

Волинський національний університет  
імені Лесі Українки

# **ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ**

Випуск 3



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2024

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

**Гулай Любомир Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки (головний редактор);

**Анічкіна Олена Василівна** – кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка;

**Бедункова Ольга Олександрівна** – доктор біологічних наук (03.00.16 – Екологія), доцент, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

**Боярин Марія Володимирівна** – кандидат географічних наук, доцент, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Демянчук Михайло Ростиславович** – доктор педагогічних наук, професор кафедри медико-профілактичних дисциплін та лабораторної діагностики Комунального закладу вищої освіти «Рівненська медична академія» Рівненської обласної ради;

**Казакова Наталія Вікторівна** – кандидат педагогічних наук, доцент, доцент кафедри педагогіки Хмельницької гуманітарно-педагогічної академії;

**Калаур Світлана Миколаївна** – доктор педагогічних наук, професор, професор кафедри соціальної роботи та менеджменту соціокультурної діяльності, керівник Центру післядипломної освіти Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка;

**Караїм Ольга Анатоліївна** – кандидат економічних наук, доцент, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Клименко Олександр Миколайович** – доктор сільськогосподарських наук (03.00.16 – Екологія), професор, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

**Когут Юрій Миколайович** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Лукашук Микола Миколайович** – кандидат педагогічних наук, викладач з предметів хімія і біологія Комунального закладу вищої освіти «Рівненська медична академія» Рівненської обласної ради;

**Марушко Лариса Петрівна** – кандидат хімічних наук, доцент, декан факультету хімії та екології Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Марчук Олег Васильович** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Піскач Людмила Василівна** – кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Романишина Оксана Ярославівна** – доктор педагогічних наук, професор, професор кафедри інформатики та методики навчання Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка;

**Романюк Ярослав Євгенійович** – PhD, керівник наукової групи Швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства і технологій (EMPA) (Швейцарія);

**Савицька Вікторія Василівна** – кандидат педагогічних наук, старший викладач кафедри освітології і педагогіки Західноукраїнського національного університету

**Саліва Леся Миколаївна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та фармацевтичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Сливка Наталія Юрївна** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної та фармацевтичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Смітюх Олександр Вікторович** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Сонько Сергій Петрович** – доктор географічних наук (08.00.06 – Економіка природо-користування та охорони навколишнього середовища), професор, завідувач кафедри екології та безпеки життєдіяльності Уманського національного університету садівництва.

**Стучинська Наталія Василівна** – доктор педагогічних наук, кандидат фізико-математичних наук, професор, професор кафедри медичної і біологічної фізики та інформатики Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця.

**Тюріна Валентина Олександрівна** – доктор педагогічних наук, професор, професор кафедри соціології та психології Харківського національного університету внутрішніх справ.

Журнал ухвалено до друку Вченою радою  
Волинського національного університету імені Лесі Українки  
**31 жовтня 2024 р., протокол № 15**

Науковий журнал «Проблеми хімії та сталого розвитку» зареєстровано Національною радою України  
з питань телебачення і радіомовлення (Рішення № 1834 від 21.12.2023 року. Ідентифікатор медіа: R30-02341)

Мови розповсюдження: українська, англійська, німецька, польська, іспанська, французька, болгарська

«Проблеми хімії та сталого розвитку» включено до Переліку наукових фахових видань України категорії Б  
у галузі знань природничі науки (спеціальності 101 Екологія та 102 Хімія),  
педагогічні науки (011 Освітні, педагогічні науки та 015 Професійна освіта (за спеціалізаціями)  
відповідно до Наказу МОН України № 735 від 29 червня 2021 року (додаток 4),  
Наказу МОН України № 1166 від 23 грудня 2022 року (додаток 3)

Офіційний сайт видання: [www.journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry](http://www.journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry)

Статті у виданні перевірені на наявність плагіату за допомогою програмного забезпечення StrikePlagiarism.com  
від польської компанії Plagiat.pl.

ISSN 2786-4669 (Print)  
ISSN 2786-4677 (Online)

© Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2024

## ХІМІЯ

УДК 541.64; 681.586

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

### **Юлія МАРКІВ**

магістр, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

**ORCID:** 0009-0005-1618-5390

### **Оксана КОНОПЕЛЬНИК**

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

**ORCID:** 0000-0003-4514-7340

**Scopus-Author ID:** 22938146000

### **Олена АКСІМЕНТЬЄВА**

доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

**ORCID:** 0000-0003-3836-9607

**Scopus-Author ID:** 56095558000

### **Богдан ЦІЖ**

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. Г. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, Україна, 79010

**ORCID:** 0000-0002-1319-1016

**Scopus-Author ID:** 8068605400

**Бібліографічний опис статті:** Марків, Ю., Конопельник, О., Аксіментьєва, О., Ціж, Б. (2024). Особливості оптичного поглинання та структури тонких плівок поліаміноаренів. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 3–10, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

## ОСОБЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІАМІНОАРЕНІВ

Спряжені полімери, у тому числі поліаміноарени, активно використовуються у багатьох галузях досліджень, зокрема, для вдосконалення сенсорів, оптоелектронних та фотонних пристроїв завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям пов'язаним з наявністю  $\pi$ -спряжених електронних зв'язків, делокалізованих вздовж полімерного ланцюга. Останніми роками зріс інтерес до використання спряжених полімерів у сенсорах (хемосенсорах) як чутливих до дії різних газів полімерних плівок.

Вивчено особливості структури та оптичного поглинання тонких плівок поліаміноаренів – поліаніліну та поліортотолуїдину на прозорих скляних субстратах з нанесеним шаром оксиду олова. Для отримання зразків використано метод хімічної окисної полімеризації аміноаренів у водному розчині сульфатної кислоти під дією еквімолярної кількості персульфату амонію.

Проаналізовано особливості оптичного поглинання тонких плівок поліаміноаренів на оптично-прозорій напівпровідниковій поверхні в діапазоні довжин хвиль 300–1100 нм. Встановлено, що спектри поглинання характеризуються наявністю широких смуг в області 300–450 нм та 700–900 нм, зумовлених електронними переходами у спряженій полімерній системі та поглинанням вільних носіїв заряду (поляронів). Використовуючи метод Таука, визначено оптичну ширину забороненої зони поліаміноаренів ( $E_g$ ). Встановлено, що значення  $E_g$  для поліаніліну та поліортотолуїдину становлять  $2,62 \pm 0,07$  та  $3,05 \pm 0,10$  eV відповідно. Наявність замісника у бензолному кільці

ймовірно зменшує довжину спряження  $\pi$ -електронних зв'язків, що призводить до підвищення енергії переходу з валентної зони в зону провідності.

Плівки поліаміноаренів протестовано на сенсорну чутливість до випарів органічних розчинників. Встановлено, що максимальна чутливість поліаніліну до нітробензолу спостерігається при  $\lambda > 800$  нм, а поліортотолуїдину до диметилформаміду – при  $\lambda > 700$  нм. При цьому значення оптичної ширини забороненої зони за наявності органічних молекул змінюються мало, що може свідчити про фізичний характер адсорбції органічних молекул на поверхні поліаміноаренів.

**Ключові слова:** поліанілін, поліортотолуїдин, спектри поглинання, оптична ширина забороненої зони, сенсорна чутливість, органічні розчинники.

#### **Yuliia MARKIV**

Master's degree, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

**ORCID:** 0009-0005-1618-5390

#### **Oksana KONOPELNYK**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of General Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

**ORCID:** 0000-0003-4514-7340

**Scopus-Author ID:** 22938146000

#### **Olena AKSIMENTYEVA**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at the Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000

**ORCID:** 0000-0003-3836-9607

**Scopus-Author ID:** 56095558000

#### **Bohdan TSIZH**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of General Technical Disciplines, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named after S. H. Gzytsky, 50 Pekarska str., Lviv, Ukraine, 79010

**ORCID:** 0000-0002-1319-1016

**Scopus-Author ID:** 8068605400

**To site this article:** Markiv, Yu., Konopelnyk, O., Aksimentyeva, O., Tsih, B. (2024). Osoblyvosti optychnogo poglynnannia i struktury tonkyh plivok poliaminoareniv [Features of optical absorption and structure of thin films of polyaminoarenes]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 3–10, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-1>

## **FEATURES OF OPTICAL ABSORPTION AND STRUCTURE OF THIN FILMS OF POLYAMINOARENES**

Conjugated polymers, including polyaminoarenes, are actively used in many fields of research to improve sensors, optoelectronic and photonic devices, due to their unique physicochemical properties related to the presence of  $\pi$ -conjugated electronic bonds delocalized along the polymer chain. In recent years, there has been an increased interest in the use of conjugated polymers in sensors (chemosensors) as polymer films sensitive to the action of various gases.

The peculiarities of the structure and optical absorption of thin films of polyaminoarenes – polyaniline and polyorthotoluidine on transparent glass substrates with an applied layer of tin oxide were studied. The method of chemical oxidative polymerization of aminoarenes in an aqueous solution of sulfuric acid under the action of an equimolar amount of ammonium persulfate was used to obtain the samples.

The peculiarities of the optical absorption of thin films of polyaminoarenes on an optically transparent semiconductor surface in the wavelength range of 300–1100 nm were analyzed. It was established that the absorption spectra are characterized by the presence of broad bands in the region of 300–450 nm and 700–900 nm, caused by electronic transitions in the conjugated polymer system and the absorption of free charge carriers (polarons). Using Tauc's method, the optical band gap of polyaminoarenes ( $E_g$ ) was determined. It was established that the values of  $E_g$  for polyaniline

and polyorthotoluidine are  $2.62 \pm 0.07$  and  $3.05 \pm 0.10$  eV, respectively. The presence of a substituent in the benzene ring probably reduces the conjugation length of  $\pi$ -electron bonds, which leads to an increase in the energy of the transition from the valence band to the conduction band.

Polyaminoarene films were tested for sensory sensitivity to vapors of organic solvents. It was found that the maximum sensitivity of polyaniline to nitrobenzene is observed at  $\lambda > 800$  nm, and polyorthotoluidine to dimethylformamide – at  $\lambda > 700$  nm. At the same time, the values of the optical band gap in the presence of organic molecules change little, which may indicate the physical nature of the adsorption of organic molecules on the surface of polyaminoarenes.

**Key words:** polyaniline, poly-ortho-toluidine, absorption spectra, optical band gap, sensor sensitivity, organic solvents.

**Актуальність проблеми.** Спряжені полімери, у тому числі поліаміноарени, активно використовуються у багатьох галузях наукових досліджень, зокрема, для розробки та вдосконалення сенсорів, хімічних джерел струму, оптоелектронних та фотонних пристроїв завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям (Lu, 2021). Електронна провідність, оптичне поглинання або випромінювання, електрохімічна активність та ємність, каталітичні, сенсорні та інші властивості цих полімерів пов'язані з наявністю  $\pi$ -спряжених електронних зв'язків, делокалізованих вздовж полімерного ланцюга (Beugisangchin, 2021). Останніми роками зріс інтерес до використання спряжених полімерів у газових сенсорах (хемосенсорах) як чутливих до дії різних газів полімерних плівок у зв'язку з їх кращою технологічністю, простотою синтезу і використання, нижчою собівартістю, а в ряді випадків і кращими експлуатаційними параметрами (Аксіментьєва, 2018; Tsizh, 2023).

В умовах воєнних дій та після їх завершення значна частина територій нашої держави залишається забрудненою залишками отруйних і токсичних речовин, які здатні до газовиділення, тому детектування таких газів є вкрай необхідним для швидкого виявлення прихованих шкідливих речовин або їх компонентів, а також для моніторингу стану навколишнього середовища.

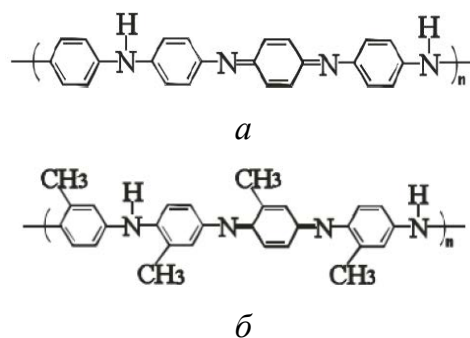
В цьому аспекті особливо привабливими виглядають оптичні сенсори, оскільки не потребують зовнішнього електричного сигналу, а їх відгук можна передавати на великі відстані за допомогою оптоволоконних систем. Тому вивчення оптичних властивостей спряжених полімерів в умовах дії токсичних газів є актуальною науковою задачею з практичним значенням.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Багатьма авторами показано, що оптимальними сенсорними елементами цього класу є тонкі плівки електропровідних поліаміноаренів,

зокрема, поліаніліну та його похідних, у т.ч. наноструктурованих композиційних структур на їх основі (Maan, 2018; Nguyen, 2022).

Поліанілін (ПАН) та його похідні належать до класу поліаміноаренів і є одними з найбільш перспективних електропровідних полімерів, які застосовуються в органічній електроніці, сенсоріці, альтернативній енергетиці. Окрім цікавих та керованих оптичних властивостей, ці полімери мають низьку вартість та прості у синтезі. Елементарна ланка ПАН (Рис. 1, а) складається з аміногрупи і бензольного кільця, спряжена система якого має рівномірний і симетричний розподіл шестиелектронної  $\pi$ -електронної хмари (Beugisangchin, 2021).

Похідним ПАН є поліортотолуїдин (ПоТ), який має схожу структуру (Рис. 1, б), проте містить електрондонорний замісник бензольного кільця – метильну групу, в орто-положенні до аміногрупи. Наявність у бензольному кільці замісника призводить до певного перерозподілу електронної густини і, як наслідок, до зміни електронних параметрів речовини і таким чином зумовлює виникнення нових, відмінних від ПАН, фізичних властивостей.



**Рис. 1.** Хімічна структура: а – ПАН; б – ПоТ

З електричної точки зору спряжені полімери є напівпровідниками. Енергетична щілина нелегованих полімерів зазвичай перевищує 2 еВ. Щоб збільшити рух електронів у  $\pi$ -спряженій системі, необхідно зменшити різницю рівнів енергії, спричинену розщепленням енергетичної зони, щоб

легко подолати різницю енергій між валентною зоною та зоною провідності. Змінюючи хімічну структуру полімерів, можна отримати потрібне значення ширини забороненої зони, що забезпечить краще поглинання сонячного спектру.

**Метою роботи** стало дослідження особливостей оптичного поглинання спряжених поліаміноаренів різної молекулярної структури і вплив адсорбції газів на спектри поглинання, оптичну ширину забороненої зони ( $E_g$ ) та інші оптичні властивості поліаміноаренів.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Поліаміноарени отримували в тонкому шарі на оптично-прозорих електропровідних субстратах, використовуючи метод хімічної окисної полімеризації, при якому полімерна плівка формується безпосередньо на поверхні електроду (Горбенко, 2018). Як субстрати використано скляні пластинки марки К-8 розміром  $1 \times 2,5 \times 0,1$  см, вкриті з одного боку провідним шаром  $\text{SnO}_2$ . Оптичне пропускання таких підкладок  $T > 85\%$  в інтервалі довжин хвиль 400–900 нм.

*Синтез* поліаміноаренів у тонкому шарі проводили з 0,1 М розчинів мономерів у 0,5 М сірчаній кислоті за температури  $T = 293$  К. Як окисник використовували еквімолярний розчин персульфату амонію.

Після нанесення плівок протягом 6–10 хвилин зразки промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній шафі до постійної маси при температурі 360–380 К. Отримували рівномірні покриття зеленого (ПАН) або фіолетового (ПоТ) кольору з міцною адгезією до поверхні електроду (Рис. 2, а, б).

Товщину плівок вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4. Згідно проведених вимірів товщина плівок становила  $345 \pm 27$  нм.

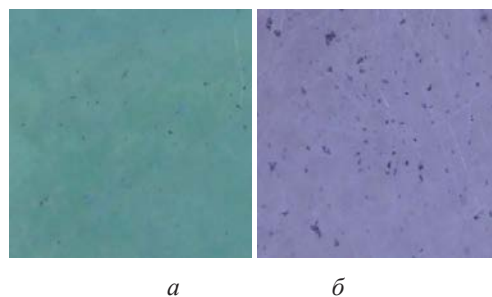
Структурні особливості плівок вивчали методами оптичної (Nicomed) і атомно-силової мікроскопії (АСМ мікроскоп AFM Park NX-10, область зондування  $10 \times 10$  нм) на поверхні кремнію і оксиду олова.

Вимірювання спектрів оптичного поглинання проводили використовуючи фотометр СФ-46, у діапазоні довжин хвиль 300–1100 нм при температурі 293 К. Як еталон застосовували чисту скляну пластинку з шаром  $\text{SnO}_2$ .

Для тестування сенсорних властивостей поліаміноаренів отримані зразки поміщали

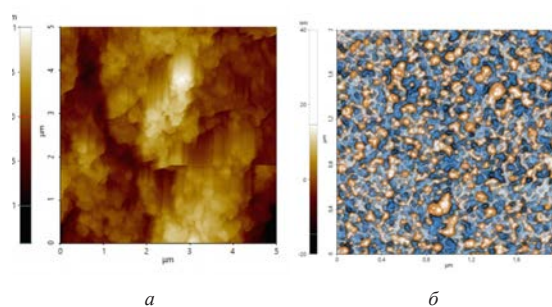
у кюветне відділення спектрофотометра і визначали значення оптичної густини ( $D_0$ ) в інтервалі 300–1100 нм. Після цього плівки витримували у камері з парами органічного розчинника (концентрація пари  $0,25$  мг/см<sup>3</sup>) упродовж 1–9 хвилин до встановлення стаціонарного значення оптичної густини ( $D$ ) і знімали спектр у тому ж спектральному діапазоні.

Згідно даних оптичної мікроскопії мікроструктура плівок ПАН і ПоТ типова для спряжених полімерів (Аксіментьєва, 1998). Як можна бачити з мікрофотографій (рис. 2) плівки характеризуються рівномірною аморфною (ПАН) або аморфно-кристалічною структурою (ПоТ) і складаються з кристалічних областей, вбудованих в аморфну матрицю.



**Рис. 2. Мікрофотографії плівок:**  
а – ПАН; б – ПоТ

При дослідженні структури плівок за допомогою атомно-силової мікроскопії (Рис. 3) підтверджена глобулярна структура полімерної плівки ПАН з середнім розміром глобул 100–200 нм. Така ж картина характерна для плівок ПоТ, розмір глобул не перевищує 200 нм.



**Рис. 3. АСМ-зображення:**  
а – ПАН на Si, б – ПоТ на  $\text{SnO}_2$

Одним із інформативних методів визначення оптичних властивостей органічних напівпровідників є дослідження їхнього оптичного поглинання в УФ, видимій та ближній ІЧ

областях спектра. Цей метод дає можливість вивчити процеси оптично індукованих переходів у матеріалах.

Для вивчення оптичних властивостей поліаміноаренів виміряно оптичну густину плівок ПАН і ПоТ на підкладках SnO<sub>2</sub> в інтервалі довжин хвиль 300–1100 нм. Відповідні дані представлені на Рис. 4, 5.

Спектр поглинання плівки ПАН характеризується двома смугами (рис. 4). Яскраво виражене поглинання спостерігається в діапазоні довжин хвиль 320–440 нм. Максимум першої смуги знаходиться біля 380 нм та відповідає за  $\pi$ - $\pi^*$ -переходи в забороненій зоні спряженого полімеру. Друга, довгохвильова смуга, що відповідає делокалізованим носіям заряду, спостерігається при  $\lambda = 830$  нм.

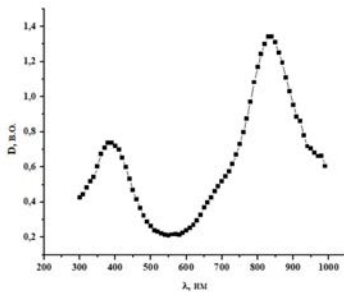


Рис. 4. Спектр поглинання плівки ПАН на SnO<sub>2</sub>

Спектр плівки ПоТ характеризується наявністю двох смуг поглинання (Рис. 5). Перша смуга, максимум якої знаходиться при 330 нм, відповідає за електронні  $\pi$ - $\pi^*$ -переходи в забороненій зоні. Наступна смуга спостерігається в діапазоні довжин хвиль 650–850 нм, її пік розташований при  $\lambda = 750$  нм. Вона притаманна  $n$ - $\pi^*$ -переходу в іміно-хіноїдних структурах поліаміноаренів (Конопельник, 2016).

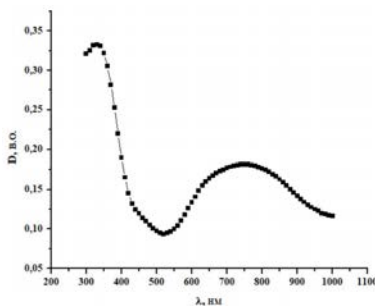


Рис. 5. Спектр поглинання плівки ПоТ на SnO<sub>2</sub>

Фундаментальним параметром зонної структури напівпровідників є ширина забороненої зони. На основі спектрів поглинання та, використовуючи метод Таука, можна визначити оптичну ширину забороненої зони спряжених полімерів. Співвідношення Таука (Таус) описує поглинання фотонів в аморфних матеріалах (Таус, 1968):

$$\alpha E = (E - E_g)^\gamma,$$

де  $E_g$  – оптична ширина забороненої зони, eВ;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, який вимірюється в см<sup>-1</sup>;  $E$  – енергія падаючого фотона, eВ;  $\gamma$  – індекс, який набуває дискретних значень, залежно від типу оптичного переходу в напівпровіднику.

Теорія оптичних переходів між валентною зоною і зоною провідності ґрунтується на правилі  $k^\rightarrow$  – відбору. Існує два типи переходів: прямий і непрямий. Якщо хвильовий вектор електрона не змінюється та не виникає фононої взаємодії, то такий перехід є прямим. Якщо мінімум зони провідності не відповідає такому самому значенню  $k^\rightarrow$  валентної зони, то для виконання закону збереження імпульсу під час переходів потрібна участь фонона і називається такий перехід непрямим. (Данильчук, 2020).

Тип оптичного переходу у напівпровіднику залежить від коефіцієнта поглинання  $\alpha$ . Якщо значення  $\alpha$  більше, ніж 10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup>, то перехід є прямим, якщо  $\alpha < 10^4$  см<sup>-1</sup>, то – непрямий (Маан, 2018). Отримано графіки залежності коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для досліджених зразків (Рис. 6). Значення  $\alpha$  плівок поліаміноаренів на всьому видимому діапазоні є більшим, ніж 10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup>.

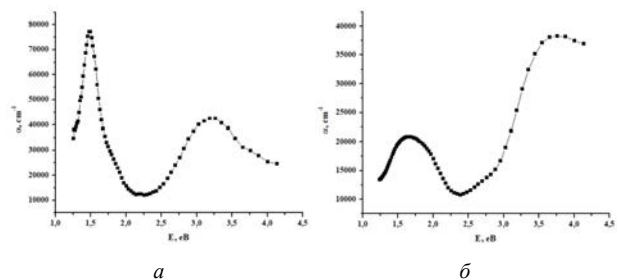


Рис. 6. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів: а – ПАН на SnO<sub>2</sub>; б – ПоТ на SnO<sub>2</sub>

Отже, зразки мають пряму оптичну заборонену зону, що дозволяє отримати її ширину, побудувавши графік, на якому по осі абсцис – енергія фотона  $E$ , а по осі ординат –  $(\alpha E)^\gamma$ , та

екстраполювати лінійну частину цієї залежності до  $(\alpha E)^2=0$  (Рис. 7). Координата точки перетину цієї прямої із віссю X буде оптичною шириною забороненої зони досліджуваного зразка.

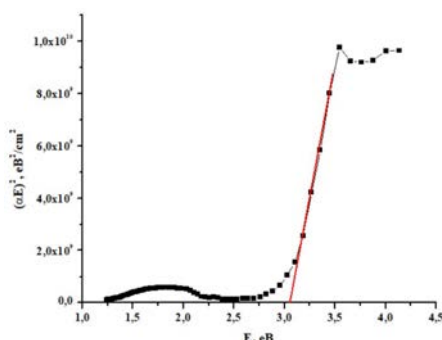


Рис. 7. Визначення ширини забороненої зони ПоТ на SnO<sub>2</sub>

Оптична ширина забороненої зони ПАН становить  $2,62 \pm 0,07$  eV, а ПоТ –  $3,05 \pm 0,10$  eV. Можна припустити, що наявність електрондонорного замісника в орто-положенні бензольного кільця створює певні бар'єри перенесенню заряду, спричиняє збільшення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  спряженого полімеру, що може бути спричинене зменшенням довжини спряження через особливості процесу синтезу і можливості утворення розгалужень полімерного ланцюга (Аксиментьєва, 1998).

Отримані плівки були протестовані на сенсорну чутливість до випарів органічних розчинників – диметилформаміду (ДМФА) та нітробензолу (НБ). Встановлено, що за наявності органічних молекул відбувається зменшення оптичної густини плівок у спектральному діапазоні 750–900 нм (для ПАН-НБ) та 450–1000 нм (ПоТ-ДМФА) (Рис. 8 а, б).

Спектр поглинання плівки ПАН (рис. 8, а), показує, що інтенсивність другої смуги зменшується зі збільшенням часу витримки у парах НБ, а її максимум зсувається у бік менших

довжин хвиль. Помітні зміни також спостерігаються для плівки ПоТ під дією ДМФА. З рис. 8, б можна побачити, що за наявності органічних молекул змінюється положення максимуму другої смуги, а також інтенсивність поглинання. В спектрі поглинання тонкої плівки ПоТ, витриманої в парах ДМФА з'являється третя смуга з максимумом при  $\lambda = 900$  нм та її інтенсивність збільшується, коли час перебування плівки в середовищі ДМФА досягає 6 хвилин.

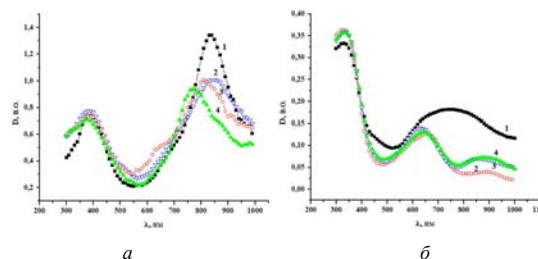


Рис. 8. Спектри оптичного поглинання плівок за дії органічних парів при різному часі витримки: а – ПАН-НБ: 1–0 хвилин; 2–1 хвилина; 3–3 хвилини; 4–5 хвилин; б – ПоТ-ДМФА: 1 – 0 хвилин; 2–3 хвилини; 3–6 хвилин; 4–9 хвилин

Сенсорну чутливість плівок поліаміноаренів на дію випарів НБ та ДМФА визначено як  $|\Delta D|/D_0$  (табл. 1). З наведених в таблиці даних видно, що найменше значення чутливості спостерігається для смуг, що відповідають електронним  $\pi-\pi^*$  – переходам в забороненій зоні полімерних плівок. Максимальне значення сенсорної чутливості обох досліджуваних поліаміноаренів отримано для довгохвильової смуги поглинання.

Порівнюючи чутливість полімерних плівок до випарів органічних розчинників можна відзначити, що тонкі плівки ПоТ демонструють вищі значення сенсорної чутливості для всіх спостережуваних смуг поглинання.

Таблиця 1

Сенсорна чутливість плівок ПАН та ПоТ до дії органічних розчинників

Назва полімеру	Газ	$\lambda$ , нм	$D_0$ , в.о.	$D$ , в.о.	$ \Delta D /D_0$ , %
Поліанілін	НБ	380	0.73	0.71	2.8
		770	0.88	0.94	6.8
		840	1.34	0.73	45.5
Поліортотолуїдин	ДМФА	330	0.33	0.36	9.1
		640	0.16	0.13	18.8
		750	0.18	0.07	61.1
		890	0.15	0.07	53.3



Максимальну чутливість зафіксовано для плівки ПоТ на дію ДМФА при  $\lambda > 700$  нм, що досягає значень понад 60%. Таким чином, наявність замісника в бензольному кільці ПоТ спричиняє суттєве збільшення сенсорної чутливості даного полімеру.

На основі спектрів поглинання плівок ПАН та ПоТ, які перебували у випарах органічних розчинників, пораховано їхню оптичну ширину забороненої зони. Отримані значення  $E_g$  становлять для ПАН-НБ –  $2,60 \pm 0,10$  еВ і ПоТ-ДМФА –  $3,07 \pm 0,10$  еВ, і близькі до вихідних значень, тому можна припустити, що наявність органічних молекул на поверхні поліаміноаренів має переважно характер фізичної адсорбції і не впливає на будову зонної структури поліаміноаренів.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Вивчено особливості структури та оптичного поглинання поліаміноаренів – поліаніліну та полі-орто-толуїдину, отриманих на прозорих  $\text{SnO}_2$  субстратах методом хімічної окисної полімеризації «in situ». Встановлено, що оптичне поглинання поліаміноаренів характеризується наявністю широких смуг в області 300–50 нм та 700–900 нм, зумовлених електронними переходами у спряженій системі та поглинанням вільних носіїв заряду (поляронів). Використовуючи метод Таука, визначено оптичну ширину забороненої зони поліаміноаренів ( $E_g$ ), яка для ПАН і ПоТ становить  $2,62 \pm 0,07$  та  $3,05 \pm 0,10$  еВ відповідно.

Протестовано сенсорну чутливість плівок до токсичних газів, як модельні об'єкти

використано випари нітробензолу та диметилформаміду. Встановлено, що максимальна чутливість ПАН до НБ спостерігається при  $\lambda > 800$  нм, а ПоТ до ДМФА при  $\lambda > 700$  нм. Значення оптичної ширини забороненої зони мало залежить від наявності органічних молекул на поверхні поліаміноаренів.

Отримані результати планується використати для створення чутливих елементів оптичних сенсорів газів, що виділяються з залишків токсичних речовин на забруднених внаслідок воєнних дій територіях, та моніторингу стану атмосфери в небезпечних зонах. Для підвищення чутливості і швидкодії таких сенсорів будуть синтезовані композиційні структури з включеннями нанокластерів оксиду графену та наночастинок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  та ін. Завдяки розвиненій поверхні таких структур та наявності синергетичних ефектів, зумовлених особливостями зонної структури органічних і неорганічних напівпровідників, очікується значне покращення всіх експлуатаційних параметрів газових сенсорів.

#### Подяка

Дослідження, викладені у статті, виконані за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України» в рамках проекту 2023.04/0133 (Державний реєстраційний номер: 0124U003799) «Розробка детекторів для експрес-контролю токсичних речовин на забруднених територіях» (2024–2025).

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Huizhi Lu, Xunlai Li, Qingquan Lei. Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review. *Organic Chemistry*. 2021. 9.
2. Mahnoush Beygisangchin, Suraya Abdul Rashid, Suhaidi Shafie, Amir Reza Sadrolhosseini, Hong Ngee Lim Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers (Basel)*. 2021.13(12). 2003.
3. Аксіментьєва О., Ціж Б., Чохань М. Сенсори контролю газових середовищ у харчовій промисловості та довікллі. *Львів : Піраміда*. 2018. 282 с
4. Tsizh, B., Aksimentyeva, O., Horbenko, Yu., Holyaka, R. Polymer composite nanostructures for selective gas sensors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2023. 767(1). P. 159–166.
5. Maan A. Saleh, Abdulazeez O.Mousa, Mohammed Hadi Shinen Study the Optical Properties of Polyaniline-PEDOT Nano Composite. *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*. 2018. 6.
6. Thien-Phap Nguyen, Philippe Le Rendu Graphene-based polymer composites for photocatalytic applications. *Innovations in Graphene-Based Polymer Composites*. 2022.
7. Горбенко Ю., Дзерин М., Ціж Б., Аксіментьєва О. Спосіб отримання чутливих елементів сенсорів на основі поліаміноаренів. Патент № 123712, Україна, 2018, Бюл. № 5.
8. Аксіментьєва О. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. *Львів : Світ*. 1998. 153 с.
9. Конопельник О., Савицький Н., Аксіментьєва О., Горбенко Ю. Вплив наночастинок срібла на спектри поглинання та структуру тонких плівок поліорто-толуїдину. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. 17(4). С. 599–603.

10. Tauc J Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull.* 1968. 3. P. 37–46.
11. Данильчук С., Замуруєва О., Сахнюк В., Федосов С. Прямі і непрямі переходи у кристалічних сполуках  $TlInX_2 - SnX_2$  (X – S, Se). *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2020. 70.

#### REFERENCES:

1. Huizhi, Lu, Xunlai, Li, Qingquan, Lei. (2021). Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review. *Organic Chemistry*, 9.
2. Mahnoush Beygisangchin, Suraya Abdul Rashid, Suhaidi Shafie, Amir Reza Sadrolhosseini, Hong Ngee Lim (2021). Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers (Basel)*, 13(12). 2003.
3. Aksimentieva, O., Tsizh, B., & Chokhan, M. (2018). Sensory kontroliu hazovoykh seredovyshch u kharchovii promyslovosti ta dovkilli [Gas environment control sensors in the food industry and the environment]. *Lviv : Piramida*. 282 s. [in Ukrainian].
4. Tsizh, B., Aksimentyeva, O., Horbenko, Yu., & Holyaka, R. (2023). Polymer composite nanostructures for selective gas sensors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 767(1). P. 159–166.
5. Maan A. Saleh, Abdulazeez O.Mousa, & Mohammed Hadi Shinen (2018). Study the Optical Properties of Polyaniline-PEDOT Nano Composite. *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*, 6.
6. Thien-Phap Nguyen, & Philippe Le Rendu (2022). Graphene-based polymer composites for photocatalytic applications. *Innovations in Graphene-Based Polymer Composites*.
7. Horbenko, Yu., Dzeryn, M., Tsizh, B., & Aksimentieva, O. (2018). Sposib otrymannia chutlyvykh elementiv sensoriv na osnovi poliaminoareniv [The method of obtaining sensitive elements of sensors based on polyaminoarenes]. Patent № 123712, Ukraina, Biul. № 5 [in Ukrainian].
8. Aksimentieva, O. (1998). Elektrokhimichni metody syntezy ta providnist spriazhenykh polimeriv [Electrochemical methods of synthesis and conductivity of conjugated polymers]. *Lviv : Svit*. 153 s. [in Ukrainian].
9. Konopelnyk, O., Savytskyi, N., Aksimentieva, O., & Horbenko, Yu. (2016). Vplyv nanochastynok sribla na spektry pohlynannia ta strukturu tonkykh plivok poliortotoluidynu [Effect of silver nanoparticles on absorption spectra and structure polyorthotoluidine thin films]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 17(4), 599–603 [in Ukrainian].
10. Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater Res Bull.*, 3, 37–46.
11. Danylchuk, S., Zamuruieva, O., Sakhniuk, V., & Fedosov, S. (2020). Priami i nepriami perekhody u krystalichnykh spolukakh  $TlInX_2 - SnX_2$  (X – S, Se) [Direct and indirect transitions in crystalline compounds  $TlInX_2 - SnX_2$  (X – S, Se)]. *Mizhvuzivskiy zbirnyk «Naukovi notatky» – Interuniversity collection «Scientific notes»*, 70 [in Ukrainian].

УДК 544

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>**Орися БЕРЕЗНЮК***доктор філософії в галузі хімії, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0009-0004-9191-0516**Віталія СЕМЕНЮК***аспірантка кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0009-0008-3330-9393**Анастасія КНЬОВЕЦЬ***магістр кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***Юрій КОГУТ***кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-7076-5549**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**Бібліографічний опис статті:** Березнюк, О., Семенюк, В., Кньовець, А., Когут, Ю., Піскач, Л. (2024). Фізико-хімічна взаємодія в системах  $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$  *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>

**ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ  $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$** 

В системах  $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ ,  $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  та  $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$  при 500 К досліджена фізико-хімічна взаємодія.

В квазіпотрійній системі  $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$  при 500 К утворюються незначні однофазні області на основі вихідних  $Ag_2S$ ,  $As_2S_3$ ,  $GeS_2$  та тернарних сполук обмежуючих систем:  $Ag_3AsS_3$ ,  $AgAsS_2$ ,  $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ ,  $Ag_2GeS_3$ . Область гомогенності на основі сполуки  $Ag_8GeS_6$  має протяжність до 20 мол. % по перерізу  $Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$ . Виявлено існування тринадцяти двофазних рівноваг, п'ять з яких знаходяться всередині квазіпотрійної системи, які поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних полів.

В системі  $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  побудовано політермічний переріз  $Sb_2S_3 - GeS_2$ , який є евтектичного типу взаємодії з координатами 35 мол. %  $GeS_2$  при 747 К ( $L \leftrightarrow \alpha + GeS_2$ ). Вперше встановлено утворення тетрарних сполук складів  $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$  та  $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$ . Перша тіюсіль утворюється на перетині перерізів  $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$  та  $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$ ; методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність зразка цієї сполуки. Тетрарна фаза складу  $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$  утворюється на перетині перерізів  $Sb_2S_3 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$  та  $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$ . У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідного стибію (III) сульфїду та  $Ag_2GeS_3$ , які при температурі відпау не перевищують 5 мол. %. В квазіпотрійній системі існує десять однофазних областей:  $Ag_2S$ ,  $Sb_2S_3$  ( $\alpha$ -твердий розчин),  $GeS_2$ ,  $Ag_3SbS_3$ ,  $AgSbS_2$ ,  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ ,  $Ag_2GeS_3$  ( $\beta$ -твердий розчин),  $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$ ,  $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$  та дев'ятнадцять двофазних рівноваг, з яких одинадцять знаходяться в середині квазіпотрійної системи, поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних областей.

На ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи  $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$  при 500 К, як і в аналогічній системі з Арсеном, нових фаз не утворюється. На основі сполук із Вісмутом:  $Bi_2S_3$ ,  $AgBi_3S_5$ ,  $AgBiS_2$  існують однофазні області до 5 мол. %. Побудовано діаграму стану системи  $Bi_2S_3 - GeS_2$ , яка є евтектичного типу (V тип діаграм стану за Розебомом). Евтектика плавиться при температурі 860 К, її склад відповідає 52 мол. %  $GeS_2$ . За наведених умов

синтезу в системі існують вісім однофазних полів:  $Ag_2S$ ,  $Bi_2S_3$  ( $\alpha$ -твердий розчин),  $GeS_2$ ,  $AgBiS_2$  ( $\beta$ -твердий розчин),  $AgBi_3S_5$  ( $\gamma$ -твердий розчин),  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ ,  $Ag_2GeS_3$ . Тринадцять двофазних рівноваг, з яких п'ять знаходяться в середині квазіпотрійної системи, триангулюють трикутник на шість трифазних полів.

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ізотермічні перерізи, фазові діаграми, евтектична взаємодія.

### **Orysia BEREZNIUK**

Doctor of Philosophy in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0009-0004-9191-0516

### **Vitaliia SEMENIUK**

Graduate Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0009-0008-3330-9393

### **Anastasiia KNOVETS**

Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

### **Yuri KOGUT**

PhD in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-7076-5549

### **Lyudmyla PISKACH**

PhD in Chemistry, Professor at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-3117-4006

**To cite this article:** Berezniuk, O., Semeniuk, V., Knovets, A., Kogut, Yu., Piskach, L. (2024). Fizyko-khimichna vzaiemodiia v systemakh  $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$  [Physico-chemical interaction in  $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$  systems] *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>

## **PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$ SYSTEMS**

Physico-chemical interactions in the  $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ ,  $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  and  $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$  systems at 500 K was investigated. Minor single-phase regions exist in the quasi-ternary system  $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$  at 500 K that are based on the initial compounds  $Ag_2S$ ,  $As_2S_3$ ,  $GeS_2$  and ternary compounds of the boundary systems:  $Ag_3AsS_3$ ,  $AgAsS_2$ ,  $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ ,  $Ag_2GeS_3$ . The homogeneity region of  $Ag_8GeS_6$  extends up to 20 mol.% along the  $Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$  section. The existence of thirteen two-phase equilibria was found, five of which are inside the quasi-ternary system, which divide the concentration triangle into ten three-phase fields.

Vertical section  $Sb_2S_3 - GeS_2$  was investigated in the  $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$  system; the section is of the eutectic type of interaction with coordinates of 35 mol. %  $GeS_2$  at 747 K ( $L \leftrightarrow \alpha + GeS_2$ ). The formation of quaternary compounds of the compositions  $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$  and  $Ag_8SbGe_3S_{11}$  was established for the first time. The first thiosalt is formed at the intersection of  $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$  and  $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$ ; the single-phase nature of the sample of this composition was determined by scanning electron microscopy. The quaternary phase  $Ag_8SbGe_3S_{11}$  is formed at the intersection of  $Sb_2S_3 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$  and  $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$ . The system has minor solid solutions ranges of the original  $Sb_2S_3$  and  $Ag_2GeS_3$  that do not exceed 5 mol.% at the annealing temperature. The quasi-ternary system features ten single-phase regions,  $Ag_2S$ ,  $Sb_2S_3$  ( $\alpha$ -solid solution),  $GeS_2$ ,  $Ag_3SbS_3$ ,  $AgSbS_2$ ,  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ ,  $Ag_2GeS_3$  ( $\beta$ -solid solution),  $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$ ,  $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$  and nineteen two-phase equilibria, of which eleven are inside the quasi-ternary system; together, they divide the concentration triangle into ten three-phase regions.

Isothermal section of the quasi-ternary system  $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$  at 500 K, similarly to one with arsenic, features no new phases. Single-phase regions up to 5 mol.% based on bismuth-containing compounds  $Bi_2S_3$ ,  $AgBi_3S_5$ ,  $AgBiS_2$  were found.

*Investigated phase diagram of the  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  system is of the eutectic type (Type V of Roseboom classification). The eutectic coordinates are 860 K and 52 mol.%  $\text{GeS}_2$ . Eight single-phase fields,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $\alpha$ -solid solution),  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{AgBiS}_2$  ( $\beta$ -solid solution),  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  ( $\gamma$ -solid solution),  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , were found in the system under given synthesis conditions. Thirteen two-phase equilibria, five of which are inside the quasi-ternary system, separate the triangle into six three-phase fields.*

**Key words:** X-ray phase analysis, differential thermal analysis, isothermal sections, phase diagrams, eutectic interaction.

**Вступ.** В останні десятиліття аргентум (I) сульфідіду приділяється велика увага завдяки його оптичним властивостям, високій хімічній стабільності, простоті приготування, а також потенційним областям застосування в оптоелектроніці, сенсорній техніці та енергетиці.  $\text{Ag}_2\text{S}$  застосовують в ІЧ-техніці (Karashanova, Nihtianova, Starbova & Starbov, 2004) та перетворювачах сонячної енергії в електричну (El-Nahass, Farag & Ibrahim, 2004; Prabhune, Shinde & Fulari, 2008), оскільки, цей сульфід має фазове перетворення акантит-аргентит (Sadovnikov, Gusev & Rempel, 2015; Sadovnikov, Gusev, Churkin & Rempel, 2016): низькотемпературна моноклінна фаза  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (акантит) існує при температурі  $< 450$  К; аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  має об'ємно-центровану решітку, існує в інтервалі температур 452–859 К. Бінарні халькогеніди  $\{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3$  широко використовуються у техніці. Зокрема, зразки  $\text{As}_2\text{S}_3$  застосовуються в перемикачах і запам'ятовуючих пристроях (Олексеюк, 1995), а  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3$  відносяться до ефективних термоелектричних перетворювачів енергії (Анатычук, 1979; Zhen-Hua, Bo-Ping, Peng-Peng & Jing-Feng, 2011). Сонячні елементи на основі напівпровідників I-III-VI (I=Ag, III=Bi, Sb та VI=S, Se та Te), зокрема, матильдит  $\text{AgBiS}_2$ , міаргірит  $\text{AgSbS}_2$  є одними з провідних кандидатів для фотоелектричного перетворення (Kim, Kozaki, Kim & Lee, 2022; Zhang, Zhu & Chen, 2021).  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  – перспективний матеріал електронної техніки та фотоелектричних елементів (Reshak, Auluck, Piasecki & Myronchuk, 2012).  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , що належать до сімейства аргіродитів, використовують в іон селективних електродах, твердих електролітах тощо (Lin, Fang, Su, Brinkman & Chen, 2015).

Вихідні сполуки  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  володіють конгруентним типом плавлення, мають вузькі області гомогенності, тому можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійних систем.

В системах  $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3$  існують однотипні сполуки складу  $\text{AgAs}(\text{Sb, Bi})\text{S}_2$  (Wehmeier, Laudise & Shiever, 1968; Bryndzia &

Kleppa, 1989; Tesfaye & Lindberg, 2016), кожна з яких існує у двох модифікаціях. Зокрема,  $\text{AgAsS}_2$  в моноклінній (Hellner & Burzlaff, 1964) та тригональній (Matsumoto & Nowacki, 1969),  $\text{AgSbS}_2$  в кубічній (кубаргірит) (Walenta, 1998) та моноклінній (Smith, Pluth & Han, 1997) (міаргірит),  $\text{AgBiS}_2$  в кубічній (матильдіт) та гексагональній (шапбахіт) (Tefaye & Lindberg, 2016). Окрім зазначених ідентифіковані сполуки складу  $\text{Ag}_3\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$  (Harker, 1936; Bryndzia & Kleppa, 1989).  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  має НТ– (піростильпніт) та ВТ– (піраргірит) модифікації (Chang, 1963). В системі з вісмутом  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  утворюється сполука  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  (павоніт) (Tefaye & Lindberg, 2016). Система  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  досліджувалась неодноразово; згідно останніх відомо про утворення трьох сполук:  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (Кохан, 1996),  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  (Nagel & Range, 1978) і  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  (Кохан, 1996). Із трьох бічних систем  $\{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  відомо лише про взаємодію компонентів в системі  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ . Остання згідно (Tomashuk, 2022) досліджена в неповному концентраційному інтервалі (0-68,28 мол. %  $\text{GeS}_2$ ), діаграма стану системи не побудована. Відомо, що зразки до 32 мол. %  $\text{GeS}_2$  є кристалічними, в межах 32-42 мол. %  $\text{GeS}_2$  отримують склокристали, при вмісті більше 42 мол. %  $\text{GeS}_2$  – стекла.

**Експериментальна частина.** Синтез вихідних сполук та сплавів досліджуваних систем  $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  здійснювали з простих речовин високої чистоти (не менше 99.99 мас.%): срібла, вісмуту, сурми, германію та сірки, взятих у стехіометричному співвідношенні та попередньо синтезованого  $\text{As}_2\text{S}_3$  у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 1170 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 500 К протягом 500 год. Охолодження до кімнатної температури проходило в режимі виключеної печі.

Ідентифікацію вихідних компонентів та отриманих зразків здійснювали методами рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-13,

випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , швидкість сканування кута  $2\theta - 0.05$  град., час експозиції в кожній точці 0.5 с) та диференційно-термічного (ДТА) (установка, що складається з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет) аналізів. Результати РФА та ДТА підтвердили ідентичність потрібних вихідних компонентів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії визначено морфологію деяких сплавів. СЕМ-зображення отримано за допомогою електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-MaxN20.

**Результати та їх обговорення**

**Перерізи  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$**

Системи  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  є квазі-бінарними перерізами потрійних систем  $\{\text{Sb}, \text{Bi}\} - \text{Ge} - \text{S}$ . Утворення нових проміжних фаз у системах не зафіксовано. На основі одержаних результатів побудовано діаграми стану систем  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  та  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ , обидві евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом).

У системі  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  (рис. 1) криві первинної кристалізації перетинаються у евтектичній точці з координатами 35 мол. %  $\text{GeS}_2$  при 747 К. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією  $L \leftrightarrow \alpha + \text{GeS}_2$ , де  $\alpha$  – граничний твердий розчин на основі вихідного стибій (III) сульфїду, який при температурі евтектичного перетворення не перевищує 5 мол. %. Зразки з вмістом 10–50 мол. %  $\text{GeS}_2$  за даних умов є склом чи склокристалами, що підтверджує результати роботи (Zmrhalová, Málek, Švadlák & Barták, 2011), де вказується на двофазність скла. В межах 60-100 мол. %  $\text{GeS}_2$  (рис. 2) на дифрактограмах спостерігались лише системи рефлексів, що відповідали германій (IV) сульфїду.

Ліквідус системи  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  (рис. 3) складається з двох ліній, які відповідають кристалізації  $\alpha$ -твердого розчину на основі  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  та  $\text{GeS}_2$ . Евтектика плавиться при температурі 860 К, її склад відповідає 52 мол. %  $\text{GeS}_2$ . При цій температурі концентраційна границя  $\alpha$ -твердого розчину на основі  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  складає не більше 10 мол. %  $\text{GeS}_2$ . Результати РФА зразків цієї квазібінарної системи представлено на рис. 4. На дифрактограмах зразків в межах 10–90 мол. %  $\text{GeS}_2$  при температурі відпалу спостерігались лише системи рефлексів, що

відповідали бінарним фазам –  $\alpha$ -твердому розчину вісмут (III) сульфїду та германій (IV) сульфїду.

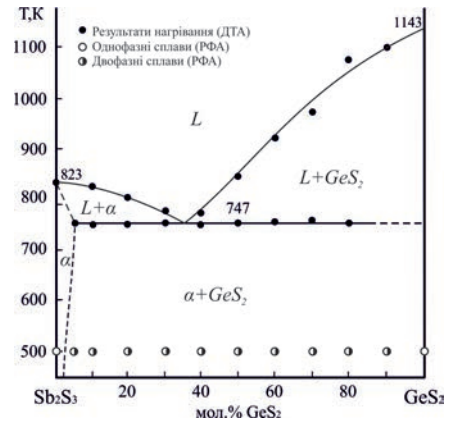


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

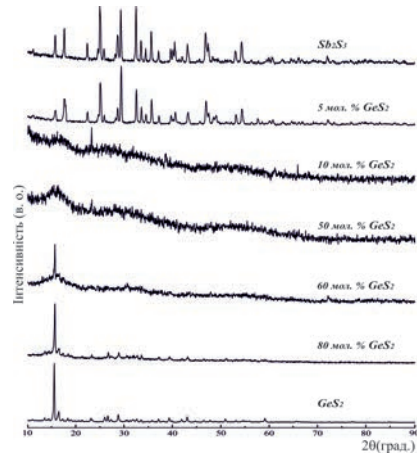


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

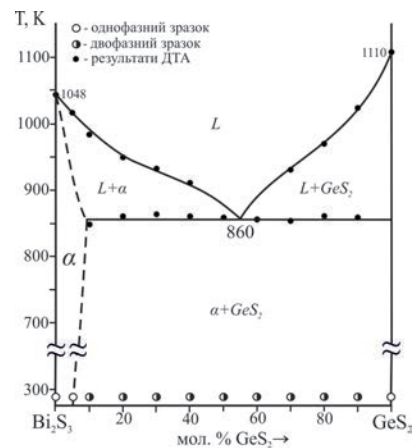


Рис. 3. Діаграма стану системи  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

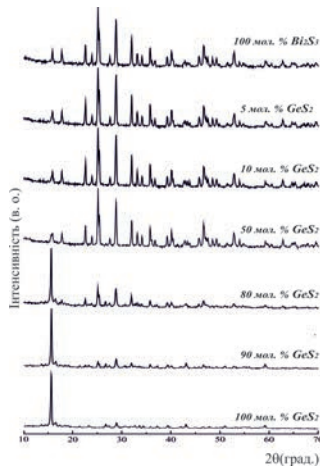


Рис. 4. Дифрактограми зразків системи  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

3.2. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К представлено на рис. 5. При цій температурі в квазіпотрійній системі вихідні компоненти існують в моноклінній сингонії  $\text{Ag}_2\text{S}$  (пр. гр.  $P2_1$ ),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ),  $\text{GeS}_2$  (пр. гр.  $Pc$ ). Підтверджено існування потрійних сполук:  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  тригональної сингонії з пр. гр.  $R3c$ ,  $\text{AgAsS}_2$  та  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  моноклінної сингонії з пр. гр.  $C2/c$  та  $Cc$  відповідно,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  орторомбічної сингонії з пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної сингонії з пр. гр.  $F-43m$  ( $\alpha$ -твердий розчин). На основі аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  існує область гомогенності протяжністю до 20 мол. % по перерізу  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

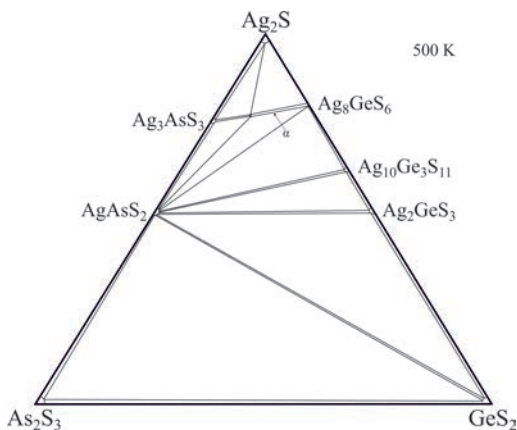


Рис. 5. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

У квазіпотрійній системі виявлено існування тринадцяти двофазних рівноваг, п'ять з яких знаходяться всередині квазіпотрійної системи

та поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних полів:  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$ .

3.3. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

Фазові рівноваги в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 6). За результатами проведених досліджень в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури відпалу вперше встановлено утворення тетрачних сполук складу  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  та  $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ . Перша тіюсіль утворюється на перетині перерізів  $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$  при співвідношенні компонентів 3:1 вихідних сполук у кожній системі.

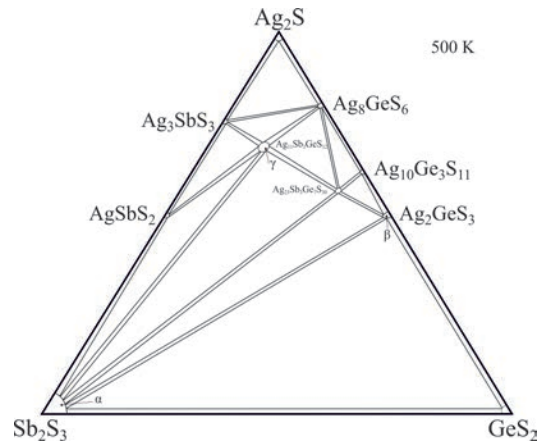


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ , результат представлено на рис. 7, зразок – однофазний. Тетрачна фаза складу  $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$  утворюється на перетині перерізів  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  та  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ .

В квазіпотрійній системі існує десять однофазних областей:  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{GeS}_2$  моноклінної сингонії з пр. гр.  $P2_1$  та  $Pc$  відповідно,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  орторомбічної сингонії з пр. гр.  $Pnma$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  тригональної сингонії з пр. гр.  $R3c$ ,  $\text{AgSbS}_2$  та  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  моноклінної сингонії з пр. гр.  $Cc$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної сингонії з пр. гр.

$\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \gamma$ ,  $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ ,  $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\alpha - \text{AgSbS}_2 - \gamma$ ,  $\alpha - \gamma - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ ,  $\alpha - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \beta$ ,  $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ .

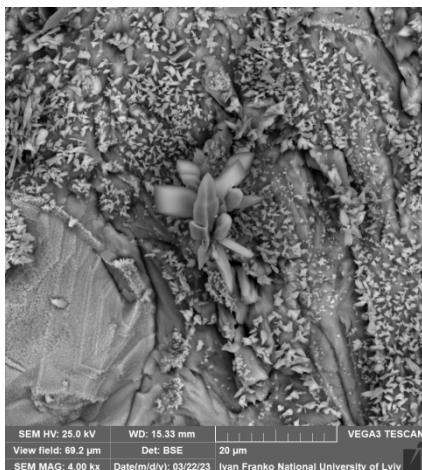


Рис. 7. СЕМ-зображення поверхні зразка  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  при збільшенні 4.00 кх

### Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 8. За наведених умов синтезу в системі існують вісім однофазних полів:  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{GeS}_2$  моноклінної сингонії з пр. гр.  $P2_1$  та  $Pc$  відповідно,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ромбічної сингонії з пр. гр.  $Pbnm$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної сингонії з пр. гр.  $F-43m$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  орторомбічної сингонії з пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  та  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  моноклінної сингонії з пр. гр.  $Cc$  та  $C2/m$  відповідно,  $\text{AgBiS}_2$  кубічної сингонії з пр. гр.  $Fm-3m$ . На основі  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  та  $\text{AgBiS}_2$  утворюються  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  тверді розчини відповідно.

Тринадцять двофазних рівноваг, з яких  $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\gamma - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\beta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\beta - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$  знаходяться в середині квазіпотрійної системи, триангулюють трикутник на шість трифазних полів:

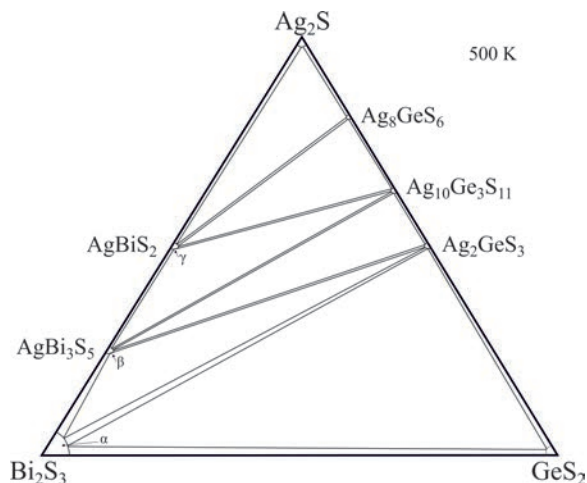


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К

$\gamma - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\beta - \gamma - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\beta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\alpha - \beta - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ .

**Висновки.** За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  при 500 К. У арсеновмісній системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  по перерізу  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ідентифікована значна область гомогенності протяжністю до 20 мол. % на основі  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . В германієвмісній системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  вперше встановлено утворення двох тетраарних сполук складу  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$  та  $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ . Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка  $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ . В системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  існують тверді розчини на основі усіх сполук, що мають в складі Вісмут. Дослідження можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями і прогнозувати області їх практичного застосування.

### ЛІТЕРАТУРА:

1. Karashanova D., Nihtianova D., Starbova K., Starbov N. Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin films. *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 171. № 3-4. P. 269–275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>
2. El-Nahass M. M., Farag A. A. M., Ibrahim E. M., Abd-El-Rahman S. Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin films. *Vacuum*. 2004. Vol. 72. № 4. P. 453–460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>
3. Prabhune V. B., Shinde N. S., Fulari V. J. Studies on electrodeposited silver sulphide thin films by double exposure holographic interferometry. *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255. № 5. P. 1819–1823. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>
4. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Artificial silver sulfide  $\text{Ag}_2\text{S}$ : Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 83. P. 35–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
5. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A. High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  and argentite  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>



6. Олексюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Me–V<sup>V</sup>–C<sup>VI</sup> [D<sup>VII</sup>]. Луцьк : РВВ «Вежа» ВДУ ім. Лесі Українки, 1995. 348 с.
7. Анагичук Л. І. Термоелементи та термоелектричні пристрої: Довідник. Київ : Наукова думка, 1979. 768 с.
8. Ge Z. H., Zhang B. P., Shang P. P., Li J. F. Control of anisotropic electrical transport property of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thermoelectric polycrystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. № 25. P. 9194. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm11069a>
9. Kim C., Kozaki I., Kim J., Lee S.Y. Highly Efficient (>9%) Lead-Free AgBiS<sub>2</sub> Colloidal Nanocrystal/Organic Hybrid Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2022. Vol. 12. P. 2–9.
10. Zhang L., Zhu C., Chen T. Solution processed AgSbS<sub>2</sub> film for efficient planar heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*. 2021. Vol. 119. P. 1–7.
11. Reshak A. H., Auluck S., Piasecki M., Myronchuk G. L. et al. Absorption and photoconductivity spectra of Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 93. P. 274–279.
12. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K. S., Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 6824. DOI: 10.1038/ncomms7824.
13. Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system Ag<sub>2</sub>S – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 767–778.
14. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 52. P. 67–176.
15. Tesfaye F., Lindberg D. Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 5750–5759. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>
16. Hellner E., Burzlaff H. Die Struktur des Smithits AgAsS<sub>2</sub>. *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51. № 2. P. 35–36.
17. Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite, AgAsS<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1969. № 129. P. 163–177.
18. Walenta K. Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. 1998. Vol. 23. № 11. P. 21–23.
19. Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS<sub>2</sub>. *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675. DOI:10.1180/minmag.1997.061.408.05
20. Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> and pyrargyrite, Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 4. P. 381–390.
21. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. Vol. 52. P. 67–176. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6)
22. Chang L. L. Y. Dimorphic Relations in Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432.
23. Кохан О. П. Взаємодія в системах Ag<sub>2</sub>X–B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
24. Nagel A., Range K.-J. Verbindungs bildung im System Ag<sub>2</sub>S – GeS<sub>2</sub> – AgI. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. Vol. 33. P. 1461–1464.
25. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI<sub>2</sub> Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
26. Zmrhalová Z., Málek J., Švadlák D., Barták J. The crystallization kinetics of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.4</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> glass. *Physica Status Solidi (C)*. 2011. Vol. 8. № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771

#### REFERENCES:

1. Karashanova, D., Nihtianova, D., Starbova, K., & Starbov, N. (2004). Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown Ag<sub>2</sub>S thin films. *Solid State Ionics*. Vol. 171. № 3-4. P. 269–275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>.
2. El-Nahass, M. M., Farag, A. A. M., Ibrahim, E. M., & Abd-El-Rahman, S. (2004). Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag<sub>2</sub>S thin films. *Vacuum*. Vol. 72. № 4. P. 453–460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>.
3. Prabhune, V.B., Shinde, N.S., & Fulari, V.J. (2008). Studies on electrodeposited silver sulphide thin films by double exposure holographic interferometry. *Applied Surface Science Applied Surface Science*. Vol. 255. № 5. P. 1819–1823. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>.
4. Sadovnikov, S. I., Gusev, A. I., & Rempel, A. A. (2015). Artificial silver sulfide Ag<sub>2</sub>S: Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. Vol. 83. P. 35–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>.
5. Sadovnikov, S. I., Gusev, A. I., Churkin, A. V., Rempel, A. A. (2016). High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite α-Ag<sub>2</sub>S and argentite β-Ag<sub>2</sub>S. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>

6. Olekseiuk, I. D. (1995). Binarni i ternarni napivprovodnykovi fazy v systemakh Me–V<sup>V</sup>–C<sup>VI</sup> [D<sup>VII</sup>] [Binary and ternary semiconductor phases in Me–B<sup>V</sup>–C<sup>VI</sup> [D<sup>VII</sup>] systems]. Lutsk : RVV «Vezha» VDU im. Lesi Ukrainky [in Ukrainian].
7. Anaticuk, L.I. (1979). Termoelementy ta termoelektrychni prystroi [Thermocells and thermoelectric devices]. Kiev : Naukova dumka.
8. Ge, Z.H., Zhang, B.P., Shang, P.P., & Li, J.F. (2011). Control of anisotropic electrical transport property of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thermoelectric polycrystals. *Journal of Materials Chemistry*. № 25. P. 9194. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm11069a>.
9. Kim, C., Kozaki, I., Kim, J., & Lee, S.Y. (2022). Highly Efficient (>9%) Lead-Free AgBiS<sub>2</sub> Colloidal Nanocrystal/Organic Hybrid Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. Vol. 12. P. 2–9.
10. Zhang, L., Zhu, C., & Chen, T. (2021). Solution processed AgSbS<sub>2</sub> film for efficient planar heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 119. P. 1–7.
11. Reshak, A.H., Auluck, S., Piasecki, M., Myronchuk, G.L. et al. (2012). Absorption and photoconductivity spectra of Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 93. P. 274–279.
12. Lin, Y., Fang, S., Su, D., Brinkman, K.S., & Chen, F. (2015). Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. Vol. 6. P. 6824. DOI: 10.1038/ncomms7824.
13. Wehmeier, F.H., Laudise, R.A., Shiever, J.W. (1968). The system Ag<sub>2</sub>S – As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. Vol. 3. P. 767–778.
14. Bryndzia, L.T., & Kleppa, O.J. (1989). High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. P. 67–176.
15. Tesfaye, F., & Lindberg, D. (2016). Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S. *Journal of Materials Science*. Vol. 51. P. 5750–5759. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>.
16. Hellner, E., & Burzlaff, H. (1964). Die Struktur des Smithits AgAsS<sub>2</sub>. *Naturwissenschaften*. Vol. 51. № 2. P. 35–36.
17. Matsumoto, T., & Nowacki, W. (1969). The crystal structure of trechmannite, AgAsS<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. № 129. P. 163–177.
18. Walenta, K. (1998). Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. Vol. 23. № 11. P. 21–23.
19. Smith, J.V., Pluth, J.J., & Han, S. (1997). Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS<sub>2</sub>. *Mineralogical Magazine*. Vol. 61. P. 671–675. DOI:10.1180/minmag.1997.061.408.05.
20. Harker, D. (1936). The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> and pyrargyrite, Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*. Vol. 4. P. 381–390.
21. Bryndzia, L. T., & Kleppa, O. J. (1988). High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag<sub>2</sub>S – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. P. 67–176. DOI:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6).
22. Chang, L. L. Y. (1963). Dimorphic Relations in Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. *American Mineralogist*. Vol. 48. P. 429–432.
23. Kohan, O.P. (1996). Vzaemodiya v sistemah Ag<sub>2</sub>X–B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> (B<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se) i vlastivosti spolk [Interaction in Ag<sub>2</sub>X–B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> systems (B<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn; X – S, Se) and properties of compounds]. *Candidate's thesis*. Uzhgorod: UNU [in Ukrainian].
24. Nagel, A., & Range, K.-J. (1978). Verbindungs bildung im System Ag<sub>2</sub>S–GeS<sub>2</sub>–AgI. *Zeitschrift für Naturforschung B*. Vol. 33. P. 1461–1464.
25. Tomashyk, V. (2022). Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI<sub>2</sub> Semiconductors. United Kingdom, 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>.
26. Zmrhalová, Z., Málek, J., Švadlák, D., & Barták, J. (2011). The crystallization kinetics of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.4</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> glass. *Physica Status Solidi (C)*. Vol. 8. № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771.

УДК 546.548.232.6:546.[657+571+289]23  
DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3>

### Назарій БЛАШКО

старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0001-6484-3283

### Олег МАРЧУК

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

**Бібліографічний опис статті:** Блашко, Н., Марчук, О. (2024). Кристалічна структура халькогенідів  $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ). *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3>

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ )

Три зразки стехіометричних складів  $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$ ,  $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$  і  $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$  масою один грам кожжен, отримані спіканням елементарних високочистих компонентів у вакуумованих кварцевих ампулах ( $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па) за максимальної температури синтезу  $1150^\circ\text{C}$ . Кристалічна структура селенідів  $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ):  $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$  ( $a = 10.5661(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.0381(7) \text{ \AA}$ ,  $R_1 = 0.0811$ ,  $R_p = 0.1978$ ),  $Nd_3Ag_{0.4}Ge_{1.15}Se_7$  ( $a = 10.5863(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.0359(4) \text{ \AA}$ ,  $R_1 = 0.0883$ ,  $R_p = 0.2017$ ) та  $Nd_3Ag_{0.6}Ge_{1.1}Se_7$  ( $a = 10.6045(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.0446(5) \text{ \AA}$ ,  $R_1 = 0.0880$ ,  $R_p = 0.1904$ ) вивчена рентгенівським методом порошку. Досліджені структури належать до структурного типу  $La_3CuSiS_7$  (ПГ  $R\bar{6}_3$ ; СП  $hP24$ ). У їх структурі атоми неодиму розташовані в ПСТ 6c ( $x$  у  $z$ ) і разом з атомами селену формують тригональні призми з двома додатковими атомами  $[Nd_3Ag_4Se_2_3Se_3]$  ( $KЧ = 8$ ). Атоми статистичних сумішей  $R1$  ( $0.20 \text{ Ge} + 0.20 \text{ Ag}$ ),  $R2$  ( $0.15 \text{ Ge} + 0.40 \text{ Ag}$ ) та  $R3$  ( $0.10 \text{ Ge} + 0.60 \text{ Ag}$ ), що займають ПСТ 2a ( $0$   $0$   $z$ ) розташовані практично на одній з граней октаедра  $[R(Ag+Ge)6Se]$ . За рахунок цього ці атоми лежать в площині трикутників  $[M3Se_2]$ . Атоми Ge, що локалізовані в ПСТ 2b ( $1/3$   $2/3$   $z$ ) мають тетраедричне оточення  $[GeSe_4]$  з атомів селену. Селен в кристалічній ґратці має три атомні позиції:  $Se1$  (ПСТ 2b),  $Se2$  та  $Se3$  (ПСТ 6c). На елементарну комірку припадає дві формульні одиниці  $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ . Тригональні призми  $[Nd_3Se_8]$  з'єднанні між собою ребрами і формують "блоки" (по три призми в кожній). Октаедри  $[R(Ag+Ge)6Se]$  мають спільні грані і утворюють "колони" в напрямку головної осі. Тригональні призми з октаедрами утворюють спільні грані. Тетраедри  $[Ge_4Se]$  є ізольовані один від одного. При збільшенні вмісту арґентуму спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки за рахунок розмірного фактору. Германійвмісні селеніди  $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) на основі неодиму є перспективними халькогенідними фазами на основі яких можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики. За рахунок наявності в структурі рідкісноземельних елементів матеріали на основі таких селенідів можуть прогнозовано володіти слабкими парамагнітними властивостями.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали, халькогеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

**Nazarii BLASHKO**

Senior Laboratory Assistant at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0001-6484-3283

**Oleg MARCHUK**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

**To cite this article:** Blashko, N., Marchuk, O. (2024). Krystalichna struktura khalkohenidiv  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) [Crystal structure of  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) chalcogenides]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 19–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3>

## CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) CHALCOGENIDES

Three samples of stoichiometric compositions  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.2}\text{Ge}_{1.2}\text{Se}_7$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  i  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  weighing one gram each, were obtained by sintering elementary high-purity in vacuumed quartz ampoules ( $1.33 \cdot 10^{-2}$  Pa) at a maximum synthesis temperature 1150 °C. Crystal structure of  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  selenides ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ):  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.2}\text{Ge}_{1.2}\text{Se}_7$  ( $a = 10.5661(1)$  Å,  $c = 6.0381(7)$  Å,  $R_1 = 0.0811$ ,  $R_p = 0.1978$ ),  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.4}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  ( $a = 10.5863(4)$  Å,  $c = 6.0359(4)$  Å,  $R_1 = 0.0883$ ,  $R_p = 0.2017$ ) and  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Ge}_{1.1}\text{Se}_7$  ( $a = 10.6045(6)$  Å,  $c = 6.0446(5)$  Å,  $R_1 = 0.0880$ ,  $R_p = 0.1904$ ) was studied by X-ray powder method. The studied structures relate to the structural type  $\text{La}_3\text{CuSi}_7$  (SG  $P6_3$ ; PS hP24). In their structure, Neodymium atoms are located in the site 6c ( $x y z$ ) and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with two additional atoms [ $\text{Nd Se}_4\text{Se}_3$ ] ( $\text{CN} = 8$ ). Atoms of statistical mixtures R1 (0.20 Ge + 0.20 Ag), R2 (0.15 Ge + 0.40 Ag) and R3 (0.10 Ge + 0.60 Ag) occupying the site 2a (0 0 z) are located practically on one of the faces of the octahedron [ $\text{R}(\text{Ag} + \text{Ge})_6\text{Se}$ ]. Due to this, these atoms lie in the plane of triangles [ $\text{M}_3\text{Se}_2$ ]. Ge atoms localized in the site 2b ( $1/3 2/3 z$ ) have a tetrahedral environment [ $\text{Ge Se}_1\text{Se}_3$ ] of selenium atoms. Selenium in the crystal lattice has three atomic positions: Se1 (site 2b), Se2 and Se3 (site 6c). There are two formula units of  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  per unit cell. Trigonal prisms [ $\text{Nd}_8\text{Se}$ ] are connected by edges and form "blocks" (three prisms in each). Octahedra [ $\text{R}(\text{Ag} + \text{Ge})_6\text{Se}$ ] have common faces and form "columns" in the direction of the main axis. Trigonal prisms with octahedra form common faces. [ $\text{Ge}_4\text{Se}$ ] tetrahedra are isolated from each other. When the content of argentum increases, the unit cell parameters increase due to the size factor. Germanium-containing selenides  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) based on neodymium are promising chalcogenide phases on the basis of which materials for nonlinear optics can be created. Due to the presence of rare earth elements in the structure, materials based on such selenides can predictably have weak paramagnetic properties.

**Key words:** rare earth metals, chalcogenides, crystal structure, X-ray powder method.

**Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій.** Серед наукових напрямів сучасного матеріалознавства є пошук багатофункціональних матеріалів які не мають у своєму складі токсичних елементів. Значний інтерес для дослідження мають тетрарні катіон дефектні халькогеніди на основі РЗМ (Gulay, 2008; Смітюх, 2017; Daszkiewicz, 2018; Блашко, 2022). Особливістю цих структур є велике координаційне число атомів РЗМ, поліедри якого займають більшу частину атомного простору елементарної комірки. Атоми статистичної суміші  $\text{R}(\text{Ag} + \text{Ge})$  розташовані в середині трикутників [ $\text{R}_3\text{Se}$ ], які знаходяться на протилежних гранях октаедра [ $\text{R}_6\text{Se}$ ]. Атоми Ge мають тетрадричне оточення. Оскільки

такі халькогеніди кристалізуються в ПГ  $P6_3$ , що немає центру симетрії, вони прогнозовано можуть генерувати широкий спектр властивостей (Mei, 2012; Yin, 2012; Shi, 2015; Feng, 2014; Hao, 2014; Zhang, 2014; Kabanov, 2024).

**Мета дослідження.** Метою дослідження є вивчення кристалічної структури селенідів  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ), як перспективних матеріалів для нелінійної оптики.

**Експериментальна частина.** Три зразки стехіометричних складів  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{g0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  i  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  готувались сплавленням простих речовин Nd, Ag, Ge, Se високого ступеня чистоти у вакуумованих, до залишкового тиску ( $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па) кварцових ампулах. Загальна маса наважки для кожного

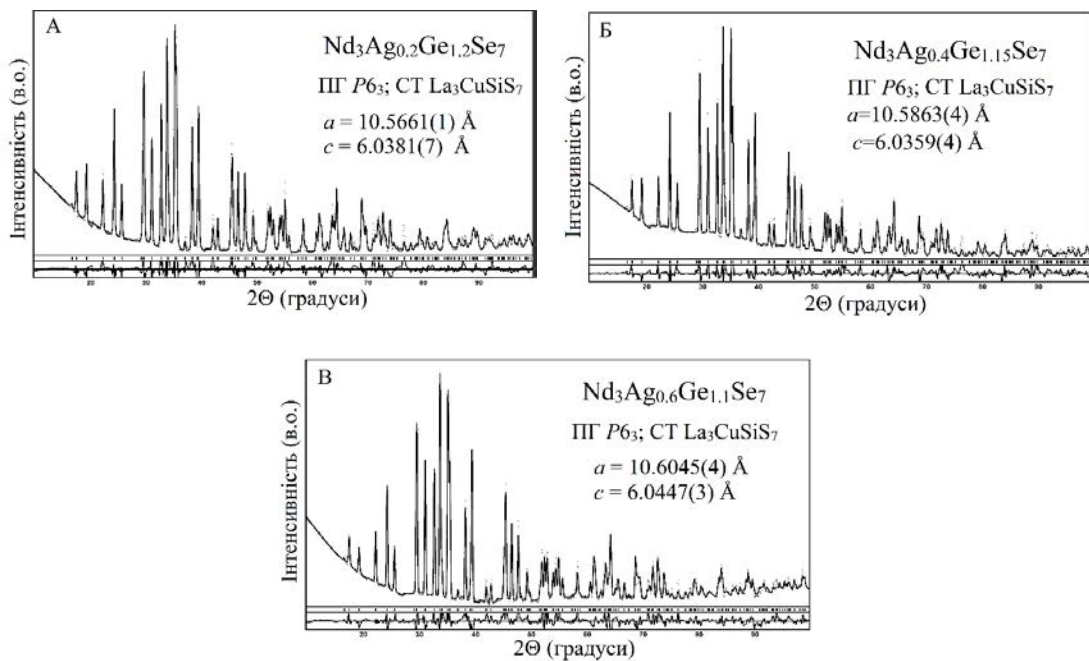
сплаву становила 1.0 г. Сплавляння здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до температури 1150 °С із швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1150 °С протягом чотирьох годин; охолодження до температури 500 °С із швидкістю 12 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С протягом двох місяців; гартування у воду кімнатної температури без розвакуування. Кристалічну структуру синтезованих селенідів вивчали рентгенівським методом порошку. Експериментальні дифрактограми зразків були отримані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН4-13 [CuK $\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$ ),  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  крок сканування –  $0.05^\circ$ , експозиція у кожній точці – 10 с]. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда [пакет програм WinCSD 4.19 (Grin, 2014)]. Для візуалізації структури використовували програму VESTA 3.5.7 (Momma, 2011).

**Результати та їх обговорення.** Кристалічна структура селенідів Nd<sub>3</sub>Ag<sub>4x</sub>Ge<sub>1.25-x</sub>Se<sub>7</sub> (x = 0.05; 0.10; 0.15) вивчена методами рентгенівської порошкової дифрактометрії. Дифрактограми досліджених зразків проіндексовані у гексагональній сингонії (СП *hP*24, ПГ *P*6<sub>3</sub>).

Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри представлені в таблиці 1. Аналіз індексів *hkl* та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур синтезованих халькогенідів до структурного типу La<sub>3</sub>CuSiS<sub>7</sub> (Guittard, 1972). Уточнення координат та ізотропних параметрів теплових коливань атомів (таблиця 2) у цій моделі призводить до задовільних значень факторів добротності. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми селенідів Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.20</sub>Ge<sub>1.20</sub>Se<sub>7</sub> (А), Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.40</sub>Ge<sub>1.15</sub>Se<sub>7</sub> (Б) і Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.60</sub>Ge<sub>1.10</sub>Se<sub>7</sub> (В) при цих параметрах атомів, наведені на рис. 1.

Координаційні поліедри [Nd 8Se], [Ge 4Se] і [R 3Se] та їх укладку у структурі селенідів зображено на рис. 2 (Г-Д).

Селеніди складу Nd<sub>3</sub>Ag<sub>4x</sub>Ge<sub>1.25-x</sub>Se<sub>7</sub> (x = 0.05; 0.10; 0.15) синтезовані на основі сполуки Nd<sub>3</sub>Ge<sub>1.5</sub>Se<sub>7</sub> (Guittard, 1970) шляхом часткового заміщення атомів германію в ПСТ *2a* атомами одновалентного аргентуму. У структурах цих фаз атоми неодиму заселяють одну ПСТ *6c* (x y z) і координують навколо себе вісім атомів селену, формуючи тригональні призми з двома додатковими атомами [Nd 8Se]. Ці призми між собою утворюють спільні вершини і ребра. Статистична суміш атомів R (Ag + Ge) локалізована в ПСТ *2a* (0 0 z). Склад цієї суміші:



**Рис. 1.** Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми селенідів: Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.2</sub>Ge<sub>1.2</sub>Se<sub>7</sub> (А), Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.4</sub>Ge<sub>1.15</sub>Se<sub>7</sub> (Б) та Nd<sub>3</sub>Ag<sub>0.6</sub>Ge<sub>1.1</sub>Se<sub>7</sub> (В)

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення кристалічної структури селенідів  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ )

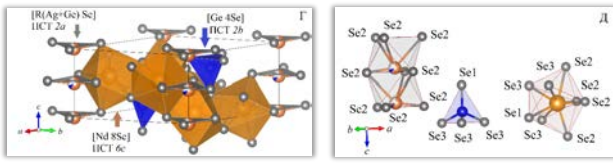
Параметри	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$
Просторова група та її номер	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
Символ Пірсона	$hP22.8$	$hP23.1$	$hP23.6$
$a$ , (Å)	10.5661(1)	10.5863(4)	10.6045(4)
$c$ , (Å)	6.0381(7)	6.0359(4)	6.0447(3)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	583.8(2)	585.82(8)	588.68(7)
Кількість атомів в комірці	22.8	23.1	23.6
Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> )	6.224(2)	6.3041(8)	6.4155(8)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1272.26	1292.88	1314.66
Випромінювання і довжина хвилі (Å)	Cu 1.54185		
Дифрактометр	ДРОН 4-13		
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний		
Програма для обрахунку	WinCSD		
Кількість атомних позицій	6	6	6
Кількість вільних параметрів	2	2	2
2 $\theta$	100.05; 0.497	100.00; 0.497	100.00; 0.497
Фактори достовірності $R_i / R_p$	0.0811/0.1978	0.0883/0.2017	0.0883/0.1908
Фактор шкали	0.36341(6)	0.4367(2)	0.4810(2)
Вісь текстури та його параметр	[1 3 4] 1.70(5)	[1 3 4] 1.62(0)	[1 3 0] 0.82(0)

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі селенідів  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ )

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}$ , Å <sup>2</sup>
$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.2}\text{Ge}_{1.2}\text{Se}_7$					
Nd	6c	0.1299(3)	0.3595(3)	0.077(2)	0.44(7)
Ge	2b	1/3	2/3	0.660(3)	1.5(4)
R1	2a	0	0	0.00000 *	0.7(8)
Se1	2b	1/3	2/3	0.269(3)	1.0(4)
Se2	6c	0.2598(5)	0.1724(6)	0.053(2)	1.0(2)
Se3	6c	0.5146(6)	0.0933(5)	0.3165(15)	0.4(2)
R1 – 0.200 Ag + 0.200 Ge					
$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.4}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$					
Nd	6c	0.1284(4)	0.3565(3)	0.0707(15)	0.59(7)
Ge	2b	1/3	2/3	0.656(3)	0.7(4)
R2	2a	0	0	0.00000*	1.5(6)
Se1	2b	1/3	2/3	0.272(3)	1.3(4)
Se2	6c	0.2650(6)	0.1693(7)	0.060(2)	1.2(2)
Se3	6c	0.5189(7)	0.1002(7)	0.3154(15)	0.6(2)
R2 – 0.400 Ag + 0.150 Ge					
$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Ge}_{1.1}\text{Se}_7$					
Nd	6c	0.1286(3)	0.3573(3)	0.0744(13)	0.32(7)
Ge	2b	1/3	2/3	0.655(2)	1.1(4)
R3	2a	0	0	0.00000*	1.6(4)
Se1	2b	1/3	2/3	0.271(3)	0.9(4)
Se2	6c	0.2690(6)	0.1701(7)	0.058(2)	0.8(2)
Se3	6c	0.5190(7)	0.1017(7)	0.3140(14)	0.2(2)
R3 – 0.600 Ag + 0.100 Ge					
* – зафіксовано					

50 % Ag і 50 % Ge (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$ ), 73 % Ag і 27 % Ge (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$ ) та 86 % Ag і 14 % Ge (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$ ).



**Рис. 2.** Укладка (Г) та координаційні поліедри (Д) для Nd, Ge та R(Ag+Ge) у структурі синтезованих селенідів

Атоми R (Ag + Ge) розташовані практично на одній з граней октаедра [R (Ag + Ge) 6Se]. За рахунок цього ці атоми лежать в площині трикутників [M 3Se]. У структурі селенідів атоми германію заселяють ПСТ 2b (1/3 2/3 z) і координують навколо себе чотири атоми селену, утворюючи високосиметричні тетраедри [Ge 4Se], які є ізольовані один від одного. При збільшенні вмісту аргентуму параметри комірки прогнозовано збільшуються. Параметр a від 10.5661(1) до 10.6045(4) Å; параметр c від 6.0381(7) до 6.0447(3) Å; параметр c від 583.8(2) до 588.68(7) Å<sup>3</sup>. Тригональні призми [КЧ<sub>эф</sub> = 7.63–7.99 ( $\chi = 0.02542-0.02352$ )] та тетраедри [КЧ<sub>эф</sub> = 3.98-3.99 ( $\chi = 0.00968-0.00598$ )] стають більш симетричні.

Середня довжина зв'язків  $\delta(\text{Nd}-\text{Se})$  та  $\delta(\text{R}-\text{Se})$  збільшується, а  $\delta(\text{Ge}-\text{Se})$  – зменшується. Розраховані величини середніх довжин зв'язків добре узгоджуються з сумами відповідних йонних радіусів [Shannon, 1976; Wiberg, 2007]. Параметри поліедрів у структурах синтезованих селенідів подано в таблиці 3.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру нових тетрарних селенідів  $\text{Nd}_3\text{Ag}_x\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ).

На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці халькогеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ  $\text{La}_3\text{CuSi}_7$ , ПГ  $P6_3$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 10.5661(1)$  Å,  $c = 6.0381(7)$  Å та  $V = 583.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $R_I = 0.0811$ ,  $R_p = 0.1978$  (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$ );  $a = 10.5863(4)$  Å,  $c = 6.0359(4)$  Å та  $V = 585.82(8)$  Å<sup>3</sup>,  $R_I = 0.0833$ ,  $R_p = 0.2017$  (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$ ) та  $a = 10.6045(4)$  Å,  $c = 6.0447(3)$  Å та  $V = 588.68(7)$  Å<sup>3</sup>,  $R_I = 0.0883$ ,  $R_p = 0.1908$  (для  $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$ ).

В подальших дослідженнях планується дослідження фізичних властивостей синтезованих халькогенідів (оптичних, електричних, магнітних, тощо).

Таблиця 3

**Параметри поліедрів у структурах  $\text{Nd}_3\text{Ag}_x\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ )**

Параметри	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$
Тригональні призми [Nd 8Se]			
$\delta(\text{Nd}-\text{Se})_{\text{мін}} - \delta(\text{Nd}-\text{Se})_{\text{макс}}$ , Å	2.920(9)–3.300(17)	2.973(12)–3.199(17)	2.9686(8)–3.2287(12)
Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Nd}-\text{Se})_{\text{ср}}$ , Å	3.0685	3.0737	3.0796
Об'єм поліедра, Å <sup>3</sup>	50.1301	50.4232	50.6884
Коефіцієнт дисторсії ( $\chi$ )	0.02542	0.02396	0.02352
КЧ <sub>эф</sub>	7.63	7.76	7.76
Тетраедри [Ge 4Se]			
$\delta(\text{Ge}-\text{Se})_{\text{мін}} - \delta(\text{Ge}-\text{Se})_{\text{макс}}$ , Å	2.35(3)–2.417(10)	2.32(3)–2.369(11)	2.321(3)–2.3586(8)
Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Ge}-\text{Se})_{\text{ср}}$ , Å	2.4013	2.3565	2.3493
Об'єм поліедра, Å <sup>3</sup>	7.0684	6.6564	6.5937
Коефіцієнт дисторсії ( $\chi$ )	0.00968	0.00823	0.00598
$\angle \text{Se1}-\text{Ge}-\text{Se3}$ , (°)	113.1(5)	114.1(5)	114.05(3)
$\angle \text{Se3}-\text{Ge}-\text{Se3}$ , (°)	105.6(6)	104.5(6)	104.53(3)
КЧ <sub>эф</sub>	3.98	3.99	3.99
Моноедри [R(Ag+Ga) 3Se]			
$\delta(\text{R}-\text{Se})$ , Å	2.439(6)	2.485(6)	2.5236(6)
КЧ <sub>эф</sub>	3.00	3.00	3.00
$\delta(\text{Nd}-\text{Se})_{\text{ср}} = 0,125 * c$			
$\delta(\text{Ge}-\text{Se})_{\text{ср}} = 0,25 * [3 * \delta(\text{Ge}-\text{Se3}) + \delta(\text{Ge}-\text{Se1})]$ ;			

## ЛІТЕРАТУРА:

- Gulay L., Lychmanyuk O. Crystal structure of the  $R_3Si_{1.25}Se_7$  ( $R = Pr, Nd$  and  $Sm$ ) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008. 458. P. 174–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.127>
- Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Федорчук А. Кристалічна структура сполук  $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$ . *Вісн. Ужгор. нац. ун-ту. Серія «Хімія»*. 2017. 1(37). С. 44–47.
- Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. The crystal structure of  $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$  and the  $La_xR_yGe_3S_{12}$  phases ( $R = Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ). *J. Alloys Compd.* 2018. 738. P. 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
- Блашко Н., Марчук О., Смітюх О., Федорчук А. Кристалічна структура  $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x=0.10; 0.15$ ). *Вісн. Одеського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022. 27. 3(83). С. 27–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268609](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609)
- Mei D., Yin W., Feng K., Lin Z., Bai L., Yao J., Wu Y.  $LiGaGe_2Se_6$ : A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point. *Inorganic Chem.* 2012. 51(2). P. 1035–1040. <https://doi.org/10.1021/ic202202j>
- Yin W., Feng K., Hao W., Yao J., Wu Y. Syntheses, structures, and optical properties of  $Ba_4MInSe_6$  ( $M = Cu, Ag$ ). *J. Solid State Chem.* 2012. 192. P. 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.068>
- Feng K., Zhang X., Yin W., Shi Y., Yao J., Wu Y. New Quaternary Rare-Earth Chalcogenides  $BaLnSn_2Q_6$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd, Q = S; Ln = Ce, Q = Se$ ): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorganic Chem.* 2014. 53(4). P. 2248–2253. <https://doi.org/10.1021/ic402934m>
- Hao W., Han Y., Huang R., Feng K., Yin W., Yao J., Wu Y.  $Ag_{1.75}InSb_{5.75}Se_{11}$ : A new noncentrosymmetric compound with congruent-melting behavior. *J. Solid State Chem.* 2014. 218. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.026>
- Zhang X., Chen W., Mei D., Zheng C., Liao F., Li Y., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of  $La_3CuGaSe_7$ . *J. Alloys Compd.* 2014. 610. P. 671–675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.086>
- Shi Y., Chen Y., Chen M., Wu L., Lin H., Zhou L., Chen L. Strongest Second Harmonic Generation in the Polar  $R_3MTQ_7$  Family: Atomic Distribution Induced Nonlinear Optical Cooperation. *Chem. Mat.* 2015. 27(5). P. 1876–1884. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177>
- Kabanov A., Morkhova Y., Osipov V., Rothenberger M., Leisegang T., Blatov V. A novel class of multivalent ionic conductors with the  $La_3CuSiS_7$  structure type: results of stepwise ICSD screening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. 26(3). P. 2622–2628. <https://doi.org/10.1039/D3CP04510B>
- Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47(2). P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
- Momma, K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. 44(6). P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207–2209.
- Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970. 7. P. 2467–2469.
- Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. 39. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Wiberg N, Wiberg E, Holleman A. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter*. 102. Auflage, 2007. P. 2003–2004.

## REFERENCES:

- Gulay, L., & Lychmanyuk, O. (2008). Crystal structure of the  $R_3Si_{1.25}Se_7$  ( $R = Pr, Nd$  and  $Sm$ ) compounds. *J. Alloys Compd.*, 458, 174–177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.127>
- Smitiukh, O., Marchuk, O., Oleksyuk, I., & Fedorchuk, A. (2017). Krystalichna struktura spoluk  $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  [Crystal structure of  $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  compounds]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiya – Uzhgorod Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 1(37), 44–47 [in Ukrainian].
- Daszkiewicz, M., Smitiukh, O., Marchuk, O., & Gulay, L. (2018). The crystal structure of  $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$  and the  $La_xR_yGe_3S_{12}$  phases ( $R = Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ). *J. Alloys Compd.*, 738, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
- Blashko, N., Marchuk, O., Smitiukh, O., & Fedorchuk, A. (2022). Krystalichna struktura  $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x=0.10; 0.15$ ) [Crystal structure of  $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$  ( $x = 0.10; 0.15$ )]. *Visn. Odes. nats. u-tu. Ser. Khimiya – Odessa Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 3(83), 27–35 [in Ukrainian]. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268609](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609)
- Mei, D., Yin, W., Feng, K., Lin, Z., Bai, L., Yao, J., & Wu, Y. (2012).  $LiGaGe_2Se_6$ : A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point. *Inorganic Chem.* 51(2). P.1035–1040. <https://doi.org/10.1021/ic202202j>
- Yin, W., Feng, K., Hao, W., Yao, J., & Wu, Y. (2012). Syntheses, structures, and optical properties of  $Ba_4MInSe_6$  ( $M = Cu, Ag$ ). *J. Solid State Chem.* 192. P.168–171. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.068>



7. Feng, K., Zhang, X., Yin, W., Shi, Y., Yao, J., & Wu, Y. (2014). New Quaternary Rare-Earth Chalcogenides  $BaLnSn_2Q_6$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd, Q = S; Ln = Ce, Q = Se$ ): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorganic Chem.* 53(4). P.2248–2253. <https://doi.org/10.1021/ic402934m>
8. Hao, W., Han, Y., Huang, R., Feng, K., Yin, W., Yao, J., & Wu, Y. (2014).  $Ag_{1.75}InSb_{5.75}Se_{11}$ : A new noncentrosymmetric compound with congruent-melting behavior. *J. Solid State Chem.* 218. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.026>
9. Zhang, X., Chen, W., Mei, D., Zheng, C., Liao, F., Li, Y., Lin, J., & Huang, F. (2014). Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of  $La_3CuGaSe_7$ . *J. Alloys Comp.* 610. P. 671–675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.086>
10. Shi, Y., Chen, Y., Chen, M., Wu, L., Lin, H., Zhou, L., & Chen, L. (2015). Strongest Second Harmonic Generation in the Polar  $R_3MTQ_7$  Family: Atomic Distribution Induced Nonlinear Optical Cooperation. *Chem. Mat.* 27(5). P. 1876–1884. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177>
11. Kabanov, A., Morkhova, Y., Osipov, V., Rothenberger, M., Leisegang, T., Blatov, V. (2024). A novel class of multivalent ionic conductors with the  $La_3CuSiS_7$  structure type: results of stepwise ICSD screening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26(3). P. 2622–2628. <https://doi.org/10.1039/D3CP04510B>
12. Grin, Y., & Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 47(2). P. 803–805. <https://doi:10.1107/s1600576714001058>
13. Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 44(6). P. 1272–1276. <https://doi:10.1107/S0021889811038970>
14. Guittard, M., & Julien-Pouzol, M. (1972). Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3. P. 2207–2209.
15. Guittard, M., & Julien-Pouzol, M. (1970). Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7. P. 2467–2469.
16. Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 39. P.751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
17. Wiberg, N., Wiberg, E., & Holleman, A. (2007). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter.* 102. Auflage, P.2003–2004.

УДК 546.47+546.713+546.654

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-4>

**Сергій НЕДІЛЬКО**

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, м. Київ, Україна, 01033

**ORCID:** 0000-0001-8946-7915

**Scopus-Author ID:** 6604039050

**Олексій ІВАНОВ**

аспірант кафедри неорганічної хімії, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, м. Київ, Україна, 01033

**ORCID:** 0009-0009-4476-409X

**Бібліографічний опис статті :** Неділько, С., Іванов, О. (2024). Модифікація  $ZnMn_2O_4$  йонами La: структурна стабільність та властивості. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 26–33, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-4>

## МОДИФІКАЦІЯ $ZnMn_2O_4$ ЙОНАМИ LA: СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ

У статті наведено результати синтезу та всебічного вивчення фізико-хімічних властивостей лантан-заміщених шпінелей зі складом  $Zn_{(1-x)}La_xMn_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ), отриманих за допомогою золь-гель методу. Основна увага зосереджена на впливі заміщення іонів цинку лантаном на кристалічну структуру, фазовий склад і фізичні параметри матеріалів. Для дослідження використано комплексний підхід з методами ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням, спектроскопії дифузного відбиття, скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії.

Встановлено, що всі зразки є однофазними, незалежно від вмісту лантану. Це свідчить про стійкість структури шпінелі, навіть при максимальній концентрації лантану. Розмір дифрагуючих кристалітів оцінено за рівнянням Шеррера. Використання методу Рітвельда дозволило уточнити кристалічну структуру, зокрема, визначити ключові параметри елементарної комірки та рентгенівську густину.

Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про наявність трьох характерних смуг поглинання в діапазоні  $1000\text{--}400\text{см}^{-1}$  для усіх зразків, з поступовим зсувом однієї із смуг поглинання у довгохвильову область при збільшенні заміщення. Ширина забороненої зони, визначена за допомогою функції графічного методу Тауца, змінюється в межах від  $2,1\text{eV}$  до  $2,8\text{eV}$  при різних заміщеннях цинку.

Дослідження за допомогою скануючої електронної спектроскопії продемонструвало значну ефективну площу поверхні синтезованих зразків і високу пористість, що є перспективним для їх подальшого застосування в таких сферах, як каталіз, сенсорика та енергетика.

Отримані результати демонструють, що поступова заміна цинку на лантан дозволяє керувати властивостями матеріалу, зокрема шириною забороненої зони та пористістю, що робить їх перспективними матеріалами для використання в сучасних технологіях високого рівня.

**Ключові слова:** цинкова шпінель, заміщення лантаном, золь-гель метод, структура.

**Serhii NEDILKO**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01033

ORCID: 0000-0001-8946-7915

Scopus-Author ID: 6604039050

**Oleksii IVANOV**

PhD Student at the Department of Inorganic Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01033

ORCID: 0009-0009-4476-409X

**To cite this article:** Nedilko, S., Ivanov, O. (2024). Modyfikatsiia ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yonamy La: strukturna stabilnist ta vlastyvoli [Modification of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with La ions: Structural stability and properties]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 26–33, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-4>

## MODIFICATION OF ZNMN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> WITH LA IONS: STRUCTURAL STABILITY AND PROPERTIES

The article presents the synthesis and comprehensive study of the physicochemical properties of lanthanum-substituted spinels with the composition Zn<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20), obtained via the sol-gel method. The primary focus is on the effect of substituting zinc ions with lanthanum on the crystalline structure, phase composition, and physical properties of the materials. A multi-method approach was applied, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) analysis.

It was found that all samples are single-phase, regardless of lanthanum content, indicating the stability of the spinel structure even at the highest lanthanum concentration. The crystallite sizes were estimated using the Scherrer equation. The Rietveld refinement method allowed for a detailed analysis of the crystal structure, including the determination of key unit cell parameters and X-ray density.

FTIR data indicate the presence of three characteristic absorption bands in the 1000–400cm<sup>-1</sup> range across all samples, with a gradual shift of one absorption band towards the longer wavelength region as substitution increases. The bandgap, calculated using the Tauc graphical method, ranges from 2.11 eV to 2.8 eV at different levels of zinc substitution.

SEM analysis revealed a large effective surface area and high porosity of the synthesized samples, highlighting their potential for applications in fields such as catalysis, sensing, and energy. The results demonstrate that the gradual substitution of zinc with lanthanum enables control over material properties, specifically the bandgap and porosity, making these materials promising for high-tech applications.

**Key words:** zinc spinel, lanthanum substitution, sol-gel method, structure.

**Актуальність проблеми.** Складнооксидні системи, що описуються загальною хімічною формулою АВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, являють собою важливий клас функціональних матеріалів із численними властивостями. Вони є об'єктом активних наукових досліджень завдяки їх потенціалу в таких галузях, як каталітичні та фотокаталітичні процеси (Hao et al., 2024), електрохімічні системи та магнітні матеріали. Оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі демонструють високий рівень каталітичної активності, що робить їх перспективними для деградації органічних забруднювачів під впливом видимого світла (Javed et al., 2024). Такі властивості дозволяють використовувати шпінелі для екологічних зачач.

Крім фотокаталізу, шпінелі проявляють високу електропровідність та структурну стабільність (Nameed et al., 2024), що дозволяє використовувати

їх у виробництві літій-йонних батарей. Ці матеріали демонструють високий потенціал для електрохімічних застосувань завдяки здатності зберігати густину матеріалу при багаторазовому включенню та виходу літію в ґратку, що робить їх ефективними для зберігання енергії.

ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, як представник цього класу, привертає увагу через свої унікальні властивості, включно зі здатністю демонструвати негативний температурний коефіцієнт опору, що особливо корисно для літій-йонних акумуляторів, оскільки може обмежувати струми заряду і розряду при низьких температурах без використання сторонніх приладів і видавати високі струми розряду при їх підігріві.

З точки зору наноматеріалів, функціональні властивості шпінелей залежать від розмірів частинок та морфології. Наприклад, одновимірні

наноструктури, такі як нанопроводи, значно покращують електричні та оптичні характеристики матеріалів. Важливою характеристикою шпінелей також є пластичність їх структури та утворення високоентропійних систем при заміщенні значною кількістю різних катіонів, що сприяє їх ефективності як каталізаторів у реакціях окиснення та в процесах деградації забруднювачів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Останні дослідження в галузі модифікації оксидних шпінелей і їх фізико-хімічних властивостей демонструють широкий спектр підходів і досягнень.

Дослідження, що зосереджуються на стабілізації літєвих металевих анодів за допомогою наночастинок  $ZnFe_2O_4$ , виявили позитивний вплив таких наноматеріалів на стабільність анодів у процесах зарядки та розрядки (Li et al., 2024). Подібні роботи доводять важливість використання наноматеріалів у сфері енергетики.

Нові досягнення у створенні композитів на основі  $ZnFe_2O_4$  з різноманітними добавками продемонстрували підвищену ефективність у фотокаталітичних процесах (Zhang et al., 2024; Liu et al., 2024).

Сенсорні характеристики шпінелей також привертають значну увагу. Наприклад, було досліджено (Madagal et al., 2024) вплив домішки вісмуту в  $ZnFe_2O_4$  на електрохімічні властивості матеріалу та підтвердили його високу чутливість у сенсорах. Це відкриває нові можливості для використання шпінелей у сенсорних пристроях.

У сфері фотоелектрохімії (Turkestani, 2024) досягнуто значних результатів, покращивши продуктивність p-n гетероструктур  $CuFe_2O_4/ZnFe_2O_4$  для виробництва водню. Це важливо для застосування у водневій енергетиці, яка нині є однією з найперспективніших альтернативних джерел енергії.

Проведено також дослідження біосумісності та потенційної функціональності шпінелей з домішкою лантану та кобальту для

застосування в біомедицині та енергетиці (Paweł et al., 2023). Це підкреслює перспективність заміщених шпінелей у високотехнологічних галузях.

Таким чином, роботи, які досліджують вплив різних домішок на властивості шпінелей, підтверджують, що контроль над складом матеріалів дозволяє налаштувати їх фізико-хімічні характеристики для оптимізації під конкретні потреби.

**Мета.** Метою цього дослідження є вивчення впливу заміщення цинку лантаном у шпінелі  $ZnMn_2O_4$  на структурні властивості матеріалу. Дослідження спрямоване на визначення змін в енергетичній структурі, ширині забороненої зони та стабільності оксидної матриці при введенні іонів лантану, що може розширити функціональні можливості матеріалу в галузях фотокаталізу, сенсорних технологій та зберігання енергії.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Синтез цих матеріалів може відбуватися різними методами, включаючи твердофазний синтез, золь-гель метод, ко-преципітацію та гідротермальний. Кожен із цих методів дозволяє контролювати розміри частинок та їх морфологію, що впливає на кінцеві фізико-хімічні властивості.

Золь-гель метод дозволяє отримати високий ступінь гомогенності паливного прекурсор, в широкому ступені регулювати розмір частинок та їх властивості. В якості вихідних реагентів використовувались розчини нітратів металів  $Zn(NO_3)_2$  – (0,97M),  $La(NO_3)_3$  – (0,74M),  $Mn(NO_3)_2$  – (1,12M) та лимонна кислота ( $C_6H_8O_7$ ) в розрахунку 1 моль ( $C_6H_8O_7$ ) – 1 моль  $\sum v(Me)$ . Така комбінація дозволяє отримати на момент горіння, що становить 2-3 секунди, температуру близько 1300°C (Varma et al., 2016). В цих умовах синтез фази проходить IN SITU, а подальше прокалювання регулює ступінь кристалічності зразків. Це дуже потужний інструмент препаративної хімії, за допомогою якого можна реалізувати керований синтез.

Об'єми розчинів та наважки лимонної кислоти, реалізовані в роботі, представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Об'єми та маси вихідних речовин для приготування 2г зразку

	V $Zn(NO_3)_2$ , ml	V $Mn(NO_3)_2$ , ml	V $La(NO_3)_3$ , ml	m Cit.ac, g
$ZnMn_2O_4$	8.62	14.93	0.00	5.29
$Zn_{0.95}La_{0.05}Mn_2O_4$	8.06	14.70	0.56	5.21
$Zn_{0.90}La_{0.10}Mn_2O_4$	7.52	14.48	1.10	5.13
$Zn_{0.85}La_{0.15}Mn_2O_4$	7.00	14.27	1.62	5.06
$Zn_{0.80}La_{0.20}Mn_2O_4$	6.50	14.06	2.13	4.99

Для приготування прекурсорів розчини було злито у термостійкому скляному стакані об'ємом 500 мл, додано лимонну кислоту та розбавлено дистильованою водою до кінцевого об'єму 200 мл. Суміш випарювали на плитці, регулюючи температуру відповідно до збільшення в'язкості розчину: із підвищенням в'язкості температуру знижували, щоб уникнути розбризкування. Після завершення випарювання температуру підвищували до 350°C, що ініціювало розкладання розчину з виділенням оксидів азоту та подальшим самозайманням. Горіння поширювалося поверхнею розчину, що дозволило отримати пухкий прекурсор після охолодження. Цей прекурсор подрібнювали в ступці та піддавали відпалу при 450°C протягом 5 годин для видалення залишків органічних речовин. Надалі зразки витримували при 600°C на повітрі протягом 5 годин для завершення синтезу.

### Результати та обговорення.

#### Рентгенофазовий аналіз

Для структурного та фазового аналізу отриманих зразків використовували рентгенівський дифрактометр Shimadzu XRD-6000, працюючи

з Cu K $\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) при параметрах напруги 35 кВ і сили струму 30 мА. Дані збиралися в діапазоні  $2\theta$  від 5° до 70° з кроком 0,02° і витримкою 1 секунда на точку. Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою програмного забезпечення Match! 3.0, а обробку дифрактограм виконували методом Рітвельда, використовуючи програмний пакет FullProf Suite. Розміри мінімальних дифрагуючих кристалітів оцінювали за формулою Шерера.

За результатами ідентифікації фази були віднесені до ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (COD 96-901-2843). На рис. 1 наведено результати структурного уточнення за методом Рітвельда, що полягало в мінімізації різниць між експериментальною дифракційною картиною та розрахованою програмною моделлю.

Зведені результати аналізу дифрактограм представлені в табл. 2.

Параметр  $\chi^2$  для серії зразків знаходиться в діапазоні 1,19–1,35. Такі низькі значення в сукупності зі значеннями R-факторів свідчать про високий рівень узгодження між

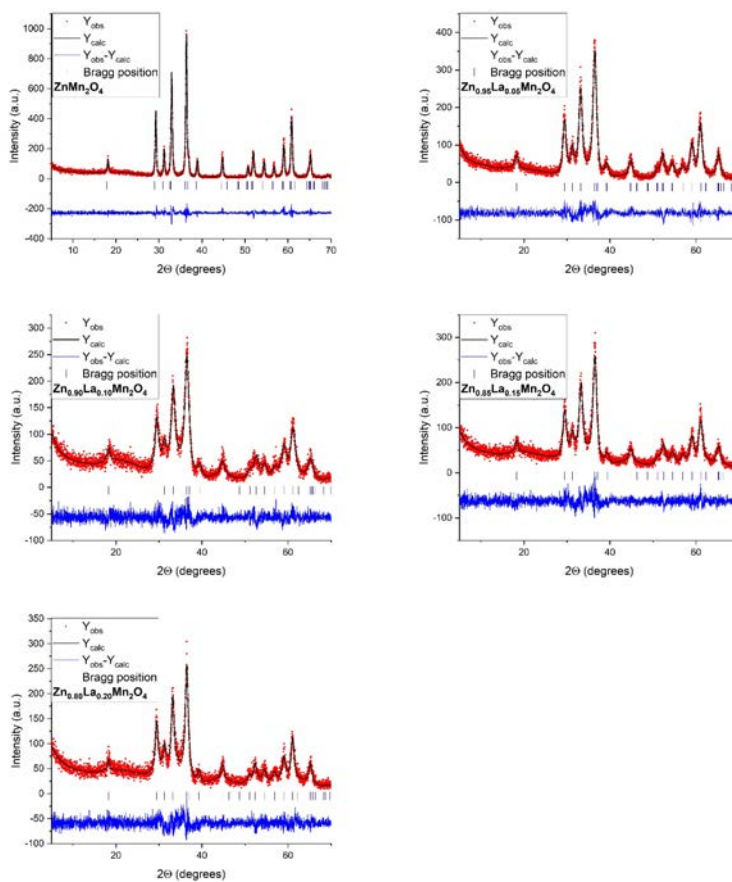


Рис. 1. Результати уточнення методом Рітвельда

Таблиця 2

**R фактори та параметри ґратки синтезованих зразків**

	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.90</sub> La <sub>0.10</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.85</sub> La <sub>0.15</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.80</sub> La <sub>0.20</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Space-group	I41/amd (141) – tetragonal				
Cell	a=5.7100Å c=9.2243Å	a=5.7238Å c=9.1864Å	a=5.72076Å c=9.12438Å	a=5.71837Å c=9.15182Å	a=5.72029Å c=9.16596Å
	V=300.75Å <sup>3</sup>	V=300.964Å <sup>3</sup>	V=298.614Å <sup>3</sup>	V=299.262Å <sup>3</sup>	V=299.926Å <sup>3</sup>
Estimated density, [g/cm <sup>3</sup> ]	5.290	5.280	5.322	5.310	5.359
Estimated crystallite size, [nm]	25	14	11	12	15
Bragg R-factor, R <sub>B</sub> (%)	4.44	5.74	6.62	7.52	7.89
R <sub>F</sub> -factor (%)	4.62	4.33	4.42	5.29	5.51
Profile R value R <sub>p</sub> (%)	10.3	11.8	11.4	11.8	12.2
Weighted-profile R value, R <sub>wp</sub> (%)	14.8	15.5	14.9	15.3	15.8
Chi squared, χ <sup>2</sup> (%)	1.35	1.25	1.19	1.23	1.27
Expected R value, R <sub>exp</sub> (%)	12.73	13.85	13.69	13.83	14.03

експериментальними результатами та теоретичними розрахунками для тетрагональної системи (I41/amd).

ІЧ спектроскопія

Зразки було знято на приладі Perkin Elmer SPECTRUM BX в діапазоні 1000–400 см<sup>-1</sup> (крок 1 см<sup>-1</sup>) в KBr.

Нижче представлені ІЧ спектри усієї серії зразків (рис. 2)

В діапазоні 1000 – 400см<sup>-1</sup> в шпінелях складу ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> можна спостерігати 2 смуги поглинання. Смуга на 635 см<sup>-1</sup> відповідає за коливання зв'язків Me–Oвтетраедричномуоточенні,асмугана530см<sup>-1</sup> відповідає за коливання зв'язків Me – O в октаедричному оточенні. В синтезованих зразках спостерігається тенденція зсуву максимума смуги поглинання Me – O октаедричне від 530см<sup>-1</sup> до 508 см<sup>-1</sup> зі збільшенням заміщення Цинку від 0 до 0,20. Це може свідчити збільшення розмірів октаедрів через входження лантану в В підґратку та частковим переходом мангану в А підґратку.

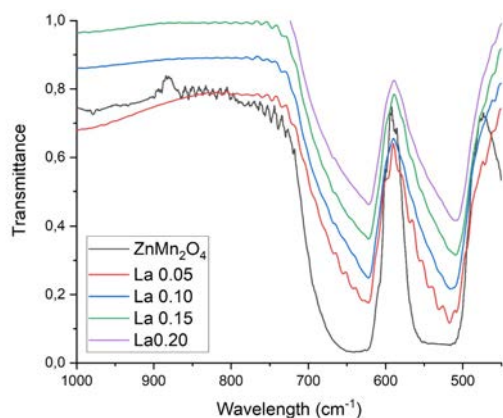


Рис. 2. ІЧ спектри синтезованих зразків

Спектроскопія дифузного відбиття (UV-VIS-NIR)

Спектроскопію дифузного відбиття було проведено для серії зразків із заміщенням у діапазоні x = 0–0,20, використовуючи спектрофотометр Shimadzu UV 2600i. Спектри реєструвалися в межах довжин хвиль від 200 нм (ультрафіолетовий діапазон) до 1400 нм (ближній інфрачервоний діапазон) із кроком 1 нм.

Аналіз спектрів було проведено за допомогою функції Кубелки-Мунка. Графічним методом Тауца визначено ширину забороненої зони (ШЗЗ) для серії зразків.

На спектрах дифузного відбиття (рис. 3) видно, що при довжині хвилі більше 850нм коефіцієнт відбиття зменшується зі збільшенням ступеню заміщення. Від 220 до 850 нм чіткої закономірності не простежується. Значення ширини забороненої зони досліджуваних зразків наведені в табл. 3.

Таблиця 3

**Значення ШЗЗ в залежності від ступеню заміщення (x)**

x, %	0	5	10	15	20
ШЗЗ, eV	2.76	1.99	2.50	2.11	2.27

Зміни ступеня відбиття та ширини забороненої зони без чіткої послідовності можуть бути зумовлені появою неупорядкованості в структурі при заміщенні, коли йони заміщуючого елемента створюють локальні дефекти чи дислокації в кристалічній ґратці. Це порушення впорядкованості може викликати флуктуації у відбитті. Зміна морфології нанорозмірних кристалітів також

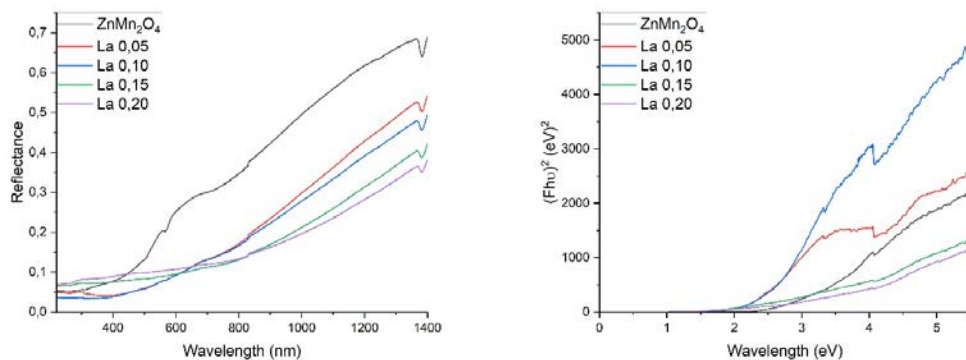


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття досліджуваних зразків та графічне відображення обробки спектрів функцією Кубелки-Мунка

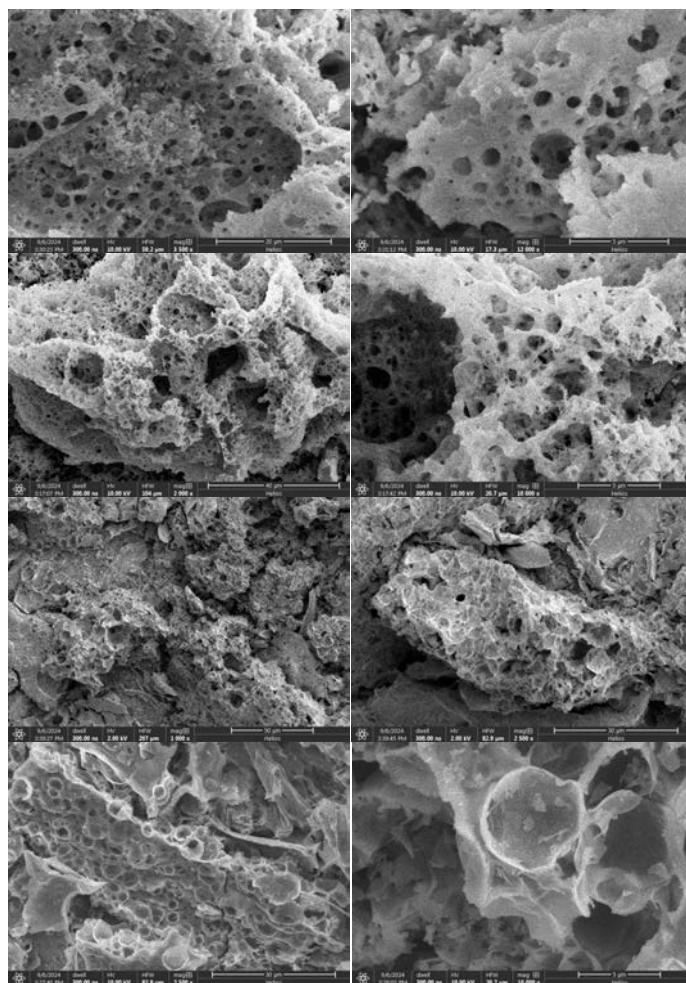


Рис. 4. SEM. x: 5% (1 ряд), 10% (2 ряд), 15% (3 ряд), 20% (4 ряд)

може викликати зміну розсіювання світла, яке відображається у вигляді змін відбиття без чіткої залежності від ступеня заміщення.

Скануюча електронна мікроскопія

Використання скануючої електронної мікроскопії дало можливість оцінити

морфологію зразків на субмікронному рівні (рис. 4).

Досліджувані зразки демонструють дуже високу пористість та однорідність структури, що частково обумовлено вірним вибором методу синтезу. Ці властивості позитивно

вплинуть на їх потенційні застосування, такі як катализ та використання в матеріалі катода літій-йонних акумуляторів.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Дослідження показало, що система  $Zn_{(1-x)}La_xMn_2O_4$  є абсолютно стабільною у діапазоні  $x$  від 0,05 до 0,20. Відсутність домішкових фаз може вказувати на стабільність зразків з вищим ступенем заміщення. Введення невеликої кількості Лантану відразу призводить до зменшення розмірів кристалітів. Це можна використовувати в складних шпінельних

системах каталізу як один із методів зменшення розміру частинок без змін каталітичної активності (через електронну будову зовнішнього рівню атома Лантану).

Для дослідження морфології нанокристалітів потрібно провести ТЕМ мікроскопію

Це може допомогти в знаходженні закономірності ШЗЗ від складу зразків.

Висока пористість матриці зразків підвищує їх каталітичний потенціал. Надалі в роботах необхідно виміряти питому поверхню зразків для кількісної оцінки пористості.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Hameed A., Asghar A., Shabbir S., Ahmed I., Tareen A. K., Khan K., Hussain G., Awaji M., Anwar H. A detailed investigation of rare earth lanthanum substitution effects on the structural, morphological, vibrational, optical, dielectric and magnetic properties of Co-Zn spinel ferrites // *Frontiers in Chemistry*. 2024. Vol. 12. DOI: 10.3389/fchem.2024.1433004.
2. Hao Y., Xiao Y., Liu X., Ma J., Lu Y., Chang Z., Luo D., Li L., Feng Q., Xu L., Huang Y. A novel  $SnO_2/ZnFe_2O_4$  magnetic photocatalyst with excellent photocatalytic performance in Rhodamine B removal // *Catalysts*. 2024. Vol. 14. P. 350. DOI: 10.3390/catal14060350.
3. Javed K., Abbas N., Bilal M., Alshihri A., Nawaz H., Hassanien M., Naqvi S. Fabrication of a  $ZnFe_2O_4@Co/Ni$ -MOF nanocomposite and photocatalytic degradation study of azo dyes // *RSC Advances*. 2024. Vol. 14. P. 30957–30970. DOI: 10.1039/D4RA05283H.
4. Li L., Li J., Hu C., Tan S., Shen A., Wang X. Nano- $ZnFe_2O_4$  facilitates lithium metal anode achieving high stability // *ChemistrySelect*. 2024. Vol. 9. DOI: 10.1002/slct.202403649.
5. Liu M., Quan Y., Feng M., Ren C., Wang Z. Ball-milling preparation of  $ZnFe_2O_4/AgI$  nanocomposite with enhanced photocatalytic activity // *RSC Advances*. 2024. Vol. 14. P. 31193–31204. DOI: 10.1039/d4ra05539j.
6. Madagalam M., Rosito M., Blangetti N., Etzi M., Padovano E., Bonelli B., Carrara S., Tagliaferro A., Bartoli M. Unveiling the effect of Bi in  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles in electrochemical sensors // *Applied Surface Science*. 2024. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.160870.
7. Paweł P., Szostak E., Pocheć E., Michalik J. M., Piętosza J., Tahraoui T., Łuszczek M., Gondek Ł. Biocompatibility and potential functionality of lanthanum-substituted cobalt ferrite spinels // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 966. P. 171433. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171433.
8. Turkestani M. Enhancing the photoelectrochemical performance of a superlattice p–n heterojunction  $CuFe_2O_4/ZnFe_2O_4$  electrode for hydrogen production // *Condensed Matter*. 2024. Vol. 9. P. 31. DOI: 10.3390/condmat9030031.
9. Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. Issue 23. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
10. Zhang Z., Xie J., Zhang H., Xu Z., Lu H., Hu K. Magnetic 0D/1D  $ZnFe_2O_4/ZnCO_3$  rod-shaped nanocomposites and its in situ conversion to  $ZnFe_2O_4/ZnO$  with boosting and stable photo-Fenton activity for organic pollutants // *Journal of Electronic Materials*. 2024. Vol. 53. DOI: 10.1007/s11664-024-11111-y.

#### REFERENCES:

1. Hameed, A., Asghar, A., Shabbir, S., Ahmed, I., Tareen, A. K., Khan, K., Hussain, G., Awaji, M., & Anwar, H. (2024). A detailed investigation of rare earth lanthanum substitution effects on the structural, morphological, vibrational, optical, dielectric and magnetic properties of Co-Zn spinel ferrites. *Frontiers in Chemistry*, 12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1433004>.
2. Hao, Y., Xiao, Y., Liu, X., Ma, J., Lu, Y., Chang, Z., Luo, D., Li, L., Feng, Q., Xu, L., & Huang, Y. (2024). A novel  $SnO_2/ZnFe_2O_4$  magnetic photocatalyst with excellent photocatalytic performance in Rhodamine B removal. *Catalysts*, 14, 350. <https://doi.org/10.3390/catal14060350>.
3. Javed, K., Abbas, N., Bilal, M., Alshihri, A., Nawaz, H., Hassanien, M., & Naqvi, S. (2024). Fabrication of a  $ZnFe_2O_4@Co/Ni$ -MOF nanocomposite and photocatalytic degradation study of azo dyes. *RSC Advances*, 14, 30957–30970. <https://doi.org/10.1039/D4RA05283H>.
4. Li, L., Li, J., Hu, C., Tan, S., Shen, A., & Wang, X. (2024). Nano- $ZnFe_2O_4$  facilitates lithium metal anode achieving high stability. *ChemistrySelect*, 9. <https://doi.org/10.1002/slct.202403649>.



5. Liu, M., Quan, Y., Feng, M., Ren, C., & Wang, Z. (2024). Ball-milling preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AgI nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*, 14, 31193–31204. <https://doi.org/10.1039/d4ra05539j>.
6. Madagalam, M., Rosito, M., Blangetti, N., Etzi, M., Padovano, E., Bonelli, B., Carrara, S., Tagliaferro, A., & Bartoli, M. (2024). Unveiling the effect of Bi in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in electrochemical sensors. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160870>.
7. Paweł, P., Szostak, E., Pocheć, E., Michalik, J. M., Piętosza, J., Tahraoui, T., Łuszczek, M., & Gondek, Ł. (2023). Biocompatibility and potential functionality of lanthanum-substituted cobalt ferrite spinels. *Journal of Alloys and Compounds*, 966, 171433. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171433>.
8. Turkestani, M. (2024). Enhancing the photoelectrochemical performance of a superlattice p–n heterojunction CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode for hydrogen production. *Condensed Matter*, 9, 31. <https://doi.org/10.3390/condmat9030031>.
9. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. (2016). Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 116(23). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
10. Zhang, Z., Xie, J., Zhang, H., Xu, Z., Lu, H., & Hu, K. (2024). Magnetic 0D/1D ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnCO<sub>3</sub> rod-shaped nanocomposites and its in situ conversion to ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO with boosting and stable photo-Fenton activity for organic pollutants. *Journal of Electronic Materials*, 53. <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11111-y>.

УДК 547.314.3:547.46:547.4.042.23

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-5>**Галина РІЗАК**

кандидат фармацевтичних наук, радник директора Фонду на громадських засадах, Благодійний Фонд підтримки освіти, науки, науково-технічної та інноваційної діяльності, вул. Капушанська, 173, м. Ужгород, Закарпатська обл., Україна, 88000

ORCID: 0000-0002-0230-2366

**Бібліографічний опис статті:** Різак, Г. В. (2024). Вивчення процесів алкілування 2,4-діоксо– та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідинів. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 34–43, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-5>

### ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ АЛКІЛУВАННЯ 2,4-ДІОКСО– ТА 4-ІМІНО-2-ОКСО-3-ФЕНІЛ-5-R-6-R`-ТІЄНО[2,3-d]ПІРИМІДИНІВ

Процес алкілування широко використовується у промисловості з метою введення та заміщення атомів Гідрогену на вільний радикал (алкілну групу). Результатом процесу алкілування на виробництвах стають синтез ізопропілбензен, вищих алкілбензенів, поверхнево-активних речовин, а також гербіцидів. 2,4-Діоксо– та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідини (3.3a-c,e,f) – зручні сполуки для хімічної модифікації, яка дозволяє одержати широкі ряди нових потенційних БАР. У роботі досліджено особливості поведінки 2,4-діоксо– та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідинів (3.3a-c,e,f) у реакціях з реактивами Грін'єра, їх здатність до перегрупування Дімрота, та алкілування. Під час даного дослідження використовувались фізико-хімічні методи досліджень (за зміною температури плавлення, ІЧ-спектри та УФ-спектри, аналізатор Carlo Erba CHNS-O EA 1108), алкілування з допомогою галогенопохідних та акрилонітрилом. Віртуальний скринінг синтезованих сполук здійснювали з використанням програми PASS 1.703. Результат досліджень встановив, що у реакцію Грін'єра тієнопіримідини не вступають, навіть у надлишку на відміну від фууро– та бензопіримідинів. 2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно [2,3-d] піримідинів з акрилонітрилом відбувається N-алкілування за атомом Нітрогену в положенні 1 і утворюються нітрили 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот, гідролізом яких у кислому середовищі одержано 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанові кислоти, а взаємодією з гідроксиламіном – відповідні амідоксими. Також, виявлено, що алкілування натрієвих солей 2-окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідинів алкіл– та ацилгалогенідами відбувається за екзоциклічним атомом Оксигену в положенні 2 з утворенням 2-алк(ацил)окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R`-тієно[2,3-d]піримідинів.

Новизна даного дослідження полягає у тому, що раніше реакцію Грін'єра не проводили із тієно[2,3-d]піримідинами, а отже дану взаємодію варто в подальшому проводити з урахуванням різних факторів.

**Ключові слова:** реактиви Грін'єра, перегрупування Дімрота, УФ-спектр, галогенопохідні, програма PASS 1.703.

**Galina RIZAK**

PhD in Pharmacy, Advisor to the Director at the Foundation on a voluntary basis, Charitable Foundation for Support of Education, Science, Scientific, Technical and Innovative Activities, 173 Kapushanska str., Uzhhorod, Transcarpathian region, Ukraine, 88000

ORCID: 0000-0002-0230-2366

**To cite this article:** Rizak, G. (2024). Vyvchennia protsesiv alkiluvannia 2,4-diookso– ta 4-imino-2-okso-3-fenil-5-R-6-R`-tiieno[2,3-d]pirymidyniv [Study of the alkylation processes of 2,4-dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R`-thieno[2,3-d]pyrimidines]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 34–43, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-5>

### STUDY OF THE ALKYLATION PROCESSES OF 2,4-DIOXO- AND 4-IMINO-2-OXO-3-PHENYL-5-R-6-R`-THIENO[2,3-d]PYRIMIDINES

The alkylation process is widely used in industry to introduce and replace hydrogen atoms with a free radical (alkyl group). The alkylation process results in the synthesis of isopropylbenzene, higher alkylbenzene, surfactants, and herbicides.

2,4-Dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines (3.3a-c,e,f) are convenient compounds for chemical modification, which allows to obtain a wide range of new potential biological agents. In this work, the behaviour of 2,4-dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines (3.3a-c,e,f) in reactions with Grignard reagents, their ability to undergo Dimroth rearrangement and alkylation were investigated. In this study, physicochemical methods of research (melting point changes, IR and UV spectra, Carlo Erba CHNS-O EA 1108 analyser), alkylation with halogenated derivatives and acrylonitrile were used. Virtual screening of the synthesised compounds was performed using the PASS 1.703 software. The results of the study showed that thienopyrimidines do not react in the Grignard reaction, even in excess, unlike furo- and benzopyrimidines. 2,4-Dioxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines with acrylonitrile undergo N-alkylation at the nitrogen atom in position 1 to give nitriles 3-(2,4-dioxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidin-1-yl) propanoic acids, which were hydrolysed in an acidic environment to give 3-(2,4-dioxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidin-1-yl) propanoic acids, and the corresponding amide oximes were obtained by interaction with hydroxylamine. It was also found that the alkylation of sodium salts of 2-oxo-4-oxo(imino)-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines with alkyl and acyl halides occurs at the exocyclic oxygen atom in position 2 to form 2-alk(acyl)oxy-4-oxo(imino)-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines.

The novelty of this study lies in the fact that the Grignard reaction has not been previously carried out with thieno[2,3-d]pyrimidines, and therefore this interaction should be further investigated taking into account various factors.

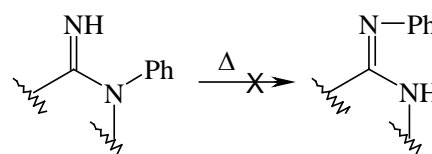
**Key words:** Grignard reagents, Dimroth rearrangement, UV-vis spectrum, halogen derivatives, PASS 1.703 software.

**Вступ.** У фармацевтичній галузі важливе значення належить пошуку та синтезу нових біологічно активних речовин з високоефективних лікарських засобів. Багато речовин створених на основі похідних піримідинів чи тіофенів володіють великою кількістю біологічних дій, таких як: протизапальну, протиопухлинну, антибактеріальну, імуностимулюючу тощо. Тому, особливості синтезу похідних [2,3-d]піримідинів мають важливе значення та потребують оновлення методики їх отримання.

Одним із методів, який дає можливість значно модифікувати хімічну структуру, є реакція Грін'єра. Інтерес до цих досліджень зумовлений ще й тим, що раніше такі дослідження у ряду тієно[2,3-d]піримідинів не проводились, а дані літератури щодо взаємодії структурно споріднених бензопіримідинів нечисленні, і напрямок реакції залежить від багатьох факторів. Проведені нами дослідження показали, що 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно-[2,3-d]піримідини (3.3a-c,e,f) з арилмагнійгалогенідами не взаємодіють. У класичному для цієї реакції розчиннику – діетиловому етері – вихідні тієнопіримідини (3.3a-c,e,f) не-розчинні, тому реакцію проводили у тетрагідрофурані. Використання навіть значного надлишку реагенту (1:7) не дало позитивного

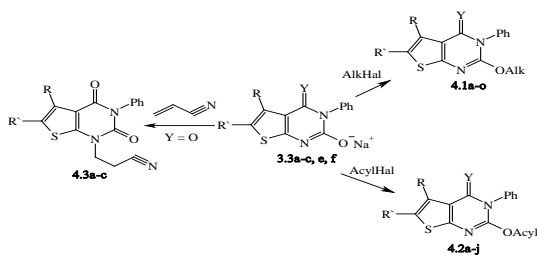
результату – з реакційного середовища було виділено вихідні сполуки (Різак, 2023a, 2023b).

З даних літератури відомо, що відповідні аналоги – 4-іміно-2-оксо-3-фенілбензо- та 4-іміно-2-оксо-3-фенілфуро[2,3-d]піримідини – при високих температурах, зокрема при кип'ятінні у ДМФА, зазнають перегрупування Дімрота: відбувається міграція фенільного замісника у положенні 3 до іміногрупи в положенні 4 конденсованої системи. Нами встановлено, що за зазначених умов для 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (3.3e,f) це структурне перегрупування не є характерним – з реакційного середовища виділені вихідні тієнопіримідини (3.3e, f) (рисунок 1.1):



**Рис. 1.1.** Вихідні тієнопіримідини (3.3e, f)

Серед інших методів, які широко використовують для синтезу нових рядів сполук, є алкілування та ацилювання. Загальний план досліджень наведено на рисунок 1.2.



**Рис. 1.2.** План процесів алкілювання та ацилювання

**3.3a**  $R = R' = \text{Me}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **3.3b**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $Y = \text{O}$ ; **3.3c**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $Y = \text{O}$ ; **3.3d**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **3.3e**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $Y = \text{NH}$ .

**4.1a**  $R = R' = \text{Alk} = \text{Me}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1b**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1c**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1d**  $R = R' = \text{Me}$ ,  $\text{Alk} = \text{Et}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1e**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Alk} = \text{Et}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1f**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Et}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1g**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1h**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1i**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Alyl}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1j**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.1k**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.1l**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.1m**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Et}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.1n**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{Alyl}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.1o**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $Y = \text{NH}$ .

**4.2a**  $R = R' = \text{Me}$ ,  $\text{Acyl} = \text{Ac}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2b**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Acyl} = \text{Ac}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2c**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Acyl} = \text{Ac}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2d**  $R = R' = \text{Me}$ ,  $\text{Acyl} = \text{Bz}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2e**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Acyl} = \text{Bz}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2f**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Acyl} = \text{Bz}$ ,  $Y = \text{O}$ ; **4.2g**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Acyl} = \text{Ac}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.2h**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Acyl} = \text{Ac}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.2i**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Acyl} = \text{Bz}$ ,  $Y = \text{NH}$ ; **4.2j**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Acyl} = \text{Bz}$ ,  $Y = \text{NH}$ .

**4.3a**  $R = R' = \text{Me}$ ; **4.3b**  $R + R' = (\text{CH}_2)_3$ ; **4.3c**  $R + R' = (\text{CH}_2)_4$ .

Серед основних завдань поставлених даним дослідженням було здійснення скринінгу утворених речовин з врахуванням їх біологічної активності; за допомогою програми PASS 1.703 провести скринінг синтезуючих речовин; виявити особливості будови за допомогою УФ- та ІЧ-випромінювання, довести чи спростувати можливість синтезу похідних піримідинів за допомогою реактивів Гріньяра та зміни структури за високих температур, зокрема чи відбувається перегрупування Дімрота. На основі сформованих завдань основною метою дослідження було розробити нові методи синтезу

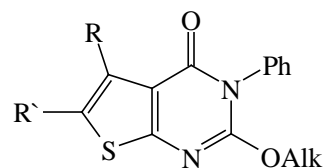
2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (Левашов, 2010).

**Матеріали та методи досліджень.** Алкілювання 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів проводили різноманітними галогенопохідними (алкіл- або ацилгалогенідами) та акрилонітрилом; кетони, метиленактивні компоненти (етилціанацетат та малонодинітрил), фенілізоціанат, галогенопохідні та акрилонітрил використовували лише промислового виробництва. Такі розчинники як бензен, 1,4-діоксан, ДМФА, етанол, метанол та оцтову кислоту очищали згідно з методиками промислового виробництва, а віртуальний скринінг здійснювали у відповідності з програмою PASS 1.703 (Чекман et al., 2016).

При вивченні властивостей етил 4-R-5-R'-2-амінотієно-3-карбоксилатів, нітрилів 4-R-5-R'-2-амінотієно-3-карбонових кислот, їх уреїдних похідних, 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів, їх алкільних, ацильних та ціанетильних похідних і продуктів їх хімічних перетворень використані фізико-хімічні методи, що дозволяють об'єктивно оцінити їх якість на підставі одержаних результатів. Вивчення деяких фізико-хімічних властивостей одержаних речовин проводилося за методиками, наведеними у ДФУ, вид. 1 (El-Barbary et al., 1995).

Фізичні показники вимірювали наступним чином: температури плавлення визначали за допомогою капілярного способу на приладі ПТП (М, елементний аналіз проводили на аналізаторі Carlo Erba CHNS-O EA 1108, спектри ЯМР  $^1\text{H}$  реєстрували на приладі Varian M-200 з робочою частотою 200 МГц в ДМСО- $d_6$ , внутрішній стандарт – тетраметилсилан, ІЧ-спектри вимірювали на спектрофотометрі Bruker Tensor-27 у таблетках KBr (концентрація речовини 1%), УФ-спектри виміряні на спектрофотометрі Specord 200 в етанолі (Власова, 2020). Нижче розглянуто особливості та методики синтезу різних піримідинів:

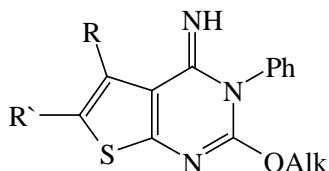
1. 2-алкокси-4-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1a-i) (рисунок 1.3).



**Рис. 1.3.** Структурна формула 2-алкокси-4-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1a-i)

До розчину солі 3.2 (0,005 моль) в 30 мл етанолу додають розчин відповідного галогенопохідного (0,006 моль) в 5 мл етанолу. Реакційну суміш кип'яють 2 год; цільовий продукт, який випадає при охолодженні, промивають на фільтрі теплою водою.

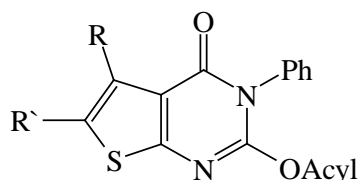
2. 2-алкокси-4-іміно-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1j-o) (рисунок 1.4).



**Рис. 1.4.** Структурна формула 2-алкокси-4-іміно-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1j-o)

До 0,01 моль тієнопіримідину 3.3 у 10 мл етанолу додають розчин 0,7 г (0,012 моль) калію гідроксиду в 30 мл 90% етанолу і нагрівають до розчинення. До утвореного розчину додають розчин відповідного галогенопохідного (0,015 моль) в 10 мл етанолу. Реакційну суміш кип'яють на водяній бані 1 год; цільовий продукт, який випадає в осад при охолодженні, фільтрують і перекристалізують із етанолу.

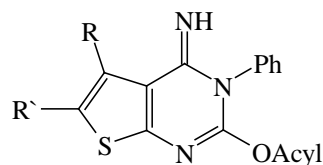
3. 2-ацилокси-4-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.2a-f) (рисунок 1.5).



**Рис. 1.5.** Структурна формула 2-ацилокси-4-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.2a-f)

До розчину тієнопіримідину 3.3 (0,01 моль) у 50 мл оцтової кислоти додають 0,01 моль триетиламіну та краплями відповідний хлорангідрид (0,011 моль). Реакційну суміш кип'яють 2 год; цільовий продукт, який випадає в осад при охолодженні, промивають на фільтрі теплою водою.

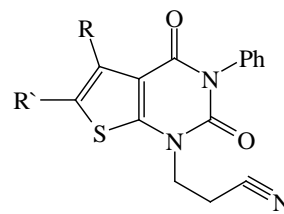
4. 2-ацилокси-4-іміно-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.2g-j) (рисунок 1.6).



**Рис. 1.6.** Структурна формула 2-ацилокси-4-іміно-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.2g-j)

До розчину тієнопіримідину 3.3 (0,01 моль) у 50 мл оцтової кислоти додають 0,01 моль триетиламіну та краплями відповідний хлорангідрид (0,011 моль). Реакційну суміш кип'яють 2 год; цільовий продукт, який випадає в осад при охолодженні, промивають на фільтрі теплою водою.

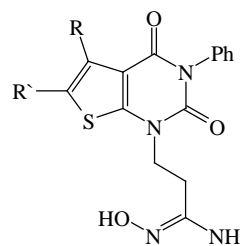
5. нітрилів 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.3a-c) (рисунок 1.7).



**Рис. 1.7.** Структурна формула нітрилів 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.3a-c)

До розчину тієнопіримідину 3.3 (0,005 моль) в 30 мл етанолу додають 1 мл триетиламіну, 3,3 мл (0,05 моль) акрилонітрилу. Суміш кип'яють 2 год. Цільовий продукт випадає в осад при охолодженні.

6. амідоксимів 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.4a-c) (рисунок 1.8.).



**Рис. 1.8.** Структурна формула амідоксимів 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.4a-c)

До розчину 14 г (0,20 моль) гідроксиламіну гідрогенхлориду в 50 мл води додають 16,8 г (0,20 моль) натрію гідрогенкарбонату та 0,10 моль відповідного нітрилу 4.3 у 100 мл етанолу та кип'яють 6 год. Реакційну суміш упарюють на 1/3 об'єму. Осад перекристалізують із етилацетату.

7. 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.5a-c) (рисунок 1.9).

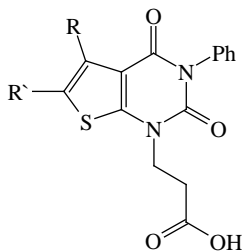


Рис. 1.9. Структурна формула 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот (4.5a-c)

0,003 моль відповідного нітрилу 4.3 кип'яють в 30 мл 10% розчину хлоридної кислоти до повного розчинення. Цільовий продукт випадає в осад при охолодженні.

8. алкільних похідних 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів.

Встановлено, що алкілювання натрієвих солей 2-окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (3.2a-c,e,f) алкілгалогенідами (метил-йодид, етилбромід, хлороцтова кислота, метилбромацетат, алілбромід та β-бромпропіонова кислота) відбувається за екзоциклічним атомом Оксигену у положенні 2 піримідинового циклу, тобто аналогічно відповідним тіоаналогам, з утворенням 2-алкокси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1a-o), при цьому виходи становили 70–92% (рисунок 1.10).

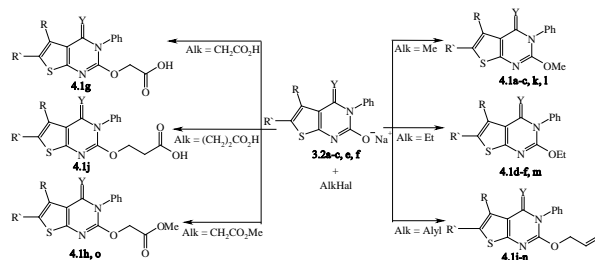


Рис. 1.10. Алкілювання натрієвих солей 2-окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (3.2a-c,e,f) алкілгалогенідами (метил-йодид, етилбромід, хлороцтова кислота, метилбромацетат, алілбромід та β-бромпропіонова кислота) 4.1a R = R' = Me, Y = O; 4.1b R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Y = O; 4.1c R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1d R = R' = Me, Y = O; 4.1e R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Y = O; 4.1f R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1g R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1h R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1i R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1j R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = O; 4.1k R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Y = NH; 4.1l R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = NH; 4.1m R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = NH; 4.1n R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = NH; 4.1o R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Y = NH.

**Результати.** З літературних джерел відомо, що піримідини, які містять лактамний фрагмент, алкілюються та ацилюються за атомом Оксигену або Нітрогену залежно від застосованих реагентів та умов реакції, або реакція проходить за двома реакційними центрами з утворенням суміші O- та N-продуктів. При цьому у більшості праць описано утворення N-алкільних похідних. Тому для доведення напрямку реакції для тієнопіримідинової системи нами одержано продукти O- (4.1j) та N-алкілювання (4.5c), які містять однаковий замісник (карбоксіетил) – взаємодією солі 3.2c з 3-хлорпропановою кислотою та гідролізом нітрилу 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5,6-тетраметилєно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанової кислоти (4.3c) відповідно. Фізико-хімічні властивості (Т. пл., дані

ЯМР <sup>1</sup>H-спектрів) продуктів 4.1j та 4.5c відрізняються (Rizak, 2023; Rizak 2023c, 2023d).

Такий результат реакції, ймовірно, можна пояснити зниженням нуклеофільних властивостей атома Нітрогену у положенні 1 піримідинового циклу внаслідок впливу тіофенового ядра. Про це свідчить і невдала спроба провести N-алкілювання 2-аміно-3-карбетокси(ціано)тіофенів (2.1a-g) етилхлоридом (кип'ятіння в етанолі або ДМФА у присутності Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) – нами були виділені вихідні тіофени (2.1a-g). Виходи і температури плавлення синтезованих сполук 4.1a-o наведено в таблиці 1 (Duval et al., 2005).

Таблиця 1  
Фізико-хімічні характеристики  
сполук 4.1a-o

Спол.	Т пл., °C	Вихід, %	Спол.	Т пл., °C	Вихід, %
4.1a	220–222	75	4.1i	140–141	80
4.1b	245–248	70	4.1j	235–236	72
4.1c	240–242	75	4.1k	241–243	75
4.1d	196–198	75	4.1l	238–240	75
4.1e	186–188	80	4.1m	201–202	84
4.1f	186–187	78	4.1n	206–208	92
4.1g	187–190	76	4.1o	192–194	72
4.1h	210–212	91			

Будову одержаних сполук 4.1a-o підтверджували даними елементного аналізу (таблиця 2), методом ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопії (таблиця 3, рисунок 1.11, 1.12) (Guo et al., 2003) та, у деяких випадках, методами УФ- та ІЧ-спектроскопії (рисунок 1.13–1.16).

Спектри ЯМР <sup>1</sup>H 2-алкокси-4-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1a-j) характеризуються наявністю сигналів, що відповідають аліфатичним замісникам у положеннях 4 і 5 тіофенового ядра, сигналів алкоксильного замісника у положенні 2 піримідинового циклу, сигналів ароматичних протонів у діапазоні 7,2–7,6 м.ч. На відміну від незаміщених за атомом Оксигену 2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]-піримідинів (3.3a-c) у них відсутні сигнали екзоциклічної групи NH піримідинового фрагмента. Спектри ЯМР <sup>1</sup>H 2-алкокси-4-іміно-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів (4.1k-o) додатково містять сигнали групи NH у положенні 4 піримідинового ядра у межах 5,8–7,9 м.ч. (Vlasova et al., 2020) (таблиця 3, рис. 1.11, 1.12).

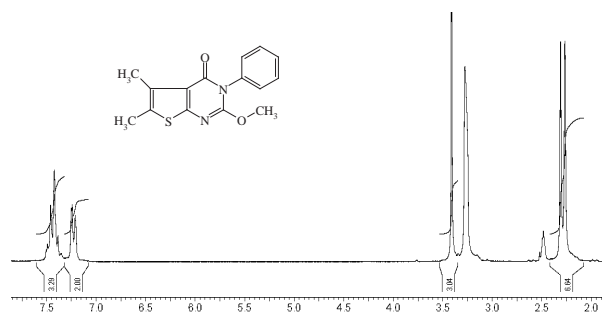


Рис. 1.11. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-диметилтієно[2,3-d]-піримідину (4.1a)

Таблиця 2

Дані елементного аналізу сполук 4.1a-o

Спол.	Знайдено, %			Брутто-формула	Вирахувано, %		
	C	H	N		C	H	N
4.1a	63,24	5,09	9,76	C15H14N2O2S	62,92	4,93	9,78
4.1b	64,73	4,86	9,34	C16H14N2O2S	64,41	4,73	9,39
4.1c	65,09	5,08	9,04	C17H16N2O2S	65,36	5,16	8,97
4.1d	64,17	5,63	9,35	C16H16N2O2S	63,98	5,37	9,33
4.1e	65,28	5,09	8,96	C17H16N2O2S	65,36	5,16	8,97
4.1f	66,03	5,67	8,61	C18H18N2O2S	66,23	5,56	8,58
4.1g	60,98	4,69	7,84	C18H16N2O4S	60,66	4,53	7,86
4.1h	61,93	5,03	7,51	C19H18N2O4S	61,61	4,90	7,56
4.1i	67,16	5,28	8,35	C19H18N2O2S	67,43	5,36	8,28
4.1j	61,80	5,16	7,58	C19H18N2O4S	61,61	4,90	7,56
4.1k	64,81	5,34	14,15	C16H15N3OS	64,62	5,08	14,13
4.1l	65,49	5,43	13,48	C17H17N3OS	65,57	5,50	13,49
4.1m	66,62	6,14	12,93	C18H19N3OS	66,43	5,88	12,91
4.1n	67,55	5,61	12,44	C19H19N3OS	67,63	5,68	12,45
4.1o	61,57	5,29	11,40	C19H19N3O3S	61,77	5,18	11,37

Таблиця 3

Спектри ЯМР <sup>1</sup>H сполук 4.1а-о

Спол.	ЯМР <sup>1</sup> H σ, м.ч.
4.1a	2,40 – 2,60 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 3,40 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 7,20 – 7,30 м (2H, Ph), 7,40 – 7,50 м (3H, Ph)
4.1b	1,70 – 1,80 м (2H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ), 2,40 – 2,60 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ), 3,50 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 7,20 – 7,30 м (2H, Ph), 7,40 – 7,50 м (3H, Ph)
4.1c	1,80 – 1,90 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 2,50 – 2,60 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,50 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 7,30 – 7,40 м (2H, Ph), 7,50 – 7,60 м (3H, Ph)
4.1d	1,30 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 2,40 – 2,60 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,10 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,30-7,50 м (Ph)
4.1e	1,30 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 1,80-2,50 м (6H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ), 4,00 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,20-7,40 м (Ph)
4.1f	1,26 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 1,74-2,71 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,90 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,22-7,46 м (Ph)
4.1g	1,70-2,75 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,90 с (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,30-7,50 м (Ph), 12,5 уш.с (1H, OH)
4.1h	1,65-2,60 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,50 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 3,85 с (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,35-7,65 м (Ph)
4.1i	1,74-2,71 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 6,42 м (2H, =CH <sub>2</sub> ), 6,56 м (1H, CH), 6,81 м (2H, -CH <sub>2</sub> -), 7,35-7,65 м (Ph)
4.1j	1,72-2,77 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,90 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 7,30-7,50 м (Ph), 12,8 уш.с (1H, OH)
4.1k	1,60 – 1,70 м (2H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ), 2,50 – 2,60 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ), 3,30 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 5,60 с (1H, NH), 7,00 – 7,20 м (2H, Ph), 7,30 – 7,40 м (3H, Ph)
4.1l	1,60 – 1,70 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 2,50 – 2,60 м (4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,40 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 6,00 с (1H, NH), 7,30 – 7,40 м (2H, Ph), 7,50 – 7,60 м (3H, Ph)
4.1m	1,27 т (3H, CH <sub>3</sub> ), 1,74-2,71 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,85 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 5,95 с (1H, NH), 7,24-7,48 м (Ph)
4.1n	1,79 м (4H, 2 CH <sub>2</sub> ), 2,69 м (4H, 2 CH <sub>2</sub> ), 3,03 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4,52 (4H, 2 CH <sub>2</sub> ), 5,18 д (1H, CH <sub>2</sub> =), 5,26 д (1H, CH <sub>2</sub> =), 5,84 м (1H, CH), 7,13 т (1H, Ph), 7,36 т (2H, Ph), 7,69 д (2H, Ph), 7,87 с (1H, NH)
4.1o	1,70-2,65 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 3,55 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 3,90 с (2H, CH <sub>2</sub> ), 5,85 с (1H, NH), 7,25-7,70 м (Ph)

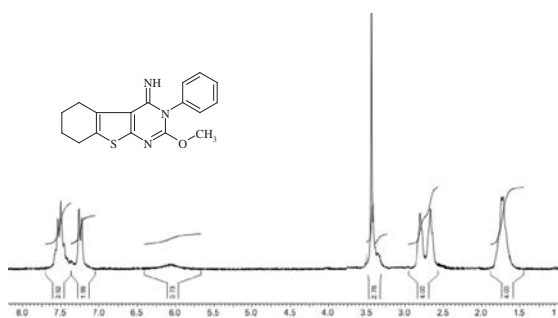


Рис. 1.12. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 4-іміно-2-метокси-3-феніл-5,6-тетраметилено-тієно[2,3-d]піримідину (4.1l)

В УФ-спектрі 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-диметилтієно[2,3-d]піримідину (4.1a) спостерігається максимум при 302 нм (рисунок 1.13).

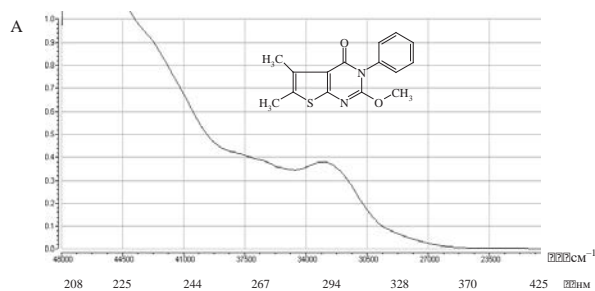


Рис. 1.13. УФ-спектр 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-диметилтієно[2,3-d]піримідину (4.1a)

В ІЧ-спектрі 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-диметилтієно[2,3-d]піримідину (4.1a) спостерігаються коливання ароматичних С-Н зв'язків та аліфатичних С-Н зв'язків, С=О груп (1670 см<sup>-1</sup>) та С=C зв'язків ароматичного кільця (1602 см<sup>-1</sup>) (Carroll et al., 2001) (рисунок 1.14).

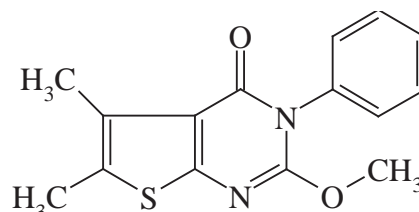


Рис. 1.14. Структурна формула 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-диметилтієно[2,3-d]піримідину (4.1a)

В УФ-спектрі 4-іміно-2-метокси-3-феніл-5,6-тетраметиленотієно[2,3-d]піримідину (4.1l) спостерігаються максимуми при 224, 264 та 302 нм (рисунок 1.15).

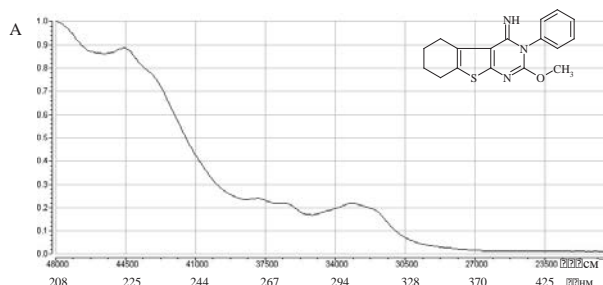
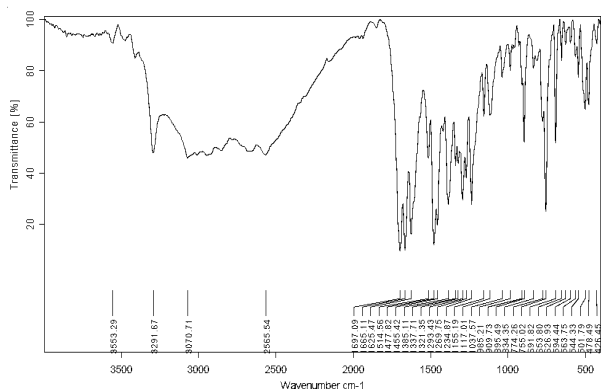


Рис. 1.15. УФ-спектр 4-іміно-2-метокси-3-феніл-5,6-тетраметиленотієно[2,3-d]піримідину (4.1l).

В ІЧ-спектрі 2-метокси-4-оксо-3-феніл-5,6-тетраметиленотієно[2,3-d]піримідину (4.1l) спостерігаються коливання NH групи (3292 см<sup>-1</sup>), ароматичних С-Н зв'язків (3071 см<sup>-1</sup>) та С=C



зв'язків ароматичного кільця ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) (рисунк 1.16).



**Рис. 1.16.** ІЧ-спектр 4-іміно-2-метокси-3-феніл-5,6-тетраметилентієно[2,3-d]піримідину (4.11)

**Обговорення.** Подане дослідження можна співставити із дослідженнями О.О. Скупи на визначення фізико-хімічних властивостей 2,5,6-заміщених похідних піримідин-4(3H)-ону (тіону). Зокрема, як і синтез 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-г-6-г'-тієно[2,3-d]піримідинів дані речовини мають практичне значення для науковців, адже одержані в процесі УФ- та ІЧ-випромінювання та отримання на їх основі спектрів дозволяють збагатити бібліотеку речовин органічної природи, що можуть лежати в основі синтезу аналогів речовин з протисудомної, імоностимулюючої або протизапальної дії (Скупа, 2015; Сливка et al., 2008).

Особливості процесів ацилювання тієно[2,3-d]піримідинів описано у дослідженнях Г.В. Різака, в результаті чого було встановлено що тієно[2,3-d]піримідини, які містять у своєму складі Оксиген при взаємодії з хлорангідридами утворюються відповідні О-ацильні похідні, при нагріванні яких відбувається перегрупування (Різак, 2022).

**Висновки.** Протягом дослідження встановлено, що синтезовані тієнопіримідини не вступають у перегрупування Дімрота та не взаємодіють з реагентами Грін'єра (навіть у надлишку 1:7) на відміну від фуру- та бензопіримідинів. Також, досліджено, що алкілування натрієвих солей 2-окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів алкіл- та ацилгалогенідами відбувається за екзоциклічним атомом Оксигену в положенні 2 з утворенням 2-алк(ацил)окси-4-оксо(іміно)-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів. Внаслідок експериментального дослідження було виявлено, що при взаємодії 2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідинів з акрилонітрилом відбувається N-алкілування за атомом Нітрогену в положенні 1 і утворюються нітрили 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанових кислот, гідролізом яких у кислому середовищі одержано 3-(2,4-діоксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-d]піримідин-1-іл) пропанові кислоти, а взаємодією з гідроксиламіном – відповідні амідоксими. Як наслідок та остаточною результатом дослідження було доведено напрямки перебігу реакції алкілування для тієнопіримідинової системи шляхом порівняння фізико-хімічних властивостей та спектральних даних одержаних продуктів О- та N-алкілування, які містять однаковий замісник (карбоксіетил).

#### Подяка

Авторка висловлює подяку академіку НАН України, професору, доктору хімічних наук, доктору фармацевтичних наук Черниху Валентину Петровичу, професору, професору кафедри загальної хімії НФаУ, доктору хімічних наук Шемчуку Леоніду Антоновичу, професору, доктору хімічних наук, професору кафедри органічної хімії УжНУ Хрипаку Степану Михайловичу за допомогу у проведенні наукових досліджень та багаторічне наукове консультування.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Власова О. Д., Власов С. В., Кабачний В. І., Власов В. С. Синтез, перетворення та біологічна активність похідних тієно[2,3-d]піримідину з карбоксильними замісниками в піримідиновому ядрі. *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*. 2020. Т. 18, вип. 4. С. 4–13. DOI: <https://doi.org/10.24959/ophcj.20.209835>
2. Левашов Д. В., Лега Д. О., Ситнік К. М. та ін. Дослідження взаємодії з арилмагнійгалогенідами продуктів гетероциклізації бензиламідів N-етоксалілантранілової кислоти. *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*. 2010. Т. 8, вип. 2(30). С. 74–77. URL: <https://dspace.nuph.edu.ua/handle/123456789/945>
3. Різак Г. В. Синтез та дослідження властивостей похідних [2,3-d]тієнопіримідинів та перспективи їх застосування в медицині. *Innovations and Prospects for the Development of Science and Technology in the 21st Century: Challenges of the Future*. Poland. 2022. С. 201–204. URL: <https://cutt.ly/zwMAJanO>

4. Різак Г. В. Використання програми PASS для прогнозування біологічної активності синтезованих сполук з метою подальшого дослідження біологічних властивостей 2,4-діоксо- та 4-іміно-2-оксо-3-феніл-5-R-6-R'-тієно[2,3-D]піримідинів. *Multidyscyplinarne wyzwania współczesnej nauki: innowacje i współpraca*. Futurity-Publishing, 2023. С. 355–361. URL: <https://cutt.ly/VwMAJ71S>
5. Різак Г. В. Фармацевтичний аналіз лікарських речовин органічної природи: навч. посіб. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2023. 104 с. URL: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/54114>
6. Різак Г. В. Фармацевтична хімія. Окремі питання фармацевтичного аналізу: навч. посіб. для студентів мед. ф-ту спец. «Фармація». Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2023. 205 с. URL: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/54118>
7. Різак Г. В. Біоорганічна хімія: ел. навч.-метод. посіб. Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2023. 736 с. URL: <https://cutt.ly/MwMALeQ9>
8. Скупа О. О. Синтез, фізико-хімічні властивості та протисудомна активність 2,5,6-заміщених похідних піримідин-4(3H)-ону (тіону): автореф. на здобуття наук. ст. к.ф.н. Харків, 2015. 24 с. URL: [http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A1%D0%BA%D1%83%D0%BF%D0%B0%20%D0%9E](http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A1%D0%BA%D1%83%D0%BF%D0%B0%20%D0%9E)
9. Чекман І. С., Давтян Л. Л., Малецька З. В., Коритнюк Р. С., Різак Г. В. Нанотехнології – від субстанції до лікарського засобу. *VIII Національний з'їзд фармацевтів України*. Харків: Національний фармацевтичний університет, 2016. С. 424. URL: [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\\_meta&C21COM=S&S21P03=FILE=&2\\_S21STR=Fch\\_2009\\_1\\_3](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILE=&2_S21STR=Fch_2009_1_3)
10. Carroll W. A., Sippy K. B., Esbenshade T. A. et al. Two Novel and Potent 3-[(o-Methoxyphenyl)piperazinylethyl]-5-phenylthieno [2,3-d]pyrimidine-2,4-diones Selective for the  $\alpha$ 1D Receptor. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2001. Vol. 11, № 9. P. 1119–1121. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0960-894x\(01\)00159-7](https://doi.org/10.1016/s0960-894x(01)00159-7)
11. Duval E., Case A., Stein R. L. et al. Structure-activity relationship study of novel tissue transglutaminase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005. Vol. 15, № 7. P. 1885–1890. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.02.005>
12. El-Barbary A. A., El-Brollosy N. A., Nasser R. et al. Synthesis and antiviral evaluation of quinazoline, thieno[2,3-d]pyrimidine, and lumazine analogues of 3'-fluoro-3'-deoxythymidine (FLT). *Liebigs Annalen*. 1995. Vol. 1995, № 7. P. 1371–1376. DOI: <https://doi.org/10.1081/ncn-100107200>
13. Guo Z., Chen Y., Wu D. et al. Synthesis and structure-activity relationships of thieno[2,3-d]pyrimidine-2,4-dione derivatives as potent GnRH receptor antagonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2003. Vol. 13, № 20. P. 3617–3622. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0960-894x\(03\)00746-7](https://doi.org/10.1016/s0960-894x(03)00746-7)
14. Rizak G. V. Search for biologically active substances using the example of 2,4-dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines, prospects for their use in pharmacy and medicine. *Azerbaijan Pharmaceutical & Pharmacotherapy Journal*. 2023. Vol. 23 (1). P. 29-46. URL: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/52847>

#### REFERENCES:

1. Vlasova, O. D., Vlasov, S. V., Kabachnyi, V. I., & Vlasov, V. S. (2020). Synthesis, peretvorennya ta biolohichna aktyvnist' pokhidnykh tiieno[2,3-d]pyrimidynu z karboksyl'nymy zamisnykamy v pyrimidynovomu iadri [Synthesis, transformations, and biological activity of thieno[2,3-d]pyrimidine derivatives with carboxyl substituents in the pyrimidine core]. *Zhurnal orhanichnoi ta farmatsevychnoi khimii*, 18(4), 4–13. DOI: <https://doi.org/10.24959/ophej.20.209835> [in Ukrainian].
2. Levashov, D. V., Leha, D. O., Sytnik, K. M., ta in. (2010). Doslidzhennia vzaiemodii z arylmahnijhalohenidamy produktiv heterotsyklichnoi benzylamidu N-etoksaliantranylovoji kysloty [Study of interaction with arylmagnesium halides of heterocyclization products of benzylamide N-ethoxyantranilic acid]. *Zhurnal orhanichnoi ta farmatsevychnoi khimii*, 8(2), 74–77. Retrieved from <https://dspace.nuph.edu.ua/handle/123456789/945> [in Ukrainian].
3. Rizak, H. V. (2022). Synthesis ta doslidzhennia vlastyvoستي pokhidnykh [2,3-d]tienopyrimidyniv ta perspektyvy yikh zastosuvannia v medytsyni [Synthesis and study of properties of [2,3-d]thienopyrimidine derivatives and prospects for their application in medicine]. *Innovations and Prospects for the Development of Science and Technology in the 21st Century: Challenges of the Future*, Poland, 201–204. Retrieved from <https://cutt.ly/zwMAJanO> [in Ukrainian].
4. Rizak, H. V. (2023). Vykorystannia prohramy PASS dlia prohnouzuvannia biolohichnoi aktyvnosti syntezyovanykh spoluk z metoiu podal'shoho doslidzhennia biolohichnykh vlastyvoستي 2,4-diokso-ta 4-imino-2-okso-3-fenil-5-R-6-R-tieno[2,3-D]pyrimidyniv [Use of PASS program for predicting the biological activity of synthesized compounds to further investigate the biological properties of 2,4-dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R-thieno[2,3-D]pyrimidines]. *Multidyscyplinarne wyzwania współczesnej nauki: innowacje i współpraca*, Futurity-Publishing, 355–361. Retrieved from <https://cutt.ly/VwMAJ71S> [in Ukrainian].

5. Rizak, H. V. (2023). Farmatsevychnyi analiz likarskykh rehovyn orhanichnoi pryrody: navch. posib [Pharmaceutical analysis of organic medicinal substances: a textbook]. Uzhhorod: FOP Sabov A. M., 104 s. Retrieved from <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/54114> [in Ukrainian].
6. Rizak, H. V. (2023). Farmatsevychna khimiia. Okremi pytannia farmatsevychnoho analizu: navch. posib. dlia studentiv med. f-tu spets. «Farmatsiia» [Pharmaceutical Chemistry. Selected Issues of Pharmaceutical Analysis: a textbook for medical students, specialty “Pharmacy”]. Uzhhorod: FOP Sabov A. M., 205 s. Retrieved from <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/54118> [in Ukrainian].
7. Rizak, H. V. (2023). Bioorhanichna khimiia: el. navch.-metod. posib [Bioorganic Chemistry: Electronic educational-methodical manual]. Uzhhorod: FOP Sabov A. M., 736 s. Retrieved from <https://cutt.ly/MwMALeQ9> [in Ukrainian].
8. Skupa, O. O. (2015). Syntez, fizyko-khimichni vlastyivosti ta protisudomna aktyvnist' 2,5,6-zamishchenykh pokhidnykh pyrimidyn-4(3H)-onu (tionu) [Synthesis, physicochemical properties, and anticonvulsant activity of 2,5,6-substituted pyrimidin-4(3H)-one (thione) derivatives]. Avtoref. na zdobuttia nauk. st. k.f.n. Kharkiv, 24 s. Retrieved from [http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERM=1&S21STR=%D0%A1%D0%BA%D1%83%D0%BF%D0%B0%20%D0%9E](http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERM=1&S21STR=%D0%A1%D0%BA%D1%83%D0%BF%D0%B0%20%D0%9E) [in Ukrainian].
9. Chekman, I. S., Davtyan, L. L., Maletska, Z. V., Korytnyuk, R. S., & Rizak, H. V. (2016). Nanotekhnolohii – vid substansii do likars'koho zasobu [Nanotechnologies – from substance to medicinal product]. VIII National Congress of Pharmacists of Ukraine, Kharkiv: National University of Pharmacy, 424. Retrieved from [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\\_meta&C21COM=S&S21P03=FILA=&S21STR=Fch\\_2009\\_1\\_3](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILA=&S21STR=Fch_2009_1_3) [in Ukrainian].
10. Carroll, W. A., Sippy, K. B., Esbenshade, T. A., et al. (2001). Two Novel and Potent 3-[(o-Methoxyphenyl)piperazinylethyl]-5-phenylthieno [2,3-d]pyrimidine-2,4-diones Selective for the  $\alpha 1D$  Receptor. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11(9), 1119–1121. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0960-894x\(01\)00159-7](https://doi.org/10.1016/s0960-894x(01)00159-7).
11. Duval, E., Case, A., Stein, R. L., et al. (2005). Structure-activity relationship study of novel tissue transglutaminase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15(7), 1885–1890. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.02.005>.
12. El-Barbary, A. A., El-Brollosy, N. A., Nasser, R., et al. (1995). Synthesis and antiviral evaluation of quinazoline, thieno-[2,3-d]pyrimidine, and lumazine analogues of 3'-fluoro-3'-deoxythymidine (FLT). *Liebigs Annalen*, 1995(7), 1371–1376. DOI: <https://doi.org/10.1081/ncn-100107200>.
13. Guo, Z., Chen, Y., Wu, D., et al. (2003). Synthesis and structure-activity relationships of thieno[2,3-d]pyrimidine-2,4-dione derivatives as potent GnRH receptor antagonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13(20), 3617–3622. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0960-894x\(03\)00746-7](https://doi.org/10.1016/s0960-894x(03)00746-7).
14. Rizak, G. V. (2023). Search for biologically active substances using the example of 2.4-dioxo- and 4-imino-2-oxo-3-phenyl-5-R-6-R'-thieno[2,3-d]pyrimidines, prospects for their use in pharmacy and medicine. *Azerbaijan Pharmaceutical & Pharmacotherapy Journal*, 23(1), 29–46. Retrieved from <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/52847>.

## ЕКОЛОГІЯ

УДК 504.064:625.7:534.6

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-6>

### **Зоряна ЛАВРИНЮК**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-1906-3330

### **Ольга КАРАЇМ**

кандидат економічних наук, доцент, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-1722-4110

### **Ольга РАБАН**

магістр спеціальності Екологія, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

### **Юлія СИСОЄВА**

магістр спеціальності Екологія, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**Бібліографічний опис статті:** Лавринюк З., Караїм О., Рабан О., Сисоєва Ю. (2024). Оцінка шумового забруднення центрального та 33 мікрорайонів міста Луцьк. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 44–50, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-6>

## ОЦІНКА ШУМОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ТА 33 МІКРОРАЙОНІВ МІСТА ЛУЦЬК

Шумове забруднення є однією із найактуальніших екологічних проблем сучасних міст. Зростання чисельності населення, збільшення кількості транспорту та промислових об'єктів призводять до постійного підвищення рівня шуму. Це негативно впливає на здоров'я людей, їх працездатність, емоційний стан, а також на якість життя в цілому. Зазначені негативні явища потребують вирішення, що у свою чергу базується на ефективних методах оцінки шумового забруднення на вулицях міста та розробці заходів щодо його зменшення.

Метою роботи є оцінка рівня шумового забруднення від автотранспорту в центральному та 33-му мікрорайонах м. Луцьк. Дослідження проведено упродовж осені та зими 2023–2024 років із 17.00 по 19.00 години з метою встановлення сезонних варіацій у рівні шуму та їх впливу на життя мешканців, а також розробки рекомендацій щодо зменшення шумового навантаження у цих мікрорайонах.

Вимірювання здійснено за допомогою шумоміра Smart Sensor AR814 Digital Sound Level Meter з діапазоном 30–130 дБ та частотою 31,5 Гц – 8,5 кГц.

Рівень шумового забруднення в м. Луцьк перевищує допустимі норми як у центральній частині, зокрема на проспекті Волі, так і на території 33-го мікрорайону. Найвищі показники шуму спостерігаються біля площі Київський Майдан та в районах з інтенсивним рухом транспорту. Шумові показники варіюються залежно від сезону: взимку рівень шуму зростає через відсутність листяного покриву, тоді як восени спостерігається його зниження, хоча й перевищення нормативних значень залишилися. Основним джерелом шуму в обох районах є транспорт. Для зменшення шумового забруднення рекомендовано модернізувати дорожнє покриття, створювати зелені зони та впроваджувати шумопоглинаючі елементи.

У цьому аспекті, вимірювання рівня шумового забруднення за допомогою шумомірів, є важливою складовою екологічного управління міськими територіями. Вони надають необхідну інформацію для ефективного моніторингу, виявлення джерел шумового забруднення, а також для управління змінами та забезпечення комфортних умов проживання. Оцінка рівня шуму виступає ключовим інструментом для збереження екологічної якості міського простору та сприяє сталому розвитку інфраструктури, що відповідає екологічним та санітарним нормативам.

**Ключові слова:** шумове забруднення, шумомір, джерела забруднення, оцінка рівня шуму.

**Zoryana LAVRYNYUK**

*PhD of Chemistry, Docent, Associate Professor at the Department of Ecology and Protection of Environment, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025*

**ORCID:**0000-0002-1906-3330

**Olha KARAIM**

*PhD of Economics, Docent, Associate Professor at the Department of Ecology and Protection of Environment, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025*

**ORCID:**0000-0002-1722-4110

**Olha RABAN**

*Master of Ecology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025*

**Yuliia SYSOIEVA**

*Master of Ecology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025*

**To cite this article:** Lavrynyuk, Z., Karaim, O., Raban, O., Sysoieva, Y. (2024). Otsinka shumovoho zabrudnennia tsentralnoho ta 33 mikroraiioniv mista Lutsk [Quantitative Assessment of Noise Pollution in the Central Part and 33 Microdistricts of Lutsk]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 44–50, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-6>

## QUANTITATIVE ASSESSMENT OF NOISE POLLUTION IN THE CENTRAL PART AND 33 MICRODISTRICTS OF LUTSK

Noise pollution is one of the most pressing environmental problems in modern cities. The increasing population, a growing number of vehicles, and industrial facilities lead to a constant increase in noise levels. This negatively impacts people's health, work capacity, emotional state, and overall quality of life. These negative phenomena require solutions, which, in turn, are based on effective methods of assessing noise pollution on city streets and developing measures to reduce it.

The aim of this study was to assess the level of noise pollution from road traffic in the central district and the 33rd microdistrict of Lutsk. The research was conducted during the autumn and winter of 2023–2024 from 5:00 pm to 7:00 pm to establish seasonal variations in noise levels and their impact on the lives of residents, as well as to develop recommendations for reducing noise load in these microdistricts.

Measurements were made using a Smart Sensor AR814 Digital Sound Level Meter with a range of 30–130 dB and a frequency of 31.5 Hz–8.5 kHz.

The level of noise pollution in Lutsk exceeds permissible standards both in the central part, particularly on Volya Avenue, and in the 33rd microdistrict. The highest noise levels were observed near Kyivskiyi Maidan Square and in areas with heavy traffic. Noise indicators vary depending on the season: in winter, the noise level increases due to the lack of leaf cover; while in autumn, a decrease was observed, although exceedances of normative values remained. The main source of noise in both districts is transport. To reduce noise pollution, it is recommended to modernize the road surface, create green zones, and introduce noise-absorbing elements.

In this context, measuring noise pollution levels using sound level meters is an important component of environmental management of urban areas. They provide the necessary information for effective monitoring, identification of noise pollution sources, and for managing changes and ensuring comfortable living conditions. Noise level assessment is a key tool for preserving the environmental quality of urban space and contributes to the sustainable development of infrastructure that meets environmental and sanitary standards.

**Key words:** noise pollution, sound level meter, pollution sources, noise level assessment.

**Актуальність проблеми.** Шумове забруднення визнано однією з основних небезпек, що впливає на якість життя у всьому світі. Через стрімкий розвиток технологій, індустріалізації, урбанізації та інших комунікаційних і транспортних систем

шумове забруднення з роками досягло загрозливого рівня, який необхідно вивчати і контролювати, щоб уникнути його наслідків. Без відповідного втручання рівень шуму в навколишньому середовищі та його вплив на громади зростатиме.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У ХХІ столітті низка науковців все частіше звертають увагу суспільства на збільшення кількості шумового забруднення та його вплив на здоров'я та життєдіяльність людини. Зокрема у праці (Дорожко, 2023) досліджено шумове забруднення прилеглих до автомобільної дороги територій та деякі засоби боротьби з ним, у роботі (Гринчишин, 2021, Шупла, 2021, Жоріна, 2021) вивчено шумове забруднення магістральних вулиць центральної частини міста Львова, також ключові засади цієї проблеми представлено у роботах (Цимпіді, 2024, Цакіріді, 2024, Нобіле, 2023, Тунга, 2023) та інших вітчизняних та закордонних вчених.

Аналіз робіт зазначених авторів свідчить про наявність значної теоретичної та емпіричної бази щодо шумового забруднення та його впливу, однак бракує сучасних досліджень щодо вивчення ситуації із шумовим навантаженням вулиць міста Луцьк. Цей аспект формує актуальність нашого дослідження.

**Мета роботи** – оцінка рівня шумового забруднення від автотранспорту в центральному та 33-му мікрорайонах м. Луцьк. Дослідження проведено упродовж осені та зими 2023–2024 років із 17.00 по 19.00 години з метою встановлення сезонних варіацій у рівні шуму та їх впливу на життя мешканців, а також розробки рекомендацій щодо зменшення шумового навантаження у цих мікрорайонах.

**Методологія.** Дослідження проведено за допомогою шумоміра Smart Sensor AR814 Digital Sound Level Meter з діапазоном вимірювання 30–130 дБ та частотним діапазоном 31,5 Гц – 8,5 кГц. Прилад для вимірювання розміщували на висоті  $1,2 \pm 0,2$  м від рівня наземного покриття й на відстані  $1,5 \pm 0,2$  м від межі проїжджої частини. Відстань від світлофорів, перехресть та зупиночних станцій громадського транспорту становила не менше 50 м.

Результати дослідження шумового забруднення базуються на методі порівняння отриманих результатів із санітарними нормами допустимих рівнів шуму для відповідних територій (ДБН В.1.1-31:2013, 2013, Про затвердження Державних санітарних норм допустимих рівнів шуму в приміщеннях житлових та громадських будинків і на території житлової забудови, 2019).

**Інформаційну базу дослідження становили:** законодавчі та нормативні акти щодо

допустимих рівнів шумового забруднення, дані місцевих органів самоврядування щодо транспортного руху та шумового фону, а також науково-аналітичні статті, електронні джерела періодичних видань.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** В епоху урбанізації та надшвидкостей шумове забруднення стало вагомою проблемою, що впливає на повсякденне життя людства. Від наповнених шумом вулиць міст та гучного гулу промислових підприємств небажані звуки проникають у наше середовище, порушуючи спокій і впливаючи на самопочуття (Дорошенко, 2023). Шумове забруднення визнано однією з основних небезпек, що впливають на якість життя у всьому світі (Бедрій, 2016). Через стрімкий розвиток технологій, індустріалізації, урбанізації та інших комунікаційних і транспортних систем навантаження від шуму з роками досягло загрозливого рівня, який необхідно вивчати і контролювати, щоб уникнути його негативних наслідків (Гринчишин, 2021, Тунг, 2023).

Дослідження проводили у двох мікрорайонах міста Луцьк: центральному та 33-му мікрорайоні. Останній є одним із найбільших житлових масивів, розташованих у північно-західній частині міста. 33-мікрорайон забудований переважно багатопверховими житловими будинками, які були зведені в період 1970–1980 років. Окрім великої кількості житлових будинків, цей район має добре розвинену інфраструктуру, включаючи торгові та громадські об'єкти, освітні та медичні заклади. Інтенсивний рух транспорту та відсутність ефективних шумопоглинаючих елементів роблять його вразливим до шумового забруднення, яке впливає на жителів (Всеукраїнське професійне юридичне видання, 2021).

Проспект Волі слугує центральною магістраллю міста Луцьк, який починається на Театральному майдані й простягається до Київського майдану, з'єднуючи ключові частини міста. Ця вулиця є центром економічного та соціального життя Луцька, однак її інтенсивний транспортний потік є основним джерелом шумового забруднення. Високий рівень шуму на проспекті Волі не лише порушує комфорт людей, які проживають та працюють поблизу, але й негативно впливає на їх здоров'я, викликаючи стрес, порушення сну та інші проблеми.

У результаті аналізу рівня шумового забруднення в центральній частині міста Луцьк, було

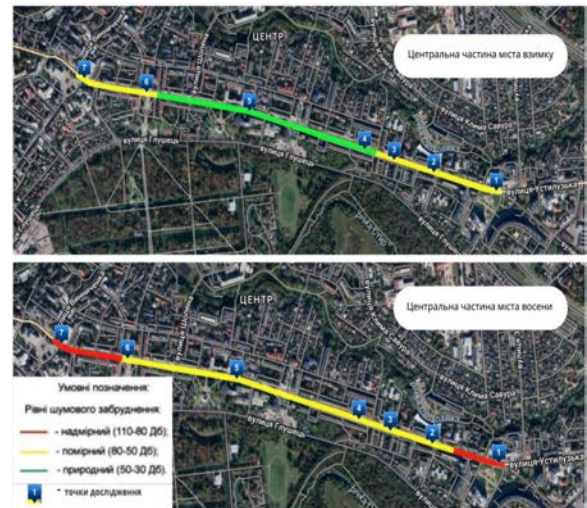
встановлено, що на всій території досліджуваної зони (рис. 1), зокрема вздовж проспекту Волі, спостерігається перевищення допустимих рівнів шуму (табл. 1). Особливо високі показники зафіксовані в районах з інтенсивним транспортним рухом, таких як Київський майдан (ДБН, 2013, Іваненко, 2017). Під час вимірювання за допомогою шумоміру було визначено, що рівень шуму варіюється залежно від часу доби та сезону, а його максимальні значення перевищують нормативні 70 дБ, встановлені (ДБН В.1.1-31:2013, 2013, Про затвердження Державних санітарних норм допустимих рівнів шуму в приміщеннях житлових та громадських будинків і на території житлової забудови, 2019).

Причинами таких перевищень є велике скупчення транспортних засобів і недостатня наявність шумопоглинаючих елементів, таких як зелені насадження, особливо у зимовий період, коли відсутність листя зменшує природну бар'єрну функцію рослин.

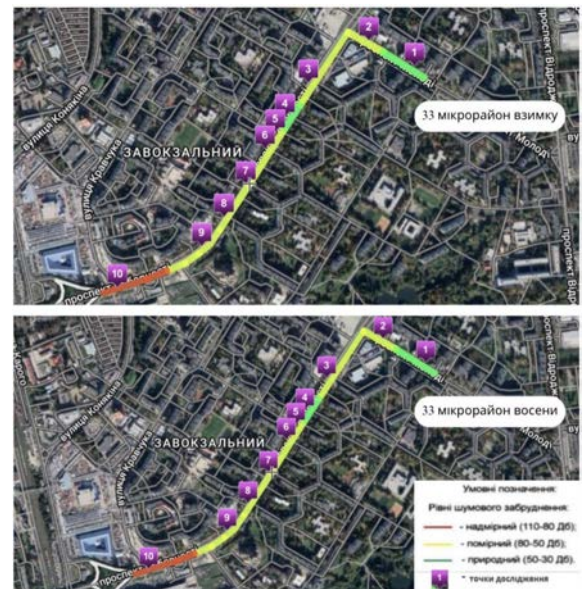
Дослідження сезонних коливань рівня шумового забруднення в 33-му мікрорайоні міста Луцьк було проведено впродовж сезонів в кількох контрольних точках (рис. 2). Вимірювання проводилися як у зимовий, так і в осінній періоди, що дозволило виявити закономірності у зміні шумових показників (табл. 2). Взимку, через відсутність листяного покриву на зелених насадженнях, спостерігається збільшення рівня шуму, тоді як восени рівень шумового забруднення дещо знижується, але все ще перевищує допустимі норми.

Дослідження підтверджує необхідність впровадження заходів щодо зниження шумового навантаження, таких як модернізація дорожнього покриття та створення нових зелених зон для покращення якості життя мешканців.

Показники рівня шумового забруднення в різних зонах наших мікрорайонів міста Луцьк, зокрема в центральному та 33-му, відображені на рис. 1 та 2.



**Рис. 1. Показники рівня шумового забруднення в центральному мікрорайоні міста Луцьк поблизу дороги**



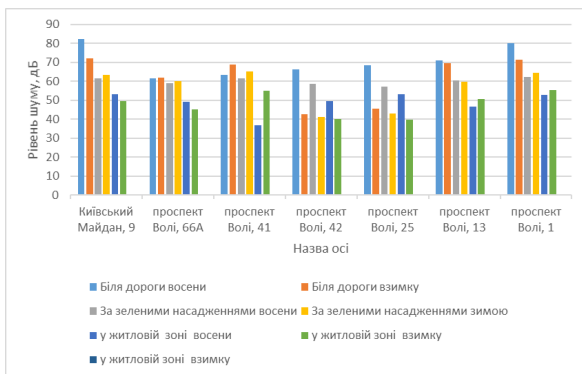
**Рис. 2. Показники рівня шумового забруднення в 33-мікрорайоні міста Луцьк поблизу дороги**

Табл. 1 містить дані про вимірювання рівня шуму в децибелах (дБ) на різних точках дослідження в центральному мікрорайоні протягом

осіннього та зимового періодів 2023–2024 років. Вона показує, що рівень шуму біля дороги в осінній період коливається від 61,6 дБ до 82,3 дБ, а в зимовий період – від 42,5 дБ до 72,1 дБ. За зеленими насадженнями восени рівень шуму нижчий, ніж біля дороги і коливається від 57,2 дБ до 62,2 дБ, а в зимовий період – від 41,2 дБ до 65,3 дБ. У житловій зоні восени рівень шуму коливається від 36,7 дБ до 53,2 дБ, а в зимовий період – від 39,8 дБ до 55,3 дБ.

Як бачимо, найвищі рівні шуму спостерігаються біля інтенсивних транспортних шляхів, таких як Київський майдан і в зимовий період рівень шуму зростає.

На рис. 3 подано порівняльну характеристику рівня шумового забруднення в різних зонах центрального мікрорайону м. Луцьк.

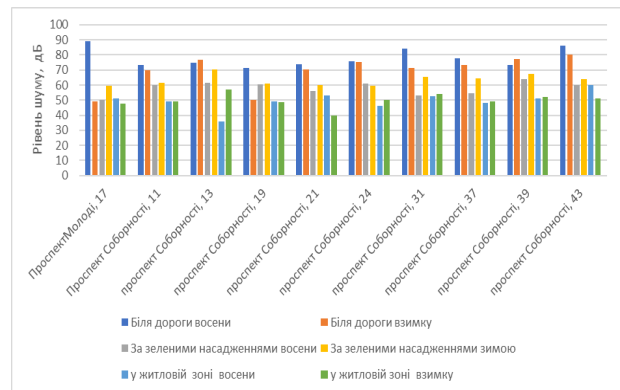


**Рис. 3. Порівняльна характеристика рівня шумового забруднення в різних зонах центрального мікрорайону м. Луцьк**

У табл. 2 подано дані про вимірювання рівня шуму в децибелах (дБ) на різних точках дослідження в 33-му мікрорайоні протягом осіннього та зимового періодів 2023–2024 років. Можемо спостерігати, що рівень шуму біля дороги

в осінній період коливається від 71,5 дБ до 89,1 дБ, а в зимовий період – від 49,3 дБ до 80,2 дБ. За зеленими насадженнями восени рівень шуму нижчий, ніж біля дороги і коливається від 50,2 дБ до 63,9 дБ, а в зимовий період – від 59,5 дБ до 70,3 дБ. У житловій зоні восени рівень шуму коливається від 46,3 дБ до 60,0 дБ, а в зимовий період – від 39,8 дБ до 57,2 дБ.

На рис. 4 подано порівняльну характеристику рівня шумового забруднення в різних зонах 33-го мікрорайону міста Луцьк. Найвищі рівні шуму спостерігаються біля дороги, особливо в осінній період. Узимку через відсутність листяного покриву на зелених насадженнях рівень шуму помірно зростає та має різні коливання показників.



**Рис. 4. Порівняльна характеристика рівня шумового забруднення в різних зонах 33-го мікрорайону м. Луцьк**

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** За результатами дослідження виявлено значне перевищення допустимих рівнів шумового забруднення, особливо в районах з інтенсивним транспортним рухом. Найвищі

Таблиця 1

**Рівень шуму на різних точках центрального мікрорайону міста Луцьк в осінній та зимовий періоди 2023–2024 років**

№ точки дослідження	Назва точки дослідження	Рівень шуму, дБ					
		Біля дороги, восени	Біля дороги, взимку	За зеленими насадженнями восени	За зеленими насадженнями взимку	у житловій зоні восени	у житловій зоні взимку
1	Київський Майдан, 9	82,3	72,1	61,4	63,4	53,2	49,7
2	проспект Волі, 66А	61,6	62,1	59,2	60,1	49,2	45,1
3	проспект Волі, 41	63,5	68,9	61,4	65,3	36,7	55,2
4	проспект Волі, 42	66,2	42,5	58,7	41,2	49,4	40,1
5	проспект Волі, 25	68,3	45,7	57,2	43,1	53,2	39,8
6	проспект Волі, 13	70,9	69,4	60,3	59,8	46,6	50,5
7	проспект Волі, 1	80,2	71,4	62,2	64,3	52,9	55,3



**Рівень шуму на різних точках 33-мікрорайону міста Луцьк  
в осінній та зимовий періоди 2023–2024 років**

№ точки дослідження	Назва точки дослідження	Рівень шуму, дБ					
		Біля дороги восени	Біля дороги взимку	За зеленими насадженнями восени	За зеленими насадженнями зимою	у житловій зоні восени	у житловій зоні взимку
1	Проспект Молоді, 17	89,1	49,3	50,2	59,5	51,2	47,7
2	Проспект Соборності, 11	73,2	70,1	60,1	61,5	49,2	49,1
3	проспект Соборності, 13	75,0	76,8	61,4	70,3	35,7	57,2
4	проспект Соборності, 19	71,5	50,0	60,3	61,2	49,0	48,7
5	проспект Соборності, 21	73,6	70,3	56,2	60,1	53,1	39,8
6	проспект Соборності, 24	75,7	75,1	61,0	59,6	46,3	50,3
7	проспект Соборності, 31	84,2	71,5	53,2	65,3	52,5	54,3
8	проспект Соборності, 37	78,0	73,2	54,7	64,5	48,3	49,1
9	проспект Соборності, 39	73,4	77,5	63,9	67,5	51,1	52,2
10	проспект Соборності, 43	86,2	80,2	60,2	63,9	60,0	51,0

показники шуму зафіксовані біля Київського Майдану, а також вздовж проспектів Волі та Соборності. Значними є сезонні варіації рівня шуму, з більш високими показниками взимку через відсутність листяного покриву на зелених насадженнях. Це підкреслює важливість регулярного моніторингу та розробки сезонних стратегій для зменшення шумового забруднення.

Для покращення якості життя та зменшення негативного впливу шуму на здоров'я людей необхідно впроваджувати такі заходи, як

модернізація дорожнього покриття, створення нових зелених зон та встановлення шумопоглинаючих бар'єрів. Важливою є розробка комплексної стратегії управління шумовим забрудненням, яка б включала законодавчі, технічні та освітні заходи.

Перспективи подальших досліджень показників шумового забруднення в мікрорайонах міста Луцьк включають розширення моніторингу на інші мікрорайони, з метою отримання більш повного аналізу проблеми.

#### ЛІТЕРАТУРА:

- Бедрій Я. Промислова екологія. Навчальний посібник. Київ: Кондор, 2016. 374 с.
- Дорожко Є. В. Шумове забруднення прилеглих до автомобільної дороги території та деякі засоби боротьби з ним. *Вісник ХНАДУ*. 2023. Т. 1, № 103. С. 176–182. URL: <https://doi.org/10.30977/BUL.2219-5548.2023.103.0.176>.
- ДБН В.1.1-31:2013. Захист територій, будинків і споруд від шуму. URL: [https://e-construction.gov.ua/laws\\_detail/3083626778627933844?doc\\_type=2](https://e-construction.gov.ua/laws_detail/3083626778627933844?doc_type=2). (Дата звернення: 27.08.2024).
- Гринчишин Н., Шуплат Т., Жоріна О. Шумове забруднення магістральних вулиць центральної частини міста Львова. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2021. № 24. С. 6–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.32447/20784643.24.2021.01>.
- Іваненко О., Носачова Ю. Техноекологія. Київ: Кондор, 2017. 294 с.
- Про затвердження Державних санітарних норм допустимих рівнів шуму в приміщеннях житлових та громадських будинків і на території житлової забудови: Наказ МОЗ України від 22.02.2019. № 463 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0281-19#Text> (Дата звернення: 27.08.2024).
- Шум у громадських місцях: що заборонено і яка відповідальність. Всеукраїнське професійне юридичне видання. URL: <https://yur-gazeta.com/golovna/shum-u-gromadskih-miscyah-shcho-zaboroneno-i-yaka-vidpovidalnist.html>. (Дата звернення: 25.08.2024).

8. Nobile F. Long-term exposure to air pollution and incidence of mental disorders. A large longitudinal cohort study of adults within an urban area. SCISPACE. URL: <https://typeset.io/papers/long-term-exposure-to-air-pollution-and-incidence-of-mental-2bvwm6cs1>.

9. Shi J. Contributions of residential traffic noise to depression and mental wellbeing in hong kong: a prospective cohort study. SCISPACE. URL: <https://typeset.io/papers/contributions-of-residential-traffic-noise-to-depression-and-21bdkg95>.

10. Tsimpida D., Tsakiridi A. The relationship between noise pollution and depression and implications for healthy ageing: a spatial analysis using routinely collected primary care data. SCISPACE. URL: <https://typeset.io/papers/the-relationship-between-noise-pollution-and-depression-and-2vnttz1ejh>.

11. Tung C. T. Interplay of traffic flow, noise, and air pollutants on mental illness in the REVEAL-HBV cohort study. SCISPACE. URL: <https://typeset.io/papers/interplay-of-traffic-flow-noise-and-air-pollutants-on-mental-30khaxewew>.

#### REFERENCES:

1. Bedrii, Y. (2016). *Promyslova ekolohiia: navchal'nyi posibnyk* [Industrial ecology textbook]. Kyiv. 374 p. [in Ukrainian].

2. Dorozhko, E. V. (2023). Shumove zabrudnennya pryleglykh do avtomobil'noi dorohy terytorii ta deyaki zasoby borot'by z nym [Noise pollution of the areas adjacent to the road and some means of combating it.] *Visnyk CHNADU*. С. 1. № 103. P. 176–182. Retrieved from <https://doi.org/10.30977/BUL.2219-5548.2023.103.0.176> [in Ukrainian].

3. DBN V.1.1-31:2013 Zakhyst terytorii, budynkiv i sporud vid shumy [Protection of territories, buildings and structures from noise]. Retrieved from [https://e-construction.gov.ua/laws\\_detail/3083626778627933844?doc\\_type=2](https://e-construction.gov.ua/laws_detail/3083626778627933844?doc_type=2) [in Ukrainian].

4. Hrynchyshyn, N., Shuplat, T., & Zhorina, O. (2021). Shumove zabrudnennya magistral'nykh vulyts' tsentral'noi chastyny mista l'vova [Noise pollution of the main streets of the central part of Lviv. bulletin of Lviv state university of life safety]. *Visnyk L'vivs'koho derzhavnoho universytetu bezpeky zhyttiediial'nosti*. № 24. P. 6–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.32447/20784643.24.2021.01> [in Ukrainian].

5. Ivanenko, O., & Nosacheva, Y. (2017). *Tekhnokolohiia* [Technoecology]. Kyiv : Kondor. 294 p. [in Ukrainian].

6. Pro zatverdzhennia Derzhavnykh sanitarnykh norm dopustymykh rivniv shumy v prymyshchenniakh zhytlovykh ta hromadskykh budynkiv i na terytorii zhytlovoi zabudovy [On the approval of the State sanitary norms of permissible noise levels in the premises of residential and public buildings and on the territory of residential buildings]: Nakaz MOZ Ukrainy vid 22.02.2019. № 463 Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0281-19#Text> [in Ukrainian].

7. Shum u hromads'kykh mistyakh: shcho zaboroneno i yaka vidpovidal'nist' [Noise in public places: what is prohibited and what is the responsibility]. Retrieved from <https://yur-gazeta.com/golovna/shum-u-gromadskih-miscyah-shcho-zaboroneno-i-yaka-vidpovidalnist.html> [in Ukrainian].

8. Nobile, F. Long-term exposure to air pollution and incidence of mental disorders. A large longitudinal cohort study of adults within an urban area. SCISPACE. Retrieved from <https://typeset.io/papers/long-term-exposure-to-air-pollution-and-incidence-of-mental-2bvwm6cs1>.

9. Shi, J. Contributions of residential traffic noise to depression and mental wellbeing in hong kong: a prospective cohort study. SCISPACE. Retrieved from <https://typeset.io/papers/contributions-of-residential-traffic-noise-to-depression-and-21bdkg95>.

10. Tsimpida, D., & Tsakiridi, A. The relationship between noise pollution and depression and implications for healthy ageing: a spatial analysis using routinely collected primary care data. SCISPACE. Retrieved from <https://typeset.io/papers/the-relationship-between-noise-pollution-and-depression-and-2vnttz1ejh>.

11. Tung, C. T. Interplay of traffic flow, noise, and air pollutants on mental illness in the REVEAL-HBV cohort study. SCISPACE. Retrieved from <https://typeset.io/papers/interplay-of-traffic-flow-noise-and-air-pollutants-on-mental-30khaxewew>.

УДК 504.05:556:355.07

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-7>

**Ілля ЦИГАНЕНКО-ДЗЮБЕНКО**

аспірант кафедри екології та природоохоронних технологій, асистент кафедри наук про Землю, Державний університет «Житомирська політехніка», вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, Україна, 10005

**ORCID:** 0000-0002-3240-8719

**Ганна КІРЕЙЦЕВА**

кандидат економічних наук, доцент, докторант, доцент кафедри екології та природоохоронних технологій, Державний університет «Житомирська політехніка», вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, Україна, 10005

**ORCID:** 0000-0002-1055-1784

**Олена ГЕРАСИМЧУК**

кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри наук про Землю, Державний університет «Житомирська політехніка», вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, Україна, 10005

**ORCID:** 0000-0002-1279-1888

**Галина СКИБА**

кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри наук про Землю, Державний університет «Житомирська політехніка», вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, Україна, 10005

**ORCID:** 0000-0002-4981-4975

**Світлана ХОМЕНКО**

аспірант кафедри екології та природоохоронних технологій, Державний університет «Житомирська політехніка», вул. Чуднівська, 103, м. Житомир, Україна, 10005

**ORCID:** 0009-0002-7463-7867

**Бібліографічний опис статті:** Циганенко-Дзюбенко, І., Кірейцева, Г., Герасимчук, О., Скиба, Г., & Хоменко, С. (2024). Антропогенний вплив війни на водні ресурси: аналіз та потенційні шляхи відновлення. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 51–59, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-7>

## **АНТРОПОГЕННИЙ ВПЛИВ ВІЙНИ НА ВОДНІ РЕСУРСИ: АНАЛІЗ ТА ПОТЕНЦІЙНІ ШЛЯХИ ВІДНОВЛЕННЯ**

У статті розглядаються наслідки антропогенного впливу воєнних дій на водні ресурси в контексті війни в Україні. Особлива увага приділяється аналізу екологічних загроз, спричинених інтенсивним використанням важкої техніки, вибуховими процесами та вивільненням токсичних речовин у водні екосистеми. Дослідження акцентує увагу на хімічному забрудненні водних ресурсів, викликаному руйнуванням інфраструктури, зокрема систем водопостачання та каналізації. У статті також наведено аналіз специфічних фізико-хімічних процесів, що відбуваються внаслідок зміни гідродинамічних умов і перерозподілу забруднюючих речовин у водних об'єктах. Розглядаються основні механізми міграції важких металів, нафтопродуктів, токсичних хімікатів та вибухових речовин через гідросферу. Увага приділяється прямим та опосередкованим наслідкам для біорізноманіття водних екосистем та людського здоров'я. Автори докладно аналізують вплив військових дій на підземні води, включаючи зміни в їхньому хімічному складі та можливі довгострокові наслідки для якості питної води. Розглядаються також проблеми, пов'язані з порушенням природних гідрологічних циклів внаслідок руйнування дамб, шлюзів та інших гідротехнічних споруд. Стаття висвітлює потенційні ризики транскордонного забруднення водних ресурсів та необхідність міжнародного співробітництва у вирішенні цих проблем. Окремо виділяються потенційні методи реабілітації водних систем, включаючи комплексні екологічні підходи до очищення, ремедіації забруднених водойм та відновлення гідрологічного балансу. Автори пропонують інноваційні технології очищення води, такі як використання нанофільтрації та біоремедіації,

а також обговорюють можливості застосування природоорієнтованих рішень для відновлення водних екосистем. Стаття пропонує розробку комплексної стратегії для зменшення негативного впливу війни на водні ресурси, а також рекомендації щодо вдосконалення екологічної політики та водного менеджменту у пост-мілітарний період. Особлива увага приділяється питанням моніторингу та оцінки стану водних ресурсів у постконфліктний період, а також розробці довгострокових програм відновлення та захисту водних екосистем. Автори наголошують на важливості інтеграції екологічних аспектів у процеси післявоєнної відбудови та необхідності посилення законодавчої бази щодо охорони водних ресурсів у контексті національної безпеки.

**Ключові слова:** екологічна безпека, військова діяльність, водні ресурси, антропогенне забруднення, відновлення екосистем.

### **Ilia TSYHANENKO-DZIUBENKO**

PhD Student at the Department of Ecology and Environmental Technologies, Assistant Lecturer at the Department of Earth Sciences, Zhytomyr Polytechnic State University, Chudnivska str., 103, Zhytomyr, Ukraine, 10005

**ORCID:** 0000-0002-3240-8719

### **Hanna KIREITSEVA**

PhD in Economics, Associate Professor, Doctoral Candidate, Associate Professor at the Department of Ecology and Environmental Technologies, Zhytomyr Polytechnic State University, Chudnivska str., 103, Zhytomyr, Ukraine, 10005

**ORCID:** 0000-0002-1055-1784

### **Olena HERASYMCHUK**

PhD in Pedagogical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Earth Sciences, Zhytomyr Polytechnic State University, Chudnivska str., 103, Zhytomyr, Ukraine, 10005

**ORCID:** 0000-0002-1279-1888

### **Galyna SKYBA**

PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Earth Sciences, Zhytomyr Polytechnic State University, Chudnivska str., 103, Zhytomyr, Ukraine, 10005

**ORCID:** 0000-0002-4981-4975

### **Svitlana KHOMENKO**

PhD Student at the Department of Ecology and Environmental Technologies, Zhytomyr Polytechnic State University, Chudnivska str., 103, Zhytomyr, Ukraine, 10005

**ORCID:** 0009-0002-7463-7867

**To cite this article:** Tsyhanenko-Dziubenko, I., Kireitseva, H., Herasymchuk, O., Skyba, G., Khomenko, S. (2024). Antropohennyi vplyv viiny na vodni resursy: analiz ta potentsiini shliakhy vidnovlennia [Anthropogenic impact of war on water resources: analysis and potential ways of restoration]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 51–59, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-7>

## **ANTHROPOGENIC IMPACT OF WAR ON WATER RESOURCES: ANALYSIS AND POTENTIAL RECOVERY PATHWAYS**

The article examines the consequences of the anthropogenic impact of military actions on water resources in the context of the war in Ukraine. Special attention is given to the analysis of environmental threats caused by the intensive use of heavy machinery, explosive processes, and the release of toxic substances into aquatic ecosystems. The study focuses on the chemical pollution of water resources caused by the destruction of infrastructure, particularly water supply and sewage systems.

The paper also provides an analysis of specific physicochemical processes occurring due to changes in hydrodynamic conditions and the redistribution of pollutants in water bodies. The main mechanisms of migration of heavy metals, petroleum products, toxic chemicals, and explosive substances through the hydrosphere are examined. Attention is paid to the direct and indirect consequences for biodiversity in aquatic ecosystems and human health.

*The authors provide a detailed analysis of the impact of military actions on groundwater, including changes in their chemical composition and potential long-term consequences for drinking water quality. Issues related to the disruption of natural hydrological cycles due to the destruction of dams, locks, and other hydraulic structures are also considered. The article highlights the potential risks of transboundary water pollution and the need for international cooperation in addressing these problems.*

*Potential methods for rehabilitating water systems are separately highlighted, including comprehensive ecological approaches to cleaning, remediation of polluted water bodies, and restoration of hydrological balance. The authors propose innovative water purification technologies, such as the use of nanofiltration and bioremediation, and discuss the possibilities of applying nature-based solutions for the restoration of aquatic ecosystems.*

*The article proposes the development of a comprehensive strategy to reduce the negative impact of war on water resources, as well as recommendations for improving environmental policy and water management in the post-military period. Special attention is paid to the issues of monitoring and assessing the state of water resources in the post-conflict period, as well as the development of long-term programs for the restoration and protection of aquatic ecosystems. The authors emphasize the importance of integrating environmental aspects into post-war reconstruction processes and the need to strengthen the legislative framework for the protection of water resources in the context of national security.*

**Key words:** environmental security, military activity, water resources, anthropogenic pollution, ecosystem restoration.

**Актуальність.** Дослідження антропогенного впливу військових дій на водні ресурси набуває критичної значущості в контексті російсько-української війни. Військова діяльність та війна спричиняють мультифакторіальний деструктивний вплив на гідроекосистеми, призводячи до їх тотальної дегенерації та порушення гомеостазу. Інтенсивне застосування військової техніки, балістичних ракет, артилерійських систем та інших засобів ведення бойових дій призводить до масштабної емісії поллютантів, які через атмосферну циркуляцію та гідрологічний цикл потрапляють до водних об'єктів, спричиняючи їх контамінацію та екотоксикологічну деградацію.

**Метою дослідження** є аналіз наслідків антропогенного впливу воєнних дій на водні ресурси в контексті війни в Україні та визначення потенційних шляхів відновлення уражених гідроекосистем.

Наукова новизна. Уперше проведено комплексний аналіз впливу військових дій на водні ресурси України в період 2014–2023 років з використанням геопросторового аналізу та картографічної візуалізації. Виявлено специфічні паттерни деградації водних об'єктів в зонах активних бойових дій та на тимчасово окупованих територіях.

Практичне значення. Результати дослідження можуть бути використані для розробки комплексної стратегії зменшення негативного впливу війни на водні ресурси та вдосконалення екологічної політики і водного менеджменту у пост-мілітарний період.

Особливо небезпеку для акваторичних біоценозів становлять хімічні сполуки, що входять до складу вибухових речовин та боєприпасів

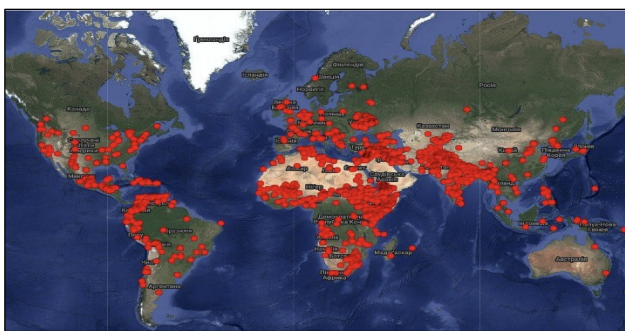
(Maksymenko, 2022; Tsyhanenko-Dziubenko, 2023). Нітроцелюлози, тринітротолуол, азид свинцю та інші компоненти, які широко використовуються у військовій справі, при потраплянні у водне середовище підлягають біогеохімічній трансформації, утворюючи високотоксичні метаболіти. Ці ксенобіотики здатні до біоаккумуляції та біомагніфікації в трофічних ланцюгах гідробіонтів, призводячи до порушення метаболічних процесів на клітинному та організмовому рівнях.

Особливо згубного впливу зазнають гідроекосистеми внаслідок контамінації сполуками важких металів, які є невід'ємними компонентами військової техніки та боєприпасів (Циганенко-Дзюбенко, 2023). Свинець, кадмій, ртуть, хром та інші металотоксиканти, потрапляючи у водне середовище, утворюють стійкі органо-мінеральні комплекси, які характеризуються високою біодоступністю та пролонгованою токсичною дією. Ці поллютанти здатні викликати каскад патофізіологічних реакцій у гідробіонтів, включаючи оксидативний стрес, порушення осморегуляції, інгібування ферментативних систем та генотоксичні ефекти, що в кінцевому підсумку призводить до редукції біорізноманіття та порушення функціональної стабільності водних екосистем (Tsyhanenko-Dziubenko, 2024).

Крім того, війна супроводжується масштабними викидами в атмосферу оксидів вуглецю, азоту та сірки, які, взаємодіючи з атмосферною вологою, утворюють кислотні опади. Ацидифікація водойм призводить до зміщення рН балансу, що негативно впливає на гідрохімічні показники та фізіологічні процеси гідробіонтів, особливо кальцифільних організмів. Це

спричиняє порушення кругообігу речовин та енергії в екосистемах, зниження їх самоочисної здатності та екологічної ємності.

Для мітигації наслідків військового впливу на гідросферу необхідна розробка комплексних стратегій ревіталізації, які включатимуть методи фіторемедіації, біоаугментації та хімічної іммобілізації поллютантів. Імплементация біотехнологічних підходів, зокрема застосування специфічних штамів мікроорганізмів-деструкторів та гіперакумуляуючих гідрофітів, може сприяти біодеградації органічних ксенобіотиків та секвестрації важких металів. Паралельно слід проводити моніторинг біоіндикаторних видів для оцінки ефективності відновлювальних заходів та прогнозування довгострокових екологічних наслідків.



**Рис. 1. Географічне поширення водних конфліктів у світі (за даними Water Conflict Chronology, Pacific Institute, 2024)**

Згідно з даними Pacific Institute у хронології конфліктів щодо водних ресурсів за останні 20 років, виявлено низку гострих випадків, що ілюструють, наскільки важливим є питання водної безпеки на глобальному рівні. Конфлікти, пов'язані з водними ресурсами, часто виникають на тлі загострення соціальних та політичних умов, де водний дефіцит та деградація водних систем стають тригером для ескалації насильства.

На представленій мапі Water Conflict Chronology (рис. 1) відображені гарячі точки водних конфліктів, що виникли по всьому світу. Червоні маркери позначають місця, де через дефіцит або контроль водних ресурсів відбувалися або продовжуються конфлікти, що часто спричиняють соціально-економічні й екологічні кризи. Особливу концентрацію таких конфліктів видно в Африці, на Близькому Сході,

в Південній та Південно-Східній Азії, а також у деяких регіонах Південної Америки. Водні ресурси в цих регіонах часто стають критичними факторами для ескалації насильства та конфліктів між державами, громадами або соціальними групами.

Значущим прикладом є події у Херсонській та Донецькій областях України у 2022 році, коли через військові дії значна частина населених пунктів була відрізана від доступу до питної води (Пацева, 2022). Це створило гуманітарну кризу, що вказує на критичність забезпечення водної інфраструктури у зонах конфлікту. Руйнування систем водопостачання та каналізації призвело до викидів небезпечних речовин у водні об'єкти, зокрема важких металів, що призвело до антропогенного забруднення водних джерел, створивши токсичний вплив на екосистеми та здоров'я населення.

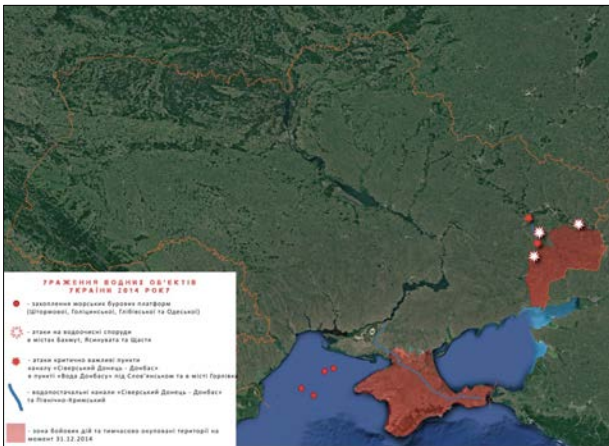
Також варто звернути увагу на конфлікти в Північній Кенії у 2018 році, де суперечки за пасовища та доступ до води призвели до загибелі 14 людей. Ці конфлікти часто виникають у регіонах з обмеженими водними ресурсами, де кліматичні зміни призводять до зменшення кількості доступної води, збільшуючи ризик хімічного виснаження ґрунтів та деградації місцевих екосистем. У таких умовах зростає конкуренція за природні ресурси, що, у свою чергу, може призвести до ескалації насильства.

Ситуація в Туреччині у 2012 році також заслуговує на увагу, де напади на будівельні об'єкти турецьких дам стали результатом незгоди щодо проєктів з водорегулювання. Конфлікти навколо великих гідроенергетичних проєктів часто включають екологічні ризики, такі як зміна хімічного складу води, порушення природних гідродинамічних умов, що призводить до порушення біорізноманіття.

Варто зазначити, що водні конфлікти є надзвичайно актуальною темою в сучасному світі, оскільки вони поєднують в собі політичні, екологічні та соціальні аспекти. Забруднення водних ресурсів внаслідок військової діяльності або конфліктів призводить до накопичення токсичних речовин, таких як важкі метали, радіоактивні елементи та нафтопродукти, що створює загрози як для місцевих екосистем, так і для здоров'я людей.

А тепер варто деталізувати наслідки від російсько-української війни.

Представлена картографічна візуалізація (рис. 2) демонструє гідроекологічний стан України станом на 2014 рік, що зазнав антропогенного впливу внаслідок військових дій. Карта відображає просторовий розподіл різноманітних форм деградації водних ресурсів країни, викликаних мілітарною активністю.



**Рис. 2. Просторова візуалізація ураження водних об'єктів України внаслідок військових дій станом на 31.12.2014**

На карті виділяється зона бойових дій та тимчасово окуповані території на момент 31.12.2014, позначені червоним кольором, що охоплюють східну частину України та Кримський півострів. Ця територія характеризувалася підвищеним ризиком контамінації поверхневих та підземних вод поллютантами військового походження.

Гідрографічна мережа зазнала значного негативного впливу (Khilchevskiy, 2022). Синіми лініями позначено водопостачальні канали «Сіверський Донець – Донбас» та Північно-Кримський, які могли зазнати пошкодження або перебоїв у функціонуванні. Червоними зірками відмічено атаки на критично важливі пункти каналу «Сіверський Донець – Донбас» в пункті «Вода Донбасу» під Слов'янськом та в місті Горлівка, що могло призвести до порушення водопостачання великих територій.

Карта також відображає атаки на водоочисні споруди в містах Бахмут, Ясинувата та Щастя, позначені білими зірками, що могло спричинити забруднення водних ресурсів та проблеми з очисткою води для населення.

Червоними точками позначено захоплення морських бурових платформ (Штормової, Голіцинської, Одеської), що становить загрозу екологічній безпеці акваторії Чорного моря.

Картографічна візуалізація 2022 року (рис. 3) демонструє значно масштабніший вплив військових дій на водні ресурси України. Зона бойових дій та тимчасово окуповані території, позначені червоним кольором, охоплюють значно більшу територію, включаючи північні, східні та південні регіони країни.



**Рис. 3. Картографічне відображення зони бойових дій та ураження водних об'єктів України в контексті військової агресії 2022 року**

На карті відображено низку критичних подій, що мали катастрофічний вплив на гідроекосистеми:

1. Червоною точкою позначено ядерний ризик забруднення навколо Запорізької АЕС внаслідок блокування росіянами доступу до станції.

2. Коричневою точкою відмічено повне руйнування росіянами водної інфраструктури на о. Зміїний.

3. Червоними зірками позначено ракетні та артилерійські обстріли українських портів росіянами, що могло призвести до забруднення прибережних вод.

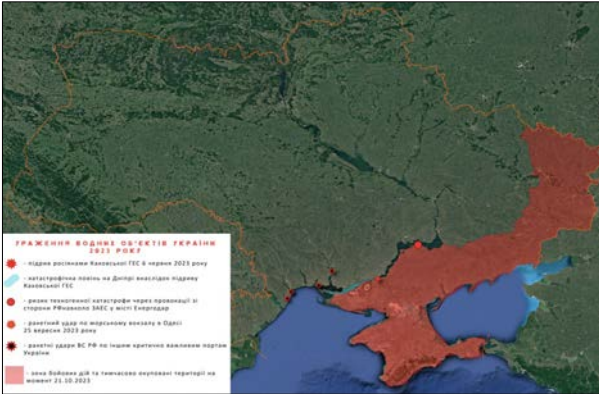
4. Червоними трикутниками відмічено ризик виникнення екологічної кризи в місцях боїв під Херсоном, на Азовсталі, Маріуполі та під Вуглегірською внаслідок викидів.

5. Чорними точками позначено забруднення підземних вод внаслідок викиду аміаку під Северодонецьком, часткове руйнування каналізаційної системи у Запоріжжі та руйнування очисними килимами хімічної водоочистки в Малій Вільшанці.

Карта також відображає підрив дамб на р. Оскіл та р. Ірпінь, затоплення місцевостей по р. Оскіл та р. Ірпінь, руйнування насосних

станцій у м. Василькові, що призвело до суттєвих змін гідрологічного режиму та потенційного забруднення водних ресурсів.

Картографічна візуалізація 2023 року (рис. 4) демонструє подальшу ескалацію впливу військових дій на водні ресурси України.

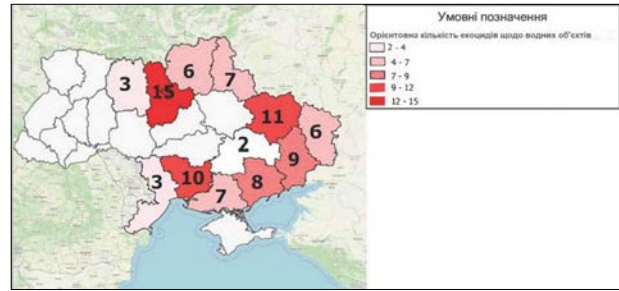


**Рис. 4. Геопросторова репрезентація наслідків військових дій для гідрологічних об'єктів України станом на 21.10.2023**

Зона бойових дій та тимчасово окуповані території, позначені червоним кольором, охоплюють значну частину східної та південної України. На карті відображено кілька критичних подій, що мали катастрофічний вплив на гідроекосистеми:

1. Червоною зіркою позначено підриви росіянами Каховської ГЕС 6 червня 2023 року, що призвело до масштабної екологічної катастрофи.
2. Блакитним кольором позначено катастрофічну повінь на Дніпрі внаслідок підриву Каховської ГЕС, що спричинило затоплення великих територій та забруднення води.
3. Червоними точками відмічено ризик техногенної катастрофи через провокації зі сторони РФ навколо ЗАЕС у місті Енергодар.
4. Червоними зірками позначено ракетний удар по морському вокзалу в Одесі 25 вересня 2023 року та ракетні удари ЗС РФ по інших критично важливим портам України, що могло призвести до забруднення прибережних вод та порушення морської екосистеми.

Узагальнююча мапа (рис. 5) ілюструє кількість екологічних злочинів проти водних об'єктів України.



**Рис. 5. Кількість екологічних злочинів проти водних об'єктів України**

Ця карта розділена на адміністративні регіони, кожен з яких має числове значення, що відповідає кількості зафіксованих екологічних злочинів.

Згідно з легендою, регіони класифіковані за кількістю злочинів у діапазоні від 2–4 до 12–15. Найвищий рівень екологічних злочинів (12–15) зафіксовано в центральному регіоні країни, який позначений темно-червоним кольором з числом 15.

Східні та північно-східні регіони також демонструють високі показники екологічних злочинів. Зокрема, два регіони на сході мають 11 та 9 зафіксованих випадків відповідно.

Південні регіони України показують різні рівні екологічних злочинів – від низьких (3–4) до середніх (7–8).

Західна частина країни загалом має нижчі показники, з деякими регіонами, де зафіксовано лише 2–4 випадки екологічних злочинів проти водних об'єктів.

Цікаво відзначити, що Крим (південний півострів) на цій мапі не має позначення кількості екологічних злочинів.

Ця мапа яскраво демонструє нерівномірний розподіл екологічних злочинів проти водних об'єктів по території України. Найбільша концентрація таких злочинів спостерігається в центральних та східних регіонах країни, що може бути пов'язано з інтенсивністю бойових дій у цих областях під час російсько-української війни. Високі показники екологічних злочинів у цих регіонах можуть свідчити про значне погіршення стану водних ресурсів внаслідок військових операцій, пошкодження інфраструктури та недбалого поводження з небезпечними речовинами.



## Етапи реабілітації водних об'єктів після військового впливу

Етап	Процедура	Методологія	Орієнтовні часові рамки	Екологічний ефект
1. Превентивна діагностика	Мультиспектральний аналіз водного басейну	Гідрохімічне профілювання, біоіндикація	1–3 місяці	Визначення базового рівня забруднення
2. Гуманітарне розмінування	Магнітометрична розвідка, ехолокація	Роботизоване розмінування, біоремедіація	3–12 місяців	Зниження ризику вторинного забруднення
3. Детоксикація	Фіторемерація, хімічна нейтралізація	Інтродукція гіперакумуляторів, іонообмінні процеси	6–24 місяці	Редукція концентрації поллютантів
4. Біоаугментація	Інтродукція автохтонних мікроорганізмів	Культивування та імплантація бактеріальних консорціумів	3–9 місяців	Відновлення мікробіому
5. Екосистемна реконструкція	Відновлення трофічних ланцюгів	Поетапна реінтродукція гідробіонтів	12–36 місяців	Стабілізація біоценозу
6. Моніторинг	Комплексний екологічний аудит	Біомоніторинг, хемометричний аналіз	Постійно	Оцінка динаміки відновлення

Ця ситуація підкреслює гостру необхідність у розробці та впровадженні ефективних заходів з охорони водних ресурсів у зонах конфлікту (Кірейцева, 2024) (табл. 1), а також важливість міжнародної підтримки у відновленні та захисті екосистем України після завершення війни. Окрім того, ці дані можуть слугувати важливим аргументом при оцінці екологічних збитків, завданих внаслідок військових дій, та при плануванні майбутніх відновлювальних робіт.

Представлена таблиця демонструє мультифазний підхід до реабілітації та рекультивативної аквальної екосистем, що зазнали антропогенного впливу внаслідок мілітаристичної активності. Кожен етап характеризується специфічною методологією, що варіює від превентивних діагностичних заходів до комплексної екосистемної реконструкції (Хом'як, 2023). Особливу увагу приділено процедурі гуманітарного розмінування як критичному елементу забезпечення подальшої екологічної безпеки. Імплементация запропонованої схеми передбачає синергетичний ефект, що сприяє прискореній регенерації біогеоценозу та відновленню гомеостазу водного об'єкта.

**Висновки:**

1. Військові дії призводять до масштабного забруднення водних ресурсів важкими металами, нафтопродуктами та специфічними військовими поллютантами.

2. Руїнування водної інфраструктури, зокрема систем водопостачання та каналізації, спричиняє значне погіршення якості води та ризику для здоров'я населення.

3. Підрив гідротехнічних споруд (дамб, ГЕС) призводить до катастрофічних змін гідрологічного режиму та масштабних екологічних катастроф.

4. Найбільша концентрація екологічних злочинів проти водних об'єктів спостерігається в центральних та східних регіонах України.

5. Запропоновано шестиетапний підхід до реабілітації водних об'єктів, що включає превентивну діагностику, гуманітарне розмінування, детоксикацію, біоаугментацію, екосистемну реконструкцію та моніторинг.

6. Відновлення водних екосистем потребує комплексного підходу, включаючи методи фіторемерації, біоаугментації та хімічної іммобілізації поллютантів.

**ЛІТЕРАТУРА:**

- Alpatova O., Maksymenko I., Patseva I., Khomiak I., Gandziura V. Hydrochemical state of the post-military operations water ecosystems of the Moschun, Kyiv region. 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment. 2022. P. 1-5. DOI: 10.3997/2214-4609.2022580145.
- Institute for the Study of War. Interactive Map: Russia's Invasion of Ukraine. 2022. URL: <https://storymaps.arcgis.com/stories/36a7f6a6f5a9448496de641cf64bd375> (дата звернення: 26.09.2024).

3. Кірейцева Г., Циганенко-Дзюбенко І., Замула І., Демчук Л. Аналіз стану та моніторинг поверхневих водних об'єктів Чернігівської області. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2024. Вип. 1(144). С. 84–91.
4. Kireitseva H., Šerevičienė V., Zamula I., Khrutba V. Internal and external factors of use and conservation of water resources in Zhytomyr region. *Journal Environmental Problems*. 2024. Vol. 9, № 1. P. 43–50. DOI: 10.23939/ep2024.01.043.
5. Пацева І. Г., Алпатова О. М., Демчук Л. І., Кірейцева Г. В., Левицький В. Г. Сучасний стан навколишнього природного середовища в умовах впливу війни. *Екологічні науки : науково-практичний журнал*. 2022. Вип. 4 (43). С. 19–22.
6. Khilchevskiy V. K., Grebin V. V., Bolbot H. V. River Basins Districts of Ukraine – Comparison with the Map of Russia's Armed Aggression (Summer 2022). 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment. 2022. P. 1–5. DOI: 10.3997/2214-4609.2022580017.
7. Хом'як І. В., Брень А. Л., Медвідь О. В., Хом'як А. К., Максименко І. Ю. Динаміка рослинності суходолу на території кар'єрів як модель постмілітарного відновлення дикої природи. *Український журнал природничих наук*. 2023. №5. С. 61–69. DOI: 10.32782/naturaljournal.5.2023.7.
8. Tsyhanenko-Dziubenko I., Kireitseva H., Demchuk L. Dynamics of Heavy Metal Compounds Allocation in Urbohydrotops of Kyiv Region in Post-Military Conditions. 17th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment. 2023. Vol. 1. P. 1–5. DOI: 10.3997/2214-4609.2023520066.
9. Циганенко-Дзюбенко І. Ю., Гандзюра В. П., Алпатова О. М., Демчук Л. І., Хом'як І. В., Вовк В. М. Гідрохімічний статус пост-мілітарних водних екосистем с. Мощун, Київської області. *Екологічні науки*. 2023. Вип. 1 (46). С. 53–58.
10. Циганенко-Дзюбенко І., Кірейцева Г. Фізіолого-біохімічні механізми стійкості *Planorbarius corneus* L. до впливу хімічних стресорів війни. *Науковий вісник Вінницької академії безперервної освіти. Серія «Екологія. Публічне управління та адміністрування»*. 2023. № 4. С. 18–25. DOI: 10.32782/2786-5681-2023-4.03.
11. Циганенко-Дзюбенко І., Хом'як І., Кірейцева Г. Моделювання динаміки водних і прибережно-водних рослинних угруповань у пост-мілітарних умовах. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2023. Вип. 2. С. 26–37.
12. Циганенко-Дзюбенко І. Ю., Кірейцева Г. В., Демчук Л. І., Скиба Г. В., Вовк В. М. Оцінка стану та фітореMediaційного потенціалу антропогенно трансформованих гідроекосистем Малинщини. *Екологічні науки*. 2023. Вип. 5 (50). С. 81–87. URL: <http://eoj.dea.kiev.ua/archives/2023/5/12.pdf> (дата звернення: 26.09.2024).
13. Tsyhanenko-Dziubenko I., Šerevičienė V., Ustymenko V. Dissecting biochemical mechanisms that mediate tolerance to military chemical stressors in diverse malacological systems. *Environmental problems*. 2024. Vol. 9, № 1. P. 51–58. DOI: 10.23939/ep2024.01.051.

#### REFERENCES:

1. Alpatova, O., Maksymenko, I., Patseva, I., Khomiak, I., & Gandziura, V. (2022). Hydrochemical state of the post-military operations water ecosystems of the Moschun, Kyiv region. 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment, 1–5. DOI: 10.3997/2214-4609.2022580145.
2. Institute for the Study of War. (2022). Interactive Map: Russia's Invasion of Ukraine. Retrieved September 26, 2024, from <https://storymaps.arcgis.com/stories/36a7f6a6f5a9448496de641cf64bd375>
3. Kireitseva, H., Tsyhanenko-Dziubenko, I., Zamula, I., & Demchuk, L. (2024). Analiz stanu ta monitorynh povorkhnevyykh vodnykh ob'ektiv Chernihivskoi oblasti [Analysis of the state and monitoring of surface water bodies in the Chernihiv region]. *Visnyk Kremenchutskoho natsionalnoho universytetu imeni Mykhaila Ostrohradskoho – Bulletin of the Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University*, 1(144), 84–91.
4. Kireitseva, H., Šerevičienė, V., Zamula, I., & Khrutba, V. (2024). Internal and external factors of use and conservation of water resources in Zhytomyr region. *Journal Environmental Problems*, 9(1), 43–50. DOI: 10.23939/ep2024.01.043.
5. Patseva, I.H., Alpatova, O.M., Demchuk, L.I., Kireitseva, H.V., & Levytskyi, V.H. (2022). Suchasnyi stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v umovakh vplyvu viiny [The current state of the environment under the impact of war]. *Ekolohichni nauky: naukovo-praktychnyi zhurnal*, 4(43), 19–22.
6. Khilchevskiy, V. K., Grebin, V. V., & Bolbot, H. V. (2022). River Basins Districts of Ukraine – Comparison with the Map of Russia's Armed Aggression (Summer 2022). 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment, 1-5. DOI: 10.3997/2214-4609.2022580017.
7. Khomiak, I. V., Bren, A. L., Medvid, O. V., Khomiak, A. K., & Maksymenko, I. Yu. (2023). Dynamika roslynnosti sukhodolu na terytorii karieriv yak model postmilitarnoho vidnovlennia dykoi pryrody [Dynamics of land vegetation on the territory of quarries as a model of post-military restoration of wildlife]. *Ukrainskyi zhurnal pryrodnychyykh nauk – Ukrainian Journal of Natural Sciences*, 5, 61–69. DOI: 10.32782/naturaljournal.5.2023.7.

8. Tsyhanenko-Dziubenko, I., Kireitseva, H., & Demchuk, L. (2023). Dynamics of Heavy Metal Compounds Allocation in Urbohydrotops of Kyiv Region in Post-Military Conditions. 17th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment, 1, 1-5. DOI: 10.3997/2214-4609.2023520066.

9. Tsyhanenko-Dziubenko, I. Yu., Handziura, V. P., Alpatova, O. M., Demchuk, L. I., Khom'iak, I. V., & Vovk, V. M. (2023). Hydrochemical status of post-military water ecosystems in the village of Moshchun, Kyiv region. *Ecological Sciences*, (1)46, 53–58.

10. Tsyhanenko-Dziubenko, I., & Kireitseva, H. (2023). Physiological and biochemical mechanisms of resistance of *Planorbarius corneus* L. to the effects of chemical warfare stressors [Fiziolooho-biokhimichni mekhanizmy stiikosti *Planorbarius corneus* L. do vplyvu khimichnykh stresoriv viiny]. *Naukovyi visnyk Vinnytskoi akademii bezperervnoi osvity. Seriya «Ekolohiia. Publichne upravlinnia ta administruvannia»*, 4, 18–25. DOI: 10.32782/2786-5681-2023-4.03.

11. Tsyhanenko-Dziubenko, I., Khomiak, I., & Kireitseva, H. (2023). Modeliuvannia dynamiky vodnykh i pryberezhnykh-vodnykh roslynnykh uhrupovan u post-militarnykh umovakh [Modelling the dynamics of aquatic and coastal plant communities in post-military conditions]. *Problemy khimii ta staloho rozvytku*, 2, 26–37.

12. Tsyhanenko-Dziubenko, I. Yu., Kireitseva, H. V., Demchuk, L. I., Skyba, H. V., & Vovk, V. M. (2023). Otsinka stanu ta fitoremediatsiinoho potentsialu antropohenno transformovanykh hidroekosystem Malynshchyny [Assessment of the state and phytoremediation potential of anthropogenically transformed hydroecosystems of the Malyn region]. *Ekolohichni nauky*, 5(50), 81–87. Retrieved September 26, 2024, from <http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2023/5/12.pdf>

13. Tsyhanenko-Dziubenko, I., Šerevičienė, V., & Ustyenko, V. (2024). Dissecting biochemical mechanisms that mediate tolerance to military chemical stressors in diverse malacological systems. *Environmental Problems*, 9(1), 51–58. DOI: 10.23939/ep2024.01.051.

## ЗМІСТ

### ХІМІЯ

- Юлія МАРКІВ, Оксана КОНОПЕЛЬНИК, Олена АКСІМЕНТЬЄВА, Богдан ЦІЖ**  
ОСОБЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА СТРУКТУРИ  
ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІАМІНОАРЕНІВ.....3
- Орися БЕРЕЗНЮК, Віталія СЕМЕНЮК, Анастасія КНЬОВЕЦЬ, Юрій КОГУТ,  
Людмила ПІСКАЧ**  
ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ  $AG_2S - \{AS, SB, BI\}_2S_3 - GES_2$ .....11
- Назарій БЛАШКО, Олег МАРЧУК**  
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ  $ND_3AG_{4X}GE_{1,25-X}SE_7$  ( $X = 0.05; 0.10; 0.15$ ).....19
- Сергій НЕДІЛЬКО, Олексій ІВАНОВ**  
МОДИФІКАЦІЯ  $ZNMN_2O_4$  ЙОНАМИ LA: СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ.....26
- Галина РІЗАК**  
ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ АЛКІЛУВАННЯ 2,4-ДІОКСО- ТА 4-ІМІНО-2-ОКСО-3-ФЕНІЛ-5-R-6-R'-  
ТІЕНО[2,3-d]ПРИМІДИНІВ.....34

### ЕКОЛОГІЯ

- Зоряна ЛАВРИНЮК, Ольга КАРАЇМ, Ольга РАБАН, Юлія СИСОЄВА**  
ОЦІНКА ШУМОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ТА 33 МІКРОРАЙОНІВ МІСТА ЛУЦЬК....44
- Ілля ЦИГАНЕНКО-ДЗЮБЕНКО, Ганна КІРЕЙЦЕВА, Олена ГЕРАСИМЧУК,  
Галина СКИБА, Світлана ХОМЕНКО**  
АНТРОПОГЕННИЙ ВПЛИВ ВІЙНИ НА ВОДНІ РЕСУРСИ:  
АНАЛІЗ ТА ПОТЕНЦІЙНІ ШЛЯХИ ВІДНОВЛЕННЯ.....51

## CONTENTS

### CHEMISTRY

- Yuliia MARKIV, Oksana KONOPELNYK, Olena AKSIMENTYEVA, Bohdan TSIZH**  
FEATURES OF OPTICAL ABSORPTION AND STRUCTURE OF THIN FILMS OF POLYAMINOARENES.....3
- Orysia BEREZNIUK, Vitaliia SEMENIUK, Anastasiia KNOVETS, Yuri KOGUT, Lyudmyla PISKACH**  
PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN  $AG_2S - \{AS, SB, BI\}_2S_3 - GES_2$  SYSTEMS.....11
- Nazarii BLASHKO, Oleg MARCHUK**  
CRYSTAL STRUCTURE OF  $ND_3AG_{4X}GE_{1.25-X}SE_7$  ( $X = 0.05; 0.10; 0.15$ ) CHALCOGENIDES.....19
- Serhii NEDILKO, Oleksii IVANOV**  
MODIFICATION OF  $ZNMN_2O_4$  WITH LA IONS: STRUCTURAL STABILITY AND PROPERTIES.....26
- Galina RIZAK**  
STUDY OF THE ALKYLATION PROCESSES OF 2,4-DIOXO- AND 4-IMINO-2-OXO-3-PHENYL-5-R-6-R'-THIENO[2,3-d]PYRIMIDINES..... 34

### ECOLOGY

- Zoryana LAVRYNYUK, Olha KARAIM, Olha RABAN, Yuliia SYSOIEVA**  
QUANTITATIVE ASSESSMENT OF NOISE POLLUTION  
IN THE CENTRAL PART AND 33 MICRODISTRICTS OF LUTSK..... 44
- Illia TSYHANENKO-DZIUBENKO, Hanna KIREITSEVA, Olena HERASYMCHUK, Galyna SKYBA, Svitlana KHOMENKO**  
ANTHROPOGENIC IMPACT OF WAR ON WATER RESOURCES:  
ANALYSIS AND POTENTIAL RECOVERY PATHWAYS.....51

# ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Випуск 3

Коректура • Ірина Миколаївна Чудеснова

Комп'ютерна верстка • Марина Сергіївна Михальченко

Підписано до друку: 01.11.2024.

Формат 60x84/8. Гарнітура Times New Roman.

Папір офсет. Цифровий друк. Ум. друк. арк. 7,21. Замов. № 1124/744. Наклад 300 прим.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»

65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1

Телефон +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08

E-mail: [mailbox@helvetica.ua](mailto:mailbox@helvetica.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 7623 від 22.06.2022 р.