного природознавства з урахуванням зв'язків з фізикою, біологією, географією тощо й створює цілісну систему знань. Ще Я.А.Коменський відзначав, що все, що перебуває у взаємозв'язку, повинно викладатися у такому ж взаємозв'язку.

Як засвідчують наші дослідження, ефективними шляхами у забезпеченні міжпредметних зв'язків під час вивчення неметалічних і металічних елементів виявились такі:

1. Підготовка учнями повідомлень-презентацій на основі вивчення матеріалу міжпредметного спрямування з цієї проблематики, що значно посилює діяльнісний підхід в опануванні школярами знаннями про значення хімічних елементів для організму людини та довкілля.
2. Широке залучення проблемного підходу під час обґрунтування на уроках хімії таких питань як поширення елементів у природі, біологічна роль та колообіг у природі деяких хімічних елементів. Цьому сприяла організація міжпредметних за своїм змістом уроків, що дозволяло учням системно сприймати значущість хімічних елементів в організмі людини та довкіллі на основі взаємопроникнення знань з різних предметів природничого циклу.
3. Використання пізнавальних завдань і організація проектної діяльності учнів міжпредметного спрямування, яка спрямована на ефективну самостійно-пізнавальну творчу діяльність учнів, формування вмінь самонавчання, їх самоосвітньої компетентності.

Висновок. Діяльнісний, особистісно-орієнтований та компетентнісний підходи до вивчення металічних та неметалічних елементів у 10 класі старшої школи на основі міжпредметних зв'язків позитивно позначилось на засвоєнні й

осмисленні учнями прикладного аспекту знань про хімічні елементи, їх значущості у житті людини, довкіллі та соціумі.

Література

1. Абжалов Р. Міжпредметні факультативи та курси за вибором міжпредметного змісту як пріоритетний напрям навчання хімії / Роман Абжалов, Надія Чайченко // Імідж сучасного педагога. – 2013. - № 6 (135). – С. 5-9.
2. Державний стандарт базової і повної загальної середньої освіти // Про затвердження Державного стандарту базової і повної загальної середньої освіти, 2011 р. [Електронний ресурс]. – Сайт МОН України: <http://www.mon.gov.ua>.

УДК 547.56

¹Майстат М.М., ¹Суховесв В.В., ²Демченко А.М., ²Янченко В.О.

¹Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

²ДУ «Інститут фармакології і токсикології НАМН України»

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ ТІОПІРИМІДИНУ

У роботі наведено синтез нових похідних тіопіримідину, встановлена гостра токсичність та змодельована фармакологічна активність одержаних похідних залежно від природи замісника.

Ключові слова: похідні тіопіримідину, зв'язок “структура – активність”, гостра токсичність.

В работе описан синтез новых производных тиопиримидина, установлена острая токсичность и смоделирована фармакологическая активность полученных производных в зависимости от природы заместителя.

Ключевые слова: производные тиопиримидина, связь "структура - активность", острая токсичность.

In this paper the synthesis of new derivatives of tiopyrimidine, installed acute toxicity and modeled pharmacological activity of obtained derivatives depending on the nature of the substituent.

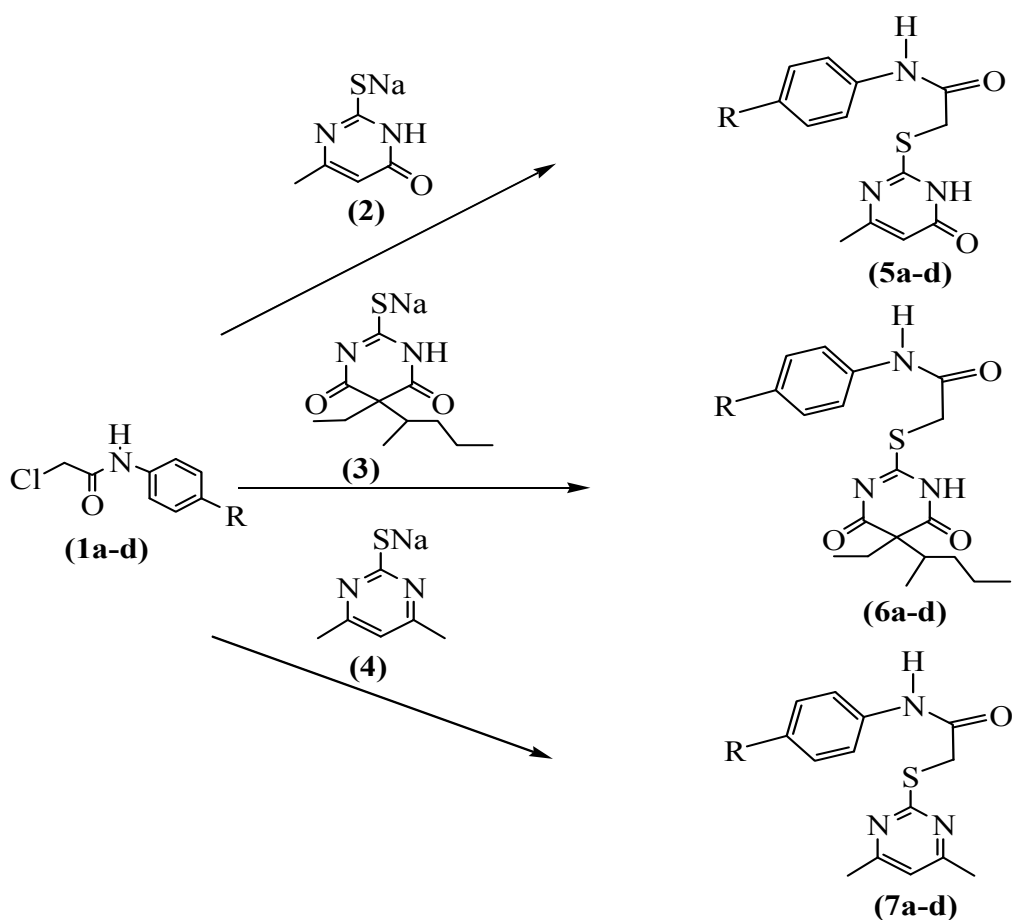
Key words: derivatives of tiopyrimidine, link “structure – activity”, acute toxicity

Похідні піримідину виявляють широкий спектр фізіологічної дії [1–2], тому синтез нових похідних на основі тіопіримідину має не лише науковий, але й практичний інтерес.

Метою нашого дослідження є синтез нових ариламідів тіопіримідонів (**5a–d**, **6a–d**) та тіопіримідину (**7a–d**) і дослідження їх деяких практично-корисних властивостей.

Як об'єкт дослідження нами було обрано похідні тіопіримідину в якості нових фармакологічно активних речовин.

При взаємодії хлорацетанлідів (**1a–d**) з похідними тіопіримідину (**2–4**) у м'яких умовах нами одержано з високим виходом гетероциклічні ариламідів (**5–7**) за схемою:



Одержані сполуки є кристалічними речовинами. Склад і будову їх підтверджено елементним аналізом і методом ЯМР ¹H-спектроскопії.

Спектри і температури плавлення одержаних речовин наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Структурні та фізико-хімічні особливості сполук (5a-d)

Сполука	Спектри речовин							T _{пл.} , °C
	с, 3H, CH ₃	с, 2H, CH ₂	с, 1H, CH	м, 5H, C ₆ H ₅	д-д, 4H, C ₆ H ₄	с, 1H, NH	с, 1H, NH	
5a	2.14	4.07	6.00	7.06 - 7.59	–	10.2	12.5	157-8
5b	2.25	4.06	6.00	–	7.10 та 7.44	10.2	12.5	163-5
5c	2.49	4.08	5.97	–	7.36 та 7.59	10.3	12.5	201-3
5d	2.18	4.01	5.97	–	7.41 та 7.52	10.2	12.5	215-6

Для визначення залежності фармакологічної активності синтезованих сполук від їх будови нами використано комп'ютерну програму PASS (Prediction of Activity spectra for Substances) версії v. 1.703 [3], яка дає змогу прогнозувати широке коло фармакологічної дії органічних сполук.

Експериментальна хімічна частина

Синтез 2-[(4-метил-6-оксо-1H-піримідин-2-іл)сульфаніл]-N-фенілацетаміду (5a).

До 0,01 моль натрій (4-метил-6-оксо-1H-піримідин-2-іл) сульфід (2) додали

0,01 моль 2-хлоро-N-фенілацетаміду (**1a**) та 523 мг K_2CO_3 . Як розчинник нами було використано ацетонітрил. Реакція проходила в м'яких умовах протягом 4–5 годин. Осад, що утворився, відфільтрували і промили водою, висушили та перекристалізували з етанолу.

Аналогічно до сполуки (**5a**) було синтезовано інші похідні (**5b–d**, **6a–d**, **7a–d**).

Експериментальна фармакологічна частина

Моделювання фармакологічної активності одержаних сполук (**5a–d**, **6a–d**, **7a–d**) проведено нами за допомогою комп'ютерної програми PASS.

Знайдено, що одержані сполуки можуть мати широкий спектр фармакологічної активності (табл. 2).

Таблиця 2.

Імовірна фармакологічна активність сполук (**5 a–d**)

Вірогідність активності, %	Синтезовані сполуки			
	5a	5b	5c	5d
Gastrin inhibitor	71,0	72,0	69,8	60,2
Leukopoiesis stimulant	68,1	61,8	54,9	54,9
Transcription factor STAT inhibitor	62,7	65,5	61,8	68,5
Leukopoiesis inhibitor	61,6	53,5	60,0	50,9
Chloride peroxidase inhibitor	60,9	51,1	62,4	47,9
Mucomembranous protector	60,7	63,5	57,6	60,4
Константи Гамета $\sigma_{пара}$	0,00	-0,14	0,24	0,26
Константи σ_R	0,00	-0,13	-0,18	-0,16
Константи E_S	0,00	-1,24	-1,16	-0,97

Відповідно до табл. 2, активність синтезованих сполук залежить від електронних властивостей замісника в ароматичному ядрі. Так, константи Гамета є мірою електронних ефектів групи R, що знаходиться у бензеновому кільці. Константи σ_R відображують внесок резонансного впливу замісника через ароматичне ядро, а константи E_S – внесок просторового впливу замісника і є лінійними функціями радіусів Ван-дер-Ваальса [4, 5]. Отже, фармакологічна активність сполук може суттєво змінюватися залежно від електронних властивостей замісника в ароматичному ядрі і добре корелює з константами Гамета.

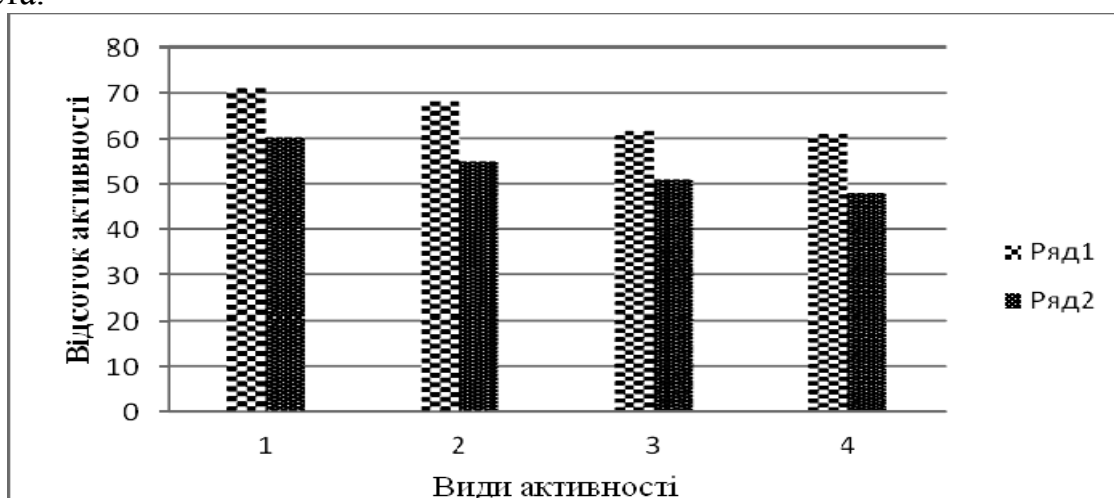


Рис.1 Моделювання фармакологічної активності при зниженні електронегативності R (%): 1 – Gastrin inhibitor; 2 – Leukopoiesis stimulant; 3 – Leukopoiesis inhibitor; 4 – Chloride peroxidase inhibitor.

При дослідженні залежності активності від будови сполук (**5a**) і (**5d**) виявлено, що зі зміною природи замісника R, спостерігається чітке збільшення всіх видів активності в межах від 10,7% до 13,2% (рис.1).

Сполука (**5a**) найбільше виявляє себе як Gastrin inhibitor, а речовина (**5d**) – як Transcription factor STAT inhibitor.

Знайдено, що на фармакологічну активність впливає й замісник у піримідиновому гетероциклі (див. табл. 3).

Таблиця 3.

Імовірна фармакологічна активність сполук (5 a, b– 7a, b)

Вірогідність активності, %	Синтезовані сполуки					
	5a	6a	7a	5b	6b	7b
Gastrin inhibitor	71,0	45,3	59,2	72,0	49,3	61,0
Transcription factor STAT inhibitor	62,7	–	58,5	65,5	–	61,0
PfA-M1 aminopeptidase inhibitor	56,1	48,4	54,6	55,4	48,0	53,9
Antiviral	46,2	18,8	32,2	43,8	17,9	43,0
Mucomembranous protector	60,7	30,8	73,6	63,5	32,1	75,1

Встановлено, що токсичність синтезованих речовин коливається в межах від 3,51 до 4,75 (табл.4) [6].

$$LD_{50} = 0,00065 * \sum_{ен.зв.} + 1,57$$

Таблиця 4.

Енергія зв'язків та гостра токсичність синтезованих сполук

Сполука	Енергія зв'язків, Ккал/моль	Гостра токсичність
5a	3030,5	3,53
5b	3227,9	3,66
5c	3012,8	3,52
5d	2999,8	3,51
6a	4705,2	4,62
6b	4902,6	4,75
6c	4687,5	4,61
6d	4674,5	4,60
7a	3660,3	3,94
7b	3857,7	4,07
7c	3642,6	3,93
7d	3629,6	3,92

Висновки

1. Синтезовано нові похідні тіопіримідину та досліджено їх спектральні особливості.
2. За допомогою комп'ютерної програми PASS змодельовано фармакологічну активність досліджуваних речовин.
3. Встановлено залежність фармакологічної активності від електронних властивостей замісників.
4. Показано, що синтезовані сполуки можуть бути використані як білдинг-блоки для створення нових поліфункціональних фармацевтичних засобів.

Література.

1. Kutateladze T. G. A facile synthesis of tetramethyl thiophene-tetracarboxylate: reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate with potassium p-toluenethiosulfonate / T. G. Kutateladze, J. L. Kice // J.Org.Chem. – 1992. – V. 57. – P. 5270–5271.

2. B. Tait. 4-Hydroxy-5,6-dihydropyrone. 2. Potent non-peptide inhibitors of HIV protease / B. Tait, S. Hager, J. Domagala [et al.] // J. Med. Chem. – 1997. – V. 40, № 23. – P. 3781–3792. 134. M. Nawata. Improved.
3. PASSonline. Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/predict.php>
4. Константы заместителей. Режим доступа: http://kochem.samsu.ru/OX_doc/constants.htm.
5. Hammett Sigma Constants. Режим доступа: <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/hammett-sigma-constants>.
6. Пат. РФ, G01N33/00. Способ определения величины острой токсичности химических веществ по данным энергии связи в молекуле / Трушков В.Ф.; Клабукова Е.Р – № 2164684; заяв. 27.01.1998; опубл. 27.03.2001.

УДК 546.815:546.47:546.56:594(28)(476.2-21)

Макаренко Т.В., Горская Е.Н

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЯГКИХ ТКАНЕЙ МОЛЛЮСКОВ СВИНЦОМ, ЦИНКОМ И МЕДЬЮ В ВОДОЕМАХ Г. ГОМЕЛЯ

Тяжелые металлы занимают особое место среди техногенных веществ, поступающих в пресноводные водоемы. Обладая значительной биологической активностью, многие из них в больших концентрациях вызывают острые токсические эффекты. Проведенные исследования показали, что наиболее загрязнены соединениями свинца, меди и цинка моллюски водоемов пригородной зоны отдыха превышает фоновый уровень в 1,2 – 2,1 раза. В водоемах городской зоны отдыха концентрация тяжелых металлов в мягких тканях моллюсков минимальна [1, с.40].

Heavy metals play a significant role among the anthropogenic substances entering the freshwater. Being considerably active biologically, many of them in high concentrations induce acute toxic effects. Studies have shown that the mollusks living in the waters of suburban recreation area are mostly contaminated with lead compounds, copper and zinc and its background level being 1.2 - 2.1 times above normal. While speaking about the waters of urban recreation areas the concentration of heavy metals in the soft tissues of the bivalves living here is minimal.

Ключевые слова: тяжелые металлы, двустворчатые моллюски, загрязнение, водоемы.

Цель работы: изучить содержание свинца, цинка и меди в мягких тканях двустворчатых моллюсках водоемов г. Гомеля.

Материал и методы исследования

Исследования проводились в водоемах, расположенных на территории г. Гомеля и прилегающих территорий. По антропогенному воздействию исследуемые водоемы можно разделить на следующие группы: 1) водоемы пригородной зоны отдыха; 2) водоемы городской зоны отдыха; 3) водоемы расположенные выше черты города

В качестве фонового водоема, не испытывающего видимого антропогенного воздействия, был выбран старичный комплекс р. Сож, находящийся в окрестности д. Поляновка (Ветковский район, Гомельской области) расположенный на 15 км. выше г. Гомеля по течению.

Содержание тяжелых металлов контролировалось в следующих видах моллюсков: класс двустворчатые (Bivalvia): Беззубка обыкновенная (Anodonta cygnea L.): перловица обыкновенная (Unio pictorum L.).

Пробы мягких тканей высушивали до воздушно-сухого состояния и озоляли до белой золы в муфельной печи при 450 °С [2,с.46].

Содержание меди в золе определяли атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрофотометре PGS-2 на базе Института геохимии и геофизики НАН Беларуси.

Результаты исследования и их обсуждения

Результаты исследования показали, что различные металлы неодинаково накапливаются в тканях моллюсков. Это связано не только с особенностью поглощения металлов разными видами моллюсков, но и с техногенным поступлением металлов в водоемы. Установлено, что концентрация цинка превышает содержание других металлов в 10 раз. Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и развитие организмов возможно это обуславливается высоким содержанием металлов в моллюсках, но в то же время многие соединения токсичны прежде всего его сульфат и хлорид [2,с.130]. Второе место по содержанию занимает медь. Активность меди в организме моллюсков связана с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов [3,с.54]. Минимальная концентрация свинца может свидетельствовать о низкой способности накапливания металла в мягких тканях моллюсков. Роль свинца для организма моллюска еще не установлена. Токсическая опасность свинца усугубляется его активным всасывание в пищеварительном тракте [4,с.65].

Таблица 1.

Содержание тяжелых металлов в мягких тканях двустворчатых моллюсков

	Содержание в мягких тканях, мг/кг		
	Pb	Cu	Zn
Мягкие ткани	± 0,19	±1,84	±20,72

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в мягких тканях двустворчатых моллюсков из различных мест обитания

Водоем	Содержание в мягких тканях, мг/кг		
	Pb	Cu	Zn
Водоемы городской зоны отдыха	±0,11	±1,54	±18,78
Водоемы пригородной зоны отдыха	±0,16	±2,23	±26,36
Водоемы расположенный выше черты города	±0,10	±1,99	±19,62
Фоновый водоем (Ветковский район)	±0,078	±1,84	±17,99

Примечание: над чертой – предельные величины, под чертой – средние

Содержание соединений тяжелых металлов свидетельствуют не только о загрязнении среды этими металлами, но и о биологической доступности их ионов в данных условиях, а также указывают на видоспецифичность аккумуляции микроэлементов моллюсками, которые затем могут включаться во

все физиологические и биохимические процессы организма. Учитывая вышесказанное проведена оценка содержания металлов в моллюсках, отловленных в различных мест обитания.

Согласно данным табл. 2, содержание изучаемых металлов минимально в фоновом водоеме за исключением меди, концентрация которой превышает фоновую величину только водоем городской зоны отдыха. В остальных водоемах концентрация меди незначительно выше фонового уровня. Максимальное содержание изучаемых металлов было определено в водоеме пригородной зоны отдыха, по берегам которого расположены огороды и подворье частного сектора пригорода. Возможно поверхностный сток несет в водоем соединения металлов в доступной для моллюсков форме. Содержание металлов в компонентах водоема пригородной зоны отдыха требуют дальнейшего более детального исследования т. к в водоеме перед проведением исследования были проведены дноуглубительные работы и очистка берегов. Возможно, это явилось причиной изменения физико-химических показателей состояния водоемов и металлы в компонентах водоема перешли в доступные для биоты формы. Водоем расположенный выше черты города является расширением коренного русла р. Сож и местом впадения в него р. Ипуть. В р. Ипуть поступают поверхностные стоки г. Добруша и Добрушской бумажной фабрики. Возможно, это является основным источником загрязнения водоема расположенного выше черты города и причиной повышенной концентрации всех изучаемых металлов относительно фонового водоема в тканях моллюсков. Водоем городской зоны отдыха имеет большую антропогенную нагрузку в сравнении с водоемом расположенного выше черты города вдоль берегов водоем городской зоны расположены огороды частного сектора, объездная траса города, конечная остановка нескольких городских маршрутов автобуса. Однако концентрация металлов в тканях моллюсков данного водоема ниже в 1,0 – 1,5 раза чем у обитателей водоема выше черты города.

Заключение

Ряд содержания металлов в мягких тканях моллюсков имеет вид: $Zn > Cu > Pb$. Минимальное содержания тяжелых металлов характерно для фонового водоема, который не испытывает видимого антропогенного воздействия. Проведенные исследования показали, что наиболее загрязнены соединениями свинца, меди и цинка моллюски водоемов пригородной зоны отдыха превышает фоновый уровень в 1,2 – 2,1 раза. Этот факт требует дальнейшего более детального исследования т. к в водоеме перед проведением исследования были проведены дноуглубительные работы и очистка берегов. Возможно, это явилось причиной изменения физико-химических показателей состояния водоемов и металлы в компонентах водоема перешли в доступные для биоты формы.

Известны случаи, когда в незагрязненных водоемах моллюски поглощали все доступные формы металлов, тогда как в загрязненных водоемах моллюски включали механизмы блокировки поступления тяжелых металлов в свой организм. В водоемах городской зоны отдыха концентрация тяжелых металлов в мягких тканях моллюсков минимальна.

Литература

- Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте . – СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008. – 216с.
1. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеоздат, 1985. - 143 с.
 2. Мур, Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: "Мир", 1987. – 288с.
 3. Юрин, В.М. Основы ксенобиологии: Учеб. пособие / В.М. Юрин. - Мн.: БГУ, 2001. – 234с.

УДК: 581.5(476.2):581.192:549.2

Макаренко Т.В., Иванов А.О.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП Г. ГОМЕЛЯ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ

Наименьшей способностью к аккумуляции тяжелых металлов проявляют растения II экологической группы. Ряд содержания металлов в водных растениях имеет вид: Pb>Cu>Mn. Накопление Pb до высоких уровней, который превышает содержание жизненно важных элементов в растениях, таких как Cu, Mn говорит о высокой антропогенной нагрузке на изучаемые водоемы.

The smallest ability for accumulation of heavy metals have plants of the II environmental group. A number of metals in aquatic plants have the next form: Pb> Cu> Mn. Accumulation of Pb to high levels that exceed the contents of the vital elements in plants , such as Cu, Mn indicates a high anthropogenic load on the studied reservoirs .

Ключевые слова: тяжелые металлы, высшие водные растения, свинец, медь, марганец, аккумуляция.

Концентрирующая способность водных растений по отношению к химическим элементам определяется видом растения, его физиологическими способностями, возрастом и стадией развития, условиями среды обитания – типом и гидрологическим режимом водоема, гранулометрическим составом грунта, а также географическим положением водоема и климатическими условиями.

Целью настоящей работы явилось определение содержания меди, марганца и свинца в высшей водной растительности водоемов г. Гомеля и прилегающих территорий, испытывающих различную антропогенную нагрузку и различающихся гидрологическими характеристиками, а также выяснение влияния экологических особенностей произрастания макрофитов различных экологических групп на уровень концентрации в них тяжелых металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны высшие водные растения: ряска малая - *Lemna minor* L., кубышка желтая - *Nuphar luteum* (L) Sm., рдест пронзеннолистный - *Potamogeton perfoliatus* L., элодея канадская - *Elodea canadensis* Rich., роголистник - *Ceratophyllum demersum* L., стрелолист

обыкновенный - *Sagittaria sagittifolia* L., сусак зонтичный - *Butomus umbellatus* L., частуха подорожниковая - *Alisma peantago-aquatica* L.

В зависимости от способа обитания выбранные для изучения виды растений принадлежат к четырем экологическим группам [1,3]:

I – плавающие неприкрепленные – ряска малая; II – плавающие прикрепленные растения – кубышка желтая; III – подводные растения – роголистник, элодея канадская, рдест пронзеннолистный; IV – надводные растения – стрелолист обыкновенный, сусак зонтичный, частуха подорожниковая.

Наибольшей способностью к аккумуляции меди обладают плавающие неприкрепленные растения I экологической группы. Примерно в 1.2 раза меньше содержание металла обнаружено у подводных и надводных растений III и IV экологической группы соответственно. Минимальной концентрацией элемента характеризуются плавающие прикрепленные растения II группы. Для макрофитов этой экологической группы отмечается и значительно меньшая способность к аккумуляции свинца, иногда не превышающая его содержания в воде [2].

Аналогично накоплению меди идет аккумуляция свинца и марганца – содержание достигает максимума у растений I и III экологических групп. У водных растений II и IV групп концентрация марганца меньше в 4.5 раза, а концентрация свинца в 2.5 раза.

Таблица 1.

Содержание тяжелых металлов в водных растениях разных экологических групп водоемов г. Гомеля и окрестностей (мг/кг сухой массы)

Экологическая группа	Cu	Mn	Pb
I	<u>0.9-35.2</u> 11.1	<u>43-5000</u> 1922.9	<u>0.4-7.0</u> 4.3
II	<u>0.8-4.0</u> 1.9	<u>53.7-1040.0</u> 478.1	<u>0.5-1.1</u> 0.8
III	<u>1.4-18.7</u> 8.1	<u>227.5-4840.0</u> 1529.3	<u>1.8-15.8</u> 4.9
IV	<u>0.6-34.5</u> 7.5	<u>0.1-804.6</u> 262.1	<u>0.3-16.1</u> 2.9

Примечание: в числителе – предельные величины, в знаменателе – средние

В целом, растения IV экологической группы имеют более низкие значения анализируемых металлов по сравнению с макрофитами I и III экологических групп. Вероятно, это связано с тем, что микроэлементный состав надводных растений, которые занимают переходное положение между водными и наземными видами, значительно меньше определяется качеством вод в сравнении с плавающими и подводными макрофитами.

Интерпретацию данных по накоплению тяжелых металлов растениями вследствие естественных процессов формирования их химического состава значительно усложняет воздействие техногенного фактора. В условиях сильного загрязнения среды обитания содержание и соотношение тяжелых металлов в разных группах и отдельных видах макрофитов варьирует в широких пределах.

Наименьшей способностью к аккумуляции тяжелых металлов проявляют растения II экологической группы. Ряд содержания металлов в водных растениях имеет вид: Pb > Cu > Mn. Накопление Pb до высоких уровней, который превышает

содержание жизненно важных элементов в растениях, таких как Cu и Mn, говорит о высокой антропогенной нагрузке на изучаемые водоемы.

Литература

1. Савченко В.В., Вадковская И.К. Микроэлементы в водных растениях Беларуси (на примере рек Березина и Свислочь) // Природопользование. – 1996. – вып.1. – С. 124–126.
2. Макаренко Т.В. Изучение содержания тяжелых металлов в водных экосистемах г. Гомеля и его окрестностей.// Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины 2002. № 4 (13) . С. 26–34.
3. Катанская, В.М. Высшая водная растительность континентальных водоемов СССР. Методы изучения / В.М. Катанская. – Л.: Наука, 1981. – 187 с.

УДК: 594:549. 281:546.82:556:5(476.2)

Макаренко Т.В., Михаленко В.М.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, ТИТАНА В ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКАХ ВОДОЕМОВ Г. ГОМЕЛЯ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ

Минимальное содержание тяжелых металлов характерно для фонового водоема. Ряд содержания металлов в мягких тканях моллюсков имеет вид: Zn > Ti > Cu. Низкое содержание меди может объясняться конкуренцией соединений данного элемента с соединениями цинка в биохимических циклах.

The minimum content of heavy metals is characteristic of the background pond. A number of metals in the soft tissues of shellfish have the next form: Zn > Ti > Cu. Low copper content can be explained by competition with the element zinc in biochemical cycles.

Ключевые слова: водоемы, моллюски, тяжелые металлы, концентрация, содержание, титан, медь, цинк, минеральные.

На территории г. Гомеля и его окрестностей многие водоемы подвергаются антропогенному и техногенному воздействию, что ставит задачу изучения состояния водных ресурсов и степень их загрязненности. В процессе фильтрации моллюски аккумулируют загрязняющие вещества из взвесей и водных масс. Концентрация ксенобиотиков в тканях двустворчатых моллюсков может достигать высокого уровня что позволяет использовать при изучении степени загрязнения водоемов [2].

Целью работы являлась оценка содержания тяжелых металлов в двустворчатых моллюсках водоемов г. Гомеля и его окрестностей.

Исследования проводились в течение 2014-2015 гг. в водоемах, расположенных на территории г. Гомеля. Для отбора проб были выбраны:

- 1) фоновый водоем, не испытывающий антропогенную нагрузку;
- 2) участки р. Сож ниже и выше города по течению, а также участок в центре города.

Содержание тяжелых металлов контролировалось в следующих видах моллюсков: класс двустворчатые (*Bivalvia*): беззубка обыкновенная (*Anodonta cygnea* L.), перловица обыкновенная (*Unio pictorum* L.).

Пробы мягких тканей высушивали до воздушно-сухого состояния и озоляли до белой золы в муфельной печи при 450 °С [3, с. 46]. Содержание металлов в золе определяли атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрофотометре PGS-2 на базе Института геохимии и геофизики НАН Беларуси.

Исходя из полученных данных (табл. 1) содержание металлов в тканях моллюсков отличалось даже в пределах одного водоема у представителей разных видов.

Данных по участию титана в биохимических реакциях живых организмов в литературе нет, а промышленные предприятия г. Гомеля не выделяют его в группу загрязняющих окружающую среду веществ. В фоновом водоеме концентрация титана для изученных видов моллюсков отличается в 2 раза. Содержание элемента в тканях перловицы для фонового водоема превышает значения для других водоемов городской территории, испытывающих антропогенную нагрузку, такие р. Сож (центр города) и р. Сож (ниже города). Концентрация соединений титана в тканях беззубки фонового водоема в сравнении с другими водоемами была минимальной. Данные результаты могут свидетельствовать о различной степени аккумуляции титана моллюсками разных видов и разных путях поступления металла в ткани изученных видов.

Цинк является биогенным элементом, в малых количествах имеющий важную биологическую роль, однако соли цинка токсичны для организма [1]. Концентрация цинка в фоновом водоеме для всех изученных видов моллюсков только незначительно превышает содержание элемента в особях, обитающих в р. Сож ниже города по течению. Концентрация металла в тканях моллюсков водоемов испытывающих антропогенную нагрузку в 1,2–1,3 превышает значение данных фонового водоема.

Медь является биогенным элементом, однако при концентрациях выше 0,1 г/кг в тканях может вызывать летальный исход живого организма [4]. Также известно, что медь конкурирует с цинком, и избыток одного элемента вызывает недостаток второго. В тканях моллюсков из всех изученных водоемов городской среды концентрации меди выше чем в фоновом водоеме в 1,5 – 2,25 раза.

Проанализировав данные по содержанию титана в речной системе Сожа видно, что концентрация элемента в тканях беззубки на участке реки до черты города превышает данные полученные для участка реки в черте города, что объяснить довольно сложно. На участке реки в центре города концентрация соединений металла в тканях моллюсков увеличивается в 1,2 – 1,5 раза. Ниже города по течению содержание элемента значительно уменьшается в сравнении с участком реки в центре города в 1,36 – 2,57 раза. Полученные данные могут свидетельствовать о разбавлении стоков речной водой и адсорбционных процессах в донных отложениях на данном участке реки. А также о недоступных формах соединений элемента для моллюска. Аналогичная динамика характерна и для перловицы.

Данные по содержанию цинка в тканях моллюсков отражают увеличение концентрации элемента вниз по течению реки. Однако, следует заметить, что

концентрация цинка в моллюсках на участке за чертой города превышает содержание металла на участке до принятия стоков города в 1,5 – 2,0 раза.

Таблица 1.

Содержание тяжелых металлов (мкг/кг) в моллюсках водоемов и водотоков г. Гомеля и прилегающих территорий

Водоем	Zn	Cu	Ti
р. Сож (выше города)	<u>400</u>	<u>58</u>	<u>150</u>
	550	45	100
р. Сож (центр города)	<u>650</u>	<u>90</u>	<u>180</u>
	700	60	150
р. Сож (ниже города)	<u>800</u>	<u>55</u>	<u>70</u>
	860	55	110
Фоновый водоем	<u>500</u>	<u>40</u>	<u>80</u>
	600	38	160

Примечание: над чертой – содержание металлов в тканях беззубки, под чертой – в тканях перловицы

Полученные результаты по содержанию меди, в тканях исследуемых моллюсков показывают увеличение концентрации элемента на участке р. Сож (центр города) и уменьшении концентрации металла в тканях моллюсков с участка р. Сож (ниже города). Полученные данные подтверждают наличие антропогенного воздействия на реку в черте города. А уменьшение содержания элемента в тканях моллюсков говорит об недоступных формах соединений данного элемента на данном участке реки.

Заключение

Результаты исследования показали, что различные металлы неодинаково накапливаются в тканях моллюсков. Минимальное содержание тяжелых металлов характерно для фонового водоема. Однако следует отметить факт аккумуляции изучаемых металлов (титана) в мягких тканях моллюсков фонового водоема до уровней, превышающих таковые у особей в водоемах города, что требует дальнейшего исследования. Ряд содержания металлов в мягких тканях моллюсков имеет вид: $Zn > Ti > Cu$.

Цинк относится к числу микроэлементов, влияющих на рост и развитие организмов. Возможно это, обуславливается высоким содержанием цинка в моллюсках, но в то же время многие соединения токсичны прежде всего их сульфаты и хлориды [1; 3, с. 130]. Вторым по содержанию в моллюсках является титан, столь высокая концентрация элемента, не участвующего в биохимических реакциях требует дальнейшего изучения. Малое содержание меди может объясняться конкуренцией соединений данного элемента с соединениями цинка в биохимических циклах. Следует отметить, что полученные данные свидетельствуют об негативном влиянии поверхностного стока г. Гомеля на р. Сож.

Литература

1. Алексеенко В.А., Алещукин Л.В. Цинк и кадмий в окружающей среде. М.: Наука, 1992. – 200 с.
2. Краснов Е.В., Корнеевец Л.В. Антропогенное воздействие на морские экосистемы европейских морей // VI Baltyckie forum ekologiczne. - Gdansk, 1993. – S.76–82.

3. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 143 с.
4. Шевцова С.Н., Бабенко А.С., Дромашко С.Е. Влияние сульфата меди на рост, выживаемость и уровень экспрессии металлотионеинов у пресноводного моллюска *Lymnaea stagnalis*. –Труды БГУ 2011г., том 6, часть 2, 100 с.

Мартинюк Г.В.¹, Волошин О.М.¹, Мартинюк І.В.³, Волошин М.О.⁴

¹*Рівненський державний гуманітарний університет,*

²*Рівненський економіко-правовий ліцей.*

³*Мережа ТОВ “Телесвіт”.*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ, ЯК НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ НА ТЕРМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПБМА-КОМПОЗИТІВ

Були одержанні нові види наповнювачів для полібутилметакрилату (ПБМА) на основі кальцій карбонату шляхом його хімічної модифікації іонами важких металів та з'ясований їхній вплив на температуру склування, процеси термодеструкції та термодинамічні параметри одержаних полімерних композитів.

Ведення в ПБМА високодисперсних наповнювачів на основі кальцій карбонату, модифікованого іонами важких металів Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , істотно підвищує температуру початку першої стадії процесу термодеструкції. Причому найбільш стійкими є композити ПБМА - $CaCO_3Bi$

Ключові слова: полібутилметакрилат, хімічна модифікація, високодисперсні наповнювачі, процес термодеструкції, температура склування.

Получены новые виды наполнителей для полибутилметакрилата (ПБМА) на основе кальций карбоната методом химической модификации ионами тяжелых металлов и раскрыто их влияние на температуру стеклования, процессы термодеструкции и термодинамические параметры полученных полимерных композитов.

Добавление к ПБМА высокодисперсионных наполнителей на основе кальций карбоната, модифицированного ионами тяжелых металлов Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , существенно поднимает температуру начала первой стадии процесса термодеструкции. Наиболее стойкими оказались композиты на основе ПБМА- $CaCO_3Bi$.

Ключевые слова: полибутилметакрилат, химическая модификация, высокодисперсионные наполнители, процесс термодеструкции, температура стеклования.

Were getting new kinds of fillers for polybutylmetakrilate (PBMA) based on calcium carbonate by chemical modification with ions of heavy metals and elucidated their impact on glass transition temperature, processes of thermal destruction and thermodynamic parameters derived polymer composites. Introduction the PBMA high dispersed fillers based on calcium carbonate modified heavy metals ions Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , significantly increases the temperature of the beginning of the first stage of the process of thermal destruction. And the most resistant are composites of PBMA - $CaCO_3Bi$

Key words: polybutylmetakrilate, chemical modification, high dispersed fillers, processes of thermal destruction, glass transition temperature.

Актуальність теми. Зростаюче застосування полімерних матеріалів потребує не лише знання їхніх фізико-хімічних властивостей, але й шляхів скерованого їхнього регулювання [1]. Полімерні матеріали, які використовуються в промисловості, в більшості випадків – композиційні [2, 3]. Визначальними факторами, які впливають на властивості гетерогенних полімерних систем, є дисперсність, форма та хімічна природа поверхні частинок наповнювача, розподіл його в матриці полімера, властивості і структура полімера на межі поділу фаз “полімер-наповнювач”, а також методи одержання полімерних композитів.

В останні десятиліття в значній мірі зросла необхідність в пошуку раціональних шляхів фізико-хімічної модифікації властивостей традиційних, полімерів, а не синтезу нових сполук. Це дозволяє отримувати полімерні композиційні матеріали, в яких оптимально поєднуються бажані властивості компонентів. При цьому особливий інтерес являють собою композиції на основі гнучколанцюгових полімерів, які містять як наповнювачі дешеві дисперсні мінеральні домішки [4, 5].

Мета роботи полягає в одержанні нових видів наповнювачів для полібутилметакрилату (ПБМА) на основі кальцій карбонату шляхом його хімічної модифікації іонами важких металів та з'ясування їхнього впливу на температуру склування, процеси термодеструкції та термодинамічні параметри одержаних полімерних композитів.

Об'єктом дослідження були обрані: неорганічний кальцій карбонат, представник лінійних полімерів – полібутилметакрилат та полімерні композити, одержані шляхом наповнення ПБМА дисперсними формами хімічно модифікованого іонами важких металів кальцій карбонату в широкому діапазоні їх концентрацій.

Кальцій карбонат володіє властивістю сорбувати деякі катіони і утримувати їх навколо елементарних структурних шарів. Це дозволило одержати сполуки кальцій карбонату з різними катіонами, які міцно сорбуються в поверхневому шарі. Для модифікації були вибрані розчини солі важких металів *Pb*, *Bi*, *Hg*, які утворюють найбільш стійкі хлоридні комплекси. Щоб уникнути руйнування кристалічної ґратки наповнювача, проводили обробку суспензії кальцій карбонату водним розчином відповідних солей в два етапи. В результаті добути модифіковані форми кальцій карбонату (CaCO_3Pb , CaCO_3Bi , CaCO_3Hg) [6].

Зразки ПБМА-композитів готували методом механічного змішування ПБМА з дисперсними модифікованими формами кальцій карбонату з наступним пресуванням суміші при температурі $T = 403 \text{ K}$ і тиску $p = 10^7 \text{ Па}$. При цьому відбувалася повна коалесценція зерен полімеру, рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці. Якість зразків контролювали за допомогою металографічного мікроскопа “МІМ-8М” та ультразвукового дефектоскопа [2, 3].

Дослідження термічних та термодинамічних параметрів одержаних полімерних композитів проводили методами диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ТГА).

Шляхом модифікації іонами важких металів *Pb*, *Bi*, *Hg* дисперсного наповнювача – CaCO_3 нами було одержані якісно нові наповнювачі: $\text{CaCO}_3 \text{ Pb}$,

CaCO_3Bi , CaCO_3Hg . Введення останніх у різних концентраціях у ПБМА дозволило одержати нові композити широким спектром термічних та термодинамічних параметрів.

Аналіз кривих ДТА (рис. 1–3) показує, що введення наповнювачів приводить до підвищення температури β -переходу ПК (рис. 4).

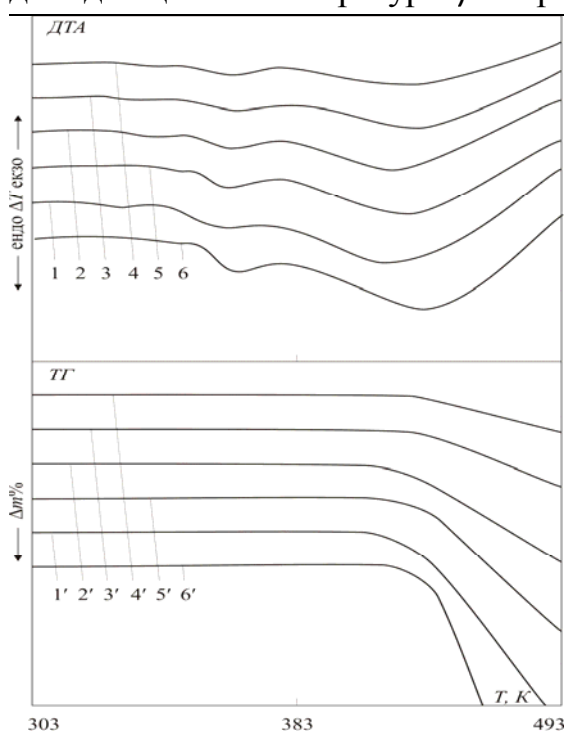


Рис. 1. Дериваторами полімерних композитів ПБМА - CaCO_3Pb : 1, 1' - $\varphi = 0,3$ об.%; 2, 2' - $\varphi = 1,0$ об.%; 3, 3' - $\varphi = 2,0$ об.%; 4, 4' - $\varphi = 3,0$ об.%; 5, 5' - $\varphi = 5,0$ об.%; 6, 6' - $\varphi = 15,0$ об.%.
 1' 2' 3' 4' 5' 6'

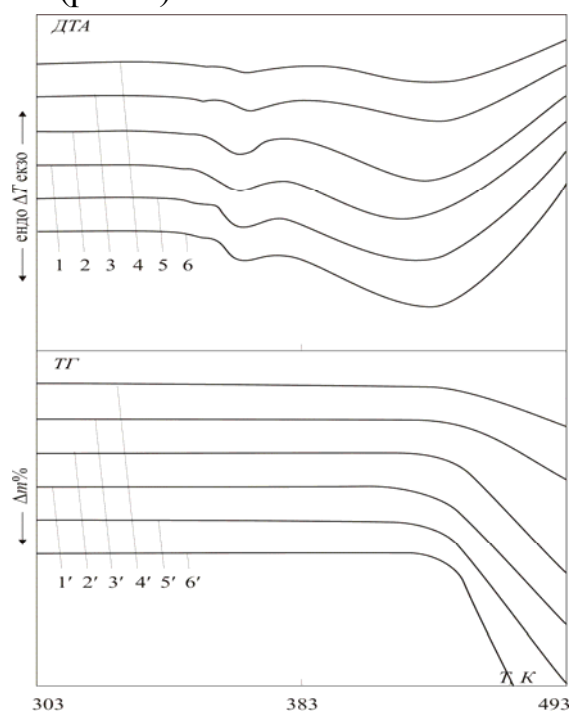


Рис. 2. Дериваторами полімерних композитів ПБМА - CaCO_3Hg : 1, 1' - $\varphi = 0,5$ об.%; 2, 2' - $\varphi = 1,0$ об.%; 3, 3' - $\varphi = 3,0$ об.%; 4, 4' - $\varphi = 5,0$ об.%; 5, 5' - $\varphi = 8,0$ об.%; 6, 6' - $\varphi = 10,0$ об.%.
 1' 2' 3' 4' 5' 6'

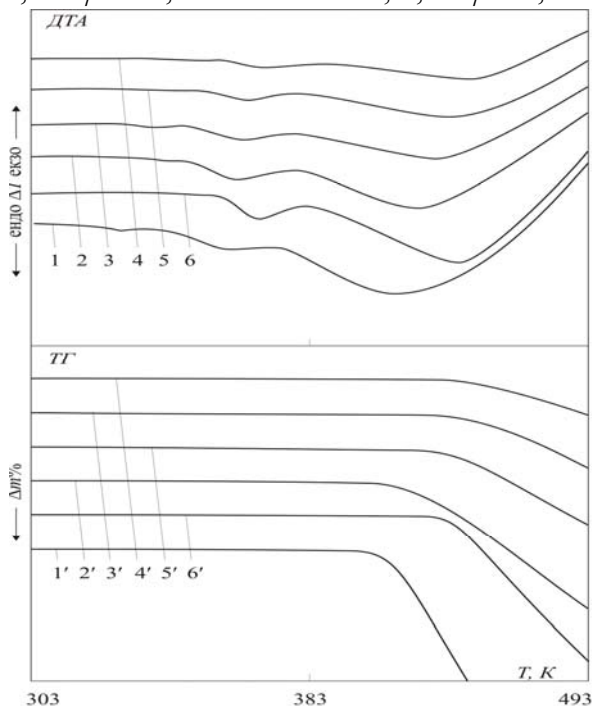


Рис. 3. Дериваторами полімерних композитів ПБМА + $\varphi \text{CaCO}_3\text{Bi}$:
 1, 1' - $\varphi = 0,1$ об.%; 2, 2' - $\varphi = 0,5$ об.%; 3, 3' - $\varphi = 2,0$ об.%;
 4, 4' - $\varphi = 4,0$ об.%; 5, 5' - $\varphi = 7,0$ об.%; 6, 6' - $\varphi = 20,0$ об.%.
 1' 2' 3' 4' 5' 6'

Для досліджуваних композитів вона складає приблизно 328 -338К (313К для вихідного ПБМА). При цьому величина T_{β} залежить не лише від типу наповнювача, а й від його вмісту. Так, T_{β} композитів ПБМА - CaCO_3Pb і ПБМА - CaCO_3Bi при вмісті наповнювача 0,5-3об.% зменшується і має екстремум при 2-3 об.% відповідно. При більш високих концентраціях зміщується на 10 -15К в область більш високих температур (рис.4).

Для композиту ПБМА - CaCO_3Hg T_{β} майже не залежить від вмісту наповнювача і становить приблизно 348К. Для композиту ПБМА - CaCO_3 T_{β} зсувається в область більш високих температур на 10-15К порівняно з T_{β} вихідного ПБМА. Така зміна T_{β} свідчить про те, що на межі поділу фаз „наповнювач-полімер” відбувається взаємодія бокових груп ПБМА з поверхнею наповнювача, яка зумовлює зміну рухливості структурних елементів системи [6-8]

Температуру склування (T_c), яка відповідає α -переходу, для ПК на основі ПБМА знаходили також шляхом аналізу кривих ДТА (рис. 1-3). При вмісті наповнювачів 0,1-20об.% вона знаходиться в інтервалі 355-368К. В основному для ПБМА-композитів при невеликих вмістах наповнювача (0,1- 0,5об.%) для всіх досліджуваних композитів вона зростає до 363К. При малому вмісті наповнювача (8 ÷ 10 об.%) для систем ПБМА - CaCO_3Pb і ПБМА- CaCO_3Bi спостерігається зростання температури склування композитів до 363-368К. При цьому, з усіх одержаних ПК, композиція ПБМА - 10об.% CaCO_3Bi має найвищу температуру склування (рис. 4).

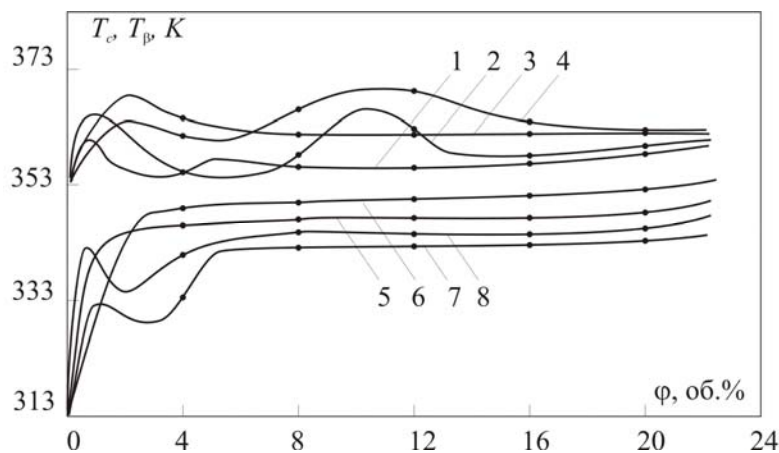


Рис. 4. Залежність T_c (1-4) та T_{β} (5-8) від вмісту наповнювача у ПК: 1 – ПБМА - CaCO_3 ; 2 – ПБМА - CaCO_3Pb ; 3 – ПБМА - CaCO_3Bi ; 4 –ПБМА - CaCO_3Hg .

Аналіз кривих TGA та ДТА (рис. 1–3) показав, що для вихідного ПБМА втрата маси розпочинається вже при 403К і найбільш інтенсивно протікає при температурі понад 493К. Для ПБМА-композитів, які містять CaCO_3 , температура початку першої стадії процесу термодеструкції зміщується в область невисоких температур (408 - 418К), а для інших композитів в область більш високих температур (433-443К). При цьому найбільш термостійкими виявились ПБМА - CaCO_3Bi , максимальна температура початку першої стадії процесу термодеструкції яких складає $T_d = 443\text{K}$.

Отже, введення в ПБМА високодисперсних наповнювачів на основі кальцій карбонату, модифікованого іонами важких металів Bi^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , істотно підвищує температуру початку першої стадії процесу термодеструкції. Це, очевидно, пов'язане з тим, що при введенні такого типу наповнювачів

відбувається взаємодія ПБМА з поверхнею металів при більш високих температурах, ніж у вихідного полімеру, тобто модифіковані форми кальцій карбонату виступають в ролі термостабілізаторів полібутилметакрилату. Одержані нами дисперсні наповнювачі CaCO_3Pb , CaCO_3Vi та CaCO_3Hg здатні змінювати термодинамічні параметри полімерних композитів на основі ПБМА, проявляючи термодинамічну активність.

Література

1. Спорягін, Е. О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів : навч. посіб. / Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан. – Д. : Вид-во ДНУ, 2012. 190 с.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 270 с.
3. Огар Г.О. Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для застосування в фотополімерних композиціях / Г.О. Огар, Н.М. Букартик, О.М. Шевчук, В.С. Токарев // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – № 8. – С. 128–134.
5. Караваєв Т. А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський, І. В. Земляной // Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: технічні науки. – 2012. – № 4. – С. 95–100.
6. Караваєв Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: “Хімія, хімічні технології та екологія”. – 2012. – № 32. – С. 116–124.
7. Moczó J. Adsorption of surfactants on CaCO_3 and its effect on surface free energy / J. Moczó, E. Fekete // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2004. – № 125. – P. 134–141.
8. Комаха В. О. Реологічні властивості водних суспензій карбонату кальцію модифікованих ПАР / В. О. Комаха // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія «Технічні науки». – 2014. – № 2 (73). – С. 43–48.

УДК 544.7 : 549.5

Миронюк К. С., Богатиренко В. А.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

НАНОВУГЛЕЦЬ ЯК КОМПОНЕНТ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ШУНГІТУ

У статті наведено оглядову інформацію про результати останніх досліджень структур, які утворюють атоми Карбону в природних породах – шунгітах і зумовлюють їхні особливі властивості. Показані напрямки використання шунгітів у сучасних технологіях.

Ключові слова: шунгіти, фулерени, графітоподібні шари, застосування в технологіях.

В статті приведена обзорная інформація о результатах последних исследований структур, которые образуют атомы углерода в природных породах – шунгитах и обуславливают их особые свойства. Показаны направления использования шунгита в современных технологиях.

Ключевые слова: шунгиты, фуллерены, графитоподобные слои, применение в технологиях.

An overview of the results of recent research of structures, which form carbon atoms in natural solids (species) - shungites and determine their special properties are given in the article. Directions of schungite use in modern technologies are shown.

Key words: shungites, fullerenes, graphite-like layers, application in technology.

Шунгітові породи є унікальним за складом і структурою природним композитом, що має ряд перспективних технологічних властивостей. Вони представляють інтерес як комплексний сорбент, каталізатор або носій каталізаторів, що виявляє одночасно властивості вуглецевих і силікатних матеріалів. В даний час триває вивчення можливості використання шунгітових порід як сорбційних матеріалів для очищення стічних вод від нафтопродуктів і фенолів.

Шунгітовий вуглець – це скам'яніла прадавня нафта, або аморфний вуглець, тобто такий, що не кристалізується, або інакше фулереноподібний, тобто такий що містить певні регулярні структури з атомів Карбону. Його вміст у шунгітовій породі біля 30 – 70 %. Окрім Карбону до складу шунгіту входять також SiO_2 (43,6 %), TiO_2 (0,2 %), Al_2O_3 (4,0 %), FeO (2,5 %), MgO (1,2 %), K_2O (1,5 %), S (1,2 %).

Фулерени є особливою формою вуглецю, яка спочатку була відкрита в наукових лабораторіях при спробі моделювати процеси, що відбуваються в космосі, а пізніше виявлена в земній корі. На думку вчених, фулерени могли утворитися лише в космічних умовах, в так званих вуглецевих зірках або в найближчому їх оточенні. Вдалося визначити час появи на Землі фулеренів, взятих з кратера від падіння канадського метеорита, який утворився близько двох мільярдів років тому, в архейську еру, коли Земля ще була молода. Інші фулерени були виявлені на межі відкладень пермського і тріасового періодів, їхній вік оцінений в 250 млн. років. Саме тоді в Землю врізався гігантський астероїд, що викликало катастрофічні руйнування.

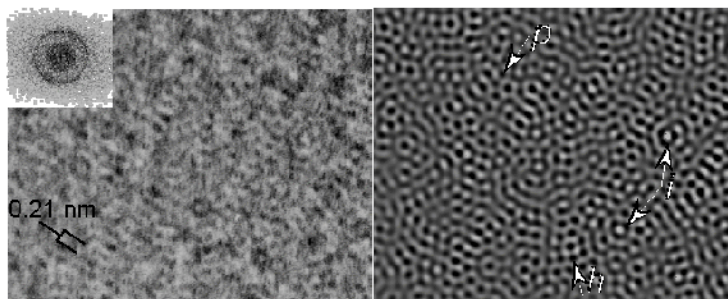


Рис. 1. Молекулярна структура вуглецю шунгіту. ЕМ зображення пакета вуглецевих шарів, перпендикулярних електронному пучку: поточна й очищена від шумів за допомогою Фур'є-фільтрації. У лівому верхньому кутку – оптична дифракційна картина. Стрілками відзначені руйнування періодичності (100) шарів, викликані: *i* - включеннями, *p* - п'ятичленими і *h* - семичленими кільцями Карбону

Взаємне розміщення атомів Карбону у фулеренах сильно відрізняється від їхнього розміщення у графіті або алмазі. Відомо, наприклад, що атоми Карбону в

кристалічній структурі графіту формують шестикутні кільця, що утворюють, у свою чергу, міцну і стабільну сітку, схожу на бджолині соти. Сітки розташовуються одна над одною шарами, які слабо пов'язані між собою. Така структура визначає специфічні властивості графіту: низьку твердість і здатність легко розшаровуватися на найдрібніші лусочки.

Шунгітовий вуглець представлений елементарним вуглецем із специфічною шунгітовою структурою. Основу її представляє багат шарова глобула розміром близько 10 нм. Атоми Карбону в породі утворюють матрицю, в якій розподілені високодисперсні силікати з розміром частинок 0,5 - мкм. У порівнянні з графітовим моношаром поліконденсована сітка шунгіту дефектна, сильно деформована і характеризується збільшеними міжатомними відстанями.

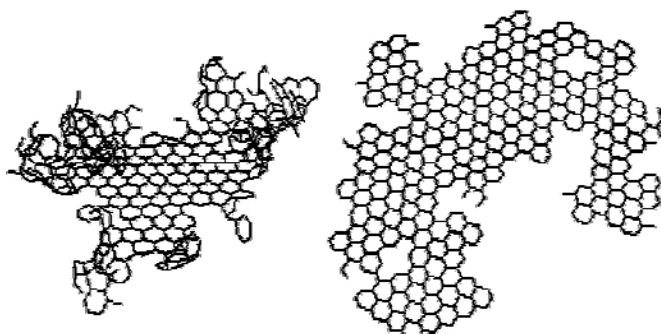


Рис. 2. Модель графітоподібного шару: вигнута (зліва), плоска (праворуч)

Глобула, яка є елементарною одиницею структурної графітоподібної сітки з атомів Карбону (рис.2) у шунгіті – це молекула фулерену. На противагу алмазу, графіту і карбіну, фулерен є новою формою Карбону. Унікальність фулеренів в тому, що молекула C_{60} містить фрагменти з п'ятикратною симетрією (пентагони), які заборонені природою як елементарна основа кристалічної структури неорганічних сполук. Молекула фулерена є органічною молекулою, а кристал, утворений такими молекулами (фулерит), – це молекулярний кристал, який є сполучною ланкою між органічною і неорганічною речовиною.

Великі надії пов'язані із застосуванням фулеренів в медицині. Майже ідеальна сферична структура молекули фулерену і мікроскопічний розмір (діаметр 0.7 нм), дозволяють вченим розраховувати на те, що ці молекули зможуть створити механічну перешкоду для проникнення вірусів в клітини зараженого організму. Обговорюється також і ідея створення протиракових препаратів на основі водорозчинних сполук фулеренів з впровадженими всередину радіоактивними ізотопами. Введення таких ліків в тканину дозволить вибірково впливати на уражені пухлиною клітини, перешкоджаючи їх подальшому розмноженню. Основною перешкодою на шляху сучасних розробок на основі фулеренів є нерозчинність їхніх молекул у воді, що ускладнює їхнє пряме введення в організм.

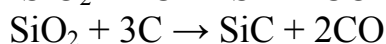
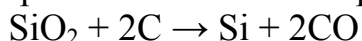
Шунгіт має високу активність окисно-відновних процесів, сорбційні і каталітичні властивості і перебуває в тісному контакті з такими його складовими компонентами як силікати. Шунгіту ефективно використовують в окисно-відновних процесах: в доменному виробництві ливарних (висококремністих) чавунів; у виробництві феросплавів; у виробництві фосфору; у виробництві карбіду і нітриду Силіцію; як наповнювач термостійких фарб тощо.

Крім цього, шунгіт є найефективнішою речовиною для очищення водопровідної води від хлорорганічних речовин, має бактерицидні властивості. Завдяки цим властивостям шунгіт можна використовувати: у підготовці питної води високої якості в проточних системах будь-якої продуктивності, в колодязях. За допомогою шунгіту найбільш просто і економічно можна вирішити проблему водопостачання в багатьох проблемних регіонах; в очищенні міських побутових, промислових стоків від багатьох шкідливих речовин; в підготовці води басейнів; в підготовці води ТЕЦ.

Електропровідні властивості шунгітових порід дозволили створити широку гаму електропровідних матеріалів: електропровідну фарбу; електропровідні бетони, цеглу, штукатурні розчини; електропровідні асфальти. На основі цих матеріалів розроблені нагрівачі, створені приміщення, екранують електромагнітні випромінювання, показана можливість створення теплих тротуарів і доріг, показаний спосіб простого видалення льоду з доріг.

Також на основі шунгітових порід створені препарати, що мають біологічну активність. Застосування їх в агрономії дозволило підвищити врожайність картоплі і значно збільшити його стійкість до захворювань, в зрівнянстві – покращити якість хутра.

У термічних процесах між вуглецем і силікатами відбувається інтенсивна окисно-відновна реакція з утворенням металічного кремнію.



Реакції ці в шунгіті здійснюються більш енергійно, з меншими енерговитратами, ніж в традиційній шихті на основі кремнезему і коксу. Поверхня подрібнених, мелених і тонкомолотих матеріалів на основі шунгіту має біполярні властивості, тому шунгітові наповнювачі здатні змішуватися без винятку з усіма сполучними як органічної, так і неорганічної природи.

Література

1. Яновский Ю. Г. Компьютерное моделирование и наноскопические исследования структуры и свойств шунгита / Ю. Г. Яновский, Н. Н. Мягков, Е. А. Никитина // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12, № 4. – С. 513–529.
2. Калинин Ю. К. Структура углерода шунгитов и возможности существования в нем фуллеренов / Ю. К. Калинин // Химия твердого топлива. – 2002. – № 1.1. – С. 20–28.

УДК 577.151.042: 577.152.34

¹Осадчук Т.В., ¹Шибырин О.В., ¹Семироз А.В., ^{1,2}Кібірєв В.К.

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

²Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩА НА ЕНЗИМАТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ФУРИНУ

Досліджено активність фурину за різних умов середовища і знайдено, що ензим виявляє найбільшу стабільність у розчині диметилсульфоксиду на відміну

від ізопропанолу та діоксану. Показано, що спорідненість катіонів кадмію, цезію та стронцію до фурина у порівнянні з Ca^{2+} зменшена у 18-390 разів.

Ключові слова: Фурин, органічні розчинники, вплив катіонів

Исследовано активність фурина при різних умовах середовища і знайдено, що ензим проявляє найбільшу стабільність в розчині диметилсульфоксиду в порівнянні з ізопропанолом і діоксаном. Показано, що спорідненість катіонів кадмію, цезія і стронцію до фурина зменшена порівняно з Ca^{2+} в 18-390 разів.

Ключевые слова: Фурин, органические растворители, влияние катионов

Furin activity under different environmental conditions was studied and found that the enzyme had the greatest stability in the dimethyl sulfoxide solution unlike isopropanol and dioxane ones. The cation affinity of cadmium, cesium and strontium to furin was shown to reduce in 18-390 times in comparison with Ca^{2+} .

Key words: furin, organic solvents, effect of the cations.

Фурин ссавців (КФ 3.4.21.75) належить до сімейства серинових пропротейноконвертаз (ПК), які у секреторному шляху здійснюють перетворення неактивних попередників білків – пропротейнів - у «зрілі» біологічно активні продукти [1, 2]. ПК також залучаються до розвитку широкого кола вірусних і бактеріальних інфекцій і таких патологій, як рак і метастазування, хвороба Альцгеймера, ожиріння, діабет, атеросклероз [3] та інші. Тому ці ферменти розглядають як перспективну мішень для створення терапевтичних засобів на основі відповідних інгібіторів.

Фурин є кальцій-залежним ензимом, максимальна активність якого спостерігається за концентрації Ca^{2+} 1-2 мМ [1]. Для зв'язування іонів кальцію в структурі ензиму людини містяться три спеціальних сайти [4]. У літературі опубліковано дані з вивчення ефекту на активність ензиму не лише Ca^{2+} , але й, наприклад, катіонів Na, K, Zn, Hg, Mn та інших [1, 5].

Метою нашої роботи було дослідження впливу на фурин іонів двовалентних металів - магнію, стронцію, кадмію, та одновалентного цезію (Рис.1А). Активність ензиму за різних умов середовища визначалась, як описано в роботі [6].

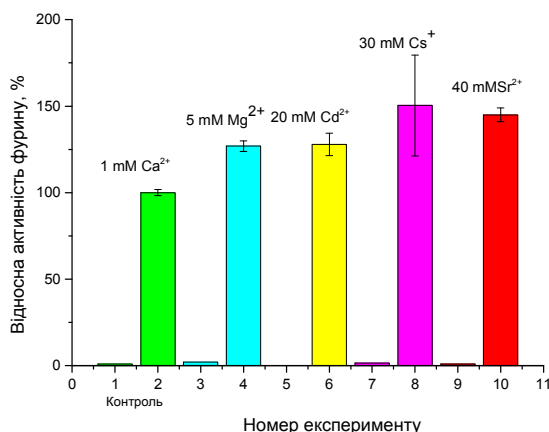
Реакцію здійснювали у стандартному HEPES-буфері, (100 мМ) при рН 7,3 у відсутності (1, 3, 5, 7) іонів кальцію або у присутності (2, 4, 6, 8, 10) 1 мМ CaCl_2 та наступних катіонів: 3, 4 – магнію; 5, 6 – кадмію, 7, 8 – цезію та 9, 10 – стронцію. Добре видно, що без іонів кальцію ензиматична реакція не протікає. Ці експерименти підтвердили відомий тезис про те, що фурин є кальцій-залежним ферментом.

Результати вивчення дії вказаних катіонів на фурин наведені на Рис. 1Б. Збільшення концентрації солей до 10 мМ обумовлює спочатку падіння активності ензиму приблизно на 10-15%, а потім її зростання, причому положення піку ензиматичної активності залежить від природи катіону. Так, її максимум для іонів кадмію спостерігається за концентрації 20 мМ, тоді як для Cs^+ ця величина складає 30 мМ, а для стронцію – 40 мМ. Під впливом даних катіонів ефективність каталізу зростає у 1,3-1,5 разів.

Для оцінки спорідненості даних іонів до фурина було побудовано графіки Лайнуївера-Берка для концентрацій висхідної частини залежності подвійних обернених величин. Виявилось, що встановлена залежність не є лінійною. Але для катіонів стронцію її можна апроксимувати у першому наближенні двома

прямолінійними ділянками: одна з них для менших, а інша для більш високих концентрацій.

А



Б

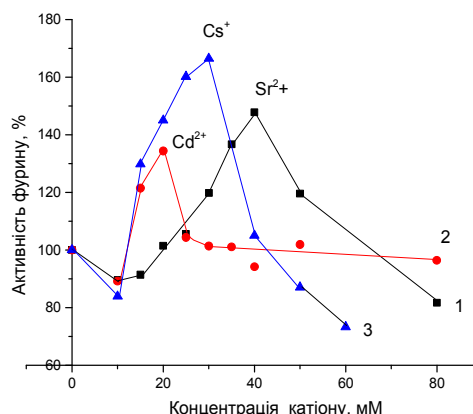


Рис.1 Вплив катіонів на активність фурину: А - за відсутності (непарні номери експериментів) та у присутності 1 мМ іонів кальцію (парні номери); Б - вплив хлоридів металів (0-80 мМ) на активність фурину.

Побудова графіків Лайнуївера-Берка окремо для концентрацій 10-25 мМ та для 25-40 мМ дозволила розрахувати уявні константи активації фурину і оцінити спорідненість до ензиму іонів стронцію ($K_{Sr} = 4,2 \text{ мМ}$ та $K_{Sr} = 92,4 \text{ мМ}$).

Аналогічним способом були визначені уявні константи активації фурину під впливом інших катіонів (Таблиця 1). Знайдено, що за низьких концентрацій (10-15%) катіони кадмію, стронцію та цезію знижують активність ензиму, а при подальшому їх зростанні відбувається активація ферменту, яка при 20-40 мМ досягає значення 130-150%. Подальший ріст вмісту катіонів обумовлює падіння активності фурину. Знайдено, що спорідненість ензиму до іонів кадмію, цезію та стронцію (табл. 1) зменшена у порівнянні з афінністю кальцію до ферменту майже на два порядки. Так, встановлено, що спорідненість фурину до іонів кадмію падає у 80 разів, цезію - у 146 разів, стронцію - майже у 390 разів.

Таким чином показано, що вказані катіони не можуть конкурувати з іоном Ca^{2+} за фурин, тобто *in vivo* вони не здатні впливати на активність ензиму.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні характеристики взаємодії фурину з катіонами

Катіон	Концентрація катіону, мМ	Активність фурину, %	Константа активації фурину катіоном, мМ
Ca^{2+}	1-2	$100 \pm 1,7$	0,235
Mg^{2+}	5	$126,9 \pm 3,0$	1,08
Cd^{2+}	20	$127,9 \pm 6,5$	19
Cs^{+}	30	$150,4 \pm 29,1$	34,8
Sr^{2+}	40	$145,0 \pm 4,0$	4,2 92,4

Оскільки для вивчення інгібіторного ефекту синтезованих сполук їх зазвичай розчиняють у диметилсульфоксиді - апротонному органічному розчиннику, необхідно було визначити, як він впливає на активність фурину. Для одержання даних щодо чутливості та стабільності ензиму до дії інших органічних

розчинників було досліджено ефект таких розчинників, як діоксан (апротонний розчинник) та ізопропіловий спирт (розчинник, що містить протон) у діапазоні їхніх концентрацій від 0 до 30%. На Рис. 2 наведено одержані результати, які свідчать, що характер впливу цих розчинників на активність фурину різко відрізняється від дії на ензим DMSO.

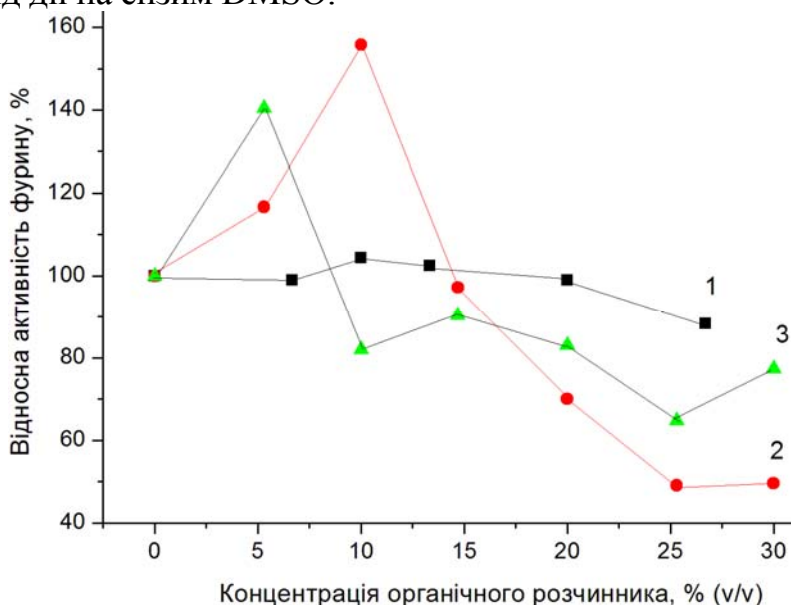


Рис. 2 Вплив органічних розчинників на активність фурину: 1 – диметилсульфоксид; 2 – ізопропанол; 3- діоксан (рН 7,3 і температура 37 °С).

Зростання концентрації як ізопропілового спирту, так і діоксану обумовлює спочатку збільшення активності фурину (до 140–158%), а потім – її дозозалежне падіння. На протилежність до цього DMSO за концентрації до 25% практично на неї не впливає, і вона зберігається на рівні $98,7 \pm 5,0\%$.

У результаті проведеної роботи знайдено, що іони магнію, кадмію, цезію та стронцію за низьких концентрацій призводять до падіння активності ензиму. Тоді як подальше зростання вмісту катіонів обумовлює активацію фурину. Наступне збільшення концентрації іонів викликає інгібування ферменту. Показано, що спорідненість до фурину катіонів, що вивчалися, у порівнянні з Ca^{2+} зменшена у 5–390 разів.

Знайдено, що DMSO на відміну від діоксану та ізопропілового спирту практично не впливає на каталітичну реакцію.

Література

1. Molloy S.S. Human furin is a calcium-dependent serine endoprotease that recognizes the sequence Arg-X-X-Arg and efficiently cleaves anthrax toxin protective antigen / S.S.Molloy, P.A.Bresnahan, S.H.Leppla, K.R.Klimpel, G. Thomas // J.Biol.Chem.-1992.– **267**, №23. – P.16396–16402.
2. Hosaka M. Arg-X-Lys/Arg-Arg motif as a signal for precursor cleavage catalyzed by furin within the constitutive secretory pathway / M.Hosaka, M.Nagahama, W-S. Kim [et al.] // J.Biol.Chem. – 1991.- **266**, № 19. – P. 12127–12130.
3. Thomas G. Furin at the cutting edge from protein traffic to embryogenesis and disease. / G. Thomas // Nat.Rev.Mol.Cell Biol. – 2002. – **3**, № 10. – P. 753–766.
4. Dahms S.O. X-ray structures of human furin in complex with competitive inhibitors / S.O.Dahms, K.Hardes, G.L.Becker, T.Steinmetzer, H.Brandstetter, M.E.Than // ASC Chem. Biol. – 2014. – **9**, № 5. – P.1113–1118.

5. Izidoro M.A. A study of human furin specificity using peptides derived from natural substrates, and effects of potassium ions / M.A.Izidoro, I.E.Gouvea, J.A.N.Santos [et al.] // Arch. Biochem. Biophys. –2009.– **487**. – P.105–114.
6. Kibirev V.K. Synthesis, biological evaluation and docking of novel bisamidino-hydrazones as non-peptide inhibitors of furin / V.K.Kibirev, T.V.Osadchuk, O.P.Kozachenko [et al.] // Ukr.Biochem. J. – 2015. – **87**, № 1. – P. 55–63.

УДК 547.786.541.521.54.057

Павлюк О.В., Безуглий Ю.В., Кашковський В.І.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

СИНТЕЗ НОВИХ ЦИКЛОПЕНТЕНІЛВМІСНИХ СУЛЬФОНІВ ІЗООКСАЗОЛЬНОГО РЯДУ РЕАКЦІЯМИ МЕТАТЕЗУ ІЗ ЗАКРИТТЯМ ЦИКЛУ

Синтезовано низку нових диалкенилвмісних сульфонів 3,5-дизаміщених ізооксазолів. Вперше за допомогою реакцій метатезису із закриттям циклу було синтезовано серію нових циклопентенілвмісних сульфонів ізооксазольного ряду.

Синтезирован ряд новых диалкенилсодержащих сульфонов 3,5-дизамещенных изоксазолов. Впервые с помощью реакции метатезиса с закрытием цикла был получен ряд новых циклопентенилсодержащих сульфонов изоксазольного ряда.

A number of new dialkenyl containing sulfones of 3,5- disubstituted isoxazoles was synthesized. A number of new cyclopentenyl containing sulfones of isoxazole series was synthesized for the first time.

Ключові слова: метатезис, сульфон, циклопентен, ізооксазол, рутенійкарбеновий каталізатор.

Похідні ізооксазолу привертають значну увагу дослідників завдяки своїй різноманітній біологічній активності. Серед похідних цього класу знайдено низку речовин з протизапальною, антигіпертензивною, антиоксидантною та іншими активностями. Деякі з них на теперішній час є комерційно доступними лікарськими препаратами. Наприклад «Вальдекоксиб» – відомий анальгетик неопіоїдного типу, «Оксацилін» - напівсинтетичний антибіотик групи пініцилінів, «Сульфаметоксазол» - сульфаніламідний бактерицид, та інші [1, 2], (рис 1).

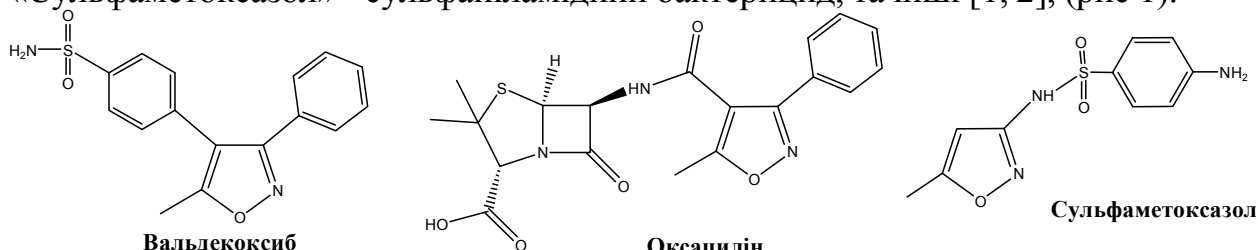


Рис. 1

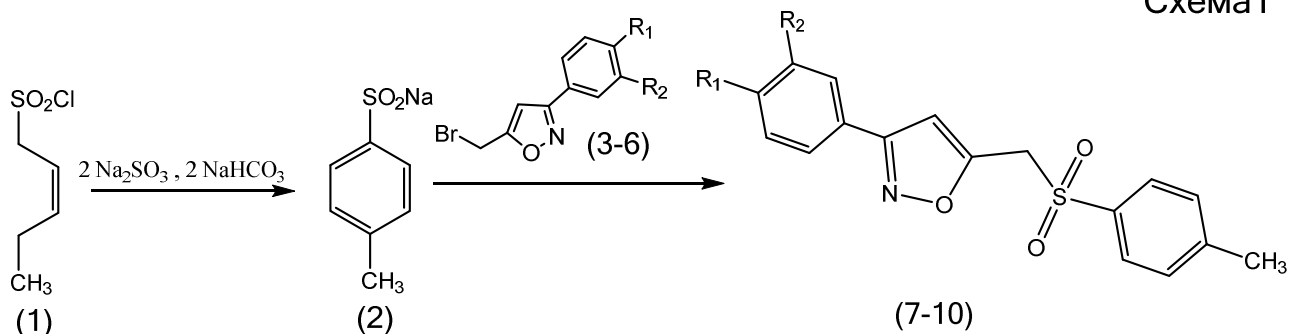
Однак, пошук та розробка шляхів одержання нових похідних цього класу не втрачає актуальності на теперішній час і є предметом досліджень широкого кола дослідників.

Іншим цікавими та перспективними з точки зору біологічної активності є циклопентанові похідні. Кільце циклопентану присутнє у структурі молекул

багатьох сполук природного походження [3, 4], багато з яких проявляють біологічно активні властивості або використовуються для модифікації з метою пошуку нових лікарських препаратів [5, 6].

Нами були досліджені можливості одержання нових похідних в молекулах яких були б присутні ізооксазольний та пентеновий цикли. Відомо, що одним із зручних методів одержання циклоалкенільних похідних є реакції метатезису із закриттям циклу відповідних диалкенілзаміщених сполук. При цьому збереження подвійного зв'язку у циклах які утворюються в результаті метатезису, відкриває широкі можливості для подальшої функціоналізації продуктів.

Схема 1



(3), (7) $R_1=H; R_2=H$

(4), (8) $R_1=OCH_3; R_2=H$

(5), (9) $R_1=OCH_3; R_2=OCH_3$

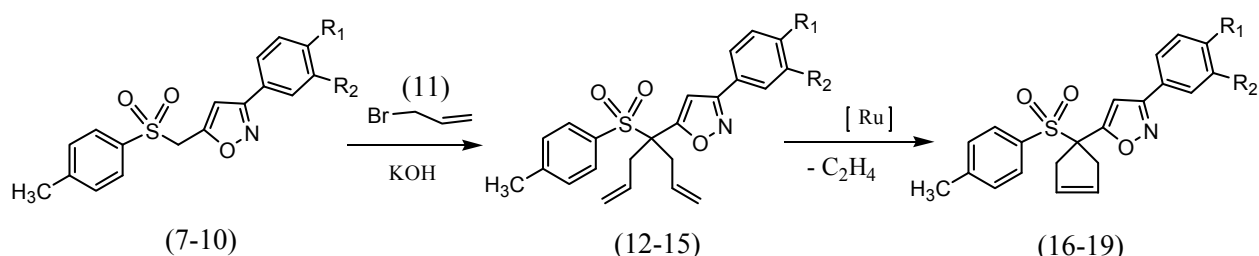
(6), (10) $R_1=OC_2H_5; R_2=OCH_3$

З цією метою, з описаних нами раніше бромідів (3-6) [7], за схемою 1 синтезовано низку нових сульфонів (7-10) ізооксазольного ряду з активною метиленовою групою.

Реакції проводили шляхом кип'ятіння водно-спиртових сумішей сульфінату натрію (2) з відповідним бромідом (3-6) протягом 2 годин. Цільові сульфи (7-10) були виділені з виходами 74-85 %. Їх будова підтверджена за допомогою даних ЯМР спектроскопії на ядрах 1H .

Діалілпохідні (12-15) були отримані, згідно схеми 2, взаємодією відповідних ізооксазольних ароматичних сульфонів (7-10) з 2,5 еквівалентами алілброміду (11) в розчинах ДМФА в присутності 2 еквівалентів дрібно розмеленого гідроксиду калію.

Схема 2

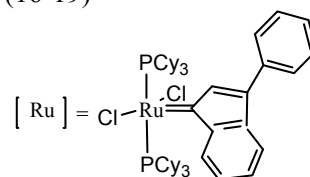


(7), (12), (16) $R_1=H; R_2=H$

(8), (13), (17) $R_1=OCH_3; R_2=H$

(9), (14), (18) $R_1=OCH_3; R_2=OCH_3$

(10), (15), (19) $R_1=OC_2H_5; R_2=OCH_3$



Будова сполук (12-15) підтверджена даними ЯМР спектроскопії на ядрах 1H . На проходження реакції алкілування вказує зникнення сигналів 2 протонів

метиленової групи вихідних сульфонів в обл. 4,52-4,59 м. ч. та поява сигналів протонів алільних замісників при 5,89 м. ч., 5,20 м. ч., 2,97-3,14 м. ч. (рис. 2).

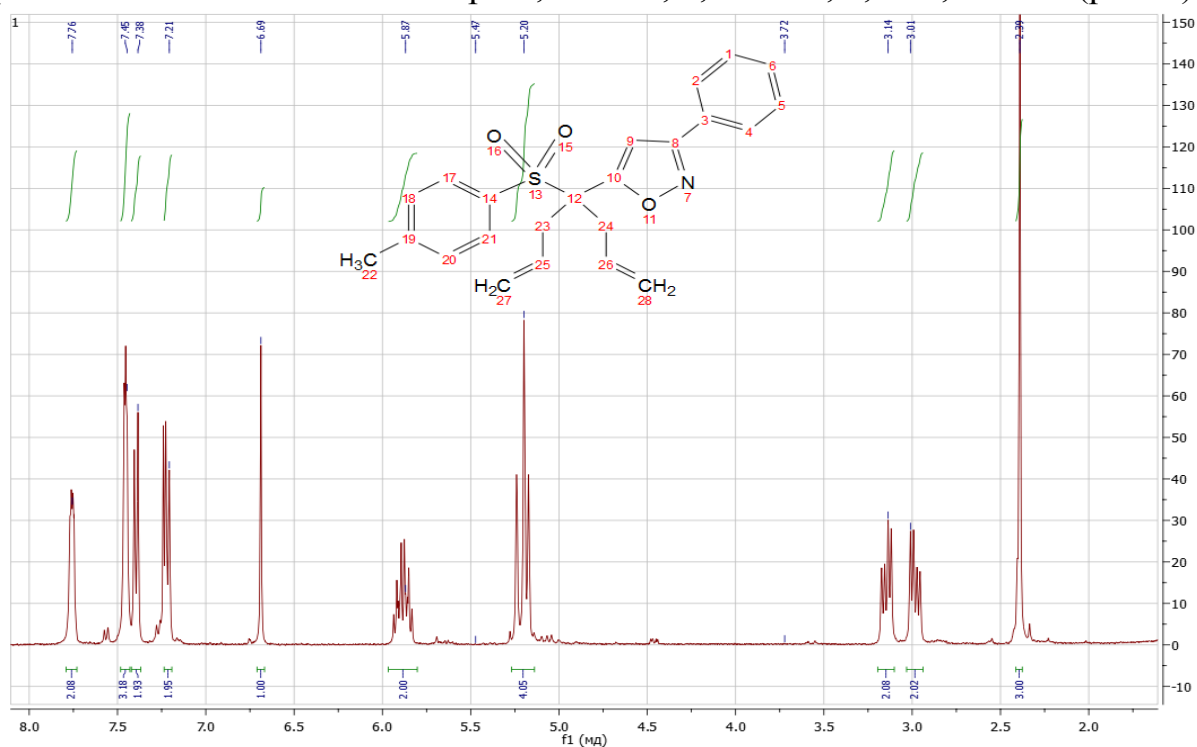


Рис.2.

В ході подальшого дослідження нами було встановлено що за кімнатної температури під дією 5 % (мольних) інденіліденового каталізатору [Ru] першого покоління на розчини речовин (12-15) в дихлорметані відбувається утворення нових циклопентенілвмісних сульфонів ізooksазольного ряду (16-19) з виходами 79-88%. Виділення та очищення продуктів (16-19) від залишків каталізатору проводилося за допомогою колонкової хроматографії. Будова нових сполук (16-19) підтверджена даними ЯМР спектроскопії на ядрах ^1H (рис 3).

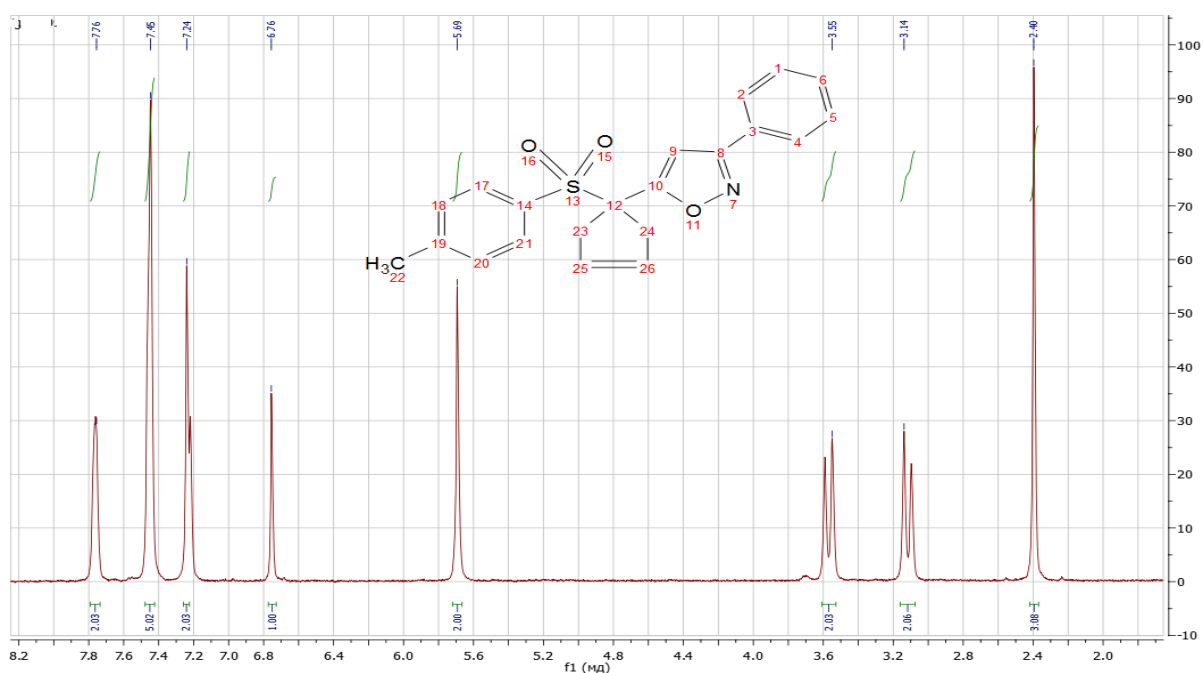


Рис. 3.

Зникнення сигналів чотирьох протонів кінцевих CH_2 -груп алільних замісників в області 5,20 м.ч. та поява сигналу двох вінільних протонів при 5,69 м.ч. вказують на утворення циклопентенового кільця.

Таким чином, в ході проведених досліджень, нами вперше синтезовано низку нових диалільних сульфопохідних ізооксазолу та одержано нові циклопентенільні похідні сульфони ізооксазольного ряду реакціями метатезису з закриттям циклу.

Література

1. Buhs R. P., Putter I., Ormond R. and all. // J. Am. Chem. Soc. – 77. – 1955. – 2344.
2. Talley. J.J., Brown, D.L., Carter, J.S., et al. // J. Med. Chem. – 2000. –V. 43. –№ 5. – P. 775-777.
3. Wilson, R. M.; Danishefsky, S. J. J // Org. Chem. – 2007. – 72. – 4293-4305.
4. Constantino M.G., Matias L.G.O., da Silva G.V.J., Barbieri E, Gam-bardella M.T.P. // Quim. Nova . – 1998. – 21. – 719.
5. Berecibar A., Grandjean C., Siriwardena A. // Chem. Rev. – 1999. – 99. – 779-844.
6. Flesch G.; Rohmer M. // Biochem. J. – 1989. – 262. – 673-675.
7. Pavliuk O. V., Bezugly Yu. V., Holovatiuk V. M., Kashkovsky V. I. Dopov. NAN Ukr., 2015, № 3: 127–134. (in Ukrainian).

УДК 547.32+547.556.7

**Павлюк І.Р., Ванжула Є.М., Бондзюх Х.М.,
Яцюк В.М., Барановський В.С., Грищук Б.Д.**

*Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка*

ЦИКЛІЗАЦІЯ ПРОДУКТІВ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ АМІДІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ БІСДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ

Знайдено умови прямої циклізації продуктів тіоціанатоарилювання амідів акрилової і метакрилової кислот з використанням як арилюючих реагентів солей дифенілбісдіазонію для одержання 5-арилзаміщених 2-амінотіазол-4(5H)-онів, що містять два тіазольні фрагменти.

Найдены условия прямой циклизации продуктов тиоцианатоарилрования амидов акриловой и метакриловой кислот с использованием как арилирующих реагентов солей дифенилбисдиазония для получения 5-арилзамещенных 2-аминотиазол-4(5H)-онов, содержащих два тиазольные фрагменты.

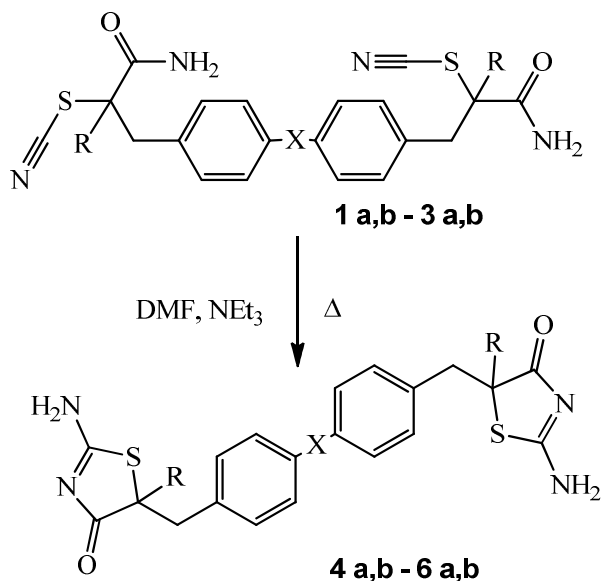
The conditions of direct cyclization of acrylamide and methacrylamide thiocyanatoarylation products using a diphenylbisdiazonium salts as arylating reagents were found. 5-Arylsubstituted 2-aminothiazol-4(5H)-ones with two thiazole moieties were synthesized.

Ключові слова: ароматичні солі бісдіазонію, тіоціанатоарилювання, бістіоціанатоаміди, циклізація, 5-арилзаміщені 2-амінотіазол-4(5H)-они.

Відомо, що α -функціоналізовані тіоціанати є зручними біцентровими реагентами для синтезу S,N-гетероциклів [1]. Наявність в структурі молекул

продуктів тіоціанатоарилування акриламідів і метакриламідів тіоціанатних та амідних груп відкриває можливості для конструювання нових гетероциклічних систем, зокрема, 5-заміщених похідних тiazол-4(5H)-ону [2].

Схема 1.



1-6: X = зв'язок (**1, 4**), CH₂ (**2, 5**), SO₂ (**3, 6**); R = H (**a**) CH₃ (**b**)

Нами досліджена циклізація продуктів бістіоціанатоарилування – 3,3'-[4,4'-дифеніл(метан, сульфоніл)біс[(2-метил)2-тіоціанатопропанамідів]] **1–3** при кип'ятінні у суміші диметилформамід – триетиламін, що відбувається з утворенням 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-4,4'-діілбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів] **4–6**. Синтез сполук **4a,b – 6 a,b** проводили за наступною схемою 1.

Циклізація вихідних бістіоціанатоамідів **1–3** відбувається при кип'ятінні у суміші диметилформаміду з триетиламіном (10:1) впродовж 6-8 год. Виходи біс(2-амінотіазол-4(5H)-онів) **4–6** становлять 74-92%. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук **4a,b – 6 a,b** представлені в табл. 1.

Таблиця 1.

Виходи, температури плавлення і дані ЯМР ¹H спектрів 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-4,4'-діілбіс(метилен)]-біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів] **4a,b – 6 a,b**

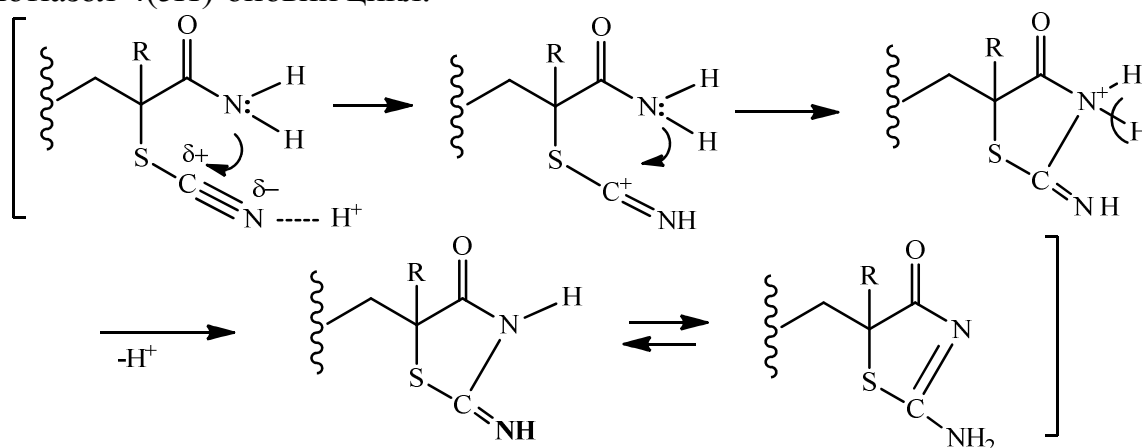
№	X	R	Вихід, %	T _{пл.} , °C*	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.ч.
4a	–	H	79	221	8.75 с, 8.58 с (4H, NH ₂); 7.64 д, 7.33 д (8H, -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -); 4.53 дд (2H, CH); 3.29 дд, 3.11 дд (4H, CH ₂)
4b	–	CH ₃	81	217	8.82 с, 8.62 с (4H, NH ₂); 7.56 д, 7.26 д (8H, -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -); 3.11 д, 3.05 д (4H, CH ₂); 1.56 с (6H, CH ₃)
5a	CH ₂	H	74	230	8.70 с, 8.52 с (4H, NH ₂); 7.14 с (8H, -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ -); 4.50 т (2H, CH); 3.24 дд, 3.06 дд (4H, CH ₂)
5b	CH ₂	CH ₃	86	242	8.77 с, 8.60 с (4H, NH ₂); 7.11 с (8H, -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ -); 3.09 д, 2.99 д (4H, CH ₂); 1.53 с (6H, CH ₃)
6a	SO ₂	H	84	236	8.99 с, 8.64 с (4H, NH ₂); 7.86 д, 7.44 д (8H, -C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -); 4.62 т (2H, CH); 3.33 дд, 3.14 дд (4H, CH ₂)
6b	SO ₂	CH ₃	92	249	9.34 - 8.76 ш. с (4H, NH ₂); 7.80 д, 7.38 д (8H, -C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -); 3.12 дд (4H, CH ₂); 1.55 с (6H, CH ₃)

Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

Синтезовані 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-4,4'-діілбіс(метилен)]-біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5*H*)-они] **4 a, b** – **6 a, b** – безбарвні кристалічні речовини, які плавляться при достатньо високих температурах (217-249⁰С) без розкладу і розчинні у більшості полярних органічних розчинників (метанолі, етанолі, ацетоні, диметилсульфоксиді та ін.).

З метою з'ясування структури синтезованих сполук нами проведено ЯМР-спектроскопічне дослідження. ЯМР ¹Н спектри тіазол-4(5*H*)-онів **4a,b**–**6a,b** характеризується сигналами протонів двох фенільних ядер дифенілового (дифенілсульфонового) фрагментів у вигляді двох дублетів при 7.86-7.56 і 7.44-7.26 м.ч. або синглету для дифенілметанового фрагменту при 7.14-7.11 м.ч., протонів метиленових груп бензильних фрагментів (дублети дублетів в ділянці 3.3-3.0 м.ч.). Протони аміногруп в положенні 2 тіазольних циклів зміщені в ділянку слабого поля і резонують при 9.4-8.6 м.ч., утворюючи два синглети (у випадку сполуки **6 b** – широкий синглет).

Отже, в знайдених нами умовах циклізації замикання тіазольного циклу відбувається за участю тіоціанатної і амідної груп. При цьому вирішальну роль в процесі відіграє триетиламін, який сприяє додатковій поляризації CN-групи з подальшою взаємодією вільної електронної пари атома нітрогену амідної групи з атомом карбону тіоціанатної і утворенням імінотіазолідинового циклу. Останній в результаті таутомерного імід-амідного перегрупування стабілізується в стійкий 2-амінотіазол-4(5*H*)-оновий цикл:



Таким чином, одержані експериментальні дані дозволяють стверджувати, що арилалкільні бістіоціанатоаміди є зручними синтонами для одержання важкодоступних 5-арилзаміщених 2-амінотіазол-4(5*H*)-онів, які представляють інтерес як білдинг-блоки у синтезі нових гетероциклічних систем. Використання бістіоціанатоамідів для циклізацій за участю тіоціанатної та амідної груп розкриває широкі можливості для одержання складних гетероциклів з двома тіазольними фрагментами.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ¹Н зняті в ДМСО-*d*⁶ на приладі Bruker Avance DRX-500, робоча частота 500 МГц, зовнішній стандарт – ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюенти: бензол-метанол, 3:1; метанол-бензол-ацетон, 1:3:1.

3,3'-[4,4'-Дифеніл(метан, сульфон)біс(2-тіоціанато-(2-метил)-пропан-аміди)] **1a,b** – **3a,b** одержані за методиками [3, 4].

5,5'-([1,1'-Дифеніл]-4,4'-ділбіс(метилен))біс(2-амінотіазол-4(5H)-он) (4a)

1.5 г (0.0037 моль) 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанатопропанаміду) **1a** розчиняли в 12 мл суміші диметилфосфораміду (10 мл) і триетиламіну (1 мл), розчин кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 8 год. Реакційну суміш упарювали при зниженому тиску до об'єму 5 мл, після чого охолоджували і витримували при – 20⁰С впродовж доби. Спостерігалось утворення безбарвних кристалів, після перекристалізації яких з метанолу одержали 1.6 г (79%) сполуки **4a** з T_{пл.} = 221 °С. За аналогічною методикою синтезовані 2-амінотіазол-4(5H)-они **4b**, **5 a,b**, **6 a,b**.

Література

1. Brown F. C. 4-Thiazolidinones / F. C. Brown // Chemical Reviews. – 1961. – Vol. 61, №5. – P. 463–521.
2. Grishchuk B. D. Synthesis of 5-Arylsubstituted Thiazol-4-one Acetyl and Amino Derivatives by the Heterocyclization of the Products of Acrylamide Thiocyanatoarylation / B. D. Grishchuk, V. S Baranovskii. // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – Vol. 81, No. 9. – P. 1896–1899.
3. Baranovskii V. S. Bisdiazonium Tetrafluoroborates as Arylating Agents in Anionarylation of Acrylamides and Methacrylamides / V. S. Baranovskii, V. N. Yatsyuk, B. D. Grishchuk // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83, N. 11. – P. 2040–2043.
4. Синтез та протимікробна активність бісгалогено(тіоціанато)амідів на основі бензидину та його похідних / В.М. Яцюк, В.С. Барановський, Г.М. Тулайдан, О.В. Покришко, С.І. Климнюк, Б.Д. Грищук / Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2013. – № 761. – С.87–91.

УДК УДК 547.789

¹Паладич Д.Л., ¹Ракоїд Ю.В., ¹Суховесв В.В., ²Демченко А.М.

¹Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

²ДУ «Інститут фармакології і токсикології НАМН України»

СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛУ ТА НІКОТИНАМІДУ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНКЕТОНІВ

У статті розглянуто синтез нових похідних тіазолу та нікотинаміду в якості біологічно активних речовин. Досліджено їх деякі фізико-хімічні особливості та взаємозв'язок «структура – активність». Зпрогнозовано фармакологічну дію синтезованих сполук.

Ключові слова: тіазол, нікотинамід, галогенкетони, зв'язок «структура – активність», антагоністи, інгібітори.

В статье рассмотрен синтез новых производных тиазола и никотинамида в качестве биологически активных веществ. Исследованы их некоторые физико-химические особенности и взаимосвязь "структура – активность". Спрогнозировано фармакологическое действие полученных соединений.

Ключевые слова: тиазол, никотинамид, галогенкетоны, связь «структура – активность», антагонисты, ингибиторы.

The article deals with the synthesis of new derivatives of thiazole and nicotinamide

as biologically active substances. Studied some of their physical and chemical characteristics and interrelation "structure - activity". Predicted its pharmacological effect of the synthesized compounds.

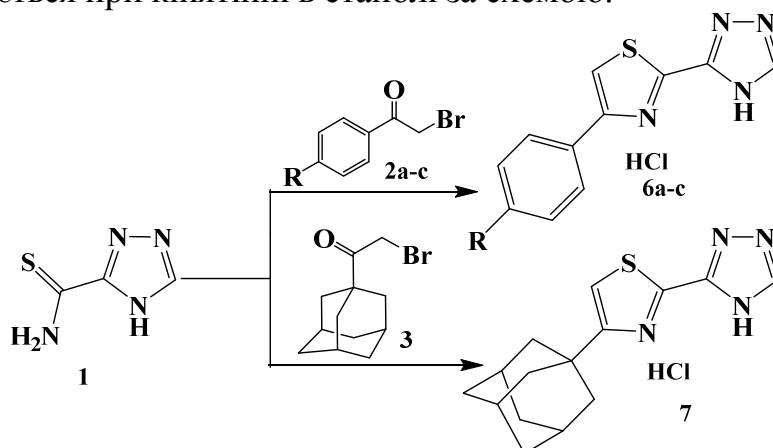
Key words: thiazole, nicotinamide, halo ketones, relationship "structure - activity", antagonists, inhibitors.

Як відомо [1], різні похідні тiazолу та нікотинаміду є фізіологічно активними речовинами. Вони виявляють широкий спектр біологічної дії: від знеболюючих препаратів, до таких, що здатні лікувати генетичні хвороби [2]. Тiazол є структурним фрагментом коферменту тіаміну і багатьох лікарських засобів. Нікотинамід є вітаміном PP [3] та важливим компонентом кодегідрогенази I (НАДН) і II (НАДФ), які беруть участь в окисно-відновних процесах у клітині [4].

Тому метою нашої роботи є синтез похідних тiazолу та нікотинаміду на основі галогенкетонів та вивчення їх біологічної активності за допомогою віртуального фармакологічного скринінгу.

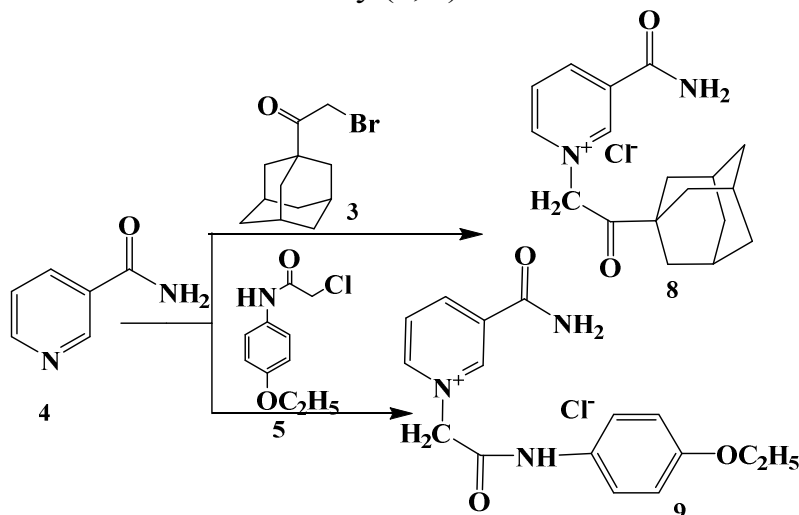
Об'єктом фармакологічного дослідження є похідні тiazолу та нікотинаміду (6a-c, 7, 8, 9) в якості фармацевтичних засобів.

Нами розроблено методики синтезу нових похідних тiazолу (6a-c, 7) на основі ароматичних бромкетонів (2a-c, 3) та 1,2,4-триазол-4-карбокситіоаміду (1). Реакція відбувається при кип'ятінні в етанолі за схемою:



де R: Cl (a); CH₃ (b); OCH₃ (c).

При взаємодії ацетаніліду (5) з нікотинамідом (4) утворюються за анологічних умов похідні нікотинаміду (8, 9):



Будову синтезованих сполук (**6a-c**, **7**, **8**, **9**) підтверджено даними ПМР-спектроскопії. Так, спектр ПМР для сполуки **6a** (CF₃COOH, δ, ТМС), м.д. : 7.64 (2H, д-д, J=7.2 Гц), 7.82 (2H, д-д, J=7.2 Гц), 8.18 (с, 1H, 5-CH, тіазол), 9.08 (с, 1H, 5-CH, триазол).

Деякі структурні та фізико-хімічні особливості сполук (**6a-c**, **7**, **8**, **9**) наведено в табл.1.

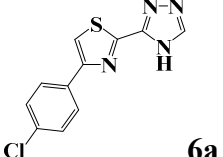
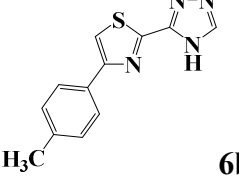
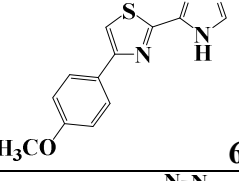
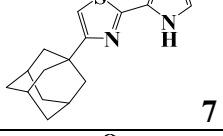
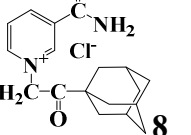
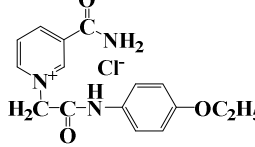
Експериментальна хімічна частина

Загальна методика синтезу тіазолу та нікотинаміду (**6a-c**, **7**, **8**, **9**).

До (0,005 моль) галогенкетону (**2a-c**, **3**) додали еквімолярну кількість карбокситіоаміду (**1**) або нікотинаміду (**4**) в етанолі і перемішували на магнітній мішалці за температури 120–150 °С протягом 7-9 годин. Осад, що випав, відфільтрували та перекристалізували в ізопропанолі або метанолі. Одержано білу кристалічну речовину з виходом 61–92%.

Таблиця 1.

Структурні та фізико-хімічні особливості синтезованих речовин

Сполука	Емпірична формула	T _{пл.} , °С	Вихід, %
 6a	C ₁₁ H ₇ ClN ₄ S	235-237	64,9
 6b	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ S	189-191	92,0
 6c	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ OS	174-175	63,1
 7	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S	250-251	61,0
 8	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	238-239	78,3
 9	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ O ₃	216-217	68,5%

Експериментальна фармакологічна частина

Моделювання фармакологічної активності одержаних сполук проведено нами за допомогою комп'ютерної програми PASS (Prediction of Activity spectra for Substances) версії 1.703 [6].

Знайдено, що сполуки (**6a-c**, **7**, **8**, **9**) можуть мати широкий спектр фармакологічної активності (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність вірогідної активності синтезованих сполук від їх будови

Фізіологічна активність/Речовина	6a	6b	6c	7	8	9
Антагоніст рецепторів ГАМК	0,882	0,809	0,836	0,865	0,756	-
Активатор K ⁺ каналів	0,856	0,863	0,881	0,877	0,803	0,762
Лікування атеросклерозу	0,863	0,801	0,837	0,811	0,741	0,623
Лікування кардіоміопатії	0,802	0,851	0,887	0,834	-	0,874
Інгібітор ангіогенезу	0,902	0,871	0,864	0,896	0,742	0,806
Блокатор Na ⁺ каналів	-	-	0,789	0,845	0,862	0,903
Протиішемічна дія	0,896	0,871	0,891	0,854	0,908	0,914
Кардіопротектори	0,874	0,862	0,842	0,832	0,874	0,816

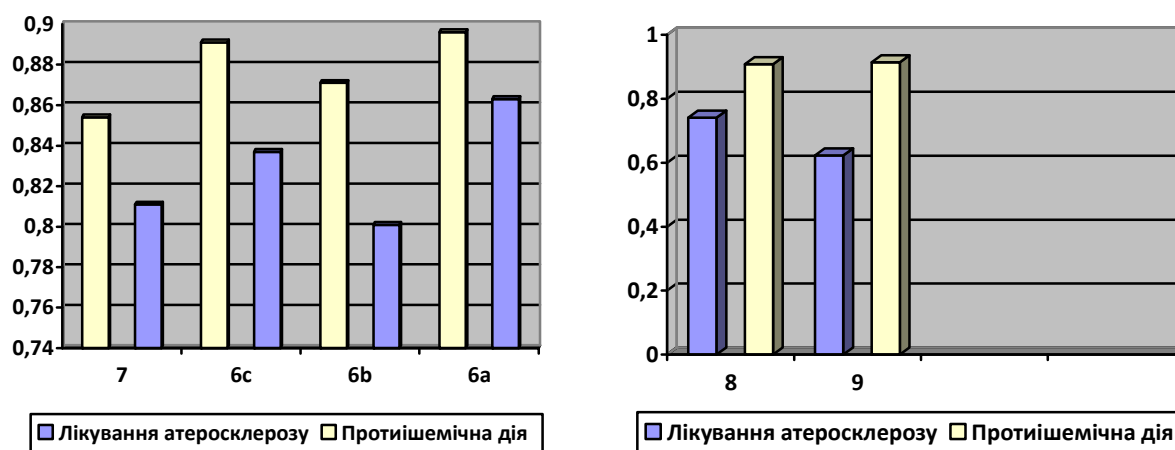
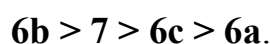


Рис.1. Залежність вірогідної активності від будови замісника R у сполуках (**6 a-c**, **7-9**)

Відповідно до рис. 1 та табл. 2, похідні тіазолу та нікотинамід (**6a-c**, **7**, **8**, **9**) виражають широкий спектр фармакологічної дії [5]. Знайдено, що фармакологічна активність синтезованих сполук (**6a-c**, **7**, **8**, **9**) залежить від природи замісника R. Так, при заміні ароматичної системи (сполуки **6a-c**) на адамантан (**7**) призводить до збільшення фармакологічної дії на лікування атеросклерозу у наступному ряді:



Заміна тіазольного і триазольного фрагментів (**7**) на нікотинамід (**8**) зменшує вірогідність лікування атеросклерозу, тоді як заміна адамантанового фрагмента на ароматичний (**9**) сприяє підвищенню протиішемічної дії та як блокатора Na⁺ каналів.

Гостру токсичність досліджуваних речовин (табл. 3) розраховано в залежності від сумарної енергії зв'язків у молекулі речовин за формулою:

$$DL_{50} = 0,00065 * E_{зв} + 1,570 \text{ (г/кг)},$$

де $E_{зв} = \sum E_{звi} n_i$, де $E_{зв}$ – сумарна енергія зв'язків в молекулі (Ккал/моль); n_i – кількість зв'язків цього виду в молекулі речовини; $E_{звi}$ – енергія зв'язку цього виду, що визначається по таблиці стандартних енергій зв'язків [6].

Встановлено, що токсичність сполук **6a – 9** коливається в межах від 3,37 до 4,37 [5].

Сумарна енергія зв'язків та гостра токсичність синтезованих сполук

	Синтезовані сполуки					
	6a	6b	6c	7	8	9
Енергія зв'язків (Ккал/моль)	2718,6	3008,3	3096,7	3808,6	4530,9	4225,3
Гостра токсичність	3,3771	3,5254	3,5828	4,0456	4,3703	4,1160

Висновки. Синтезовано нові тiazольні та нікотинамідні похідні (**6a-c, 7-9**). Досліджено їх деякі фізико-хімічні та фармакологічні властивості і розраховано їх гостру токсичність.

Проаналізовано залежність "тип замісника – активність" для спрямованого синтезу фармацевтичних засобів на основі похідних тiazолу та нікотинамиду, які б мали вплив на роботу серцево-судинної системи.

На підставі прогнозування фізіологічної активності синтезованих сполук, можна стверджувати, що вони, виявляючи високий показник вірогідності фармакологічної дії, є перспективними для пошуку нових лікарських засобів.

Література

1. Тiazол. Режим доступу: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>;
2. Пат. України, С07D 277/46. Похідні тiazолу та їх застосування / Куаттропані Анна, Зауер Вольфганг, Клева Крістоф – № 83099. – Заяв. 10.06.2008. – Опубл. 15.08.2010;
3. Нікотинамід. Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/>;
4. Пат. ЄС, С 07D 213. Производные никотинамида, их применение, фармацевтическая композиция / Даплэнтьер Аллен Джейкоб, Марфэт Энтони, Ченг Джон Бин – № 3528. – Заяв. 20.04.2000. – Опубл. 26.06.2003;
5. Комп'ютерна програма Prediction of Activity spectra for Substances. [Електронний ресурс]: Назва з екрану. – Режим доступу: <http://pharmaexpert.ru/PASSonline/predict.php>;
6. Пат. РФ, G01N33/00. Способ определения величины острой токсичности химических веществ по данным энергии связи в молекуле / Трушков В.Ф.; Клабукова Е.Р – № 2164684. – Заяв. 27.01.1998. – Опубл. 27.03.2001;

УДК 544.7:547:549.6

Процик Н. П., Богатиренко В. А.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ КАРБОСИЛІКАТНИХ НАНОКОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІНІВ

У статті наведені результати роботи у галузі золь-гель синтезу карбосилікатних органо – гібридних нанокремнеземних пористих матеріалів з використанням розчинного скла як прекурсора неорганічної матриці та композиції дифеніламіну й нафталіну для одаржання поліаміну як органічної матриці композиту.

Ключові слова: нанокремнеземні композиційні матеріали, карбон силікатні композити, поліаміни.

В статье приведены результаты работы в области золь-гель синтеза

карбосилікатних орґано - гібридних нанокремнеземних пористих матеріалів с использованием растворимого стекла как прекурсора неорганической матрицы и композиции дифениламина и нафталина для одаржання поліаміна как органической матрицы композита.

Ключевые слова: нанокремнеземни композиционные материалы, карбон силикатные композиты, полиамины.

The results of the work in the field of sol-gel synthesis of carbosylkat organic and hybrid nanosilical porous materials using soluble glass as a precursor of inorganic matrix and composition of naphthalene and diphenylamine to obtaine polyamine as organic matrix of composite are showed in this article.

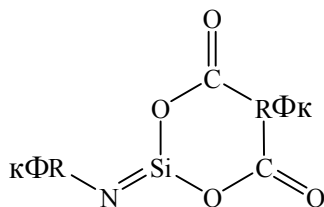
Key words: nanosilical composite materials, carbon silicate composites polyamines.

Окремою групою нанокомпозиційних матеріалів є орґано - гібридні карбосилікатні композити. На практиці композитні матеріали, містять підсилюють елементи з надзвичайно високою питомою поверхнею, занурені, наприклад, в полімерну матрицю. В цьому випадку орґанічна і неорґанічна складові формують незалежні фазові структури, тому контакт здійснюється на рівні межі поділу фаз.

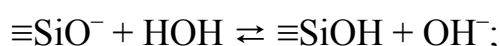
Перспективними сучасними композитними матеріалами є такі, в яких орґанічна і неорґанічна складові взаємодіють між собою на молекулярному рівні. Вони отримали назву «полімерні гібриди»: термін «гібрид» був прийнятий для того, щоб підкреслити молекулярний характер взаємодії компонентів. Особливістю таких композитних матеріалів є нанометрові параметри їхніх структурних елементів – це або нанометрові відстані між решітками і шарами, які утворені полімерними і неорґанічними компонентами, або нанометрові розміри частинок, що утворюються.

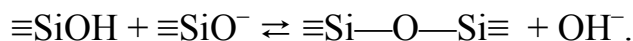
Структурними елементами карбосилікатних композитів є частинки кремнезему, модифіковані орґанічними полімерами, які створюють орґанічну матрицю композиційного матеріалу. Утворення міцного і стійкого до гідролітичного розщеплення зв'язку між частинками кремнезему і молекулами полімеру зумовлює стійкість композиційного матеріалу в цілому.

У цьому аспекті цікаво було дослідити можливість утворення комплексної сполуки між поверхневими структурами кремнезему і поліамінами, тим паче, що аналоги таких структур виявлені в природних системах, наприклад, вони виявлені з фульвокислотами у ґрунтах:



Золі кремнезему одержували на основі рідкого скла з концентрацією натрій силікату 1 % шляхом термостатування розчину розчинного скла (приготовленого з силікатного клею) протягом 60 хвилин при 100 °С; рН золів при цьому змінювалась в межах від 8 до 10. Процеси, що відбуваються в силікатному розчині під час поліконденсації кремнезему в лужній області, регулюються двома оборотними реакціями:





Полімери, що утворюються, мають переважно сферичну будову і в ході полімеризації формуються як колоїдні частинки, заряджені негативно, тому вони не вступають між собою у взаємодію, якщо не створені умови для коагуляції. Нагрівання реакційної системи під час синтезу веде до того, що під дією температури ріст частинок відбувається в основному за перші 60 хвилин (рис. 1). Так, протягом 60 хвилин розмір частинок збільшується в 2-2,5 рази і досягає (в діаметрі) приблизно 6 – 7 нм; в подальшому він практично не змінюється. Розмір частинок збільшується внаслідок прискорення реакції поліконденсації, а дисперсійне середовище при цьому збагачується гідроксильними йонами і рН розчину поступово зростає.

Далі за методикою золь-гель технології, яка дозволяє синтезувати нанопористий композиційний матеріал на основі кремнезему, одержаний кремнезоль модифікували органічними полімерами – поліамінами. Поліаміни – клас нітрогеновмісних органічних речовин, які присутні також в більшості живих клітин. В біологічних системах, наприклад, вони відіграють важливу роль в експресії генів і ряді ферментативних процесів, які мають відношення до регуляції клітинного росту. Зниження внутрішньоклітинного вмісту поліамінів призводить до гальмування росту і загибелі клітин. Незвичайні поліаміни виявлені і в кремнистих стулках діатомових водоростей.

В даній роботі поліамін одержували на основі композиції з дифеніламіну та нафталіну у середовищі бутилового спирту. Розчин дифеніламіну і нафталіну змішували з золем силікатної кислоти при рН 8 -10 при інтенсивному перемішуванні. При цьому на поверхні вже сформованих наночастинок кремнезему відбувалась адсорбція органічних прекурсорів. Подальша поліконденсація з утворенням поліаміну забезпечувалась додаванням в систему окисника амоній пероксидосульфату $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Внаслідок проходження процесів поліконденсації кислотність середовища різко зростала – рН зменшувалась до 4. Зменшення величини рН забезпечило подальше утворення частинок кремнезоль в полімерній матриці поліаміну і повне осадження H_2SiO_3 .

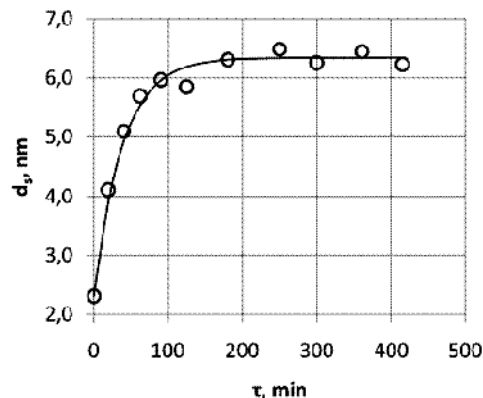


Рис. 1. Вплив часу термостатування на розмір колоїдних частинок кремнезоль

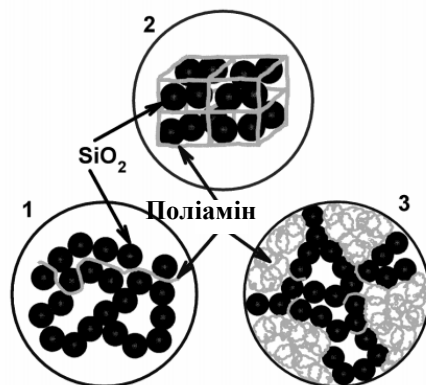


Рис.2. Схематичне зображення системи SiO_2 -Поліамін: чорні сфери – частинки силіцій діоксиду, сірі криві – макромолекули поліаміну

Концентруванням розбавленого розчину кремнезолу одержували кремнегель, який далі висушували на повітрі (рис. 2). Одержаний композиційний матеріал мав властивості мікропористих кремнеземних матеріалів. Тому можна, очевидно, передбачити, що він побудований з флуктуаційної сітки з макромолекул поліаміну, яка виступає як флокулянт, приводячи до утворення стійкої композиції з наноагрегатів силікатної кислоти у полімерній матриці, зв'язаній з поверхнею частинок твердої фази.

Таким чином, отримані результати ілюструють можливість синтезу мікропористих нанокремнеземних матеріалів на основі поліамінів, де прекурсором неорганічної матриці може слугувати розчинне скло (або силікатний клей).

Література

1. Нигматуллин Э. Н. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликата натрия при действии кислот / Э. Н. Нигматуллин, Х. И. Акчурин, Л. Е. Ленченкова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2002. – № 3. – Режим доступа до журн.: <http://www.ogbus.ru>
2. Матнишян А. А. Закономерности синтеза и механизм оклительной поликонденсации ароматических аминов / А. А. Матнишян, Т. Л. Ахназарян, Г. В. Амбарцумян // Химический журнал Армении. – 2003. – Т. 56, № 1–2. – С. 122–135.

УДК 678.664

Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Кісельова Т. О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДЕЛЬНОГО БІОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ДЕКАМЕТОКСИНОМ, ЯКІ МІСТЯТЬ У СТРУКТУРІ ФРАГМЕНТИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВІНІЛОВИМ СПИРТОМ

Проведені ІЧ-спектроскопічні та фізико-механічні дослідження поліуретансечовин з декаметоксином, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом після інкубації в біологічному середовищі 199.

Ключові слова: поліуретансечовини, кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, декаметоксин, біодеградація, біологічне середовище 199.

Проведены ИК-спектроскопические и физико-механические исследования полиуретанмочевин с декаметоксином, содержащих в структуре фрагменты сополимера N-винилпирролидона с виниловым спиртом после инкубации в биологической среде 199.

Ключевые слова: полиуретанмочевины, сополимер N-винилпирролидона с виниловым спиртом, декаметоксин, биодеструкция биологическая среда 199.

IR spectroscopic and physical-mechanical researches of polyurethane ureas with decametoxine which containing copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol in

the structure after incubation in a biological medium 199 were investigated.

Keywords: polyurethane ureas, copolymer of N-vinylpyrrolidone with vinyl alcohol, decametoxine, biodegradation, biological medium 199.

В останні роки поліуретансечовини (ПУС) як матеріали медичного призначення використовують при створенні покриттів на рани [1], контактних лінз [2], катетерів, протезів, судин [3], антитромбогенних виробів [4].

При отриманні гідрофільних полімерних матеріалів, здатних до більш повного та пролонгованого вивільнення лікарської речовини з полімерної матриці є доцільним введення до їх структури гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), який широко використовується в медицині [5–7]. З цією метою синтезовано гідрофільні полімерні матеріали на основі ПУС (рис. 1), в яких подовжувачем макроланцюга використаний ГМДА, як гідрофільна складова – кополімер ВП-ВС (ГМДА:ВП-ВС = 40:60) та лікарська речовина з протимікробними властивостями декаметоксин (ДК).

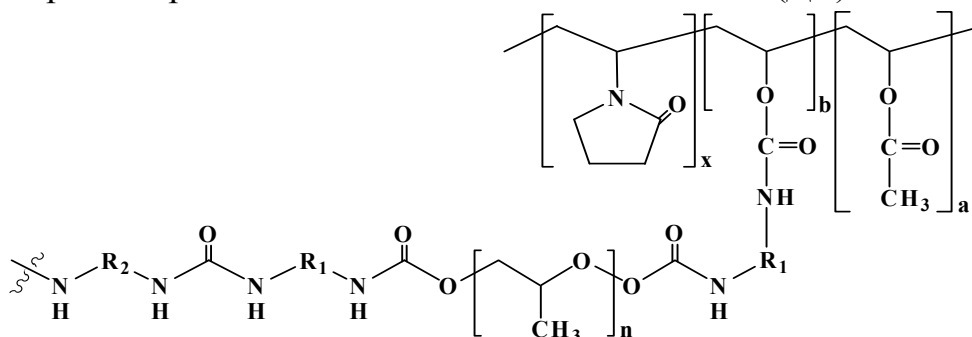


Рис. 1. Структурна формула ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі

Однією з найважливіших характеристик полімерів медичного призначення є їх здатність до біодеградації в умовах, які імітують середовище організму людини, оскільки з процесами біодеградації пов'язана кількість вивільненої лікарської речовини до внутрішнього середовища організму. Таким чином, результати досліджень *in vitro* дадуть змогу спрогнозувати поведінку полімерних матеріалів при їх подальшому застосуванні в медичній практиці.

Тому **метою** роботи є дослідження структури та фізико-механічних властивостей отриманих ПУС після інкубації в модельному середовищі протягом 1, 3 та 6 місяців.

Об'єктом дослідження є ПУС з фрагментами кополімеру ВП-ВС у структурі та різним вмістом ДК (1, 3 та 5 мас. %) як плівкові матеріали для лікування ран та опіків.

Структуру ПУС досліджували методом ІЧ-спектроскопії в області 650–4000 cm^{-1} . Фізико-механічні показники, такі як міцність (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %) ПУС знімали на модернізованій розривній машині 2166 P5 за ГОСТ 25.601 [8].

Як модельне середовище обране біологічне середовище 199 (БС 199), яке імітує плазму крові та являє собою суміш білків, амінокислот, вуглеводнів, жирів, солей, гормонів, ферментів антитіл і розчинних газів ($\text{pH} = 7,4$).

За результатами досліджень фізико-механічних властивостей значення міцності при розриві до інкубації у БС 199 знаходяться у діапазоні 2,2–2,4 МПа,

тоді як після 6 місяців інкубації 2,1–2,5 МПа (табл. 1), тобто суттєвих змін міцносних характеристик під впливом модельного середовища не спостерігається.

Таблиця 1.

Міцність при розриві ПУС з різним вмістом декаметоксину після інкубації у БС 199

Склад ПУС	Міцність при розриві, σ , МПа			
	контроль	1 місяць	3 місяці	6 місяців
ПУС+ДК(1%)	2,2	2,5	2,5	2,1
ПУС + ДК(3%)	2,3	1,9	3,4	2,5
ПУС + ДК(5%)	2,4	2,8	2,0	2,4

Після інкубації ПУС у БС 199 спостерігається зниження значень відносного подовження при розриві всіх досліджуваних зразків на кожному терміні дослідження, яке після 6 місяців інкубації становить 83,8–236 % (табл. 2). Тобто БС 199 спричиняє зниження еластичності досліджуваних матеріалів.

Таблиця 2.

Відносне подовження при розриві ПУС з різним вмістом декаметоксину після інкубації у БС 199

Склад ПУС	Відносне подовження при розриві, ϵ , %			
	контроль	1 місяць	3 місяці	6 місяців
ПУС + ДК(1 %)	157	145	123	83
ПУС + ДК(3 %)	274	201	197	154
ПУС + ДК(5 %)	435	344	220	236

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень ПУС після їх інкубації в БС 199 протягом 1, 3 і 6 місяців зміни на ІЧ-спектрах зразків, які містять у своєму складі різну кількість ДК аналогічні. Так, на спектрах ПУС, які містять у своєму складі 1 мас. % ДК (рис. 2), зі збільшенням терміну інкубації в БС 199 до 6 місяців спостерігали зменшення інтенсивності смуги валентних коливань карбонільних груп піролідонового кільця (1660 cm^{-1}) кополімеру ВП-ВС. Таким чином, з отриманих результатів видно, що у БС 199, ймовірно, спостерігаються процеси біодеградації полімерної основи за естерними зв'язками (про що свідчить спад інтенсивності $\nu_{\text{C=O}} - 1660 \text{ cm}^{-1}$).

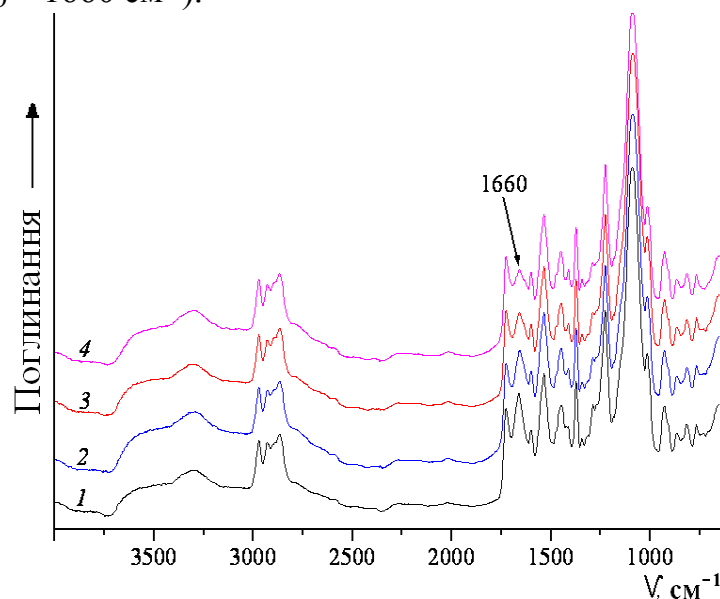


Рис. 2. ІЧ-спектри ПУС, що містять у своєму складі 1 мас. % ДК до та після інкубації у БС 199: 1 – контроль; 2 – 1 місяць; 3 – 3 місяці; 4 – 6 місяців.

Отже, після інкубації у БС 199 ПУС з ДК, які містять у структурі фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, виявлено зміни в структурі та зниження еластичності зразків. Це дає змогу зробити висновок про незначні процеси біодеградації полімерної матриці, які будуть сприяти вивільненню лікарською речовини.

Література:

1. Райгородский И.М. Газодиффузионные мембранные материалы для оксигенации крови и «искусственной кожи» / И.М. Райгородский, И.В. Колганова, А.Д. Кирилин, В.М. Копылов, Г.А. Матюшин // Крит. технол. Мембраны. – 2002. – № 14. – С. 18–28.
2. Pat. 4886866 United States of America, C08G 18/10. Contact lenses based on biocompatible polyurethane and polyurea-urethane hydrated polymers / J. Braatz, A. Kehr, L. Clifton; патентовласник Coloroll Limited. – № 312331; Заявл. 16.02.89; Опубл. 12.12.1989.
3. Pat. 4935480 United States of America, C08L 75/04. Fluorinated polyetherurethanes and medical devices therefrom / R. Zdrachala, M. Strand; патентовласник Coloroll Limited. – № 325476; заявл. 20.03.89; Опубл. 19.06.1990.
4. Takakura T. Synthesis and characterization of fluorinecontaining segmented poly(urethane-urea)s / T. Takakura, M. Kato, M. Yamabe // Macromolecular Chemistry. – 1990. – Vol. 191, № 3. – P. 625–632.
5. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства / Ю.Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
7. Суберляк О.В. Модифікація поліаміду полівінілпіролідоні і біологічно сумісні матеріали для імплантації / О.В. Суберляк, Ю.М. Кошкуль, Ю.Я. Мельник // Вопросы химии и химической технологи. – 2002. – № 6. – С. 100–104.
8. Романовская И.И. Потенциальное раневое покрытие с трипсином, иммобилизованным в модифицированный поли-N-винилпирролидон / И.И. Романовская // Доповіди НАН України. – 2009. – № 9. – С. 182–187.
9. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах: ГОСТ 25.601-80. – [Введ. 1981–07–01]. – М. : Изд-во стандартов, 1980. – 22 с.

УДК 544.7 : 549.5

Сафоник Л. А., Богатиренко В. А.

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ САПОНІТІВ ВАРВАРІВСЬКОГО РОДОВИЩА

У статті наведена загальна характеристика глинистих мінералів – сапонітів Варварівського родовища Хмельницької області. Представлені результати дослідження адсорбційної здатності сапонітів щодо катіонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} залежно від попередньої кислотної активації глинистого мінералу.

Ключові слова: глинисті мінерали, монтморилоніти, сапоніти, кислотна активація, адсорбція.

В статті приведена загальна характеристика глинистих мінералів – сапонітів Варваровського родовища Хмельницької області. Представлені результати дослідження адсорбційної здатності сапонітів по катіонам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} в залежності від попередньої кислотної активації глинистого мінерала.

Ключевые слова: глинистые минералы, монтмориллонит, сапониты, кислотная активация, адсорбция.

The article shows the general characteristics of clay minerals - saponite of Varvarovsky deposits in Khmel'nitsky region. The results of the research of the adsorption capacity of saponite cations Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} depending on preliminary acid activation of clay minerals, are showed (given).

Key words: clay minerals, montmorillonit, saponits, acid activation, adsorption.

До основних видів промислових адсорбентів із заданою пористою структурою відносять активоване вугілля, силікагель, активний алюміній оксид, алюмосилікати – цеоліти (природні і синтетичні), пористе скло, а також різноманітні змішані адсорбенти.

Адсорбційні властивості виявляють також природні лужні алюмосилікати – глинисті мінерали сапоніти. Ці мінерали відносяться до групи монтморилоніту, для представників якої характерною є здатність до набухання, що, в свою чергу визначає також високі зв'язуючі та катіонообмінні властивості цих мінералів. Дослідження останніх років свідчать і про каталітичні властивості монтморилонітових мінералів, зокрема у процесах полімеризації пропілену, етилену та інших олефінів на кислотних центрах поверхні каталізаторів.

Проте, обмежене застосування глинистих мінералів як адсорбентів, йонітів або каталізаторів пов'язано з необхідністю їхнього попереднього активування і модифікування з метою поліпшення комплексу їх властивостей. Хімічні способи активування полягають зазвичай у модифікації мінералів хімічними реагентами. При цьому умовно можна говорити про "жорстке" і "м'яке" хімічне модифікування, що проводиться відповідно розчинами мінеральних кислот або органічними речовинами.

У даній роботі представлені дослідження адсорбційних властивостей сапонітів Варварівського родовища Хмельницької області, та результати оцінки здатності цих сапонітів поглинати катіони Феруму, Купруму та Нікелю з водних середовищ. За хімічним складом досліджувані сапоніти містять оксиди SiO_2 (43,6 %), Al_2O_3 (13,46 %), H_2O (13,3 %), Fe_2O_3 (12,72 %), MgO (9,7 %), FeO (1,87 %), CaO (1,65 %).

Для дослідження були підготовлені зразки сапонітів – як нативних (№1), так і відмучених (№2), і кислотно активованих (№3, 4). Сорбцію катіонів металів на зразках монтморилоніту визначали за таких умов. Монтморилоніт висушували при температурі 100°C впродовж 3 годин. Наважку сухого монтморилоніту (1 г) витримували в розчинах ферум(III) хлориду та сульфатів Купруму і Нікелю з молярною концентрацією еквівалента 0,01 моль/л впродовж однієї години.

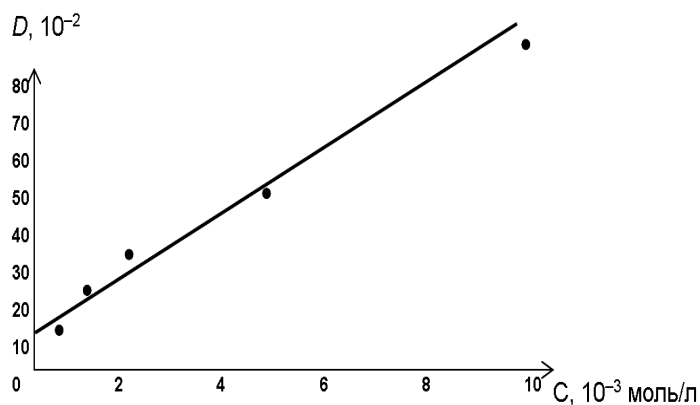
Після проведення адсорбційних досліджень розчини фільтрували. Фільтрат додатково центрифугували (впродовж 10 хвилин при 2000 обертів/хвилину) для видалення колоїдної фракції. Після чого проводили фотоколориметрування фільтратів.

Адсорбційної активності досліджуваних сапонітів відносно катіонів Купруму(II) і Нікелю(II) виявлено не було, натомість поглинання катіонів Феруму(III) спостерігалось. Адсорбційну здатність зразків сапоніту щодо Fe^{3+} оцінювали методом фотоколориметрування, для чого попередньо було побудовано калібрувальний графік (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1

Концентрація розчину ферум(III) хлориду, $C, 10^{-3}$, моль/л	Оптична густина розчинів, D
10	0,86
5	0,51
2,5	0,33
1,25	0,275
0,625	0,14

Оптична густина розчинів ферум(III) хлориду



Результати фотоколориметрування наведені в табл. 2.

Таблиця 2.

Оптична густина розчинів ферум(III) хлориду після адсорбційних досліджень

№ зразка	Характеристика зразка	Оптична густина	Концентрація $FeCl_3$ у фільтраті $C, 10^{-3}$, моль/л	A , ммоль/г
1	Природний	0,68	7,25	0,1375
2	Відмучений	0,53	5,25	0,2375
3	Оброблений слабким розчином кислоти (HCl)	0,4	3,75	0,3125
4	Оброблений більш концентрованим розчином HCl	0,43	4,0	0,3

Показник адсорбції визначали за формулою

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

де C_0 – початкова молярна концентрація розчину $FeCl_3$ ($C = 0,01$ моль/л); C – молярна концентрація розчину $FeCl_3$ у фільтраті, визначена за графіком (моль/л); V – об'єм розчину ферум(III) хлориду ($V = 50$ мл, $C = 0,01$ моль/л), який було взято для проведення адсорбційних досліджень; m – маса наважки монтморилоніту, $m = 1$ г.

Результати фотоколориметрування, представлені у вигляді діаграми на рис. 2. свідчить, що кислотна активація безперечно підвищує здатність сапонітів поглинати катіони Феруму(III) з водних розчинів. Цей ефект є більш вираженим у сапонітах, активованих розбавленими розчинами сильних кислот.

Активність кислотно активованих сапонітів саме відносно катіонів Феруму(III) може бути пов'язана з тим, що природні сапоніти Варварівського родовища Хмельницької області мають високий вміст зв'язаного Феруму. Йони Феруму будують кристалічну решітку глинистого мінералу і лише частково вимиваються під час оброблення розчинами кислот. Внаслідок цього очевидно виникають дефекти кристалічної структури, розмір яких відповідає радіусу гідратованого йона Феруму(III). Такі дефекти легко знову заповнюються гідратованими йонами Феруму(III) із зовнішнього середовища. Представляє інтерес провести подальші дослідження цих глинистих мінералів і визначити характер адсорбції йонів Феруму сапонітами, а також адсорбційну здатність мінералів щодо органічних речовин.

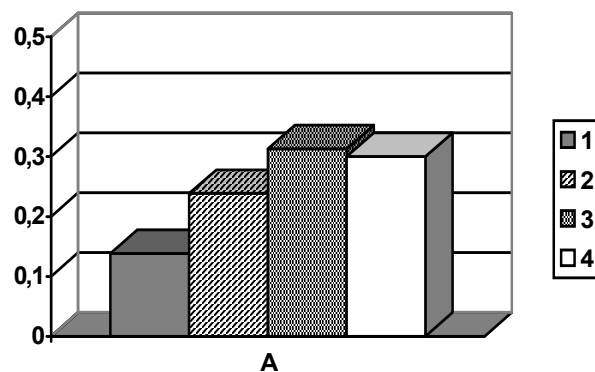


Рис. 2 . Адсорбційна здатність сапоніту щодо катіонів Феруму(III)

Література

1. Аналіз дослідження властивостей сапонітової глини / В. Д. Рудь, Л. М. Самчук, І. В. Савнюк [та ін.] // Технологический аудит и резервы производства. – № 1/4(21). – С. 54 – 57.
2. Гулієва Н. М. Хімічний аналіз та фізичні властивості природного мінералу – сапоніту / Н. М. Гулієва // Міжвузівський збірник "НАУКОВІ НОТАТКИ". – Луцьк, 2014. – Випуск №44. – С. 78–82.
3. Ганзюк А. Я. Дослідження сорбційних процесів на природному і кислотно активованому сапоніті / А. Я. Ганзюк, О. І. Кулаков // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 2. – С. 85–90.

А.В. Семеніхін, Дмитрук Я.І., Золотарьова О.К., Суховеев В.В.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

**ДІЯ ІНГІБІТОРІВ КАРБОНАГІДРАЗИ НА ЕНЗИМАТИЧНУ
АКТИВНІСТЬ ЧИННИКА СПРЯЖЕННЯ (CF₁)
ТИЛАКОЇДНИХ МЕМБРАН**

Досліджено дію інгібіторів карбоангідрازی – ацетазоламід (АА) і етоксизоламід (ЕА) на ферментативну активність ізольованого чинника спряження CF₁ – каталітичної частини АТФ-синтазного комплексу хлоропластів. Показано, що карбоангідразна активність CF₁ майже в 30 разів перевищує АТФазну активність ферменту. АА і ЕА інгібують як АТФазну, так і карбоангідразну активність CF₁.

Ключові слова: карбоангідразна, гідроліз АТФ, ацетазоламід, CF₁ АТФаза, фотосинтетичні мембрани хлоропластів.

Изучено действие ингибиторов карбоангидразы – ацетазоламида (АА) и этоксизоламида (ЭА) на ферментативную активность изолированного сопрягающего фактора CF₁ – каталитической части АТФ-синтазного комплекса хлоропластов. Показано, что карбоангидразная активность CF₁ почти в 30 раз превосходит АТФазную активность фермента. АА и ЭА ингибируют как АТФазную, так и карбоангидразную активность CF₁.

Ключевые слова: карбоангидраза, гидролиз АТФ, ацетазоламид, CF₁ АТФаза, фотосинтезирующие мембраны хлоропластов.

We studied the effect of carbonic anhydrase inhibitors – acetazolamide (AA) and ethoxazolamide (EA) – on the enzymatic activity of the isolated coupling factor CF₁ – a catalytic part of ATPsynthase complex of chloroplasts. Carbonic anhydrase activity CF₁ almost 3 times more than the ATPase activity of the enzyme. Acetazolamide and ethoxazolamide inhibit both the ATPase and carbonic anhydrase activities of CF₁.

Key words: carbonic anhydrase, hydrolysis of ATP, acetazolamide, CF₁ ATPase, photosynthetic membranes of chloroplasts.

CF₁АТРаза є водорозчинним ензимом, який входить до складу АТФсинтазного комплексу фотосинтезуючих (тилакоїдних) мембран хлоропластів і містить каталітичні і регуляторні центри, що беруть участь у синтезі АТФ [1]. Як і каталітичні частини мітохондріальних і бактеріальних АТФсинтаз, CF₁АТРаза складається з п'яти типів субодиниць у стехіометричному співвідношенні $\alpha:\beta:\gamma:\delta:\epsilon \sim 3:3:1:1:1$ [2–4]. Після відокремлення від мембрани CF₁АТРаза втрачає здатність каталізувати синтез АТФ, але зберігає АТФазну активність [3, 5]. Значна активація АТФазної активності досягається при додаванні до реакційного середовища деяких оксианіонів – бікарбонату, борату, фосфату і деяких інших [6]. Екзогенний бікарбонат здатен також стимулювати синтез АТФ у тилакоїдах [7]. Нещодавно ми знайшли, що ізольована CF₁АТРаза здатна також каталізувати реакцію взаємоперетворення форм вугільної кислоти $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, тобто проявляє карбоангідразну активність [7]. Метою даної роботи було визначення ензиматичної активності ізольованої CF₁АТРази та

вивчення її реакції на наявність специфічних інгібіторів карбоангідраз – ацетозоламиду і етоксизоламиду. Карбоангідразну активність ізольованого ензиму визначали у розчині за швидкістю утворення CO_2 за наявності бікарбонату. Концентрацію CO_2 визначали методом інфрачервоного газового аналізу. Хлоропласти виділяли із свіжого листа шпинату, як описано раніше [7], і руйнували протягом 10 хв. у гіпотонічному середовищі, що містило 5 мМ трис- HCl (рН 7,8) і 10 мМ NaCl , розмішуючи розчин на магнітній мішалці. Тилакоїди двічі промивали гіпотонічним середовищем і переосаджували протягом 10 хв при 15 000g та використовували для виділення препарату чинника спряження за методом Лієна і Рекера [3] та Степанової і Нікіфорової [7] з деякими модифікаціями. Усі операції по ізоляції тилакоїдів і CF_1 виконували за температури 4°C . Концентрацію протеїну визначали за Лоурі. Чистоту отриманого препарату CF_1 оцінювали за результатами електрофорезу зі зміщенням заряду. Субодиничний склад CF_1 аналізували після візуалізації поліпептидних зон ПААГ ДДС-денатуруючого електрофорезу у модифікованій системі Леммлі. Поліпептидні зони виявляли за допомогою барвника Кумасі R-250. Ca^{2+} -АТФазну активність визначали при 26°C по кількості утвореного неорганічного фосфату в реакційному середовищі, що містило 15 мМ трис- HCl рН 7,9, 5 мМ АТФ и 5 мМ CaCl_2 і виражали в мкмоль Фн $(\text{мг протеїну})^{-1} \text{хв}^{-1}$. Кількість Фн у пробі визначали методом Лоурі та Лопеса в модифікації Скулачова [7].

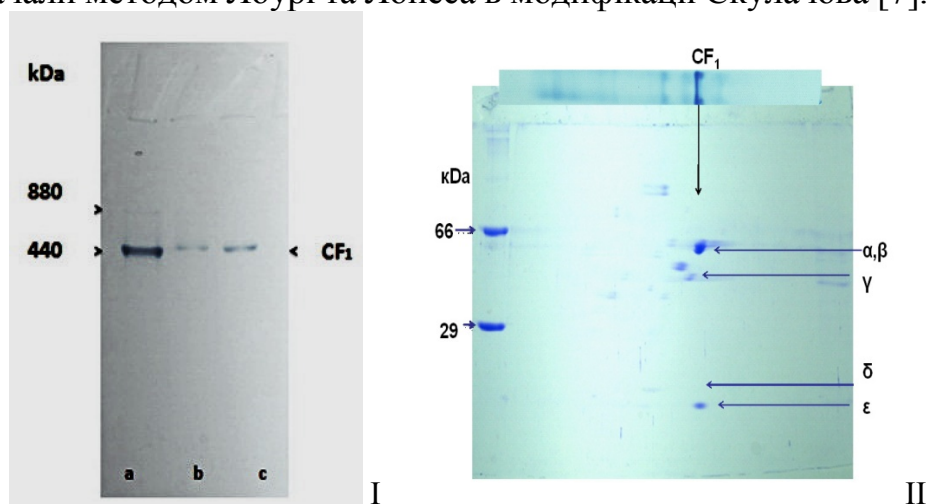


Рис.1. Електрофореграми очищеного чинника спряження:

I - нативного білка (безбарвний нативний електрофорез зі зміщенням заряду)

II – субодиничний склад (електрофорез у другому напрямку – система Леммлі).

Швидкість карбоангідразної реакції за наявності ізольованого CF_1 і в контролі, визначали за кількістю CO_2 , якій утворюється при дегідратації бікарбонату, в кюветі інфрачервоного газового аналізатора (ІФГА) (S151, Qubit Systems Inc. Канада) в струмі повітря з постійним вмістом CO_2 (610 ppm). Реакційне середовище (2 мл) містило 2,5 мМ бікарбонату натрію і 50мМ трис- HCl (рН). На рис. 1 приведено результати електрофоретичного розділення препарату ізольованого CF_1 .

Видно, що в препараті визначається практично один поліпептидний комплекс з молекулярною масою біля 440, що за даними робіт [2, 4] відповідає значенням, характерним для чинника CF_1 . АТФазна активність препарату CF_1 в

присутності іонів Ca^{2+} після теплової активації складала біля $3,5 \text{ мкмоль} \cdot (\text{мг протеїна} \cdot \text{хв})^{-1}$ (рис. 2).

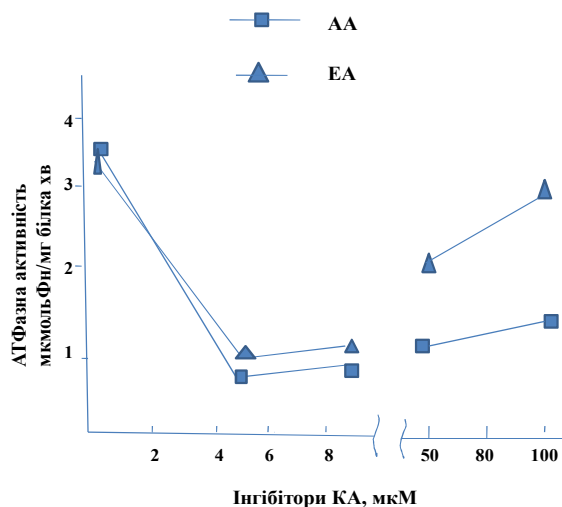


Рис 2. Вплив інгібіторів карбоангідрази (КА) ацетазоламід (АА) і етоксизоламід (ЕА) на Ca^{2+} -АТФазну активність ізольованого чинника спряження.

Активованій ензим інкубували в присутності зростаючих концентрацій інгібіторів карбоангідрази – ацетазоламід (ЕА) і етоксизоламід (АА). Вивчалася дія цих інгібіторів в концентрації від 1 мкМ до 1 мМ . З результатів, представлених на рис.3, видно, що швидкість реакції Ca^{2+} -залежного гідролізу АТФ знижувалася по мірі зростання концентрації АА і ЕА. Концентрація АА і ЕА, яка викликала 50% інгібування АТФазної реакції, складала біля 2 мкМ . Як видно з даних рис.3, при зростанні концентрації ЕА швидкість реакції гідролізу АТФ декілька підвищується, чого не спостерігається в присутності зростаючих концентрацій АА. Наявність карбоангідразної активності в ізольованому препараті CF_1 тестували, визначаючи кількість утвореного CO_2 в розчині бікарбонату натрію (рис.3).

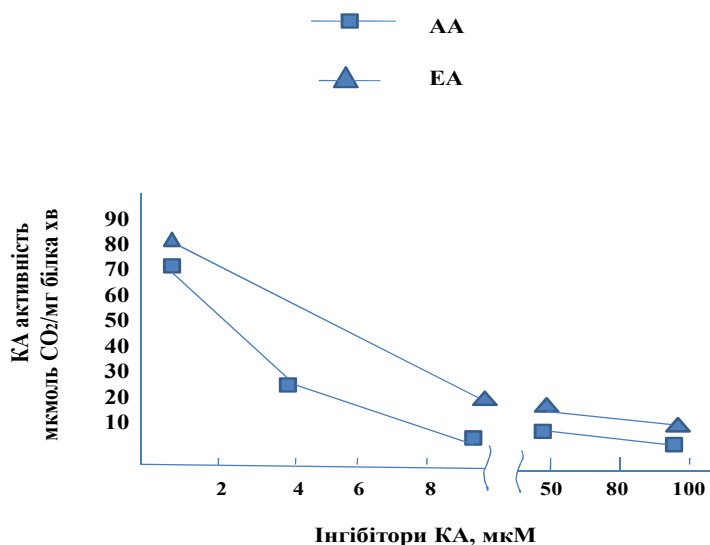


Рис 3. Вплив інгібіторів карбоангідрази (КА) ацетазоламід (АА) і етоксизоламід (ЕА) на карбоангідразну активність ізольованого чинника спряження.

Швидкість дегідратазної реакції значно зростала порівняно з контролем, й в присутності препарату CF_1 складала біля $73 \text{ ммоль} \cdot (\text{мг протеїна} \cdot \text{хв})^{-1}$, тобто

карбоангідразна активність ізольованого CF_1 перевищувала більш ніж в 20 000 разів його Ca^{2+} -АТФазну активність. Інгібітори карбоангідрازی ефективно пригнічували швидкість дегідратазної реакції, причому водорозчинний АА пригнічував карбоангідразну активність у більшій мірі, ніж жиророзчинний ЕА. 50% інгібування реакції дегідратації бікарбонату досягалося в присутності біля 2 мкМ АА і 12 мкМ ЕА, відповідно.

Таким чином, визначення карбоангідразної активності у ізольованого чинника спряження CF_1 у розчині показало, що поряд зі здатністю прискорювати гідроліз АТФ цей комплекс також ефективно каталізує перетворення форм вугільної кислоти, причому обидві функції CF_1 пригнічувалися специфічними сульфаніламідними інгібіторами карбоангідраз – ацетазоламідом і етоксизоламідом в мікромольних концентраціях. Чутливість ізольованого CF_1 до сульфаніламідів виявилася значно вищою порівняно з мембранними реакціями на рівні тилакоїдів.

Трансмембранний вихід протонів крізь повний комплекс CF_1CF_0 забезпечує циклічні конформаційні перебудови АТФсинтази тилакоїдів, сполучені із синтезом АТФ. Отримані в даній роботі результати підтверджують наявність карбоангідразної активності в каталітичній частині АТФсинтазного комплексу, котра, як й активність інших карбоангідраз, виявилася чутливою до дії специфічних інгібіторів сульфаніламідної природи, причому реакція гідролізу АТФ, що каталізується CF_1 , також пригнічувалася при таких же концентраціях цих інгібіторів. Це може свідчити про участь ендогенної карбоангідразної активності в забезпеченні функціонування АТФсинтазного комплексу і його каталітичної частини – фактору CF_1 . Функціональною роллю знайденої карбоангідрازی може бути полегшення перенесення протонів, що поглинаються або вивільняються в реакції синтезу або гідролізу АТФ, відповідно.

Література

1. *Beke-Somfai T., Lincoln P., Nordén B.* Mechanical control of ATP synthase function: activation energy difference between tight and loose binding sites // *Biochemistry*. –2010. –**49**(3). – P. 401–403. doi: 10.1021/bi901965c.
2. *Merchant S., Shaner S.L., Selman B.R.* Molecular weight and subunit stoichiometry of the chloroplast coupling factor 1 from *Chlamydomonas reinhardtii* // *J. Biol. Chem.* –1983. – **258**(2). – P. 1026–1031.
3. *Lien S., Racker E.* Preparation and assay of chloroplast coupling factor CF_1 // *Methods Enzymol.* –1971. – 23. – P. 547–555.
4. *Tiedge H., Liinsdorf H., Schafer G., Schairer H. U.* Subunit stoichiometry and juxtaposition of the photosynthetic coupling factor 1: Immunoelectron microscopy using monoclonal antibodies // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* –1985. – **82**. – P. 7874–7878.
5. *Mills J.D., Mitchell P.* Thiol modulation of the chloroplast protonmotive ATPase and its effect on photophosphorylation // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1984. – Vol. 764, № 1. – P. 93–104.
6. *Мальян А.Н.* Некаталитические нуклеотидсвязывающие центры: свойства и механизм участия в регуляции активности АТФ-синтаз // *Успехи биол. хим.* – 2013. –53. – P.297– 322. *Malyan A. N.* Noncatalytic nucleotide binding sites:

Properties and mechanism of involvement in ATP synthase activity regulation // Uspekhi biol. chem. . – 2013. –53. – P.297– 322.

7. Семеніхін А.В., Золотарьова О.К. Ідентифікація карбоангідразної активності, асоційованої з білковими комплексами фотосинтетичних мембран хлоропластів шпинату// Доповіді НАН України –2014.– № 6. – С.151–155.
УДК 544.433.3+543.429.22+544.653.2.3

Суховєєв О.В., Хільчевський О.М., Кононець Л.А., Вовк А.І.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ МОНО- ТА БІРАДИКАЛІВ НА ОСНОВІ АДАМАНТАНУ З АСКОРБАТОМ В МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ

Методом ЕПР-спектроскопії було досліджено особливості взаємодії нітроксильних радикалів на платформі адамантану з аскорбіною кислотою в біоміметичних системах. Встановлено, що моно- і бірадикали на основі адамантану за наявності ліпосом виявляють більшу стійкість до аскорбату в порівнянні з 4-гідрокси-2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксидом.

Ключові слова: ЕПР-спектроскопія, нітроксильні радикали, аскорбінова кислота, ліпосоми, TEMPOL, похідні адамантану.

The EPR spectroscopy was used to study the properties of nitroxide radicals based on adamantane scaffold by interaction with ascorbic acid in biomimetic systems. It was found that adamantane mono- and biradicals in the presence of liposomes exhibit a greater resistance to ascorbate in comparison with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl.

Key words: EPR spectroscopy, nitroxyl radicals, ascorbic acid, liposomes, TEMPOL, adamantane derivatives.

Методом ЕПР-спектроскопії було досліджено особливості взаємодії нітроксильних радикалів на платформі адамантану з аскорбіною кислотою в біоміметичних системах. Установлено, що моно- і бірадикали на основі адамантану при наявності ліпосом проявляють більшу стійкість до аскорбату порівняно з 4-гідрокси-2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксидом.

Ключевые слова: ЕПР-спектроскопія, нітроксильні радикали, аскорбінова кислота, ліпосоми, похідні адамантану.

Стабільні нітроксильні радикали застосовуються як спінові мітки та зонди в біологічних та фізико-хімічних дослідженнях. В модельних біологічних системах цей метод дозволяє вивчати конформаційні перетворення, що відбуваються з біополімерами, дає змогу охарактеризувати оточення комплексу, що утворюється, а також отримати інформацію про рухливість мембран і фазові переходи [1, 2]. Крім того, нітроксильні радикали можуть бути використані як антиоксиданти [3].

Окисно-відновні процеси є одним із важливих і перспективних напрямків сучасних досліджень. Одним із антиоксидантів, що містяться в живих клітинах, є аскорбат, який здатний відновлювати нітроксиди до відповідного гідроксиламіну [4]. Синтез і дослідження нових нітроксильних

радикалів може бути спрямовано в різних напрямках: отримання нітрокисільних радикалів, які будуть стійкими до дії аскорбінової кислоти; дослідження нітрокисільних радикалів, чутливих до дії аскорбінової кислоти з метою встановлення її концентрації в біологічних системах [5, 6].

Метою наших досліджень було вивчення властивостей нових нітрокисільних моно- та бірадикалів на платформі адамантану при взаємодії з аскорбатом в різних модельних системах. Для порівняння обрали 4-гідрокси-2,2,6,6-тетраметилпіперидиніл-N-оксил (4-гідрокси-ТЕМРО) [7, 8].

Нітрокисільні радикали на платформі адамантану є досить рухливими і на відміну від 4-гідрокси-ТЕМРО проявляють ліпофільні властивості, що сприяє включенню їх в мембранну структуру [9, 10]. Хімічна структура досліджених сполук наведена на рис. 1.

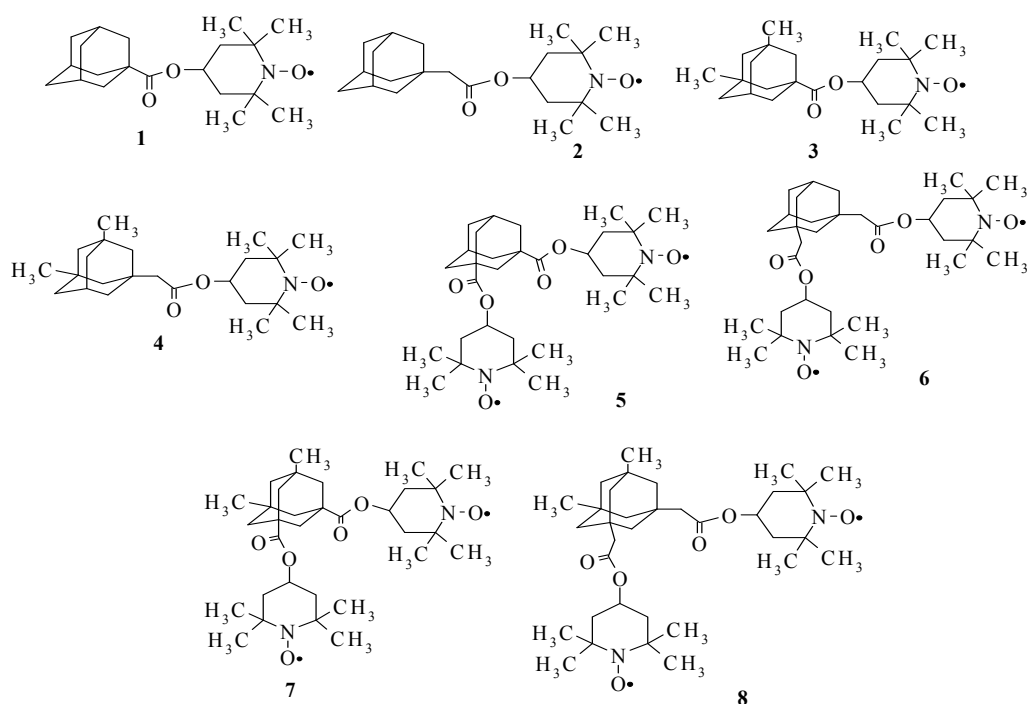


Рис 1. Хімічна структура радикалів на платформі адамантану, що досліджувались.

Експериментальна частина

Приготування ліпосом здійснювали за методом ультразвукової соніфікації [11]. До наважки яєчного фосфатидилхоліну (0,08г) додавали 4,5 мл спирту, 0,5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М розчину нітрокисільного радикалу. Одержану суміш випарювали при $T=55^{\circ}\text{C}$. Отриману ліпідну плівку змивали 5 мл буферу (0,1 М трис-НСІ, рН 7,4). Гетерогенну систему витримували під впливом ультразвуку впродовж 15 хв з частотою $22 \pm 0,165$ кГц в кавітаційному режимі (дезінтегратор «type UD-11», ТЕСНРАN, Польща). Для попередження перегрівання, комірку з суспензією ліпосом поміщали на льодову баню. Розчини нітрокисільного тетрарадикалу додавали безпосередньо при приготуванні ліпосом. Для осадження пилу та багатошарових везикул суспензію ліпосом центрифугували протягом 2 хв. Працювали з надосадовим шаром.

ЕПР дослідження проводили на ЕПР спектрометрі Varian E-3 X- діапазону (9 ГГц). При цьому підготовлені зразки вміщували в капіляри з внутрішнім

діаметром 3 мм, які далі розташовували в стандартних кварцових ампулах. Для калібрування приладу записували спектри стандартних зразків з відомими значеннями g-фактора Mn^{2+}/MgO (3 та 4 лінії). Параметри експерименту склали: частота і потужність мікрохвильового випромінювання – 9,11 ГГц та 0,5 мВ, відповідно; частота модуляції – 100 кГц; інтенсивність модуляції – 3,2 Гс; діапазон сканування – 50 Гс з напруженістю магнітного поля в центрі 3210 Гс; постійна часу – 1 с; час розгортки – 4 хв.

Результати та обговорення.

Дослідження проводилися в буферному розчині трис-НСІ з рН 7,4 та в розчині ліпосом з рН 7,4. Загальний вигляд спектрів ЕПР досліджених сполук у системі вода-етанол має вигляд, характерний для більшості нітроксильних радикалів і складається з трьох компонентів. Введення адамантильних радикалів в систему, яка містить ліпосоми, приводило до зміни форми їх спектрів в порівнянні з буферним середовищем. Це пов'язано з тим, що ці радикали здатні інкорпоруватись в ліпідний шар і, відповідно, швидкість їх обертання змінюється. Лише спектр 4-гідрокси-ТЕМРО не змінювався, адже цей стабільний радикал не має таких ліпофільних властивостей і залишається у водній фазі.

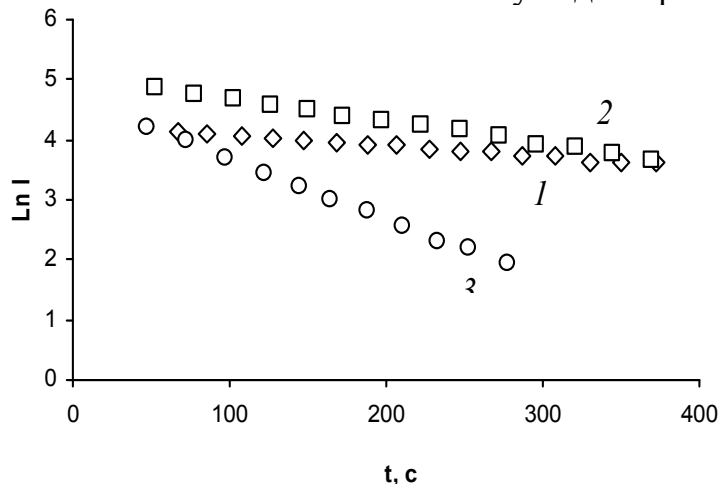


Рис. 2. Швидкість взаємодії нітроксильних радикалів з аскорбатом в буфері трис-НСІ (рН 7,4) де: 1- радикал 2, 2- радикал 6, 3- 4-гідрокси-ТЕМРО. Концентрація нітроксильного радикалу - $5 \cdot 10^{-4}$ М, концентрація аскорбату - $1 \cdot 10^{-3}$ М.

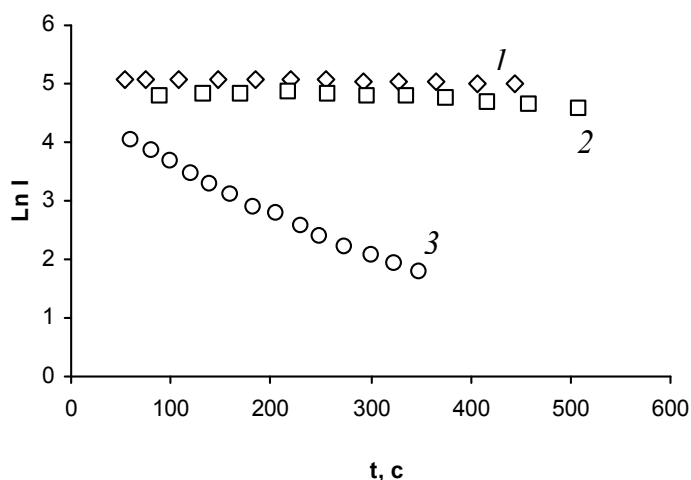


Рис. 3. Швидкість взаємодії нітроксильних радикалів з аскорбатом в присутності ліпосом при рН 7.4 де: 1- радикал 2, 2- радикал 6, 3- 4-гідрокси-ТЕМРО. Концентрація нітроксильного радикалу - $5 \cdot 10^{-4}$ М, концентрація аскорбату - $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Ступінь інтеграції нітроксильних радикалів **1-8** в ліпідний шар ліпосом оцінювали за залишковим сигналом після додавання розчину фериціаніду калію, який не впливав на інтенсивність і форму спектрів ЕПР вільних радикалів в ліпосомальній структурі.

Виявилось, що монарадикали **1-4** більшою мірою інкорпорується в ліпосоми, в той час як бірадикали **5-8** залишаються більш доступними, можливо через стеричні ускладнення їх входження до ліпідного шару.

Проведені кінетичні дослідження показали, що моно- та бірадикали на основі адамантану реагують з аскорбатом повільніше, ніж 4-гідрокси-ТЕМРО як в буферному розчині (рис. 2) так і в розчині ліпосом (рис. 3).

На основі кінетичних даних зниження інтенсивності сигналу ЕПР нітроксильних радикалів при взаємодії з аскорбатом було розраховано константи швидкості псевдопершого порядку k_1 . Із залежності констант швидкості k_1 від концентрації аскорбату було отримано значення констант швидкості другого порядку k_2 (табл. 1) для буферних і ліпосомальних систем, відповідно.

Результати проведених досліджень демонструють залежність швидкості взаємодії нітроксильних радикалів з аскорбатом від будови радикалу та особливостей біоміметичного середовища. Як видно з таблиці, нітроксильні радикали на основі адамантану в усіх випадках мають нижчі значення констант швидкості взаємодії з аскорбатом в порівнянні з 4-гідрокси-ТЕМРО. При цьому в ліпосомальній системі значення k_2 взаємодії нітроксильних радикалів з аскорбатом є дещо меншими для монарадикалів **1-4** ніж для бірадикалів **5-8**.

Таблиця 1.

Константи швидкості другого порядку k_2 взаємодії нітроксильних радикалів на платформі адамантану та 4-гідрокси-ТЕМРО з аскорбатом в трис-НСІ буфері (рН 7,4) та в ліпосомах з яєчного лецитину.

Нітроксильні радикали	Трис-НСІ буфер, рН 7,3	Ліпосоми з яєчного лецитину
	$k_2, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
1	0,0052	0,0010
2	0,0023	0,0007
3	0,0015	0,0007
4	0,0014	0,0027
5	0,0028	0,0017
6	0,0026	0,0026
7	0,0251	0,0042
8	0,0017	0,0030
4-гідрокси-ТЕМРО	0,0189	0,0156

Отже, особливості взаємодії нітроксильних радикалів на основі адамантану з аскорбатом в модельних системах, в залежності від будови, мають бути враховані при їх використанні як спінових зондів для дослідження мембранних структур.

Література

1. Sato S., Yamaguchi M., Nagai A. *et al.* Evaluation of glucose-linked nitroxide radicals for use as an in vivo spin-label probe // Spectroch. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr. – 2014. – Vol. 124. – Iss. 24. – P. 322–327.

2. Brgles M., Miroslavljević K., Noethig-Laslo V. *et al.* Spin-labelling study of interactions of ovalbumin with multilamellar liposomes and specific anti-ovalbumin antibodies // *Int. J. Biol. Macrom.* – 2007. – Vol. 40. – Iss. 4. – P. 312–318.
3. Cimato A. N., Piehl L. L., Facorro G. B. *et al.* Antioxidant effects of water- and lipid-soluble nitroxide radicals in liposomes // *Free Radical Biol. Med.* – 2004. – Vol. 37– Iss.12 – P.2042–2051.
4. Bobko A. A., Kirilyuk I. A., Grigor'ev I. A. *et al.* Reversible reduction of nitroxides to hydroxylamines: Roles for ascorbate and glutathione // *Free Radical Biol. Med.* – 2007. – Vol. 42– Iss. 3. – P. 404–412.
5. Emoto M. C., Yamada K., Yamato M., Fujii H. G. Novel ascorbic acid-resistant nitroxide in a lipid emulsion: An efficient brain imaging contrast agent for MRI of small rodents // *Neurosc. Lett.* - 2013. – Vol. 546. – P. 11–15.
6. Matsuoka Y., Yamato M., Yamasaki T. *et al.* Rapid and convenient detection of ascorbic acid using a fluorescent nitroxide switch // *Free Radical Biol. Med.*– 2012. – Vol. 53. – Iss. 11. – P. 2112-2118.
7. Ihara H., Matsumoto N., Shino Y. *et al.* An automated assay for measuring serum ascorbic acid with use of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy, free radical and o-phenylenediamine// *Clin.Chim.Acta.* –2000 – Vol. 301– Iss. 1-2. – P. 193–204.
8. Wilcox C. S. Effects of tempol and redox-cycling nitroxides in models of oxidative stress// *Review Article Pharm. & Therapeutics.*–2010–Vol.126– Iss.2. – P. 119–145.
9. Вовк А.И., Харченко О.В., Харитоненко А.И. и др. Гидрофобные нитроксильные радикалы – ингибиторы окисления линолевого спирта 5-липноксигеназой // *Биоорг. химия.* – 2004. – N. 30. – С. 436–441.
10. A. K. Melnyk, O. V. Sukhoveev, L. A. Kononets *et al.* An EPR spin probe study of liposomes from sunflower and soybean phospholipids // *Journal of Liposome Research.* – 2016 – Vol. 26– Iss. 1. – P. 80–86.
11. Мухамадияров Р.А., Веремеев А.В., Марцияш Н.Е., Зинчук В.Г. Влияние α -токоферола на динамику процесов ліпопероксидації в ліпосомах, отриманих методами ультразвукової соніфікації та екструзії, при різних температурах зберігання // *Біологічні науки.* - 2012. №6. – 566–570.

УДК 577.152.313:547.639

Труш В.В., Булденко В.М., Кононець Л.А., Вовк А.І.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ІНГІБУВАННЯ РТР1В ФОСФОНАТНИМИ ПОХІДНИМИ КАЛІКСАРЕНІВ

На прикладі людської протеїнтирозинфосфатази 1В і моно- та біс-заміщених фосфонатних похідних калікс[4]арену проведено аналіз одно- та двостадійних механізмів утворення комплексів РТР1В-ліганд.

На прикладі людської протеїнтирозинфосфатази 1В а також моно- и бис-замещенных фосфонатных производных калікс[4]арена проведено аналіз одно- и двустадійних механізмів формування комплексів РТР1В-ліганд.

Using human protein tyrosine phosphatase 1B, mono- and bis-substituted calix[4]arene derivatives, the single-step and two-step mechanisms of enzyme-inhibitor complex formation were analyzed.

Ключові слова: протеїнтирозинфосфатази, інгібітори, кінетика інгібування

Аналіз кінетичних закономірностей взаємодії біологічно активних сполук з їх мішенями є важливим для дизайну сучасних лікарських препаратів [1, 2]. Знання про детальні механізми асоціації та дисоціації комплексів синтетичних і природних лігандів з білками дають можливість конструювати нові біоактивні сполуки та прогнозувати їх ефективність і тривалість дії *in vivo*.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України проводяться дослідження інгібіторів фосфатаз, в тому числі кінетичних особливостей інгібування людських протеїнтирозинфосфатаз [3, 4]. Відомо, що рівень фосфорильованості білкових молекул контролюється протеїнтирозинкіназами і протеїнтирозинфосфатазами [5]. В людському організмі знайдено більше сотні протеїнтирозинфосфатаз (РТРаз), що гідролізують фосфотирозинові залишки білків і виступають як модулятори сигнальної трансдукції. Зміни в активності таких фосфатаз можуть сприяти розвитку патологій, включаючи рак, метаболічні та автоімунні хвороби. Таким чином, РТРази можуть бути перспективними терапевтичними мішенями для розробки нових лікарських препаратів [6].

Останнім часом значні зусилля спрямовано на вивчення людської протеїнтирозинфосфатази 1В (РТР1В), висока експресія якої спостерігається в інсулін-чутливих тканинах. Встановлено, що надлишкова активність цього ензиму приводить до зниження рівня фосфорильованості амінокислотних залишків тирозину в структурі інсулінового та лептинового рецепторів, що спричиняє зменшення їх спорідненості до відповідних гормонів. Доведено, що миші з нокауттованим геном РТР1В мають підвищену чутливість до інсуліну та не схильні до надлишкової ваги, тобто, інгібітори РТР1В можуть бути застосовані для лікування діабету 2 типу та ожиріння [7]. Синтетичні і природні інгібітори РТР1В інтенсивно вивчаються, однак, на даний час ефективних препаратів для лікування діабету 2 типу або ожиріння, дія яких полягала б у блокуванні активності РТР1В, ще не впроваджено.

Раніше нами було встановлено, що фосфорильовані макроцикли здатні ефективно інгібувати активність лужної фосфатази та бактеріальної протеїнтирозинфосфатази з Єрсинії [8, 9]. Тому як можливі інгібітори РТР1В нами було вивчено ряд похідних калікс[4]аренів з ковалентно закріпленими залишками фосфонових кислот. Ми припустили, що такі фосфонати, що є біоізостерними аналогами моноалкілфосфатів, здатні зв'язуватись в активному центрі фосфатаз, імітуючи приєднання білкового субстрату. В роботі використовували моно- та біс-заміщені фосфонатні похідні каліксаренів, синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України [8, 9].

Результати досліджень показали, що отримані інгібітори здатні ефективно та селективно впливати на активність РТР1В з IC_{50} від мікромольного до наномольного діапазона значень [10–13]. При цьому нами було встановлено, що за наявності інгібітора в усіх випадках кінетика гідролізу 4-нітрофенілфосфату, що його каталізує РТР1В, не є лінійною (рис. 1).

З літературних джерел відомо, що зміна швидкості гідролізу субстрату за наявності інгібітора може бути обумовлена інактивацією ензиму або повільним формуванням комплексу ензим-інгібітор [14]. Додаткові дослід з розведенням реакційної суміші показали, що при розбавленні реакційної суміші без інгібітора початкова швидкість ензиматичної реакції зменшується приблизно в 5 разів, тоді як за наявності інгібітора таке розбавлення приводило до зменшення початкової швидкості лише приблизно вдвічі. Це свідчить про оборотний характер впливу інгібіторів на активність РТР1В.

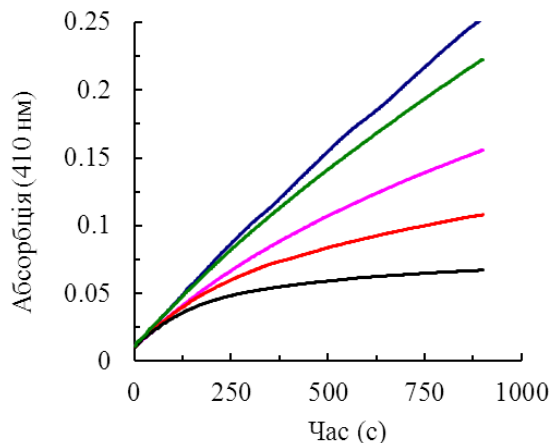


Рис. 1. Кінетика гідролізу 4-нітрофенілфосфату, що його каталізує РТР1В за наявності фосфорильованого калікс[4]арену (контрольний дослід та концентрації 0,5 мкМ, 1 мкМ 1,5 мкМ та 2,5 мкМ). Концентрація субстрату дорівнювала 2 мМ.

Аналіз даних показав, що характер кінетичних кривих залежить від порядку змішування реагентів. Якщо реакцію розпочинали додаванням ензиму до суміші, що попередньо термостатувалася, то початкові швидкості ензиматичної реакції (при одних і тих же концентраціях субстрату) мало залежали від концентрації інгібітора, проте з часом активність ензиму знижувалась пропорційно концентрації інгібітора. У випадку, коли реакцію розпочинали додаванням субстрату (після термостатування ензиму в присутності функціоналізованого калікс[4]арену), початкова швидкість ензиматичної реакції залежала від концентрації інгібітора. За допомогою графічної залежності $1/V_{ст}$ від $1/[S]$ було охарактеризовано механізм інгібування РТР1В фосфорильованими похідними каліксаренів. Отримані залежності свідчать про конкурентний тип інгібування, тобто, макроциклічні інгібітори зв'язуються в активному центрі ензиму, конкуруючи з субстратом. Рівновага між ензимом, інгібітором та їх комплексом встановлюється не відразу, тобто максимальний вплив інгібітора досягається з часом.

Для визначення механізму повільного облаштування інгібіторів при комплексоутворенні з ензимом було проаналізовано залежність початкової швидкості процесу гідролізу субстрату від концентрації інгібітора, а також розраховано константи швидкості оборотної реакції псевдопершого порядку (k_{app}). Аналіз отриманих даних показав, що похідні калікс[4]аренів здатні взаємодіяти з РТР1В за двома основними механізмами [15].

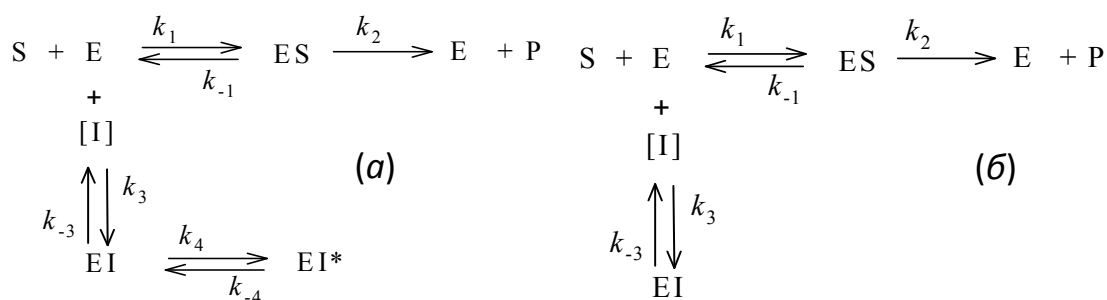


Рис. 2. Можливі механізми утворення комплексу ензим-інгібітор: (а) двостадійний механізм у випадку біс-заміщеного каліксарен- α -кетофосфонату; (б) одностадійний механізм у випадку моно-заміщеного каліксаренметиленбісфосфонату.

За одним із механізмів (двостадійним) за наявності біс-заміщеного каліксарен- α -кетофосфонату спочатку відбувається швидке формування першого комплексу EI, який потім повільно трансформується в наступний стійкіший комплекс EI* (рис. 2 (а)) [12, 13]. При цьому початкова швидкість гідролізу субстрату не залежала від наявності інгібітора, а значення уявної константи швидкості, що спостерігається для облаштування макроциклу (k_{app}), зростало лінійно зі збільшенням його концентрації. Розраховані значення k_4 і k_{-4} становили приблизно $0,0042 \text{ c}^{-1}$ і $0,0017 \text{ c}^{-1}$.

В іншому випадку при дії моно-заміщеного каліксаренметиленбісфосфонату (рис. 2 (б)) початкова швидкість V_0 гідролізу штучного субстрату, що його каталізує РТР1В, залежить від концентрації інгібітора. Це вказує на те, що швидкість встановлення рівноваги на стадії формування комплексу EI є значно нижчою за швидкість встановлення рівноваги на стадії переходу до комплексу EI* і механізм є одностадійним [15]. Розраховані значення k_3 і k_{-3} становили приблизно $3,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ і $0,0024 \text{ c}^{-1}$.

Література

1. Copeland R.A. The dynamics of drug-target interactions: drug-target residence time and its impact on efficacy and safety. // *Expert Opin. Drug. Discov.* – 2010. – Vol. 5. № 4. – P. 305–310.
2. Swinney D. C. The role of binding kinetics in therapeutically useful drug action. // *Curr. Opin. Drug. Discov. Devel.* – 2009. – Vol. 12 № 1. P. 31–39.
3. Kobzar O. L. Fullerene derivatives as a new class of inhibitors of protein tyrosine phosphatases / V. V. Trush, V. Yu. Tanchuk, A. V. Zhilenkov, P. A. Troshin, A. I. Vovk // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 24 № 14. – P. 3175–3179.
4. Труш В. В. Інгібування протеїнтирозинфосфатаз фосфоновими кислотами на платформі калікс[4]арену і тіакалікс[4]арену / В. Ю. Танчук, Л. А. Кононець, А. Б. Драпайло, В. І. Кальченко, А. І. Вовк, В. П. Кухар // *Доповіді НАН України.* – 2012. – Vol. 3. – P. 145–150.
5. Cohen P. The regulation of protein function by multisite phosphorylation / P. Cohen // *Trends Biochem. Sci.* – 2000. – Vol. 25. – P. 596–601.
6. Tonks N. K. Protein tyrosine phosphatases: from genes, to function, to disease / N. K. Tonks // *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* – 2006. – Vol. 7. – P. 833–846.
7. Tonks N. K. РТР1В: From the sidelines to the front lines! // *FEBS Lett.* – 2003. – Vol. 546. – P. 140–148.

8. Vovk A. Calix[4]arene-methylenebisphosphonic acids as calf intestine alkaline phosphatase inhibitors / V. Kalchenko, S. Cherenok, V. Kukhar, et. al // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2. – P. 3162–3166.
9. Vovk A. I. Inhibition of Yersinia protein tyrosine phosphatase by phosphonate derivatives of calixarenes / L. A. Kononets, V. Yu. Tanchuk, S. O. Cherenok, et. al // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 20. – P. 483–487.
10. Trush V. V. Calix[4]arene methylenebisphosphonic acids as inhibitors of protein tyrosine phosphatase 1B / S. O. Cherenok, V. Yu. Tanchuk, V. P. Kukhar, V. I. Kalch–5623.
11. Trush V. V. Phosphonate monoesters on a thiacalix[4]arene framework as potential inhibitors of protein tyrosine phosphatase 1B / S. G. Kharchenko, V. Yu. Tanchuk, V. I. Kalchenko, A. I. Vovk // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – Vol. 13. № 33. – P. 8803–8806.
12. Trush V. V. Calix[4]arene α -hydroxymethylphosphonic acids as potential inhibitors of protein tyrosine phosphatases / V. Y. Tanchuk, S. O. Cherenok, V. I. Kalchenko, A. I. Vovk // *J. Org. Pharm. Chem.* – 2014. – Vol. 12. – P. 39–42.
13. Trush V. V. Evaluation of inhibition of protein tyrosine phosphatase 1B by calixarene-based α -ketophosphonic acids / V. Y. Tanchuk, S. O. Cherenok, V. I. Kalchenko, A. I. Vovk // *Chem. Biol. Lett.* – 2015. – Vol. 2. № 1. – P. 1–5.
14. Michael J. S. Slow-binding inhibition: the general case / J. F. Morrison, W. W. Cleland // *Biochim. Biophys. Acta* – 1996. – Vol. 1298. – P. 78–86.
15. Golicnik M. Slow-binding inhibition: a theoretical and practical course for students / J. Stojan // *Mol. Biol. Educ.* – 2004. – Vol. 32. – P. 228–235.

УДК: 631.414.3:631.445.24

Хаданович А.В., Козел Д.А., Разводовская Е.В.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**ОСОБЕННОСТИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУПЕСЧАНОЙ ПОЧВЫ В ХОДЕ
СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II)**

В статье рассмотрены особенности протолитических реакций, протекающих в системе твердая фаза – почвенный раствор в ходе сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы. Значение рН почвенной вытяжки в ходе сорбционного процесса снижалось в среднем на 2 единицы, что может быть обусловлено процессами гидролиза катионов тяжелых металлов, адсорбцией гидролизованых форм, вытеснением в раствор ранее адсорбированных ионов водорода и коадсорбцией ОН-групп при поглощении катионов тяжелых металлов.

In the article the peculiarities of protolytic reactions in the system solid phase – soil solution during the sorption of ions Cu^{2+} and Ni^{2+} soil absorbing complex of sod-podzolic sandy loam soil. The pH of the soil extracts during the sorption process decreased on average by 2 units, which may be due to the processes of hydrolysis of heavy metal cations, adsorption of the hydrolyzed forms, the displacement in the

solution previously adsorbed hydrogen ions and coadsorbed OH-groups in the absorption of heavy metal cations.

Ключевые слова: почва, сорбция, протолитические, медь, никель, обмен, кислотность, почвенный, поглощающий, комплекс.

Почва – это весьма специфический компонент биосферы, поскольку она не только геохимически аккумулирует компоненты загрязнений, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Микроэлементы, поступающие из различных источников, попадают в конечном итоге на поверхность почвы, и их дальнейшая судьба зависит от её химических и физических свойств. Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в почвах гораздо больше, чем в других частях биосферы, и загрязнение почв, особенно тяжёлыми металлами, по-видимому, практически вечно [1].

Тяжелые металлы – группа химических элементов плотностью более 5 г/см³ с относительной атомной массой более 40 а.е.м. [2]. Наиболее распространенными из них в почвах являются медь, свинец, никель, кобальт, цинк, кадмий и некоторые другие. Наиболее токсичными являются ртуть, медь, никель, свинец, кобальт, кадмий, которые хорошо сорбируются почвой [1].

Почвенная экосистема обладает буферностью по отношению к токсикантам, которая связана с некоторыми ее характеристиками: реакция среды, содержание органического вещества и другими. Один из основных типов ионных реакций, протекающих в почвенных растворах – это протолитические (кислотно-основные) реакции. К ним относят химические процессы, суть которых заключается в переносе протона от одних реагирующих веществ к другим. К протолитическим реакциям относятся различные реакции диссоциации, нейтрализации и гидролиза. Так, в результате гидролиза нарушается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется рН. В ионной форме реакция выглядит как взаимодействие ионов вещества с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или других ионов (гидроксо-и гидроксоаквакомплексов).

Ещё одной важной характеристикой почвы является её кислотность. Кислотность почвы – одно из важнейших свойств многих почв, обусловленное наличием водородных ионов в почвенном растворе, а также обменных ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе [3].

Кислотность почвенных растворов обусловлена присутствием свободных органических кислот или других органических соединений, содержащих кислые функциональные группы, свободными минеральными кислотами (главным образом это угольная кислота), а также других компонентов, проявляющих кислотные свойства [4].

Почвенный поглощающий комплекс есть совокупность минеральных, органических и органо-минеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Требование высокой дисперсности частиц, образующих почвенный поглощающий комплекс, вытекает из природы ионообменных процессов, которые в системе твердая фаза-раствор являются

поверхностными реакциями, обусловленными существованием зарядов на поверхности почвенных частиц. Следовательно, в ионообменной поглотительной способности почв важную роль играют удельная поверхность почвенных частиц и их размеры. Вместе с тем четких границ, определяющих принадлежность почвенных частиц к ППК, не существует, поскольку ионообменной поглотительной способностью обладают практически все компоненты почвенной массы независимо от их размеров, величина этой способности в значительной мере зависит от состава, свойств частиц, организации материала и других факторов. Важная роль в ионообменной поглотительной способности почв принадлежит окисным формам металлов [1, 4, 5]. Например, содержание меди в почвенных растворах достаточно велико. Медь находится в почве в виде Cu^{2+} , Cu^+ , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$, CuO_2^{2-} и другие. Информация о ионных формах никеля в почвенном растворе весьма ограничена, однако, по данным Гаррелса и Крайста, такие его формы, как Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^- и $\text{Ni}(\text{OH})_3$, вероятно, могут наблюдаться в тех случаях, когда этот элемент не полностью связан в хелатные комплексы [1].

Целью работы явилось изучение изменения рН раствора почв при внесении различных доз солей меди (II) и никеля (II).

Объектом исследования явилась дерново-подзолистая супесчаная почва, образцы которой были отобраны на территории санаторно-курортной зоны Ченки. Отбор был проведён на глубине 0-20 см по стандартной методике [6]. Определение концентрации ионов водорода в почвенном растворе проводили потенциометрическим методом [7].

Схема опыта: к навескам почвы массой 2 г добавили раствор соли меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в диапазоне концентраций от 10^{-3} моль/л до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, залили 20 мл воды и оставили на 24 часа для взаимодействия. Измеряли рН почвенного раствора потенциометрическим методом на рН-метре рН-150. Результаты опыта приведены в таблице.

Таблица

Значения рН почвенного раствора при внесении растворимых солей меди (II) и никеля (II) ($n=3$, $p=0.95$, $\Delta x=5-7\%$)

C_M (соли), моль/л	0	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$
рН почвенного раствора при внесении соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,9	4,86	4,79	4,52	4,4
рН почвенного раствора при внесении соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,9	4,5	4,4	4,2	3,9

Значения рН почвенного раствора до внесения солей составил 5,9 единиц. По истечению времени взаимодействия почвенного поглощающего комплекса исследуемой почвы значения кислотности изменились. В итоге, кислотность почвенного раствора увеличилась на 1,5 единицы в случае внесения солей никеля (II) и на 2 единицы в случае внесения в почву солей меди (II).

Такое изменение кислотности почвенного раствора связано, вероятно, с процессами гидролиза катионов тяжелых металлов, адсорбцией гидролизованых форм, вытеснением в раствор ранее адсорбированных ионов водорода и коадсорбцией OH^- -групп при поглощении катионов тяжелых металлов.

Литература

1. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас; Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
2. Сакиева, З.Ж. Уровень загрязнения почв тяжёлыми металлами в РК / Сакиева З.Ж., Крамбаева А.А. // Вестник КазНТУ. – 2015. – №4. – С. 98–99.
3. Академик – большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://dic.academic.ru/>
4. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник / Д.С. Орлов – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985. – 376 с.
5. Пинский, Д.Л. Ионообменные процессы в почвах / Д.Л. Пинский – Пушкино. 1997. – С. 18–19.
6. Воробьёва, Е.В. Большой практикум: Практик. Пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / Е.В. Воробьёва, Т.В. Макаренко – Гомель: Мин. образов. РБ, УО «ГГУ им. Ф.Скорины», 2005. – 87 с.
7. Герасимова, Н.С. Потенциметрические методы анализа: Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии / Н.С. Герасимова – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2010. – 44 с.

УДК: 533.9.082.5:631.414.3:546.56:631.445.24

Хаданович А.В., Кот С.В., Власенко Е.А.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА рК – СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ СОРБИЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУПЕСЧАНОЙ ПОЧВОЙ

В статье рассматриваются вопросы, связанные с изучением сорбции ионов меди (II) методом рК-спектроскопии. Показано, что при внесении ионов Cu^{2+} в почву наблюдается преимущественное поглощение исследуемого катиона почвенным поглощающим комплексом с участием функциональных групп, имеющих рК 4,2; 7,5; 8,3; 9,3, что соответствует аминным, карбоксильным и фенольным группам.

The article deals with issues related to the study of sorption of copper (II) ions by рК-spectroscopy. When researchers bring Cu^{2+} ions into the soil there is preferential uptake of cation by absorbing soil complex with functional groups with рК 4.2; 7.5; 8.3; 9.3, which corresponds to an amine, carboxyl and phenolic groups.

Ключевые слова: почва, медь, сорбция, рК-спектроскопия, емкость, поглощение.

В настоящее время существует экологическая проблема загрязнения почв. К приоритетным загрязнителям относят тяжелые металлы. Сельскохозяйственные земли загрязнены медью, цинком, свинцом, никелем и другими металлами. Изменить создавшееся положение, устранить негативные последствия загрязнения, тяжелыми металлами, провести реабилитацию загрязненных почв помогут организация регионального почвенно-экологического мониторинга, оценка антропогенной нагрузки по районам и степени загрязнения основных типов почв [1]. Изучение протолитических свойств почвы, установление

характера поглощения ионов металлов, определение констант ионизации, характера функциональных групп почвенного поглощающего комплекса, участвующих в процессах сорбции является актуальным.

Цель работы - изучение особенностей протолитических свойств дерново-подзолистой супесчаной почвы в процессе сорбции меди (II).

Объектом исследования является дерново-подзолистая супесчаная почва, отобранная на территории санаторно-курортной зоны «Ченки» г. Гомеля. Основные агрохимические показатели и характеристики определяли по следующим методам: определение рН показателя – потенциометрическим методом; определение содержания органического углерода и суммы обменных оснований кальция и магния – титриметрическим методом; определение содержания сульфат–ионов и подвижного фосфора в почве – фотоколориметрическим [2].

Агрохимические показатели исследуемой почвы характеризуются следующими величинами: значение рН (Н₂О) исследуемой почвы составило 4.72 единиц, содержание гумуса в среднем составило 2,62 %, содержание подвижного фосфора – 125.00 мг/кг, сумма обменных оснований составила 128,00 мг-экв/кг. Полученные данные характеризуют принадлежность данного типа почвы к наиболее распространенным типам почвы Беларуси [3].

Методика проведения сорбционного эксперимента по изучению протолитических свойств почвы: к 50 мл 0,1н нитрата натрия добавляли раствор соли изучаемого катиона с концентрацией – 0,001 моль/л. Полученный раствор приливали к 2 г почвы, оставляли на 24 часа для взаимодействия. По истечении суток проводили потенциометрическое титрование почвенных растворов 0,1 н раствором NaOH (предварительно доведя рН до 3 единиц при помощи 0,1н раствора азотной кислоты). Фиксировали уровень рН при помощи рН-метра (И-160). По полученным данным строили графики. С помощью метода рК-спектроскопии устанавливали характерные особенности поглощения ионов никеля почвенным поглощающим комплексом почвы. Метод рК-спектроскопии - это метод обработки данных, позволяющий из кривой кислотно-основного титрования рассчитать функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемого объекта по величинам рК (-lgK) кислотной диссоциации, рК-спектр – функция распределения.

Расчеты проводились по уравнению Гендерсона-Хассельбаха в форме:

$$pH = pK + \frac{\lg([Ocn.])}{[Kisl.]} \quad (1)$$

где рК – показатель силы бренстедовской кислотности функциональных групп, [Ocn] = α , [Kisl] = 1 - α . Если [Ocn] = [Kisl], то $\alpha = 0,5$.

Результаты потенциметрического титрования приведены на рисунке 1.

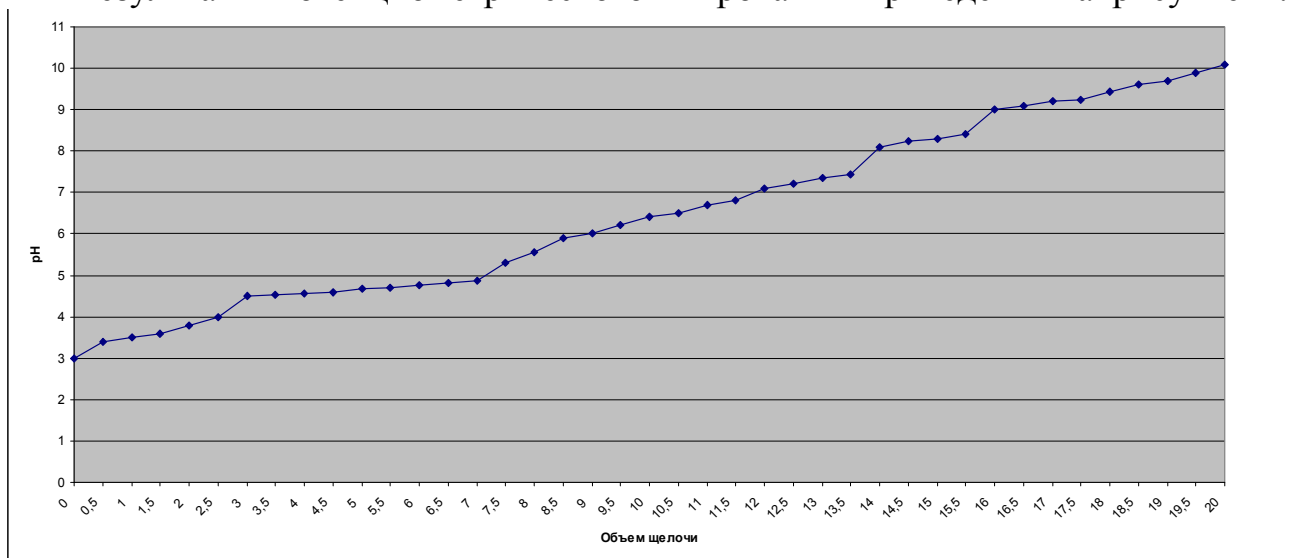


Рисунок 1- кривая титрования $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-3} моль/л) 0,1н р-ом NaOH
 Рассчитывали значение протолитической емкости сорбента по формуле:

$$q = \frac{\Delta V \cdot N_{\text{щ}}}{m} \quad (2)$$

где $N_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи, используемой при титровании, $\Delta V_{\text{щелочи}}$ – разность объемов щелочи, m – навеска почвы (г).

На рис. 2 представлена зависимость значений рК - спектров от значений протолитической емкости сорбента.

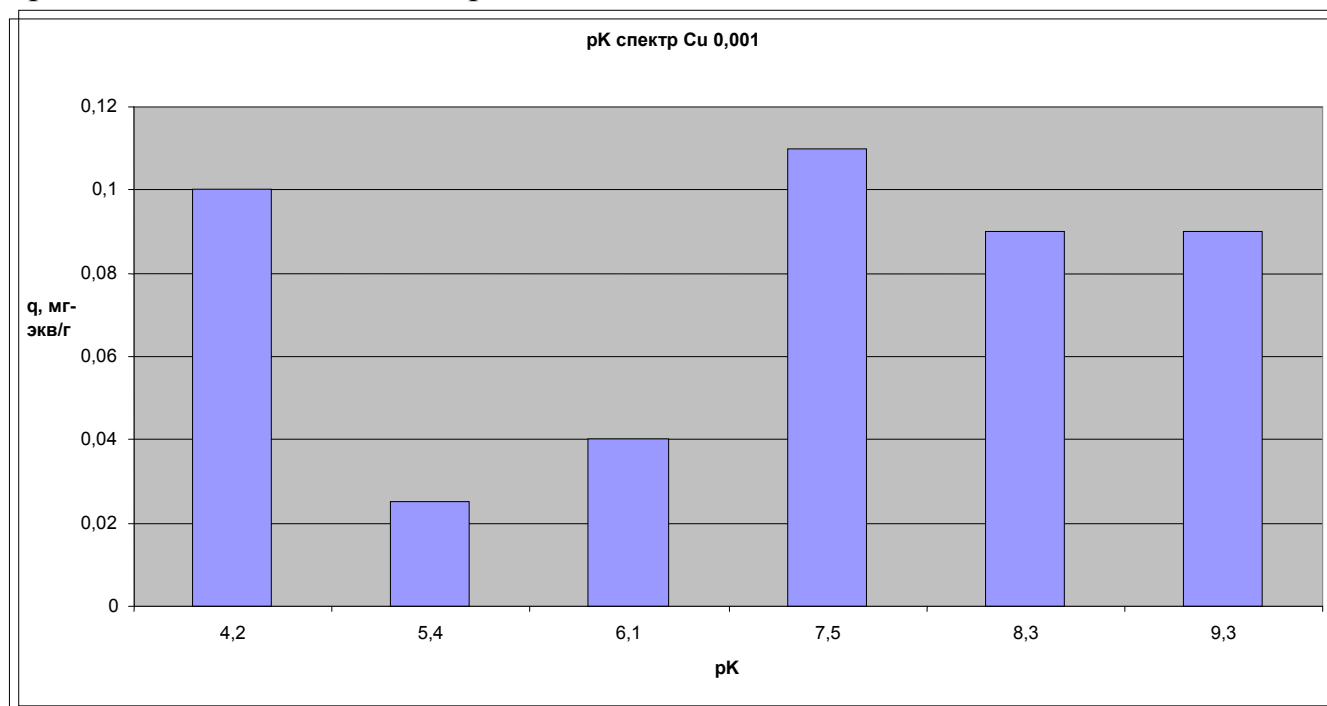


Рис. 2. Зависимость значений рК - спектров от значений протолитической емкости сорбента Cu^{2+} с концентрацией 10^{-3} моль/л

Рассчитанные графически значения рК-спектры наглядно показывают характер обмена ионов H^+ и Cu^{2+} , свидетельствуют о поступлении катионов водорода в почву, высота рК-спектров характеризует степень связывания ионов Cu^{2+} почвенного поглощающего комплекса. Наибольшее связывание

изучаемого катиона отмечается в области рК 4,2; 7,5; 8,3; 9,3, что предположительно, отвечает участию в процессах поглощения следующих функциональных групп $\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$ (рК=4,2); $-\text{COOH}^-$; $\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$ (рК=7,5;9,3) [1]. В ходе исследования рассчитали приращение протолитической емкости по формуле: (3). На рисунке 3 представлена зависимость приращения протолитической емкости сорбента от величины рК-спектров.

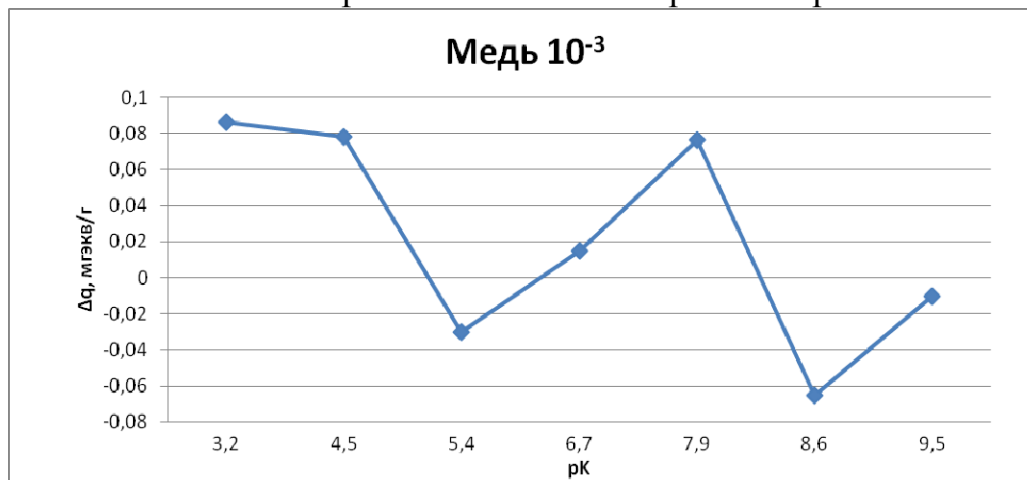


Рис. 3. Зависимость приращения протолитической емкости (Δq) почвы от рК в результате сорбции ионов меди (II)

Таким образом, в ходе проведенного эксперимента установлено, что при внесении ионов Cu^{2+} в почву наблюдается преимущественное поглощение исследуемого катиона почвенным поглощающим комплексом с участием функциональных групп, имеющих рК 4,2; 7,5; 8,3; 9,3, что соответствует аминным, карбоксильным и фенольным группам.

Литература

1. Водяницкий, Ю. Н. Применение уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича для описания поглощения Cu и Zn дерново-карбонатной почвой / Ю.Н. Водяницкий [и др.] // Почвоведение. – 2000. – № 11. – С. 1391 – 1398.
2. Воробьева, Е. В. Большой практикум: Практик. пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / авт.-сост. Воробьева Е.В., Макаренко Т.В.; Мин. образов. РБ, УО «ГГУ им. Ф. Скорины»; – Гомель, 2005.– 87 с.
3. Ладонин, Д. В. Изучение механизмов поглощения меди, цинка и свинца дерново-подзолистой почвой / Д.В. Ладонин [и др.] // Почвоведение. – 2004. – № 5. – С. 537–545.

УДК 37.091.3:54:004

Хаданович А. В., Листопадова В. В., Вильчик А. А.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ В 9 КЛАССАХ

В статье рассматриваются вопросы, связанные с применением информационных технологий при изучении химии в 9 классах средней школы.

Показано, что при объяснении нового материала эффективно использование мультимедийных презентаций и виртуальных опытов. Компьютерный тестовый контроль позволяет быстро осуществить проверку знаний учащихся, однако не может быть объективным, так как существует вероятность случайных ответов.

The article discusses issues related to the use of information technology in the study of chemistry in grade 9 of secondary school. It is shown that the explanation of a new material, the effective use of multimedia presentations and virtual experiments. Computer test control allows you to quickly verify the students' knowledge, however, cannot be objective, because there is a likelihood of random responses.

Ключевые слова: информационный, технологии, технический, средства, обучение, мультимедия, презентации, виртуальный, опыт, компьютер, тесты.

Современное общество неразрывно связано с процессом информатизации. Происходит повсеместное внедрение компьютерных технологий [1]. Использование программных продуктов обеспечивает реализацию таких принципов обучения, как научность, наглядность, доступность, активность и самостоятельность [2].

О качестве химического образования можно судить на основании того, насколько сформированы у школьников знания, умения и ценностные ориентации. Для получения информации о качестве усвоения нового материала учащимися осуществляется контроль результатов обучения [3]. Главное достоинство применения компьютерных технологий при контроле знаний учащихся – быстрота проверки. Использование компьютера становится неотъемлемой составной преподавания любой дисциплины, а изучение роли и места компьютерных технологий в образовательном процессе является предметом многочисленных исследований как ученых-методистов, так и преподавателей-практиков, которые отмечают, что компьютер на уроках химии значительно расширяет и обогащает их. Именно поэтому на сегодняшний день так актуален вопрос об особенностях использования информационных технологий.

Целью работы явилось изучение особенностей эффективности применения компьютерных технологий при обучении и контроле знаний учащихся по химии в 9 классах средней школы.

Объектом исследований явились знания учащихся 9 классов средней школы. Исследования проводились в период с 29.09.2015 – 02.02.2016 года. В педагогическом эксперименте принимали участие 9 «А» и 9 «Б» классы. 9 «А» класс насчитывал 24 ученика, 9 «Б» – 26 учеников. Уровень успеваемости по химии за 2014 – 2015 учебный год по итогам годовой оценки составил в 9 «А» классе – 6,04 балла; в 9 «Б» – 5,92 балла.

В ходе проведения педагогического эксперимента использовались словесные методы (беседа), метод самостоятельной работы (работа с учебником, выполнение тестов в программе MyTest 10.2.0.3) в 9 «А» и 9 «Б» классах, метод иллюстраций при помощи компьютерных технологий использовался в 9 «А» классе.

Параметры учебной деятельности учащихся рассчитывали по следующим формулам [4]:

$$\text{Средний балл} = \frac{\text{Количество баллов}}{\text{Количество учащихся}};$$

$$\% \text{ Успеваемости учащихся} = \frac{\text{Количество баллов (5 - 10)}}{\text{Количество учащихся}} \times 100\%;$$

Степень обученности учащихся (СОУ)

$$\text{СОУ} = \frac{K1(10) \times 100\% + K2(9) \times 96\% + K3(8) \times 90\% + K4(7) \times 74\% + K5(6) \times 55\% + K6(5) \times 45\% + K7(4) \times 40\% + K8(3) \times 32\% + K9(2) \times 20\% + K10(1) \times 12\%}{K}$$

где, K1(10), K2(9), ... - количество учащихся, получивших соответственно 10, 9, 8, ... баллов; K – общее количество аттестованных учащихся.

За период проведения педагогического эксперимента разработаны план-конспекты и проведены уроки химии в девярых классах с применением информационных технологий по темам разделов: «Неметаллы» и «Углеводороды».

При изучении нового материала использовались различные виды элементов компьютерных технологий, такие как: мультимедийные презентации, видеоролики химических опытов, проверка знаний учащихся с использованием компьютерных тестов. В качестве примера рассмотрим фрагменты мультимедийной презентации урока по теме «Алканы (Насыщенные углеводороды)».

Использование мультимедийных презентаций при объяснении нового материала позволяет наглядно демонстрировать тип кристаллической решетки соединений, расположение молекул в пространстве, графическое изображение формул, принципы построения изомерных соединений. При подготовке к урокам использовались электронные ресурсы [5–7].

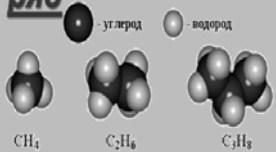
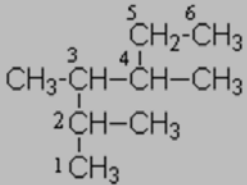
<p>Гомологический ряд</p>  <p>углерод водород</p> <p>CH₄ C₂H₆ C₃H₈</p>	<p>•Общая формула гомологического ряда алканов:</p> C_nH_{2n+2} <p>Где n ≥ 1 и является целым числом.</p>	<p>•Номенклатура – набор правил, по которым для каждой структуры можно составить уникальное название.</p>
 <p>Ответ: •2,3,4-триметилгексан</p>		

Рис. Пример обучающей программы по химии по теме «Насыщенные углеводороды».

При изучении химических свойств различных соединений учитель зачастую сталкивается с проблемами, такими как: дорогостоящие реактивы, образование в ходе опыта токсических и опасных веществ, отсутствие необходимых реактивов. Именно по этой причине удобно использовать на уроках виртуальные опыты.

При изучении темы «Ненасыщенные углеводороды. Этилен» в качестве виртуального опыта было использовано видео «Получение этилена и его горение» [8], демонстрация которого позволила учащимся наглядно и в короткий срок усвоить способы получения алкенов.

Важную роль в процессе обучения играет контроль результатов обучения учащихся. Так, при проверке знаний учащихся по темам «Углерод и кремний», «Алканы» и «Алкены» использовалась компьютерная программа MyTest 10.2.0.3 для проведения тестирования.

Тест – это система лаконично и точно сформулированных стандартизированных заданий, на которые в течение ограниченного времени необходимо дать краткие и точные ответы, оцениваемые по системе баллов [9]. В качестве недостатка использования данной программы необходимо отметить невозможность оценки реальной глубины знаний, так как присутствует вероятность угадывания правильного ответа учеником.

Результаты проведения уроков с применением компьютерной программы MyTest 10.2.0.3. представлены в таблице.

При проведении уроков с использованием компьютерных тестов средний показатель степени обученности учащихся в 9 «А» классе составляет 76,82%, в 9 «Б» – 66,53%. Максимальное значение среднего балла в двух классах по теме «Углерод и кремний» составляет 7,60 в 9 «А», 6,70 – в 9 «Б» классе. Средний показатель процента успеваемости учащихся в 9 «А» классе по изученным темам составляет 100%, в 9 «Б» классе – 76,99%. Таким образом, использование элементов компьютерных технологий при объяснении нового материала по изучаемым темам обеспечивает получение более высоких результатов учебной деятельности учеников экспериментального класса.

Таблица.

Результаты проведения уроков химии в 9 классах с применением компьютерных тестов

Тема урока	Параметры учебной деятельности					
	средний балл		СОУ (%)		% успеваемости учащихся	
	9 «А»	9 «Б»	9 «А»	9 «Б»	9 «А»	9 «Б»
Углерод и кремний	7,60	6,70	80,05	68,65	100	86,96
Алканы	7,20	6,40	75,45	66,24	100	80,00
Алкены	7,27	6,19	74,95	64,69	100	64,00

Современные информационные технологии открывают учащимся доступ к нетрадиционным источникам информации, повышают эффективность самостоятельной работы, дают совершенно новые возможности для творчества, приобретения и закрепления различных навыков [10]. Их применение является одним из эффективных путей интенсификации учебного процесса.

Литература

1. Барыбин, А.В. Информационные технологии профессионально ориентированного обучения / А. В. Барыбин. – М., 2005.
2. Филиппова, Е. М. Компьютерные технологии в самостоятельной работе иностранных студентов на начальном этапе высшего профессионального обучения / Е. М. Филиппова. – СПб., 2006. – 242 с.
3. Аршанский, Е. Я. Настольная книга учителя химии: учебно-методическое пособие для учителей общеобразоват. учреждений с бел. и рус. яз. обучения / Е. Я. Аршанский, Г. С. Романовец, Т. Н. Мякинник; под. ред. Е. Я. Аршанского. – Минск: Сэр-Вит, 2010. – 352 с.

4. Иванова, Р.Г. Урок химии в средней школе / Р.Г. Иванова. – М.: Просвещение, 1974.
5. Получение этилена и его горение <https://www.youtube.com/watch?v=n7VMP9bh0g4>
6. Единая коллекция Цифровых Образовательных Ресурсов (school-collection.edu.ru)
7. Виртуальная химическая школа <http://maratak.m.narod.ru/>
8. Химия- все для студента http://www.twirpx.com/files/abit/sc_chemistry/
9. Пак, М. С. Тестирование в управлении качеством образования: Монография / М. С. Пак, М. К. Толетова. – СПб.: Изд-во РПГУ им. А. И. Герцена, 2002. – 113 с.
10. Апатова, Н.В. Информационные технологии в школьном образовании / Н. В. Апатова. – М.:ИОШ; РАО, 1994. – 228 с.

УДК 373.5.091.33:54

Хаданович А. В., Петроченко Р. В., Казаченко Ю.А.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ УЧАЩИХСЯ 11 КЛАССОВ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

В статье рассмотрены вопросы, связанные с применением модульной технологии на уроках химии в 11 классах средней школы.

Показано, что использование модульных элементов модулей способствует лучшему усвоению учащимися нового материала на уроках и повышению заинтересованности учеников в изучении предмета.

In article the questions connected with application of modular technology at chemistry lessons in 11 classes of high school are considered.

It is shown that use of modular elements of modules promotes the best digestion of new material by pupils at lessons and to increase of interest of pupils in studying of a subject.

Ключевые слова: модуль, компетенция, модульная технология, ученики, педагогический процесс, самостоятельная работа, образование, химия.

В настоящее время в педагогическую практику прочно вошло понятие педагогической технологии. Перед учителем химии на протяжении всего образовательного процесса встаёт проблема, как развивать творческие способности учащихся и формировать творческие компетентности. Использование новых образовательных технологий в учебно-воспитательном процессе позволяет учителям реализовать свои педагогические идеи, представить их вниманию коллег и получить оперативный отклик, а учащимся дает возможность самостоятельно выбирать образовательную траекторию – последовательность и темп изучения тем, систему тренировочных заданий и задач [1].

Целью работы явилось изучение особенностей применения модульной технологии при изучении химии в одиннадцатых классах средней школы.

В ходе проведения педагогического эксперимента использовались следующие методы: объяснения, работа с книгой, упражнение.

Средство модульного обучения – модуль – это целевой функциональный узел, в котором объединены учебное содержание и приемы учебной деятельности по овладению этим содержанием. Это инструкция по достижению цели учебно-познавательной деятельности, индивидуальная программа, содержащая целевой план действий, банк информации, указания по осуществлению самоконтроля, самооценки, самоанализа [2].

Модуль можно рассматривать как программу обучения, индивидуализированную по содержанию, методам обучения, уровню самостоятельности, темпу учебно-познавательной деятельности обучающихся. Каждый модуль имеет свою дидактическую цель. Ей должна соответствовать достаточная полнота учебного материала. Это означает: в модуле излагается принципиально важное содержание учебной информации; дается разъяснение к этой информации; определяются условия погружения в информацию (с помощью средств ТСО, конкретных литературных источников, методов добывания информации [3]).

Сущность модульного обучения состоит в том, что обучаемый самостоятельно достигает целей учебно-познавательной деятельности в процессе работы над модулем. Основными мотивами внедрения в учебный процесс модульной технологии могут быть: гарантированность достижения результатов обучения; паритетные отношения учителя и учеников.

Нами разработаны и внедрены учебные модули по темам: «Алканы. Строение, номенклатура и изомерия», «Алкены. Строение, номенклатура, изомерия и физические свойства», «Алкины. Физические и химические свойства алкинов», «Ароматические углеводороды. Бензол». В качестве примера приводим модуль по теме: «Алканы».

Модуль по теме «Алканы. Строение, номенклатура и изомерия»

УЭ – учебный элемент;

ИР – индивидуальная работа;

ПР – практическая работа;

М 1 – модуль 1.

УЭ-0(ИР) Ваша цель: ознакомиться с классом органических веществ – алканами, а так же изучить их строение, номенклатуру и изомерию алканов.

Перейдите к УЭ-1, М 1.

УЭ-1(ИР) Ваша цель: научиться самостоятельно добывать знания путём рационального использования различных источников информации и применять полученные знания.

Задание 1.

а) Используя материалы учебника [§ 5 стр. 27-31] ознакомьтесь с новой темой.

б) Выполните задание, предложенное учителем, согласно вашему варианту.

Решите тест приведённый ниже.

1) Вещества с общей формулой C_nH_{2n+2} относятся к классу:

а) Алканов б) Алкенов в) Алкинов г) Аренов

2) Гомологом этана является:

а) C_6H_6 б) $CH_3-CH=CH_2$ в) C_3H_4 г) $CH_3-CH_2-CH_3$

3) π -связь НЕ содержится в молекуле:

- а) Пентина б) Бутадиена-1,3 в) Пропана г) Пропена
 4) Углеводород с формулой $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ называется:

а) Бутин б) Бензол в) Бутан г) Бутен

5) Длина связи С-С равна:

- а) 0,115 нм б) 0,154 нм в) 0,134 нм г) 0,120 нм

Перейдите к Заданию 2 УЭ-2.

УЭ-2(ИР) Цель: изучить строение, номенклатуру, изомерию и физические свойства алканов.

Задание 2. Изучите § 5-7 стр. 27-32 до раздела «Вопросы и задания». По окончании чтения ответьте письменно на вопросы.

- 1) Какой ряд соединений называют алканами?
- 2) Что такое гомологический ряд?
- 3) Какое строение имеет молекула метана?

УЭ-3(ИР→ПР) Перейдите к Заданию 3 УЭ-3

Составить гомологический ряд алканов до октана. Написать все структурные изомеры бутана.

Задание 3.

Перейдите к Заданию 4

Задание 4. Выполните задание 5, стр. 32; задание 6, стр. 35.

Перейдите к Заданию 5.

УЭ-4(ИР) РЕЗЮМЕ.

Задание 5. Прочитайте и допишите недостающее.

Итак, теперь вы знаете, что:

1. Алканы – это _____.
2. Общая формула алканов _____.
3. Длина С-С связи алканов равна _____.

УЭ-5(ИР→ПР) Домашнее задание.

Задание 6.

I уровень (4-6 баллов): §9, заполненный модуль.

II уровень (7-8 баллов): I уровень + стр. 35 упр. 8.

III уровень (9-10 баллов): II уровень + стр. 35 упр. 7 + Задание 6.

УЭ-6(ИР→ПР) Перейдите к Заданию 7 УЭ-6.

РЕФЛЕКСИЯ

Задание 7. Вернитесь к УЭ-0, прочитайте ещё раз цели, по достижении которых вы работали на этом уроке, и ответьте на предлагаемые вопросы.

1. Достигли ли вы целей, поставленных в этом модуле? Каких целей и по каким причинам достичь не удалось?

2. Удовлетворены ли вы своей работой над учебным материалом данного модуля? Почему?

По итогам выполнения модуля были рассчитаны основные параметры учебной деятельности учащихся.

$$\text{COУ} = \frac{K \cdot N(10) + K \cdot N(9) + K \cdot N(8) + \dots + K \cdot (1)}{n} \cdot 100\%$$

где COУ – степень обученности учащихся;

K – коэффициент: 10 баллов – 1 9 баллов – 0,96 8 баллов – 0,90

7 баллов – 0,74 6 баллов – 0,55 5 баллов – 0,45

4 балла – 0,40 3 балла – 0,23 2 балла – 0,20

1 балл – 0,12

N – количество оценок;

n – количество учащихся в классе.

$$\text{Успеваемость} = \frac{K(10) + K(9) + K(8) + K(7) + K(6)}{n} \cdot 100\%$$

K – количество б...10;

n – количество учеников, получивших данные оценки.

Показатель степени обученности в 11 «А» классе составил 92,14%, в 11 «В» классе – 86,16%; процент успеваемости для учащихся 11 «А» класса составил 100%, для 11 «В» класса – 90,2%.

Проведено анкетирование учащихся с целью анализа развития у учащихся интереса к изучению химии с применением модульной технологии, в которой приняло участие 54 человека. Вопросы анкеты:

1. Какие этапы выполнения заданий в модуле позволяют наилучшим способом усвоить материал:
 - а) решение тестовых заданий
 - б) выполнение работы с учебника
 - в) решение расчётных задач
2. Считаете ли вы, что использование модульной технологии на уроках способствует лучшему усвоению материала? (да/нет)
3. Улучшает ли самостоятельная работа с учебником усвоения материала по предмету? (да/нет)
4. Интересно ли вам выполнять задачи предусмотренные в модуле? (да/нет)
5. Использование модуля повышает ли заинтересованность в изучении предмета? (да/нет)

Анализ результатов анкетирования показал, что 83% опрошенных считают, что использование модульной технологии на уроках химии способствует лучшему усвоению материала; 78% учащихся отметили, что проведение уроков с использованием модулей повысила их заинтересованность в изучении предмета.

Таким образом, модульная технология дает ряд значительных преимуществ и является одним из эффективных путей интенсификации учебного процесса. При использовании такой формы урока ученик точно знает, что он должен усвоить, в каком объеме и что должен уметь после изучения модуля, ученик эффективно использует свои способности, учебный процесс при этом сконцентрирован на ученике, а не на учителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспалов, П. И. Основы модульной технологии обучения // Химия : методика преподавания. – 2004. – № 3.
2. Левитес Д.П. Современные образовательные технологии – Новосибирск, 1999.
3. Роберт И.В. Современные информационные технологии в образовании; перспективы использования. М., "Школа-Пресс", 1994.
4. Шамова Т.И. Основы технологии модульного обучения. // Химия в школе. 1995, №2.

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ПЛОДОВООВОЩНОЙ ПРОДУКЦИИ

В статье рассматриваются вопросы, связанные с особенностями поступления соединений азота из почвы в растения. Рассчитаны коэффициенты биологического поглощения нитрат – ионов некоторыми представителями семейств Пасленовых и Тыквенных. Показано, что накопление нитрат – ионов в растениях нельзя рассматривать обособлено от содержания их в почвах.

This article discusses issues related to modalities of admission of nitrogen compounds from soil into plants. Biological absorption coefficients were calculated for nitrate-ions, some representatives of the families Solanaceae and Cucurbitaceae. It is shown that accumulation of nitrate-ions in plants cannot be considered in isolation from their content in soils.

Ключевые слова: почва, растения, поступление, коэффициент, поглощение, гумус, азот, нитраты, удобрения, минеральные.

Особое место среди биогенных элементов занимает азот – важный строительный материал для белков, нуклеиновых кислот и других соединений. Он считается главным незаменимым биофильным элементом, определяющим урожайность сельскохозяйственных культур. Азот – важнейший питательный элемент всех растений. В среднем его в растении содержится от 1 % до 3 % от массы сухого вещества. Он входит в состав таких важных органических веществ, как белки, нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, хлорофилл, алкалоиды, фосфатиды и др. В среднем содержание его в белках составляет от 16 % до 18 % от массы [1].

При недостатке азота рост растений сильно ухудшается. В первую очередь дефицит азота сказывается на развитии вегетативной массы: листья бывают мелкие, светло – зеленой окраски, преждевременно желтеют, стебли становятся тонкими слабо ветвятся. Ухудшается формирование репродуктивных органов. Урожай растений резко снижается. При обилии азота в почве изменяется морфология, анатомия растений, их химический состав. Увеличиваются надземная биомасса, количество и размеры листьев, содержание в них хлорофилла и воды. Меняется соотношение подземной и надземной биомассы: масса надземных органов возрастает больше, чем подземных. У некоторых видов при обилии азота увеличение вегетативной массы сочетается с задержкой цветения и плодоношения [2].

Запасы непосредственно доступных растениям минеральных соединений азота (нитратов, нитритов, водорастворимого и обменного аммония) в почвах невелики – от 1 % до 2,5 % от валового. Главным источником азота в почве является гумус. Планетарные запасы азота в почвенном гумусе составляют $6 \cdot 10^{10}$ т, однако он находится в недоступной растениям форме и непосредственно для их питания не используется [3]. Основными источниками азота для питания растений являются соли азотной кислоты и аммония. Нитраты – соли азотной кислоты – из разнообразных источников поступают к корням растений. Одним из важнейших

факторов, определяющих поглощение растением неорганических форм азота, является рН питательного раствора. В слабокислой среде (рН 5) лучше поглощаются нитраты, в нейтральной среде (рН 7) – ионы – аммония. Поглощению нитрат - ионов способствует повышенная концентрация ионов калия в почвенной среде, поглощению катионов аммония – ионов кальция и достаточное количество органических кислот в тканях корня.

Изучение баланса азота в системе «почва – удобрение – растение» является актуальной задачей и позволяет регулировать плодородие почвы, контролировать качественный и количественный состав почвенного раствора и тем самым предвидеть и (или) предотвратить возможное загрязнение почв и окружающей среды соединениями азота, обосновать наиболее рациональное его применение при возделывании сельскохозяйственных культур [4].

Цель исследования – изучение особенностей поступления соединений азота из почвы в растения и содержания нитрат – ионов в исследуемых образцах.

Объектом исследования являлись образцы дерново – подзолистой супесчаной почвы, отобранной на приусадебном участке г. Мозыря, без внесения и с внесением мочевины в дозе 10 г/м² и растений семейств: семейство Пасленовые (Solanaceae) (вид Картофель – *Solanum L.*, вид томат обыкновенный – *Solanum Lycopersicum L.*), семейство Тыквенные (Cucurbitaceae) (вид Огурец обыкновенный – *Cucumis sativus*, вид кабачок – *Cucurbita pepo ssp. pepo*).

Основные агрохимические показатели определялись следующими методами: рН почвы потенциометрическим методом; определение содержания гумуса по методу Тюрина, количество подвижного доступного фосфора по методу А.Т. Кирсанова. Содержание нитрат – ионов в плодовоовощной продукции определяли в летний и осенний период ионометрическим методом, основанным на извлечении нитратов из анализируемого материала 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов или 1%-ным раствором сульфата натрия с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке с помощью ионоселективного электрода [5].

Результаты анализа почв с внесением и без внесения минеральных удобрений характеризуются: значение рН почвы 5,67 и 5,33 единиц, содержание подвижного фосфора 110,7 и 100,4 мг/кг, количество гумуса 2,96 и 2,73%, содержание нитрат – ионов 190,7 и 120,3 мг/кг соответственно.

Исследование растений на содержание нитрат – ионов проводились в летний период, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Содержание нитрат-ионов в плодовоовощной продукции и значение коэффициентов биологического поглощения (летний период), (n=3, p=0,95) мг/кг

Растения	Содержание нитрат – ионов в растениях, отобранных на почвах		КБП для растений, выращенных на почвах		ПДК
	Без удобрения	С внесением удобрения	Без удобрения	С внесением удобрения	
Семейство Пасленовые					
Картофель	120,3 ±9,6	216±15,2	0,90	1,10	250
Томат	117,2±10,7	180±17,6	0,36	0,94	300
Семейство Тыквенные					
Огурец	112,5±9,8	289±21,3	0,92	1,51	400
Кабачок	179,1±16,6	378±26,3	1,49	1,98	400

Анализ растительных проб семейства Пасленовые показал, что картофель, выращенный на почве без внесения удобрений, накапливал 120,3 мг/кг нитрат – ионов, а на почве с внесением удобрений – 216 мг/кг.

В томатах, выращенных на почве с внесением минеральных удобрений содержание нитрат – ионов увеличилось на 27%, по сравнению с образцами, выращенными на почве без внесения удобрений.

Аналогичная тенденция увеличения содержания изучаемых анионов наблюдалась и для представителей семейства Тыквенные. Увеличение количества нитрат – ионов в растениях, выращенных на удобренных участках составило 25% – для огурцов и 19,3% - для кабачков. Содержание исследуемых анионов в плодовоовощной продукции в осенний период приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание нитрат-ионов в плодовоовощной продукции и значение коэффициентов биологического поглощения (осенний период), (n=3, p=0,95) мг/кг

Растения	Содержание нитрат – ионов в почвах		КБП для растений, выращенных на почвах		ПДК
	Без удобрения	С внесением удобрения	Без удобрения	С внесением удобрения	
Семейство Пасленовые					
Картофель	116,2±9,2	198±17,3	0,60	1,11	250
Томат	109,4±9,8	176±16,4	0,93	0,98	300
Семейство Тыквенные					
Огурец	110,3±9,4	273±19,8	0,81	1,53	400
Кабачок	168,3±15,8	363±24,6	1,36	2,03	400

Анализ растительных проб показал, что содержание нитрат – ионов у образцов, выращенных на почвах с внесением и без внесения минеральных удобрений уменьшилось по сравнению с летними пробами.

В пробах картофеля, выращенного на почвах без внесения удобрений содержание нитрат – ионов, составило 116,2 мг/кг, что на 41% ниже чем на почвах с внесением удобрений. В исследуемых образцах томата нитратов содержалось 109,4 и 176 мг/кг на почвах без внесения и с внесением минеральных удобрений соответственно. У представителей семейства Тыквенных содержание исследуемых ионов на удобренных и не удобренных почвах уменьшилось на 7 - 10% по сравнению с данными в летний период. Осеннее снижение содержания нитрат - ионов в овощах связано с переходом в фазу зрелости, замедлением внутриклеточных процессов и, следовательно, уменьшением потребности сельскохозяйственных культур в азоте.

Накопление нитратов сельскохозяйственными культурами нельзя рассматривать обособлено от содержания нитратов в почвах, на которых они произрастают. Показателем, отражающим связь содержания нитрат - ионов в системе растение – почва, является коэффициент биологического поглощения – КБП. Коэффициенты биологического поглощения были рассчитаны как отношение содержания анионов в растениях к их содержанию в почвах [2].

Исходя из данных таблиц наибольшим коэффициентом биологического поглощения характеризуется кабачок, выращенный на почве с внесением органических удобрений (КБП 1,98 – лето; 2,03 – осень), а наименьшим томат, выращенный на почве без внесения удобрения (КБП 0,36 – лето; 0,23 – осень).

Таким образом, внесение минеральных азотных удобрений в дозе 10 г на 1 м² повлекло увеличение содержания нитрат – ионов в почвах и растениях, однако содержание нитрат – ионов в плодовоовощной продукции изучаемых семейств не превышало значений ПДК. Объективным показателем, отражающим связь содержания нитрат – ионов в системе почва – растения является коэффициент биологического поглощения.

Литература

1. Пильщикова, Н.В. Физиология растений с основами микробиологии: учебное пособие / Н.В. Пильщикова. – М.: Мир, 2004. – 184 с.
2. Ягодин, Б.А. Агрохимия: учебники и учеб. пособия для студентов высш. Учеб. заведений / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко; под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Мир, 2004. – 584 с.
3. Минеев, В.Г. Агрохимия: учебник / В.Г. Минеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, изд-во «Колос», 2004. – 720 с.
4. Пироговская, О.П. Миграция и баланс азота в дерново - подзолистых почвах при разных уровнях применения азотных удобрений / Г.В. Пироговская, О.П. Сазоненко // Почвоведение и агрохимия. – 2011. – №2. – С. 149 – 164.
5. Воробьева, Е. В. Физико-химические методы анализа в биохимии: Тексты лекций по спецкурсу для студентов биологического факультета / Е. В. Воробьева. – Гомель: Мин. образ. РБ, УО «ГГУ им. Ф.Скорины», 2005. – 133 с.

УДК 547.874:54-386

Циганков С.А., Репетуша Т.В., Суховеєв В.В., Швидко О.В.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

ПОШУК НОВИХ ФАРМАКОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОХЕЛАТІВ АМІНОПОХІДНИХ S-ТРИАЗИНУ

Синтезовані нові металокомплекси на основі амінопохідних s-триазину. За допомогою комп'ютерних програм PASS і GUSAR спрогнозована можлива фармакологічна активність і токсичність одержаних хелатів.

Ключові слова: фармакологічна активність, токсичність, металокомплекси, s-триазин, PASS, GUSAR.

Синтезированы новые металлокомплексы на основе аминопроизводных s-триазина. С помощью компьютерных программ PASS и GUSAR спрогнозирована возможная фармакологическая активность и токсичность полученных хелатов.

Ключевые слова: фармакологическая активность, токсичность, металлокомплексы, s-триазин, PASS, GUSAR.

The synthesized new metal complexes based on amine derivatives of s-triazine. Using computer programs PASS and GUSAR predicted possible pharmacological activity and toxicity proceeds chelates.

Keywords: pharmacological activity, toxicity, metalcomplexes, s-triazine, PASS, GUSAR.

Серед похідних триазинів активно проводиться синтез та дослідження нових сполук, що виявляють поліфункціональні властивості. Серед великого числа похідних триазинового ряду знайдено малотоксичні барвники і

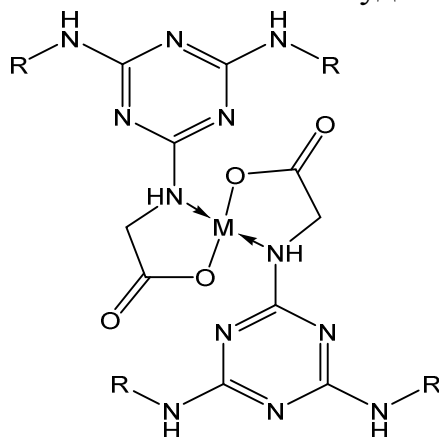
модифікатори полімерних матеріалів і еластомерів, пестициди, а також речовини, що виявляють антибактеріальну, антирадіаційну активності [1–9].

У ряді наших робіт [10–11], виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення похідними *s*-триазинів, що веде до гальмування процесів окиснення індивідуальних органічних сполук.

Перспективним напрямком дослідження є пошук серед похідних *s*-триазинів сполук з високою фармакологічною активністю [12–13]. Так, на їх основі розроблені препарати, які використовують для лікування злоякісних пухлин [14]. Ароматичний характер похідних *s*-триазину збільшує термічну стійкість сполук цього ряду. Тому пошук нових ефективних лікарських засобів серед похідних *s*-триазину є актуальним напрямком наукових досліджень.

Предметом роботи є прогнозування можливої фармакологічної активності та токсичності металохелатів на основі амінопохідних *s*-триазину.

З метою систематичних досліджень фармакологічної активності похідних *s*-триазину нами одержані металохелати загальної будови [15]:



де: R = H (I), CH₃ (II), C₂H₅ (III), *iso*-C₃H₇ (IV), M = Cu (a), Co (b), Mn (c).

Хімічну будову сполук доведено методом ЯМР ¹H спектроскопії.

Прогнозування можливої фармакологічної активності металохелатів здійснено за допомогою комп'ютерного моделювання. Для цього використано програму PASS (Prediction of Activity spectra for Substances) версії 1.703 [16]. Як еталон, для порівняння протизапальної активності синтезованих сполук, використали відомий нестероїдний протизапальний препарат – мефенамінову кислоту (N-(2,3-диметилфеніл)-антранілову кислоту) (МА) [17].

Встановлено, що досліджувані сполуки можуть мати широкий спектр фармакологічної активності, зокрема бути ефективними як протизапальні засоби (Antiinflammatory), стимулятори каталази (Catalase stimulant), як препарати протиартритної дії (Antiarthritic), інгібітори проникності мембран (Membrane permeability inhibitor), а також можуть знайти застосування при лікуванні фобій (Phobic disorders treatment) нейродегенеративних захворювань (Neurodegenerative diseases treatment), тощо (табл. 1).

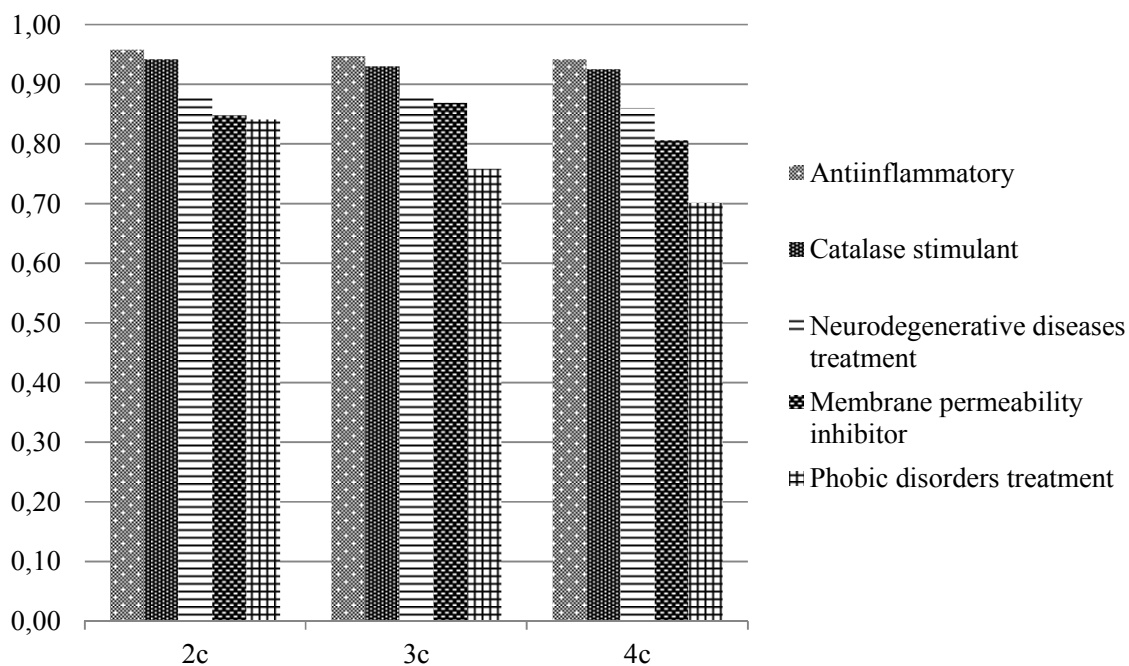
Згідно наведених результатів видно, що вірогідна фармакологічна активність синтезованих сполук залежить від природи ліганду та центрального атому.

Таблиця 1.

Дослідження вірогідної фармакологічної активності сполук 1–4

	Antiinflammatory	Catalase stimulant	Antiarthritic	Neurodegenerative diseases treatment	Membrane permeability inhibitor	Phobic disorders treatment	Antischistosomal
1a	–	–	–	–	0,613	0,763	–
1b	0,284		0,397	0,397	0,613	0,763	0,859
1c	0,837	0,318	0,322	0,788	0,754	0,802	–
2a	0,288	–	–	–	0,633	0,844	–
2b	0,276	–	–	0,260	0,603	0,863	0,863
2c	0,958	0,942	0,904	0,883	0,848	0,841	–
3a	0,286	–	–	–	0,646	0,772	–
3b	0,286	–	–	0,344	0,646	0,772	0,865
3c	0,947	0,930	0,853	0,880	0,869	0,758	–
4a	0,251	–	–	–	0,559	0,708	–
4b	0,251	–	–	0,314	0,559	0,708	0,835
4c	0,942	0,925	0,910	0,860	0,806	0,701	–
MA	0,661	0,161	0,319	–	0,683	0,711	0,169

Так, вірогідна активність сполук 2с, 3с, 4с щодо Antiinflammatory, Catalase stimulant, Neurodegenerative diseases treatment, Membrane permeability inhibitor та Phobic disorders treatment змінюється залежно від природи замісника R у наступному ряді (діаграма 1):



Фармакологічна активність металохелатів на основі *s*-триазину щодо Antiinflammatory, Catalase stimulant, Neurodegenerative diseases treatment та Phobic disorders treatment зменшується у наступній послідовності:



та Membrane permeability inhibitor



Одержаний ряд корелює з константами Брауна ($\sigma_{\text{пара}}^+$), що характеризують взаємодію замісника з зарядом, що виникає в процесі реакції (табл. 2).

Таблиця 2.

Кореляція активності інгібування глюконат-2-гідрогенази синтезованих сполук з константами Брауна ($\sigma_{\text{пара}}^+$) [18–19]

Замісник X	H	CH ₃	C(CH ₃) ₂
σ^+	0	-0,170	-0,197

Дослідження показали, що синтезовані сполуки 1с, 2с, 3с, 4с можуть виявляти більшу активність щодо Antiinflammatory, ніж відомий нестероїдний протизапальний засіб мефенамінова кислота.

Крім впливу замісника R спостерігається вплив центрального атому. Так, комплекс Мангану виявляє високу вірогідну фармакологічну активність щодо Antiinflammatory, Catalase stimulant, Antiarthritic, Neurodegenerative diseases treatment, Membrane permeability inhibitor та Phobic disorders treatment, а комплекс Кобальту – Antischistosomal (табл 1).

Отримані результати свідчать про наявність залежності ймовірності прояву фармакологічної активності від електронних, стеричних властивостей замісників R та природи металоядра.

Відповідно до одержаних результатів можна стверджувати, що досліджувані сполуки 1b, 2b, 3b, 4b, 1с, 2с, 3с, 4с можуть мати практичний інтерес для пошуку нових фармацевтичних субстанцій, що виявляють поліфункціональний терапевтичний ефект.

Прогнозування можливої токсичності серед металохелатів на основі s-триазину здійснено за допомогою комп'ютерного моделювання. Для цього використано програму GUSAR online [20], яка включає останні досягнення в області QSAR моделювання: узгодженість прогнозу, оцінка застосованості області, внутрішні та зовнішні перевірки моделей і чітка інтерпретація отриманих результатів (табл. 3).

Таблиця 3.

Дослідження вірогідної токсичності сполук (1–4)

	Rat IP* LD ₅₀ , mg/kg	Rat IV* LD ₅₀ , mg/kg	Rat Oral* LD ₅₀ , mg/kg	Rat SC* LD ₅₀ , mg/kg
	Classification	Classification	Classification	Classification
1a	950,9	90,29	1590,0	635,2
	Class 5	Class 4	Class 4	Class 4
1b	870,4	86,57	1067,0	1182,0
	Class 5	Class 4	Class 4	Class 5
1c	962,5	104,9	2792,0	762,1
	Class 5	Class 4	Class 5	Class 4
2a	741,4	96,6	1643,0	881,5
	Class 5	Class 4	Class 4	Class 4
2b	732,0	98,79	1964,0	897,1
	Class 5	Class 4	Class 4	Class 4

2c	721,3	90,29	2402,0	872,8
	Class 5	Class 4	Class 5	Class 4
3a	401,1	107,3	3812,0	845,2
	Class 4	Class 4	Class 5	Class 4
3b	274,5	120,5	3662,0	1038,0
	Class 4	Class 4	Class 5	Class 5
3c	671,2	115,0	3553,0	1086,0
	Class 5	Class 4	Class 5	Class 5
4a	237,6	125,6	4694,0	692,0
	Class 4	Class 4	Class 5	Class 4
4b	213,9	126,1	4788,0	775,7
	Class 4	Class 4	Class 5	Class 4
4c	318,3	146,7	4979,0	1109,0
	Class 4	Class 4	Class 5	Class 5
MA	455,9	123,2	1510,0	466,2
	Class 4	Class 4	Class 4	Class 4

* Шляхи введення: IP – внутрішньочеревний; IV – внутрішньовенний; Oral – оральний; SC – підшкірний.

Згідно з отриманими результатами (табл. 3), всі сполуки належать до 4 та 5 класів токсичності за класифікацією К.К. Сидорова [21].

Відповідно до аналізу фармакологічної активності, можна зробити висновок про перспективність пошуку серед металохелатів амінопохідних *s*-триазину нових лікарських засобів поліфункціональної дії.

Література

- Schroeder H. Triazines. XIV. The Extension of the Pinner Synthesis of Monohydroxy-*s*-triazines to the Aliphatic Series. 2,4-Dimethyl-*s*-triazine-1,3 / Hansjuergen Schroeder, Christoph Grundmann // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – № 78 (11). – P. 2447–2451.
- Böhme R.M. Quan Dang «1,3,5-Triazine» / Roswitha M. Böhme // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Bonn : John Wiley & Sons, 2008.
- Aksenov A.V. Use of the ring opening reactions of 1,3,5-triazines in organic synthesis / Aksenov A.V., Aksenova, I.V. // Chemistry of Heterocyclic Cmpds. – 2009. – № 45. – P. 130–150.
- Синтез и свойства производных *сим*-триазина / Келарев В.И., Кошелев В.Н., Белов Н.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1994. – № 2. – С. 240–243.
- Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Мельников Н.Н. – М. : Химия, 1987. – 711 с.
- Келарев В.И. Синтез и свойства производных *сим*-триазина / Келарев В.И., Маалова О.В., Вишнякова Т.П. // ХТС. – 1984. – № 2. – С. 1678–1682.
- Келарев В.И. Синтез и свойства производных *сим*-триазина / Келарев В.И., Караханова Р.А., Лужин А.Ф. и др. // ХТС. – 1987. – № 10. – С. 1392–1397.
- Modern approaches for the study of *s*-triazine herbicide bioremediation in agricultural soils / Marcela Hernández¹, Verónica Morgante, Cecilia Flores, and others // J. Soil Sc. Plant Nutr. – 2008. – № 8 (2). – P. 19–30.

9. Одержання нових гетероциклічних похідних на основі 2,4,6-трихлор -1,3,5-триазину та дослідження їх протимікробної активності / С.В. Половкович, А.І. Кархут, М.С. Курка та ін. // Вісн. Нац. ун-ту «Львів. політехніка». – 2009. – № 644. – С. 106–110.
10. Циганков С.А. Дослідження антиокиснювальної ефективності похідних амінокислот на основі цианурхлориду / С.А. Циганков, В.В.Суховеев, О.В.Швидко // II Всеукр. наук.-практ. конф. «Сучасні проблеми природничих наук та методики викладання» (до 80-ї річниці від дня створення природн.-географ. фак.) : матер. доп. / за заг. ред. І.В. Марисової. – Ніжин : НДУ ім. М. Гоголя, 2013. – С.170–171.
11. Циганков С.А. Дослідження антиокиснювальної ефективності похідних сим-триазину / Циганков С.А., Суховеев В.В., Швидко О.В. // II Всеукр. наук.-практ. конф. «Сучасні проблеми природничих наук та методики викладання» (до 80-ї річниці від дня створення природн.-географ. фак.) : матер. доп. / за заг. ред. І.В. Марисової. – Ніжин : НДУ ім. М. Гоголя, 2013. – С.171–173.
12. Яхонтов Л.Н. Поиски лекарственных препаратов в ряду 1,3,5-триазинов / Яхонтов Л.Н., Вахатова Г.М. // Хим.-фарм. журн. – 1981. – Т. 15, № 8. – С. 27–44.
13. Discovery of new 1,3,5-triazinescaffolds with potent activity against Mycobacterium tuberculosis H37Rv / Naresh Sunduru, Leena Gupta, Vinita Chaturvedi, and others // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – № 45. – P. 3335–3345.
14. Synthesis and antitumor evaluation of a novel series of triaminotriazine derivatives / Mingfang Zheng, Chenghui Xu, Jianwei Ma, and others // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – 15. P. 1815–1827.
15. Суховеев В.В. Нітрогено-, сульфуро- та оксигеновмісні металохелати: синтез, хімотологічні та біологічні властивості : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.13 / Суховеев Володимир Володимирович ; ІБОНХ. – К., 2009. – 378 с.
16. Комп'ютерна програма Prediction of Activity spectra for Substances. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://pharmaexpert.ru/PASSonline/predict.php>. – Назва з екрану (07.04.2016).
17. Mefenamic acid [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic_acid. – Назва з екрану (08.04.2016).
18. Charton M. Steric effect / Charton M. // J. Amer. Chem. Soc., – 1975. – № 6. – P. 1552–1559.
19. Константы заместителей [Електронний ресурс]. – Режим доступу : http://kochem.samsu.ru/OX_doc/constants.htm. – Назва з екрану (10.04.2016).
20. GUSAR online [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://pharmaexpert.ru/GUSAR/acutoxpredict.html>. – Назва з екрану (09.04.2016).
21. Сидоров К.К. О классификации токсичности ядов при парентеральных способах введения / Сидоров К.К. // Токсикология новых промышленных химических веществ. – М. : Медицина, 1979. – Вып. 13. – С. 47–51.

Зміст

Аношенко М.В., Резнік В.А., Базилюк Т.М. ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СИСТЕМ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРУ СТИРОЛУ ТА АКРИЛОНІТРИЛУ В ПРИСУТНОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ АРЕНІВ	5
Баб'юк Д. П., Скіп Б.В., Кривушко Т.Я., Лобода Д.С., Газінська Ю.О. КВАНТОВОХІМІЧНИЙ ПРОГНОЗ ТА СПІВЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ДЕЯКИХ АРИЛАМІНІВ	9
Беляева Л.А., Гусалов Д.В., Тихонович Д.В. УСТАНОВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА И ЙОДА ОТ ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАССОЛОВ ПРИПЯТСКОГО ПРОГИБА	13
Бережок В. Ю. ЕКОЛОГІЧНА СКЛАДОВА У ПРОГРАМІ ШКІЛЬНОГО КУРСУ ХІМІЇ ДЛЯ УЧНІВ СТАРШОЇ ШКОЛИ	17
Бойко С.В., Пырх О.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАНДАРТНЫХ УРОКОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ	20
Е. Г. Брель, Н.И. Дроздова ПРОТЕАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЧВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ	23
Ващенко Л.В., Суховєєв В.В., Демченко А.М., Янченко В.О. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ АРИЛАМІНООЦТОВИХ КИСЛОТ	26
Громько С.В., Дроздова Н.И. ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ НА КОЭФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА- РАСТЕНИЯ	30
Джаниашвили Л.К, Андрикошвили Г.Г., Гаголишвили М.Ш., Кевлишвили М.К., Ломтатидзе З.Г. СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТАМОВ	34
Довгопол І. М., Богатиренко В. А. КАРТОПЛЯНИЙ КРОХМАЛЬ ЯК СИРОВИНА ДЛЯ ПРОДОВОЛЬЧОГО І НАУКОВО - ТЕХНІЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ В УКРАЇНІ	37
Єфтенська Р.І., Романенко Х.В., Риптик А.І., Лявинець О.С., Курек С.С. ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ КУМЕНУ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ДИГІДРОПРИМІДИН-2-ОНУ	41
Іванський В.П., Качан С.В. ПОЯСНЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ДЕЯКИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ АМФОТЕРНОСТІ ЗА ЛЬЮЇСОМ	45
Карауш Н.М., Барішніков Г.В., Мінаєв Б.П. ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ МОЛЕКУЛ [8]ЦИРКУЛЕНІВ ТА ЇХ ДВІЧІ ЙОНІЗОВАНИХ ФОРМ	48
Качан С. В., Волочнюк О. М. РОЗВИТОК ПОНЯТТЯ «АМФОТЕРНОСТІ» НА ПРИКЛАДІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	53
Кобзар О.Л., Труш В.В., Вовк А.І. ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ПОВЕРХНІ ПРОТЕЇНТИРОЗИНФОСФАТАЗ ТА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ІНГІБУВАЛЬНОГО ВПЛИВУ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛІВ І ФУЛЕРЕНІВ	56

А. С. Костенко, О.В. Пырх ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ КАК СРЕДСТВО ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УСПЕВАЕМОСТИ ШКОЛЬНИКОВ НА УРОКАХ ХИМИИ	60
Крук А.С., Москаленко О.В., Швидко О.В. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА ТРИГЛІЦЕРИДУ НА ПРОЦЕС ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ ПРИ ОДЕРЖАНІ БЮДИЗЕЛЮ	62
Кудрявцева Д.О., Кухельна Н.В. НАУКОВО-ДОСЛІДНИЦЬКА ДІЯЛЬНІСТЬ ЯК НЕОБХІДНИЙ КОМПОНЕНТ ПІДГОТОВКИ СУЧАСНОГО ВЧИТЕЛЯ	65
Кулагина Я. М., Зиловская А. И., Хаданович А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОРМ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ УЧАЩИХСЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ В 9 КЛАССАХ	68
Т.Є.Мазуренко, Н.І.Лукашова МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ У РОЗВИТКУ ЗНАНЬ ПРО ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В КУРСІ ХІМІЇ СТАРШОЇ ШКОЛИ	71
Майстат М.М., Суховєєв В.В., Демченко А.М., Янченко В.О. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ПОХІДНИХ ТІОПРИМІДИНУ	75
Макаренко Т.В., Горская Е.Н ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЯГКИХ ТКАНЕЙ МОЛЛЮСКОВ СВИНЦОМ, ЦИНКОМ И МЕДЬЮ В ВОДОЕМАХ Г. ГОМЕЛЯ	79
Макаренко Т.В., Иванов А.О. ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ РАЗНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП Г. ГОМЕЛЯ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ	82
Макаренко Т.В., Михаленко В.М. СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, ТИТАНА В ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКАХ ВОДОЕМОВ Г. ГОМЕЛЯ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ	84
Мартинюк Г.В., Волошин О.М., Мартинюк І.В., Волошин М.О. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ, ЯК НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ НА ТЕРМІЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПБМА-КОМПОЗИТІВ	87
Миронюк К. С., Богатиренко В. А. НАНОВУГЛЕЦЬ ЯК КОМПОНЕНТ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ШУНГІТУ	91
Осадчук Т.В., Шибирин О.В., Семироз А.В., Кібіреєв В.К. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩА НА ЕНЗИМАТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ФУРИНУ	94
Павлюк О.В., Безуглий Ю.В., Кашковський В.І. СИНТЕЗ НОВИХ ЦИКЛОПЕНТЕНІЛВМІСНИХ СУЛЬФОНІВ ІЗООКСАЗОЛЬНОГО РЯДУ РЕАКЦІЯМИ МЕТАТЕЗУ ІЗ ЗАКРИТТЯМ ЦИКЛУ	98
Павлюк І.Р., Ванжула Є.М., Бондзюх Х.М., Яцюк В.М., Барановський В.С., Грищук Б.Д. ЦИКЛІЗАЦІЯ ПРОДУКТІВ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ АМІДІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ БІСДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ	101
Паладич Д.Л., Ракоїд Ю.В., Суховєєв В.В., Демченко А.М. СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛУ ТА НІКОТИНАМІДУ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНКЕТОНІВ	104
Процик Н. П., Богатиренко В. А. ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ КАРБОСІЛКАТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІНІВ	108

Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Кісельова Т. О. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДЕЛЬНОГО БІОЛОГІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН З ДЕКАМЕТОКСИНОМ, ЯКІ МІСТЯТЬ У СТРУКТУРІ ФРАГМЕНТИ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПРОЛІДОНУ З ВІНІЛОВИМ СПИРТОМ	111
Сафоник Л. А., Богатиренко В. А. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ САПОНІТІВ ВАРВАРІВСЬКОГО РОДОВИЩА	114
А.В. Семеніхін, Дмитрук Я.І., Золотарьова О.К., Суховєєв В.В. ДІЯ ІНГІБІТОРІВ КАРБОНАТІДРАЗИ НА ЕНЗИМАТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ЧИННИКА СПРЯЖЕННЯ (CF ₁) ТИЛАКОЇДНИХ МЕМБРАН	118
Суховєєв О.В., Хільчевський О.М., Кононець Л.А., Вовк А.І. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ МОНО- ТА БІРАДИКАЛІВ НА ОСНОВІ АДАМАНТАНУ З АСКОРБАТОМ В МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ	122
Труш В.В., Булденко В.М., Кононець Л.А., Вовк А.І. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ІНГІБУВАННЯ РТРІВ ФОСФОНАТНИМИ ПОХІДНИМИ КАЛІКСАРЕНІВ	126
Хаданович А.В., Козел Д.А., Разводовская Е.В. ОСОБЕННОСТИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУПЕСЧАНОЙ ПОЧВЫ В ХОДЕ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II)	130
Хаданович А.В., Кот С.В., Власенко Е.А. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА рК – СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУПЕСЧАНОЙ ПОЧВОЙ	133
Хаданович А. В., Листопадова В. В., Вильчик А. А. ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ В 9 КЛАССАХ	136
Хаданович А. В., Петроченко Р. В., Казаченко Ю.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ УЧАЩИХСЯ 11 КЛАССОВ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ	140
Хаданович А.В., Садовская К.В., Сидоренко А.В. ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ПЛОДОВООВОЩНОЙ ПРОДУКЦИИ	144
Циганков С.А., Репетуа Т.В., Суховєєв В.В., Швидко О.В. ПОШУК НОВИХ ФАРМАКОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОХЕЛАТІВ АМІНОПОХІДНИХ S-ТРИАЗИНУ	147

*III Міжнародна заочна науково-практична
конференція молодих учених*

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ
та ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ**

(Ніжин, 12 квітня 2016 року)

Технічний редактор – І. П. Борис
Верстка, макетування – С. А. Циганков

Тираж виготовлено з оригінал-макету замовника

Підписано до друку 05.05.2016 р.
Гарнітура Times New Roman.

Формат 60×80×16.
Обл.-вид. арк. 8,83

Папір офсетний.
Тираж 100 прим.

Замовлення №

Ум. друк. арк. 9,07



Ніжинський державний університет
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4
(04631)7–19–72
E-mail: vidavn_ndu@mail.ru
www.ndu.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.



