

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

З нагоди 40-річчя з дня заснування Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хіміїї вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

---

40 РОКІВ НАУКОВОГО ПОСТУПУ

Національна академія наук України
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

З нагоди 40-річчя з дня заснування
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України





Львів
2026

УДК 54.544

Матеріали збірника наукових праць друкуються в авторській редакції. Відповідальність за зміст публікацій, точність наведених фактів, інших відомостей покладено на авторів.

Авторські права на розділи цього збірника належать їх авторам.

Рекомендовано до друку
Вченою радою Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України
(*Протокол № 8 від 23 вересня 2026 р.*)

Збірник наукових праць з нагоди 40-річчя з дня заснування Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України / відп. ред.: А. Р. Киця, Л. І. Базиляк. – Львів: Простір-М, 2026. – 235 с.

Збірник наукових праць присвячено 40-річчю з дня заснування Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. У виданні висвітлено історію становлення Установи як осередку фундаментальних і прикладних досліджень у західному регіоні України, а також спадкоємність поколінь учених. Тематика праць охоплює актуальні напрями фізико-хімії, сучасного наноматеріалознавства, екологічної безпеки, захисту довкілля та біотехнології.

Для науковців, викладачів, аспірантів та фахівців у галузі фізико-хімії, екології і біотехнологій.

ISBN 978-617-8329-94-5

© Національна академія наук України
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, 2026

ПЕРЕДМОВА

1 листопада 2026 року виповнюється 40 років з дня заснування Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Впродовж чотирьох десятиліть Установа пройшла складний та водночас плідний шлях свого становлення і перетворилася на відомий осередок проведення фундаментальних і прикладних досліджень в західному регіоні України.

Сторінки цього збірника відображають не лише хронологію наукових здобутків, але і спадковість поколінь дослідників, чия відданість своїй справі формувала академічну культуру Установи. Особливе місце у виданні займають матеріали, присвячені світлій пам'яті видатних учених і натхненників наукових шкіл – Романа КУЧЕРА, Йосифа ШЕВЧУКА, Анатолія ТУРОВСЬКОГО, Юрія МЕДВЕДЕВСЬКИХ та Романа-Любомира МАКІТРИ, чиї життєві і творчі шляхи назавжди вписані в історію Установи.

Тематичний діапазон представлених праць охоплює широкий спектр сучасних наукових напрямів, які розвиваються науковим колективом, зокрема формування наноматеріалів і нових функціональних наносистем, екологічна безпека та захист довкілля, біотехнології та зелена хімія.

Видання розраховане на науковців, викладачів, аспірантів та всіх, хто цікавиться сучасними досягненнями у галузі фізико-хімії, матеріалознавства, екології та біотехнологій.

ЗМІСТ

Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК
Тяглість академічної культури: династія Кучерів та 40 років Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України 6

Галина МІДЯНА
Все, що посіяне на науковому полі, в майбутньому обов'язково зійде на користь народу 15

Ольга РОМАНЮК, Надія КУРЕЧКО
Історія створення символічного знаку інституції 28

Галина МІДЯНА, Олена КАРПЕНКО
Пам'яті Йосифа ШЕВЧУКА 31

Ольга РОМАНЮК, Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Лілія БАЗИЛЯК, Йосип ОПЕЙДА, Любов ОПЕЙДА, Олена КАРПЕНКО, Роза ВІЛЬДАНОВА, Галина ХОВАНЕЦЬ
Професор Анатолій ТУРОВСЬКИЙ: життя, віддане науці 35

Галина ХОВАНЕЦЬ, Олена МАКІДО, Марія ЖИГАЙЛО
Світлій пам'яті Юрія Григоровича Медведевських 43

Галина МІДЯНА, Андрій БАНЯ
Пам'яті Романа-Любомира МАКІТРИ 55

Марія ЖИГАЙЛО, Ольга РОМАНЮК, Галина ХОВАНЕЦЬ, Оксана ДЕМЧИНА, Дарія МАКСИМ
Ірина Юріївна ЄВЧУК: життєвий шлях, сповнений любові до науки та слова 58

Йосип ОПЕЙДА
Фізико-органічна хімія радикалів: львівський контекст 64

Лілія БАЗИЛЯК, Андрій ФЕДОРЧУК, Ігор ГАЛАТИН, Ярослав ПІЛЮК, Ірина БАЛАШОВА, Андрій КИЦЯ
Становлення та розвиток наукового напряму дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України . . . 74

Ольга РОМАНЮК, Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Ганна РОМАНЮК, Надія КУРЕЧКО
Становлення екологічного напрямку у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України 99

Марія ЖИГАЙЛО, Ірина ЄВЧУК, Оксана ДЕМЧИНА
Кремнеземні гібридні мембрани для паливних елементів прямого метанолу: *огляд* 113

Олена МАКІДО, Галина ХОВАНЕЦЬ, Оксана КУРИЛЕЦЬ
Механізм утворення гідроксильних радикалів у процесі Фентона за допомогою каталізаторів на основі сполук феруму та купруму . 124

Роман ШЕПАРОВИЧ, Оксана ХАВУНКО, Юрій ГРИНДА, Анастасія НОВОХАТЬКО, Дарія МАКСИМ, Андрій ЗАБОРОВСЬКИЙ, Олександр ПОКУЦА, Йосип ОПЕЙДА, Євген ШЕЛУДЬКО
Каталітичний механізм інгібування процесів окиснення за участю гідропероксильних радикалів комплексами bis-SACu(II) з основами Шифа 135

Роман ШЕПАРОВИЧ, Анастасія НОВОХАТЬКО, Любов ОПЕЙДА
Каталітична система за участю NHPI та TMO для окиснення по C–H зв'язку молекулярним киснем 142

Любов ОПЕЙДА, Михайло КОМПАНЕЦЬ, Ольга КУЩ, Анастасія НОВОХАТЬКО
N-гідроксифталіміди в реакції з перманганатом калію 149

Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Наталія ЩЕГЛОВА, Андрій БАНЯ, Наталія КОРЕЦЬКА, Ігор СЕМЕНЮК, Алла ПРОКОПАЛО, Галина ХОВАНЕЦЬ, Роза ВІЛЬДАНОВА, Анастасія НОВОХАТЬКО, Галина МІДЯНА, Олена КАРПЕНКО
Нові біотехнології екологічно безпечних поверхнево-активних речовин та полімерів 158

Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Ольга РОМАНЮК
Екологічне оцінювання нафтозабруднених ґрунтів 184

Андрій БАНЯ, Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Наталія КОРЕЦЬКА, Галина МІДЯНА, Олена КАРПЕНКО
Ефективність застосування біогенних поверхнево-активних речовин у сучасних агротехнологіях 193

Ігор СЕМЕНЮК, Наталія КОРЕЦЬКА, Олена КАРПЕНКО
Полігідроксіалканоати: виділення та очищення 213

Наталія КОРЕЦЬКА, Наталія ЩЕГЛОВА, Галина ХОВАНЕЦЬ, Олена МАКІДО, Олена КАРПЕНКО, Галина МІДЯНА
Особливості виділення трегалозоліпідних сурфактантів 220

Роза ВІЛЬДАНОВА
Гідрофільно-гідрофобні властивості клітин *Phaffia rhodozyma* BKM Y-2274 231

Розділ 1
ТЯГЛІСТЬ АКАДЕМІЧНОЇ КУЛЬТУРИ: ДИНАСТІЯ КУЧЕРІВ ТА 40 РОКІВ ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ІнФОВ НАН УКРАЇНИ

Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: kytsya@nas.gov.ua

Розділ присвячено життєвому шляху, науковій спадщині та організаційній діяльності академіка НАН України Романа Володимировича КУЧЕРА – засновника і першого директора Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Крізь призму родинних традицій та спадкоємності академічних цінностей простежено його становлення як науковця, педагога та лідера. Висвітлено фундаментальний внесок академіка Романа КУЧЕРА у розвиток фізико-хімічних досліджень у Львові, створення провідної наукової школи з процесів радикально-ланцюгового окислення органічних речовин, а також у розбудову установи, яка вже понад чотири десятиліття залишається потужним осередком української хімічної науки у Західному регіоні.

Інтелектуальні витоки та виховне середовище: Володимир КУЧЕР



Володимир КУЧЕР

Формування особистості академіка Романа Володимировича КУЧЕРА як видатного науковця, організатора науки та засновника академічної установи неможливо розглядати окремо від інтелектуального середовища родини, у якій він зростав і формувався. Фундаментальну роль у його становленні відіграв батько – Володимир Антонович КУЧЕР, відомий фізик-теоретик, педагог і громадський діяч.

Володимир КУЧЕР народився 18 жовтня 1885 року в містечку Тлусте (нині Товсте, Заліщицький район, Тернопільська область). Завдяки підтримці батька, Антона КУЧЕРА, він здобув якісну освіту: після закінчення Бучацької гімназії вступив на фізико-математичне відділення філософського факультету Львівського університету.

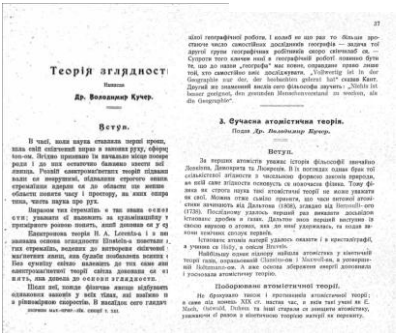


Лекційний індекс студента Володимира КУЧЕРА

Формуючись у міжвоєнній Галичині – середовищі високої інтелектуальної культури та складних політичних умов, Володимир КУЧЕР проходив науковий і громадський вишкіл у студентських та академічних колах Львова. Він брав активну участь у студентському русі, виступаючи за відстоювання прав української студентської та викладацької спільноти.

Після закінчення університету та складення ним у 1910 році іспиту на звання вчителя середніх шкіл Володимир КУЧЕР викладав у гімназіях. У 1914 – 1915 роках поглиблював знання з фізики в Інституті теоретичної фізики Віденського університету, де успішно захистив докторську дисертацію на тему “Загальна формула для тиску випромінювання”. Повернувшись у вересні 1916 року до Львова, поєднував педагогічну діяльність із фундаментальними науковими дослідженнями.

Наукові інтереси Володимира КУЧЕРА охоплювали найпередовіші напрями фізики початку XX століття: квантову механіку, теорію світлового тиску, квантову статистику та теорію будови матерії. Його праці, зокрема "Сучасна атомістична теорія", "Теорія зглядности" та інші, друкувалися у фахових наукових збірниках. У 1919 році його було обрано дійсним членом Наукового товариства імені Шевченка, де він став одним із провідних представників напряму теоретичної фізики у математично-природописно-лікарській секції.



Теорія зглядности

Написав

Др. Володимир Кучер.

Вступ.

3. Сучасна атомістична теорія.

Подав Др. Володимир Кучер.

Вступ.

Наукові праці Володимира Кучера

Після 1939 року Володимир КУЧЕР працював у Львівському державному університеті, а в повоєнні роки – у Львівському торгівельно-економічному, ветеринарному та сільськогосподарському інститутах. Як дослідник і педагог він поєднував глибоку відданість науковій правді з принциповою академічною етикою. У 1949 році через високу громадянську позицію та принциповість його було звільнено з посади завідувача кафедри фізики Сільськогосподарського інституту з формулюванням "за політичну неблагонадійність", однак у 1950 році поновлено на посаді, де він пропрацював до 1957 року.



Володимир КУЧЕР, Львівський університет

Найважливішим аспектом цієї спадкоємності стало те, що Володимир КУЧЕР був першим учителем свого сина Романа. Наукова атмосфера в родині Кучерів – багата домашня бібліотека, дискусії на фундаментальні наукові теми, глибока повага до академічних традицій – сформувала світогляд майбутнього академіка Романа КУЧЕРА. Саме цей інтелектуальний ґрунт став основою, на якій згодом зросла провідна наукова школа фізико-хімії.

Роман Кучер: спадкоємець і продовжувач батькової наукової культури



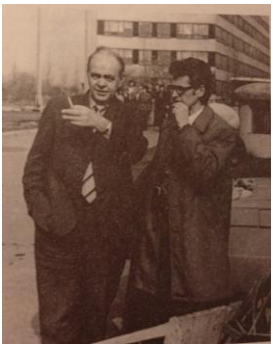
Роман КУЧЕР, захист дисертації

Академік Роман Володимирович КУЧЕР – це постать, добре знана в українській та світовій хімічній науці.

Свою наукову діяльність він розпочав у Львівському університеті, де у 1952 році захистив кандидатську дисертацію на тему "Дослідження величини і форми міцел деяких сульфованих емульгаторів у зв'язку із застосуванням їх у процесах полімеризації вуглеводнів в емульсіях".

Впродовж 1962 – 1964 років Роман Володимирович працював у Бориславському філіалі Державного науково-дослідного Інституту органічної хімії і технології, де він створив лабораторію фізико-хімічних досліджень і розробки методів аналізу. Працюючи у Бориславі Роман Володимирович завершив і захистив докторську дисертацію.

У 1964 році Р. В. Кучер повернувся до Львівського університету на посаду завідувача кафедри фізичної та колоїдної хімії. Вже у 1965 році йому було присвоєно вчене звання професора, і того ж року обрано членом-кореспондентом Академії наук УРСР.



Роман КУЧЕР та Йосип ОПЕЙДА, м. Донецьк

З 1966 року розпочався вагомий донецький період його діяльності. Він очолив відділ радикальних процесів Донецького відділення фізико-органічної хімії Інституту фізичної хімії АН УРСР (у 1975 році це відділення було реорганізовано в Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії АН УРСР). У 1972 році Романа Володимировича обрали академіком АН УРСР. Прикметно, що на момент обрання він був позапартійним науковцем, що засвідчувало беззаперечність його академічного авторитету. У Донецьку Роман Володимирович плідно поєднував фундаментальну науку з педагогікою:

за його ініціативи у 1968 році в Донецькому державному університеті було створено кафедру фізичної хімії, яку він очолював до 1974 року, передавши згодом керівництво своїм учням.

У 1980 році академік Роман КУЧЕР повернувся до Львова, де впродовж двох років очолював кафедру технології нафти і нафтохімічного синтезу Львівського політехнічного інституту. У 1982 році він очолив Інститут геології і геохімії горючих копалин АН УРСР та його відділ органічних мінералів, де продовжив фундаментальні дослідження процесів рідиннофазного окиснення органічних сполук.



Ключовою віхою науково-організаційної діяльності академіка Романа КУЧЕРА став 1986 рік, коли він втілив у життя свою давню концептуальну ідею – заснував у Львові окремий академічний осередок хімічного профілю: Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин ІФХ ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР (нині – Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України), яким керував до кінця життя.

Поряд із розбудовою академічної установи Роман Володимирович виявив високу громадянську та академічну принциповість. Спираючись на традиції української інтелігенції, передані йому батьком, у 1989 році він увійшов до складу ініціативної групи львівських учених, які виборювали відродження діяльності Наукового товариства імені Шевченка. За його ініціативи було створено Хімічну комісію НТШ, яка плідно функціонує й досі. На основі глибокого опрацювання історичних джерел він підготував монографію “Наукове товариство ім. Т. Шевченка”, де висвітлив понад столітній шлях Товариства (видана посмертно у 1992 році).

Фундаментальні здобутки академіка Романа КУЧЕРА у галузі фізичної хімії та хімічної кінетики увійшли до скарбниці світової науки і були відзначені на найвищому державному рівні – у 1993 році йому присуджено Державну премію України в галузі науки і техніки (*посмертно*).

Хоча тематика досліджень Романа Володимировича відрізнялася від фізичних праць батька, стиль наукового мислення, глибоку акад.-мічну культуру та принципи служіння науці він перейняв саме у родині.

За спогадами колег і учнів, він приділяв виняткову увагу вихованню молодої генерації дослідників.

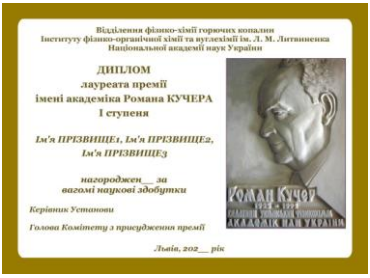
У постаті академіка Романа КУЧЕРА втілилася не лише родинна, але й висока академічна спадкоємність:

- від учителя до учня;
- від колеги до колеги;
- від старшого покоління науковців до молодих дослідників.

Академік Роман КУЧЕР репрезентував яскраве покоління українських учених, яке зуміло поєднати багату традицію українських наукових шкіл із сучасними викликами: інтеграцією у світовий науковий простір, оновленням методології та розширенням дослідницьких горизонтів. Створена ним установа та сформована наукова школа стали його головним життєвим надбанням, яке продовжує розвиватися та примножувати науковий потенціал України.

Збереження традицій та вшанування пам'яті засновника

Прикметною ознакою академічного середовища є не лише творення науки, як такої, але також її етичний вимір – це вірність своїм вчителям і традиціям. У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України вшанування спадщини академіка Романа Володимировича КУЧЕРА є важливою складовою інституційної культури.



З нагоди 100-річчя від дня народження засновника Установи Вченою радою Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України було започатковано Премію імені академіка Романа КУЧЕРА, яка стала щорічною відзнакою вагомих наукових здобутків співробітників Установи. Запровадження цієї премії заклало ще одну важливу академічну традицію, що стимулює розвиток наукових досліджень серед молодих і досвідчених учених.

Вагомою подією у житті наукової спільноти стало видання Ювілейного колективного збірника наукових праць та спогадів, присвяченого 100-літтю від дня народження академіка Р. В. КУЧЕРА. Видання об'єднало 26 авторських розділів, які умовне можна поділити на дві концептуальні частини:

- Меморіально-біографічна частина, що охоплює спогади учнів і колег, а також висвітлює основні етапи діяльності академіка Романа КУЧЕРА у Львівському національному університеті імені Івана Франка, Національному університеті "Львівська політехніка", Донецькому національному університеті, Інституті геології і геохімії горючих копалин, Науковому товаристві імені Шевченка та заснованому ним Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України.



- Науково-аналітична частина, яка репрезентує сучасні результати досліджень, що є прямим розвитком ідей академіка Романа КУЧЕРА у галузях хімічної кінетики, каталізу, колоїдної хімії, біотехнології та екології.

До підготовки цього фундаментального видання долучилися 58 авторів із 8 провідних наукових установ та закладів вищої освіти України (зокрема ЛНУ імені Івана Франка, НУ "Львівська політехніка", ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, ІГГГК НАН України, Донецького та Чернівецького національних університетів). Така широка географія авторів засвідчує високий авторитет заснованої академіком Романом КУЧЕРОМ наукової школи та її консолідуючу роль для хімічної науки України.

Спадкоємність наукової традиції та сучасний вимір

Символічним свідченням пам'яті про двох видатних науковців є те, що Володимир Антонович та Роман Володимирович КУЧЕРИ спочивають на Личаківському цвинтарі у Львові – поруч із діячами, які творили інтелектуальне та культурне обличчя України. Вони стали двома яскравими ланками єдиного безперервного ланцюга української академічної науки, що міцно спирається на досвід попередників і спрямована у майбутнє.



Приклад родини Кучерів демонструє унікальний синтез, коли родинна академічна культура органічно переросла в інституційну традицію наукової установи.

Володимир Антонович передав своєму синові фундаментальні основи академічного виховання:

- високу культуру наукового мислення та вимогливість до методології дослідження;
- глибоку повагу до української наукової спадщини та принципову громадянську позицію;
- педагогічний стиль роботи з молодими дослідниками, заснований на наставництві;
- усвідомлення науки як високого служіння суспільству й державі.

Роман Володимирович, сформувавшись в такій атмосфері, трансформував отримані ціннісні орієнтири у свою масштабну академічну та організаційну діяльність:

- заснував провідну наукову школу з фізико-хімії радикальних процесів;
- заклав інституційні основи для створення та розбудови Відділення;
- виховав плеяду докторів і кандидатів наук, створивши міцну систему підготовки кадрів;
- забезпечив постійну підтримку молодих учених як завідувач кафедр, керівник інституту та науковий наставник.

Таким чином, феномен тяглості поколінь у цій науковій династії набув чіткого і послідовного виміру:

Батько (Володимир) ⟶ Син (Роман) ⟶ Учні сина ⟶ Наступні покоління українських фізико-хіміків.

Сьогодні Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України – установа, яку академік Роман Володимирович КУЧЕР заснував у 1986 році, відзначає свій 40-річний ювілей. За чотири десятиліття плідної діяльності Установа утвердилася як авторитетний академічний осередок, де успішно проводяться фундаментальні та прикладні дослідження з пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки.

В Установі не лише зберігають пам’ять про засновника, але й активно розвивають наукові напрями, започатковані Романом Володимировичем та поглиблені його учнями і послідовниками:

- фізико-хімія радикально-ланцюгових процесів;
- екологічна хімія та біотехнологічні дослідження;
- нанохімія та розробка функціональних наноматеріалів.

Розвиток цих напрямів, формування нових поколінь дослідників та утвердження академічних стандартів етики є найкращим доказом того, що наукова школа та справа життя академіка Романа КУЧЕРА продовжують діяти і приносити вагомі здобутки українській науці.

Розділ 2
ВСЕ, ЩО ПОСІЯНЕ НА НАУКОВОМУ ПОЛІ, В МАЙБУТНЬОМУ ОБОВ'ЯЗКОВО ЗІЙДЕ НА КОРИСТЬ НАРОДУ

Галина МІДЯНА

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com

Історія становлення і розвитку Відділення фізико–хімії горючих копалин Інституту фізико–органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України (Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ), яке займає одне з чільних місць у Відділенні хімії Національної академії наук України розпочалося ще у 80 роках минулого століття.

В далекому 1982 році до Інституту геології і геохімії горючих копалин прийшов доктор хімічних наук, проф., академік Роман Володимирович Кучер, який і очолив вище згадуваний Інститут. Зразу відчувалося пожвавлення серед хіміків, нові творчі ідеї, які можна було втілювати в реальне життя, дружна доброзичлива атмосфера серед хіміків. Звісно ж переїхали з Донецька його учні Туровський Анатолій Антонович, Тимохін Віталій Іванович і ін. Роман Володимирович також стає керівником відділу органічних мінералів. Призначення академіка Кучера Романа Володимировича на посаду директора припало на складний час змін у державі, що не могло не вплинути на діяльність Інституту і кардинально змінило підходи до фундаментальної науки, особливо почали звертати увагу на прикладний аспект досліджень. Будучи керівником великої наукової установи, вчений успішно продовжував наукові дослідження у галузі кінетики і механізму процесів рідинно-фазного окиснення органічних сполук, мікробіологічного синтезу біомаси та підвищенню нафтовіддачі свердловин, підземній газифікації вугілля. Саме ці дослідження були безпосередньо пов'язані з подальшим розвитком виробничого

потенціалу Західного регіону України. Відділом зацікавилися хіміки Львова, які з великим бажанням переходили працювати до відділу Романа Кучера, а саме Ю.Г.Медведєвських, Й.П. Шевчук і інші. Відділ став багаточисельним і вивчали там вже окислювальні процеси, а тому його перейменували на відділ хімії окислювальних процесів. В Західному регіоні не було жодної академічної установи хімічного спрямування, то вирішили на основі цього відділу створити Відділення фізико–хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. М. Писаржевського НАН України відповідно до постанов Президії АН УРСР № 327 від 10. 09. 1986 р. та № 371–Б від 24. 10. 1986 р.

Ініціатором створення єдиної в Західному регіоні установи НАН України хімічного спрямування був доктор хімічних наук, професор, академік НАН України Кучер Роман Володимирович, який і очолив дану організацію в період з 1986 р. по 1991 р. Роман Володимирович мав великі амбітні плани на створення Інституту хімії в Західному регіоні – готувалися всі документи, знайшли приміщення, але замість підтримки, деякі хіміки і найболючіше, що це люди для яких Роман Володимирович приніс багато користі, написали в листі, що створення Інституту недоречне. Спрацювала політична хімія… А в 1991 р. важка хвороба забрала життя легенди, улюбленця всієї хімічної спільноти Романа Кучера. Це була непоправна втрата для всіх працівників. Адже в той період було багато захистів не тільки кандидатських, але і докторських дисертацій. Притаманною рисою науково-дослідницької діяльності академіка Кучера Романа були вибір і вирішення загальних та актуальних проблем і використання для того прогресивних методів дослідження. Йому властивим було почуття нового, уміння бачити перспективи розвитку науки і прагнення залучати до праці в нових наукових напрямках молодих дослідників. У відносинах з учнями та співробітниками він завжди залишався товариським та проявляв велике розуміння їх проблем. Це була надзвичайно розумна, інтелігентна людина, яка мала великий авторитет в науці і постійно концентрував навколо себе молодих талановитих дослідників. Він був чудовим керівником дисертаційних робіт, який вмів зацікавити молодих людей наукою. Роман Кучер часто і натхненно виступав з доповідями і читав науково-популярні лекції. Йому вдавалося об’єднувати науковість із доступністю та захоплюючим викладом. Неодноразово у Відділенні були допитливі школярі з МАН (Мала академія наук),на посаді віце –

президента якої був Роман Кучер. Він був у перших рядах ініціативної групи львівських учених, що боролися за відродження діяльності Наукового товариства імені Шевченка. В цьому ж році був обраний дійсним членом НТШ у Львові та членом Ради товариства. Але, на превеликий жаль, 24 вересня 1991 року після тяжкої недуги життєвий шлях Романа Володимировича Кучера обірвався. У 1993 році за цикл праць «Проміжні частки та комплекси в органічних реакціях: роль, будова ,реакційна здатність» академіку Романові Кучеру присуджено, на превеликий жаль, посмертно Державну премію України в галузі науки і техніки. Після смерті Романа Володимировича керівником Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України (на той час Відділення фізико–хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. М. Писаржевського НАН України) став старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук Шевчук Йосиф Петрович.

Важкими були 90-і роки не тільки для економіки, але і для науки. Місяцями не виплачували зарплату, але науковці працювали, даючи цікаві результати, які публікували у відомих журналах. Колектив працював, допомагали один одному вижити, але були надзвичайно дружні, що і допомогло втриматися в ті буремні часи, проте частина залишали посади в науці і відкривали бізнеси, йшли в освіту, де не було таких проблем з фінансуванням. Наскільки було складно, що інтелігентні, зовсім неконфліктні науковці Західного наукового центру вимушені організовувати загальний страйк, що було висвітлено в пресі, але… Не дивлячись на ці всі проблеми, у колективі зберігалася надзвичайно дружна обстановка, старші допомагали молодшим, маючи досвід в науці, а в молоді була повага до старших. Поєднання наукових і організаційних здібностей Шевчука Й.П. допомагало йому в роботі на займаній ним посаді. Надзвичайно інтелігентний, виважений у своїх висловлюваннях, він був 15 років незмінним керівником Відділення. З ним колектив пройшов важкі 90-і роки, але колектив працював, друкували статті, розробляли нові методи і теорії в хімії. Науковці це фанати своєї справи, не дивлячись на умови праці. Йосиф Петрович жартував, що «добре живуть наші вчені – їдять картофлі печені», але яка була доброзичливість один до одного…

Йосиф Петрович чудово декламував вірші Тараса Григоровича Шевченка, жодні святкування річниці з дня народження поета не проходили без його активної участі, навіть коли це організовували

артисти театру. Він “Кобзаря” Шевченка знав напам’ять і коли читав будь який твір, зал завмирав…

У 2004 році Відділення перепідпорядковане Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Після раптової смерті Йосифа Петровича з липня 2006 року Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України очолила старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук Мідяна Галина Григорівна, яка почала свою трудову діяльність ще у 1981 році в відділі хімії органічних мінералів ІГГГК АН УРСР, як молодий спеціаліст за скеруванням Міністерства освіти.

Але все життя йде по спіралі, і після складних часів почалися зміни на краще…У Відділенні почалося трохи краще фінансування, а крім того розвивалася договірна тематика. Але переживши складні часи, економили кожну копійку, щоб щось зробити для Відділення. Не використовуючи ні копійки бюджетних коштів, замінили старі аварійні вікна, встановили альтернативне опалення (електричне), бо Інститут геології і геохімії повністю відключив опалення загальне, робили ремонти лабораторій, міняли двері і співробітники бачили перспективу своєї організації, Декілька років поспіль співробітники Відділення мали найвищу середню зарплату в Західному науковому центрі.

Структурними підрозділами Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ є два наукових відділи, а саме Відділ хімії окислювальних процесів та Відділ хімії і біотехнології горючих копалин. З 1997 року по 2002 рік відділ хімії окислювальних процесів очолював д.х.н., проф. Медведєвських Ю. Г. який вперше запропонував нову теорію тривимірної фотоініційованої полімеризації поліфункціональних олігомерів із врахуванням лінійного обриву ланцюга у міжфазовому шарі. Основними науковими інтересами його були дослідження теорії моно- і полімолекулярної адсорбції, каталітичних, радикально-ланцюгових і баромембранних процесів.

Результати його праці відображені у 260 наукових працях, з них 118 статей, з яких 65 обліковуються базою Scopus, 35 монографій, з яких достатньо велика кількість одноосібних, 2 патентів.

Співробітники відділу пам’ятають його, як доброго фахівця, прекрасного керівника, який завжди приходив на допомогу кожному, хто її потребував. Він мав особливий підхід до молоді, вмів зацікавити проблемою, яку треба було вирішувати.

Новим керівником відділу ХОП став к.х.н., с.н.с. Покуца О.П., який займався окисненням олефінів, вивчав кінетику механізму окиснення і продукти цього процесу. В цей період почали розвиватися нові напрями з вивчення очищення органовмісних стічних вод різного походження, окремою тематикою стало питання нанохімії, отримання нових каталізаторів і т. д.

Непересічною особистістю серед співробітників Відділення був д.х.н. Роман Григорович Макітра. Він досліджував вплив розчинників на кінетику хімічних реакцій, опрацьовуючи одержані дані на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою багатопараметрових рівнянь. Вперше у світовій практиці в Інституті геології і геохімії горючих копалин цей підхід був застосований до різних термодинамічних рівноважних процесів (розподіл речовин між двома фазами, розчинність газів у різних розчинниках, екстракція твердих каустобіолітів і ін.). Потім Роман Григорович вивчав вплив розчинників на кінетику і механізм радикальних реакцій і ін. Він виховав декілька поколінь науковців, безпосередньо був керівником кандидатських та консультантом докторських дисертацій. У особистому науковому доробку Р.Г. Макітри понад 650 наукових праць, 5 монографій, навчальний посібник, авторські свідоцтва, депоновані праці, тези доповідей на конференціях. Його наукові публікації широко відомі світовій науковій спільноті, що відображено у їхніх численних цитуваннях. Роман. Макітра був цікавим співрозмовником не лише на наукові теми, крім хімії він дуже цікавився і політичним життям країни, був надзвичайно ерудованою, багатогранною особистістю з великим почуттям гумору. У нього був рідкісний, інтуїтивний дар відчувати перебіг політичних подій в країні.

Крім чисто наукових статей в галузі хімії, Р. Г. Макітра опублікував більше 100 статей в науково-популярних виданнях, а саме в журналі „Хімія и життя”, суспільно-політичному журналі „Воля і Батьківщина”, членом редколегії якого він був, а також цілий ряд публіцистичних статей в газетах. Але він ніколи не був кар’єристом, він не отримав звання професора, в нього не було часу на такі, як він називав, формальні речі, проте він був і залишився у пам’яті хімічної спільноти народним професором.

В січні 2018 року цей відділ очолив к.х.н., с.д. Киця А.Р., який згодом блискуче захистив докторську дисертацію і на даний час є директором Відділення.

Відділ хімії і біотехнології горючих копалин з червня 2003 року очолював д.х.н., проф. Туровський А.А. Надзвичайно харизматична людина, з ним було цікаво і легко працювати, він вмів знаходити вихід з будь-якої ситуації. Він друкував свої роботи у відомих зарубіжних і українських журналах, в 2000 році вийшла у світ монографія «Моделювання тривимірної радикальної полімеризації», співавтором якої він є. На базі уявлення про мікрогетерогенність системи, яка полімеризується, запропоновано кінетичну схему радикальної тривимірної полімеризації в блоці, яка включає кінетичні схеми гомофазного і гетерофазного процесів. На основі аналізу експериментальних даних виведено загальне кінетичне рівняння стаціонарного і нестаціонарного процесів тривимірної полімеризації. Оцінено константи швидкостей гомофазного і гетерофазного процесів, а також константи швидкостей обриву первинних і вторинних ланцюгів у міжфазному шарі.

Анатолій Антонович – реаліст. Навколишній світ сприймав таким, яким він є – жорстоким, складним, суперечливим. Але всюди де він з'являвся виникало пожвавлення. Його проста мова, пересипана жартами і гумором, завжди привертала увагу співробітників. Ще довгі роки після його смерті співробітники цитували його і з приємністю згадували про спілкування з ним, Життя його було досить складним, він був чудовим сином, який кожного року намагався зустрічатися з батьками, не дивлячись на тисячі кілометрів відстані, він двічі переїздив з Донецька до Львова із-за сімейних обставин. Він надзвичайно любив це місто і назавжди залишився в ньому…

З 2009 року Відділ хімії і біотехнології очолює кандидат хімічних наук Карпенко Олена Володимирівна, яка у 2015 р. захистила докторську дисертацію, а в 2019 отримала звання професора. Надзвичайно працьовита, енергійна, генератор наукових ідей, людина, яка вміє згуртувати навколо себе науковців, саме вона відкрила новий етап у розвитку відділу, основними напрямками якого є дослідження біотехнологічних процесів синтезу нових екологічно безпечних речовин та їх функціональних властивостей, а також розроблення нових основ

комплексного екологічного моніторингу та методології відновлення техногенно зміненого довкілля в районах нафтовидобутку.

Олена Володимирівна з материнською любов'ю відноситься до людей, з якими працює. Вона завжди підставить плече допомоги кожному, хто її потребує, а тому у відділі велике значення приділяється росту молодих науковців, а саме за час існування відділу захищено 1 докторська і 10 кандидатських дисертацій. Колектив відділу відомий своїми роботами не тільки в Україні, але й за її межами. Тісна співпраця з установами Львова, Києва, Одеси і інших міст України приносила не тільки моральне задоволення, але і фінансову підтримку відділу у вигляді договорів. Колектив відділу ХБТГК виконував цілу низку наукових проектів за напрямком Біотехнологія: брали участь у проекті в рамках програми наукових досліджень НАН України « Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд «РЕСУРС-2», проєкт за державним замовленням МОН України «Розроблення технології біогенних поверхнево-активних речовин та композиційних біоцидних препаратів для рослинництва», а також брали участь у 12 міжнародних проєктах. І по сьогоднішній день науковці відділу постійно беруть участь у всіх конкурсних проєктах, як українських, так і міжнародних. Це згуртований, доброзичливий колектив людей, які вміють працювати командою. В ньому виросла ціла кагорта науковців, яким Олена Володимирівна зуміла прищепити любов до науки. Це фахівці, яких запрошують Інститути інших країн, а це говорить про фаховість. Неодноразово к.т.н., с. н. с. Покиньброда Т.Я. і к.т.н., н.с. Корецька Н.І. були запрошені Польською академією наук, к.т.н.,с.н.с. Семенюк І.В. і к.т.н., н.с. Корецька Н.І. проводили спільні дослідження з китайськими науковцями.

У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України успішно працювала аспірантура очної та заочної форм навчання за спеціальністю 02.00.04. – «фізична хімія», на підставі чого організація щорічно проводила набір на навчання та здійснювала випуск молодих спеціалістів у зазначеній вище області. Захист дисертаційних робіт молодими науковцями проводився на засіданнях спеціалізованих вчених рад у Львівському національному університеті ім. І. Франка, Національному університеті «Львівська політехніка», Інституті мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України, Одеському національному університеті ім.

Мечникова. Широка географія наукових установ, де проводились захисти, говорить про високий науковий рівень дисертаційних робіт.

Наявність високого наукового потенціалу Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України дозволяє ставити і ефективно вирішувати важливі хімічні, хіміко–технологічні, біохімічні та хіміко–екологічні наукові проблеми. У Відділенні високий відсоток науковців з вченими ступенями і званнями. Так, на даний час серед 36$^{-ти}$ працюючих у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України – **59** % осіб з вченими ступенями: 4 доктори наук (за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія» 03.00.20 – «біотехнологія»), 17 кандидатів наук (за спеціальністю 02.00.01 – «неорганічна хімія», 02.00.04 – «фізична хімія», 02.00.06 – «хімія високомолекулярних сполук», 03.00.20 – «біотехнологія», 03.00.07 – «мікробіологія»).

Наукова діяльність працівників Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України відзначена на обласному і державному рівнях відповідними преміями та нагородами, зокрема: екс-директор Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України, к.х.н, с.н.с. Мідяна Г.Г. у 2013 році нагороджена грамотою Верховної Ради України за заслуги перед українським народом та в 2011 році стала Лауреатом «Премії Львівської облдержадміністрації та Львівської обласної ради відомим вченим та знаним фахівцям за вагомий науковий доробок, який сприяє прискоренню соціально–економічних перетворень та розвитку науки в регіоні, державі», а також подана Відділенням хімії Президії НАН України до нагороди IARTAS «Золота Фортуна» (2011 рік); головний науковий співробітник Відділу хімії окислювальних процесів, докт. хім. наук Медведевських Ю. Г. у 2011 році став Лауреатом «Премії Верховної Ради України за особливі досягнення у розбудові України»; директор Відділення д.х.н. Киця А. Р. у 2010 році став Лауреатом «Премії Кабінету Міністрів України за особливі досягнення молоді у розбудові України», лауреатом премії Верховної Ради України молодим вченим став к.б.н. Баня А.Р., відзнаками обласної премії для працівників наукових установ та вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації Львівської області відзначено д.т.н., проф. Карпенко О.В.. к.х.н., с.н.с Мідяну Г.Г.,к.х.н., с.н.с. Романюк О.І. і інших.

Водночас, молоді спеціалісти та фахівці Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України починаючи з 2002 року щорічно є претендентами на здобуття іменної премії Голови Львівської обласної державної

адміністрації, а також стипендіатами Премії НАН України (к.б.н.,н.с. Баня А.Р., к.т.н., н.с. Корецька Н.І., к.т.н., с.н.с. Покиньброда Т.Я., к.х.н., н.с. Жигайло М. і інші).

Стипендіатами стипендії Президента України для молодих вчених були співробітники Відділення к. б. н.Баня А. Р. (2020 р.), доктор філософії. Жигайло М. М. (2025 р.)

Також науковці Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ завжди приймали активну участь в громадському житті, а саме в роботі Наукового товариства ім. Т. Г. Шевченка (с. н. с., канд. хім. наук Мідяна Г. Г. є дійсним членом НТШ, входить до Ревізійної комісії НТШ, дійсним членом НТШ є д.х.н.,проф. Опейда Й. О., членами НТШ: д.х.н. Макітра Р. Г., директор Відділення д.х.н., с. д. Киця А. Р., с. н. с., к. х. н. Базиляк Л. І., с. н. с., к. х. н. Євчук І. Ю., с. н. с., к. х. н. Демчина О. І.; в роботі мікробіологічного українського товариства (с.н.с., к.б.н Шульга О. М., с.н.с., к.б.н Вільданова Р. І.). Вже протягом 10 років науковиці нашого Відділення беруть активну участь у форумі «Жінка в науці», зокрема к.х.н., с.н.с. Мідяна Г. Г. виступала з доповіддю. Кожного року при проведенні Форуму нагороджують науковиць нашого Відділення.

Співробітники Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України підтримували і продовжують підтримувати тісні творчі зв'язки з провідними науковими центрами країн Європи і США, беруть активну участь у міжнародних наукових форумах, входять до складу їх оргкомітетів та редколегій міжнародних періодичних видань:«Polymer News» (д. х. н, професор Туровський А. А.);«Polymer Research Journal» (д. х. н, г. н. с. Медведевських Ю. Г.).

Основними науковими напрямками роботи Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ є:

– дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів і створення нових композиційних матеріалів;

– дослідження в галузі реакційної здатності, кінетики і механізму хімічних і мікробіологічних процесів окислення органічної сировини.

Для забезпечення практичної реалізації наукових напрямків Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України проводить відповідно до затвердженого у встановленому порядку плану науково–дослідні і експериментальні роботи та разом з науковими і виробничими підприємствами сприяє впровадженню результатів науково–дослідних

робіт у народне господарство. Наведу приклад тільки за одні 5 років (2010-2014) - у Відділенні виконувалося 17 бюджетних тем (3 цільових, 9 фундаментальних і 5 прикладних), а також 16 договорів та 4 міжнародні проекти УНТЦ. В результаті виконання цих тем було розроблено біологічно–активні екологічно–безпечні продукти для сучасної промисловості та сільського господарства, комплексні ферментативні препарати для тваринництва, комплексні протигрибкові і антибактеріальні препарати для медицини і сільського господарства, науково–технологічні основи охорони навколишнього середовища західного регіону України із застосуванням біотехнологічних методів очистки та рекультивації грунтів, Важливими результати були дослідження з вивчення нових процесів високоселективного каталітичного окиснення та окислювального амінування вуглеводнів до сполук, що мають практичне значення, дослідження ролі невалентних взаємодій в реакціях гомолізу органічних пероксидів; аналіз конформаційного стану макромолекул та його ролі в термодинамічній та кінетичній поведінках макромолекул в розчинах та розплавах. Багато уваги приділено комплексному розгляду сольватаційних взаємодій в розчинах з використанням лінійних багатопараметрових рівнянь. Тривалий час науковцями Відділення, а саме к.х.н., с.н.с. Романюк О.І. з групою, проводився комплексний екологічний моніторинг забруднення підземних вод, грунтів, повітря на території м. Борислава та створено еколого–геохімічну базу даних з метою забезпечення контролю екологічного стану в даній місцевості; створено бази даних по забруднювачах та розроблені адаптовані методики для виявлення шкідливих компонентів довкілля на конкретних територіях; простежена динаміка забруднень в зоні озокеритового рудника, розташованого поблизу м. Борислава, виявлено критичні ділянки, створено діаграми розвитку забруднень в часі, екологічні карти; розроблені рекомендації з оздоровлення території в зоні озокеритового рудника та прилеглих територій.

Результати фундаментальних наукових досліджень, а також прикладні розробки науковців Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України захищені патентами на винаходи.

Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України є організатором та співорганізатором різноманітних конференцій, Урочистих академій та круглих столів. Зокрема, Відділенням ФХГК ІнФОВ НАНУ у 2006 році

вперше започаткована традиція проводити конференцію «Наукові читання». У 2011 році проведена друга хімічна конференція «Наукові читання», яка приурочена до 25$^{-ої}$ річниці від Дня заснування організації. Проведення такого роду наукових конференцій дозволяє ознайомитися з напрямками наукових досліджень різних наукових груп з обговоренням стану сучасних існуючих проблем фахівцями, а також сприяє координації та організації наукової співпраці між різними колективами для вирішення існуючих проблем. Водночас, кожні 5 років в березні Відділенням ФХГК ІнФОВ НАН України у співорганізаторстві з Львівським національним університетом ім. Івана Франка (хімічний факультет) в рамках Наукових сесій наукового товариства ім. Шевченка організовані і проведені Урочисті академії, приурочені річницям з Дня народження академіка, доктора хімічних наук, професора КУЧЕРА Романа Володимировича. З усними доповідями виступали к.х.н., с.н.с. Мідяна Г.Г. і д.х.н., с.д. Киця А.Р. До 100-річчя з дня народження академіка Кучера Р.В. вийшов у світ ювілейний збірник наукових праць, а також заснована Премія Кучера Романа Володимировича.

Не можна не згадати, що Відділенням ФХГК ІнФОВ НАН України у співорганізаторстві з Інститутом геології і геохімії горючих копалин НАН України за підтримки Українського науково–технологічного центру проведений семінар у форматі круглого столу на тему: «Комерціалізація результатів наукових досліджень та захист інтелектуальної власності вчених».

Кадрова політика Відділення завжди полягала в тому, щоб до нас приходили розумні, амбітні, готові працювати в різних умовах, молоді люди, які б побачили перспективу в науці, здобували вчені ступені і звання. Звісно, сучасні умови внесли корективи у поповнення Відділення молоддю, адже частина людей будучи на стажуванні за кордоном, там і залишилася працювати і жити. Хочеться вірити, що ми створимо умови для повернення цих людей в світ української науки.

Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України підтримує постійні наукові зв’язки з:Жешувською політехнікою (м. Жешув, Польща);Інститутом Макс Планка (м. Дрезден, Німеччина); Інститутом мікробіології Національної академії наук Узбекистану (м. Ташкент, Узбекистан); Інститутом охорони навколишнього середовища Вроцлавської політехніки (м. Вроцлав, Польща);Інститутом мікробіології БАН (м. Софія, Болгарія), Universite Henri Poincare (Nancy,

France);Інститутом імунології та експериментальної терапії Польської академії наук (м. Вроцлав, Польща);Приватним інститутом прикладної біотехнології “RADOSTIM” (Modern Concepts Radostim in Ariculture, Privates Institut fűr Angewandte Biotechnoogie) (м. Шкесхен, Німеччина); Інститутом біохімії та біотехнології Грузинської академії наук (м. Тбілісі, Грузія);Інститутом фізіології генетики рослин Молдавської академії наук (м. Кишинів, Молдова); Інститутом мікробіології Академії наук Республіки Азербайджан (м. Баку, Азербайджан); Universite Henri Poincare (Nancy, France);Jan Długosz University in Częstochowa (Częstochowa, Poland) і іншими.

Науковці Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України є авторами великої кількості патентів на винаходи, монографій,, статей і підручників, багаторазово були учасниками українських та міжнародних конференцій, наукових симпозіумів, виставок, ярмарків, тощо.

Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України завжди в усі часи було і є відкритим до співпраці з усіх своїх наукових напрямків, прикладаючи все більших зусиль в розвиток фундаментальних і прикладних досліджень в царинах сучасної фізичної хімії, хімії високомолекулярних сполук та біотехнології, в області золь−гель технологій, нанохімії і нанотехнологій, зосереджуючи науковий потенціал вчених на виконанні тематик з пріоритетних напрямків наукової діяльності організації, забезпечуючи розвиток наукових шкіл. Впродовж останніх років тематика досліджень, які виконуються у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України значно розширюється. Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України у співпраці з академічними установами та науково−виробничими організаціями і надалі формують спільні проєкти для участі у різноманітних конкурсах. Надіємося, що це приведе до збільшення позабюджетного фінансування для стимулювання науковців, зокрема, молодих, які будуть задіяні у виконанні таких тематик, більш повного забезпечення їх сучасними приладами та обладнанням, що сприятиме ефективності проведення наукових досліджень.

На сьогодні Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України є відомою в Україні та за її межами, а також єдиною в Західному регіоні академічною установою хімічного спрямування, яка проводить пріоритетні фундаментальні та прикладні дослідження в області

сучасної фізичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, хімії окислювальних процесів, нанотехнологій, нанохімії, біотехнології та екології.

А також припали до душі слова Д.І.Менделєєва, які прочитала ще працюючи на освітянській ниві викладачем хімії (за сумісництвом) і готуючи тематичний вечір «Випробовування й тріумф періодичного закону», а саме звернення до майбутнього покоління : Перше і головне в житті- праця для інших. Але так треба влаштувати, щоб і самому жити можна було. Жити треба, щоб виконати завдання природи. А її вища точка – суспільство людей. Треба це пам'ятати. І розпочинати не здалека, а поруч. Треба бути діяльним і бережливим, водночас сміливим і благородним. Праця – не суєта, не робота, не ломка сил, а навпаки, спокійне, любовне, розмірене роблення того, що треба для інших і для себе. А якщо у праці успіху не буде, буде невдача, не біда, спробуйте ще: збережіть спокій, те внутрішнє володіння, яке робить людей з волею, ясних і потрібних.

Як сказав великий Андрей Шептицький «Тихою невтомною працею любіть Україну»!

Розділ 3
ІСТОРІЯ СТВОРЕННЯ СИМВОЛІЧНОГО ЗНАКУ ІНСТИТУЦІЇ

Ольга РОМАНЮК, Надія КУРЕЧКО

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm



Це есе про те, як було створено Герб-логотип нашої організації. Вільний переказ подій сорокалітньої давнини, про які мало хто пам'ятає. Це особистісне бачення символу Установи, створеного у 1986 році, за канонами геральдики, з відображенням традицій. Відповідно, такий символ може претендувати на герб – офіційний знак організації. Тому в тексті в подальшому буде використовуватись слово герб.

А тепер про історію створення. Йшов 1986 рік – другий рік суспільно-політичної Перебудови, загального піднесення, коли відкривалися нові горизонти для творчої свободи. Саме в цей рік, 1 листопада, академіком Романом Кучером була створена наша хімічна Інституція, що об'єднала колектив молодих амбітних людей, натхненних науковою працею, готових до звершень першодослідників. У цей період "відлиги" вже можна було дозволити певні вольності, вдихнути вітер національної ідентичності. Тому, коли постало питання виготовлення печатки, Роман Кучер висловив думку про створення печатки, яка б відображала суть організації без радянських символів. Ідейним розробником печатки він призначив Надію Куречко, хіміка за освітою, яка також глибоко вивчала історію Львова, а художнім оформлювачем ідеї – Андрія Кирчіва, біолога за освітою, художника за талантом. Основними елементами, які планувалось використати в печатці, стали Лев – символ Львова та реторта –

найдавніший символ хімії. Почались муки творчості, художня гра з фоном, компоновкою, розмірами, естетичною сприйнятливістю та ін. Всі варіанти художнього втілення цим творчим тандемом розглядались спільно та правились, поки не народився рисунок, який мав стати прототипом гербової печатки Установи. На жаль, задуму не судилось здійснитись у той час. Залишився лише рисунок-ескіз у папочці Надії Куречко, який довгі 40 років пролежав глибоко захований в книжковій шафі. Цей ескіз ми берегли в надії, що прийде час і він засяє гербом нашої Установи.

Новий імпульс для розвитку та модернізації Інституція отримала з обранням нового директора Андрія Киці. Під час виступу на Вченій раді він наголосив про важливість впізнаваності Інституції, необхідність створення власного логотипу, пошуку ідей для цього.

Старий ескіз печатки, схвалений Романом Кучером, не затребуваний довгі роки, ліг йому на стіл.

Опис зображення для гербової печатки, створений у 1986 році

Для печатки було вирішено використати зображення геральдичного Лева, що стоїть на задніх лапах із піднятим та вигнутим хвостом – "лев, що спинається" (Lion Rampant). Такий лев є прямим спадком від герба Галицько-Волинської держави та династії Романовичів, які заснували місто Львів. За задумом Авторів, використання такого символу мало би зробити Установу упізнаною територіально.

Одночасно, у геральдиці кожен елемент пози тварини має чітке трактування. Поза на задніх лапах (Lion Rampant): символізує активну оборону, мужність, готовність до бою та непокірність. Лев не просто лежить чи стоїть – він піднявся. Це знак шляхетності та великодушної сили.

Вигнутий піднятий дугою хвіст: означає гордість, тріумф і впевненість у власній перемозі.

Таким чином, Лев на гербі Інституції уособлює динамічний розвиток, сміливість наукового пошуку, мужність думки та безстрашність перед невідомим. Його піднятий і вигнутий хвіст є символом тріумфу розуму та наукової впевненості.

Другим основним елементом гербу є реторта, яка є історичним символом хімії, починаючи з часів алхімії. Унікальним дизайнерським рішенням є те, що в одному візуальному образі поєднано реторту і

академічну кафедру. Передніми лапами Лев спирається на рельєфне узвишшя реторти, яке своєю формою нагадує академічну кафедру – уособлення фундаментальних знань та високої науки. Сама ж реторта вказує на хімічну направленість Установи, відображаючи невпинний пошук та дослідження речовини.

Положення лап Лева на вершині реторти-кафедри поєднує в собі ідею контролю над науковим процесом та щирим прагненням до пізнання.

На задньому плані композиції видніється кам'яна кладка, що в геральдиці означає впорядкованість, міцність, надійність, спільну працю. Кам'яна кладка Герба уособлює знання, творчий поступ – цеглинка до цеглинки, від простого до складного.

Кам'яна кладка обмежена колом, що символізує одночасно щит. Щит уособлює надійність, безпеку, захист честі, прав та ідеалів. Таке візуальне рішення у гербі Установи є дуже сильним і символізує цілісність, згуртованість, захист академічних свобод. Тло щита у вигляді кам'яного муру – це структурна впорядкованість знань, фундаментальність та спадкоємність поколінь.

Розділ 4
ПАМ'ЯТІ ЙОСИФА ШЕВЧУКА

Галина МІДЯНА, Олена КАРПЕНКО

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com



Шевчук Йосиф Петрович народився в селі Сморжів Радехівського району на Львівщині в сім'ї селян. Змалечку його виховувала в любові до рідної землі, він бачив важку працю батьків і розумів, що він має стати опорою в їхньому житті. Надзвичайно доброзичливі стосунки в родині, любов до ближнього, інтелігентність йому передалася з молоком матері. Спочатку він навчався у Сморжівській початковій школі, а потім продовжив навчання в Щуровичанській середній школі.

Після завершення навчання в школі з жовтня 1953 р. прийнятий на роботу в Щуровичанську середню школу на посаду лаборанта, де пропрацював до кінця серпня 1954 року. 7 жовтня 1954 року призваний на службу в армію, а 22 червня 1957 року звільнений в запас. В цьому ж році вступає на навчання у Львівський ордена Леніна Держуніверситет імені І.Франка, отримавши диплом про завершення навчання, в серпні 1962 року прийнятий на роботу старшого лаборанта кафедри фізичної хімії, але вже в грудні цього ж року переведений на кафедру аналітичної хімії на посаду старшого лаборанта. І тільки з квітня 1965 року зарахований на посаду інженера по темі , яка виконувалася на кафедрі науково-дослідною частиною. У вересні цього ж року вступає в аспірантуру по спеціальності «фізична хімія». 1 червня 1966 року його відраховують з аспірантури у Львівському університеті і зараховують в Донецький державний університет по спеціальності фізичної і колоїдної

хімії. Так розпочинається новий період життя Йосифа Петровича, коли він покидає улюблений Львів і їде в Донецьк. У вересні 1968 року він завершує навчання в аспірантурі і зарахований на посаду старшого викладача кафедри органічної хімії, але вже у жовтні 1969 року він звільняється із займаної посади за власним бажанням і повертається у свій величний Львів. Тут відкривається нова сторінка його життя – він розпочинає свою трудову діяльність в Українському науково-дослідному інституті поліграфічної промисловості на посаді старшого наукового співробітника лабораторії фотополімерних друкарських форм. У вересні 1970 року переведений на посаду завідувача науково-дослідної групи лабораторії фотополімерів і еластомерів, а невдовзі зайняв посаду керівника цієї ж групи. І знову реорганізація в установі і його призначають вже на посаду завідувача лабораторії копірувальних шарів відділу фотополімерів, а в 1977 році - завідувачем лабораторії вже відділу формних процесів, де він працював до серпня 1983 року і був звільнений з займаної посади у зв'язку з переводом в Інститут геології і геохімії горючих копалин АН УРСР у зв'язку з проходженням по конкурсу на посаду старшого наукового співробітника відділу хімії органічних мінералів. При організації Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л.М.Писаржевського на основі відділу органічних мінералів ІГГГК, Йосиф Петрович прийнятий по переводу у відділ хімії окислювальних процесів на посаду старшого наукового співробітника. В жовтні 1991 року після смерті керівника Відділення, який сприяв його утворенню, академіка Кучера Р,В,, виконання обов'язків керівника цієї структури було покладено на Шевчука Й.П.

Поєднання наукових і організаційних здібностей допомагало в роботі на займаній ним посаді. Надзвичайно інтелігентний, виважений у своїх висловлюваннях, він був 15 років незмінним керівником Відділення. З ним колектив пройшов важкі 90-і роки, коли науковцям не виплачували зарплатні більше, ніж півроку…Але колектив працював, друкували статті, розробляли нові методи і теорії в хімії. Науковці це покликання, вони у більшості фанати своєї справи, не дивлячись на умови праці, безгрошів'я. Йосиф Петрович жартуючи говорив, що «добре живуть наші вчені – їдять картофлі печені».

Не можна не згадати Йосифа Петровича, як чудового сім'янина. Для нього сім'я займала чільне місце в його житті. Не дивлячись на

тимчасову розлуку в молодості, коли він працював у Донецьку, а дружина залишилася у Львові з об'єктивних причин. Він дбав про міцність стосунків, надзвичайно любив і гордився своїми, як він говорив, дівчатками, маючи на увазі дружину і дві донечки. Це була інтелігентна сім'я, дружина музикознавець, а чоловік хімік з чудовим голосом, який прекрасно виконував українські пісні.

Йосиф Петрович чудово декламував вірші Тараса Григоровича Шевченка, жодні святкування річниці з дня народження поета не проходили без його активної участі, навіть коли це організовували артисти театру. Він "Кобзаря" Шевченка знав напам'ять і коли читав будь який твір, зал завмирав… Він був надзвичайно порядною людиною у стосунках з людьми, чудовий сім'янин, виховав двох дочок, які завжди мали величезну підтримку з його боку, виховував внуків.

Його старша дочка Назар-Шевчук Лілія Йосифівна – музикознавиця, музичний критик, педагог. Кандидат мистецтвознавства (2007), закінчила Львівську музичну академію. Від 1984 року працює у Львівській спеціалізованій музичній школі ім. С. Крушельницької. Водночас від 2007 викладає на факультеті культури і мистецтв Львівського університету, від 2010 - гуманітарному факультеті Українського католицького університету. З 2015 р. – доцент кафедри історії музики Львівської музичної академії. Наукові дослідження зосереджені на питаннях української музичної культури Галичини 1-ї половини ХХ ст., музиці української діаспори та сучасної музики, Вона є авторка низки теле - та радіопередач; редактор-упорядник книги «В. Барвінський. Хорові твори» (Т., 2000), «Спогади. Матеріали. Дослідження» (2006), «Музична семіотика» (2008; обидві - Львів) Ю. Созанського. Разом з Катериною Ющенко і Оксаною Івасюк (молодшою сестрою відомого композитора Володимира Івасюка) видала симфонії автора гімну України отця Михайла Вербицького. Крім того вона працює над методично-програмним забезпеченням комплексу музично-історичних дисциплін.

Молодша дочка Шевчук Соломія Йосифівна також фахівець у галузі музикознавства, вона є викладачем вищої категорії музично-теоретичних дисциплін державного музичного ліцею ім. С. Крушельницької, лауреатом премії НАН України. Працює над проблемами української церковної музики, зокрема досліджує україномовну літургію у творчості Миколи Леонтовича, Олександра

Кошиця, Кирила Стеценка та ін. Нещодавно підручник з сольфеджіо, де вона є співавтором, виданий швейцарським культурним фондом, отримав рекордний тираж – 30 тис. примірників і надійшов у всі без винятку музичні школи України.

Життєвий шлях Шечука Йосифа Петровича обірвався дуже різко і у відносно молодому віці, але пам'ять про цю чудову людину залишилася назавжди у серцях людей, які його знали.

Розділ 5
ПРОФЕСОР АНАТОЛІЙ ТУРОВСЬКИЙ: ЖИТТЯ, ВІДДАНЕ НАУЦІ

Ольга РОМАНЮК[1], Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК[1], Лілія БАЗИЛЯК[1], Йосип ОПЕЙДА[2], Любов ОПЕЙДА[2], Олена КАРПЕНКО[1], Роза ВІЛЬДАНОВА[1], Галина ХОВАНЕЦЬ[1]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm

[2]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, 02160 Київ



Професор Туровський А. А.
Львів, 1996 р.

Туровський Анатолій Антонович народився 28 жовтня 1940 року у с. Киянка Звягельського району Житомирської області, коли над Поліссям уже висіло передчуття великої війни. Звичайно, Анатолій не міг пам'ятати перших років війни, але його раннє дитинство пройшло в атмосфері страху – понад два роки німецько-нацистської окупації (1941 – 1943 р. р.), а згодом канонади боїв Житомирсько-Бердичівської операції (січень 1944 р., 13-та радянська армія). Маленьким хлопчиком він застав усі жахи війни в селі. А потім голод 1946 – 1947 років. Як і вся Житомирщина, повоєнна Киянка постраждала від сильної посухи та жорстокої державної хлібозаготівельної політики СРСР. Селяни виживали лише завдяки власним городам біля річки Бродець. Про цей період Анатолій Антонович добре пам'ятав. Шестирічним хлопчиком він мав нарвати багато трави для кроликів, що були у їхньому домашньому господарстві. Їли, як він розповідав, кроликів – хліба не було.

Навчання в повоєнній сільській школі було суворим: писали часто на полях старих газет чи німецьких бланках, чорнило робили з

бузини, а взимку класи опалювалися дровами, які привозили з лісу самі ж учні та вчителі.

Батько Анатолія, Антон Туровський, стає головним бухгалтером колгоспу, а Киянка центром сільської ради, якій підпорядковувалися 7 навколишніх сіл, працювали восьмирічна школа, клуб, бібліотека та медпункт. У селі, де більшість людей були неписьменними або мали початкову освіту, бухгалтер – це інтелігенція першого ешелону. Саме батько прищепив маленькому Анатолію любов до точних розрахунків, аналітичного мислення. Анатолій твердо вирішує вчитися далі. Завдяки авторитету батька та власній наполегливості він отримує паспорт (селянам їх тоді не давали, виїхати з села можна було лише за спеціальною довідкою або на навчання) і вирушає підкорювати велике місто.

У 1957 році Анатолій Туровський приїздить до Львова. Для юнака з маленької Киянки старовинний, архітектурно величний Львів із його західноукраїнським колоритом став справжнім культурним відкриттям. Він вступає на престижний хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка (ЛДУ). В університеті панував дух наукового пошуку, а хімія в СРСР того часу була в абсолютному фаворі через гасло Хрущова про «хімізацію народного господарства». Навчання давалось легко, прекрасні викладачі відкривали перед студентами царину хімії. Анатолій захопився фізичною хімією і, під час вибору спеціалізації, на третьому курсі відбулось його знайомство з Романом Кучером. Ця зустріч стала доленосною та визначила подальший шлях його в науку. Роман Кучер став керівником дипломної, кандидатської а згодом консультантом докторської дисертацій Анатолія Туровського.

Після закінчення навчання в університеті у 1963 році Анатолій Туровський був призваний на службу в армію (1963 – 1965 р. р., технічні війська). Повернувшись з армії вступив в аспірантуру (1965 – 1966 р. р.) при Львівському державному університеті.

У 1967 році щойно захищеного молодого доктора хімічних наук Романа Кучера запрошують у Донецьк для налагодження наукових досліджень в області окислювальних процесів. Разом з групою аспірантів і співробітників Романа Кучера Анатолій Туровський в складі наукового десанту від'їжджає в Донецьк. У другій половині 1960-х років у Донецьку стрімко розбудовувався потужний науковий центр АН

УРСР. Саме тут відбулося швидке зростання Анатолія Туровського як провідного науковця.

Майже двадцять років (1968 – 1986 р. р.), проведених у стінах Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії АН УРСР, стали періодом справжнього розквіту А. Туровського як вченого. Його кар'єрний злет вражав швидкістю:

1967 – 1968 р. р. – інженер Донецького відділення фізико-органічної хімії АН УРСР,

1968 – 1969 р. р. – заступник керівника відділу радикальних процесів,

1969 – 1970 р. р. – молодший науковий співробітник ,

1971 р. – старший науковий співробітник,

1986 р.– провідний науковий співробітник Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії АН УРСР.

Анатолій Антонович буквально днював і ночував у лабораторіях. Його дослідження кінетики розкладу органічних пероксидів, радикальних процесів та будови молекул мали фундаментальний характер. Життєва загартованість і працелюбність дали потужний результат – статті публікували провідні наукові вісники країни.



У Живому ланцюзі (Злуці) д. х. н. Медведевських Ю. Г. (зліва), проф. Туровський А. А. та інж. Гавенко В. О. (справа), 21 січня 1990 р.

Наукові дослідження А. Туровського присвячені фізико-хімії пероксидів, проблемам їх цілеспрямованого синтезу, реакційній здатності та структурі. Ним встановлені важливі закономірності впливу невалентних взаємодій атомів в молекулах пероксидів на їх конформаційну стійкість і реакційну здатність, а також на стабільність алкоксильних вільних радикалів, що є первинними продуктами розпаду пероксидів. Анатолій Туровський розробив метод оцінки вільних енергій активації в реакціях відриву атомів водню.

Логічним завершенням донецьких наукових пошуків став 1985 рік, коли А. Туровський блискуче захистив дисертацію та здобуття наукового ступеня – доктора хімічних наук. На той момент він був уже визнаним вченим, керівником наукових тем, наставником десятка аспірантів, шестеро з яких здобули наукову ступінь кандидата хімічних наук.

У 1987 році доктор хімічних наук Анатолій Туровський повертається до Львова, щоб очолити відділ хімії і біотехнології горючих копалин у щойно створеному академіком Романом Кучером Відділенні фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. М. Писаржевського АН УРСР.

Ще під час роботи в Донецьку А. Туровський зацікавився революційним на той час напрямком – переробкою вугілля з метою отримання кормового білка. Ним інтенсивно досліджувалась кінетика мікробіологічного окислення продуктів переробки вугілля і була показана принципова можливість отримання білка з продуктів окислення вуглеводнів.

А. Туровський був динамічним і швидким на ідеї. Він ніколи не боявся виходити з "наукової зони комфорту" і сміливо брався за абсолютно невивчені, новаторські напрямки, які на той момент багатьом здавались нездійсненними. У Відділенні фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. М. Писаржевського НАН України він розробив наукові основи мікробіологічного синтезу поверхнево-активних речовин; нові підходи для процесів баромембранного переносу і кінетики тривимірної полімеризації олефінів, очолив напрямок створення полімерних мембран. Під його керівництвом були захищені ще три кандидатські дисертації (всього девять). У 1989 році Анатолій Антонович Туровський здобув звання професора.

За суворим статусом доктора наук та професора ховалась надзвичайно добра, весела та світла людина. Він мав неперевершене почуття гумору, що поєднувалось з щирою любов'ю до людей, мав прекрасний і сильний голос, гарно співав, був учасником і душею Шевченківських вечорів, володів глибоким відчуттям поезії та музики.

Анатолій Антонович Туровський – людина непересічного таланту, яка внесла вагомий вклад в світову та українську науку, залишивши глибокий світлий слід у наших серцях.

Спогади колег про Анатолія Антоновича Туровського

Любов Опейда, к. х. н., с. н. с. ІнФОВ НАН України

Невпинно біжить (за молодості), пролітає зі швидкістю звуку – 343 м/с (у зрілому віці) час, але залишаються моменти, які запам'ятовуються назавжди, як, наприклад, зустріч з колоритною постаттю на кафедрі фізичної хімії, очолюваною член-кореспондентом Романом Володимировичем Кучером, у Донецькому державному університеті (70-ті роки XX століття). Це доцент А. А. Туровський, який поспішав на лекцію у своєму улюбленому капелюсі, з вигляду дуже суворий і неприступний, а насправді добра та порядна людина. Він викладав нову дисципліну – будову молекул, фактично квантова механіка, складні математичні рівняння. В одній з лекцій він навівши на дошці вихідні умови і закони відразу записав кінцеве рівняння. З далекого ряду (аудиторія більше 100 чоловік) піднімається рука і студент питає: "Анатолій Антонович, як з цих рівнянь вийшла така проста формула?" Він витирає все написане на широченній дошці, каже: «Спочатку розкладемо», і довго розписує в трьох рядках на всю дошку багаточленне рівняння, потім повертається до початку, підкреслює більшість додатків і каже: «Викидаємо підкреслене». Зверху голос: «А чому?», на що Анатолій Антонович відповідає: «Бо воно нікчемно мале».

Особливо непросто було студенткам, бо на екзаменах, після відповіді на питання з дисципліни, їх по справжньому перевіряли в знанні приготування їжі, наприклад, борщу. А він давав поради, оскільки сам добре готував, і вимагав впровадження теорії в практичну площину і звіту на наступному екзамені. Як то впливало на оцінку відомо було тільки Анатолію Антоновичу.

А. А. Туровському була притаманна здатність розуміти справжні мотиви поведінки людей і нагороджувати їх влучними назвиськами, чого всі дуже боялися. Окрім досягнень у царині хімічної науки Анатолій Антонович проявляв неабиякі здібності у філології та організації різних заходів. Так, коли були вичерпані всі можливості в оригінальному привітанні колег-співробітниць 8 Березня, за його задумом, організацією та написанням тексту привітань перед нами повстала картина, аналогічна відомій "Запорожці пишуть листа турецькому султану" у виконанні чоловічої половини відділу радикальних процесів вже створеного Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії АН УРСР. І кожна представниця прекрасної статі, з урахуванням рис

характеру і уподобань, отримала бажане привітання й подарунок. Натомість йому на день народження жінки подарували живого півня! Правда борщ з цього півня, зварений ним вдома (він жив навпроти інституту) змогли покуштувати лише чоловіки з його компанії.

Лілія Базиляк, к. х. н., ст. д., с. н. с. Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України

Зі спогадів про професора Анатолія Антоновича Туровського передусім постає людина, яка любила життя і любила людей. Він вмів бачити в кожному найважливіше – саму людину, з усіма її сильними і слабкими сторонами, сприймав людей такими, якими вони були – без зайвих претензій, осуду чи прагнення когось змінити під власні уявлення. Він приймав людські недосконалості спокійно і доброзичливо, натомість помічав хороше, підтримував, вмів щиро порадіти за інших.

Це була надзвичайно щира і дуже позитивна Людина. Поруч із ним, мабуть, ставало якось легше – його ставлення до життя, людей, роботи створювало особливу атмосферу відкритості і добро зичливості.

В моїй пам'яті Анатолій Антонович залишається не лише як професор, науковець і наставник, а передусім як Людина – тепла, щира, мудра і світла.

Мабуть, саме в цьому і є одна з найцінніших рис людського життя – залишити після себе не тільки наукові праці та професійні здобутки, але добру пам'ять у серцях людей. А про Анатолія Антоновича таку пам'ять зберігають.

Роза Вільданова, к. б. н, с. н. с. Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України

Його любов до життя, гумор та мудрість давала його аспірантам наснагу працювати і рости як науковцям. Щоденна порція гумору завжди відкривала нові горизонти і хотілося зробити ще більше. Дуже вдячна долі, що моїм науковим керівником був саме він. Пишалася його виступом, як керівника, на захисті моєї дисертації в Інституті мікробіології і вірусології ім. Д. К .Заболотного НАН України в березні 2004 р.

Олена Карпенко, д. т. н., проф., завідувач відділу ХБТГК Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України

Варто відзначити, що діяльність професора Анатолія Туровського у Львові, у Відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України безпосередньо пов'язана відділом хімії і біотехнології горючих копалин. Приєднавшись до колективу ВФХГК у 1987 році, за ініціативою академіка Романа Кучера – засновника напрямку вітчизняної біотехнології поверхнево-активних речовин (біосурфактантів), Анатолій Антонович очолив наш відділ ХБТГК (1987–2006).

Будучи досвідченим фахівцем-хіміком у галузі реакційної здатності радикалів і молекул, розробленні нових підходів щодо процесів баромембранного переносу, кінетики тривимірної полімеризації олефінів в гомологічних реакціях, проф. А. Туровський активно долучився до напрямку мікробного синтезу сурфактантів, дослідження їх властивостей, а також перспектив використання цих нових екологічно безпечних біопродуктів. Під його керівництвом ми досягли значних успіхів у роботі, виграли і виконали цілу низку проєктів Українського науково-технологічного центру та інших проєктах, маємо публікації у високо-рейтингових журналах.

Прийнявши естафету керівництва відділом від Анатолія Антоновича, стараюся гідно тримати високий рівень досліджень відділу, задля вагомого внеску у розвиток біотехнології сурфактантів, полімерів, ефективних композицій на їх основі, а також практичного застосування у сучасних екологічно безпечних технологіях.



Анатолій Антонович під час виступу на засіданні спеціалізованої вченої ради у Львівському національному університеті імені Івана Франка з оцінкою дисертаційної роботи Андрія Киці, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, Львів, 20 травня 2004 р.



Виступ Туровського А. А. на ювілейній конференції, присвяченій 20-річчю з дня заснування Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів, 2006 р.



Нагородження проф. Туровського А. А. грамотою на ювілейній конференції з нагоди 25 -річчя з дня заснування Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України, Львів, 2011 р.



Колектив Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України: верхній ряд – Туровський А., Шевчук Й., Пристанський Р., Покиньброда Т., Покуца О., Мідяна Г., Базиляк Л.; середній ряд – Максим Д., Балашова І., Хованець Г., Хавунко О., Романюк О., Вільданова Р., Михальчук С., Євчук І., Дума Л., Тимчишин Г. Куречко Н.; нижній ряд – Стеців Т., Заборовський А., Мусій Р., Васютин Я., Романов В., Киця А., Макітра Р., Медведевських Ю., Львів, 2004 р.

Розділ 6
СВІТЛІЙ ПАМ'ЯТІ ЮРІЯ ГРИГОРОВИЧА МЕДВЕДЕВСЬКИХ

Галина ХОВАНЕЦЬ, Олена МАКІДО, Марія ЖИГАЙЛО

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

«Світ ловив мене, та не спіймав»
Г. С. Сковорода



Медведевських
Юрій Григорович
(10 січня 1940 р. –
9 червня 2021 р.)

Історію науки творять не лише відкриття, теорії, формули та наукові праці. За кожним вагомим результатом стоїть особистість ученого – його спосіб мислення, наполегливість у пошуку, здатність бачити проблему ширше за усталені уявлення, сміливість ставити нові запитання. Особливе місце серед таких науковців посідають люди, для яких наука стає не просто професією, а способом життя, формою пізнання світу і відповідальністю перед наступними поколіннями.

Саме таким був Юрій Григорович Медведевських – доктор хімічних наук, доцент, відомий український фізико-хімік, педагог і наставник, багаторічна наукова діяльність якого нерозривно пов'язана зі Львовом, «Львівською політехнікою» та установами Національної академії наук України.

Його науковий шлях був надзвичайно широким і водночас внутрішньо цілісним. Від досліджень кінетики окислювальних процесів у металургії він прийшов до фундаментальних проблем каталізу й

адсорбції, теорії баромембранного масопереносу, кінетики фотоініційованої полімеризації, фізичної хімії полімерів, нанокомпозиційних та органо-неорганічних матеріалів. Така широта наукових інтересів не була випадковою. Вона визначалася головною рисою його наукового характеру – прагненням проникнути в механізм явища, знайти його фундаментальне пояснення та побудувати модель, яка дала б змогу не лише описати процес, а й передбачити його перебіг.

Наукова біографія Юрія Григоровича є історією розвитку низки напрямів фізичної хімії другої половини XX – початку XXI століття.

Юрій Григорович Медведевських народився 10 січня 1940 року в місті Асбесті Свердловської області в сім'ї службовців. У 1947 році він пішов до школи в рідному місті, де закінчив десять класів. У 1957 році вступив до Уральського політехнічного інституту імені С. М. Кірова (УПІ) (м. Свердловськ). Навчався на металургійному факультеті та в 1962 році закінчив інститут, здобув кваліфікацію інженера-металурга за спеціальністю «Фізико-хімічні дослідження неметалургійних процесів». Уже в студентські роки виявив зацікавлення фундаментальними проблемами фізичної хімії. Для нього технологічний процес ніколи не був лише сукупністю практичних операцій – за ним він прагнув побачити фізико-хімічний механізм, встановити закономірності його перебігу та знайти кількісний опис.



Юрій Медведевських у студентські роки

Після закінчення інституту два роки працював за направленням у центральній заводській лабораторії Нижньотагільського металургійного комбінату інженером-дослідником спочатку мартенівської, а потім конвертерної лабораторії. Цей період мав важливе значення для його подальшого становлення. Робота на великому промисловому підприємстві дала можливість безпосередньо зіткнутися зі складними реальними технологічними процесами, де теоретичні уявлення повинні були підтверджуватися експериментом. Саме тут формувалося те поєднання фундаментального мислення та практичної спрямованості, яке згодом стало характерною рисою його наукової творчості.

У 1964 році вступив до аспірантури при кафедрі теорії металургійних процесів УПІ та після її закінчення 1967 року майже рік працював там старшим інженером проблемної лабораторії чорних і кольорових металів. 1968 року успішно захистив кандидатську дисертацію на тему: «Кінетика окислення вуглецю, розчиненого у залізі, кисневмісними газами» та одержав науковий ступінь кандидата технічних наук.

Особливе місце в житті ученого займає м. Львів, куди він переїхав працювати у 1968 році та прожив все своє активне життя. Саме тут сформувалася його наукова та педагогічна школа.

За конкурсом Юрій Григорович був прийнятий на посаду доцента кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського політехнічного інституту, нині – Національного університету «Львівська політехніка». Тут він пропрацював п'ятнадцять років – до 1983 року. Для нього викладання було важливою частиною наукової діяльності. Він читав повні курси фізичної та колоїдної хімії, проводив практичні й лабораторні заняття, працював зі студентами різних спеціальностей. Його лекції запам'ятовувалися. Складний матеріал він умів пояснити так, щоб студент не просто запам'ятав визначення чи рівняння, а зрозумів, чому саме так відбувається фізико-хімічний процес. Він широко використовував приклади, аналогії, образи, пов'язував теоретичні положення з реальними явищами. Для нього принцип «знати» завжди означав більше, ніж відтворити вивчене. Знання мало перетворитися на розуміння. Водночас Юрій Григорович був вимогливим викладачем, не визнавав поблажливості там, де йшлося про професійні знання. На хімічному факультеті добре знали, що «перездача» у Юрія Григоровича цілком реальна. Проте його вимогливість сприймалася як справедливість, а не як суворість заради суворості. Випускники «Львівської політехніки» й багато років потому згадували його як харизматичного лектора, вимогливого викладача і



Юрій Григорович в лабораторії на кафедрі фізичної та колоїдної хімії

людину, яка навчала не лише хімії, а й самостійного мислення. У 1971 році Юрію Григоровичу було присвоєно вчене звання доцента.

Активна наукова робота зі студентами та аспірантами кафедри, пошук нових підходів до розв'язання фундаментальних проблем фізичної хімії привели Юрія Григоровича Медведевських до необхідності узагальнення набутого досвіду. У 1979 році він вступив до докторантури, а в 1981 році був переведений на посаду старшого наукового співробітника кафедри фізичної та колоїдної хімії. Це був час інтенсивної наукової роботи та становлення його як дослідника високого рівня. Одним із головних напрямів його досліджень стала теорія каталізу та адсорбції. Саме тоді були сформульовані основні положення методу лінійних маршрутів як алгоритму побудови кінетичних моделей каталітичних процесів. Для Юрія Григоровича модель ніколи не була лише математичною конструкцією. Вона мала відображати фізичну сутність процесу. Саме тому його підхід до кінетики вирізнявся прагненням поєднати формальний математичний опис із реальним механізмом хімічного перетворення.

Даний науковий напрямок Юрій Григорович Медведевських продовжив після переходу у 1983 році до Інституту геології і геохімії горючих копалин АН України на посаду старшого наукового співробітника у відділ хімії органічних мінералів, яким завідував академік Роман Володимирович Кучер. Цей перехід став важливою віхою у його науковій біографії. Відтоді й до кінця життя його професійна діяльність була пов'язана з академічною наукою. Співпраця з Романом Кучером стала одним із важливих чинників розвитку наукових ідей Юрія Григоровича. У цей період були сформульовані багатоцентрові коміркові моделі в каталізі та адсорбції. Узагальненням проведених досліджень стала докторська дисертація «Коміркові моделі у каталізі і адсорбції» за спеціальністю 02.00.04 – «Фізична хімія», яку Юрій Григорович захистив у 1990 році у м. Львові. У 1991 році йому було присуджено науковий ступінь доктора хімічних наук.

Після створення Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (з 2004 року – Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України) з 1986 року під керівництвом Р. В. Кучера Юрій Григорович починає працювати старшим науковим співробітником у відділі хімії

окислювальних процесів (ХОП). Саме тут він пройшов шлях від старшого наукового співробітника до провідного наукового співробітника (1993 р.) та головного наукового співробітника (2002 р.), беручи активну участь у розвитку сучасних фізико-хімічних досліджень. З 1997 р. по 2007 р. був завідувачем відділу ХОП Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України. На посаді завідувача відділу він відповідав не лише за власні дослідження, а й за наукове спрямування роботи відділу, координацію досліджень молодих науковців, формування нових тем та підтримку перспективних наукових ідей.



Робоча нарада в колі науковців Відділення фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Львів, 1987 р.

Наукові питання, над якими працював Юрій Григорович, розширюються: до теорії каталізу та адсорбції додалися теорія баромембранного масопереносу та кінетика вільнорадикальної фотоініційованої полімеризації. У галузі баромембранного масопереносу ним було вперше сформульовано критерій роздільності компонентів, виведено основні диференціальні та інтегральні рівняння потоків компонентів молекулярних та іонних розчинів, математично обґрунтовано й кількісно описано явища концентраційної поляризації. Ці результати важливі тим, що дозволяли перейти від загального опису мембранного процесу до його математично обґрунтованого аналізу.

Іншим новим науковим напрямом стало дослідження кінетики та механізму стаціонарної та нестаціонарної радикальної фотоініційованої полімеризації моно- і поліфункціональних мономерів (мет)акрилового ряду в тонких плівках до глибоких конверсій. Юрій Григорович розглядав полімеризацію не лише як технологічний процес одержання полімеру, а як складну кінетичну систему, поведінка якої визначається сукупністю взаємопов'язаних стадій. Запропонований підхід дав змогу перейти від емпіричного опису фотоініційованої полімеризації до її кількісного прогнозування на основі механістичних уявлень про перебіг процесу. Створені ним математичні моделі кінетики фотоініційованої полімеризації були апробовані та підтверджені у 4-х кандидатських дисертаціях. Узагальнення цих досліджень представлено у монографії: Yu. G. Medvedevskikh, A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, A. A. Turovsky, G. E. Zaikov. «Stationary and Non-Stationary Kinetics of the Photoinitiated Polymerization. New Concepts in Polymer Science». CRC Press, Utrecht–Boston, 2004, 320 p. Ця праця стала важливим підсумком багаторічної роботи ученого у сфері кінетики полімеризаційних процесів.



Медведевських Ю. Г. з колегами по роботі: директором Відділення, к.х.н. Шевчуком Й. П. та д.х.н., проф. Туровським А. А., Львів, 2004 р.

Вагомим досягненням ученого стало розроблення кінетичних моделей фотоініційованої полімеризації, які базуються на концепції мікрогетерогенності полімеризаційного процесу, саме до глибоких конверсій. Традиційні моделі (наприклад, модель вільного об'єму чи теорії дифузійно-контрольованих реакцій) часто розглядають систему як гомогенне середовище, що поступово змінює в'язкість. Медведевських Юрій Григорович запропонував розглядати полімеризаційну систему з перших кроків реакції як мікрогетерогенну, що складається з двох основних фаз, де процеси протікають паралельно: гомофазний процес, що відбувається в об'ємі рідкого мономера, що не

прореагував та гетерофазний процес, що протікає у так званому міжфазному шарі на межі розділу «твердий полімер – рідкий мономер». Ця зона функціонує в режимі яскраво вираженого гель-ефекту (ефекту Троммсдорфа), де швидкість обриву ланцюга стрімко падає через дифузійні обмеження для макрорадикалів, що призводить до автоприскорення процесу. Запропонована концепція враховувала процеси лінійного обриву полімерного ланцюга в міжфазному шарі та дозволила суттєво поглибити розуміння механізмів формування просторово зшитих полімерних структур. Також на основі концепції мікрогетерогенності процесу полімеризації ученим запропоновано кінетичні моделі фотоініційованої кополімеризації (мет)акрилатів до високих ступенів перетворення. Отримані результати мають не лише фундаментальне значення, а й відкривають перспективи для створення нових матеріалів із заданими властивостями.

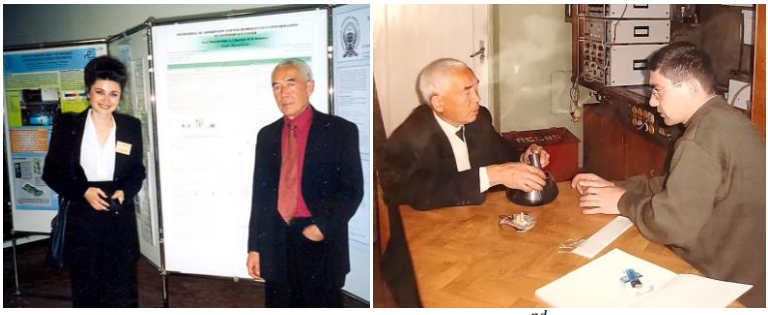
В подальшому дослідницькі інтереси Юрія Григоровича дедалі більше зосереджувалися на фізичній хімії полімерів і нанокомпозиційних матеріалів. Його праці присвячені синтезу та вивченню властивостей полімер-кремнеземних систем, органо-неорганічних гібридних матеріалів, дослідженню закономірностей росту наночастинок металів, а також фізико-механічних характеристик новітніх композитів. Ці роботи стали важливим внеском у розвиток сучасного матеріалознавства.



Співпраця з колегами з кафедри органічної хімії ІХХТ НУ «Львівська політехніка»: д.х.н., с.н.с. Мітіною Н. Є. та д.х.н., проф. Заіченком О. С.

Під час роботи у Відділенні впродовж 2003 – 2017 років Ю. Г. Медведевських очолював низку науково-дослідних робіт (НДР) відомчого замовлення. Серед них: «Кінетичні закономірності фотоініційованої полімеризації моно- і ди(мет)акрилатів в присутності β-дикетонатів перехідних металів та фізико-хімічні властивості

одержуваних полімеризаційних композицій», «Кінетичні закономірності фотоініційованої ко-полімеризації моно- і ди(мет)акрилатів до глибоких конверсій», «Створення нанорозмірних полімерних шарів на поверхні неорганічних субстратів полімеризацією "від поверхні"», «Функціоналізація поверхні мікрочастинок адсорбцією на їх поверхні β-дикетонатів перехідних металів», «Фізико-хімічні закономірності формування наноструктур гібридних органо-неорганічних композицій золь-гель методом», «Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноматеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями».



Юрій Григорович Медведевських з Лілією Базиляк на 2nd International Symposium on «Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interface», Дрезден (Німеччина), 2003 р.(зліва) та Андрієм Кицею під час обговорення експериментальних результатів дисертаційної роботи, 2002 р. (справа)

Водночас Юрій Григорович відомий як талановитий педагог і наставник. Багато років його діяльність була пов'язана з підготовкою висококваліфікованих спеціалістів-хіміків та молодих науковців. Висока ерудиція, відповідальність за своїх учнів, доброзичливість та готовність ділитися знаннями здобули йому заслужений авторитет серед колег і вихованців. Зокрема, Юрій Григорович Медведевських був науковим керівником Роберта Лупіцького, Андрія Киці, Галини Хованець, Оксани Хавунко, Юрія Гринди, Олександра Голдака та «неофіційним» науковим консультантом Артура Берліна, Олени Загладько, Андрія Братуся та Лілії Базиляк. Успішний захист кандидатських дисертацій дав їм поштовх до подальших досягнень у науці і житті. Його стиль наукового керівництва був особливим. Він був вимогливим, але ніколи не придушував самостійність своїх аспірантів. Навпаки, вважав, що справжній науковець має сам навчитися знаходити

відповідь. Він міг поставити проблему, дати напрям, а далі дозволити молодому досліднику пройти власний шлях – із помилками, сумнівами, невдалими спробами і, зрештою, власним відкриттям. Коли ж учень заходив у глухий кут, Юрій Григорович умів поставити саме те запитання або дати саме ту пораду, яка дозволяла побачити проблему по-новому. Він щиро радів їхнім професійним успіхам, переживав разом із ними особисті труднощі, цікавився їхнім життям далеко за межами лабораторії. Саме така форма наставництва і створює справжню наукову школу – не формальну групу учнів, а спільноту людей, яких об'єднує культура мислення та ставлення до науки.

Ю. Г. Медведевських був членом спеціалізованих вчених рад Національного університету «Львівська політехніка» і Львівського національного університету імені Івана Франка, а також Американського хімічного товариства (*American Chemical Society, ACS*). Він був офіційним опонентом дисертацій, рецензував наукові праці, брав активну участь у численних українських та міжнародних конференціях, симпозіумах і семінарах. Його авторитет визначався не посадою, а компетентністю. Він любив наукову дискусію. Любив складні запитання. Не уникав проблем, для яких не існувало готових відповідей. Навпаки – складність його приваблювала. Чим складнішою була задача, тим цікавіше було її розв'язувати. У цьому була одна з найхарактерніших рис Юрія Григоровича як ученого: він не боявся складності. Дуже любив науку і саме життя.

Творча багатогранна натура Юрія Григоровича проявлялась і у його захопленнях. Він любив подорожувати, ходити по гриби, рибалити, майструвати на дачі, грав у теніс, катався на лижах. Ще з юності захоплювався поезією. Багато віршів знав напам'ять і вмів декламувати їх із природним артистизмом. Писав і сам. Його вірші в стилі хайку, які він присвячував співробітникам, поєднували гумор, спостережливість і філософське бачення життя. Крім поезії, він захоплювався філософією, історичною літературою. У його бібліотеці поряд із науковими монографіями завжди знаходилося місце для детективів і фантастики. Але особливе місце до кінця життя посідали «Фейнманівські лекції з фізики». Можливо, це закономірно. Адже Фейнманівське прагнення зрозуміти природу явища, а не просто відтворити готове знання, було близьким і самому Юрію Григоровичу. Він часто повторював: «Талант – це пояснити простими словами

складні речі, вловити суть та запропонувати шлях». Цим правилом він керувався і в науці, і в житті.

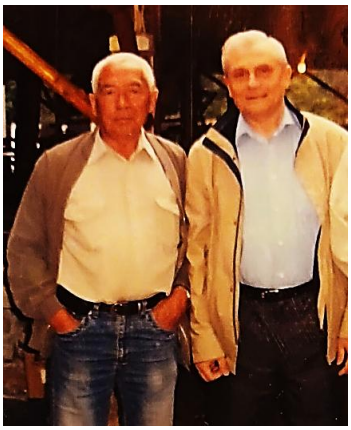


Юрій Медведевських під час відпочинку на лижах з учнями Андрієм Кицею і Лілією Базиляк, Галиною Гафійчук і онукою Олександрою в Славську, 2004 р. (зліва), на риболовлі на о. Наварія (по центру) та аспіранткою Галиною Хованець під час екскурсії в Зарваницю, 2003 р.

В останній період життя головним науковим напрямом Медведевських Ю. Г. стала фізична хімія полімерних ланцюгів у розчинах, яку він розглядав з позицій статистики випадкових блукань без самоперетинання. У цьому напрямі він звернувся до однієї з фундаментальних проблем фізичної хімії полімерів – опису поведінки макромолекули та її взаємодії з поверхнею. Юрій Григорович показав, що макромолекулу не можна адекватно розглядати лише як «фантомний ланцюг», що відповідає гауссівській статистиці. Реальна макромолекула має фізичний об’єм, а її конформація безпосередньо впливає на характер взаємодії з поверхнею. У його роботах розглядалися рівноважні характеристики конформаційного стану макромолекул – найбільш імовірний радіус, рівняння стану, вільна енергія, модуль пружності, а також динамічні властивості макромолекул і полімерних систем, зокрема коефіцієнт дифузії макромолекул та в’язкість полімерних розчинів і розплавів. Уперше показано, що хімічний потенціал макромолекул у розчині повинен включати і вільну енергію конформації. Це дозволило отримати показники для осмотичного тиску полімерних розчинів, а також рівняння ізотерми адсорбції макромолекул. Результати цих робіт було узагальнено у збірнику: «Conformation of Macromolecules. Thermodynamic and Kinetic

Demonstrations», Editors: Yu. G. Medvedevskikh, S. A. Voronov, G. E. Zaikov. Nova Science Publishers Inc., New York, 2007, 249 p. Весь період своєї наукової діяльності Юрій Григорович залишався дослідником фундаментального типу. Його цікавили не окремі прикладні характеристики полімеру, а глибинні закономірності, які визначають поведінку макромолекули.

Юрій Григорович Медведевських не полишав науку до останніх днів життя. Навіть у пізні роки він продовжував працювати над фундаментальними проблемами фізичної хімії полімерів, обговорювати нові ідеї, аналізувати результати, цікавитися роботою молодих науковців. За цей час змінилися наукові парадигми, виникли нові експериментальні методи, з'явилися нові класи матеріалів і нові математичні підходи. Але незмінним залишалося його ставлення до науки. Наука мала бути чесною. Питання – складним. Відповідь – обґрунтованою. А дослідник – допитливим.



Юрій Григорович із д.х.н., проф. І. С. Волошановським – колегою з кафедри органічної хімії Одеського національного університету ім. І. І. Мечнікова, Львів, 2004 р.

Науковий доробок Юрія Григоровича Медведевських охоплює широке коло проблем сучасної фізичної хімії та хімії високомолекулярних сполук. Для його наукового стилю характерне поєднання фундаментального теоретичного аналізу з експериментальною перевіркою отриманих результатів. Загалом, без урахування тез конференцій, Юрієм Григоровичем було опубліковано понад 120 наукових праць у вітчизняних і зарубіжних виданнях, з яких 62 статті в наукометричній базі Scopus, 35 монографій, 5 патентів на винаходи.

За час своєї наукової і педагогічної роботи Ю. Г. Медведевських був нагороджений численними подяками і грамотами, серед яких найбільш вагомими стали: грамота ЗНЦ НАН України і МОН України за самовіддану та наполегливу працю, високий професіоналізм і вагомий особистий внесок у розвиток вітчизняної науки та з нагоди 25-

річчя Відділення (2011 р.) та Почесною грамотою за особливі заслуги перед українським народом від Верховної Ради України (2011 р.).

9 червня 2021 року життя Юрія Григоровича Медведевських несподівано й стрімко обірвалося. Йому був 81 рік. Світла пам'ять про нього буде вічно жити в його родині, друзях, учнях та колегах по роботі.



Юрій Григорович під час роботи ювілейних конференцій (20-річчя (зліва) та 25-річчя (справа) Відділення ФХГК ІнФОВ ім Л. М. Литвиненка НАН України), Львів, 2006 р. та 2011 р.

У науковому середовищі ім'я Юрія Григоровича Медведевських асоціюється з фундаментальністю досліджень, творчим підходом до розв'язання складних наукових проблем і послідовним прагненням до розвитку нових напрямів фізичної хімії. Його діяльність є яскравим прикладом відданого служіння науці, а наукова спадщина становить важливу частину інтелектуального надбання української хімічної науки.

Наукова громадськість із вдячністю пам'ятає Юрія Григоровича Медведевських як талановитого фізико-хіміка, педагога, дослідника та наставника, який зробив вагомий внесок у розвиток української хімічної науки. Його ім'я по праву належить до когорти дослідників, які своєю творчою працею формували інтелектуальний потенціал української науки другої половини XX — початку XXI століття.

Та, мабуть, найкращим продовженням пам'яті про вченого є не слова. Це наука, яку продовжують його учні. Це ідеї, які отримують нове життя. Це молоді дослідники, які так само ставлять складні запитання і шукають на них відповіді. У цьому – справжнє безсмертя науковця.

Його життя завершилося.

Його наука – триває.

Розділ 7
ПАМ'ЯТІ РОМАНА-ЛЮБОМИРА МАКІТРИ

Галина МІДЯНА, Андрій БАНЯ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com



Видатний вчений і педагог, доктор хімічних наук, дійсний член НТШ та Польського хімічного товариства, а також групи кореляційного аналізу при ІЮПАК народився 31 грудня 1931 року в с. Оглядові на Радехівщині Львівської області в родині вчителів.

Початкову освіту здобував з перервами – спочатку Львівська мала семінарія (закінчив другий гімназійний клас), а після 1944 р. навчався в СШ №8 м. Львова. З 1948 року студент хіміко-технологічного факультету Львівського політехнічного інституту. В 1953 році завершив навчання і отримав диплом з відзнакою. З 1953 р. –аспірант Інституту органічної хімії АН УРСР (м.Київ)

В 1958 р. захистив кандидатську дисертацію «Трихлорфосфазоацили і їх похідні» і повернувся у Львів. Працював в Інституті геології і геохімії горючих копалин (з 1963 року старшим науковим співробітником). В 1968 році ВАК присвоїла звання с.н.с. зі спеціальності «Хімія нафти і нафтохімічний синтез». З 1968 року працює у Львівській політехніці і у вересні 1971 року ВАК вдруге затверджує Р.Макітру вже у званні доцента. Йому завжди вдавалося поєднувати науковість із доступністю та захоплюючим викладом. За роки своєї педагогічної діяльності, яку він любив не менше, ніж

наукову, що проявлялося у особливостях викладання курсу „ Теоретичні основи основного органічного синтезу”(застосування в технології хімічної термодинаміки, кінетики та теорії каталізу), а також „Спеціальна технологія ООНС”(курс технології полімерів та поверхнево-активних речовин), „Історію хімії”, складав програми нових спеціальних курсів.

Під час роботи у Львівській політехніці Р.Г.Макітра проводив з студентами надзвичайно цікаві дослідження у декількох напрямках, а саме: ацилювання спиртів хлорангідридами, вивчення взаємодії тіонілхлориду з карбоновими кислотами з метою одержання хлорангідридів, дослідження нових селективних екстрагентів для виділення ароматичних вуглеводнів, а також синтез та дослідження естрів холестерину з рідкокристалічними властивостями. Найважливішим є те, що саме ними синтезовано ряд холестеринових естрів дикарбонових кислот, які не були описані раніше в літературі, а також метансульфохлорид у півзаводських об”ємах, а далі на його основі ефективний екстрагент і абсорбент газів –діетиламід метансульфокислоти. За цей період опубліковано близько 70 наукових праць та 2 авторських свідоцтва.

В 1976 році Роман Григорович знову поринає у вир науки, повертаючись в Інститут геології і геохімії горючих копалин АН УРСР і як професійний хімік, більше часу і уваги приділяв напрямку – хімії розчинів. Він досліджував вплив розчинників на кінетику хімічних реакцій, опрацьовуючи одержані дані на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою багатопараметрових рівнянь. Вперше у світовій практиці в Інституті геології і геохімії горючих копалин цей підхід був застосований до різних термодинамічних рівноважних процесів (розподіл речовин між двома фазами, розчинність газів у різних розчинниках, екстракція твердих каустобіолітів і ін.). Потім Роман Григорович вивчав вплив розчинників на кінетику і механізм радикальних реакцій і ін. Ці роботи продовжені у Відділенні хімії і технології горючих копалин, яке заснував на основі відділу хімії окислювальних процесів академік Р. Кучер у 1986 році.

В 1990 р. захистив докторську дисертацію „Кількісне врахування сольватаційних ефектів в процесах розчинення газів, екстракції і комплексоутворення”, а в 1991 році Р. Макітрі присвоєно ступінь доктора хімічних наук.

З 2003 року Р.Г.Макітра знову, вже третє, повертається в Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. Основною тематикою його роботи залишається хімія розчинів, застосування кореляційного аналізу до таких важливих процесів, як набрякання полімерів і вугілля, розчинність смол, екстракції вугілля, а також проблем його зрідження.

З 2007 року працює у Відділення фізико-хімії горючих копалин, хоч він ніколи і не залишав співпрацю з співробітниками цієї установи.

Він виховав декілька поколінь науковців, безпосередньо був керівником кандидатських та консультантом докторських дисертацій. У особистому науковому доробку Р.Г.Макітри понад 650 наукових праць, 5 монографій, навчальний посібник, авторські свідоцтва, депоновані праці, тези доповідей на конференціях. Його наукові публікації широко відомі світовій науковій спільноті, що відображено у їхніх численних цитуваннях.

Р. Г. Макітра був цікавим співрозмовником не лише на наукові теми, крім хімії він дуже цікавився і політичним життям країни, був надзвичайно ерудованою, багатогранною особистістю з великим почуттям гумору. У нього був рідкісний, інтуїтивний дар відчувати перебіг політичних подій в країні.

Крім чисто наукових статей в галузі хімії, Р. Г. Макітра опублікував більше 100 статей в науково-популярних виданнях, а саме в журналі „Химия и жизнь”, суспільно-політичному журналі „Воля і Батьківщина”, членом редколегії якого він був, а також цілий ряд публіцистичних статей в газетах.

Р. Г. Макітра зробив великий внесок до скарбниці хімічної науки, це непересічна особистість, людина з надзвичайно широким світоглядом, з своєрідною філософською манерою мислення, великим талантом вченого, якого і до сьогодні називають істинно народним професором.

Розділ 8
ІРИНА ЮРІЇВНА ЄВЧУК: ЖИТТЄВИЙ ШЛЯХ, СПОВНЕНИЙ ЛЮБОВІ ДО НАУКИ ТА СЛОВА

Марія ЖИГАЙЛО, Ольга РОМАНЮК, Галина ХОВАНЕЦЬ, Оксана ДЕМЧИНА, Ірина МАКСИМ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: zhyhailo.mariia@gmail.com

Єдине, що від нас іще залежить, –
Принаймні вік прожити як належить…
Ліна Костенко

Ірина Юріївна Євчук народилася 16 травня 1959 року в місті Омську у сім'ї репресованих медиків. У 1960 році родина переїхала до міста Перемишляни Львівської області, де Ірина провела свої дитячі та шкільні роки. Саме там, у мальовничому куточку Львівщини, серед багатої природи та натхненної атмосфери, почало формуватися її тонке світобачення. В 1975 році завершила навчання в Перемишлянській середній школі і в тому ж році вступила на хіміко-технологічний факультет Львівського політехнічного інституту – одного із найпрестижніших технічних осередків України. У 1977 році родина змінила місце проживання на місто Винники, яке на довгі роки стало для Ірини Юріївни рідним домом, затишним місцем сили та творчого спокою.

У 1980 році Ірина Юріївна успішно закінчила навчання в інституті, здобувши кваліфікацію інженера хіміка-технолога за спеціальністю «Хімічна технологія скла і ситалів». Її перші кроки у професійній діяльності розпочалися в лабораторії нормування сировини та матеріалів відділу нормування і техніко-економічних досліджень

ВНДПІ «Сірка». Наполегливість, аналітичний склад розуму та глибоке розуміння технологічних процесів швидко виокремили її серед колег. У 1983 році за результатами конкурсу лабораторії була переведена на посаду молодшого наукового співробітника.

У 1986 році Ірина Юріївна зробила вагомий крок у професійному розвитку – вступила до аспірантури у Відділенні фізико-хімії і технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (м. Львів). У 1988 році її прийняли на посаду молодшого наукового співробітника у відділ хімії окислювальних процесів цього ж Відділення, де розкрився її дослідницький потенціал. У 1992 році вона захистила кандидатську дисертацію на тему «Адсорбційна модифікація поверхні дисперсних неорганічних матеріалів реакційноздатними полімерами» та здобула науковий ступінь кандидата хімічних наук.



Ірина Юріївна – лауреат премії імені академіка Романа Кучера І ступеня

Ірина Юріївна зуміла поєднати наукову кар'єру з материнством. Народивши трьох прекрасних дітей, після тривалої відпустки з великим натхненням повернулась до наукової праці та започаткувала нові дослідження композитних органо-неорганічних матеріалів, золь-гель синтезу. Її науковий поступ тривав стрімко і невтомно: вона послідовно обіймала посади наукового, а згодом – старшого наукового співробітника. У 2019 році Євчук Ірині Юріївні було присвоєно вчене звання старшого дослідника за спеціальністю 102 «Хімія», а її наукові заслуги відзначено грамотами ЗНЦ НАН України і МОН України. У 2024 році вона була удостоєна премії імені академіка Романа Кучера І ступеня.

Особливої уваги заслуговує її невтомна праця на науковій ниві: Ірина Юріївна брала активну й результативну участь у численних вітчизняних та міжнародних конференціях, симпозіумах і семінарах, де вона не лише представляла інноваційні результати власних досліджень, а й ініціювала фахові дискусії, щедро ділилася досвідом з молодшими колегами та формувала міцні міждисциплінарні зв’язки.

Загалом, у Відділенні ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України Ірина Євчук віддано пропрацювала сорок років та відкрила шлях в науку трьом молодим аспірантам. Під її керівництвом успішно захищені дисертаційні роботи на здобуття наукових ступенів кандидата хімічних наук Оксаною Демчиною (2014 р.), Христиною Римшею (2021 р.) та доктора філософії – Марією Жигайло (2022 р.).

Як науковий керівник, Ірина Юріївна була надзвичайно доброю, людяною та глибоко розуміючою людиною, вміла підтримати у складний момент, м'яко скерувати до правильного рішення та щиро раділа успіхам кожного співробітника чи аспіранта. Її мудре наставництво поєднувало високу наукову вимогливість із щирою турботою про людей, завдяки чому її поважали, любили та вважали не просто керівником, а справжнім старшим товаришем і духовним орієнтиром. Багато років поспіль Ірина Юріївна була заступником голови профкому Відділення, віддавала свій час, енергію та сили заради добробуту колег, поєднувала правозахисну діяльність з яскравою культурно-масовою роботою. Ірина Юріївна була членом Наукового товариства імені Шевченка.

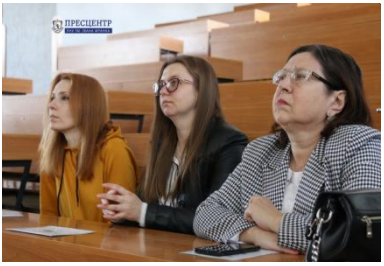


Ірина Юріївна в колі колег під час святкування дня Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

Предметом наукової діяльності І. Ю. Євчук була хімія полімерів, композитних органо-неорганічних матеріалів, технологія золь-гель синтезу. Вона була керівником держбюджетних тем: «Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноматеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями» (№ держреєстрації 0113U001393) та «Розроблення фізико-хімічних основ синтезу і модифікації нанорозмірних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями» (№ держреєстрації 0118U003622).

Ірина Юріївна є співавтором понад 150 наукових праць, включаючи статті у провідних фахових вітчизняних та міжнародних журналах, тези доповідей на міжнародних і національних конференціях та 5 патентів, які підтверджують практичну цінність її інноваційних підходів.





Ірина Юріївна Євчук брала участь у багатьох конференціях, семінарах та симпозіумах

Попри те, що Ірина Юріївна була науковцем, її духовний світ гармонійно живився нерозривним зв’язком із літературою. Вона часто щиро зізнавалася близьким та друзям, що, якби колись не обрала шлях хімії, обов'язково присвятила б життя літературній творчості. Її любов до художнього слова була глибокою та витонченою: вона вміла бачити приховані смисли, тонко відчувала естетику тексту і завжди знаходила в класичній та сучасній літературі невичерпне джерело натхнення для роздумів про людину і світ.

Не меншою життєвою пристрастю Ірини Юріївни був театр. Це мистецтво стало для неї справжньою втіхою, простором, де вона з цікавістю спостерігала за складним переплетенням людських характерів, емоцій та доль. Особливим джерелом натхнення для неї також були подорожі, мальовничі українські пейзажі та карпатські гори;

уміння бачити красу в простих речах допомагало їй знаходити баланс між працею та гармонійним внутрішнім світом. Така багатогранність захоплень робила її надзвичайно харизматичним, глибоким і цікавим співрозмовником, адже в її міркуваннях завжди органічно переплiталися наукова точність та філософська проникливість справжнього інтелектуала.



Колектив під час святкування Всесвітнього дня вишиванки, 2019 рік

Ще однією найвищою гранню її особистості була сім’я. Вона була матір'ю трьох дітей, які залишалися її найнадійнішою підтримкою, гордістю та джерелом життєвої радості. Навіть попри зайнятість науковою роботою, написанням праць, керівництвом проєктами та вихованням наступного покоління наукової молоді, Ірина Юріївна завжди знаходила той самий життєво необхідний час для головного – для щирих розмов за родинним столом, для спільних вечорів, для створення неперевершеного родинного затишку. Вона виховувала своїх дітей у глибокій повазі до знань, прищеплювала їм патріотизм і любов до України, інтерес до мистецтва та повагу до людей, закладаючи в них ті самі непохитні моральні орієнтири, якими керувалася сама.



Зустріч Ірини та доньки Уляни з Романом Флюнтом

Життя Ірини Юріївни Євчук обірвалося 19 липня 2026 року. Вона пішла у вічність, залишивши по собі непоправну втрату у серцях колег і рідних, але водночас – світлу пам’ять про себе як про дослідника, інтелігентку, талановиту жінку та справжню берегиню родинного вогнища. Її життєвий та професійний приклад залишиться зразком того, як можна поєднувати відданість науці, трепетну любов до прекрасного та велику відповідальність перед своєю родиною.

Розділ 9
ФІЗИКО-ОРГАНІЧНА ХІМІЯ РАДИКАЛІВ: ЛЬВІВСЬКИЙ КОНТЕКСТ

***Йосип ОПЕЙДА*[1,2]**

[1]*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України*
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна
e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

[2]*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України*
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна

Радикальні реакції правдоподібно є найдавнішим типом хімічних процесів, за якими людина могла легко спостерігати і які навчилась ефективно використовувати у вигляді вогню, адже саме горіння базується на ланцюгових радикальних механізмах. Проте систематичне вивчення самих радикалів розпочалося порівняно недавно. Історія дослідження радикальних реакцій починається з відкриття трифенілметильного радикала М. Гомбергом у 1900 році [1]. Надалі Ф. Панет у 1929 році продемонстрував існування короткоживучих аліфатичних радикалів [2]. М. Хараш відкрив «пероксидний ефект» у реакціях органічного синтезу [3]. У середині XX століття створено теорію ланцюгових радикальних процесів, що описала реакції окиснення молекулярним киснем, та радикальної полімеризації, які лягли в основу масштабного промислового виробництва синтетичних матеріалів і полімерів [4]. Згодом дослідження поширилися на біологічні системи, що привело до відкриття активних форм кисню, концепції оксидативного стресу та антиоксидантного захисту в живих організмах [5]. У 1998 році Р. Ферчготт, Л. Ігнарро та Ф. Мурад зробили важливе відкриття у галузі фізіології та медицини – біологічної ролі оксиду азоту NO, вільного радикала, що діє як сигнальна молекула в регуляції серцево-судинної системи [6].

Історія дослідження вільних радикалів в Україні охоплює вагомі здобутки у сфері фізичної хімії, радіобіології, біохімії та тонкого органічного синтезу. Фундамент для розуміння радикальних та пов'язаних з переносом електронів процесів був закладений у школі Л. Писаржевського [7], а використання стабільних ізотопів для з'ясування механізмів хімічних реакцій детально розвинув О. Бродський [8]. В подальшому ради-

кальні процеси вивчалися в різних наукових центрах: інститутах Академії наук України, університетах та прикладних інститутах (Київ, Харків, Донецьк, Одеса, Львів, Вінниця, Луганськ, Чернівці, Борислав, Рубіжне).

Указом Президента України про присудження Державних премій України в галузі науки і техніки 1993 року за цикл праць «Проміжні частинки та комплекси в органічних реакціях: роль, будова, реакційна здатність» Державні премії присуджено В. Походенкові, В. Кошечкові, Р. Кучеру, Й. Опейді, В. Станинцю за досягнення в дослідженні активних проміжних частинок – вільних радикалів, їх будови, реакційної здатності та участі в органічних радикальних реакціях різних типів [9, 10, 11, 12, 13,14].

Це невелика частина досліджень радикалів та їх реакцій, що проводилися в Академії наук, вищих наукових закладах та прикладних інститутах України, де вивчались отримання вільних радикалів шляхом синтезу та розпаду пероксидів, їхня електронна структура методами спектроскопії та квантової хімії; реакційна здатність у гомолітичних та гетеролітичних реакціях; утворення радикальних проміжних частинок у рідкому середовищі і на поверхні; кінетику окисно-відновних перетворень; ролі вільних радикалів, як проміжних активних частинок, у хімічних та біохімічних системах; радикально-ланцюгові процеси окиснення молекулярним киснем та полімеризації; інгібування радикальних реакцій [15,16,17,18,19,20,21].

Від середини минулого століття радикально-ланцюгові процеси полімеризації, рідинно-фазного окиснення, дослідження пероксидів увійшло до кола досліджень львівських хіміків: Т. Юрженко, Д. Толопко, В. Пучин (1954 р.); О. Юрженко, Р. Кучер, М. Ковбуз (1957 р.) [22,23].

Це посприяло становленню радикальної науки в Україні. Вивчались полімеризація і зародження радикалів у стадії ініціювання – С. Воронов, В. Самарик, А. Заїченко, С. Мінько [24,25,26]; окиснення органічних сполук по С–Н та С=С зв'язках – Є. Мокрий, Й. Ятчишин, З. Піх, М. Никипанчук, М. Федевич [27,28]; радикали в електрохімічних реакціях – Є. Ковальчук, О. Решетняк [29].

Зі створенням у Львові Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України дослідження радикальних процесів стали одним з основних напрямків. Адже предметом досліджень

засновника Відділення і його керівника академіка Р.В. Кучера впродовж його наукової діяльності залишалися радикальні реакції, вони були темою його кандидатської і докторської дисертацій, за досягнення в цій області він отримав звання академіка НАН України.

У Відділенні було розпочато дослідження: кореляційний аналіз при описі впливу середовища та електронної будови реактантів на їх реактивність – Р. Макітра [30], радикальні реакції в полімерних матрицях – Ю. Мєдвєдєвскіх, Р. Киця [31], окиснення циклогексану – О. Покуца, А. Заборовський, Р. Шепарович [32].



На фото важливі для мене постаті в області досліджень радикальних реакцій: на передньому плані давній добрий товариш Р. Кучера заступник директора з наукової роботи Бориславського відділення інституту фтору (а насправді – поштова скринька) професор В. У. Шевчук. На задньому плані, Й. П. Шевчук, за партою професори А. А. Туровський, А.Ф. Дмитрук, Є. П. Ковальчук (поруч зі своїм бувшим дипломником).

В. Шевчук сприяв переходу в Бориславський інститут Р. Кучера, де створив умови як для наукової роботи, так і для написання докторської дисертації. В Бориславі досліджувалися процеси горіння [39] органічних речовин, зокрема з метою отримання сажі, тобто не до CO_2, а до С (сажі). Це було дуже актуально з огляду на потреби у сажі при промисловому виробництві шин. Пригадую, таку розмову з Василем Устиновичем Шевчуком (ми вивчали способи, як зробити

безпечнішими виробництво і застосування вибухонебезпечної оцтової над кислоти, і я зі звітом був у Бориславі). Після того як деталі усі було обговорено, він питає: “Оце Ви приїхали з Всезоюзної конференції з окиснення. Там справді було біля чотирьохсот чоловік?” Багато”: кажу. “Там було півтора десятка академіків і членів-кореспондентів, пів сотні докторів наук?” “Десь так”: відповідаю. “Скажіть, чи були там доповіді про впровадження в промисловість результатів досліджень учасників?” “Не пригадую: відповідаю. А ми, каже, оце приїхали зі Сумгаїту, це вже третій завод, де ми впроваджуємо у виробництво, розроблену в Бориславі, технологію отримання високоякісної сажі.

З Й. Шевчуком. я познайомився в 1967 році, як з аспірантом Р. Кучера. Коли чую «Тріумфальний марш» з опери Джузеппе Верді «Аїда» відразу згадую його з такого приводу. Ми, аспіранти, вчотирьох пізно ввечері поверталися з Університету через центр Донецька до гуртожитку. З верхнього поверху будинку з відкритого балкона в гарному виконанні лунає марш. Йосип зупинився і каже: Стійте, чия це музика? Хто вгадає матиме завтра приз. Не відразу, але згадали. У своїй роботі в лабораторії він відзначався неквапливістю і педантичністю, що полегшувало йому освоєння нових складних фізико-хімічних методів. Таким новим методом на той час був метод ЯМР. В кінці 60-х отримали один з перших спектрометрів ЯМР. Й. Шевчук освоїв прилад і методи дослідження продуктів радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів. Йому вдалось зафіксувати в реакційній суміші основний первинний продукт окиснення – гідропероксид, прослідкувати за кінетикою його утворення, а також, що було принциповим для встановлення механізму утворення радикалів у стадії ініціювання, утворення його комплексів. Цей експериментальний факт повністю пояснював кінетичну поведінку гідропероксидів і дозволяв описати кінетику окиснення вуглеводнів [40].

А. Туровський ще студентом мені запам’ятався з такого епізоду на третьому курсі Львівського університету 1960 р. Він відзначався прекрасною пам’яттю, логічним мисленням і легко складав екзамени. Перед екзаменом з органічної хімії до нього підходить однокурсниця Ганна і скаржиться, що не може запам’ятати властивостей оксикислот. Анатолій образно пояснює: “Та це ж так просто – маємо спирт, він взаємодіє з кислотами. Вона, кислота, взаємодіє зі спиртами, а

оксикислота взаємодіє як з одними, так і з другими. А ще, кожен з них може реагувати сам з собою“.

Після університету А. Туровський був розподілений в інститут у Бориславі, що в прикладному інституті несподівано привело його до теоретичної хімії. На той час у світовій науці про реактивність сформувався поділ на два табори, де по-різному бачили стратегію пошуку шляхів до опису залежності властивостей хімічних частинок, зокрема їх реактивності – ключової хімічної властивості, від їх хімічної будови.

Перший базувався на експериментальному матеріалі, де було показано, що введення в молекулу певного структурного фрагмента викликає *передбачувані* зміни її фізичних властивостей та й реактивності в подібних реакціях. Цей підхід лежав в основі нового розділу хімії, який отримав назву фізико-органічна хімія.

Саме такий підхід народився в Бориславі. Йдеться про праці Ф. Моїна та М. Муляви, які в 1960–1970-х роках розробили оригінальний підхід до оцінки енергії активації елементарних радикал-молекулярних реакцій через характеристики перехідного стану. Вони запропонували принцип адитивності, згідно з яким енергія активації радикальних реакцій відриву (зокрема R• + RH) розглядається як функція енергій розриву та утворення зв'язків з урахуванням їх розпушення (полярності та стереоефектів) у активованому комплексі (перехідному стані). В роботах [41, 42, 43] було обґрунтовано напівемпіричний метод розрахунку енергії та ентропії активації радикальних реакцій відриву атома чи приєднання до подвійного зв’язку через параметри активованих зв'язків у перехідному стані, досліджено геометричні та енергетичні характеристики перехідного стану [R...H...R'] у реакціях переносу Н-атома.

Оскільки вільна енергія активації є лінійною функцією ентальпії та ентропії активації, можна було очікувати, що вільна енергія також підкорятиметься принципу адитивності. Перевіряв цю гіпотезу А. Туровський, який показав застосовність цього принципу до радикальних реакцій. Разом з тим, певне несприйняття терміну *вільна енергія дисоціації зв’язку* та дискусію кругом нього було викликано на Українській конференції з фізичної хімії, де в підтримку його використання виступив академік О. Бродський. Пройшло майже півстоліття і ми бачимо використання цього терміну в сучасних роботах. Було показано [44, 45], що використання вільної енергії дисоціації зв'язку (BDFE, $\Delta G°$)

замість ентальпії дисоціації зв'язку (BDE, ΔH°) забезпечує суттєво вищу точність під час аналізу реакційної здатності в розчинах. Головна перевага BDFE полягає в тому, що цей параметр безпосередньо виражає зміну вільної енергії Гіббса, враховуючи як ентропійний фактор розриву зв'язку, так і сольватаційні ефекти.

Другий підхід базувався на здобутках квантової хімії, щоб обчислювати електронну будову молекул (їх реакції в газах та рідинах). Методами квантової хімії вивчав природу елементарних реакцій при дисоціації пероксильного зв’язку А. Туровський. Він експериментально виявив вплив нековалентних взаємодій у реакційному центрі на швидкість розкладання пероксидів. Виявлені закономірності використовувалися для вибору ефективних джерел вільних радикалів.

Поруч з А. Туровським сидить за партою професор О. Дмитрук. Він був першим, хто методом квантової хімії показав несподівану залежність реактивності пероксильних радикалів у реакціях відриву ними Н-атома від С–Н зв’язку з негативним зарядом на кінцевому атомі *О* радикала. А. Туровський в Донецькому університеті, а Є. Ковальчук у Львівському започаткували читання повного курсу квантової хімії на хімічних факультетах університетів, а Є. Ковальчук написав підручник з Квантової хімії.

Разом з академіком Р. Кучером переїхав до Львова Віталій Тимохін.



Відділ фізичної хімії та технології мінеральних палив, Інститут фізичної хімії НАН України. Львів, 1987 (зліва направо: вчений секретар відділення В. І. Тимохін, Ю. Г. Медведєвських, академік Р. В. Кучер, Н. А. Кравчук, Я. М. Васютин, Р.І. Флюнт)

Розпочав В. Тимохін свою наукову роботу в колективі, очолюваному академіком Р. Кучером, ще в Донецьку. Предметом його дослідженнь були кінетика реакцій сумісного окиснення алкіларенів та їх похідних [46], а також реакції пероксильних радикалів у цих процесах. У Львові такі дослідження продовжились [47]. Наукові інтереси В. Тимохіна включають актуальну область сучасної хімії – перехід до процесів виробництва цінних продуктів з біомаси [48], зокрема розроблено спосіб отримання знеболювального засобу – парацетамолу [49].

Цей актуальний тренд до вивчення реакцій отримання цінних речовин з природньої сировини, як свідчать матеріали цього збірника, стає все більш важливим для розвитку теоретичної та практичної хімії як у Відділенні так і в Україні.

---

1. *Gomberg M.* An instance of trivalent carbon: Triphenylmethyl. *Journal of the American Chemical Society*. 1900. V. 22, N 11. P. 757-771.

2. *Paneth F. & Hofeditz W.* Über die Darstellung von freiem Methyl. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1929. V. 62, N 5. P. 1335-1347.

3. *Kharasc M. S. & Ma F. R.* The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. I. The addition of hydrogen bromide to allyl bromide. *Journal of the American Chemical Society*. 1933. V. 55, N 6. P. 2468-2496.

4. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry. – Cornell University Press, 1935.

5. *Halliwell B. & Gutteridge J. M. C.* Free radicals in biology and medicine (5th ed.). – Oxford University Press, 2015.

6. *Ignarro L. J.* Nitric oxide: A unique endogenous signaling molecule in vascular biology (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. V. 38, N 13,14. P. 1882-1892.

7. *Pisarzhevsky L. V.* Selected works. Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 1934.

8. *Brodsky A. I.* Khimiya izotopov [Chemistry of isotopes]. – Academy of Sciences of the USSR Press, 1957.

9. *Походенко В. Д.* Феноксильные радикалы [Phenoxyl radicals]. – К.: Наукова думка, 1969.

10. *Pokhodenko V. D., Beloded A. A. & Koshechko V. G. Free-radical oxidation-reduction reactions* [Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов]. – К.: Naukova Dumka, 1977.

11. *Кучер Р.В., Опейда Й.О., Туровський А.А.* Реакційна здатність радикалів і молекул в гомолітичних реакціях. – К.: Наукова думка, 1972.

12. *Кучер Р.В., Опейда И.А.* Соокисление органических веществ в жидкой фазе. – К.: Наукова думка, 1989.

13. *Volovik S. V., Dyadyusha G. G. & Staninets V. I.* Concept of polarity of free radicals in reactions of addition to olefins. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1987. V. 22, N 5, P. 535-544.

14. *Volovik S. V., Dyadyusha G. G. & Staninets V. I.* Relation between the polarity and reactivity of radicals. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 1980. V. 16, N 2. P. 198-200.

15. *Mikhalovskii S. V., Evmenenko N. P. & Gorokhovatskii Y. B.* Inhibiting action of transition-metal oxides in the liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1982. V. 17, N 3. P. 258-266.

16. *Yatsimirskii K. B., Zakrevskaya L. N., Strizhak P. E. & Rybak-Akimova E. V.* New oscillation reactions and pattern formation in dioxygen systems. *Chemical physics letters.* 1991. V. 186, N 1. P. 15-18.

17. *Картель Н. Т.* Аномальный характер стабилизации свободных радикалов на поверхности адсорбентов. *Теор. и эксп. химия*. 1980. V. 16. P. 128-133.

18. *Strelko V. V., Kartel N. T., Dukhno I. N. et all.* Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Surface science*. 2004. V. 548, N 1-3. P. 281-290.

19. *Fokin A. A. & Schreiner P. R.* Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory. *Chemical reviews*. 2002. V. 102, N 5. P. 1551-1594.

20. *Minaev B. F*. Spin effects in reductive activation of O~ 2 by oxydase enzymes. 2002. *RIKEN REVIEW*. P. 147-149.

21. *Vovk A. I., Kharchenko O. V., Kharitonenko A. I. et all.* Hydrophobic nitroxyl radicals inhibit linoleyl alcohol oxidation by 5-lipoxygenase. *Journal of Bioorganic Chemistry*. 2004. V. 30, N 4. P. 391-395.

22. *Yurzhenko T., Tolopko D. K. & Puchin V.* Symposium: Problems of the Oxidation of Hydrocarbons (Problemy okisleniya uglevodorodov). 1954. *Izd. Akad. Nauk SSSR*. C. 145.

23. *Кучер Р. В., Юрженко А. И., Ковбуз М. А.* Окисление кумола молекулярным кислородом в эмульсиях в присутствии различных эмульгаторов. *Доклады Академии наук*. 1957. Т. 117, № 4. С. 638-640.

24. *Voronov S., Samaryk V., Roiter Y. et all.* Compatibilization of polymer blends with high-molecular-weight peroxides. *Journal of applied polymer science*. 2005. V. 96, N 1. P. 232-242.

25. *Chernyak B. I., Nikipanchuk M. V., Mishchenko G. M. et all.* Kinetics of the liquid-phase oxidation of cyclooctene in the presence of MnO2. *Kinetics and catalysis*. 2000. V. 41, № 4. P. 457-461.

26. *Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M. et all.* Surface-active metal-coordinated oligoperoxidic radical initiators. I. The interrelation between the

microstructure of ditertiary oligoperoxides and their ability to form stable metal complexes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2000. V. 38, № 3. P. 516-527.

27. *Klyuchkivskii A., Yatchishin I., Tolopko D. et all.* Kinetics And Mechanism Of Liquid-Phase Oxidation Of Ethacrolein. *Kinetics and Catalysis.* 1975. V. 16, N 3. P. 520-524.

28. *Pazderskaya I., Pikh Z. G., Samarik V. & Tolopko D. K.* Cinétique et mécanisme de la réaction de l'octène-1 avec les peracides. *Žurnal fizičeskoj himii*. 1986. V. 60, N 8. P. 1872-1876.

29. *Reshetnyak O. V., Koval'chuk E. P., Skurski P. et all.* The origin of luminescence accompanying electrochemical reduction or chemical decomposition of peroxydisulfates. *Journal of luminescence*. 2003. V. 105, N 1. P. 27-34.

30. *Makitra* R., Turovsky A., Zaikov G. (2004). 3.2. Homolytical reactions. *Correlation Analysis in Chemistry of Solutions*, 101.

31. *Medvedevskikh Y. G., Kytsya R., Holdak O. S.* Kinetics of Bimolecular Radicals Decay in Different Polymeric Matrixes. *Polymer and Biopolymer Analysis and Characterization*. 2007. 139.

32. *Pokutsa A. P., Zaborovskii A. B., Sheparovich R. B. et all.* Effect of Quinones on the Cobalt (II) Acetate–Catalyzed Mild Oxidation of Cyclohexane with Hydrogen Peroxide in Acetic Acid. *Kinetics and catalysis*. 2003. V. 44, N 1. P. 121-128.

33. *Flyunt R., Leitzke A., Mark G. et all.* Determination of• OH, O2•-, and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107, N 30. P. 7242-7253.

34. *Flyunt R., Makogon O., Naumov S. et all.* Reactions of halogenated hydroperoxides and peroxyl and alkoxyl radicals from isoflurane in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007. V. 111, N 45. P. 11618-11625.

35. *Fliount R., Makogon O. Asmus K. D.* On the Role of Superoxide in the Radical-Induced Degradation of Halogenated Organic Compounds. Evidence for Cross-Termination between O2•-and Halogenated Peroxyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A.* 1997. V. 101, N 19. P. 3547-3553.

36. *Flyunt R., Makogon O., Schuchmann M. N. et all.* OH-Radical-induced oxidation of methanesulfinic acid. The reactions of the methanesulfonyl radical in the absence and presence of dioxygen. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2001. V. 30, N 5. P. 787-792.

37. *Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun-Halaiska O. I.* Magnetically separable nanocatalyst Ag@ Ni for the liquid-phase oxidation of cumene. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. V. 54, № 4. P. 242-246.

38. *Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun O. I.* Silver nanoparticle catalysis of the liquid-phase radical chain oxidation of cumene by molecular oxygen. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2017. V. 52, № 6. P. 369-374.

39. *Цьолковский Т. И., Мулява М. П., Щемелев,Г. В., Шевчук, В. У.* Сравнительное изучение самовоспламенения этилен-и пропиленкислородных смесей при атмосферном давлении. *Физика горения и взрыва.* 1981. Т. 17, № 1. С. 42-46.

40. *Шевчук Й. П., Кучер Р. В., Капкан Л. М.* Дослідження впливу середовища на реакцію ініціювання при окисленні дифенілетану. *Доп. АН УРСР.* 1968. Сер. Б. № 6. С. 562-566.

41. *Moin F. B.* Calculation of the activation energy of elementary gas reactions [Расчет энергии активации элементарных газовых реакций]. *Doklady Akademii Nauk SSSR.* 1965. V.161, N 2. P. 392-395.

42. *Mulyava M. P., Moin F. B.* On the relationship between activation energy and the structure of the activated complex in hydrogen atom abstraction reactions [О взаимосвязи между энергией активации и строением активированного комплекса в реакциях отрыва атома водорода свободными радикалами]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 1967. V. 41, N 7. P. 1730-1734.

43. *Moin F. B., Mulyava M. P.* Calculation of activation energy for radical addition reactions to double bonds [Расчет энергии активации радикальных реакций присоединения по двойным связям]. *Kinetika i Kataliz.* 1970. V. 11, N 5. P. 1125-1130.

44. *Agarwal R. G., Coste S. C., Groff B. D. et all.* Free energies of proton-coupled electron transfer reagents and their applications. *Chemical Reviews.* 2022. V. 122, № 1. P. 1-49.

45. *Boyd E. A. & Peters J. C.* Sm(II)-mediated proton-coupled electron transfer: Quantifying very weak N–H and O–H homolytic bond strengths and factors controlling them. *Journal of the American Chemical Society.* 2022. V. 144, N 46. P. 21337-21346.

46. *Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М., Опейда И.А.* Соокисление кумола и этилбензола с адамантаном. *Нефтехимия.* 1984. Т.24, № 3. С. 411-414.

47. *Kucher R. V., Flyunt R. I., Timokhin V. I.* Kinetics of the liquid-phase oxidation of tri- and tetra-chloroethylenes. *Kinet. Katal.* 1987. V. 28. P. 979-981.

48. *Timokhin V. I., Regner M., Motagamwala A. H. et all.* Production of p-coumaric acid from corn GVL-lignin. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 17427-17438.

49. *Karle, S. D., Timokhin V. I. et all.* Production of biomass-derived p-hydroxybenzamide: synthesis of p-aminophenol and paracetamol. *ChemSusChem* . 2024. V. 17, art. no. e202400234.

Розділ 10
СТАНОВЛЕННЯ ТА РОЗВИТОК НАУКОВОГО НАПРЯМУ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПРАВЛЕНИХ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОСИСТЕМ У ВІДДІЛЕННІ ФХГК ІнФОВ НАН УКРАЇНИ

***Лілія БАЗИЛЯК*[1,2], *Андрій ФЕДОРЧУК*[1], *Ігор ГАЛАТИН*[1], *Ярослав ПІЛЮК*[1], *Ірина БАЛАШОВА*[1], *Андрій КИЦЯ*[1]**

[1]*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України*
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com

[2]*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка Національної академії наук України*
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна

У розділі висвітлено становлення та розвиток наукового напряму "*Дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем*" у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Формування цього напряму закономірно пов'язане з попередніми дослідженнями фізико-хімічних процесів у складних гетерогенних системах, які від самого початку діяльності установи становили один із важливих напрямів її наукової роботи. Зокрема, досліджувалися радикальна полімеризація в гетерогенних системах, реакційна здатність і будова полімерних міжфазних шарів, створення нових композиційних матеріалів та закономірності формування їхніх властивостей. Зазначені дослідження сформували наукову традицію, що стала підґрунтям подальшого розвитку Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України – встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів у складних системах і взаємозв'язків між умовами їх формування, структурою та властивостями кінцевого матеріалу. Подальший розвиток цієї тематики зумовив перехід від вивчення макроскопічних композиційних матеріалів і полімерних багатофазних структур до дослідження процесів формування речовини на нанорівні. Саме в цьому контексті сформувався новий науковий напрям "*Дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем*", принциповою особливістю якого є розгляд наноматеріалу не лише як кінцевого об'єкта дослідження, але як результату сукупності взаємопов'язаних фізико-хімічних процесів, закономірності перебігу яких визначають його склад, структуру та, як наслідок, функціональні властивості.

Вступ

Формування нового наукового напряму у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України стало закономірним продовженням багаторічних системних досліджень фізико-хімічних процесів у складних гетерогенних системах. Від перших років діяльності Установи одним із пріоритетних напрямів її наукової роботи було дослідження закономірностей радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та структурно-функціональних особливостей полімерних міжфазних шарів, а також розроблення нових композиційних матеріалів і встановлення взаємозв'язку між їхньою структурою та властивостями. Важливу роль у становленні та розвитку цього наукового напряму відіграли академік Роман КУЧЕР, доктор хімічних наук Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ та професор Анатолій ТУРОВСЬКИЙ. Їхні фундаментальні та прикладні дослідження заклали підґрунтя для формування наукової традиції, яка надалі визначила один із ключових векторів розвитку Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України. Ця традиція ґрунтувалася на комплексному вивченні закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів у складних багатокомпонентних системах та встановленні взаємозв'язків між умовами їх формування, структурою та властивостями кінцевого матеріалу. Саме така методологічна послідовність – *від дослідження фундаментальних закономірностей перебігу процесів до цілеспрямованого регулювання структури та властивостей матеріалів* – створила наукове підґрунтя для подальшого формування нового напряму досліджень у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України – "*Дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем*". Водночас, накопичений досвід дослідження гетерогенних систем, міжфазних явищ і полімеризаційних процесів забезпечив необхідну основу для розвитку нових підходів до створення функціональних матеріалів із наперед заданими властивостями. Подальший розвиток цього наукового напряму закономірно зумовив перехід від дослідження макроскопічних композиційних матеріалів і полімерних багатофазних структур до вивчення закономірностей формування речовини на нанорівні. У цьому контексті і сформувався новий науковий напрям, методологічною основою якого стало розуміння наноматеріалу не лише як кінцевого об'єкта дослідження, а як результату взаємопов'язаного комплексу фізико-хімічних процесів, що відбуваються на різних стадіях його формування. Саме

розуміння і встановлення закономірностей перебігу цих процесів і дає змогу розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу, складом і структурою наноматеріалу та його функціональними властивостями.

Однією з перших праць, безпосередньо пов'язаних із формуванням цього наукового напряму, стало дослідження синтезу наночастинок срібла за модифікованим методом *Туркевича*, результати якого було представлено у 2011 р. [1]. Подальші дослідження були спрямовані вже не лише на одержання наночастинок, але і на встановлення фізико-хімічних закономірностей процесів їхнього формування. Зокрема, у 2013 р. опубліковано результати дослідження кінетики зародження нової фази в реакції відновлення іонів срібла гідразином [2]. Таким чином, вже на ранньому етапі становлення цього наукового напряму простежується характерна для Установи методологічна послідовність, започаткована її засновником, академіком Романом КУЧЕРОМ: від розроблення способів одержання нових матеріалів – до встановлення закономірностей фізико-хімічних процесів, що визначають особливості їхнього формування, структуру та функціональні властивості.

Незважаючи на тривалу історію досліджень колоїдних систем та значний обсяг накопичених експериментальних даних у галузі нанохімії, фундаментальні закономірності формування наноматеріалів далеко не в усіх випадках можна вважати остаточно встановленими. Особливо дискусійними залишаються механізми зародження та росту наночастинок, роль проміжних форм, а також характер взаємодії між компонентами реакційної системи. Показово, що навіть для одних із найбільш досліджених металевих наносистем – наночастинок срібла та золота – окремі фундаментальні аспекти механізмів їх утворення та функціонування і досі залишаються предметом наукової дискусії. Це свідчить про необхідність подальшого поглибленого дослідження фізико-хімічних процесів, що визначають закономірності формування наноматеріалів, зокрема на стадіях зародження нової фази та її подальшого росту.

Окрему зацікавленість становлять багатокомпонентні, зокрема поліметалеві, наносистеми. Поєднання різних металів дає змогу істотно розширити діапазон їхніх структурних і функціональних характеристик. При цьому властивості таких систем визначаються не лише природою компонентів та їхнім співвідношенням, але також і способом синтезу, умовами відновлення, характером міжметалевої взаємодії, впливом середовища, а також особливостями формування поверхні наночастинок.

Практично необмежена кількість варіацій цих параметрів зумовлює високе структурне та функціональне різноманіття. Водночас, така багатоваріантність істотно ускладнює прогнозування результатів синтезу за умов лише емпіричного підбору.

Однією з ключових фундаментальних проблем у цьому контексті залишається встановлення механізмів зародження та росту металевих наночастинок. Щодо умов гомогенної нуклеації, то в сучасній літературі співіснують різні уявлення про послідовність процесів, що приводять до формування стабільного нанорозмірного зародка. Поряд із класичною моделлю *Ла-Мера*, яка передбачає утворення критичних зародків після досягнення певного рівня пересичення, розглядаються ступеневі та неклассичні механізми, що включають формування і трансформацію проміжних кластерних або інших субкритичних структур. Ще складнішою є ситуація за гетерогенного формування наночастинок. Наявність твердої поверхні або іншої фази принципово змінює умови зародження та росту нової фази, оскільки до процесів масоперенесення та хімічних перетворень додаються адсорбція, взаємодія прекурсорів із поверхнею, зміна локальних концентрацій і енергетичних характеристик зародків. Попри велику кількість робіт, присвячених синтезу наночастинок на різноманітних носіях і поверхнях, механізми таких процесів часто описують переважно якісно. Систематичні дослідження кінетичних і термодинамічних закономірностей, які дозволили б безпосередньо пов’язати характеристики поверхні з параметрами формування наночастинок, мають здебільшого фрагментарний характер.

Зазначена проблема має не лише фундаментальне, але також вагоме прикладне значення. Без розуміння фізико-хімічних закономірностей формування наночастинок цілеспрямований синтез матеріалів із заданими характеристиками значною мірою ґрунтується на емпіричному підході. Натомість встановлення взаємозв’язків між термодинамікою та кінетикою процесу, природою компонентів і поверхні, умовами нуклеації і росту та структурою кінцевого наноматеріалу створює основу для переходу від підбору умов синтезу до його науково обґрунтованого прогнозування.

Таким чином, одним із ключових завдань фізичної хімії наносистем є з'ясування механізмів і закономірностей формування металевих наночастинок у гомогенних та гетерогенних середовищах, а також визначення чинників, які забезпечують цілеспрямоване формування їхнього складу,

структури та властивостей. Саме розв'язанню цієї проблеми присвячено значну частину досліджень у межах нового наукового напряму Відділенян ФХГК ІнФОВ НАН України – "*Дослідження спрямованих процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем*".

Нижче розглянуто основні фізико-хімічні закономірності процесів утворення металевих наночастинок, а також висвітлено результати власних досліджень, спрямованих на поглиблення розуміння механізмів формування металевих наносистем.

Термодинамічні аспекти нуклеації металевих наночастинок

Одними з визначальних чинників, що зумовлюють характеристики наночастинок, є кінетичні та термодинамічні параметри процесів зародження і росту нової фази. Основні постулати класичної теорії нуклеації (КТН), сформульовані *Гіббсом* і *Фольмером*, дотепер залишаються фундаментальною базою для опису термодинаміки утворення нової фази [3]. Згідно з КТН, термодинаміка утворення нової фази під час кристалізації в розчинах описується як різниця між роботою утворення поверхні та роботою перенесення речовини з рідкої фази до твердої:

$$\Delta G = S\sigma - \Delta\mu n, \qquad (1)$$

де ΔG – зміна вільної енергії Гіббса; S – площа поверхні зародка; σ – поверхневий натяг; n – кількість частинок (атомів) у зародку; $\Delta\mu$ – різниця хімічних потенціалів частинок у вихідній та новій фазах.

$$\text{Оскільки } n = \frac{4}{3}\pi r^3 / V_m \text{ і } S = 4\pi r^2, \qquad (2)$$

$$\text{то } \Delta G = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\Delta\mu\pi r^3 / V_m. \qquad (3)$$

Тут V_m – молярний об'єм конденсованої фази, а r – її радіус.

Максимум ΔG досягається за умови $\partial\Delta G/\partial r = 0$ при $r = r_{cr}$ (r_{cr} – критичний радіус зародка). Відповідно, значення зміни вільної енергії Гіббса і r_{cr} для критичного зародка записуються як:

$$\Delta G_{cr} = \frac{4}{3}\pi r_{cr}^2\sigma \qquad (4)$$

$$r_{cr} = 2\sigma V / \Delta\mu \qquad (5)$$

Імовірність W утворення зародків визначається виразом:

$$W \propto \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{RT}\right\} \tag{6}$$

Однак, використовуючи лише рівняння (6), розрахувати кількість утворених в системі зародків неможливо. Для вирішення цієї проблеми нашою науковою групою під керівництвом доктора хімічних наук Юрія МЕДВЕДЕВСЬКИХ у 2014 році був запропонований наступний підхід [4].

Приймемо, що величина $\exp\{-\Delta G_{cr}/RT\}$ характеризує ймовірність утворення одного зародка в об'ємі, що відповідає критичному зародку, $4/3\pi r^3_{cr}$. Тоді концентрація зародків критичного розміру N_{cr}, тобто кількість таких зародків в одиниці об'єму розчину, визначатиметься як:

$$N_{cr} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma r_{cr}^2}{3RT}\right\} \tag{7}$$

Слід зазначити, що для "мікропростору" величина поверхневого натягу є функцією радіуса частинки та описується рівнянням *Гіббса–Толмена–Кеніга–Баффа* (ГТКБ) [5, 6]:

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dr} = \frac{\frac{2\delta}{r^2}\left(1+\frac{\delta}{r}+\frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}{1+\frac{2\delta}{r}\left(1+\frac{\delta}{r}+\frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}, \tag{8}$$

де δ – *товщина Толмена*, яка характеризує товщину міжфазної області. Розв'язок цього рівняння у наближенні $1 << \delta/r$ був запропонований *Толменом* [5]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \left(1+\frac{2\delta}{r}\right)^{-1}. \tag{9}$$

Тут σ_∞ – значення поверхневого натягу над пласкою поверхнею.

Однак, при зменшенні розміру частинок до нанорівня, значення радіусу та товщини *Толмена* будуть співмірними. Тому для опису поверхневого натягу нанорозмірних частинок доцільно використовувати повний розв'язок рівняння ГТКБ [6]:

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_\infty r}{\delta} \exp\left(- \sum_{k=1}^{3} \frac{z_k^2 \ln\left(\frac{r}{\delta} - z_k \right)}{3z_k^2 + 4z_k + 2} \right). \qquad (10)$$

Тут: z_k = {–0,558; –0,721 + i0,822; –0,721 – i0,822} – корені кубічного рівняння $3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0$.

Для розв'язання рівнянь (7) і (10) необхідно зробити наступні припущення:

i) агломерація частинок під час їх росту відсутня;

ii) після формування зародків наночастинок нуклеація припиняється, тобто кількість частинок в системі залишається постійною, а концентрація зародків приймається рівною до концентрації отриманих частинок.

З врахуванням наведених припущень розраховані значення r_{cr}, які становлять 0,26–0,27, 0,26–0,31 і 0,27–0,29 нм для міді, срібла і золота відповідно [7], які є близьким до радіусів першого "магічного кластера" [8], тобто з високою імовірністю можна припустити, що критичним зародком при формуванні наночастинок міді, срібла або золота є нанокластер, який складається з 13 атомів.

Водночас, значення поверхневого натягу для критичного зародка можна вважати деякою формальною величиною, оскільки за таких малих розмірів частинок поняття поверхневого натягу набуває значною мірою формального характеру. Крім того, при переході до нанорозмірного масштабу стає принциповою дискретність речовини: критичний зародок є не макроскопічною фазою з безперервно змінними термодинамічними параметрами, а кластером, що складається з обмеженої кількості атомів. Тому отримані результати слід розглядати не як завершений опис механізму утворення наночастинок, а як один із підходів до встановлення термодинамічних передумов формування нової фази. Особливо складною ця проблема стає при переході від термодинамічної оцінки критичного зародка до реального процесу формування наночастинок, оскільки необхідно враховувати кінетичні закономірності нуклеації та росту, а також взаємозв'язок між цими процесами.

Кінетика зародження і росту нової фази

Для опису кінетики гомогенної нуклеації відомо багато підходів, основу яких закладено класичними роботами *Фольмера*, *Зельдовича*, *Беккера* та *Дерінга* [9]. В цих моделях утворення зародка розглядається як флуктуаційний процес, в ході якого у метастабільній системі виникають мікростани з підвищеною вільною енергією. Досягнення зародком критичного розміру відповідає подоланню енергетичного бар'єра, після чого його подальший ріст стає термодинамічно вигідним.

Окремий підхід до опису кінетики фазових перетворень запропонували *Колмогоров*, *Джонсон* і *Мел* [10]. Розроблена ними модель призначена для опису кінетики кристалізації та фазових перетворень і ґрунтується на статистичному розгляді зародження та росту нової фази. Хоча цей підхід не був безпосередньо орієнтований на синтез металевих наночастинок у розчинах, його положення стали важливою складовою загального розвитку уявлень про кінетику фазових перетворень.

Інший підхід до опису формування зародків нової фази пов'язаний із моделлю *Сціларда* і *Фаркаша* [11, 12]. Згідно з нею, речовина в метастабільному стані перебуває у вигляді окремих молекул та агрегатів, а збільшення агрегатів відбувається послідовним приєднанням окремих молекул:

$$A_1 + A_1 \Leftrightarrow A_2 \qquad (11.1)$$

$$A_2 + A_1 \Leftrightarrow A_3 \qquad (11.2)$$

$$A_3 + A_1 \Leftrightarrow A_4 \qquad (11.3)$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots$$

$$A_{n-1} + A_1 \Leftrightarrow A_n \qquad (11.4)$$

При чому, такі процеси описуються з використанням постулатів хімічної кінетики, а утворення критичного зародка ($A_{n)}$ відбувається після подолання ним енергетичного бар'єру ΔG_{cr}. Після досягнення критичного розміру починається переважно ріст частинки за рахунок приєднання нових структурних одиниць. Зі збільшенням концентрації зародків та їх росту, пересичення системи зменшується, що призводить до припинення нуклеації.

Водночас, сучасні дослідження і моделювання процесів зародження і росту нової фази вказують на те, що для опису кінетики формування наночастинок металів в розчинах, пряме застосування класичних

підходів є ускладненим [13] і вимагає прийняття великої кількості припущень. Тому в окремих випадках доцільніше використовувати постулати хімічної кінетики, які враховують хімічні перетворення прекурсорів.

На даний час у літературі зустрічаються різні підходи до опису процесів формування металевих наночастинок, серед яких на особливу увагу заслуговують різні модифікації моделі *ЛаМера* та альтернативна до неї модель, запропонована *Мурель А. Ватцкі* та *Річардом Г. Фінке* у 1997 році і вдосконалена впродовж 2001–2020-х років.

Нижче ці підходи розглянуто детальніше, оскільки на їх прикладі виразно проявляються різні уявлення про механізми процесів нуклеації та росту металевих наночастинок.

Використання моделі ЛаМера для опису формування наночастинок металів

Для опису формування наночастинок різної природи часто використовується модель, яка вперше була запропонована проф. *Віктором ЛаМером* у 1950 році [14] для опису формування монодисперсних колоїдних частинок сірки. Така модель базується на постулатах класичної теорії нуклеації і може бути представлена як послідовність трьох основних стадій (рис. 1): I) різке зростання концентрації мономеру до критичної концентрації пересичення (C_{cr}), необхідної для зародкоутворення; II) швидка, або миттєва, нуклеація, що супроводжується зниженням концентрації мономеру; III) зникнення пересичення розчину, припинення утворення нових зародків та подальший ріст частинок шляхом дифузійно-контрольованого приєднання мономеру до їх поверхні.

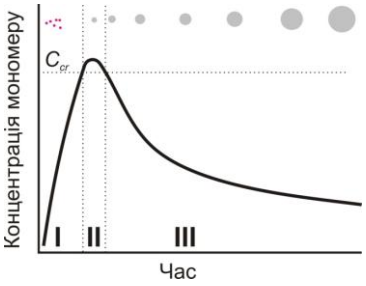


Рис. 1. Схематичне зображення зміни концентрації мономеру в часі згідно з схемою *ЛаМера* [14].

При зниженні концентрації мономеру ймовірність приєднання нових його молекул до зростаючої частинки зменшується, внаслідок чого подальший ріст частинок може відбуватися також за рахунок їх агрегації.

Для кількісного опису такої кінетичної схеми проф. *Сугімото* запропонував систему рівнянь [15]:

$$\frac{dC}{dt} = Q - j \cdot n - G \cdot P$$
$$\frac{dP}{dt} = j \qquad (12)$$

Тут Q – швидкість подачі речовини в реакційну зону, j – швидкість нуклеації, n – розмір критичного зародка, G – швидкість росту частинки, P – концентрація частинок.

Дана схема досить успішно використовується для опису процесів нуклеації і росту наночастинок галогенідів срібла [15], NaCl [16], Fe_3O_4 [17] та ін., які отримують за швидкими іонобмінними реакціями. У таких випадках формування мономеру відбувається швидко, що добре узгоджується з основними положеннями схеми *ЛаМера*.

Водночас, використання моделі *ЛаМера* для опису кінетики формування власне металевих наночастинок, у яких утворення мономеру (атомів металу) не є миттєвим, є значно складнішим. Зокрема, в [18] модель *ЛаМера* використана для опису індукованого $SnCl_2$ синтезу наночастинок платини. Незважаючи на високу швидкість реакції розпаду комплексу [$n$$SnCl_2$ – $PtCl_2$] за температури понад 100 °С, на кінетичних кривих простежується індукційний період, який незадовільно описується теоретичною кривою. Що ж стосується повільніших процесів, наприклад формування наночастинок золота [19] чи срібла [20], то використання моделі *ЛаМера* є лише якісним, без кількісної оцінки параметрів процесу.

Формальна автокаталітична модель формування наночастинок металів

Іншою широко вживаною схемою для опису кінетики формування наночастинок металів є псевдо-гомогенна автокаталітична модель. Така модель складається з двох послідовних стадій – повільної нуклеації з константою швидкості $k_{1,obs}$ та швидкого автокаталітичного росту наночастинок з константою швидкості k_g:

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k1,obs} B \\ &A + B \xrightarrow{kg} 2B \end{aligned}, \qquad (13)$$

де А – прекурсор, В – атом металу в складі наночастинки.

Використання псевдо-гомогенної автокаталітичної схеми для опису S-подібної кінетичної кривої формування наночастинок металів вперше було запропоновано *Мурель Ватзкі* та *Річардом Фінке* у 1997 році [21], а тому в літературі її досить часто називають "*моделлю Фінке-Ватзкі*" (FW-2). Дана модель позиціонується авторами як альтернатива класичному механізму *ЛаМера* і ґрунтується на двох принципових положеннях:

- утворення зародків нової фази не є швидким або миттєвим процесом, зумовленим досягненням критичного перенасичення, а відбувається безперервно;
- ріст наночастинок має автокаталітичний характер, тобто поверхня вже утворених частинок каталізує подальше перетворення прекурсору.

Незважаючи на простоту FW-2, ця схема стала основою для подальшого розвитку формальних кінетичних моделей формування наночастинок металів. Зокрема, у 2001 році запропоновано тристадійну модель, яка додатково враховує агрегацію наночастинок [22]. У 2005 році запропоновано чотиристадійну модель, у якій враховано вторинну агломерацію частинок [23], а в 2016 році – модель, яка додатково передбачає автокаталітичний ріст агломератів [24].

Авторами також досліджувався вплив домішок-забруднень на кінетику формування та розподіл частинок за розмірами [25]. Показано, що за присутності домішок зростає спостережувана константа швидкості нуклеації $k_{1,obs}$, середній діаметр наночастинок іридію практично не змінюється, але зростає їх полідисперсність.

Важливим аспектом розвитку FW-моделей стала також спроба авторів переосмислити саму термінологію опису процесу нуклеації. На основі аналізу кінетичних кривих формування нанокластерів Ir_{300} було запропоновано розглядати нуклеацію як формальну реакцію другого порядку за прекурсором [26]. Для опису цієї концепції введено терміни KEN (*kinetically effective nucleus*) – порядок реакції зародження за прекурсором, CEN (*catalytically effective nucleus*) [27] та FOC (*first observable cluster*) [26]. Проте ці терміни не набули широкого застосування.

Основною перевагою FW-моделей є їх здатність з високою точністю описувати S-подібні кінетичні криві формування наночастинок металів. Використання різних варіантів FW-моделей дає змогу за характером їх відповідності експериментальним кінетичним кривим отримувати певну інформацію щодо перебігу процесів росту та агрегації час-

тинок [28, 29]. Водночас формальний характер цих моделей не дає змоги однозначно пов'язати спостережувані кінетичні параметри з характеристиками отримуваного колоїдного розчину, а саме концентрацією та розміром частинок.

Для вирішення цього завдання нашою науковою групою запропоновано підхід, що ґрунтується на поєднанні положень моделі *Сіларда–Фаркаша* та схеми FW-2. Квантово-хімічні розрахунки термодинаміки і кінетики формування кластеру Ag_4 показали, що 1) приєднання іона срібла до зростаючого кластеру є термодинамічно сприятливішим, ніж приєднання атома срібла до незарядженого кластеру Ag_n^0, причому ΔG^0 приєднання Ag^+ зростає зі збільшенням n [30], 2) асоціація Ag_n^0 з атомами срібла відбувається з помітною енергією активації, а перехідний стан при взаємодії незаряджених кластерів з катіоном срібла не виявляється [31]. Це дає підстави розглядати реакції асоціації, покладені в основу моделі *Сіларда–Фаркаша* (11), як такі, що перебігають переважно у прямому напрямку. З врахуванням цих результатів, а також даних щодо існування в розчинах заряджених [32–34] та незаряджених [35] кластерних інтермедіатів Ag_n^{x+} ($n \geq 2$), при побудові моделі було прийнято такі припущення [36, 37]:

- формування наночастинок срібла за умов гомогенної нуклеації відбувається як послідовність стадій зародження та автокаталітичного росту;
- зародження нової фази є пролонгованим, а не миттєвим процесом;
- формування критичного зародка відбувається у квазістаціонарному режимі;
- більш імовірним шляхом утворення зародка наночастинки є приєднання іона срібла до зростаючого незарядженого кластеру з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона.

В межах цих припущень отримано кінцеві рівняння, що дають змогу за значеннями спостережуваних констант швидкостей зародження та росту визначати концентрацію ([*CN*]) утворюваних наночастинок срібла і їх середній розмір (*r*) [36, 37]:

$$[CN] = \frac{k_{1,obs}}{k_g} \times \ln\left(\frac{[A^0]_0 k_g}{k_{1,obs}}\right) \qquad (14)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4}\frac{n\cdot[A^0]_0 M_{Ag}}{\pi\cdot\rho_{Ag}\cdot[CN]\cdot N_A}} \qquad (15)$$

Тут $[A^0]_0$ – вихідна концентрація прекурсору, n – кількість атомів в критичному зародку.

Отримані рівняння були перевірені на прикладі літературних даних для наночастинок срібла та іридію.

Таблиця 1. Співвідношення констант швидкостей зародження і росту та експериментальні (ТЕМ) і розраховані середні діаметри наночастинок.

Елемент	$k_{1,obs}/k_g$	*d(TEM)*, нм	d_{calc}, нм	Джерело
Узгоджується				
Срібло	$(3.7–8.4)\times10^{-7}$	2.0±1.2	2.2 – 2.7	[36]
	$(1.7–1.8)\times10^{-6}$	1.6±0.6	2.1 – 2.2	
	$(9.5–22)\times10^{-6}$	2.6±1.4	2.0 – 2.6	[38]
	$(2.8–5.4)\times10^{-6}$	2.6±1.3	2.1 – 2.5	
	$(4.6–8.1)\times10^{-6}$	2.6±1.2	2.2 – 2.6	
Іридій	$(1.3–1.6)\times10^{-6}$	2.1±0.4	2.2 – 2.3	[26]
	$(4.4–8.3)\times10^{-6}$	1.8±0.3	1.9 – 2.3	
	$(9–28)\times10^{-6}$	2.2±0.4	1.7 – 2.3	
Не узгоджується				
Срібло	$(2–6)\times10^{-11}$	22 ± 6	34 – 57	[39]
	$(2–12)\times10^{-10}$	16 ± 4	21 – 35	
	$(5–13)\times10^{-10}$	15 ± 3	18 – 29	
	$(7–42)\times10^{-11}$	19 ± 5	20 – 38	
	$(3–12)\times10^{-11}$	20 ± 5	30 – 50	
	$(4–19)\times10^{-11}$	20 ± 7	25 – 44	

Виявлено (табл. 1), що запропоновані рівняння задовільно узгоджуються з експериментальними даними для випадку формування малих наночастинок із середнім розміром до 3–5 нм, однак у випадку формування наночастинок більшого розміру, понад 10 нм, розраховані значення середнього діаметру істотно перевищують експериментальні [40]. Таке обмеження запропонованої моделі, на нашу думку, пов’язане з різким зниженням частки поверхневих атомів при збільшенні розміру

частинки понад 3 нм, внаслідок чого спотворюється фізичний зміст константи росту.

Зважаючи на це обмеження та невизначеність фізичного змісту константи швидкості росту наночастинок, для випадку відновлення іонів срібла гідразином у присутності цитрату натрію проведено аналіз кінетичних даних та запропоновано кінетичну модель стадії росту наночастинок срібла. У запропонованій моделі процес росту включає послідовні стадії:

1) приєднання іона срібла до зростаючої наночастинки

$$Ag_s + Ag^+ \rightarrow Ag_s\text{-}Ag^+ \qquad (16.1)$$

2) адсорбція молекули гідразину

$$Ag_s\text{-}Ag^+ + N_2H_4 \rightarrow Ag_s\text{-}[Ag(N_2H_4)] \qquad (16.2)$$

3) розклад утвореного поверхневого комплексу в лужному середовищі

$$Ag_s\text{-}[Ag(N_2H_4)]^+ + OH^- \rightarrow Ag_s + H_2O + N_2H_3^{\bullet} + Ag_s \qquad (16.3)$$

Топологія такої схеми відображається графом (рис. 2).

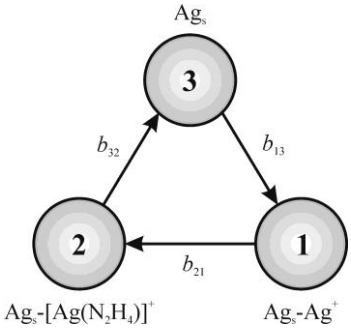


Рис. 2. Граф росту AgNPs. Тут 1 – $Ag_s\text{-}Ag^+$, 2 – $Ag_s\text{-}[Ag(N_2H_4)]^+$, 3 – Ag_s.

Відповідно, швидкість росту наночастиноксрібла описується рівнянням:

$$\frac{1}{\upsilon} = \frac{1}{k_{Ag} \cdot [Ag^+] \times S} + \frac{1}{k_{N2H4} \cdot [N_2H_4] \times S} + \frac{1}{k_{OH} \cdot [OH^-] \times S} \qquad (17)$$

Тут S – площа поверхні наночастинок.

Зіставлення розрахованих та експериментальних кінетичних даних показало їх добре узгодження у всьому дослідженому діапазоні концентрацій вихідних реагентів, що свідчить про адекватність запропонованої кінетичної моделі росту наночастинок срібла [39, 41].

Особливості формування наночастинок металів в гетерогенних системах

Одним із недоліків методів отримання наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації є низький вихід цільового продукту, що значно ускладнює виділення та очищення наночастинок для їх подальшого використання. Тому для отримання значних кількостей цільового продукту використовують методи синтезу наночастинок металів за умов їх гетерогенної нуклеації. Такі методи можна класифікувати за природою гетерогенних центрів, якими можуть бути як нерозчинні сполуки металів-прекурсорів, так і додатково внесені в систему центри кристалізації. У літературі досить широко описані способи отримання нановорошків металів відновленням розчинних або нерозчинних прекурсорів у гетерогенних системах. Однак, зважаючи на високу швидкість перебігу таких процесів, а також труднощі моніторингу зміни концентрацій реагентів у таких системах, кінетичні закономірності формування наночастинок металів за умов їх гетерогенної нуклеації вивчені недостатньо. Нашою науковою групою досліджено закономірності формування наночастинок срібла та нікелю за умов гетерогенної нуклеації.

Зокрема, досліджено синтез наночастинок срібла відновленням іонів срібла гідразином за наявності додатково внесених центрів кристалізації діаметром близько 15 нм. Показано, що за досліджуваних умов кінетику відновлення срібла гідразином можна описати простим автокаталітичним рівнянням A + B $\rightarrow$ 2B, а для розрахунку теоретично очікуваного діаметру наночастинок можна використати рівняння [42]:

$$d_{\text{theor}} = d(\text{ЦКр})\left(\frac{[\text{Ag}^+]_0}{[\text{Ag}]^0_{\text{ЦКр}}}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (18)$$

Тут d(ЦКр) і $[\text{Ag}]^0_{\text{ЦКр}}$ – діаметр і концентрація (в одиницях моль/л) центрів кристалізації відповідно.

З використанням сканівної електронної мікроскопії показано, що, навіть за високих концентрацій реагентів, під час росту наночастинок срібла процеси агломерації є мінорними, оскільки значення теоретично розрахованого та експериментально визначеного середнього діаметру частинок практично збігаються між собою. Окрім того, отримувані таким чином нанопорошки срібла можуть бути редиспергованими у воді (рис. 3) [43].

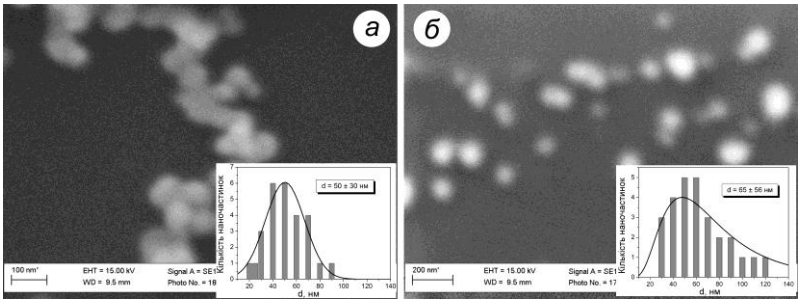


Рис. 2. СЕМ-зображення наночастинок срібла, отримані безпосередньо після синтезу (*а*) і редиспергування нанопорошку срібла у воді (*б*). Вставки – їх розподіл за розміром.

Проведені систематичні дослідження кінетики формування наночастинок нікелю за реакцією відновлення $Ni(OH)_2$ гідразином у розчинах етиленгліколю [44-46]. Встановлено, що порядки реакцій зародження та росту наночастинок за концентрацією прекурсору становлять 0,3 та 1 відповідно, а активаційні параметри цих стадій є практично однаковими і становлять 41 ± 2 і 43 ± 6 кДж/моль. На основі отриманих результатів запропонована наступна схема формування наночастинок нікелю:

1) часткове розчинення гідроксиду нікелю та модифікація поверхні частинок золю $Ni(OH)_2$ комплексом $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(surface)}$;

$$Ni(OH)_2 + xN_2H_4 \Leftrightarrow [Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)} \qquad (19.1)$$

2) розклад $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_2$ на поверхні частинок $Ni(OH)_2$ і формування зародків Ni_n^0 за реакцією:

$$[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(surface)} \rightarrow Ni^0 + xN_2 + (2x\text{-}1)H_2 + 2H_2O; \qquad (19.2)$$

3) ріст зародків від поверхні завдяки їх взаємодії з $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)}$,

$$Ni_n^0 + [Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)} \rightarrow Ni_{n+1}^0 + xN_2 + (2x\text{-}1)H_2 + 2H_2O; \qquad (19.3)$$

4) коагуляція зародків:

$$Ni_n^0 + Ni_m^0 \rightarrow Ni_{n+m}^0; \qquad (19.4)$$

5) ріст наночастинок нікелю від поверхні:

$$Ni_{n+m}^0 + [Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)} \rightarrow NiNP. \qquad (19.5)$$

Така схема узгоджується з отриманими кінетичними даними та дає змогу пов'язати встановлені кінетичні закономірності з послідовністю фізико-хімічних процесів формування наночастинок нікелю.

Перспективи практичного використання металевих наносистем

Встановлені закономірності процесів нуклеації та росту металевих наночастинок стали основою для розроблення контрольованих методів їх синтезу з регульованими складом, розміром і властивостями. Розроблені підходи були апробовані для одержання як моно-, так і біметалевих наносистем, які мають перспективи використання у різних функціональних матеріалах і процесах. Подальший розвиток цього напряму пов'язаний не лише з розширенням кола досліджуваних металевих систем, але й з пошуком нових областей їх практичного використання. Дослідження проводяться у тісній співпраці з провідними фахівцями у галузі хімії та наноматеріалознавства ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, ЛНУ імені Івана Франка, НУ "Львівська Політехніка", ЦНДІ ОВТ ЗСУ тощо, що дає змогу поєднувати дослідження закономірностей формування наносистем із розробленням матеріалів і технологій на їх основі.

Одним із напрямів практичного використання колоїдних систем та наночастинок на основі срібла є створення антимікробних препаратів широкого спектру дії. На основі проведених систематичних досліджень кінетики "зеленого" синтезу наночастинок срібла в розчинах рамноліпіду розроблено прототип проточного реактора для отримання колоїдних розчинів срібла [28] та показано їх високу ефективність щодо широкого кола грамнегативних і грампозитивних мікроорганізмів [47–49].

Синтезовані бікомпонентні наносистеми Ag-CuO показали перспективність використання у бактерицидних препаратах для захисту рослин [50, 51].

Наночастинки нікелю апробовано як металевий наповнювач із низьким порогом перколяції для електропровідних композицій. Показано, що низький поріг перколяції зумовлений самоорганізацією частинок наповнювача та формуванням тривимірної електропровідної сітки в полімерній матриці [52]. Крім того, показано здатність таких композитів поглинати високочастотне електромагнітне випромінювання [53].

Розширення функціональних можливостей металевих наносистем пов'язане з переходом від моно- до біметалевих систем, у яких поєднання двох металів дає змогу цілеспрямовано змінювати їх склад, струк-

туру та функціональні властивості. У межах цього напряму розроблені відтворювані методи "*gram-scale*" синтезу біметалевих наночастинок на основі нікелю, кобальту, міді та срібла за методом співосадження. Такі біметалеві наносистеми показали свою ефективність як перспективні кfталізатори генерування водню гідролізом боргідриду натрію (Ni-Co) [54], активні додатки до негативних електродів метал-гідридних батарей (Ni-Co, Ni-Cu) [55, 56], а також як компоненти мастильних матеріалів (Ag-Cu).

Іншим перспективним способом синтезу бі- та полікомпонентних наносистем є метод гальванічного заміщення [57–59]. Так, відновленням Pd^{2+} наночастинками срібла отримано наноструктури Ag-Pd типу "ядро–оболонка", які проявили високу каталітичну активність у процесі окиснення бензилового спирту молекулярним киснем [60]. Відновленням іонів срібла наночастинками нікелю отримано магнітосепарабельні каталітичні системи Ni-Ag, у яких срібло кристалізується у вигляді нанопластинок товщиною 8 нм [61]. Такі наносистеми проявили високу ефективність у процесах фото-Фентонівського окиснення метиленового синього [62] та ініційованого аеробного окиснення кумену [63]. Осадженням паладію на наночастинки нікелю [64] або біметалеві наночастинки Ni-Co [65, 66] синтезовано магнітосепарабельні каталізатори відновлення нітроароматичних сполук боргідридом натрію.

На даний час дослідження кінетики керованих процесів формування наносистем продовжуються та охоплюють різні підходи до їх синтезу – хімічне відновлення [67], електрохімічне осадження [61] та фотохімічне формування наносистем. Водночас розширюється коло досліджуваних елементів і композицій, урізноманітнюються можливості практичного використання отримуваних наносистем та поглиблюється співпраця з науковими установами та фахівцями суміжних галузей.

Висновки

Таким чином, обґрунтовано та послідовно розвинено науковий напрям – від з'ясування фундаментальних закономірностей нуклеації й росту металевих наночастинок – до керованого формування багатокомпонентних наносистем із заданою структурою та функціональними властивостями. Сформовано і систематизовано теоретично-експериментальну базу рідиннофазного керованого синтезу моно- та багатокомпонентних наносистем. Запропоновані фізико-хімічні моделі та методичні підходи

дозволили поглибити розуміння кінетики й термодинаміки фазоутворення та розробити низку відтворюваних методик одержання наноматеріалів.

Доведено високу ефективність і перспективи практичного застосування синтезованих моно-, бі- та трикомпонентних наносистем за кількома ключовими напрямами – як високоактивних антимікробних засобів, як магнітосепарабельних каталітичних систем для процесів "зеленої" хімії та водневої енергетики, як електропровідних композиційних матеріалів із вираженими екранувальними властивостями.

Започаткований напрям зберігає високий потенціал розвитку за рахунок розширення спектра досліджуваних об'єктів, урізноманітнення методів синтезу та поглиблення міжінституційної співпраці для створення нових високоефективних матеріалів і технологій, послідовно розвивається від з'ясування закономірностей нуклеації та росту металевих наночастинок до керованого формування багатокомпонентних наносистем із заданою структурою та функціональними властивостями, що відкриває широкі перспективи для створення нових високоефективних матеріалів і пристроїв на їхній основі.

---

1. *Киця А. Р., Базиляк Л. І., Гринда Ю. М., Корній С. А.* Синтез наночастинок срібла за модифікованим методом Туркевича. *Зб. тез доповідей XIII наукової конференції "Львівські хімічні читання"*, Львів, Україна, 29 травня – 01 червня, 2011, с. НС2.

2. *Киця А., Гринда Ю., Базиляк Л., Медведевських Ю.* Кінетика зародження нової фази в реакції відновлення іонів срібла гідразином. *Вісн. Львів у-ту Сер. хім.*, 2013. Т. 54. С. 372–376.

3. *Thanh N. T, Maclean N., Mahiddine S.* Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.*, 2014. Vol. 114(15). P. 7610–7630. https://doi.org/10.1021/cr400544s

4. *Киця А. Р., Базиляк Л. І., Гринда Ю. М., Медведевських Ю. Г.* Кінетика дифузійно-контрольованої нуклеації ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі. Праці НТШ. Хімія і біохімія, 2014. Т. XL. С. 44–50.

5. *Tolman R. C.* The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.*, 1949. Vol. 17(3). P. 333–337. https://doi.org/10.1063/1.1747247

6. *Ru-Zeng Z., Xiao-Song W.* Thermodynamic theory of the Tolman's length. *Chin. Phys. B*, 2010. Vol. 19(7). P. 076801(1–4). https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/7/076801

7. *Kytsya A., Bazylyak L., Zavaliy I.* Numerical Simulations of the Kinetics of Metal Nanoparticles Formation. *Int. J. Chem. Kinet*., 2026. Vol. 58(10). P. 744–751. https://doi.org/10.1002/kin.70087

8. *Yao T., Sun Z., Li Y., Pan Z., Wei H., Xie Y., Nomura M., Niwa Y., Yan W., Wu Z., Jiang Y., Liu Q., Wei S*. Insights into initial kinetic nucleation of gold nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc*., 2010. Vol. 132(22). P. 7696–7701. https://doi.org/10.1021/ja101101d

9. *Ковальчук Є. П., Решетняк О. В.* Фізична хімія. ЛНУ ім. І. Франка, 2006, Львів.

10. William J., Mehl R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1939. Vol. 135. P. 416–442.

11. *Farkas L.* Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. *Z. Phys. Chem*., 1927. 125(1), 236–242. https://doi.org/10.1515/zpch-1927-12513

12. *Martin G*. Reconciling the classical nucleation theory and atomic scale observations and modeling. *Adv. Eng. Mater*., 2006. Vol. 8(12). P. 1231–1236. https://doi.org/10.1002/adem.200600247

13. *Takiya T., Furukawa K., Fukuda N., Han M., Yaga M.* Nucleation kinetics, size effects, and surface treatment. In: M. Aliofkhazraei (Ed.) Handbook of nanoparticles (pp. 1-17). Springer, 2016, Cham.

14. *LaMer V. K., Dinegar R. H*. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950. Vol. 72(11). P. 847–4854. https://doi.org/10.1021/ja01167a001

15. *Sugimoto T*. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 1987. Vol. 28. P. 65–108. https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80009-X

16. *Zimmermann N. E., Vorselaars B., Quigley D., Peters B.* Nucleation of NaCl from aqueous solution: Critical sizes, ion-attachment kinetics, and rates. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015. Vol. 137(41). P. 13352–13361. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08098

17. *Vreeland E. C., et al*. Enhanced nanoparticle size control by extending LaMer's mechanism. *Chem. Mater*., 2015. Vol. 27(17). P. 6059–6066. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02510

18. *John S. S., Nan Z., Hu N., Schaefer D. W., Angelopoulos A. P.* A nanoscale-modified LaMer model for particle synthesis from inorganic tin–platinum complexes. *J. Mater. Chem. A*, 2013. Vol. 1(31). P. 8903–8916. https://doi.org/10.1039/C3TA11552F

19. *Polte J., Ahner T. T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A. F., Kraehnert R.* Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. Vol. 132(4). P. 1296–1301. https://doi.org/10.1021/ja906506j

20. *Takesue M., Tomura T., Yamada M., Hata K., Kuwamoto S., Yonezawa T*. Size of elementary clusters and process period in silver nanoparticle formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. Vol. 133(36). P. 14164–14167. https://doi.org/10.1021/ja202815y

21. *Watzky M. A., Finke R. G*. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *J. Am. Chem. Soc*., 1997. Vol. 119(43). P. 10382–10400. https://doi.org/10.1021/ja9705102

22. *Widegren J. A., Aiken J. D., Özkar S., Finke R. G*. Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery of heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions. *Chem. Mater*., 2001. Vol. 13(2). P. 312–324. https://doi.org/10.1021/cm0006852

23. *Besson C., Finney E. E., Finke R. G*. Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis. *Chem. Mat*., 2005. Vol. 17(20). P. 4925–4938. https://doi.org/10.1021/cm050207x

24. *Özkar S., Finke, R. G*. Palladium(0) nanoparticle formation, stabiliza-tion, and mechanistic studies: Pd(acac)2 as a preferred precursor, $Bu_4N]\cdot 2HPO_4$ stabilizer, plus the stoichiometry, kinetics, and minimal, four-step mechanism of the palladium nanoparticle formation and subsequent agglomeration reactions. *Langmuir*, 2016. Vol. 32(15). P. 3699–3716. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00013

25. *Özkar S., Finke R. G*. Dust effects on nucleation kinetics and nanoparticle product size distributions: Illustrative case study of a prototype $Ir(0)_n$ transition-metal nanoparticle formation system. *Langmuir*, 2017. Vol. 33(26). P. 6550-6562. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01219

26. *Laxson W. W., Finke R. G*. Nucleation is second order: An apparent kinetically effective nucleus of two for $Ir(0)_n$ Nanoparticle formation from [(1,5-COD) $Ir^{I}\cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{8-}$ plus hydrogen. *J. Am. Chem. Soc*., 2014. Vol. 136(50). P. 17601–17615. https://doi.org/10.1021/ja510263s

27. *Watzky M. A., Finney E. E., Finke R. G*. Transition-metal nanocluster size vs formation time and the catalytically effective nucleus number: a mechanism-based treatment. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. Vol. 130(36). P. 11959–11969. https://doi.org/10.1021/ja8017412

28. *Bazylyak L. I., Kytsya A. R., Lyutyy P. Y., Korets'ka N. I., Pilyuk Y. V., Kuntyi O. I.* Silver nanoparticles produced via a green synthesis using the rhamnolipid as a reducing agent and stabilizer. *Appl. Nanosci*., 2023. Vol. 13(7). P. 5251–5263. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02751-9

29. *Базиляк Л., Киця А., Кунтий О., Корецька Н., Покиньброда Т., Прокопало А., Карпенко О*. Синтез та антимікробна активність наночастинок срібла, стабілізованих рамноліпідом. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім*., 2022. Т. 63. С. 363–372. https:/doi.org/10.30970/vch.6301.363

30. *Kytsya A., Bazylyak L., Pasternak O., Turovskii M*. Molecular modeling of Ag_4 cluster formation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 2021. Vol. 720(1). P. 17–25. https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905269

31. *Базиляк Л. І., Пастернак О. М., Киця А. Р., Кунтий О. І*. Квантово-хімічне моделювання утворення кластеру Ag_4. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім*., 2022. Т. 64. С. 342–348. https://doi.org/10.30970/vch.6401.342

32. *Henglein A., Linnert T., Mulvaney P*. Reduction of Ag^+ in Aqueous Polyanion Solution: Some Properties and Reactions of Long-Lived Oligomeric Silver Clusters and Metallic Silver Particles. *Ber. Bunsenges Phys. Chem*., 1990. Vol. 94(12). P. 1449–1457. https://doi.org/10.1002/bbpc.199000058

33. *Ershov B.G., Henglein A*. Time-resolved investigation of early processes in the reduction of Ag^+ on polyacrylate in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 1998. Vol. 102(52). P. 10667–10671. https://doi.org/10.1021/jp981907a

34. *Harada M., Inada Y., Nomura M*. In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009. Vol. 337(2). P. 427–438. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.035

35. *Buceta D., et al*. A Simple Entropic-Driving Separation Procedure of Low-Size Silver Clusters, Through Interaction with DNA. *ChemistryOpen*, 2021. Vol. 10(8). P. 760. https://doi.org/10.1002/open.202100028

36. *Kytsya A., Bazylyak L., Simon P., Zelenina I., Antonyshyn I*. Kinetics of Ag_{300} nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach. *Int. J. Chem. Kinet*., 2019. Vol. 51(4). P. 266–273. https://doi.org/10.1002/kin.21249

37. *Kytsya A., Bazylyak L., Kuntyi O*. Kinetic modeling of metal nanoparticles formation in solutions: A mini review. In Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology. Volume 25* (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York.

38. *Bazylyak L. I, Kytsya A. R, Lyutyy P. Y, Korets'ka N. I, Pilyuk Y. V, Kuntyi O. I.* Silver nanoparticles produced via a green synthesis using the rhamnolipid as a reducing agent and stabilizer. *Appl. Nanosci*., 2023. Vol. 13(7). P. 5251–5263. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02751-9

39. *Kytsya A., Bazylyak L., Hrynda Y., Horechyy A., Medvedevskikh Y*. The kinetic rate law for the autocatalytic growth of citrate-stabilized silver nanoparticles. *Int. J. Chem. Kinet*., 2015. Vol. 47(6). P. 351–360. https://doi.org/10.1002/kin.20913

40. *Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zavaliy I. Y*. Numerical simulations of the kinetics of metal nanoparticles formation. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2026. Vol. 58. P. 744–751. https://doi.org/10.1002/kin.70087

41. *Киця А. Р., Базиляк Л. І., Медведевських Ю. Г*. Моделювання кінетики росту наночастинок срібла у водних розчинах з використанням методу маршрутів. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім*., 2025. Т. 66. С. 259–267. http://dx.doi.org/10.30970/vch.6601.259

42. *Киця А. Р., Базиляк Л. І.* Кінетичні закономірності формування наночастинок срібла в присутності центрів кристалізації. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, 2017. Т. XLVIII. С. 56–63.

43. *Базиляк Л.* Контрольований синтез нанопорошків срібла. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 2018. Т. 59(2). С. 450–459. http://dx.doi.org/10.30970/vch.5902.450

44. *Побігун О., Базиляк Л., Киця А*. Кінетика формування субмікронних частинок нікелю в середовищі етиленгліколю. Вісн. Львів. у-ту Сер. хім., 2016. Т. 57(2). С. 527–533.

45. *Киця А., Побігун-Галайська О., Базиляк Л., Засадний Т., Вербовицький Ю., Лютий П*. Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив концентрації прекурсору і температури на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 2019. Т. 60(2). С. 421–427. https://doi.org/10.30970/vch.6002.421

46. *Киця А., Побігун-Галайська О., Базиляк Л., Березовець В., Вербовицький Ю*. Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив складу розчинника на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім*., 2018. Т. 59(2). С. 460–466. https://doi.org/10.30970/vch.5902.460

47. *Базиляк Л., Киця А., Кунтий О., Корецька Н., Покиньброда Т., Прокопало А., Карпенко О*. Синтез та антимікробна активність наночастинок срібла стабілізованих рамноліпідом. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім*., 2022. Т. 63. С. 363–372. https:/doi.org/10.30970/vch.6301.363

48. *Базиляк Л. І., Киця А. Р., Карпенко І. В., Карпенко О. В*. Синтез та антимікробна активність наночастинок срібла стабілізованих цитрат-аніонами. *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*, 2020. Т. LX.С. 127–135. https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.127

49. *Bazylyak L. I., Kytsya A. R., Karpenko O. V., Prokopalo A. M., Pokynbroda T. Ya., Mazur A. S., Kuntyi O. I.* Synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid biocomplex of microbial origin. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім*., 2020. Vol. 61(2). P. 404–413. https://doi.org/10.30970/vch.6102.404

50. *Базиляк Л. І., Киця А. Р., Лютий П. Я., Кунтий О. І., Прокопало А. М., Карпенко О. В*. Синтез та антимікробна активність розчинів бікомпонентних наночастинок Ag–CuO стабілізованих рамноліпідом. *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*, 2022. Т. LXX. С. 159–168. https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.159

51. *Базиляк Л., Киця А., Лютий П., Дождженик В., Прокопало А., Щеглова Н., Карпенко О., Кунтий О*. Синтез та антимікробна активність наночастинок CuO, стабілізованих рамноліпідним біокомплексом мікробного походження. *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім*., 2021. Т. 62(2). С. 311–321. https:/doi.org/10.30970/vch.6201.311

52. *Киця А., Базиляк Л., Побігун О*. Субмікронні частинки нікелю як наповнювачі для електропровідних полімерних композитів. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 2017. Т. 58(2). С. 442–449.

53. Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zirka A. L., Zavadskiy D. S., Zibin S. D., Pilyuk Ya. V., Vynar V. A., Podhurska V. Ya., Zavaliy I. Y. Nickel-containing composite material for electromagnetic radiation shielding. *Mater. Sci*., 2025. Vol. 61. P. 144–152. https://doi.org/10.1007/s11003-025-00984-x

54. *Kytsya A., Berezovets V., Verbovytskyy Y., Bazylyak L., Kordan V., Zavaliy I., Yartys V.* Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of $NaBH_4$. *J. Alloys Compnd*., 2022. Vol. 908. P. 164484. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484

55. *Kytsya A. R., Verbovytskyy Y. V., Vlad H. I., Bazylyak L. I., Kordan V. M., Berezovets V. V., Zavaliy I. Y.* Synthesis and hydrogenation properties of Ni-Co bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci*., 2023. Vol. 13. P. 5265–5276. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02752-8

56. *Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zavaliy I. Y., Verbovytskyy Y. V., Zavalij P*. Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci*., 2022. Vol. 12(4). P. 1183–1190. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6

57. *Kuntyi O., Zozulya G., Kytsya A*. "Green" synthesis of metallic nanoparticles by sonoelectrochemical and sonogalvanic replacement methods. *Bioinorg. Chem. Appl*., 2021. Vol. 2021. P. https://doi.org/10.1155/2021/9830644

58. *Zozulya G., Kuntyi O., Mnykh R., Kytsya A., Bazylyak L*. Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions. *Ultrason. Sonochem*., 2022. Vol. 84. P. 105951. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951

59. *Kuntyi O., Bazylyak L., Kytsya A., Zozulya G., Shepida M*. Electrochemical synthesis of metal nanoparticles: A Review. *Biointerf. Res. Appl. Chem*., 2024. Vol. 14(4). P. 83. https://doi.org/10.33263/BRIAC144.083

60. *Bazylyak L. I., Sheparovych R. B., Lyutyy P. Y., Shepida M. V., Kuntyi O. I., Kytsya A. R.* Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanoparticles Ag(Pd). *Mater. Sci*., 2024. Vol. 59(6). P. 776–782. https://doi.org/10.1007/s11003-024-00840-4

61. *Bazylyak L. I., Kuntyi O. I., Kytsya A. R*. Kinetics of anisotropic growth of silver nanocrystals via the galvanic replacement of silver on nickel nanoparticles in aqueous solution. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2026. Vol. 770(12). P. 2116–2122. https://doi.org/10.1080/15421406.2026.2713676

62. *Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zavaliy I. Y*. Catalytic and photocatalytic activity of metallic silver nanoplates in the oxidation of methylene blue. *Theor. Exp. Chem.*, 2025. Vol. 61(3). P. 210–216. https://doi.org/10.1007/s11237-026-09866-y

63. *Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun-Halaiska O. I*. Magnetically separable nanocatalyst Ag@Ni for the liquid-phase oxidation of cumene. *Theor. Exp. Chem*., 2018. Vol. 54. P. 242–246. https://doi.org/10.1007/s11237-018-9569-3

64. *Базиляк Л., Лютий П., Пілюк Я., Балашова І., Шепіда М., Зозуля Г., Кунтий О., Киця А*. Синтез біметалевих наноструктур Ni(Pd) та їхня каталітична активність в процесах відновлення п–нітрофенолу. *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*, 2023. Т. LXXIII. С. 68–78. https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.068

65. *Bazylyak L., Pilyuk Y., Halatyn I., Lyutyy P., Kytsya A.* Formation of ternary nanostructures NiCo-Pd by galvanic replacement of Pd^{2+} on bimetallic NiCo nanoparticles. *Chem. Metals Alloys*, 2025. Vol. 18. P. 12–16. http://doi.org/10.30970/cma18.0446

66. *Bazylyak L., Lyutyy P., Vynar V., Shepida M., Kuntyi O., Kytsya A.* Synthesis of Ni(Co)/Pd ternary nanostructures and their catalytic activity in p–nitrophenol reduction processes. *Ind. J. Chem. Res*., 2024. Vol. 12(1). P. 9–15. http://ojs3.unpatti.ac.id/index.php/ijcr; doi: 10.30598//ijcr

67. *Bazylyak L., Pilyuk Y., Halatyn I., Fedorchuk A., Kytsya A.* Kinetics of the formation of Ni–Fe bimetallic nanoparticles. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem*., 2026. Vol. 67. P. 228–241. http://doi.org/10.30970/vch.6701.228

Розділ 11
СТАНОВЛЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО НАПРЯМУ У ВІДДІЛЕННІ ФХГК ІнФОВ НАН УКРАЇНИ

Ольга РОМАНЮК, Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Ганна РОМАНЮК, Надія КУРЕЧКО

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: romaniuk@ua.fm

Вступ

Техногенно-екологічна ситуація в Україні об´єктивно примушує сконцентрувати увагу в державній політиці на проблемі безпеки об'єктів індустріально-промислового сектору та на нейтралізації і відверненні загроз, обумовлених екологічною і техногенною обстановкою в країні.

Зважаючи на масштабність успадкованих екологічних проблем, екологічна безпека сьогодні розглядається як одна із складових національної безпеки.

Стратегія національної екологічної політики та сталого розвитку України передбачають пріоритетність вимог екобезпеки не тільки з додержання екологічних стандартів та нормативів щодо охорони навколишнього природного середовища, а й розроблення раціональних шляхів усунення небезпечних впливів, спричинених підприємствами паливно-енергетичного комплексу, наслідками надзвичайних ситуацій, воєнних дій.

Зародження екологічного напрямку у Відділенні

Кінець 90-х для пересічних мешканців України був важким, особливо для тих, хто працював у бюджетній сфері, особливо для науковців, для яких заборгованість по заробітній платі у 1998 році сягнула відмітки більше 6 місяців. За таких умов багато людей змінили роботу, країну, фах. Залишились оптимістично налаштовані романтики, для яких наука стала справою життя. Необхідно було динамічно перелаштовуватись, шукати нові ідеї та напрямки, адже ряд хімічних

підприємств багатотонажного синтезу, наукові потреби яких обслуговувались нашою Установою, припинив своє існування. Це було перше десятиліття після Чорнобильської катастрофи, яка сильно вплинула на зміну світогляду від споживацького до екологічного ставлення до природи. Відбулось усвідомлення цінності, крихкості та необхідності збереження довкілля. Саме в цей час зародилась ідея започаткування екологічних досліджень, а підгрунтям для цього було наступне.

На відстані 100 км від Львова знаходиться місто Борислав, колиска нафтопромислу зі світовою славою, яке давало чималі паливні ресурси впродовж 150 років експлуатації, а наприкінці 90-х залишилось з вичерпаними корисними копалинами та катастрофічними екологічними проблемами.

Майже всі підприємства у місті були ліквідовані. Видобуток нафти та газу згортався, через що посилились нафто-газопрояви, відбувались провали земної поверхні, виливи нафти у підвалах будинків, викиди вуглеводнів на денну поверхню зі старих свердловин та забруднення питної води. Значна частина міста опинилась у зоні з підвищеним рівнем загазованості. Елементарні заходи із підтримання роботи вентиляційних кіосків і спецвентиляції каналізаційних мереж більше не проводились через відсутність коштів.



Рис.1. Земляні нафтозбірники на території м. Бориславa. Фото кінця XIX ст. початку XX ст.



Рис.2 Бориславський нафтопромисел. Фото початку XX ст.



Рис. 3 „Нафтове озерце”– сучасні нафтопрояви у м.Бориславі



Рис.4. Витоки вибухонебезпечних газів з ліквідованої свердловини №959, вул. Городище, м. Борислав

Також через відсутність коштів була припинена вентиляція повітря та відкачка води з озокеритової шахти, через що відбулось її затоплення, а звідси просідання поверхні та загроза провалів. Специфіка екологічних проблем м.Борислава була ще й в тому, що місто побудоване безпосередньо на родовищі, а будинки інколи зведені на старих шурфах чи покинутих свердловинах, місце розташування яких не відоме. Зрозуміло, чим це загрожувало, якщо по цих техногенних отворах мігрує газ. Територія міста Борислава перфорована 20 000 закинутих шурфів-колодязів, 2 200 свердловинами і в середньому на одному квадратному кілометрі площі розташовано 68 свердловин і 625 шурфів-колодязів. Таким чином, місто стояло на порозі техногенної катастрофи і треба було вжити негайних заходів, щоб її не допустити.

Так, у 1999 р. розпочалась наша співпраця з міською радою м. Борислава по запобіганню кризової екологічної ситуації, яка в науковому плані викристалізувалась в новий екологічний напрямок Відділення.

Екологія у цей час, як наука, саме проходила важливі щаблі формування і ми прийняли безпосередню участь у цьому складному процесі, розробляючи наукові підходи та апробовуючи свої розробки,

що називається з коліс, для вирішення реальних екологічних проблем і викликів.

Започаткування комплексного екологічного моніторингу

Експлуатація Бориславського нафтового родовища розпочалася більше, ніж 160 років тому. Місто Борислав побудоване на цьому родовищі, а отже існують природні та техногенні причини неконтрольованої міграції вуглеводнів через тектонічні порушення, зони тріщинуватості та техногенні канали (шурфи, свердловини) на поверхню землі. Врахуймо недосконалі в минулому технології видобутку, зберігання та транспортування нафти, аварійні витоки, які забруднили місцеві ґрунти та додаткове забруднення через згортання нафтовидобутку натепер, що призвело до нових нафто-газопроявів у місті, включаючи виливи нафти в підвалах будинків та потрапляння вуглеводнів у русла річок Тисмениці, Понерлянки, Раточинки. Ситуація загострилась ще й через те, що місто, практично, залишилось без централізованого водопостачання внаслідок зношеної мережі. Мешканці почали інтенсивно використовувати воду з криниць, якість якої не контролював ніхто, а ймовірність забруднення грунтових вод (криниць) на території родовища залишалась високою. Було розуміння, що розв'язання екологічних проблем м. Борислава можливе лише за комплексного підходу.

В першу чергу, необхідним було окреслити масштаби та джерела забруднення, виявити шкідливі речовини у ґрунтах, повітрі, воді, простежити динаміку надходження полютантів у довкілля і запропонувати науково-обгрунтовані рішення для запобігання кризової екологічної ситуації. Для цього необхідним було здійснення комплексного екологічного моніторингу. Саме таке бачення вирішення проблеми було озвучено к.х.н., с.н.с. Романюк О. І., на спільній нараді фахівців та представників міської адміністрації м.Борислава (2000 р.), під час роботи над Програмою невідкладних заходів із запобігання загостренню екологічної і соціальної ситуації у м. Бориславі.

Програма невідкладних заходів із запобігання загостренню екологічної і соціальної ситуації у м. Бориславі на 2001-2005 роки, була затверджена розпорядженням Кабінету міністрів України від 29 листопада 2001 р. №544-р. Почалась наша велика праця, направлена на виконання одного з пунктів цієї Програми «Ведення моніторингу

підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів території м. Борислава».

У 2003 році Відділенням фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України вперше в Україні було започатковано проведення комплексного екологічного моніторингу на території м. Борислава, науковий керівник проекту к.х.н., с.н.с. Романюк О. І.

Необхідно було організувати команду дослідників, швидко налагодити методики аналізів, продумати стратегію щомісячного відбору проб з контрольних ділянок, створити сітку постійних моніторингових спостережень, оперативно обробляти дані аналізів і своєчасно надавати оперативну екологічну інформацію та рекомендації місцевій владі.

В команду ввійшли творчі, самовіддані науковці Відділення, які вміли практично все – не лише аналізувати проби, але й безпосередньо їх відбирати, часто у важкодоступних місцях. Команда науковців включала керівника проекту к.х.н., с.н.с. Романюк О. І. – хроматографія, ІК-, УФ-спектроскопія; пров. інженера Куречко Н. Й. – хроматографія, пробопідготовка; пров. інженера Гавенка В. О. – хімічні методи аналізу, інженерне забезпечення; інженера Стецiв Т. К. – пробопідготовка, біологічні методи аналізу; м.н.с. Максим Д. С. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія; пров. інженера Балашову І. Є. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія; к.х.н., ст.досл., Євчук І. Ю. – хімічні методи аналізу, УФ-спектроскопія.

Керівником Відділення у цей час був к.х.н., с.н.с. Шевчук Й. П., а завідувачем відділу д.х.н., проф. Туровський А. А., сприяння, розуміння, підтримка яких допомогла успішній реалізації проекту.

Стратегія проведення досліджень була побудована таким чином, що і науковий керівник проекту, і члени команди були учасниками повного ланцюжка досліджень, починаючи від відбору проб до налагодження і проведення аналізів, що дало змогу в процесі моніторингу коригувати і оптимізовувати роботу.

Вже з самого початку було розуміння, що екологічні дослідження повинні включати не лише просту статистику аналітичних показників і порівняння їх з ГДК чи ТДК, а й розуміння та врахування геологічної будови родовища і геологічних процесів. Тому наші дослідження проходили у тісній співпраці з провідними фахівцями ІГГГК НАН

України, зокрема, із заступником директора з наукової роботи, кандидатом геолого-мінералогічних наук, старшим науковим співробітником Дудком І. В., який консультував з ряду геологічних питань та сприяв у проведенні атомно-адсорбційних, ренгено-структурних, емісійних аналізів у лабораторіях ІГТГК за участі пров. інженерів Сахнюк І. І. та Майкут О. М.

Була створена сітка для постійних екологічних спостережень [1]. Контрольні ділянки, були прив'язані до соціально значимих об'єктів та потенційно небезпечних зон. Щомісяця з цих ділянок відбирались проби води, повітря, газу та аналізувались на вміст шкідливих компонентів.

Досліджувалась вода 40 контрольних ділянок та ґрунти – 50 ділянок. Зокрема, підземні води 19 ділянок мікрорайонів Мражниця та Баня, населення яких переважно користується водою криниць; криниці приватного сектору поблизу озокеритової шахти – 5 контрольних ділянок, поверхневі води вздовж річки Тисмениці – 12 контрольних ділянок, р. Раточинки – 2 контрольні ділянки, потоку Крушельниця – 1 контрольна ділянка, р. Понерлянка – 1 контрольна ділянка та грунти 50 ділянок центральної частини міста і околиць: Потік, Раточина, Баня, де населення вирощує городину.

У підземних та поверхневих водах м. Борислава визначалась загальна мінералізація, вміст вуглеводнів, фенолів та важких металів. Крім того були здійснені роботи не лише по визначенню шкідливих чинників у водах м. Борислава, але й проведений розширений аналіз складу питних вод з метою виявлення фізіологічно повноцінних, екологічно чистих питних вод, що є важливим для мешканців забруднених районів.

У ґрунтах центральної частини міста та прилеглих околиць визначались вуглеводні та важкі метали. Згодом здійснювались роботи по відновленню нафтозабруднених ґрунтів.

З роками наша команда дослідників поповнилась молодими фахівцями: у 2007 р. аспірантом ЛНУ ім. Івана Франка Ощаповським І. В. – математична обробка результатів, база даних по забруднювачах, побудова екологічних карт; у 2012 р. аспіранткою Відділення Шевчик Л. З. − дослідження фітотоксичності, фіторемедіація; у 2016 р. аспіранткою Жак Т.В. − екологічне оцінювання.

Складались діаграми розвитку забруднень, вивчались закономірності розповсюдження шкідливих речовин, розроблялись

рекомендації. В результаті проведених моніторингових робіт вперше для території м. Борислава було складено екологічні карти сумарного забруднення ґрунтів та карти забруднення ґрунтів по кожному з важких металів [2]. Ці карти використовувались місцевою владою при житловому та господарському плануванні, а також для проведення природоохоронних заходів. Для запобігання критичних ситуацій нами своєчасно надавалась поточна екологічна інформація представникам місцевої влади, а у екстрених випадках проводився терміновий відбір проб та здійснювалось консультування щодо необхідних запобіжних заходів, наприклад, відселення мешканців та ін.

У даній ситуації моніторинг, як система постійних режимних спостережень, оцінки й контролю за станом навколишнього середовища, попередження про критичні ситуації, небезпечні для людей та біосфери, відіграв важливу роль у запобіганні загостренню екологічної і, відповідно, соціальної ситуації у м. Бориславі. За час здійснення нами моніторингових досліджень упродовж 2003-2021 рр. вдалось запобігти розвитку надзвичайних ситуацій і покращити екологічну ситуацію в цілому.



Рис. 5. Виступ з доповіддю к.х.н., с.н.с. Романюк О. І. на засіданні Державної комісії по перевірці та обстеженні стану екологічної та техногенної безпеки на території м. Борислава; 4 квітня 2011 р.

На основі здійсненої оцінки та прогнозу змін стану оточуючого середовища м. Борислава було розроблено природоохороні заходи і

рекомендації для корекції господарської діяльності, запропоновані способи реабілітації забруднених територій та заходи по зменшенню впливу деяких негативних чинників на людський організм.

У своїй роботі ми керувались принципом, що єдиним продуктивним шляхом відвернення техногенно-екологічних загроз є перехід від схеми реагування на події (аварії та катастрофи) до створення системи упереджуючого контролю безпеки, що й було досягнуто завдяки здійсненій нами роботі "Проведення моніторингу підземних вод, загазованості, та забруднення ґрунтів на території м. Борислава". Нами також періодично висвітлювалась у місцевій пресі інформація про екологічний стан довкілля м. Борислава у доступній для розуміння формі, таким чином, щоб пересічні мешканці мали доступ до цієї інформації.

Вищеописані багаторічні 2003-2017 рр., 2020-2021 рр. екологічні дослідження "Проведення моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення грунтів на території м. Борислава" були здійснені на замовлення Бориславської міської ради і профінансовані у 2003-2017 рр. з Фонду Охорони навколишнього природного середовища у Львівській області; у 2020-2021р. – ВАТ "Укрнафта", ТОВ «Ламор Юкрейн».

Керівник проекту Романюк О. І. приймала участь у розробці Комплексної програми охорони навколишнього природного середовища міста Борислава та смт. Східниці на 2001-2010 рр., Програми охорони навколишнього природного середовища Львівської області на 2009-2012 рр., Комплексної Програми охорони навколишнього природного середовища м.Борислава та смт. Східниці на 2011-2015 рр., а також Комплексної Програми охорони навколишнього природного середовища м. Борислава та смт. Східниці на 2013-2017 рр. Доповідала про результати моніторингу і екологічну ситуацію в м. Бориславі на спільних засіданнях Львівської обласної адміністрації та Державної комісії з питань техногенно-екологічної безпеки та надзвичайних ситуацій за участю міністра України з надзвичайних ситуацій (31 березня 2011 р.), виїздній нараді за участю заступника міністра екології та природних ресурсів України (14 січня 2013). На виконання доручення Кабінету Міністрів України від 4 квітня 2011 р. була залучена до робочої групи Державної комісії по перевірці та обстеженні стану екологічної та техногенної безпеки на території м. Борислава; готувала екологічну довідку для депутатського запиту по екологічним проблемам м. Борислава для представлення на засіданні Верховної Ради народним

депутатом Матківським Б. М. (6 листопада 2015 р. № 11/10-600, Голові Верховної Ради України). Як фахівець з екологічних проблем м. Борислава неодноразово була запрошена до участі в виїзних засіданнях обласної комісії з питань техногенно-екологічної безпеки та надзвичайних ситуацій у м. Бориславі. Надавала фахові консультації при розробці "Загальнодержавної цільової програми захисту населення і територій від надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру на 2013-2017 роки", в яку було включено заходи з проведення обстеження території родовищ нафти та озокериту з метою встановлення меж території, з якої необхідно відселити жителів. Романюк О. І. була членом тимчасових комісій для обстеження стану приміщень квартир №18,19 будинку № 12 на вулиці Чорновола в м. Бориславі (16 листопада 2016 р., рішення №280; 23 грудня рішення №308). Надавала експертну оцінку для розроблення концепції Програми відновлення економічного, енергетичного, екологічного та рекреаційного потенціалу м. Борислава у Львівській області (6 листопада 2017 р. №3-18/28519)

Комплексний підхід у вирішенні екологічних проблем нафтозабруднених територій

Екологічний напрям Відділення, започаткований науковими дослідженнями "Запровадження та проведення комплексного моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава" викристалізувався в один із наукових напрямків відділу ХБТГК «Розроблення наукових основ комплексного екологічного моніторингу та методології відновлення техногенно зміненого довкілля в районах нафтовидобутку» і у подальшому розвинувся в держбюджетній тематиці № держ. реєст. 0111U009476 “Розробка наукових основ комплексного екологічного моніторингу та методології відновлення техногенно зміненого довкілля” (2012-2016); № держ. реєстр. 0117U00428 "Розробка наукових основ комплексної ремедіації техногенно забруднених ґрунтів" (2017-2021 рр.), № держ. реєстр. 0122U002198 "Науково обґрунтовані підходи використання енергетичних культур у технологіях відновлення ґрунтів" (2022-2026 рр.), захищеній у 2017 р. дисертації Шевчик Л. З. "Екологічна оцінка та фіторемедіація нафтозабруднених ґрунтів", на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук, спеціальність 03.00.16 екологія; дисертаційній тематиці

Жак Т. В. "Комплексна екологічна оцінка нафтозабруднених територій та розробка технології відновлення ґрунтів"; дисертаційній тематиці Борецької І. Ю. "Фіторемедіація техногенно забруднених ґрунтів з використанням енергетичних культур».

Наша стратегія досліджень заснована на комплексному підході, що охоплює як моніторинг довкілля, так і розробку науково-обґрунтованих підходів відновлення техногенно змінених ґрунтів. На сьогоднішній день, значна частка деградованих ґрунтів утворена в результаті експлуатації родовищ корисних копалин, зокрема, нафти та газу і, відповідно, забруднена нафтою, нафтопродуктами та іншими різноманітними хімічними речовинами. Забруднення зазнали також землі, які постраждали внаслідок воєнних дій. Ці землі не придатні для цілей сільського господарства чи іншої діяльності і є джерелом вторинного забруднення довкілля, а тому підлягають рекультивації.

Починаючи з 2006 року, науковцями групи екологічних та моніторингових досліджень під керівництвом к.х.н., с.н.с. Романюк О. І. проводяться багаторічні систематичні дослідження з відновлення техногенних забруднених ґрунтів з використанням фіторемедіації [3], яка забезпечує очищення ґрунтів та комплексне оздоровлення природного середовища.

Дослідження виконуються на різних рівнях: лабораторних (модельні експерименти), напівпольових (дрібно-ділянкові досліди на території Установи), польових (пілотні дослідження на відвалах Бориславського озокеритового родовища). Встановлено ремедіаційний потенціаль як деревних: верба, береза, обліпиха [4, 5], так і трав’яних культур: осока шорстковолосиста [3, 6-10], біб кормовий, біб кінський, біб кормовий, соя [11-13], жито посівне, овес посівний, сорго цукрове, просо лозоподібне, кукурудза звичайна, льон звичайний [14-16], буркун лікарський, буркун білий [17] та ін. Встановлено їх різну чутливість до нафтового забруднення ґрунту. Визначено морфо-фізіологічні особливості та адаптаційні можливості рослин в умовах нафтового забруднення. Досліджено фізико-хімічні та екотоксикологічні параметри забрудненого ґрунту в процесі фіторемедіації, вплив різноманітних агентів ремедіації (мінеральних добрив, гуматів, сорбентів) [14, 16, 17] на процес фіторемедіації, а також використання сумісних посівів для відновлення забруднених ґрунтів [15]. Нами отримано ряд патентів на способи відновлення нафтозабруднених

ґрунтів за участі фіторемедіантів: бобу кормового (Патент № 60481, 2011 р.), сої щетинистої (Патент № 73287, 2012 р.), обліпихи крушиновидної (Патент № 86572, 2014 р.), сумісних посівів бобу та вівса (Патент № 158914, 2025 р.)

Натепер, враховуючи сучасні виклики, які постали перед Україною – масштабне забруднення довкілля та дефіцит енергоресурсів, ми зосередились на інноваційному напрямку досліджень – відновлення техногенно забруднених ґрунтів та отримання альтернативного джерела енергії. Продукт фіторемедіаційних технологій – рослинна біомаса, розглядається, як джерело альтернативної енергії.

Проведено успішні пошуки місцевих видів енергетичних культур, здатних рости на нафтозабруднених землях, ефективно відновлювати їх та інтенсивно накопичувати біомасу для подальшого виробництва енергії (тверде біопаливо). Вперше встановлена висока рекультиваційна здатність обліпихи крушиновидної (*Hippophae rhamnoides* L.) на нафтозабруднених грунтах (патент України № 86572) та досліджені паливні характеристики біомаси обліпихи, що вказують на її високий енергетичний потенціал та придатність для виробництва твердого біопалива за нормами ENPlus: теплота згорання біомаси 20,60 МДж/кг, вологість 40,68 %, зольність 1,40 %, вміст важких металів в межах нормативних показників ENPlus для твердого палива [18].

Розроблено ефективні фіторемедіаційні схеми для відновлення нафтозабруднених ґрунтів за участі трав'яних енергетичних рослин: буркун лікарський, просо лозоподібне та встановлені шляхи оптимізації рекультиваційних параметрів для селективного накопичення енергетичної біомаси.

Розроблений нами комплексний підхід вирішення екологічних проблем нафтозабруднених територій та накопичений досвід може бути успішно застосований для відновлення забруднених, порушених грунтів різного призначення в т.ч. тих, які постраждали внаслідок воєнних дій.

---

1. *Романюк О.* Запровадження та проведення екологічного моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава: звіт Д1-03 / О. Романюк та ін. Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів, 2004. 53 с.

2. *Романюк О.* Проведення екологічного моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава: звіт Д1-07 / О.

Романюк та ін. Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів, 2007. 79 с.

3. *Романюк О. І., Джура Н. М., Гонсьор Ян, Цвілинюк О. М., Терек О. І.* Використання рослин для рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами. *Екологія та ноосферологія*, 2006. Т. 17(1–2). С. 55–60.

4. *Романюк О*. Моніторинг довкілля в зоні озокеритового рудника: звіт Д2-08 / О. Романюк та ін. Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів 2008. 41 с.

5. *Шевчик Л. З., Романюк О. І.* Використання обліпихи крушиновидної для фіторемедіації нафтозабруднених ґрунтів. *Біологічний вісник МДПУ імені Богдана Хмельницького*. 2016. Т. 6(3). С. 472–480. http://dx.doi.org/10.15421/2016120.

6. *Романюк О. І., Джура Н. М., Коровецька Г. В., Цвілинюк О. М., Терек О. І.* Участь вищих рослин у біодеградації нафтопродуктів у грунті. *Зб. тез ІІ міжн. наук. конф. студентів і аспірантів «Молодь та поступ біології»*, Львів, Україна, 21-24 березня 2006 р.

7. *Романюк О. І., Джура Н. М., Коровецька Г. В., Цвілинюк О. М., Терек О. І.* Вплив рослин *Carex Hirta* на біодеградацію нафти в грунті. *Матеріали XII з'їзду українського ботанічного товариства*, Одеса, Україна, 15-18 травня 2006 р.

8. *Romaniuk O. I., Dzhura M. M., Oshchapovsky I. V., Tsvilynyuk O. M., Terek O. I., Turovsky A. A., Zaikov G.* Using Plants for Recultivation of Oil Polluted Soils. *Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers. Nova Science Publishers,* 2007. P.125-129.

9. *Романюк О. І., Джура Н. М., Мороз О. М., Цвілинюк О. М., Русин І. Б.* Відновлення нафтозабрудненого грунту за участю рослин *Carex Hirta* L. *Зб. наук. праць Уманського державного аграрного університету «Основи формування продуктивності сільськогосподарських культур за інтенсивних технологій вирощування»,* 2008. С.197-203.

10. *Romaniuk O. I., Dzhura N. M., Oshchapovsky I. V., Tsvilynyuk O. M., Terek O. I., Turovsky A. A., Zaikov G*. Using Plants for Recultivation of Oil Polluted Soils. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2008. Vol. 9(1). P. 55-59.

11. *Горон М., Музика М., Панчишин В., Романюк О., Джура Н., Терек О.* Морфометричний аналіз рослин бобу кормового (*Vicia Faba* Var.Minor) за дії різних класів вуглеводнів. *Збір. тез V міжнар. наук. конф. «Молодь і поступ біології»,* Львів, 12-15 травня 2009, С.52-53.

12. *Горон М., Музика М., Шевчик Л., Ощаповський, Романюк О., Джура Н.* Вплив нафти та її окремих фракцій на ріст рослин бобу кормового. *Збір. тез V міжнар. наук. конф. «Молодь і поступ біології»,* Львів, 12-15 травня 2009, С. 215-216.

13. *Сенечин Н., Джура Н., Романюк О., Цвілинюк О., Терек О.* Ріст рослин- фіторемедіантів в умовах забрудненого грунту. *Збір. тез VII міжнар. наук. конф. «Молодь і поступ біології»*, Львів, 3-6 квітня 2012, С. 320-321.

14. *Шевчик-Костюк Л. З., Романюк О. І., Баня А. Р.* Підвищення ефективності фіторемедіаційних технологій нафтозабруднених ґрунтів за участі природних сорбентів-меліорантів. *Наукові горизонти*, 2020. Т. 23 (10). Р. 7-16. https://doi.org/10.48077/scihor.23(10).2020.7-16.

15. *Романюк О. І., Борецька І. Ю., Шевчик Л. З., Ощаповський І. В.* Розробка фіторемедіаційних композицій для очистки ґрунтів, забруднених нафтою та її похідними. *Екологічні науки. Сер. Екологія*, 2022. Вип. 4(43). С. 94 – 99. https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.4-43.15.

16. *Романюк О. І., Шевчик-Костюк Л. З., Долецька А. С.* Оптимізація технології вирощування енергетичної культури *Panicum virgatum* L. на нафтозабрудненому ґрунті. *Acta Biologica Ukrainica*, 2023. №2. С. 25 – 30. https://doi.org/10.26661/2410-0943-2023-1-04.

17. *Долецька А. С., Борецька І. Ю., Романюк О. І., Шевчик-Костюк Л. З., Джура Н. М.* Оцінка ефективності технологій для оптимізації вирощування *Melilotus officinalis* (L.) Pall. на нафтозабрудненому ґрунті. *Екологічні науки. Сер. Екологія*. 2023. Вип. 5(50). С. 15 – 19. https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.5-50.2.

18. *Шевчик-Костюк Л. З., Романюк О. І., Ощаповський І. В.* Оцінка енергетичного потенціалу біомаси обліпихи крушиновидної, вирощеної на техногенно порушених нафтозабруднених землях. *Відновлювана енергетика*, 2025. Т. 1(80), С. 168-175. https://doi.org/10.36296/1819-8058.2025.1(80).168-175.

Розділ 12
КРЕМНЕЗЕМНІ ГІБРИДНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПРЯМОГО МЕТАНОЛУ: ОГЛЯД

Марія ЖИГАЙЛО, Ірина ЄВЧУК, Оксана ДЕМЧИНА

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: mailto:Zhygaylo@nas.gov.ua

У статті узагальнено сучасні підходи до створення кремнеземвмісних гібридних мембран для паливних елементів прямого метанолу (DMFC) та проаналізовано їх вплив на експлуатаційні характеристики систем. Показано, що введення SiO_2 як нанонаповнювача сприяє формуванню впорядкованої гідрофільної структури, підвищенню протонної провідності, водоутримання, термічної стабільності та механічної міцності мембран. Розглянуто механізми міжфазної взаємодії між силанольними групами кремнезему та функціональними групами полімерів, що забезпечують формування безперервних протонпровідних каналів. Проаналізовано основні методи синтезу, зокрема золь-гель процес та *in situ* полімеризацію, які дозволяють отримувати однорідні органо-неорганічні структури з контрольованою морфологією.

Вступ

Сучасні дослідження в галузі енергетики спрямовані на пошук альтернативних джерел енергії, здатних замінити викопне паливо та зменшити негативний вплив на довкілля. Актуальність цих досліджень зумовлена як вичерпністю традиційних енергоресурсів, так і глобальними екологічними викликами, зокрема зростанням викидів парникових газів і зміною клімату.

Зростання попиту на портативну електроніку — смартфони, ноутбуки, сенсорні системи та медичне обладнання — зумовлює необхідність створення компактних, ефективних і автономних джерел енергії. Традиційні літій-іонні акумулятори, попри широке використання, мають обмежену ємність, тривалий час заряджання та залежність від електричних мереж, що обмежує їх застосування в автономних умовах [1-3].

Серед сучасних енергетичних технологій важливе місце займають паливні елементи, які безпосередньо перетворюють хімічну енергію в електричну без стадії горіння. Це забезпечує високу ефективність, низький рівень викидів і можливість безперервної генерації електроенергії. Особливий інтерес становлять паливні елементи прямого метанолу (DMFC) (Рис. 1), які використовують метанол як паливо.

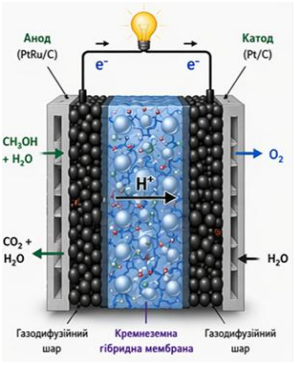


Рис. 1 Паливний елемент прямого метанолу

Метанол є рідиною за кімнатних умов, що значно спрощує його транспортування та зберігання порівняно з воднем, який потребує стиснення або кріогенних умов. Це робить DMFC особливо перспективними для портативних та автономних застосувань. Крім того, метанол може бути отриманий із відновлюваних джерел, таких як біомаса, що частково компенсує викиди CO_2 і дозволяє розглядати його як перехідне рішення до сталих енергетичних систем [3-4].

Ефективність DMFC значною мірою визначається властивостями протонно-обмінної мембрани, яка забезпечує селективний транспорт протонів, перешкоджає електронній

провідності та обмежує проникнення метанолу з анодної до катодної області. Найбільш поширеною комерційною мембраною є Nafion®, однак її застосування обмежується високою вартістю, значною проникністю метанолу, залежністю від вологості та недостатньою термічною стабільністю.

У зв’язку з цим активно розробляються альтернативні матеріали, зокрема сульфовані полімери, полі(ефіри), полі(сульфони), полі(іміди) та полі(бензімідазоли), а також їх композитні та гібридні модифікації. Як правило, ці матеріали є відносно дешеві, сировина для їх виготовлення комерційно доступна Особливу увагу приділяють органо-неорганічним гібридним мембранам (Рис. 2), які поєднують властивості полімерної матриці та неорганічних нанонаповнювачів, що дозволяє значно покращити експлуатаційні характеристики.

Такі гібридні системи поділяють на два основні класи залежно від природи зв’язків і взаємодій, що існують на міжфазовій границі. У гібридних мембранах І класу взаємодія між органічною та неорганічною фазами здійснюється через слабкі зв’язки, такі як водневі зв'язки, слабкі електростатичні взаємодії та сили Ван-дер-Ваальса. Натомість у гібридних мембранах ІІ класу між фазами формуються ковалентні зв’язки, що забезпечує кращу сумісність компонентів, більш однорідну структуру та підвищену стабільність матеріалу [5].

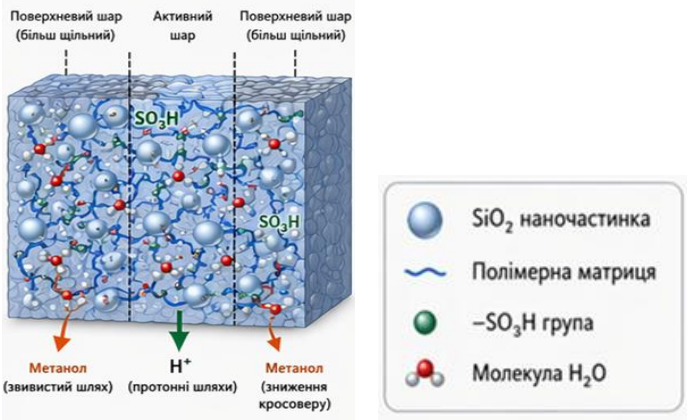


Рис. 2 Поперечний переріз гібридної мембрани

Введення неорганічних нанонаповнювачів є ефективним підходом до покращення властивостей мембран. До таких наповнювачів

належать оксиди кремнію, титану, цирконію, гетерополікислоти та метал-органічні каркаси. Їх використання сприяє підвищенню водоутримувальної здатності, протонної провідності, механічної міцності та термічної стабільності, а також зменшенню проникності метанолу [4-6].

У цьому огляді розглядається вплив кремнезему на властивості полімерних мембран, механізми його взаємодії з матрицями та роль у підвищенні ефективності паливних елементів прямого метанолу, а також окреслюються основні проблеми та перспективи розвитку таких систем.

Кремнезем у різних типах мембран

Кремній у різних типах мембран відіграє важливу роль у формуванні функціональних характеристик полімерних електролітних систем, а кремнезем, зокрема, розглядається як один із найпоширеніших і найефективніших неорганічних наповнювачів. У численних дослідженнях продемонстровано суттєвий вплив введення кремнезему на властивості полімерних електролітних мембран різного типу. Це зумовлено його високою гідрофільністю, розвиненою питомою поверхнею та здатністю ефективно утримувати воду навіть за підвищених температур і зниженої відносної вологості, що забезпечує покращення експлуатаційних характеристик мембран і стабілізацію протонної провідності в умовах, наближених до реальних режимів роботи паливних елементів.

Введення наночастинок кремнезему сприяє формуванню більш впорядкованої морфології іонних каналів у полімерній матриці, що пов’язано з взаємодією між силанольними групами поверхні кремнезему та сульфоновими групами полімерної матриці. Така взаємодія призводить до перерозподілу гідрофільних доменів і утворення безперервних шляхів для транспорту протонів, унаслідок чого полегшується їх перенесення і підвищується загальна протонна провідність мембран. Водночас стабілізація водної фази всередині мембрани є критично важливою для реалізації механізмів протонного транспорту, зокрема за участю водневозв’язаних мереж [2].

Кремнезем є добре відомим гігроскопічним наповнювачем, здатним поглинати й утримувати воду навіть за високих температур, що додатково сприяє підтриманню ефективної протонної провідності

мембран. Це дозволяє таким композитним системам демонструвати стабільну роботу у широкому діапазоні підвищених температур, де суттєво покращується кінетика електрохімічних процесів, зокрема окиснення метанолу в паливних елементах.

Наночастинки кремнезему розміром від 1 до 100 нм можуть інтегруватися в набряклі пори перфторсульфонових мембран, таких як Nafion®, формуючи додаткові гідрофільні кластери. Це сприяє підвищенню протонної провідності за рахунок утворення додаткових іонних каналів. Водночас використання частинок розміром, що перевищує характерні розміри пор полімерної матриці, ускладнює їх дифузію та рівномірний розподіл, що може призводити до зниження провідності через блокування транспортних шляхів [6].

Вміст кремнезему є важливим фактором, що визначає як транспортні, так і механічні властивості мембран. Оптимальна концентрація наповнювача сприяє підвищенню механічної міцності, жорсткості та термічної стабільності матеріалу. Це пояснюється формуванням міжфазних взаємодій між функціональними групами наночастинок і полімерними ланцюгами, що обмежує їхню рухливість і підвищує довговічність мембрани. Однак надмірний вміст кремнезему призводить до агломерації частинок, формування неоднорідної морфології та виникнення дефектів структури, що спричиняє зниження механічної міцності та крихкість матеріалу [7].

Таким чином, ефективність використання кремнезему в складі полімерних мембран визначається балансом між його позитивним впливом на водоутримання, протонну провідність і механічні властивості та негативними ефектами, пов’язаними з агрегацією частинок при надлишковому введенні. Контроль дисперсності, розміру та концентрації наночастинок є ключовим завданням при створенні високоефективних мембран для паливних елементів, що забезпечують високу провідність при одночасному зниженні кросоверу метанолу та підвищенні довготривалої стабільності.

Крім того, висока температура склування неорганічної фази та сильна міжфазна взаємодія сприяють підвищенню термостабільності мембран і їх стійкості до деградаційних процесів під час експлуатації. Це також обмежує надмірне розширення пористої структури, забезпечуючи стабільність морфології та відтворюваність експлуатаційних характеристик паливного елемента протягом тривалого часу.

Існує два поширених підходи для модифікації мембран Nafion®, серед яких виділяють метод органо-неорганічного композиту та метод прямого змішування з іншими полімерами. Перший підхід вважається більш ефективним порівняно з другим завдяки простоті реалізації та кращим експлуатаційним характеристикам отриманих мембран [8].

Морфологія мембрани безпосередньо впливає на продуктивність паливних елементів, а різні методи синтезу та гібридизації призводять до формування різних структур. Зокрема, при використанні золь-гель процесу *in situ* можливе формування однорідно розподіленої неорганічної фази в полімерній матриці, що сприяє покращенню транспортних властивостей. Наприклад, Horvat та ін. [9] синтезували перфторсульфоновокислотні іономер кремнеземні мембрани, використовуючи гіперрозгалужений поліетоксисилоксан, за допомогою золь-гель процесу *in situ*. У своїй роботі вони встановили, що низький вміст кремнезему у вигляді надмалих частинок, менших за діаметр іонних каналів, забезпечує їх однорідну дисперсію та підвищує рухливість протонів.

Dresch та ін. [10] синтезували гібридний електроліт Nafion-SiO_2, використовуючи золь-гель метод та різні спирти як розчинники, тоді як Amiinu та ін. [11] отримали гібридну мембрану Nafion®, що містить кремнезем, функціоналізований імідазольними групами, також із використанням золь-гель методу. Вони показали, що синтезована мембрана характеризується покращеними термомеханічними властивостями та підвищеною протонною провідністю в умовах низької вологості, що зумовлено високою термічною стійкістю частинок кремнезему.

Додавання оксиду кремнію до матриці полі(вінілового спирту) (PVA) може запобігти втраті води при вищій робочій температурі паливного елемента [12, 13]. Іншими словами, здатність PVA утримувати воду під час роботи паливного елемента покращується шляхом додавання оксиду кремнію. Протонна провідність мембрани пов'язана з ефективною рухливістю протонів (mH^+), при якій вище утримання води в мембрані матиме кращий канал переносу та легший рух для іонів [14]. Отже, протонна провідність PVA покращується шляхом додавання оксиду кремнію до полімерної матриці PVA.

Золь-гель метод є ефективним підходом до отримання рівномірної дисперсії частинок, оскільки прекурсори, зокрема алкоксиспо-

луки, проходять стадії гідролізу при низьких температурах у присутності каталізаторів, а подальша конденсація продуктів гідролізу призводить до утворення золю, який поступово переходить у гель.

Золь-гель технологія дозволяє поєднувати органічні та неорганічні компоненти на нанорівні. Завдяки тому, що вихідні компоненти перебувають у рідкому стані, досягається висока однорідність системи та формується гібридний матеріал із добре контрольованою структурою. Проведення золь-гель процесу одночасно з полімеризацією дозволяє регулювати швидкість утворення компонентів композиту та отримувати матеріали з заданими властивостями.

Експериментальні дослідження підтверджують ефективність такого підходу. Зокрема, синтез гібридних мембран шляхом УФ-полімеризації акрилонітрилу, акрилової кислоти, етиленгліколь-диметакрилату та стиролсульфонату натрію з одночасним формуванням SiO_2-фази через золь-гель процес із використанням тетраетоксисилану (TEOS) та 3-метакрилооксипропілтриметоксисилану MAPTMS показав, що введення кремнезему сприяє формуванню фрактальної структури та підвищує протонну провідність і механічну стабільність до оптимального вмісту (~10–15 мас.%), після чого спостерігається зниження провідності через обмеження рухливості протонів [15].

У нанокомпозитних мембранах на основі 2-акриламідо-2-метил-1-пропансульфокислоти (AMPS) із використанням прекурсорів золь-гель процесу TEOS, MAPTMS та зшивальних агентів при одночасному перебігу золь-гель реакції та УФ-ініційованої полімеризації формується пориста матриця з рівномірно розподіленими доменами кремнезему, що забезпечує високу механічну міцність і термостійкість матеріалу [16]. Подібно, гібридні поліакрилатні системи з функціоналізованими силанами утворюють ковалентно зшиту структуру, яка покращує водоутримання та сприяє формуванню іонних каналів. Протонна провідність мембран досягала 35 мСм/см при 50 °C, що є порівнянною з мембранами типу Nafion® [17].

У системах на основі сульфовмісних полімерів та їх нанокомпозитів із кремнеземом показано, що вміст SiO_2, тип сульфомономера і робоча температура визначають рівень водопоглинання та протонної провідності, яка може досягати до ~19 мСм/см [18].

Крім того, синтез гібридних мембран на основі сульфованих еластомерів із введенням кремнеземної фази через золь-гель процес

показав, що формування ковалентно зв’язаної органо-неорганічної структури сприяє зменшенню набухання та підвищенню механічної і розмірної стабільності за одночасного збереження безперервних гідрофільних каналів для транспорту протонів. Зокрема, синтезовано гібридні мембрани на основі сульфованого SEBS (стирол-етилен-бутилен-стирол) із введенням золь-гель неорганічної фази на основі MAPTMS/GPTMS, що забезпечує формування ковалентно зв’язаної органо-неорганічної структури. Показано, що введення силоксанової мережі призводить до зменшення ступеня набухання та підвищення розмірної і механічної стабільності порівняно з немодифікованим sSEBS, при цьому зберігаються безперервні гідрофільні канали, які забезпечують ефективну протонну провідність [19].

Паралельно було синтезовано чисті (p-SiO_2) та сульфовані (s-SiO_2) наночастинки кремнезему методами Штобера та золь-гель із використанням TEOS із подальшою кальцинацією протягом 2 і 24 год при 600°C. Встановлено, що збільшення тривалості термообробки та проведення сульфування суттєво впливають на морфологію, пористість і питому поверхню матеріалу в діапазоні 271–487 м²/г, змінюючи ступінь агломерації та розмір частинок. Отримані наночастинки з розвиненою пористою структурою та аморфною природою розглядаються як перспективні функціональні наповнювачі для полімерних мембран паливних елементів [20].

Також синтезовано зшиту мембрану типу PVA–C-AMPSA, отриману через тіол-енову реакцію за участю AMPSA та 3-меркапто-пропансульфонової кислоти, яку було модифіковано нанолистами MoS_2 у концентраційному діапазоні 0–5 мас.%. Встановлено, що оптимальна композиція з вмістом 5% MoS_2 забезпечує іонообмінну ємність на рівні 1,13 ммоль·г$^{-1}$ та протонну провідність $1{,}8\times10^{-3}$ S·см$^{-1}$ при температурі 110°C, що пояснюється реалізацією змішаного механізму переносу протонів. У складі паливного елемента такі мембрани демонструють пікову потужність понад 0,7 Вт·см$^{-2}$ та напругу холостого ходу понад 0,93 В за підвищеної термостабільності та окиснювальної стійкості [21].

Крім того, авторами [22] було проведено синтез мембран на основі зшитого полі(вінілового спирту) та наночастинок кремнезему, функціоналізованих полі(стиренсульфоновою кислотою). Двоступеневий процес зшивання із використанням сульфоянтарної кислоти та глутаральдегіду забезпечував введення додаткових протонодонорних

центрів і підвищення гідролітичної та механічної стабільності матеріалу. Наночастинки ПССК-Si синтезували з використанням вінілтриметоксисилану методом Штобера з подальшою радикальною полімеризацією 4-вінілбензенсульфонату натрію. Встановлено, що протонна провідність композитних мембран зростає зі збільшенням вмісту ПССК і ступеня наповнення наночастинками ПССК-Si. Зокрема, для мембран із вмістом 10% ПССК-Si та 8% і 12% ПССК протонна провідність становила близько 0,072 См/см. Крім того, ці матеріали характеризуються підвищеною гідролітичною та окиснювальною стабільністю, а також довготривалою експлуатаційною надійністю.

Таким чином, розвиток паливних елементів прямого метанолу та вдосконалення матеріалів для їх ключових компонентів є важливим напрямом сучасної енергетики. Синтезовані різними методами органо-неорганічні мембрани є перспективними кандидатами для застосування як полімерні електроліти в паливних елементах, а простота і доступність підходів до їх отримання зумовлюють зростаючий інтерес дослідників до цього напряму.

Висновки

Кремнезем є ефективним модифікатором протонно-обмінних мембран для паливних елементів прямого метанолу, оскільки одночасно покращує протонну провідність, термічну стабільність та механічну міцність матеріалів. Ключовими факторами ефективності є розмір частинок, їх дисперсність та оптимальний вміст у полімерній матриці, який визначає баланс між провідністю та структурною стабільністю. Перспективними є золь-гель та *in situ* підходи, що забезпечують формування однорідних нанокомпозитних структур із контрольованою морфологією та розвиненою системою протонних каналів. Подальший розвиток пов’язаний із пошуком нових стратегій синтезу та оптимізації структури неорган-органічних систем з метою підвищення їхніх експлуатаційних характеристик.

1. *Phogat P., Chand Bh., Shreya, Jha R., Singh S.* Hydrogen and methanol fuel cells: A comprehensive analysis of challenges, advances, and future prospects in clean energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2025. V. 109. P. 465-485,

2. *Ying Y., Kamarudin S., Masdar M.* Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43 (33). P. 16068-16084,

3. *Asghar M., Xu Q.* A review of advancements in commercial and non-commercial Nafion-based proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *J Polym Res.* 2024. V. 31, 125.

4. *Asghar M., Zhang W., Su H., Zhang Ju., Liu H., Xing L., Yan X., Xu Q.* A review of proton exchange membranes modified with inorganic nanomaterials for fuel cells. *Energy Advances.* 2025. V.4. P. 185-223

5. *Gómez-Romero P., Sanchez C*. Hybrid materials, functional applications. An introduction. Functional hybrid materials. *Wiley, New York.* 2004. P. 1-14.

6. *Li J., Xu G., Luo X., Xiong J., Liu Z., Cai W*. Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swellingfilling modified Nafion membrane for direct methanol fuel cell application. *Applied Energy.* 2018. V 213. P. 408-414.

7. *Mora-Barrantes I., Rodriguez A., Ibarra L., Gonzalez L., Valentin J.L.* Overcoming the disadvantages of fumed silica as filler in elastomer composites. *J Mater Chem.* 2011. V. 21. P. 7381-7392.

8. *Cui Y., Baker A.P., Xu X., Xiang Y., Wang L., Lavorgna M., Wu Ju*. Enhancement of Nafion based membranes for direct methanol fuel cell applications through the inclusion of ammonium-X zeolite fillers. *Journal of Power Sources.* 2015. V. 294. P. 369-376.

9. *Horvat C.I., Zhu X., Tu¨ rp D., Vinokur R.A., Demco D.E., Fechete R.* Perfluorosulfonic acid ionomer - silica composite membranes prepared using hyperbranched polyethoxysiloxane for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2012. V. 37(19). P. 14454-14462.

10. *Dresch M.A., Isidoro R.A., Linardi M., Rey J.F.Q., Fonseca F.C., Santiago E.I.* Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO_2 hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 94. P. 353-359.

11. *Amiinu I.S., Li W., Wang G., Tu Z., Tang H., Pan M., Zhang H.* Toward anhydrous proton conductivity based on imidazole functionalized mesoporous silica/nafion composite membranes. *Electrochimica Acta.* 2015. V. 160. P. 185-194.

12. *Vogel C., Meier-Haack J.* Preparation of ion-exchange materials and membranes. *Desalination.* 2014. V. 342. P. 156-174.

13. *Adamski M., Peressin N., Holdcroft S*. On the evolution of sulfonated polyphenylenes as proton exchange membranes for fuel cells. *Materials Advances.* 2021. V. 15. P. 4966-5005.

14. *Poonkuzhali K., Mahimai B.M., Deivanayagam P.* Novel cross-linked poly (vinyl alcohol)-based electrolyte membranes for fuel cell applications. *RSC Advances.* 2020. V. 10(44). P. 26521-26527.

15. *Zhyhailo M., Yevchuk I., Ivashchyshyn F., Demchyna O., Chabecki P., Babkina N., Shantaliy T.* Modeling of Electrochemical Impedance of Fuel Cell Based on Novel Nanocomposite Membrane. *Energies.* 2024. V. 17(11). P. 2754.

16. *Gurtekin M., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V., Menceloglu Y., Gungor A.* UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes. *Reactive & Functional Polymers.* 2009. V. 69. P. 698-704

17. *Zhyhailo M., Horechyy A., Meier-Haack J., Formanek P., Malanin M., Arnhold K., Schneider K., Yevchuk I., Fery A.* Proton Conductive Membranes from Covalently Cross-Linked Poly(Acrylate)/Silica Interpenetrating Networks. *Macromolecular Materials and Engineering.* 2021. V. 306(4). P. 1-11.

18. *Rymsha Kh.V., Yevchuk I.Yu., Zhyhailo M.M., Demchyna O.I, Maksymych V.M., Ivashchyshyn F.O.* Hydrogels and their composites based on sulfo-containing acrylates: preparation, properties, and proton conductivity. *J Solid State Electrochem.* 2024. V. 28. P. 555–563.

19. *Río C.D., Díaz F., Morales E., Aparicio M., Mosa, J.* Sol-gel organic-inorganic acid blends based on styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer SEBS and (MPTMS-GPTMS) for PEMFCs. *European Hydrogen Energy.* 2022. V. 261. P.8109-116.

20. *Modau L., Muzenda C., Mashola T., Mokrani T., Sigwadi R., Nemavhola, F.* Effects of Calcination Time and Sulfonation on Silica Particles Synthesised Using the Stober and Sol–Gel Methods for Fuel Cell Applications. *Fuels.* 2025. V. 6(4). P. 1-19.

21. *Ganesan D., Theerthagiri S., Yu B., Selvaraj K., Munusamy K., Spontón M. E., Kannaiyan, D.* MoS_2 nanosheet assisted poly vinyl alcohol cross-linked with carboxylated acryl-amido-2-methyl-1-propanesulfonic acid in medium temperature proton exchange membrane fuel cell application. *Composite Interfaces.* 2025. V. 32(3). P. 251–272.

22. *Kamjornsupamitr T., Sangthumchai T., Youngme S., Martwiset S.* Proton conducting composite membranes from crosslinked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid)-functionalized silica nanoparticles. *Int. J of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43(24), P. 11190-11201.

Розділ 13
МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ У ПРОЦЕСІ ФЕНТОНА ЗА ДОПОМОГОЮ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК ФЕРУМУ ТА КУПРУМУ

Олена МАКІДО[1], Галина ХОВАНЕЦЬ[1], Оксана КУРИЛЕЦЬ[2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

[2]Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери 12, м. Львів 79013, Україна

Проаналізовано актуальні наукові дослідження, в яких представлено механізм процесу Фентона, де як каталізатори використовуються сполуки Феруму та Купруму, а також композити на їх основі. Розглянуто механізм гомогенного та гетерогенного процесів Фентона та фото-Фентона. Показано, що підвищення ефективності гетерогенного процесу Фентона можна досягнути використанням пари Fe-Cu, що дає можливість прискорити процес відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+}, який є основним реагентом у реакції утворення активних гідроксильних радикалів. Виявлено, що використання біметалічних оксидів Fe-Cu як каталізаторів в процесі фото-Фентона дозволяє отримати гетероперехід, через який відбувається перенесення фотоіндукованих пар e^-/h^+, що відповідають за утворення активних частинок •OH та $•O_2$.

Ключові слова: процес Фентона, гідроксильні радикали, сполуки Феруму та Купруму, каталізатори, окиснення

Вступ

Вода є важливим компонентом екосистеми, і її безпека стала ключовим питанням, що стоїть перед суспільством. Проблема ефективного очищення води та повторного використання побутових і технічних стічних вод є однією з найбільш пріоритетних у глобальному масштабі проблем сьогодення, оскільки запаси питної води на планеті є обмеженими, а кількість вод, які потребують очищення, постійно зростає. У теперішній час проблема очищення води в Україні набула ще більшої актуальності у зв'язку з воєнними діями, які тривають на її території. Руйнування інфраструктури може призвести до потрапляння великої кількості небезпечних забруднювачів різного походження до стічних вод. Такі води сильно забруднені не тільки неорганічними сполуками, але і характеризуються високим вмістом органічних речовин, зокрема, похідних нафтопродуктів (фенол, бензен тощо), які є високотоксичними [1].

Традиційні методи очищення стічних вод, такі як механічні, фізико-хімічні і біологічні, що включають ряд методів залежно від складу і концентрації забруднюючих речовин та від призначення води: фільтрування, коагуляцію, сорбцію, екстракцію, флотацію, іонний обмін, електроліз, біофільтри, аеротенки та їх поєднання, не здатні повною мірою вирішити цю проблему, що вимагає їх вдосконалення для видалення тугоплавких органічних забруднювачів [2–5].

Поєднання для очищення стічних вод, що містять органічні забруднювачі, фізико-хімічного методу із застосуванням коагулянтів і флокулянтів у комбінації з механічною очисткою утворених агрегатів (пластівців, флокул) забезпечує ступінь очищення води 80–85 %, і для досягнення гранично допустимої концентрації органічних забруднень потребує додаткової стадії – тонкого доочищення – із застосування біологічних методів, які, однак, при їх ефективності є громіздкими, довготривалими, потребують дотримання певних умов для життєдіяльності мікроорганізмів-деструкторів та утилізації надлишкового намулу [2].

На даний час серед методів для очищення стічних вод із стійкими органічними забрудненнями, які не піддаються біологічному розкладанню, такими як пестициди, синтетичні барвники, фармацевтичні препарати, засоби гігієни, відходи промислових та сільськогосподарських виробництв, активно застосовують вдосконалені

процеси окиснення (Advanced Oxidation Processes – AOP). Головною особливістю таких методів для деградації різних розчинених у воді органічних сполук є те, що вони засновані на двох послідовних стадіях: генеруванні *in situ* активних окисних частинок (радикалів) та їх взаємодії з забруднюючими речовинами, розчиненими у воді. Згідно з численними дослідженнями, найбільш ефективними є процеси окислення органічних сполук пероксидом водню у присутності іонів металів змінної валентності (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{2+}, Ag^{+}) [6].

Визначення механізму процесу окиснення є важливою частиною досліджень для їх вдосконалення та підвищення ефективності.

Механізм процесу Фентона

Серед вдосконалених процесів окиснення найбільш поширеним є процес Фентона, в якому окиснення органічних сполук відбувається дуже активними пероксидними радикалами (•OH), що утворюються в результаті каталітичного розкладу H_2O_2. Застосування для цих цілей пероксиду водню має свої переваги, серед яких слід відзначити можливість проведення процесу за атмосферного тиску, низьких температур (нижче 100°C), а сам пероксид водню відноситься до недорогих та екологічних речовин, на відміну від добре відомого озону. Процесів, в яких використовується реакція Фентона існує декілька типів: класичний гомогенний, гетерогенний та процеси, в яких використовуються різні типи фізичних полів: електричне, ультрафіолетове, ультразвукове [7–9]. Всі ці процеси хоча і базуються на використанні згенерованих гідроксильних радикалів, які атакують органічні забруднювачі та окиснюють їх до простих сполук, проте відрізняються механізмом їх генерації.

Гомогенний процес Фентона

Гомогенна реакція Фентона розроблена Генрі Фентоном, який у 1894 році представив роботу з описом здатності деяких металів специфічно переносити електрони [10]. Сама реакція вперше була описана Габером та Вейсом у 1932 році [11].

В основі реакції лежить окиснення іонів двовалентного Феруму пероксидом водню до тривалентного стану з утворенням нестійких реактивних гідроксильних радикалів, що мають високу окисну здатність. При цьому тривалентний Ферум також взаємодіє з

пероксидом водню з утворенням активних пероксидних радикалів. Опис процесу з врахуванням відновлення іонів Феруму та обриву ланцюга традиційно представлений рівняннями (1–7) [12]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-, \quad k = 63{,}5\ M^{-1} \cdot s^{-1} \qquad (1)$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-, \quad k = 3{,}2 \cdot 10^8\ M^{-1} \cdot s^{-1} \qquad (2)$$

$$RH + \cdot OH \rightarrow H_2O + R \rightarrow \text{повне окиснення} \qquad (3)$$

$$R \cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \qquad (4)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OOH + H^+, \quad k = 0{,}001 \div 0{,}01\ M^{-1} \cdot s^{-1} \qquad (5)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow \cdot OOH + H_2O, \quad k = 3{,}3 \cdot 10^7\ M^{-1} \cdot s^{-1} \qquad (6)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow \cdot OOH + OH^-, \quad k = 6{,}0 \cdot 10^9\ M^{-1} \cdot s^{-1} \qquad (7)$$

Утворені активні гідроксильні радикали характеризуються високими окисними потенціалами (за різними літературними даними 2,73–3,06 В) [12, 13] і вони ініціюють радикальні ланцюгові реакції (рівняння (3)), що приводять до окиснення тугоплавких органічних забруднювачів стічних вод навіть до повної їх мінералізації.

Однак гомогенна реакція Фентона, незважаючи на її простоту, швидкість та нетоксичність, має ряд недоліків. Серед них – дуже вузький діапазон pH (2,8–3,5) ефективного протікання реакції, підвищення якого приводить до осадження гідроксиду Феруму, втрати каталізатора та зниження ефективності процесу Фентона. Підтримка кислотних умов потребує додавання хімічних реагентів до та після очищення стічних вод, утворений осад гідроксиду Феруму вимагає додаткової утилізації, неможливість повторного використання каталізатора значно зменшує економічну привабливість методу. Крім того, утворений дрібнодисперсний осад може слугувати адсорбером для інших забруднювачів, що може негативно впливати на навколишнє середовище.

Для вирішення цих проблем дослідниками запропоновано використання твердих каталізаторів на основі перехідних металів [14].

Гетерогенний процес Фентона

Гетерогенний процес Фентона, на відміну від гомогенного, який має три етапи: розчинення каталізатора, утворення гідроксильних радикалів та окиснення органічних сполук, має додаткові етапи, що визначають його ефективність: адсорбція органічних сполук на

поверхню каталізатора та десорбція продуктів окиснення з поверхні каталізатора [6].

Історично для процесів Фентона використовуються переважно каталізатори на основі сполук Феруму. Гетерогенна система Фентона на основі ферумвмісних каталізаторів може генерувати радикали •OH за гетерогенним каталітичним механізмом або за гомогенною реакцією Фентона за умови вилуговування Феруму з твердого каталізатора. Механізм гетерогенно-каталітичного розкладу H_2O_2 на ферумвмісному твердому каталізаторі описується рівняннями (8–11) [15]:

$$\equiv Fe^{3+} - OH + H_2O_2 \leftrightarrow (H_2O_2)_s \quad (8)$$

$$(H_2O_2)_s \leftrightarrow (\equiv Fe^{2+} \cdot OOH) + H_2O \quad (9)$$

$$(\equiv Fe^{2+} \cdot OOH) \rightarrow \equiv Fe^{2+} + \cdot OOH \quad (10)$$

$$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+} - OH + \cdot OH \quad (11)$$

Символ $\equiv Fe^{3+}$ в представленому механізмі вказує на атоми Феруму, що знаходяться на поверхні. Розглядається, що на поверхні каталізатора утворюється комплекс H_2O_2 (рівняння (8)), після чого відбувається відновлення Fe^{+3} до Fe^{+2} з наступною рециркуляцією.

Каталізатори на основі сполук Феруму забезпечують високу швидкість реакції окиснення органічних сполук, однак через здатність Fe^{+3} утворювати стійкі комплекси з продуктами окиснення, швидкість мінералізації та десорбції продуктів розкладу значно нижче [16, 17].

При використанні гетерогенної системи Фентона на основі сполук Купруму, окисно-відновний цикл якого подібний до Феруму, активація пероксиду водню відбувається у більш ширшому діапазоні pH в порівнянні із ферумвмісними каталізаторами, а сам процес окиснення органічних сполук може бути проведений в умовах, близьких до нейтральних [18]. Одночасно Купрум, як матеріал для каталізаторів, приваблює своєю дешевизною, широкою доступністю та нетоксичністю.

Крім того, на відміну від Феруму, Купрум утворює тимчасові комплекси з продуктами розкладу органічних сполук, що полегшує їх десорбцію з поверхні каталізатора [6] і, відповідно, активні центри залишатимуться доступними для підтримки безперервного каталітичного циклу.

Утворення гідроксильних радикалів під час взаємодії CuO з пероксидом водню описується рівняннями (12–15) [19, 20]:

$$\equiv Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Cu^{2+} - OH + \cdot OH \quad (12)$$

$$\equiv Cu^{2+} - OH + H_2O_2 \rightarrow (\equiv Cu^{2+} \cdot H_2O_2) - OH \quad (13)$$

$$(\equiv Cu^{2+} \cdot H_2O_2) - OH \rightarrow \equiv Cu^{+} + \cdot OOH + H_2O \quad (14)$$

$$\equiv Cu^{2+} - OH + \cdot OOH \rightarrow \equiv Cu^{+} + H_2O + O_2 \quad (15)$$

При використанні окисно-відновного циклу Cu^{+}/Cu^{2+} саме реакція Cu^{+} з пероксидом водню відповідає за утворення гідроксильних радикалів та Cu^{2+} (рівняння 12), при цьому відновлення Cu^{2+} до Cu^{+} за реакцією (14) протікає повільніше [21].

Утворений гідроксильний радикал реагує із органічними домішками, руйнування яких може відбуватися неповно – до утворення більш коротких та простіших органічних сполук, або до повної мінералізації з утворенням вуглекислого газу, води та мінеральних солей:

$$RH + \cdot OH \rightarrow R \cdot + H_2O \quad (16)$$

$$R \cdot + \equiv Cu^{2+} \rightarrow R^{+} + \equiv Cu^{+} \quad (17)$$

$$R^{+} + O_2 \rightarrow ROO^{+} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (18)$$

До недоліків каталізаторів на основі сполук Купруму слід віднести потребу у надлишку H_2O_2 для підтримки їх каталітичної активності. Однак великий надлишок H_2O_2 у системі може значно знизити каталітичну ефективність процесу через небажані реакції між H_2O_2 та •OH [6, 14, 19]:

$$\equiv Fe^{3+} + \equiv Cu^{+} \rightarrow \equiv Fe^{2+} + \equiv Cu^{2+}, \quad \Delta E^0 = 0{,}6 \text{ В} \quad (21)$$

Оскільки стандартний відновний потенціал Fe^{3+}/Fe^{2+} дорівнює 0,77 В, а Cu^{2+}/Cu^{+} дорівнює 0,17 В, то відновлення Fe^{3+} за допомогою Cu^{+} (рівняння (21)) є термодинамічно вигідним. При використанні оксидів Феруму та Купруму в складі фентонівського каталізатора саме наявність іонів Cu^{+} ініціюють утворення гідроксильних радикалів одночасно з протіканням реакції відновлення Fe^{3+}. Таким чином, завдяки реакції (21) міжфазний переніс електронів в парі Cu-Fe значно посилюється, а біметалічний каталізатор проявляє вищу каталітичну активність по відношенню до окиснення органічних забруднювачів [14, 20].

Процес фото-Фентона

Відомо, що оксиди Fe_2O_3 та CuO відносяться до напівпровідникових сполук з вузькою шириною забороненої зони (1,9–

2,2 еВ та 1,7 еВ, відповідно), що дозволяє поглинати світло з енергією, рівною або вищою за ширину забороненої зони, з утворенням електронів та дірок [15, 23–26]. Такі напівпровідникові оксиди можуть використовувати індуковані світлом електрон-діркові (e^-/h^+) пари для фотокаталітичного окислення води або для сприяння окисно-відновним реакціям H_2O_2, що призводить до утворення •OH, а також активних форм кисню [15, 27]:

$$Fe_2O_3 + h\nu \rightarrow Fe_2O_3(e_{CB}^- + h_{VB}^+) \quad (22)$$

$$CuO + h\nu \rightarrow CuO(e_{CB}^- + h_{VB}^+) \quad (23)$$

$$e_{CB}^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- \quad (24)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \quad (25)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH \quad (26)$$

$$h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH \quad (27)$$

$$\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow \cdot OOH \quad (28)$$

$$\cdot OOH + \cdot OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (29)$$

$$H_2O_2 + \cdot O_2^- \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2 \quad (30)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2(\cdot OH) \quad (31)$$

Електрони в зоні провідності (CB) реагують з молекулами H_2O_2 та розчиненого кисню, утворюючи радикали •OH і $\cdot O_2^-$ (рівняння (24) і (25)). Тим часом дірки у валентній зоні (VB) реагують з молекулами H_2O або іонами OH^- з утворенням радикалів •OH (рівняння (26) і (27)). Взаємодія утворених радикалів може продукувати додаткову кількість пероксиду водню, що в результаті збільшує концентрацію гідроксильних радикалів (рівняння (28−31)). Під час опромінення світлом може також протікати реакція відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+}, що додатково буде посилювати гетерогенну реакцію Фентона [15]:

$$Fe^{3+} + h\nu + OH^- \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH \quad (32)$$

Утворені активні радикали •OH і $\cdot O_2$ активно розкладають молекули органічних речовин до CO_2, H_2O та інших неорганічних продуктів (рівняння (33) і (34)):

$$R + \cdot OH \rightarrow CO_2, NO_3^-, SO_4^{2-}, H_2O, \ldots \quad (33)$$

$$R + \cdot O_2 \rightarrow CO_2, NO_3^-, SO_4^{2-}, H_2O, \ldots \quad (34)$$

Поєднання в одній структурі напівпровідників з різним типом провідності (Fe_2O_3 – n-тип провідності, CuO – p-тип провідності) дозволяє отримати гетероперехід, через який і відбувається перенесення фотоіндукованих пар e^-/h^+ [28], що дозволяє одночасно генерувати •OH та $•O_2$, на відміну від ступінчастих переходів металевих центрів у традиційному окисно-відновному циклі Фентона при використанні монометалічного каталізатора, який може генерувати ці активні частинки лише послідовно [27]. Це може пояснити, чому шлях активації фото-Фентона H_2O_2 забезпечує значно вищу швидкість окиснення органічних забруднювачів, ніж цикл Фентона.

Таким чином, дослідження властивостей компонентів каталізатора для системи Фентона та їх взаємодію дозволяє визначити умови ефективного протікання процесу генерації активних радикалів для ефективного окиснення та мінералізації органічних забруднювачів стічних вод.

Висновки

Основними активними частинками, що відповідають за окиснення органічних сполук у системі Фентона є гідроксильні радикали, швидкість утворення яких в результаті протікання реакції розкладу H_2O_2 залежить від типу металу. Оскільки окисно-відновні характеристики Феруму та Купруму близькі, то вони вважаються основними d-елементами для проведення реакції Фентона. Використання цих двох металів у композиті дозволяє підвищити його каталітичну активність за рахунок відновлення іонами Купруму Fe^{3+} до Fe^{2+}, який є основним реагентом у реакції утворення активних гідроксильних радикалів. Напівпровідникові властивості оксидів Феруму та Купруму дозволяють ефективно проводити процес Фентона під дією світла. Показано, що використання біметалічних оксидів Fe-Cu як каталізаторів в процесі фото-Фентона дозволяє отримати гетероперехід, через який відбувається перенесення фотоіндукованих пар e^-/h^+, що відповідають за утворення активних частинок •OH та $•O_2$. Таким чином, проведення процесу Фентона за допомогою гетерогенного каталізатора на основі оксидів Феруму та Купруму під дією сонячного світла та насичення реакційного середовища киснем дасть можливість провести ефективне очищення стічних вод за рахунок повного окиснення тугоплавких органічних забруднювачів.

1. *Zhang X., Ding Y., Tang H. et al.* Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with $CuFeO_2$ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. *Chem. Eng. J*. 2014. Vol. 236. P. 251–262. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.051

2. *Петрук В. Г., Северин Л. І., Васильківський І. В., Безвозюк І. І.* Природоохоронні технології: навч. пос. Ч. 2: Методи очищення стічних вод. Вінниця: ВНТУ, 2014. 254 с.

3. *Zhou Q., Gong W., Xie C. et al.* Removal of Neutral Red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185, Iss. 1. P. 502–506. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.029

4. *Huang Y.-H., Huang Y.-F., Chang P.-S., Chen C.-Y.* Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *J. Hazard. Mater*. 2008. Vol. 154, Iss. 1-3. P. 655–662. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.077

5. *Haque M. M., Smith W. T., Wong D. K. Y.* Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters. *J. Hazard. Mater*. 2015. Vol. 283. P. 164–170. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.038

6. *Hussain S., Aneggi E., Goi D.* Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environ. Chem. Lett*. 2021.Vol. 19, Iss. 3. P. 2405–2424. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z

7. *Sirés I., Brillas E.* Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. *Curr. Opin. Electrochem*. 2021. Vol. 27. Art. ID 100686. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100686

8. *O'Dowd K., Pillai S. C.* Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *J. Environ. Chem. Eng*. 2020. Vol. 8, Iss. 5. Art. ID 104063. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063

9. *Serna-Galvis E. A., Silva-Agredo J., Lee J., Echavarría-Isaza A., Torres-Palma R. A.* Possibilities and Limitations of the Sono-Fenton Process Using Mid-High-Frequency Ultrasound for the Degradation of Organic Pollutants. *Molecules*. 2023. Vol. 28, Iss. 3. Art. ID 1113. https://doi.org/10.3390/molecules28031113

10. *Fenton H. J. H.* Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. *J. Chem. Soc., Trans.* 1894. Vol. 65. P. 899–910. https://doi.org/10.1039/CT8946500899

11. *Haber F., Weiss J.* Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften*. 1932. Vol. 20, Iss. 51. P. 948–950. https://doi.org/10.1007/BF01504715

12. *Xu M., Wu C., Zhou Y.* Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. In book: *Advanced Oxidation Processes – Applications,*

Trends, and Prospects. Ed. by C. Bustillo-Lecompte. IntechOpen Ltd, 2020. Ch. 4. P. 1–17. https://doi.org/10.5772/intechopen.90256

13. *Neyens E., Baeyens J.* A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater*. 2003. Vol. 98, Iss. 1–3. P. 33–50. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0

14. *Wang Ya., Zhao H., Zhao G.* Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Appl. Catal. B: Environ*. 2015. Vol. 164. P. 396–406. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.047

15. *Thomas N., Dionysiou D., Pillai S. C.* Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances. *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 404, Pt. B. Art. ID 124082. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082

16. *Vindedahl A. M., Strehlau J. H., Arnold W. A., Lee Penn R.* Organic matter and iron oxide nanoparticles: aggregation, interactions, and reactivity. *Environ. Sci.: Nano*. 2016. Vol. 3, Iss. 3. P. 494–505. https://doi.org/10.1039/C5EN00215J

17. *Li Q., Hu W., Li L., Li Yi.* Interactions between organic matter and Fe oxides at soil micro-interfaces: Quantification, associations, and influencing factors. *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 855. Art. ID 158710. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158710

18. *Bokare A. D., Choi W.* Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater*. 2014. Vol. 275. P. 121–135. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054

19. *Wang Ch., Cao Yi., Wang H.* Copper-based catalyst from waste printed circuit boards for effective Fenton-like discoloration of Rhodamine B at neutral pH. *Chemosphere*. 2019. Vol. 230. P. 278–285. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.068

20. *Faheem M., Jiang X., Wang L., Shen J.* Synthesis of Cu_2O–$CuFe_2O_4$ microparticles from Fenton sludge and its application in the Fenton process: the key role of Cu_2O in the catalytic degradation of phenol. *RSC Adv*. 2018. Vol. 8, Iss. 11. P. 5740–5748. https://doi.org/10.1039/c7ra13608k

21. *Silva M., Baltrus J., Williams C. et al.* Heterogeneous photo-Fenton-like degradation of emerging pharmaceutical contaminants in wastewater using Cu-doped MgO nanoparticles. *Appl. Catal. A: General*. 2022. Vol. 630, Iss.78. P. 118468–118481. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118468

22. *Wanga Ya., Zhao H., Li M., Fan J., Zhao G.* Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. Vol. 147. P. 534–545. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017

23. *Li J., You J., Wang Z. et al.* Application of α-Fe_2O_3-based heterogeneous photo-Fenton catalyst in wastewater treatment: A review of recent advances. *J.*

Environ. Chem. Eng. 2022. Vol. 10, Iss. 5. Art. ID 108329. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2022.108329

24. *Liu H., Tong M., Zhu K., Liu H., Chen R.* Preparation and photo-Fenton degradation activity of α-Fe_2O_3 nanorings obtained by adding $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-}, and citric acid. *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 382. Art. ID 123010. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123010

25. *Vu A., Le N. H. T., Nguyen L. T. M., Le K. T., Le H. V.* Preparation and photo Fenton-like activities of CuO/nanocellulose composite. *Sci. Tech. Develop. J. – Nat. Sci.* 2021.Vol. 5, Iss. 2. P. 1055–1067. http://dx.doi.org/10.32508/stdjns.v5i2.918

26. *Zhang Y., He J., Shi R., Yang P.* Preparation and photo Fenton-like activities of high crystalline CuO fibers. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 422. P. 1042–1051. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.034

27. *Boroujeni K. P., Tohidiyan Z., Mirzaei M.* Solar light degradation of organic dye pollutants and preparation of bis(indolyl) methanes using core-shell Fe_3O_4@S_iO_2@CuO nanocomposite. *Turk. J. Chem.* 2022. Vol. 46, Iss. 1. P. 27–45. https://doi.org/10.3906/kim-2104-43

28. *Leichtweis Ja., Carissimi E., M´erida L., Ulbricht M., Fischer L.* Efficient and stable flow-through photo-Fenton process at neutral pH using CuO/FeOOH-decorated polymer membranes synthesized via an all-in-one approach. *J. Environ. Chem. Eng.* 2025. Vol. 13, Iss. 5. Art. ID 118018. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118018

Розділ 14
КАТАЛІТИЧНИЙ МЕХАНІЗМ ІНГІБУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ЗА УЧАСТЮ ГІДРОПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ КОМПЛЕКСАМИ bis-SACu(II) З ОСНОВАМИ ШИФА

Роман ШЕПАРОВИЧ[1], Оксана ХАВУНКО[1], Юрій ГРИНДА[1], Анастасія НОВОХАТЬКО[1], Дарія МАКСИМ[1], Андрій ЗАБОРОВСЬКИЙ[1], Олександр ПОКУЦА[1], Йосип ОПЕЙДА[2], Євген ШЕЛУДЬКО[3]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com

[2]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160 Україна

[3]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02260 Україна

В розділі описано кінетичні закономірності каталітичного обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту *біс*-саліцилальдимінатами міді (II). Утворення таких комплексів відбувається за участю донорно-акцепторної взаємодії центрального атома з азометиновою групою, що доповнюється взаємодією з функціональною групою -ОН. Хелатні комплекси з такою структурою можуть виступати ефективними каталізаторами ряду хімічних процесів. В даній роботі описано, що запропоновані *біс*-саліцилальдимінати міді багаторазово (каталітично) беруть участь в актах обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту. Обрив ланцюгів відбувається шляхом реакції інгібуючого металокомплексу з гідропероксильними радикалами.

Вступ

Металокомплексні сполуки з основами Шифа здатні бути каталізаторами процесів окиснення, відновлення, а також виступати в ролі антиоксидантів [1-3]. Інтерес до таких сполук також пов'язаний з їхньою бактероцидною, фунгіцидною і протипухлинною дією [4]. Цікаво, що в реакціях окиснення *біс*-саліцилальдимінати міді (II) (*bis*-SACu(II)) можуть виступати як в ролі каталізаторів так і в ролі інгібіторів цього процесу. Обрив ланцюгів відбувається шляхом одноелектронних перетворень за участю центрального атому металу. Багаторазове повторення цього процесу на одному центрі створює можливість каталітичного інгібування, як показано в реакціях 5 і 6 [5,6].

$$In \rightarrow R^{\cdot} \qquad W_i \qquad (1)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \rightarrow HOO^{\cdot} + PhCHO \qquad k_0 \qquad (2)$$

$$HOO^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot\cdot} + HOOH \qquad k_p \qquad (3)$$

$$2HOO^{\cdot} \rightarrow \text{products}, \qquad k_t \qquad (4)$$

$$\textit{bis}\text{-SACu(I)}^{-} + HOO^{\cdot} + H^{+} \rightarrow \textit{bis}\text{-SACu(II)} + H_2O_2 \qquad (5)$$

$$\textit{bis}\text{-SACu(II)} + HOO^{\cdot} \xrightarrow{k_{inh}} \textit{bis}\text{-SACu(I)}^{-} + O_2 + H^{+} \qquad (6)$$

При цьому, ефективність такого інгібування визначається багатьма чинниками, зокрема природою центрального атому, будовою радикалу та природою лігандного оточення. Крім того, на константу швидкості обриву ланцюгів окиснення органічних сполук впливає здатність центрального атому цього комплексу до окисно-відновних перетворень, будова замісників у самих лігандах та стереохімія координаційного центру [7].

Дослідження участі гідропероксильних радикалів HOO• в окисненні бензилового спирту

З метою встановлення участі радикалів $HOO^{\cdot}$ при окисненні бензилового спирту молекулярним киснем, проводились експерименти за участю NHPI/$PINO^{\cdot}$ в реакціях з кумолом та бензиловим спиртом [8,9]. В ході цих досліджень, радикал $PINO^{\cdot}$ реагував з молекулами цих

субстратів а швидкість реакції встановлювалась за допомогою аналізу результатів спектрофотометричних вимірювань зміни поглинання PINO˙ при 380 нм. Дані порівняльного дослідження зміни концентрації PINO˙ в ході цих реакцій в присутності молекулярного кисню та за його відсутності (в анаеробних умовах) представлено на Рис. 1. Отримані результати кінетичних вимірювань, що представлені в напівлогарифмічних координатах, демонструють для кумолу і бензилового спирту різну зміну швидкості в залежності від присутності кисню в реакційному середовищі. У випадку бензилового спирту, кінетичні криві практично паралельні як в присутності кисню так і в анаеробних умовах, тоді як для кумолу кут нахилу кінетичної кривої в анаеробних умовах помітно більший, ніж в аеробних. Як видно зі схеми механізму на Рис. 1, такий результат для кумолу можна пов'язати з відсутністю реакції між PINO˙ і кумилпероксильним радикалом. Для бензилового спирту, з іншої сторони, реакція обриву проходить одинаково ефективно завдяки реакції PINO˙ з гідропероксильним радикалом HOO˙.

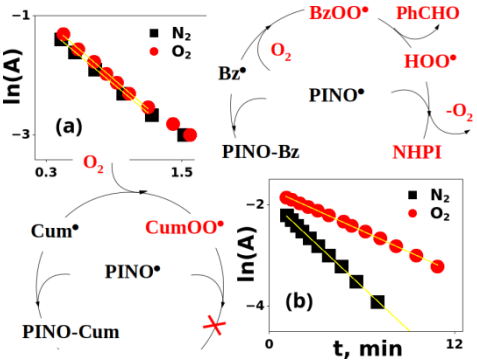


*Рис. 1. Кінетичні криві (напівлогарифмічна шкала) споживання радикалу PINO• в реакції з (**a**) бензиловим спиртом - 1,6 мМ, $PhI(OCOCF_3)_2$ - 0,4 мМ, NHPI - 4 мМ; (**b**) кумолом - 4 мМ, PhI $(OCOCF_3)_2$ - 0,16 мМ, NHPI - 4 мМ; в аеробних (червона) умовах та анаеробних (чорна) умовах при температурі навколишнього середовища 16°C.*

Дані з кінетики витрати PINO• дозволили обчислити для кумолу спостережувану константу швидкості витрати k_{ef}, яка дорівнює k_H, що вдвічі менше анаеробної. За розрахунком (Рис. 1) k_{ef} у разі аеробних умов становить 0,0023 c^{-1}, але для анаеробних умов 0,0047 c^{-1}, що вдвічі більше, ніж в аеробних умовах. На відміну від кумилпероксильного радикалу, гідропероксильний радикал HOO•, окрім типових для ROO• реакцій обриву ланцюга

за механізмом рекомбінації, може брати участь у реакціях обриву ланцюгів за механізмом перенесення атома Н від радикала $HOO^{\bullet}$ до іншого радикала, зокрема до $PINO^{\bullet}$, який є неактивним у реакціях рекомбінації з $ROO^{\bullet}$.

Каталітичні властивості *біс*-саліцилальдимінатних комплексів міді (II)

Утворення металокомплексів з основами Шифа відбувається за участю донорно-акцепторної взаємодії центрального атома з азометиновою групою. Присутність функціональної групи -ОН поблизу азометинового фрагменту робить цю структуру ефективним хелатоутворювачем. Такі металокомплекси здатні як каталізувати процеси окиснення так і інгібувати їх.

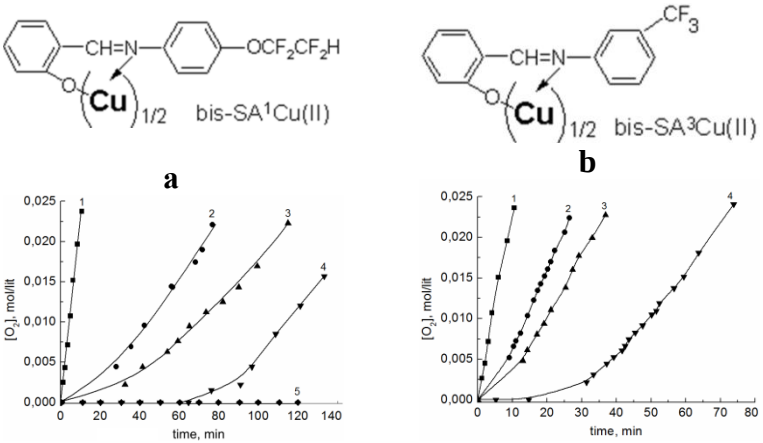


Рис. 2. Кінетика споживання кисню в ході ініційованого окиснення бензилового спирту в присутності біс-саліцилальдимінатних комплексів міді (II) при 343 К, $P(O_2)$ = 0.09 Мра ($W_i = 1 \cdot 10^{-6}$ М/s).

1 – [bis-SA^{1}Cu(II)] = 0 М;
2 – [bis-SA^{1}Cu(II)] = $1.3 \cdot 10^{-4}$ М;
3 – [bis-SA^{1}Cu(II)] = $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ М;
4 – [bis-SA^{1}Cu(II)] = $2.6 \cdot 10^{-4}$ М через 3 дні
5 – [bis-SA^{1}Cu(II)] = $2.6 \cdot 10^{-4}$ М через 21 день.

1 – [bis-SA^{3}Cu(II)] = 0 М
2 – [bis-SA^{3}Cu(II)] = $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ М через 3 дні;
3 – [bis-SA^{3}Cu(II)] = $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ М через 3 дні;
4 – [bis-SA^{3}Cu(II)] = $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ М через 2 дні.

Зокрема, в ході окиснення бензилового спирту, *bis*-SACu(II) виступає в ролі ефективного інгібітора процесу окиснення. Це пов'язано з тим, що окиснення спирту проходить за посередництвом гідропероксильних радикалів HOO· (реакції 2 і 3). Ці радикали

утворюються в ході розпаду гідроксипероксильного радикалу ROO· (реакція 2) з паралельним утворенням бензальдегіду. Обрив ланцюгів в такому процесі окиснення відбувається через взаємодію центрального атому міді з гідропероксильними радикалами по реакціях 5 і 6. Ці реакції проходять за рахунок одноелектронних перетворень атому металу в *біс*-саліцилальдимінатному комплексі. Оскільки таке перетворення може відбуватись багатократно, то *bis*-SACu(II) комплекс міді набуває можливості каталітичного інгібування на кшталт відомого ферменту-антиоксиданта супероксид дисмутази (SOD) [10].

Додавання *bis*-SA^{1}Cu(II) комплексу і збільшення його концентрації в реакційній суміші призводить до поступового сповільнення процесу окиснення (Рис. 2а криві 1, 2, 3). При цьому, зростання тривалості індукційного періоду в ряді експериментів 3, 4, 5 засвідчує наявність в системі таких змін, які створюють умови для синергійного інгібування. Ці зміни можуть включати відновлення іонів міді і утворення активних нанокластерів.

Оцінка ефективності інгібування комплексами bis-SACu(II) з допомогою значень періодів індукції отриманих на основі теоретичних обрахунків (τ_t) та експериментальних вимірювань (τ_{ex}) та значення коефіцієнту інгібування (f_{obs})

[*bis*-SACu(II)], M	τ_t, min	τ_{ex}, min	f_{obs}
	bis-SA^{1}Cu(II)		
$1.3\cdot10^{-4}$	2	16	8
$2.6\cdot10^{-4}$	4	26	6.5
$2.6\cdot10^{-4}$	4	84	21
$2.6\cdot10^{-4}$	4	-	-
	bis-SA^{3}Cu(II)		
$1.3\cdot10^{-4}$	2	27	13.5
$0.9\cdot10^{-4}$	1.5	25	17
$0.8\cdot10^{-5}$	0.13	8	62
$0.75\cdot10^{-6}$	0.0125	4	320

Значення періодів індукції отриманих на основі теоретичних обрахунків (τ_t) та експериментальних вимірювань (τ_{ex}) для кривих на Рис. 2а і Рис. 2b а також коефіцієнти інгібування (f_{obs}) представлені в Таблиці. Експериментальні періоди індукції (τ_{ex}) обраховані за допомогою

кінетичних кривих як точка перетину тангенса до кривих з віссю абсцис. Теоретичні індукційні періоди (τ_t) для f =1 та коефіцієнт інгібування (f_{obs}) обраховані за допомогою формул (7,8) при значенні $W_i = 1 \cdot 10^{-6}$M/s.

$$\tau_t = f \cdot [InH]/W_i, \quad (7)$$

$$f_{obs} = \tau_{ex} / \tau_t, \quad (8)$$

де f_{obs} - коефіцієнт інгібування, τ_{ex} - експериментальний період індукції, τ_t - теоретичний період індукції.

Висновки

В системі бензиловий спирт - *bis*-SACu(II), комплекси міді приймають участь в каталітичному обриві ланцюгів реакції окиснення. При цьому, з різними основами Шифа, інгібівна активність комплексів знижується в ряді *bis*-SA^{3}Cu(II) > *bis*-SA^{1}Cu(II). Для системи *bis*-SA^{1}Cu(II), зростання тривалості індукційного періоду в ряді експериментів 3, 4, 5 засвідчує наявність в системі таких змін, які створюють умови для синергійного інгібування. Ці зміни можуть включати відновлення іонів міді і утворення активних нанокластерів.

1. *Prakash, A.; Adhikari, D.* Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. *Int. J. ChemTech Res.*, 2011, Vol. 3(4), P. 1891-1896.

2. *Golcu, A.; Tumer, M.; Demirelli, H.; Wheatley, R.A.* Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligand: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorg. Chim. Acta*, 2005, Vol. 358, P. 1785-1797.

3. *I.A.Opeida, O.A.Velichko, Ye.V.Sheludko, A.V.Pavliuk, R.B.Sheparovych, V.E.Sheludko, M.N.Baran.* Metal complex catalysis of initiated oxidation of hydrocarbons and alcohols: features of inhibition. *Functional Materials*, 2024, Vol. 31(2), P. 269-275.

4. *Kostova, I. and Saso, L.* Advances in research of Schiff-base metal complexes as potent antioxidants. *Current medicinal chemistry*, 2013, Vol. 20(36), P.4609-4632.

5. *Foti, M.C. and Ingold, K.U.* Unexpected superoxide dismutase antioxidant activity of ferric chloride in acetonitrile. *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, Vol. 68(23), P.9162-9165.

6. *Foti, M.C. and Amorati, R.* Non-phenolic radical-trapping antioxidants. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 2009, Vol. 61(11), P.1435-1448.

7. *Gupta K.C., Sutar A.K.* Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chem. Rev.*, 2008, Vol. 252, P. 1420–1450.

8. *Amorati, R., Baschieri, A. and Valgimigli, L.* Measuring antioxidant activity in bioorganic samples by the differential oxygen uptake apparatus: Recent advances. *Journal of Chemistry*, 2017, Vol. 2017(1), P.6369358.

9. *Opeida I.A., Sheparovych R.B., Suprun W.Ya.* Kinetic analysis of aerobic oxidation catalyzed by a hybrid heterogeneous-homogeneous system containing supported Mn and V oxides and N-hydroxyphthalimide. *Journal of Catalysis*, 2023, Vol. 424, P.197-210.

10. *Schanne, G., Demignot, S., Policar, C. and Delsuc, N*. Cellular evaluation of superoxide dismutase mimics as catalytic drugs: Challenges and opportunities. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, Vol. 514, P.215906.

Розділ 15
КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА ЗА УЧАСТЮ NHPI та ТМО ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ПО С–Н ЗВ'ЯЗКУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ

Роман ШЕПАРОВИЧ[1], Анастасія НОВОХАТЬКО[1], Любов ОПЕЙДА[2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com

[2]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160 Україна

В цьому розділі описується дослідження каталітичної системи на основі NHPI та її застосування в ході процесів аеробного окиснення. Зроблено огляд нещодавніх результатів з окиснення молекулярним киснем бензильних С-Н звязків в присутності NHPI та виведення кінетичних закономірностей для вільно-радикального окиснювального процесу за участю *N*-оксильного органокаталізатора. Зокрема, розглянуто дослідження впливу утвореного гідропероксиду на кінетику окиснення алкіларомaтичного субстрату у взаємодії з NHPI. Також, каталітичне окиснення алкіларенів описано схемою реакцій, що враховує роль гетерогенної ініціації та гомогенного каталізу, яка протікає за вільно-радикальним механізмом в процесі за участю гібридної системи каталізаторів.

Вступ

Розробка економічних і безпечних для навколишнього середовища методів отримання цінних продуктів залишається важливою, але складною метою сучасної хімії. Реакції окислення є основою хімічних перетворень, які дозволяють легко отримувати різні корисні хімічні речовини та будівельні блоки. Однак у більшості випадків стехіометричні окисники, такі як гіпохлорит, персульфат, солі металів (CuII, CrVI, MnVII), що призводить до низької атомної економії та значної кількості небажаних відходів. Серед різноманітних окисників молекулярний кисень (O_2) є екологічно чистим та високоефективним, не дає токсичних побічних продуктів. Аеробне окиснення органічних субстратів по С–Н зв'язках, при синтезі багатьох кисневмісних продуктів, важливих для виробництва різних товарів у великому масштабі, відіграє важливу роль у трансформації сировини в корисні синтетичні промислові товари [1,2].

Новим ефективним органокаталізатором, який широко досліджується в низькотемпературних аеробних процесах окиснення [3-5], зокрема, у випадку радикально-ланцюгового окиснення зв'язків С–Н є *N*-гідроксифталімід (NHPI) [6,7]. Важливо зазначити, що присутність окисників суттєво сприяє його каталітичному ефектові. В окиснювальному процесі з NHPI утворюються фталімідні *N*-оксильні (PINO•) радикали, які не беруть участі в обриві ланцюга пероксильними радикалами і каталізують етап продовження ланцюга, значно підвищуючи швидкість і, що важливо підкреслити, також селективність реакції окиснення [8].

Разом з тим, вимагає уточнення механізм окиснення молекулярним киснем бензильних С-Н звязків у складі субстратів, які належать до класу спиртів та алкіларенів. Оскільки гідропероксид є основним продуктом окиснення вуглеводнів, необхідне вивчення його впливу на кінетику окиснення, яке каталізується NHPI, зокрема, з'ясування ролі зворотної реакції PINO• з гідропероксидом та оцінити її внесок у механізм каталітичної реакції. Для цього, ми пропонуємо огляд нещодавніх результатів окиснення молекулярним киснем бензильних С-Н звязків в присутності NHPI та проведення кінетичного аналізу цього процесу.

Дослідження механізму каталізу NHPI окиснення бензильного >C-H зв'язку в рідкій фазі.

У радикально-ланцюговому процесі окиснення субстрату (RH), що є каталізоване системою ТМО + NHPI, можна виділити дві основні стадії:

- гомогенну, де в рідкій фазі NHPI каталізує утворення основного продукту – гідропероксиду (ROOH), на стадії розвитку ланцюга, і

- гетерогенну, де обидва співкаталізатори ТМО і NHPI беруть участь у реакції радикалоутворення на поверхні ТМО на стадії ініціації ланцюга.

Важливо дослідити особливості кінетики реакції на кожній із цих стадій.

Каталіз за присутності NHPI в рідкій фазі. Рідинно-фазне окиснення зв'язку С–Н органічного субстрату молекулярним киснем відбувається за вільно-радикальним механізмом. Процес складається з трьох ключових етапів: ініціації, продовження та обриву [9]. Найпростішу послідовність ініційованого радикально-ланцюгового окиснення зв'язків С–Н вуглеводнів (RH) молекулярним киснем (O_2), коли основний продукт – гідропероксид (ROOH) утворюється під час реакції O_2 із субстратом RH, можна пався напрямок вивчення гібридної гомогенно-гетерогенної каталітичної системи на основі NHPI та оксидів металів змінної валентності (ТМО). В цій статті, зроблено огляд нещодавніх результатів з окиснення молекулярним киснем бензильних С-Н звязків в присутності NHPI та виведення кінетичних закономірностей для вільно-радикального окиснювального процесу за участю *N*-оксильного органокаталізатора. редставити так:

$$\mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\bullet\,, \qquad r_i \qquad (1)$$

$$\mathrm{R}\bullet + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{ROO}\bullet, \qquad k_{02} \qquad (2)$$

$$\mathrm{ROO}\bullet + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\bullet + \mathrm{ROOH}, \qquad k_p \qquad (3)$$

$$2\mathrm{ROO}\bullet \rightarrow \text{продукти} \qquad k_t \qquad (4)$$

r_i – швидкість утворення радикалів на стадії ініціації, k_x – константа швидкості реакції відповідної елементарної стадії.

Утворений в реакціях ініціаціювання (1) радикал R• далі бере участь у реакціях продовження ланцюга (2, 3), які приводять до загального продукту реакції – гідропероксиду. Коли реакцію проводять

під тиском кисню в реакторі 760 мм рт.ст., достатнім щоб всі R• радикали, що перетворилися на ROO•, стадія (2) стає кінетично несуттєвою, а швидкість загальної реакції утворення ROOH не залежить від тиску кисню.

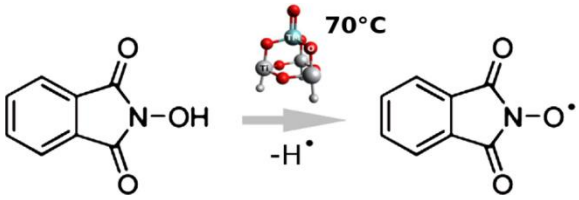


Схема 1. Реакція NHPI на поверхні каталізатора ініціює ланцюгове окиснення шляхом утворення радикалу PINO• [10].

Головним завданням такого процесу є контроль селективності продукту при значному рівні конверсії. Дуже важливим у вирішенні цієї проблеми було відкриття групою Ішіі [11] нового класу каталізаторів радикально-ланцюгового окиснення, *N*-гідроксиімідів, які прискорюють стадії розвитку ланцюга. Такі каталізатори значно підвищують як швидкість, так і селективність процесу окиснення, тоді як каталітичне прискорення швидкості ініціювання призводить до зниження селективності процесу. Серед каталізаторів цієї групи найбільш вивченим є *N*-гідроксифталімід (NHPI). Коли в реакційній суміші присутній NHPI, стадія продовження ланцюга каталізується завдяки реакціям (5) і (6):

$$\mathrm{ROO\bullet + NHPI \rightarrow PINO\bullet + ROOH}, \qquad k_f \qquad (5)$$

$$\mathrm{PINO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + NHPI}, \qquad k_H \qquad (6)$$

$$\mathrm{PINO\bullet + ROOH \rightarrow ROO\bullet + NHPI}, \qquad k_{-f} \qquad (7)$$

Висока ефективність NHPI як каталізатора в хімічній реакції молекули вуглеводню, RH, з молекулою кисню, O_2, яка призводить до утворення молекули гідропероксиду, ROOH, пояснюється насамперед тим, що радикали PINO• неактивні в обриві ланцюга. Це припущення [12,13] було підтверджено експериментально в [14], де показано, що PINO• реагує з С-центрованими радикалами R• і не реагує з О-центрованими пероксильними радикалами ROO•. При тиску кисню (P_{O2}) вище якого всі R• радикали перетворюються в ROO•, R• не беруть участі в стадії обриву ланцюга і загальна швидкість реакції перестає залежати

від P_{O2}. В реакторі періодичного перемішування з інтенсивністю понад 300 об/хв, коли забезпечується висока швидкість дифузії кисню з газової фази, швидкість реакції перестає залежати від інтенсивності перемішування і реакція окиснення протікає в кінетичному режимі.

Як показали експериментальні вимірювання швидкості окиснення, в залежності від глибини перетворення, утворений гідропероксид може мати вплив на кінетику процесу. При виведенні загального виразу для швидкості реакції цей вплив був врахований в запропонованій *Моделі* 1. Для цього послідовність всіх елементарних етапів (1) – (7), була описана набором диференціальних рівнянь. Прирівнявши всі швидкості радикальних реакцій до 0 з огляду на наближення стаціонарного стану та врахувавши умови довгого кінетичного ланцюга $r >> r_i$, а також керуючись принципом рівності швидкостей ініціації та обриву ланцюгів ($[ROO\bullet] = (r_i/2k_t)^{1/2}$ – стаціонарний стан) був отриманий вираз швидкості загальної реакції окиснення RH, що ініціюється зі швидкістю r_i і каталізується NHPI у рідкій фазі:

$$r = k_p (r_i/2k_t)^{1/2} [RH] + k_H k_f (r_i/2k_t)^{1/2} [RH] [NHPI] / (k_H[RH] + k_{-f}[ROOH]) \quad (8)$$

Для самого початкового періоду реакції на ранніх стадіях окиснення, коли концентрація гідропероксиду низька, швидкість процесу добре описується *Моделлю* 2, що не приймає до розрахунку етап (7). Припущення про відсутність можливої зворотної реакції PINO• + ROOH спрощує отриманий вираз (8) до вже відомого рівняння Амораті [15]:

$$d[O_2]/dt = k_p k_t^{-1/2} [RH] W_i^{1/2} + k_f k_t^{-1/2} [NHPI] W_i^{1/2}, \quad (9)$$

де k_p, k_t, k_f – константи швидкості реакцій (3), (4) та (5) відповідно, r_i – швидкість ініціювання (1).

Рівняння (9) є спрощеним виразом рівняння (8), яке отримане при виконанні нерівності $k_H[RH] >> k_{-f}[ROOH]$, тобто у випадку вимірювання швидкості окиснення на самому початку реакції, коли концентрація гідропероксиду мала. Для прикладу, це рівняння точно описує зміни швидкості реакції окиснення аценафтену, що каталізується NHPI, яке було виміряно при змінних концентраціях RH, NHPI та AIBN [13].

Модель 3. При аналізі каталізу окиснення *N*-гідроксисполукою (>NOH), у тому числі NHPI, зверталася увага [12, 16, 17] на важливий факт, що реакція (5), де >NOH взаємодіє з пероксильним радикалом,

повинен бути збалансований реакцією (7) і константою рівноваги, вираженою як $K=k_f/k_{-f}$

$$>\text{NOH} + \text{ROO}\bullet \rightleftharpoons >\text{NO}\bullet + \text{ROOH} \qquad K \qquad (10)$$

Повний аналіз внутрішньої координати реакції (IRC) показав, що такі реакції дуже швидкі в обох напрямках. Розрахунки проводили на квантово-хімічному рівні B3LYP-DFT/6-31G*. Припускаючи, що реакції (5) і (7) є майже ідеальною рівновагою в будь-який момент під час окиснення вуглеводнів за присутності сполуки >NOH, було отримано наступне рівняння (відоме як рівняння Германса) для оцінки ефективності (r/r_0) каталізу окиснення сполуками >NOH

$$r/r_0 = 1 + (k_H/k_p)\, K\, ([>\text{NOH}]/[\text{ROOH}]) \qquad (11)$$

Це рівняння також є частковим випадком рівняння (8), отриманого в припущенні, що $k_H[\text{RH}] << k_{-f}[\text{ROOH}]$. В цьому випадку:

$$r = k_p\,(r_i/2k_t)^{1/2}\,[\text{RH}] + k_H K (r_i/2k_t)^{1/2}\,[\text{RH}]\,[\text{NHPI}]\,/\,[\text{ROOH}]) \qquad (12)$$

Розділивши на рівняння для швидкості окиснення за відсутності NHPI, тобто на $r_0 = k_p\,(r_i/2k_t)^{1/2}\,[\text{RH}]$, отримуємо рівняння (11). Треба звернути увагу, що воно описує окиснення, коли концентрація утвореного гідропероксиду досягає певного значення.

Оскільки K може суттєво залежати від хімічної структури >NOH, виникає необхідність дослідити, як наявність реакції >NO• + ROOH впливає на кінетику каталізованого окиснення зв'язку C–H у випадку, коли каталізатором є NHPI.

Вплив ROOH на окиснення, яке каталізується NHPI. Для з'ясування ролі реакції (7) в кінетиці окиснення в умовах наших експериментів досліджено вплив гідропероксиду кумолу на NHPI-каталізований процес окиснення кумолу

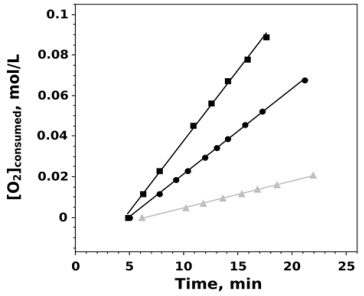


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню під час NHPI-каталізованого окиснення кумолу в ацетонітрилі (1:1): NHPI (0,01M) + AIBN (0,03M) – квадрат; NHPI (0,01M) + AIBN (0,03M) + CumOOH (0,09M) – коло; AIBN (0,03M) — сірий трикутник. Об'єм кумолу й ацетонітрилу становив 1 мл кожен, 70°C, перемішування 700 об/хв. Окисник O_2 760 мм рт [10].

Дані, представлені на Рис. 1 і Табл. 1, показують, що при додаванні органокаталізатора NHPI в реактор, де відбувається ініційоване AIBN окиснення кумолу, швидкість окиснення зростає в 5 разів. Якщо до цієї реакційної суміші додати гідропероксид кумолу в реактор швидкість реакції падає в 1,7 рази.

Результати досліджень впливу додавання гідропероксиду на кінетику NHPI-каталізованого окиснення кумолу, представлені на (Рис. 1 і Табл. 1), показують, що швидкість окиснення зменшується з додаванням ROOH. Для цих експериментів кумол очищали від гідропероксиду, пропускаючи його через колонку з Al_2O_3. Важливо відзначити, що у випадку реакції окиснення кумолу, ініційованого AIBN, додавання гідропероксиду кумолу до кумолу збільшує швидкість його окиснення [18]. Ці результати можна розглядати як експериментальне підтвердження участі реакції (7).

Розділ 16
N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДИ В РЕАКЦІЇ З ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Любов ОПЕЙДА[1], Михайло КОМПАНЕЦЬ[1], Ольга КУЩ[1,2], Анастасія НОВОХАТЬКО[3]

[1]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: li.opeida@gmail.com

[2]Донецький національний університет імені Василя Стуса
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна

[3]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна

Радикально-ланцюгове окиснення органічних субстратів нафтохімічного та вуглехімічного походження по С–Н зв'язках молекулярним киснем за м'яких умов має вирішальне значення для отримання широкого спектру кисневмісних продуктів. Серед ефективних методів окиснення поширеними є каталітичні, де застосовуються органокаталізатори – *N*-гідроксиіміди [1-3], а також поєднання їх з кокаталізаторами, зокрема металами змінної валентності. Особливістю методів з використанням *N*-гідроксифталіміду (NHPI) – одного з найпоширеніших представників цього класу каталізаторів, є здатність легко утворювати фталімід-*N*-оксильний радикал (PINO), який в реакціях продовження ланцюга відриває Н-атом від субстрату і переносить його на пероксильний радикал. При цьому він не бере участі в обриві ланцюгів, що є важливим для підвищення швидкості та селективності процесів окиснення [4]. Важливою у цьому процесі є стадія ініціювання – утворення вільних радикалів.

Реакції перманганату калію ($KMnO_4$) в органічних розчинниках супроводжуються утворенням радикалів [5, 6]. У неполярних середовищах перманганат діє як сильний метал-оксоагент, здатний відривати Н-атом від субстрату за механізмом переносу Н-атома (Hydrogen Atom Transfer). Це приводить до утворення радикалів (наприклад, бензильних), які далі можуть вступати у ланцюгові реакції окиснення. Важливим доказом участі С–Н зв'язків у реакції з $KMnO_4$ є значний ізотопний

ефект ($k_H/k_D \approx 9–10$). Таким чином, $KMnO_4$ в органічних розчинниках може виступати як компонент ініціювальної системи, що робить його корисним для вивчення механізмів активації С–Н зв'язків у гомолітичних процесах. Встановлено ефективність перманганата калію [7] та бінарної каталітичної системи сіль мангану–*N*-гідроксиімід у реакціях окиснення [8, 9, 10].

Експериментальна частина

У дослідах використовували розчинник – ацетонітрил (ACN), фірми Lab-Scan, в якому добре розчинні всі реагенти і який за наших умов не вступає в реакції з радикалами та перманганатом у процесі окиснення. Кумол фірми Merk додатково очищували, пропускаючи через колонку з Al_2O_3**.** Перманганат калію (ч.д.а.) використовували без додаткової очистки.

Реакції NHPI та його похідних з $KMnO_4$ вивчали при 20 ^oC, кисле середовище створювали додаванням оцтової кислоти. За кінетикою реакцій слідкували фотоколориметрично за витратою перманганат-іонів (MnO_4^-), реєструючи зміну інтенсивності поглинання при довжині хвилі (λ) 525 нм у кварцевих кюветах товщиною 10 мм. Дослідження проводились в області концентрацій, де не спостерігалось відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера.

N-гідроксифталіміди (NHPIs): 4,5-дихлор-*N*-гідроксифталімід (4,5-Cl_2-NHPI), 3-йод-*N*-гідроксифталімід (3-I-NHPI), 4-йод-*N*-гідроксифталімід (4-I-NHPI), 4-бром-*N*-гідроксифталімід (4-Br-NHPI), *N*-ацетоксифталімід (NAPI) були синтезовані за реакціями відповідного заміщеного фталевого ангідриду з гідрохлоридом гідроксиламіну за [11]. Індивідуальність синтезованих сполук підтверджували за допомогою ІЧ- та ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії, елементного аналізу.

Каталітичну активність системи NHPI-$KMnO_4$ досліджували, визначаючи швидкості окиснення кумолу молекулярним киснем при температурі 40 °С. Кінетику поглинання O_2 вивчали при постійному тиску кисню (1 атм), інтенсивність перемішування була достатньою для перебігу реакції в кінетичному режимі [4].

Результати та обговорення

Окиснення перманганатом калію NHPI та його похідних в ацетонітрилі практично не відбувається. Це можна пояснити тим, що швидкістьлімітуючою стадією окиснення перманганатом є перенос атома водню від NHPI до перманганатної оксогрупи. Відрив перманганат-іонами Н-атома визначається енергією утворюваного зв'язку $BDE_{H\text{-}O}$, яка є невисокою і становить лише 80 ± 3 ккал/моль) [6] та BDE O–H зв'язку в NHPIs. Оскільки значення O–H BDE для більшості NHPIs знаходяться в діапазоні 88 ± 2 ккал/моль [12] реакція відщеплення Н-атома перманганатною оксогрупою є ендотермічною, а, отже, навряд чи здійненною через термодинамічні причини. Однак експериментально показано, що NHPI та його заміщені швидше окиснюються $KMnO_4$ в кислому середовищі і швидкість реакції залежить від концентрації кислоти (CH_3COOH) у реакційній суміші (вона зростає зі зменшенням pH) (табл. 1, рис. 1). Роль кислоти пояснюється домінуючою участю протонованої формы – $(HO)_2MnO_2^+$, у відщепленні Н-атома від зв'язку NO–H [13]:

$$(HO)_2MnO_2^+ + NHPI \rightarrow (HO)_3MnO^+ + PINO$$

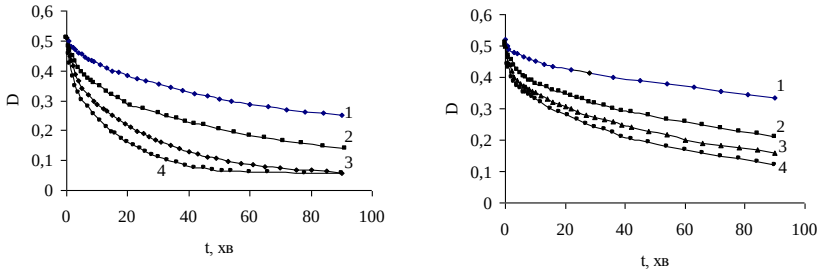


Рис. 1. Кінетичні криві реакції 4-Br-NHPI та NAPI з перманганатом калію в ацетонітрилі. Концентрації, М: $KMnO_4 = 2{,}5\cdot10^{-4}$, NHPIs $=8\cdot10^{-4}$, CH_3COOH: 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,16. 20 °C, $\lambda_{max} = 525$ нм, l = 10 мм.

Кінетичні криві (рис.1, 2) показують, що реакція складається зі "швидкої" фази (до 2-х хв), яка характеризується значним падінням оптичної густини (D^{525}) та максимальною швидкістю витрачання MnO_4^- і "повільної" фази з поступовим незначним падінням D^{525}. Під кінець реакції вона знижується майже до нуля і початкові фіолетові розчини знебарвлюються.

Таблиця 1. Залежність швидкості реакції (W) N-гідроксиімідів з $KMnO_4$ в ACN від концентрації кислоти. Концентрації, М: $KMnO_4 = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, NHPIs = $8 \cdot 10^{-4}$, 20 °C.

N-гідроксиімід	$[CH_3COOH]$, М	$W_{MnO_4^-} \cdot 10^2$, М·хв$^{-1}$
NHPI	0,29	1,00
NHPI	0,58	2,90
NHPI	0,87	7,22
NHPI	1,02	14,00
4-I-NHPI	0,29	2,72
4-I-NHPI	0,58	3,60
4-I-NHPI	0,87	5,66
4-I-NHPI	1,16	9,39
4-Br-NHPI	0,29	1,93
4-Br-NHPI	0,58	4,00
4-Br-NHPI	0,87	6,00
4-Br-NHPI	1,16	8,63
4,5-Cl_2-NHPI	0,29	1,99
4,5- Cl_2-NHPI	0,58	2,09
4,5- Cl_2-NHPI	0,87	4,50
4,5- Cl_2-NHPI	1,16	10,90
NAPI	0,29	2,64
NAPI	0,58	4,70
NAPI	0,87	5,66
NAPI	1,16	7,23
3-I-NHPI	0,29	1,04
3-I-NHPI	0,58	2,45
3-I-NHPI	0,87	5,11
3-I-NHPI	1,16	5,52

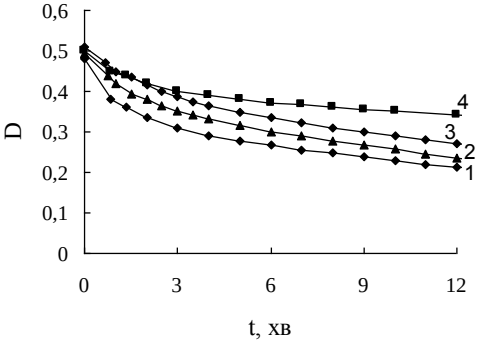


Рис. 2. Кінетичні криві реакції NHPI (1), 4-I-NHPI (2), 4-Br-NHPI (3), NAPI (4) з перманганатом калію в ацетонітрилі. Концентрації, М: $KMnO_4 = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, NHPIs = $8 \cdot 10^{-4}$, CH_3COOH = 0,87. 20 °C , λ_{max} = 525 нм, l = 10 мм.

Кінетичні криві реакції 4-MeO-NHPI з $KMnO_4$ дещо відрізняються від вище наведених кінетичних кривих реакцій NHPIs з перманганатом калію. Вони характеризуються повільним падінням оптичної густини реакційної суміші після підвищення D^{525} в перші хвилини реакції (рис. 3).

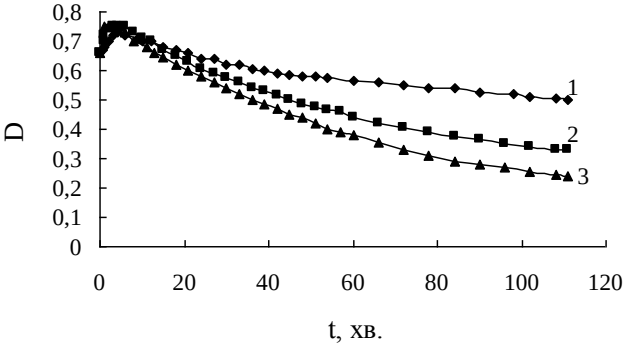


Рис. 3. Кінетичні криві реакції 4-MeO-NHPI з перманганатом калію в ацетонітрилі. Концентрації, М: $KMnO_4 = 2{,}5\cdot10^{-4}$, 4-MeO-NHPI = $8\cdot10^{-4}$, CH_3COOH: 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87. 20 °C , λ_{max} = 525 нм, l = 10 мм.

У початковий період спостерігається підвищення оптичної густини і зміна забарвлення початкового фіолетового розчину, що пов'язано з утворенням 4-MeO-PINO, який поглинає в області λ_{max} = 494 нм. Потім реакційна суміш поступово світлішає разом із зменшенням D і знебарвлюється в кінці реакції. Для PINO максимум знаходиться близько 382 нм [14]. MnO_4^- має максимум поглинання близько 525 нм, тож вимірювання D^{525} у системі 4-MeO-NHPI + $KMnO_4$ не є вимірюванням тільки $[MnO_4^-]$:

$$D^{525} = \varepsilon_{MnO4(525)}[MnO_4^-]l + \varepsilon_{4\text{-MeO-PINO}(525)}[\text{4-MeO-PINO}]l +$$
$$+ \varepsilon_{4\text{-MeO-PINO+}(525)}[\text{4-MeO-PINO}^+]l.$$

Отже, на початку реакції одночасно протікають процеси:

4-MeO-NHPI → 4-MeO-$NHPI^+$ – поглинання при 525 нм зростає;

4-MeO-$NHPI^+$ → 4-MeO-PINO – поглинання при 525 нм зростає;

MnO_4^- → відновлені форми Mn – поглинання при 525 нм зменшується.

На цій стадії швидкість накопичення 4-MeO-$NHPI^+$, внесок якої у D^{525} є більшим за зміну D^{525}, спричинену втратою MnO_4^-, що пояснює спостережувані закономірності:

D^{525} ↑ спочатку → максимум → повільне D^{525} ↓.

Форма кривої є наслідком накладання спектрів послідовного утворення проміжних хімічних частинок, продуктів і витрати MnO_4^-.

Відрізок кінетичної кривої (2–40 хв) добре (R^2 = 0,99) спрямляється в координатах реакції першого порядку $\ln D_t/D_o$ – t (рис. 4), де D_o, – оптична густина реакційної суміші на початку реакції, а D_t – в час t. За цими залежностями були розраховані константи швидкості (*k*) реакцій NHPIs з $KMnO_4$ (табл. 2).

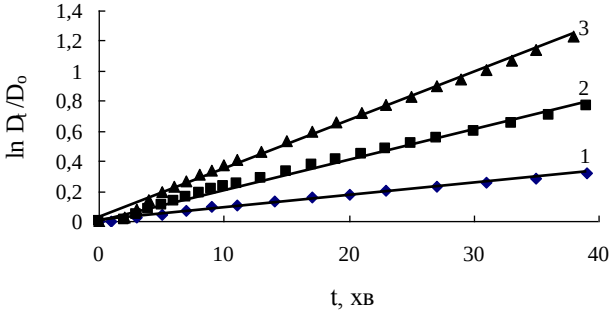


Рис. 4. Напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції реакційного розчину від часу при окисненні 4,5-Cl_2-NHPI перманганатом калію в ацетонітрилі. Концентрації, М: CH_3COOH: 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87. 4,5-Cl_2-NHPI = 8,0·10^{-4}, $KMnO_4$ = 2,5·10^{-4}. 20 °C, λ_{max} = 525 нм, l = 10 мм.

Таблиця 2. Константи швидкості (k) реакцій N-гідроксифталіміду та NHPIs з перманганатом калію. Концентрації, М: CH_3COOH – 0,87, $KMnO_4$ – 2,5·10^{-4}, NHPI = NHPIs – 8,0·10^{-4}, 20 ^{0}C.

N-гідроксиімід	$k\cdot10^2$, хв$^{-1}$
NHPI	6,10
4-I-NHPI	4,02
4,5 Cl_2 -NHPI	3,40
4-Br-NHPI	2,76
3-I-NHPI	2,35
4-MeO-NHPI	1,17*
NAPI	1,13
*ефективна константа швидкості	

Дані табл. 2 свідчать, що незаміщений NHPI краще взаємодіє з окисником, ніж його похідні.

Встановлено лінійну залежність константи швидкості витрати MnO_4^- (*k*) від $[CH_3COOH]^{1/2}$, що є доказом участі протонів у швидкість

визначальній стадії окиснення *N*-гідроксиімідів $KMnO_4$ та домінуючої ролі протонованої форми Mn-вмісної частинки – $(HO)_2MnO_2^+$, у відриві H-атома від зв'язку NO–H (рис. 5).

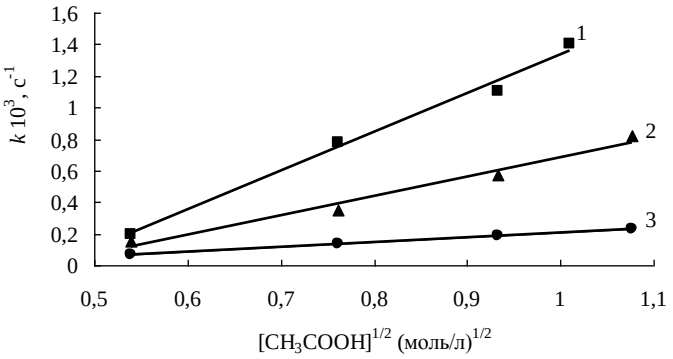


Рис. 5. Залежність константи швидкості витрати MnO_4^- (k) від $[CH_3COOH]^{1/2}$ в реакції $KMnO_4$ з NHPI (1), 4,5-Cl_2-NHPI (2), NAPI (3). Концентрації, М: CH_3COOH: 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87. NHPIs – $8{,}0\cdot10^{-4}$ М, $KMnO_4$ – $2{,}5\cdot10^{-4}$. 20 °C, λ_{max} = 525 нм, l = 10 мм.

Ефективним тестом на утворення радикалів при окисненні *N*-гідроксиімідів перманганат-іонами є дослідження ініціювання радикально-ланцюгового окиснення органічного субстрата – кумола (CU), молекулярним киснем у присутності NHPI і $KMnO_4$ (**табл. 3**). Окиснення кумолу O_2 за 40 °C, постійного атмосферно тиску (1 атм) не відбувається без присутності ініціатора чи ініціювальної системи, здатних генерувати вільні радикали.

Таблиця 3. Швидкості окиснення ($W(O_2)$) кумолу (CU) в ACN молекулярним киснем за присутності NHPI та $KMnO_4$ [CU] = 3,52 М, [ACN] = 9,5 М

$[NHPI]\cdot10^3$, М	$[KMnO_4]\cdot10^4$, М	$W(O_2)\cdot10^5$, М·с$^{-1}$
5,0	0	1,5
0	2,5	3,1
5,0	2,5	13,9

Отримані експериментальні дані показують, що окиснення кумолу відбувається лише при додаванні в розчин як $KMnO_4$, так і NHPI, де невелика швидкість ініціювання забезпечується реакціями NHPI з киснем або $KMnO_4$ з вуглеводнем.

Важливо відмітити, що за присутності обох добавок NHPI та MnO_4^- швидкість реакції суттєво зростає і стає в 3 рази більшою від адитивної, розрахованої як сума швидкостей реакцій за присутності окремо NHPI або MnO_4^-, що можна пояснити наявністю повільної реакції:

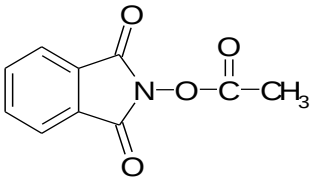
$$NHPI + MnO_4^- \rightarrow PINO + HMnO_4^-,$$

або в присутності оцтової кислоти (AcOH) реакціями:

$$AcOH + MnO_4^- \rightarrow AcO^- + HMnO_4,$$
$$NHPI + HMnO_4 \rightarrow PINO + H_2MnO_4,$$
$$H^+ + HMnO_4 \rightarrow H_2MnO_4^+ \rightarrow H_2O + MnO_3^+,$$
$$NHPI + MnO_3^+ \rightarrow PINO + HMnO_3^+.$$

Отже, прискорення реакції окиснення кумолу за присутності NHPI та перманганата, вказує на те, що при дії $KMnO_4$, як і у випадку інших окисників, утворюються активні радикали.

Показово, що у випадку заміни H-атома в >NOH ацетоксильною групою (*N*-ацетоксифталімід (NAPI)) реакція окиснення кумолу взагалі не йде ($W(O_2) = 0$).



Таким чином, NAPI не може брати участі в ініціюванні чи в стадії продовження ланцюга, де головну роль відіграє група >NOH.

Отримані результати показують, що введення в бензольне кільце *N*-гідроксифталіміду електроноакцепторних атомів галогенів призводить до зменшення здатності сполуки до окиснення в реакції з $KMnO_4$, тобто до участі в ініціювальних системах. Наявність в кільці електронодонорного замісника (4-MeO-NHPI) призводить до ускладнення механізму взаємодії його з перманганатом.

1. *Melone L., Punta C.* In Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis. – Industrial Applications and Academic Perspectives. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

2. *Chen K., Xie H. Chin.* Selective aerobic oxidation promoted by highly officient multi-nitroxy organocatalysts. *Chin. J. Catal*. 2017. V. 38. P. 625-635.

3. *Gunchenko P. A., Li J., Liu B. et al.* Aerobic oxidations with N-hydroxyphtalimide trifluoroacitic acid. *Mol. Catal.* 2018. V. 447. P. 72-79.

4. *Opeida I. A., Sheparovych R. B., Hrynda Y. M. et all.* Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 2019. V. 51, No 9. P. 679-688.

5. *Gardner, K. A., Mayer, J. M.* Understanding C–H bond oxidations: H· and H^- transfer in the oxidation of toluene by permanganate. *Science*. 1995. V. 269. No 5232. P. 1849-1851

6. *Blotevogel J., Rappé A. K., Mayeno A. N. et all.* The mechanism of C–H bond oxidation by aqueous permanganate. *Environmental science & technology*. 2018. V. 52, No 17. P. 9845-9850.

7. *Opeida L. I., Grynda Yu. M., Havunko O. Yu., Matvienko A. G.* Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate. *Вісник Донецького національного університету імені Василя Стуса. Серія хімічні науки.* 2017. №. 2. С. 4-8.

8, *Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J. M.* Hydrogen atom abstraction by permanganate: oxidations of arylalkanes in organic solvents. *Inorganic chemistry*. 1997. V. 36. No 10. P. 2069-2078.

9. *Laszakovits, J. R., Kerr, A., MacKay, A. A.* Permanganate oxidation of organic contaminants and model compounds. *Environmental science & technology*. 2022. V. 56, No 8, P. 4728-4748.

10. *Opeida L. I., Sheparovych R. B., Havunko O. Y., Volkova L. K.* Initiation of Radical-Chain Aerobic Oxidation of Cumene by Potassium Permanganate and *N*-Hydroxysuccinimide. *Theor. Exp. Chem.* 2024. V. 60. P. 133-140.

11. *Einhorn C., Einhorn J., Marcadal-Abbadi C. Mild and Convenient One Pot.* Synthesis of N-Hydroxyimides from N-Unsubstituted Imides. *Synth. Commun*. 2001. V. 31. P. 741-748.

12. *Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V. et all.* Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and kinetic studies. *The Journal of organic chemistry*. 2003. V.68, No 5. P. 1747-1754.

13. *Opeyda L. I., Popov A. F.* Features of initial stages of oxidation of *N*-hydroxyphthalimide by potassium permanganate. *Dopovidi NASU.* 2016. No 4. P. 88-91. (in Ukrainian)

14. *Opeida Y., Novikova K., Kompanets M., Kushch O., Novokhatko A.* УФ-видиме спектроскопічне дослідження фталімід-N-оксильних радикалів. *Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки, XLII.* 2015. С. 16-24.

Розділ 17
НОВІ БІОТЕХНОЛОГІЇ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПОЛІМЕРІВ

Тетяна ПОКИНЬБРОДА[1], Наталія ЩЕГЛОВА[1], Андрій БАНЯ[1], Наталія КОРЕЦЬКА[1], Ігор СЕМЕНЮК[1], Алла ПРОКОПАЛО[1], Галина ХОВАНЕЦЬ[1], Роза ВІЛЬДАНОВА[1], Анастасія НОВОХАТЬКО[1], Галина МІДЯНА[1], Олена КАРПЕНКО[1,2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: pokynbroda@ukr.net

[2]Національний університет "Львівська політехніка", кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

Розроблено раціональні біотехнологічні підходи до отримання нових поліфункціональних біосурфактантів, клітинних та позаклітинних біополімерів та композиції на їх основі; охарактеризовано функціональні фізико-хімічні і біологічні властивості. Оцінено реальний практичний потенціал одержаних продуктів біотехнології для сільського господарства, фармації, медицини, ремедіації довкілля та інших галузей. Одержано біосурфактанти та біополімери бактерій родів *Rhodococcus*, *Gordonia*, *Pseudomonas*, а також штамів-продуцентів, що виділені із антарктичного ґрунту та забрудненого нафтою та пластиками. Визначено закономірності формування молекулярної структури полігідроксіалканоатів, досліджено вплив методів очищення на їх фізико-хімічні й експлуатаційні властивості, що поглиблює фундаментальні уявлення про взаємозв'язок між хімічною будовою і функціональними властивостями біополімерів. Встановлено перспективи полігідроксіалканоатів у регенеративній медицині, зокрема у виробах для 3D-друку, оскільки вони характеризуються низькою температурою плавлення разом з термостабільністю, міцністю, гнучкістю і біосумісністю.

Ключові слова. Біотехнологія, біосурфактанти, біополімери, композиції, наночастинки, біодеструкція

Вступ

Біотехнологія відіграє вагому роль у сучасній науці і технологіях. Це міждисциплінарна, інрегрована наука, що складається із сукупності фундаментальних і прикладних наук та технічних засобів, спрямованих на одержання і використання клітин мікроорганізмів, тварин і рослин, а також продуктів їхньої життєдіяльності (ферментів, амінокислот, вітамінів, антибіотиків та ін.). Завдяки роботам Луї Пастера в середині 19 століття традиційна біотехнологія отримала наукову основу, у 1928 р Флемінгом здійснено біосинтез пеніцилінів методами ферментації, у 1972 р групою Берга у США створено першу рекомбінантну молекулу ДНК in vitro, у 1986 році виготовлено першу генно модифіковану вакцину від гепатиту В. За відносно невеликий період сучасна біотехнологія не тільки досягла істотних успіхів, але і переконливо довела необмежені можливості використання живих організмів задля отримання важливих для суспільства продуків для різних галузей економіки [1].

Натепер біотехнологія вирішує глобальні проблеми людства — нестача продовольства, енергії, ресурсів, поліпшення здоров'я, вирішення екологічних проблем. Промислове використання біотехнологій у сучасних екологічно безпечних технологіях спрямоване на мінімізацію негатиного впливу синтетичних матеріалів шляхом впровадження безпечних для людини і довкілля біопродуктів (біопластиків, виробництво біоенергії: біогазу, біоетанолу, біодизельного палива, рекультивація кар'єрів для бактеріального вилуговування металів), а також переробку органічних відходів; створення біотехнологічних аналітичних систем (клітинні біосенсори, біосенсори на основі ферментів) [2].

Біотехнології в агропромисловому комплексі – це не тільки застосування живих організмів для створення високоврожайних сортів рослин, продуктивних порід тварин, а й безпечних й ефективних біодобрив, засобів захисту рослин. поліпшення якості ґрунту. Це біопестициди, біопрепарати для живлення рослин, виробництво рослинних кормів, компостування агровідходів. Основні методи включають використання мікроорганізмів та інших живих організмів для якісної продукції та екологізації сільського господарства [2].

Біотехнологія очищення довкілля від ксенобіотиків (пестицидів, пластиків, важких металів) базується на використанні мікроорганізмів,

рослин, біоактиваторів для деградації або вилучення токсинів. Основний метод – біоремедіація (очищення ґрунтів і вод), яка включає детоксикацію, використання мікробних консорціумів та генетичну інженерію для підвищення здатності організмів руйнувати забруднення [2]. Відділ хімії і біотехнології має значний доробок за різними галузями.

Результати досліджень та обговорення

Біосурфактанти

Наша команда вже понад 30 років займається біотехнологією мікробного синтезу біосурфактантів (біоПАР) – екологічно безпечних поверхнево-активних речовин гліколіпідної та ліпопептидної природи, а також біополімерів, створено колекцію активних культур мікроорганізмів-продуцентів. Досягнення: встановлено здатність біоПАР до зниження поверхневого натягу розчинів, емульгування, солюбілізації гідрофобних сполук, піноутворення, покращення змочування різних поверхонь. Біосурфактанти впливають на метаболізм мікроорганізмів, проникність клітинних мембран, активність ферментів, підсилюючи активність біологічно активних речовин у різних композиціях. Вони є стійкими у широкому діапазоні значень температури, pH, концентрацій солей, біодеградабельні та малотоксичні. Біосурфактанти мають значні перспективи для широкого застосування у промисловості та сільському господарстві завдяки мультифункціональним властивостям, унікальній метаболічній активності.

Визначення фізико-хімічних і біологічних властивостей біосурфактантів дало змогу розробити технології їх практичного застосування, зокрема, для створення безпечних засобів для рослин. Визначено стимулювальний вплив рамноліпідного біокомплексу (0,01 г/л) на ріст пшениці, сої, соняшника, редиски, кукурудзи та на процеси вкорінення буряка. Показано важливу роль біосурфактантів у створенні композиційних препаратів, зокрема біодобрив підвищеної активності на основі симбіотичних й асоціативних азотфіксаторів родів *Sinorhizobium*, *Enterobacter*. БіоПАР додавались при культивуванні азотфіксаторів або для виготовлення збалансованих композицій, доведено їх ефективність у лабораторних і польових випробуваннях [3].



Рис.1 Біосурфактанти для рослинництва.

Отже, завдяки свом властивостям біосурфактанти можуть бути використані, як окремо, так і у комплексних агропрепаратах, зокрема екологічно безпечними регуляторами росту і захисту рослин.

Ліпосоми на основі біосурфактантів

Показано, що біосурфактанти здатні регулювати транспорт різних антивірусних і антимікробних препаратів в рослинні клітини та підвищувати їх ефективність завдяки своєму впливу на клітинні мембрани. У складі ліпосом біосурфактанти збільшують проникнення біополімерів гліканів у рослини, що підвищує власний імунітет рослин у боротьбі з вірусними інфекціями.

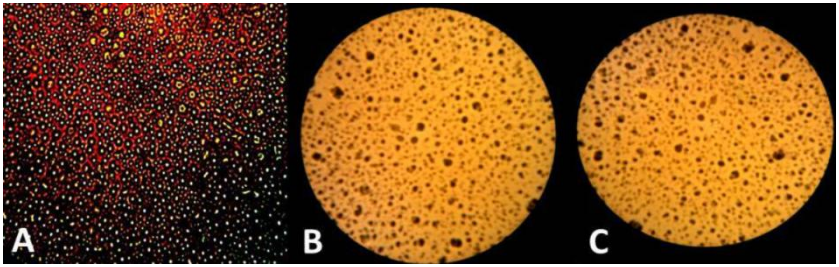


Рис.2. Ліпосомальні структури у світловому мікроскопі (х400): А – порожні ліпосоми (препарат TGR-1 – MTS + RL); В (TGR-2 - MTS + RL + Glu) ліпосоми, навантажені, відповідно, глюканом G.ganoderma, С (TGR-3 - MTS + RL + Man) – ліпосоми, навантажені мананом C.maltosa [4].

Стратегія, заснована на активації природних захисних механізмів рослин, забезпечує тривалий системний ефект і сприяє стійкості рослин

щодо широкого спектру фітопатогенів. Результати наших досліджень показали підвищення противірусної активності гліканів, що продукують гриби, при застосуванні в комплексних препаратах з рамноліпідами *Pseudomonas* sp. PS-17, які також мають противірусні та антимікробні властивості [4].

Ліпосомальні препарати, що складаються з рамноліпідів і гліканів, отримано з базидіоміцетів і дріжджів. Нещодавно ми також показали, що тіосульфонати (синтетичні аналоги природних біоцидів) також доцільні для утворення ліпосом [5].

Для оцінки антивірусної, фітотоксичної/рістстимулювальної активності створених препаратів використовували надчутливі до вірусу тютюнової мозаїки (ВТМ) рослини тютюну *Nicotiana tabacum* L. сорту Імунний 580. Для вивчення впливу препаратів на інфекційність ВТМ в дослідах in vitro слугували рослини дурману англійського *Datura metel* L., що є пів надчутливими та реагують на інокуляцію цим вірусом локальними некрозами і системною мозаїкою. Найвищий рівень пригнічення локальної інфекції ВТМ у рослин *D. metel* спостерігався при застосуванні обох концентрацій TRGc-2: 43,9 % (100 мкг/мл), 34,2 (10 мкг/мл). Активність TRGc-3 щодо локальної інфекції у цій рослині не перевищувала такої препарату TRGc-3, взятого за контроль. Так, при їх контакті з клітинами рослин від 1 до 3 діб спостерігалося підвищення стійкості рослин до вірусної інфекції на 55-63 % порівняно з контролем. А після продовження періоду «інкубації» індукторів у тканинах рослин з 5-7 діб резистентність рослин зросла до 70-72% по відношенню до контрольних рослин, оброблених водою протягом відповідних періодів. Ймовірно, для розвитку та реалізації стійкості рослин необхідний певний період, достатній для реалізації індуктивного потенціалу досліджуваних супрамолекулярних комплексів (3-4 доби в наших дослідах). Отже, нові наноматеріали і сформованих на їх ліпосоми мають перспективу для їх подальшого вивчення з метою використання в біотехнології, рослинництві та медицині [6].

Очищення забруднених ґрунтів біотехнологічними методами

Проникнення нафтових вулеводнів у ґрунт викликає зміну всіх його основних фізико-хімічних характеристик, призводить до втрати родючості значних обсягів земель, порушення життєдіяльності ґрунтових організмів, забруднення ґрунтових вод та погіршення стану екосистем Все більшої уваги у відновленні забруднених ґрунтів

приділяють біоремедіації – комплексному використанню рослин-ремедіантів, мікробних препаратів та природних активаторів. До таких речовин належать біосурфактанти завдяки фізико-хімічним і біологічним властивостям та активності за низьких концентрацій, різних pH і температур та біодеградабельності.

Проведено підбір стійких до росту на забруднених ґрунтах рослин (горох польовий, сорго трав'янисте, редька олійна, райграс) та вивчено вплив передпосівного оброблення насіння розчинами біоПАР на їх морфометричні показники. Найперспективнішими виявилися горох польовий та сорго трав'янисте. Так, для сорго довжина кореня за росту на нафтозабрудненому ґрунті (5%) збільшувалася на 56% (РБК) і 49% (ТЛ) і (8%) – на 84% (РБК) і 72% (ТЛ) порівняно з контролем. Отже, розроблені комплекси можна ефективно використовувати в екологічно безпечних підходах відновлення ґрунтів, забруднених внаслідок військових дій [7].



Рис.3 Біоремедіація нафтозабрудненого грунту упродовж 4 місяців (м. Долина)

Встановлено ефективність комплексного застосування мікробного препарату, рослин та активаторів – біосурфактантів, хімічних окислювачів – у біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів. Найвищої ефективності досягнуто при поступовому внесенні в ґрунт мікробного препарату та CaO_2, а також передпосівній обробці біосурфактантом – рамноліпідним біокомплексом (РБК) насіння рослин-ремедіаторів (горох польовий та сорго). Ступінь нафтозабруднення ґрунту при спільному використанні мікробного препарату D (консорціум автохтонних мікроорганізмів – деструкторів вуглеводнів родів *Rhodococcus* та *Gordonia*), РБК та окислювача CaO_2 знизився до 1,3%, а у варіанті з мікробним препаратом D, рослинами та РБК – до 1,4–1,6% (порівняно з початковими – 9,5%). Показники мікробної активності ґрунту, зокрема активність ґрунтової дегідрогенази, збільшилися у варіантах польовий горох + D + RBC – у 2,2 рази, сорго + D + RBC – у 2,7 рази, D + RBC + CaO2 – у 2,3 рази вище, ніж у контролі. Після біоремедіації фітотоксичність нафтозабруднених ґрунтів знизилася (тест-об'єкти – редька, крес-салат):

для редьки – в середньому в 3,9 рази, крес-салату – у 3,5 рази порівняно з контролем. Таким чином, доведено біотехнологічний потенціал використання біосурфактантів, мікробних препаратів та рослин для відновлення техногенно порушених територій. Розроблені комплексні технології сприятимуть ремедіації територій підприємств з видобутку, переробки та транспортування нафти, а також у надзвичайних ситуаціях (військові дії, терористичні акти тощо) [8].

У зв'язку з діяльністю паливно-енергетичного комплексу, зокрема гірничовидобувних підприємств – утворюється значна кількість вугільних відходів. Вони можуть мати підвищений вміст важких металів, низький рівень pH і є збіднені органічною речовиною, що сумарно створює негативні умови та є джерелом забруднення атмосферного повітря, поверхневих та ґрунтових вод, ґрунтів та рослин. Основними породами, які формують відвали вугільних шахт є аргіліти (сприяють сорбції хімічних елементів – Li, V, B, P, Zn, Pb, Bi, Co), алевроліти, пісковики та вапняки. Тому підбір рослин, придатних для вирощування на відвалах вугільних шахт, також є актуальним завданням.Проведено підбір рослин, придатних для вирощування на відвалах вугільних шахт за морфометричними показниками. Показано, що сорго трав'янисте є більш придатним для вирощування на відвалах вугільних шахт. За впливу біоПАР морфометричні параметри сорго трав'янистого підвищувалися за росту субстратах вугільних шахт: на чорній породі довжина пагона – 1,72 і 2,34 рази (ТЛ і РБК) рази і довжина кореня – 1,32 і 1,74 рази, щодо контролю (табл. 1); на червоній породі довжина пагона – 1,34 і 1,59 рази (ТЛ і РБК), довжина кореня – 1,30 і 1,44 рази, відповідно. Отримані результати свідчать про ефективність використання біосурфактантів для покращення росту і адаптаційну здатність рослин-ремедіантів. Отримані дані свідчать, що передпосівна обробка насіння сорго трав'янистого розчином РБК сприяють підвищенню вмісту пігментів фотосинтезу: хлорофіл a збільшувався на чорній породі – на 10%, на червоній – 42%; хлорофіл b на чорній породі – на 16%, на червоній – 21%; каротиноїди на обох типах порід підвищувалися – на 21%; сумарний вміст хлорофілів у сорго за дії рамноліпідного біокомплексу: на чорній породі – 12,5%, на червоній – 32% щодо контролю [9].

Показано доцільність використанання біосурфактантів у технологіях відновлення забруднених територій з високим рівнем

техногенного навантаження, зокрема пошкоджених внаслідок бойових дій та після техногенних аварій.

Біотехнологія видалення стоматологічного пилу

Шкідливий вплив стоматологічного пилу на здоров'я лікаря та пацієнта залежить від складу матеріалів і фізико-хімічних характеристик частинок. Наприклад, диметакрилат є цитотоксичним і викликає подразнення, запалення та алергічні реакції. Стоматологічний пил стимулює макрофаги та епітеліальні клітини до вироблення фіброгенних факторів, що сприяє розвитку легеневого фіброзу та містить оральні мікроби, які залишаються у зваженому стані та поширюються на значні відстані. Для боротьби з пилом у гірничній промисловості широко використовується розпилення водних розчинів сурфактантів. Ефективність такої технології зазвичай становить до 95% За їх використання завислі частинки агрегуються, стають важчими та ефективніше осідають. Серед різних типів сурфактантів нейонні речовини (децилглюкозид, кокоглюкозид, Tween-80) є менш токсичними, дерматологічно сумісними, гіпоалергенними та біодеградабельними. Отже, актуальною задачею залишається пошук ефективних, малотоксичних і недорогих способів очищення повітря від стоматологічного пилу, зокрема пошук різноманітних композицій на основі сурфактантів, що дозволить максимально скоротити час витримки між прийомом пацієнтів. Створено композиційний препарат на основі природних поверхнево-активних речовин (сурфактантів) для пригнічення стоматологічного пилу.

За результатами експериментів відібрані перспективні сполуки та визначено їх оптимальні концентрації у розчинах: кокоглюкозид 0.5 г/л (ККМ 0.4 г/л); децилглюкозид 0.5 г/л (ККМ 0.45 г/л) г/л та рамноліпідний біокомплекс – 0.2 г/л.

Показано, що значення поверхневого натягу досліджуваних сурфактантів знаходиться у межах 30.0-30.5 мН/м. В композиції рамноліпідного біокомплексу з неіонними децилглюкозидом та кокоглюкозидом відмічається невелике зменшення поверхневого натягу 29.7 мН/м. В композиціях (децилглюкозид, кокоглюкозид, рамноліпідний біокомплекс) він становив 29.5 мН/м. Встановлено кути змочування сурфактантів та їх композицій щодо поверхонь поздовжнього розпилу зубу та поверхні композитного матеріалу Latelux. Максимальні кути змочування отримано для дистильованої

води (контроль): 62.3° - поверхня розпилу зубу, 69.3° - поверхня композиту. Для композицій децилглюкозид-кокоглюкозид кути змочування змінювалися незначно відносно змочувальної активності індивідуальних речовин. Для рамноліпідного біокомплексу вони становили 43.1° та 40.5° (поверхная зубу та композиту, відповідно). Кути змочування композицій неіонних сурфактантів з слабоаніоногенним рамноліпідним біокомплексом змінювалися в межах 40.6°- 43.5° щодо обох типів поверхонь, що корелювало з аналогічними значеннями кутів змочування розчинами рамноліпідного біокомплексу.

Найбільшу ефективність щодо седиментації модельного пилу виявляють композиції неіонних сурфактантів з рамноліпідним біокомплексом (децилглюкозид+рамноліпідним біокомплексом та кокоглюкозид+рамноліпідний біокомплекс). Максимальний і, водночас, стабільний ефект отриманий для композиції (децилглюкозид, кокоглюкозид, рамноліпідний біокомплекс): швидкість осадження зменшувалася для модельного органічного пилу в середньому до 6 с, композитного – до 20 с. Отримані дані узгоджуються із даними літератури про те, що композиції аніонних і неіонних поверхнево-активних речовин легше адсорбуються на поверхні гідрофобного пилу, змінюючи вміст його поверхневих функціональних груп [10]. Зменшення поверхневого натягу розчину сурфактантів дозволяє ефективно змочувати поверхню пилу, що призводить до його агломерації та осідання, таким чином досягаючи ефекту його пригнічення [11]. Якщо у присутності NaCl ефективність седиментації стоматологічного пилу в розчинах нейоногенних кокоглюкозиду та децилглюкозиду практично не змінюється, то додавання солі до розчину рамноліпідного біокомплексу підсилює осадження пилу на 50-60%. В композиціях кокоглюкозид + рамноліпідний біокомплекс, децилглюко-зид + рамноліпідний біокомплекс, децилглюкозид + коко глюкозид + рамноліпідний біокомплекс помічено синергізм дії, в результаті чого ефективність седиментації органічного пилу зростає до 2-3с, а композитного пилу – до 11-13 с.

Отже, встановлено синергетичний ефект взаємодії слабоаніоногенного рамноліпідного біокомплексу з неіонними сурфактантами децилглюкозидом та кокоглюкозидом, який проявляється у зниженні поверхневого натягу розчинів і кутів змочування щодо поверхні композиту Latelux та поздовжнього розпилу

зубу щодо змочування водою. Показано, що швидкість седиментації модельного стоматологічного пилу у композиції неіонних сурфактантів з аніонним рамноліпідним біокомплексом прискорювалася порівняно з швидкістю осадження пилу у розчинах індивідуальних речовин.

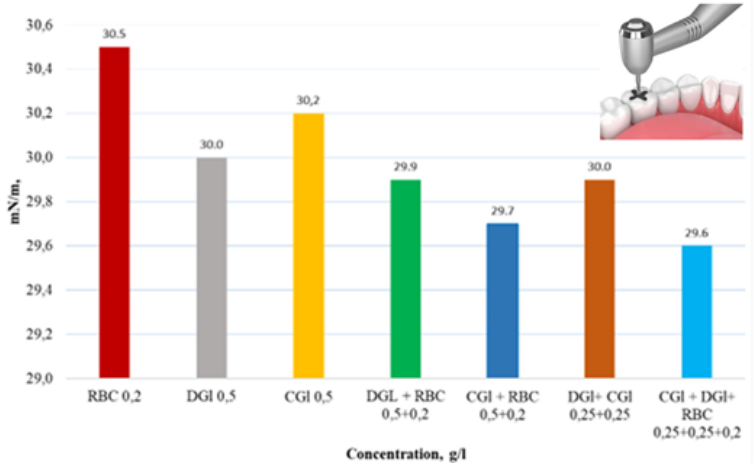


Рис. 4. Поверхневий натяг сурфактантів та їх композицій (1- рамноліпідний біокомплекс, 2 - децилглюкозид, 3 - кокоглюкозид, 4 - додецилглюкозид+рамноліпідний біокомплекс, 5 - кокоглюкозид+рамноліпідний біокомплекс, 6- кокоглюкозид+децилглюкозид, 7 - рамноліпідний біокомплекс+кокоглюкозид+ децилглюкозид).

Швидкість седиментації композитного пилу для композиції децилглюкозид + кокоглюкозид + рамноліпідний біокомплекс зменшувалася майже в 2 рази (до 11-13 с), органічного — майже в 3 рази (до 1-2 с) відносно композицій сурфактантів без NaCl. Оптимальна композиція сурфактантів містить (г/л): CGl (0.25), DGl (0.25), RBC (0.2) і характеризується ефективністю та стабільністю дією [12].

Біосурфактанти для очистки водойм

Актуальною проблемою є мінімізація органічних забруднень від сільськогосподарських підприємств. Біофільтрація води індустріального рибництва за допомогою планктонних організмів може забезпечити високоефективне очищення стічних вод від завислих дрібнодисперсних частинок з низькою швидкістю осідання. Важливою перевагою даного способу очищення водойм є можливість використання отриманої

біомаси зоопланктону як живого корму для вирощування риб [13]. Спільно з науковцями ЧНУ імені Юрія Федьковича досліджено фільтраційні властивості зоопланктону шляхом його вирощування у присутності трегалозоліпідів, що дозволяє підвищити засвоюваність кладоцерами нутрієнтів та інтенсифікувати нарощення їх біомаси. Спочатку визначали гостру токсичність трегалозоліпідів з використанням тестових культур *Daphnia magna*. Встановлено, що мінімальна концентрація трегалозоліпідів, при якій спостерігалась загибель дафній протягом 24 годин впливу склала близько 300 мг/л, а загибель всіх тестособин протягом 24 годин проявлялася за концентрації 600 мг/л. Біомасу дафній нарощували у присутності 1 мг/л та 2 мг/л трегалозоліпідів. Максимальна кількість особин була відмічена для культури дафній, які зазнавали впливу трегалозоліпідів у концентрації 1 мг/л. Для оцінки ефективності біофільтрації використовували воду з механічного фільтру експериментальної рециркуляційної системи ЧНУ імені Юрія Федьковича. Ця вода насичується органікою внаслідок життєдіяльності риб та за рахунок вимивання її з кормів. Встановлено, що особини дафній активно знижували оптичну густину скидної води протягом 4-денного перебування в ній без додаткового підгодовування, що вказує на ефективність їх використання як фільтраторів. Оптична густина скидної води через одну добу перебування в ній дафній зменшується більше як удвічі, а через 3 доби – у 7 разів. Додавання трегалозоліпідних біоПАР призводить до більш ефективного процесу фільтрації, при цьому найкращі показники встановлено при використанні препарату з концентрацією 1 мг/л (рис 5).

Результати дослідження рівня загальної мінералізації та електропровідності оборотної води з рециркуляційної системи вказують на зниження цих показників за умов застосування усіх досліджуваних концентрацій біоПАР, що вказує на активацію фільтраційних властивостей дафній за умов їх застосування [14].

Отже, показана можливість інтенсифікації нарощення біомаси дафній за умов застосування препарату трегалозоліпідних біоПАР в діапазоні концентрацій 1-3 мг/л. Відмічено посилення фільтраційної активності культури *Daphnia magna* при використанні препарату з концентрацією 1 мг/л.

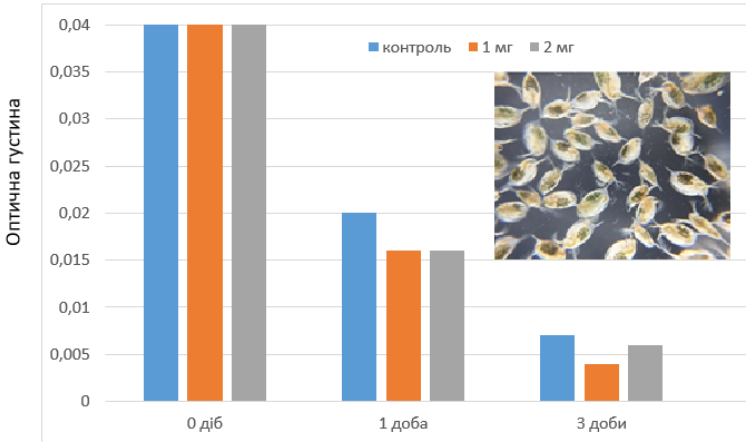


Рис. 5. Зміна оптичної густини скидної води з Daphnia magna за дії різних концентрацій трегалозоліпідів.

Очищення річок є нагальною проблемою у цілому світі. В Україні, де на даний час іде війна, бойові дії завдають величезної шкоди навколишньому середовищу, тому тут очищення річкової води є особливо потрібним. Попередні дослідження продемонстрували потенціал біоремедіації спіруліни [15]. Було розроблено двоступеневу систему, яка включає в себе як біосурфактанти, так і оптимізовані методи культивування водоростей, при цьому біосурфактанти використовуються для посилення процесів [16]. Проте дослідження ефективності розробленої технології та можливості її вдосконалення потребує детальнішого вивчення. Спільно з науковцями Інституту біохімії та біотехнології ім. Дурмішидзе Аграрного університету Грузії розроблено двоступеневу технологію очищення річок, забруднених промисловими відходами – важкими металами (Cu^{2+}, Mn^{2+}, As^{3+}) за використанням спіруліни (*Arthrospira platensis*) та трегалозоліпідів бактерій штаму *G. rubripertincta* УКМ Ac-122.

Спочатку використовували воду, забруднену важкими металами у концентрації 100 ppm. Спостерігали різке зниження концентрації важких металів наполовину, дещо ефективніше з використанням трегалозоліпідів, проте через 3 доби рівень важких металів зростав. Це призвело до розробки двоступеневої технології очищення води з використанням спіруліни та спіруліни в поєднанні з трегалозоліпідами.

На рисунку 6 показано двостадійну схему очищення модельної води з важкими металами з використанням спіруліни та трегалозоліпідів.

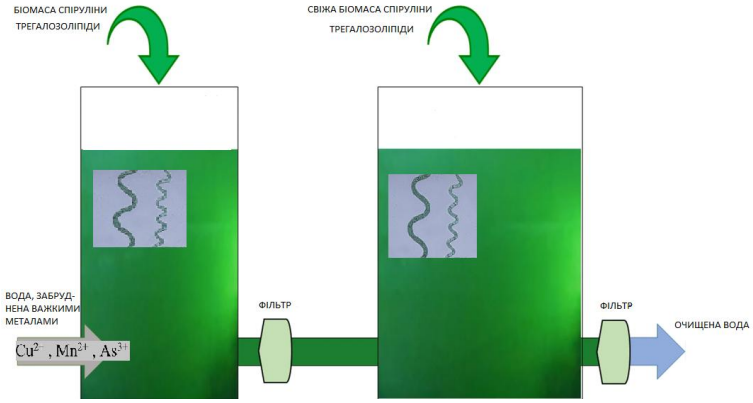


Рис. 6. Двостадійна схему очищення модельної води

Процес очищення включав перший етап – 72-годинну інкубацію в первинному резервуарі (в забрудненій воді відбувається біонакопичення важких металів), мембранну фільтрацію для видалення біомаси, насиченої металами та другий етап – поповнення системи свіжою біомасою спіруліни та трегалозоліпідів в другому резервуарі. Модельні експерименти проводились у двох окремих резервуарах, кожен з об’ємом 50 л. Для двостадійних експериментів вибрано концентрації важких металів, що відповідають їх справжнім концентраціям в річках - 18 ppm йонів міді, 36 ppm марганцю та 2 ppm миш'яку. На першому етапі концентрація іонів міді різко знижувалася на 99%, повне усунення іонів міді відбувалося на другому етапі упродовж 24 годин однаково екфективно, як зі спіруліною, так і з трегалозоліпідами. Що стосується іонів Mn^{2+}, перший етап процесу знизив рівень марганцю на 98%, а другий усунув посністю упродовж 48 годин. Як спіруліна окремо, так і спіруліна в поєднанні з трегалозоліпідами ефективно видаляли іони марганцю з води. Значне зниження вмісту миш'яку спостерігалося протягом 24 годин в обох методах обробки. Спіруліна сама по собі ефективно очищала воду протягом цього часу, а додавання трегалозоліпідів не впливало на тривалість очищення. В результаті спостерігали значне зниження концентрацій марганцю і міді і досягнуто показників нижче ГДК. Ці дані під-

креслюють ефективність розробленої технології [17] та підкреслюють ефективність процесу біоремедіації з використанням спіруліни та трегалозоліпідів у видалення важких металів з природніх вод.

Наночастинки на основі біосурфактантів

Основною проблемою у створенні нових ліків є низька розчинність у воді більшості фармацевтичних інгредієнтів. Незалежно від способу застосування фармпрепаратів, їх діюча речовина має бути водорозчинною або солюбілізованою. Перспективним підходом до вирішення цієї проблеми є створення композицій і нанорозмірних препаратів важкорозчинних біологічно активних речовин з біосурфактантами для підвищення ефективності та біодоступності лікарських засобів. Завдяки своїй амфіфільній природі біоПАР мають поверхневу активність, емульгуючу, солюбілізуючу, змочувальну здатність, низькі критичні концентрації міцелоутворення. Серед перспективних речовин широкого спектру біологічної дії заслуговують на увагу представники класу дисульфідних органічних сполук – S-ефіри тіосульфокислот (ETC) синтетичного або природного походження. Оскільки використання тіосульфонатів обмежується їх низькою розчинністю, рамноліпіди використано для підвищення їх розчинності та біодоступності. Раніше нами було показано підвищення антимікробної активності ETC у композиціях з RLs щодо низки фітопатегенних і тестових культур мікроорганізмів [18]. Для стабілізації розчину ETC використовували рамноліпід РЛ, на основі якого одержано відповідні композиції та наночастинки ETC-РЛ. За використання РЛ розчинність ETC збільшувалася до 1 г/л (рис.7).

Розчин наночастинок ETC-РЛ є більш гомогенним і переважно містить фракцію розміром 109 нм, при цьому індекс полідисперсності зменшується до 0,40. Такий ефект, ймовірно, пояснюється зменшенням гідродинамічного радіусу міцелярних структур після сепарування розчину композиції за допомогою мембранного фільтру.



Рис. 7. Схема утворення наночастинок біосурфактант-тіосульфонат

Розроблення наночастинок на основі біосурфактантів є важливим інструментом для підвищення біодоступності біологічно активних речовин, зокрема тіосульфоестерів, які є структурними аналогами природних сульфуровмісних фітонцидів. Вони є стійкішими за природні аналоги, малотоксичні, проявляють широкий спектр антимікробної, противірусної, протипухлинної дії. Проте, застосування тіосульфонатів лімітує їх низька водорозчинність, а відповідно біодоступність та біологічна активність. Одержано композиції та наночастинки на основі біосурфактантів з тіосульфонатами. Композиції біосурфактант-тіосульфонат отримували за дії ультразвуку і нагрівання, а наночастинок – шляхом мікрофільтрації розчинів композицій (для зниження індексу полідисперсності). Перевагами розробленого способу є простота, екологічна безпека (без використання розчинників) та відтворюваність. Встановлено антимікробну активність наночастинок та композицій ЕТС-РЛ. Показано, відсутність різниці в антимікробній активності наночастинок ЕТС-РЛ С та композицій ЕТС-РЛ Отже, за результатами експериментів показано, що в якості антимікробного препарату доцільніше використовувати композиції ЕТС-РЛ, ніж наночастинки, оскільки їх дія є співрозмірною, а технологія отримання простішою, оскільки не потребує додаткових стадій отримання, зокрема мікрофільтрації.

Для ветеринарних застосувань досліджено можливість формування наночастинок рамноліпідів з тіосульфонатами. Досліджено гідродинамічні розміри міцелярних структур водних розчинів ЕТС та рамноліпідів. При використанні рамноліпілдів разом з ЕТС радіус частинок зменшується до 55 нм. Також встановлено інгубування росту бактерій *S. aureus* під дією наночастинок [19].

Використання біосурфактантів для захисту від корозії

Показана можливість застосування рамноліпідних та трегалозоліпідних сурфактантів як екологічно безпечних інгібіторів корозії металів. Встановлено їх здатність інгібувати корозію алюмінію та сталі Ст3 у слабокислому дощовому розчині (рис. 8). Механізм інгібування корозії, ймовірно, полягає в адсорбції молекул ПАР на поверхні сплаву з утворенням бар'єрної плівки. Також розроблено біогенні інгібітори для захисту від корозії та біокорозії нафтогазовидобувного обладнання [20-22].



Рис. 8. Інгібування корозії сталі Ст 3 за даними потенціодинамічних поляризаційних залежностей за дії СКР штаму P. fluorescens 8573 у розведеннях: 1 – контроль, 6 – 0,1 г/л, 7 – 0,25 г/л, 8 – 0,5 г/л у слабокислому дощовому розчині.

Показано можливість застосування рамноліпідних ПАР для «зеленого» синтезу наночастинок срібла, в якому вони виконують одночасно роль як редукуючих агентів, так і стабілізаторів. Доведено утворення стійких AgNP-вмісних золей методом УФ/Віз-спектроскопії та за допомогою хлоридного тесту – спостерігалося 100% перетворення іонів Ag+. Також виявлено, що розчини AgNP, модифіковані РБК, володіли значно вищою антимікробною активністю щодо фітопатогенів, ніж розчини срібла [23].

Отримано наночастинки оксиду міді (CuO–NPs) за реакцією розкладу свіжовиготованого гідроксиду міді в лужному середовищі в присутності рамноліпідного біокомплексу та досліджено з використанням сканівної електронної мікроскопії, спектроскопії в УФ-видимому діапазоні, а також методу Х-променевої дифракції. Визначено, що розмір кристалітів зменшується від 12 до 5 нм з ростом вихідної концентрації біосурфактанту. Досліджено антимікробну активність отриманого концентрованого золю стосовно *Agrobacterium tumefaciens* та *Xanthomonas campestris*. Виявлено, що отримані CuO–NPs мають антимікробну активність стосовно зазначених мікроорганізмів, а значення мінімальної інгібувальної концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК) становлять 20 та 40 мкг/мл, відповідно [24].

Біоремедіація як приклад сталої та екологічно безпечної практики утилізації пластику

Щороку виробляється понад 400 мільйонів тонн пластику і третина з цього відразу потрапляє на звалища. Більшість забруднення пластиком це пляшки для напоїв, упаковки для снеків, харчові плівки, обгортки та упаковки для тютюнових виробів. На жаль, ініціативи щодо переробки та управління відходами досі не змогли суттєво зменшити навантаження пластиковими відходами екосистем [25]. Кінцевим пунктом призначення пластикового сміття є звалища, де починається їх деградація (термічна, радіаційна, механічна, хімічна, біологічна). Біодеградація – це розкладання полімерів живими організмами, насамперед бактеріями та грибами. Нещодавно було виділено бактерію *Ideonella sakaiensis*, що використовує ПЕТ як основне джерело енергії та вуглецю ферментативно розкладає його до екологічно безпечних мономерів – терефталевої кислоти та етиленгліколю [26]. Метою нашого дослідження було виділення мікроорганізмів, здатних розкладати пластики. Дослідження були зосереджені на біорозкладі поліетилену низької щільності як найпоширенішого полімеру. Бактерії виділяли з місцевого сміттєзвалища та компосту, у якому понад 3 місяці знаходився поліетилен (рис.9).

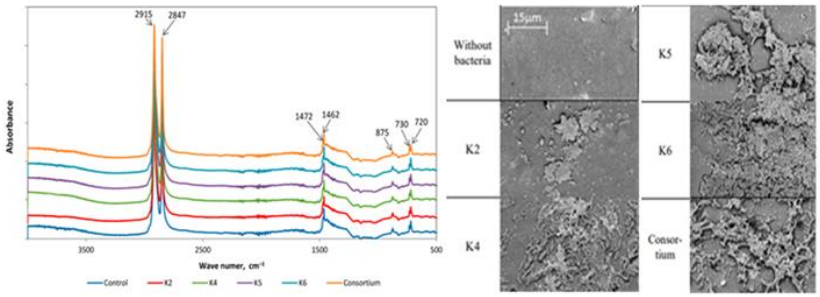


Рис.9. Процес ізоляції бактерій, що біодеградують поліетилен [27].

Були визначені морфологічні та біохімічні характеристики бактерій, здатних споживати поліетилен. Аналіз спектрів, отриманих методом ATR-FTIR, показав утворення хімічних змін на поверхні

полімеру. Утворення бактеріальної біоплівки було візуалізовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Була перевірена токсичність продуктів біорозкладу пластику в рідкому середовищі та підтверджена їхня безпека для рослин. Однак ці продукти біорозкладу мали гостру летальну токсичність для *Daphnia magna*. Для інтенсифікації процесу біодеградації плівки поліетилену попередньо обробляли перокидом водню, нітратною кислотою або прогрівали при 80°C. Помічено втрату ваги плівки, обробленої HNO_3 - 8% та 6% бактеріями, ізольованими зі звалища та компосту, відповідно.

Досліджено біодеградацію поліетилену низької щільності бактеріями, виділеними з комерційного компосту. Бактеріальні штами генетично ідентифіковано та класифіковано як актиноміцети. Хімічні зміни поверхонь плівок після біодеградації підтверджені спектрами, отриманими за допомогою інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR), за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM), збільшення значень карбонільного індексу та зменшення кута змочування поверхні плівки.



а *б*

Рис 10. ATR-FTIR спектри поліетилену після біодеградації бактеріальними штамами (а) та *мікрофотографії біоплівки, утвореної на поліетилені після біодеградації бактеріями, виділеними з компосту* (Збільшення 10 000×, напруга 5 кВ, детектор BSD) [28].

Це дослідження демонструє, що мікроорганізми, виділені з компосту, що містить поліетилен, можуть повільно розкладати полімерну матрицю. Отримані з компосту стрептоміцети спричинили втрату ваги, поверхневе окислення та морфологічні зміни поліетиленових плівок, що підтверджує ключову роль мікробної колонізації у процесі деградації.

Екологічно безпечні полімери-біопластики – альтернатива синтетичним полімерам

Забруднення пластиком зростає через високі темпи виробництва, слабкі системи управління відходами та домінування багатонаціональних брендів у сфері одноразової упаковки. Без агресивних заходів, включаючи обмеження одноразового пластику, зміцнення інфраструктури управління відходами та притягнення виробників до відповідальності, забруднення пластиком продовжуватиме загрожувати біорізноманіттю, водним ресурсам та здоров'ю людини. Проте, хоча синтетичні пластики забруднюють навколишнє середовище, від них важко відмовитися через їх універсальність, але їх можна замінити розкладними біоматеріалами. Полігідроксиалканоати (ПГА) - біорозкладні поліефіри, що синтезується всередині бактерій як резерв вуглецю та енергії в стресових умовах навколишнього середовища, наприклад, дефіциту азоту, фосфатів або кисню у вигляді карбосом. ПГА екологічні, біорозкладні та термопластичні та можуть використовуватися в медицині, сільському господарстві та промисловості. Дешеві субстрати (рослинні олії, меляса, відходи виробництв) є придатними вуглецевими субстратами для синтезу ПГА бактеріями через їхню низьку вартість порівняно з цукрами.

ПГА мають унікальні властивості, такі як п'єзоелектричність, відмінна біосумісність, нетоксичність та бар'єрні властивості щодо кисню та водяної пари [29]. Деякі різновиди ПГА демонструють більшу гнучкість і пластичність порівняно з ПЛА та є сумісними з біологічними тканинами, що робить їх придатними для медичного застосування без побічних ефектів [30].

Біодеградація полімерів природного походження

Незважаючи на повторну переробку деяких видів пластику, значна кількість пластикових відходів все ще потрапляє на звалища, де практично не розкладається та може забруднювати ґрунти та екосистеми мікропластиком. Саме на пакувальну продукцію (пластикові пакети чи одноразова упаковка) припадає 40% всіх пластикових відходів.

Альтернативою хімічним пластикам є біорозкладальні на основі біополімерів. Найбільш відомими з них є полілактид та полігідроксибутират. Полілактид (PLA) можна компостувати за

температури 60°С та високої відносної вологості, за таких умов він розкладається за 30 днів [31]. За звичайних умов навколишнього середовища, як у ґрунті, так і у воді полілактид розкладається довго. На відміну від полілактиду погідроксибутират повністю біодеградує в грунті через два тижні в умовах 100% відносної вологості ґрунту. Але майже не змінює механічнихвластивостей в грунті з відносною вологістю 40% протягом шести тижнів [32].

Досліджено біодеградацією плівок на основі біополімерів (полілактиду, полігідроксибутирату та їх суміші) бактеріями, виділеними з ґрунту, забрудненого пластиком [33]. Через 30 днів спостерігали таке зниження маси: для полігідроксибутирату – у 20 (К2) і 30 (U5) разів більше, ніж у контролі, для полілактиду – у 6,5 раза (U4, U3), для їх суміші у 2,5 (К2, U1) і в 4,3 рази в U5. Контролем слугували плівки, поміщені у воду без бактерій. Через 3 місяці втрата ваги плівки на основі полігідроксибутирату становила 52 % штамом К2 та 33% штамом К4. Плівка на основі суміші полігідроксибутирату і полілактиду розкладалася на 27 % (К2, U5) і 39 % (U1). Плівки, що складалися з полілактиду практично не деградували упродовж 3 місяців. Це узгоджується з літературними даними про те, полілактид ефективно розкладається лише в компості за температур, вищих 55 ℃.

Досліджено біодеградацію полігідроксибутирату (PHB), полілактиду (PLA) та їх сумішей 11 видами бактерій (включаючи антарктичні штами) та 6 видами грибів. Аерація значно посилила деградацію PHB пліснявими грибами (*Aspergillus oryzae, Penicillium chrysogenum*) та бактеріями (*Paenibacillus tundrae, Bacillus mycoides*), тоді як *Aspergillus awamori* був найефективнішим в умовах без аерації. Для PLA пік деградації спостерігався при аерації *Penicillium chrysogenum* та *Bacillus subtilis*. Суміші PHB/PLA деградували загалом повільніше, з максимальною деградацією при аерації *Penicillium chrysogenum*, *Pseudoarthrobacter* sp. та *Flavobacterium* sp. Біодеградацію оцінювали за допомогою вимірювань втрати ваги, рентгенівської дифракції (XRD) та термічного аналізу. Зразки PHB показали знижену кристалічність та термічну стабільність, пов'язану з втратою ваги, тоді як зразки PLA демонстрували різні зміни, часто зі збільшенням кристалічності та стабільності залежно від мікроорганізму. Суміші PHB/PLA демонстрували змінні зміни кристалічності, які зазвичай зменшувалися під дією мікробів. Пошук ефективних мікроорганізмів,

що розкладають пластик, особливо з екстремальних середовищ, таких як Антарктида, є життєво важливим для боротьби із забрудненням пластиком та сприяння сталому розкладанню полімерів [34].

Таким чином, розуміння механізмів біодеградації біополімерів може призвести до розробки ефективних пакувальних матеріалів і різних об'єктів з коротким терміном служби на заміну пластикам хімічного походження.

Антимікробні плівки на основі полігідроксиалканоатів

Накопичення пластикових відходів негативно впливає на навколишнє середовище та здоров'я людини. Наразі однією зі стратегій вирішення цієї глобальної екологічної проблеми є використання біорозкладних пластмас замість синтетичних. Серед них полігідроксиалконоати займають значну позицію. Їхніми перевагами є біорозкладність, біосумісність та сприятливі термомеханічні властивості. З огляду на ці характеристики, ПГА має значні перспективи для використання в медицині, сільському господарстві та харчовій промисловості, зокрема для упаковки харчових продуктів.

Для одержання антимікробних плівок були використані ПГА бактерій роду *Rhodococcus* та ПГБ штаму *A. vinilandii* N-15 Для покращення фізичних властивостей плівок отримано їхні суміші і вивчено гідрофобність їх поверхні.

Таблиця 1. Антимікробні властивості полімерних плівок

Тестові мікроорганізми	Полімерні плівки			
	ЕТС, 8%	NNX, 2%	Прополіс, 7%	Хлорамфенікол, 10 %
	Діаметр зони затримки росту, мм			
P. aeruginosa	0	0	0	-
M. luteus	12	10	0	35
S.aureus	22	10	0	36
E. coli	0	0	0	20
C. tenuis	33	24	0	-
A.niger	15	14	0	-
F. oxysporum	25	14	13	-

Примітки: ЕТС – етилтіосульфанілат; NNX - 2-хлор-3-(3-(3-(п-толіл)-1Н-піразол-5-іл)аміно)нафталін

Отримано біоплівки із полімерної суміші (ПГБ/ПГА 73:27 мас. %) з антимікробними речовинами двома способами: 1) методом лиття розчинником; 2) нашаруванням антимікробних агентів на поверхню полімерних плівок. Антимікробну активність отриманих композитів визначали методом дифузії в агар.Біоплівки, отримані методом лиття розчинником, проявляють фунгіцидні (з етилтіосульфанілатом, похідним нафтохінону) та антибактеріальні властивості (з хлорамфеніколом), таб. 1.

Усі біоплівки, отримані шляхом нанесення антимікробних агентів на поверхню полімеру, мають вищу антимікробну дію [35]. Показано, що деякі біогенні плівки – плівки з етилтіосульфанілатом та похідним нафтохінону мають фунгіцидні властивості (діаметр зон затримки росту був в межах 14-43 мм). Тоді як антибактеріальні властивості проявили плівки з хлорамфеніколом (20-36 мм – діаметр зон затримки росту) та щодо деяких бактерій плівки з етилтіосульфанілатом, похідними нафтохінону, прополісом. Отже, отримано композиції ПГА з оптимальним вмістом, гідрофобність яких порівнювальна з гідрофобністю поліетиленових пакувальних плівок.

Висновки

Отже, розроблено раціональні біотехнологічні підходи до одержання нових біосурфактантів та біополімерів родів – *Pseudomonas, Rhodococcus, Gordonia, Azotobacter*. Показано ефективність трегалозоліпідів і водоростей спіруліна у двоступеневому очищенні прісної води, забрудненої важкими металами, а також роль біосурфактантів у стимулюванні росту та адаптаційної здатності рослин при забрудненні ґрунтів. Окреслено наукові засади використання біосурфактантів у фармації, медицині: розроблено наночастинки рамноліпідів і тіосульфонатів з антимікробною дією, противірусні ліпосомальні препарати на основі біосурфактантів з тіосульфонатами, гліканів та іншими речовинами та препарати для осадження стоматологічного пилу з антимікробною активністю. Ці біотехнологічні продукти та композиції на їх основі матимуть низку застосувань у воєнний і поствоєнний період.

1. Біотехнологія. *Вікіпедія. Вільна енциклопедія*. Retrieved from https://uk.wikipedia.org/wiki/Біотехнологія (дата звернення: 24.03.2026).

2. *А.І. Горова, С.М. Лисицька, А.В. Павличенко, Т.В. Скворцова.* Біотехнології в екології. навч. посібник. Д.: Національний гірничий університет, 2012. 184 с.

3. *Лісова Н.Ю., Карпенко О. В., Щеглова Н.С., Вільданова-Марцишин Р.І., Покиньброда Т.Я., Козуб Ю.Б., Галан М.С., Наконечний М.В.* Патент України на винахід №36704. Біопрепарат для бобових і злакових рослин. 10.11.2008, Бюл. №21.

4. *Kovalenko OG, Kirichenko AM, Shepelevich VV, Karpenko OV, Vildanova-Martchyshin RI, Scheglova NS.* Complex preparations as means of plants recovery and protection against viral infections. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series: Biology*. 2008. 51. 35–37.

5. *Kovalenko OG, Vasiliev VN, Karpenko IV, Lubenets VI, Midyana GG.* Molecular comlexis containig glycans, rhamnolipids and thiosulfonates as antiviral agents. *8th International conference "Bioresources and viruses"*. In: Book Abstr.; 2016 Sep. 12-14; Kyiv. Ukraine. 2016. p. 102–103.

6. *O. Kovalenko, A. Kyrychenko, V. Lubenets, T. Pokynbroda, A. Banya, V. Chervetsova, and O. Karpenko.* Thiosulphonate-rhamnolipid-glycanic complexes as inducers of virus resistance in hypersensitive plants. *Biologia plantarum*. Special Issue "Plant-Microbe Interactions". 2023. 67. 159-165. DOI: 10.32615/bp.2023.014.

7. *Баня А.Р., Карпенко О.В., Покиньброда Т.Я., Корецька Н.І.* Оцінка дії біосурфактантів на ростові показники рослин за умов нафтового забруднення ґрунту. 9-й *Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»*, 28–29 березня 2024 р., м. Львів. С. 241–242.

8. *Banya, A., Karpenko, O., Pokynbroda, T., Karpenko, O. & Lubenets, V.* Use of biosurfactants, microorganism-destructors, and plants for eco-friendly bioremediation technologies on oil-contaminated soils. BioTechnologia. (2025). https://doi.org/10.5114/bta/209980.

9. *Баня А.Р., Покиньброда Т.Я., Карпенко О.В.* Вплив біосурфактантів на морфометричні показники рослин за росту на породних відвалах вугільних шахт. *Міжнародна наукова конференція за участю молодих науковців «Регіональні проблеми охорони довкілля та збалансованого природокористування»*, 11–12 квітня 2024 р. м. Одеса. С. 47–49.

10. *Wang J., Zhou G., Wei X., and Wang S*., Experimental characterization of multi-nozzle atomization interference for dust reduction between hydraulic supports at a fully mechanized coal mining face. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. 26. 10. 10023–10036.

11. *Ma Y. L. and Zhu X. W*. Mechanism of surfactant improve water wetting coal dust, Coal Technology. 2015. 34. 5. 195–198.

12. *I.O. Krukovskiy, N.S. Shcheglova, Vovk J.V.* Development of a composite preparation based on natural surfactants for dust deposition during preparation of hard tissue of the coronal part of teeth. *Journal of International Dental and Medical Research*. 2025. 18. 3. 1118-1124. ISSN 1309-100X.

13. *KhudyiO., Marchenko M., Cheban L., Khuda L., Kushniryk O., Malishchuk I.* Recirculating aquaculture systems wastewater as a medium for increase of phytoplankton and zooplankton biomass. *International Letters of Natural Sciences*. 2016. 54: 1–7 https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILNS.54.

14. *Л.В. Худа, О.Е. Фрунза, О.В. Карпенко, В.І. Лубенець, О.О. Худий*. Застосування біосурфактантів у технології біофільтрації стічних вод з використанням *Daphnia magna*. *Biological systems*. Vol.15. Is.1. 2023. 20-25 https://doi.org/10.31861/biosystems2023.01.020.

15. *Tabagari I, Chokheli L, Adamia G, Kurashvili M, Varazi T, Pruidze M, Khatisashvili G, Niemsdorff.* The effectiveness of *Arthrospira platensis* for the purification of copper-contaminated water. *Water Air Soil Pollut*. 2020. 231. 470–8. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04841-2.)

16. *Tabagari I, Varazi T, Chokheli L, Kurashvili M, Pruidze M, Khatisashvili G, Karpenko O, Lubenets V, Niemsdorff.* Enhancement of *Spirulina platensis* remediation action using biosurfactants for wastewater treatment. *Int J Environ Res*. 2022. 16. 14. https://doi.org/10.1007/s41742-022-00392-y

17. *Inga Tabagari, Tamar Varazi, Nodar Dumbadze, Maritsa Kurashvili, Marina Pruidze, Gia Khatisashvili, Olena Karpenko, Natalia Koretska*. Biological two-stage treatment technology for mitigating mining-related heavy metal pollution in Georgian rivers. *Discover Water*. 2024. 4. 87. https://doi.org/10.1007/s43832-024-00128-3.

18. *Shvets, Volodumur & Karpenko, Olena & Karpenko, Ilona & Novikov, Volodymyr & Lubenets, Vira.* Antimicrobial Action of Compositions Based on Thiosulfonates and Biosurfactants on Phytopathogens. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine Kyiv Politechnic Institute*. 2017. 89-94. 10.20535/1810-0546.2017.3.96283.

19. *N. Shcheglova, A. Prokopalo, V. Lubenets, O. Reshetnyak, O. Karpenko*. Design of rhamnolipid-ethyl thiosulfanilate nanoparticles, physicochemical characteristics, biological activity. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering. Biotechnology, Food Industry*. 2025. 26 (2). 1-8.

20. *Pokhmurs'kyi, V. I.; Zin', I. M.; Tymus', M. B.; Kornii, S. A.; Karpenko, O. V.; Khlopyk, O. P.; Korets'ka, N. I.* Inhibition of the corrosion of carbon steel by xanthan biopolymer. *Materials Science*. 2020. 55. 4 https://doi.org/10.1007/s11003-020-00334-z

21. *Slobodyan, Z.V., Mahlatyuk, L.A., Kupovych, R.B., Koretska, N.I., Zin', Y.I.* Influence of the Supernatant of Trehalose-Lipid Culture Liquid on the Corrosion of 20 Steel and Aluminum in Chloride Solutions. *Materials Science*. 55. 2020. 640–647. https://doi.org/10.1007/s11003-020-00354-9

22. *Зінь І. М., Похмурський В. І., Карпенко О. В., Слободян З. В., Тимусь М. Б., Корній С. А., Хлопик О. П., Корецька Н. І., Покиньброда Т. Я., Ногіна Т. М., Хоменко Л. А.Г., Журахівська Л. Р., Яремкевич О. С., Корецька Н. І., Карпенко О. В., Лубенець В. І.* Інгібіторна композиція. Патент України на корисну модель 136578. 2019.

23.*Kuntyi O., Mazur A., Kytsya A., Karpenko O., Pokynbroda T,. Bazylyak L., Prokopalo A.* Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro & Nano Letters*. 2020. Volume 15. Issue 12. 21. 802 – 807. DOI: 10.1049/mnl.2020.0195.

24. *Л. Базиляк, А. Киця,, П. Лютий, В. Дожджаник, А. Прокопало, Н. Щеглова, О. Карпенко, О. Кунтий.* Синтез та антимікробна активність наночастинок CuO, стабілізованих рамноліпідним біокомплексом мікробного походження. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2021. Випуск 62. С. 311–321. DOI: http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.311

25. Plastic Pollution 2025: Latest Data on Distribution, Sources, and Brand Contributions to Waste. *polynextconf.* Retrieved from https://polynextconf.com/plastic-pollution-2025/(дата звернення: 24.03.2026.

26.*Yoshida, S.; Hiraga, K.; Takehana, T.; Taniguchi, I.; Yamaji, H.; Maeda, Y.; Toyohara, K.; Miyamoto, K.; Kimura, Y.; Oda, K*. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate). *Science.* 2016. 351. 1196–1199.

27. *Szczyrba, E., Pokynbroda, T., Koretska, N., & Gąszczak, A*. Isolation and characterization of new bacterial strains degrading low-density polyethylene. Chemical and Process Engineering: *New Frontiers*. 2024. e60-e60. https://doi.org/10.24425/cpe.2024.148554

28. *Szczyrba, E., Pokynbroda, T., Gąszczak, A., Koretska, N., Tistechok, S., Roman, I., & Gromyko, O*. Potential of Compost-Derived Actinomycetes for Low-Density Polyethylene Degradation. *Polymers.* 2025. 17(17). 2318. https://doi.org/10.3390/polym17172318 https://doi.org/10.3390/polym17172318.

29. *Семенюк І.В., Кочубей В.В., Скорохода В.Й., Мельник Ю.Я., Семенюк Н.Б., Корецька Н.І., Покиньброда Т.Я.* Температурні і фізико-механічні властивості термопластичних матеріалів на основі полігідроксибутирату. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. No. 6. 80-87. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-145-6-80-87.

30. *Семенюк І., Корецька Н., Покиньброда Т., Кочубей В., Семенюк Н., Мельник Ю.* Дослідження гідролітичної деградації полігідроксіалканоатів і їх сумішей з полілактидами. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2024. 7 (1). 237-244. https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.237.).

31. *McKeown, P., & Jones, M. D*. The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sustainable Chemistry*. 2020. 1(1). 1-22. https://doi.org/10.3390/suschem1010001.

32. *Min Soo Kim, Hochan Chang, Lei Zheng, Qiang Yan, Brian F. Pfleger, John Klier, Kevin Nelson, Erica L.-W. Majumder, George W. Huber*. A Review of Biodegradable Plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs. *Chem. Rev*. 2023. 123. 16. 9915–9939. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00876

33. *Pokynbroda, T., Semeniuk, I., Gąszczak, A., Szczyrba, E., Semenyuk, N. et al.* Study of Biosynthesis and Biodegradation by Microorganisms from Plastic-Contaminated Soil of Polyhydroxybutyrate Based Composites. *Journal of Renewable Materials.* 2025. 13(7). 1439–1458. https://doi.org/10.32604/jrm.2025.02025-0030.

34. *Skorokhoda, V., Semeniuk, I., Peretyatko, T., Kochubei, V., Ivanukh, O., Melnyk, Y., Stetsyshyn, Y.* Biodegradation of Polyhydroxybutyrate, Polylactide, and Their Blends by Microorganisms, Including Antarctic Species: Insights from Weight Loss, XRD, and Thermal Studies. *Polymers.* 2025. 17(5). 675. https://doi.org/10.3390/polym17050675.

35. *Koretska N, Semeniuk I, Pokynbroda T, Shcheglova N, Karpenko O, Kytsya A, Lubenets V, Polish N*. Polyhydroxyalkanoates: Biosynthesis Optimization and Design of Antimicrobial Composites. *Innov Biosyst Bioeng*. 2023. 7(2). 32-41. https://doi.org/10.20535/ibb.2023.7.2.280017

Розділ 18
ЕКОЛОГІЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ

Леся ШЕВЧИК-КОСТЮК, Ольга РОМАНЮК

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: lesyashevchik@gmail.com

На сьогодні чіткого списку показників, за якими можна повністю визначити здоров'я ґрунту не існує, але є розуміння того, що тут мусить бути широка палітра хімічних, фізичних, і обов'язково біологічних показників. Рекомендується комбіноване використання фізико-хімічних аналізів та аналізів екотоксичності для повноти оцінки стану нафтозабруднених ґрунтів, врахування ефекту синергізму, антагонізму і сумарної дії токсикантів. Розроблено методику екологічного оцінювання нафтозбруднених ґрунтів за використання початкових ростових параметрів тест-об’єктів льону звичайного, соняшника однорічного, гречки посівної, придатної для використання у широкому діапазоні концентрації забруднювача, 0-20% нафти у ґрунті. Фітотоксичність обрахована за величиною ефективної токсичності, забезпечує отримання конкретного цифрового значення величини токсичності і відображає стан ґрунту – визначається фітотоксичність, рівень забруднення та вміст нафти у ґрунті.

Вступ

Нафтове забруднення ґрунтів є глобальною екологічною проблемою сьогодення. Потрапляючи у ґрунт, нафта спричиняє значні негативні, а часом і незворотні зміни: зростає в'язкість і щільність ґрунтової маси, зменшується пористість, водопроникність та вологоємність ґрунту, змінюється окисно-відновний потенціал, вуглецево-азотний баланс, знижується нітрифікаційна здатність, активність ґрунтових ферментів, чисельність та різноманітність ґрунтових мікроорганізмів, підвищується вміст важких металів і канцерогенних поліциклічних ароматичних вуглеводнів, смол, асфальтенів [1]. Забруднені землі втрачають свою початкову цінність і стають джерелом поширення забруднюючих речовин у навколишнє середовище: повітря, підземні та поверхневі води, донні відклади та харчові ланцюги.

Враховуючи весь комплекс негативних фізико-хімічних та біологічних змін нафтозабруднених ґрунтів та полікомпонентність нафтового забруднення, його трансформацію у часі, комулятивність, високу стійкість та токсичність вирішення проблеми нафтового забруднення ґрунтів потребує комплексного підходу. Ефективним у цьому плані є проведення екологічного моніторингу, що включає не лише виявлення змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів, дослідження рівня нафтохімічного забруднення, а й визначення токсичної дії цього забруднення на живі організми та в кінцевому результаті вибір оптимального методу відновлення навколишнього середовища.

Традиційна аналітична оцінка ступеню екологічної небезпеки, що здійснюється шляхом визначення в довкіллі концентрації окремих потенційно шкідливих речовин та порівняння отриманих результатів з гранично допустимими є не завжди достатньою, особливо, коли йдеться про вплив на живі системи. Хімічні методи свідчать лише про концентрацію забруднювача і не здатні оцінити реальні біологічні ефекти як окремих забруднюючих речовин, так і їх компонентів, ефекту комбінованої дії, а також продуктів трансформації і метаболізму. У зв'язку із цим сучасний екологічний моніторинг здійснюється з обов'язковим використанням біологічних методів: біоіндикації та біотестування, що враховують весь комплекс негативних факторів дії на живий організм як множини первинних токсикантів, що потрапили в

довкілля, так і сукупності продуктів реакцій між первинними хімічними сполуками [2, 3].

Одним із наукових напрямків відділу ХБТГК Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України є розроблення наукових основ комплексного екологічного моніторингу та методології відновлення техногенно зміненого довкілля в районах нафтовидобутку. В рамках даного напрямку розроблено методику екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів за використання біологічних методів.

Біологічні методи дають інтегральну оцінку якості середовища проживання будь-якої біологічної популяції, включаючи людину. Вони показують загальний індекс токсичності зразка і дозволяють у короткі терміни відповісти на запитання: присутні чи ні у середовищі токсичні агенти в небезпечній для живого організму концентрації. Постійна присутність полютантів навіть в низьких концентраціях, на рівні ГДК, може призводити до негативних змін у довкіллі, тому доцільність використання біологічних методів є очевидною.

Значний інтерес представляє використання рослин для біомоніторингу, адже вони характеризують стан середовища, в якому ростуть, швидко розмножуються, по-різному реагують на дію шкідливих факторів і тим самим дають змогу вибирати найдоцільнішу відповідну реакцію для конкретного дослідження [4-6]. З допомогою рослин можна проводити біомоніторинг всіх природних середовищ: повітря, води, ґрунту і тому все частіше їх використовують сучасні дослідники.

Мета роботи – розробка методики екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів з використанням рослинних тест-об’єктів.

Результати та обговорення

При розробці методики екологічної оцінки нафтозабруднених ґрунтів ми використали підхід описаний у міжнародних стандартах контролю забруднення ґрунту з використанням параметрів росту та розвитку рослин – ISO 11269-1:1993 та ISO 11269-2:1995, згідно з якими якість ґрунту визначається за результатами впливу хімічних речовин на проростання та ріст вищих рослин. Однак описані стандарти не передбачають застосування на нафтозабруднених ґрунтах, потребують використання великої кількості ґрунту для аналізу – 500 г, довготривалі

– 14-21 доба, працюють у вузькому діапазоні концентрацій забруднювача – 1-1000 мг/кг.

Нами поставлено завдання оптимізувати час проведення дослідження, зменшити кількість ґрунту необхідну для проведення аналізу, підібрати рослинні тест-об'єкти чутливі, саме до нафтового забруднення, розширити діапазон концентрації полютанта при якій можливе застосування біотестування.

Важливим етапом у розробці методу біотестування та біоіндикації є пошук рослинних об’єктів, чутливих до нафтового забруднення. Тому на першому етапі ми проводили підбір рослин, які мають достовірний відгук на зміну концентрації нафти у ґрунті в широкому діапазоні, серед доступних сільськогосподарських насіннєвих культур. Були опробувані: льон звичайний (*Linum usitatissimum* L.), соняшник однорічний (*Helianthus annuus* L.), ріпак озимий (*Brassica napus* L.), просо дике (*Panicum miliaceum* L.), крес-салат (*Lepidium sativum* L.), огірок звичайний (*Cucumis sativus* L.), кріп городній (*Anethum graveolens* L.), конюшина лучна (*Trifolium pratense L.*), овес посівний (*Avena sativa* L.), гречка посівна (*Fagopyrum vulgare* St.), насіння яких пророщували в чашках Петрі на нафтозабрудненому ґрунті [7].

Встановлено, що найбільш придатними для біотестування є льон звичайний, соняшник однорічний, гречка посівна, які здатні працювати у діапазоні концентрації полютанта 0-20% [7, 8].

На основі аналізу літературних даних та проведених експериментальних досліджень розроблено технологію виконання аналізу, яка дозволяє оптимально оцінити фітотоксичність. Так, з метою максимального врахування токсичної дії нафтового забруднення, насіння без попереднього замочування чи набухання висаджується безпосередньо на гомогенізований досліджуваний ґрунт, доведений до стану 33,3% вологості, поміщений у закриті чашки Петрі, в режимі термостатування, при +24ºС, у темряві. Для одного аналізу достатньо 20 г ґрунту. Вимірювання ростових параметрів: довжини кореня, висоти пагона та схожості проводиться на 5 добу росту. Запропонована технологія забезпечує 100% повторюваність, технічний результат перевірено на штучно забруднених ґрунтах – 0,4; 1,0; 2,5; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0; 17,0; 20,0% нафти у ґрунті [7-10].

Залежність початкових ростових параметрів льону звичайного, соняшника однорічного, гречки посівної від концентрації нафти у ґрунті є близькою до лінійної. Збільшення концентрації нафти веде до поступового зниження ростових параметрів, маси сирих та сухих рослин *L. usitatissimum, H annuus, F. vulgare* [8, 10].

Таблиця 1. Залежність ростових параметрів досліджуваних рослин від вмісту нафти у ґрунті (достовірність ≥ 0,95 (P < 0,05), коефіцієнт Стьюдента – 2,0) (5 доба)

Ростові параметри досліджуваних рослин		Вміст нафти у ґрунті, %							
		0	0,4	1	2,5	5	10	15	20
Льон звичайний	Довжина кореня, мм	52,1	40,1	36,0	30,4	31,6	26,9	20,1	12,2
	$^1\Delta X$	4,8	3,5	2,9	3,1	2	2	1,9	1,7
	^2S_X	2,4	1,7	1,4	1,5	1,0	1,0	0,9	0,8
	Висота пагона, мм	74,1	57,7	57,8	52,3	52,3	41,5	26,9	8,6
	ΔX	3,5	3	4,3	2,9	2,1	2,6	3,6	1,1
	S_X	1,8	1,5	2,1	1,5	1,1	1,3	1,8	0,5
Соняшник однорічний	Довжина кореня, мм	89,2	83,0	49,2	63,9	52,3	41,3	36,8	13,2
	ΔX	11,7	12,4	10,6	12,4	7,9	11,5	6,9	5,1
	S_X	5,3	5,9	5,0	6,0	3,8	5,5	3,3	2,3
	Висота пагона, мм	45,1	44,7	30,3	27,9	22,9	16,6	14,9	6,4
	ΔX	7,3	6,1	8,4	5,9	4,1	5,8	2,5	3,0
	S_X	3,6	2,9	4,0	2,9	2,0	2,8	1,2	1,4
Гречка посівна	Довжина кореня, мм	68,2	60,4	48,2	46,1	45,1	38,6	26,5	0
	ΔX	4,9	5,7	5,1	6,2	4,1	4,3	4,4	0
	S_X	2,4	2,8	2,5	3,1	2,0	2,2	2,1	0
	Висота пагона, мм	65,3	33,0	23,0	22,7	14,3	13,2	13,2	0
	ΔX	6,7	5,8	3,7	2,7	1,9	1,7	2,0	0
	S_X	3,3	2,9	1,8	1,4	1,0	0,8	1,0	0

Примітки: [1]межі довірчого інтервалу, [2]середня квадратична похибка середнього арифметичного. Інструментальна похибка ±0,5 мм.

Гречка більш чутлива до вмісту нафти та індикує її присутність навіть на рівні ТДК (0,4%) [7, 8]. Тому, при низьких концентраціях

нафти у ґрунті <1% доцільно використовувати *F. vulgare*, за вищих концентраціях 2,5–10,0%; 15,0–17,0% можливе використання будь-якої із трьох запропонованих рослин.

Вперше запропоновано оцінювати токсичність нафтозабруднених ґрунтів за величиною ефективної токсичності (Теф.), що характеризує ефект сумарного впливу токсиканта на ростові параметри тест-об'єкта: *L. usitatissimum, H. annuus, F. vulgare* і визначається як сума коефіцієнтів пригнічення схожості, росту кореня та пагона, зменшену на кількість врахованих параметрів [9].

$$T_J^{еф} = \sum_{i=1}^{n} K_i - n = (K_N + K_l + K_h) - n \qquad (1)$$

де $T_J^{еф}$ – ефективна токсичність відповідно по льону, соняшнику чи гречці;

K_N – коефіцієнт пригнічення схожості;

K_l – коефіцієнт пригнічення росту кореня;

K_h – коефіцієнт пригнічення росту пагона;

n – кількість врахованих параметрів: схожість, довжина кореня, висоти пагона (n=3).

Під коефіцієнтом пригнічення розуміємо величину, яка вказує у скільки разів ростовий параметр тест-об'єкта в досліді є менший за відповідний у контролі.

Токсичність можна оцінити за кожним з трьох запропонованих тест-об'єктів, а їх сумісне використання підвищить точність досліджень. Встановлена лінійна залежність між вмістом нафти у ґрунті та фітотоксичністю, може використовуватись, як калібрувальна, для визначення вмісту нафти у свіжозабруднених ґрунтах.

На основі з'ясованого зв'язку між фітотоксичністю і вмістом нафти у ґрунті, нагромадженого досвіду по оцінці токсичності при різних рівнях забруднення запропоновано шкалу токсичності нафтозабруднених ґрунтів, яка містить п'ять рівнів забруднення ґрунтів нафтою, які узгоджені з відповідними інтервалами вмісту нафти у ґрунті та інтервалами значень фітотоксичності ґрунтів, отриманими при використанні рослин *L. usitatissimum, H. annuus, F. vulgare* (табл. 2) [10].

Таблиця 2. Шкала токсичності нафтозабруднених ґрунтів

Фітотоксичність	Вміст нафти у ґрунті, %	Рівень забруднення
<0,6	<0,4	Допустимий
0,6–1,5	0,4–2,5	Загрозливий
1,5–3,0	2,5–10,0	Передкризовий
3,0–4,0	10,0–15,0	Кризовий
>4,0	>15,0	Катастрофічний

Таким чином, оцінка фітотоксичності нафтозбруднених ґрунтів здійснена за використання початкових ростових параметрів тест-об'єктів: *L. usitatissimum, H. annuus, F. vulgare* та обрахована за величиною ефективної токсичності, забезпечує отримання конкретного цифрового значення величини токсичності і найповніше відображає стан ґрунту – визначається фітотоксичність, рівень забруднення та вміст нафти у ґрунті. Це робить запропоновану методику привабливою для використання у моніторингу нафтозабруднених територій.

Запропоновану методику екологічної оцінки нафтозабруднених ґрунтів апробовано на промисловому майданчику – відвалах озокеритової шахти Бориславського рудоуправління в рамках договірної тематики «Проведення комплексного моніторингу підземних вод, загазованості та забруднення ґрунтів на території м. Борислава». Було відібрано 50 проб ґрунту, з середньою щільністю контрольних точок відбору 25×25 м. Для кожної точки визначено точні координати системою GPS, на основі яких побудовано екологічні карти токсичності ґрунтів, за використання тест-об'єктів: *L. usitatissimum, H. annuus, F. vulgare* і показані характер розподілу забруднення та ділянки з однаковим рівнем забруднення [11, 12]. Результати біотестування з використанням чутливих рослинних тест-обєктів: льону, соняшника та гречки корелюють з аналітичними даними кількісного вмісту нафти у ґрунті. Отримані результати підтверджують ефективність розробленої методики.

На основі отриманих результатів, пропонуємо, на першому етапі, проводити екологічний моніторинг з використанням методики біотестування та шкали токсичності, що дозволяє оконтурити ділянки з загрозливим, передкризовим, кризовим чи катастрофічним рівнем забруднення, на яких в подальшому можуть проводитись більш

прецизійні фізико-хімічні дослідження. Такий підхід забезпечує екологічну оцінку досліджуваної території, зменшує собівартість моніторингових досліджень та дозволяє підібрати та застосувати ефективні ремедіаційні заходи.

Розроблена методика успішно застосовується нами для оцінки фітотоксичності забруднених ґрунтів в процесі їх відновлення. Екотоксичність ґрунту є важливою для оцінки прогресу ремедіації та здоров'я ґрунту.

Висновки

Оцінка фітотоксичності нафтозбруднених ґрунтів здійснена за використання початкових ростових параметрів рослинних тест-об'єктів *L. usitatissimum, H. annuus, F. vulgare* та обрахована за величиною ефективної токсичності, забезпечує отримання конкретного цифрового значення величини токсичності і найповніше відображає стан ґрунту – визначається фітотоксичність, рівень забруднення та вміст нафти у ґрунті. Це робить запропоновану методику привабливою для використання у моніторингу нафтозабруднених територій.

З огляду на масштабний і багатокомпонентний негативний вплив воєнних дій на ґрунти запропонована методика набуває особливої актуальності та практичної значущості для об'єктивної оцінки екологічного стану ґрунту.

---

1. *Шевчик-Костюк Л. З., Романюк О. І., Ощаповський І. В.* Особливості забруднення ґрунтів нафтою та нафтопродуктами: огляд. *Acta Biologica Ukrainica*. 2022. 1, 32-40. https://doi.org/10.26661/2410-0943-2022-1-04.

2. *Ajaoud M., Ciccarelli C., De Mizio M., Gargiulo M., Parrilli S., Savarese C., Tufano F., Lega M.* Bridging sustainability and environmental impact assessment: Multi-scale bioindication and remote sensing for pollution monitoring in agroecosystems. *Sustainability.* 2025. Vol. 17(9), P. 4115. https://doi.org/10.3390/su17094115.

3. *Wieczerzak M., Namiesnik J., Kudlak B.* Bioassays as one of the green chemistry tools for assessing environmental quality: A review. *Environment International*. 2016. Vol. 94. P. 341–361. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.017.

4. *Джура Н. М.* Можливості використання рослинних тест-систем для біомоніторингу нафтозабруднених ґрунтів. *Біологічні Студії / Studia Biologica*. 2011. Т. 5, №3. С. 183-196.

5. *Banks M. K., Schultz K. E.* Comparison of plants for germination toxicity tests in petroleum contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2005. Vol. 167. P. 211-219. https://doi.org/10.1007/s11270-005-8553-4.

6. *Cruz J. M., Lopes P. R. M., Montagnolli R. N., Tamada I. S., Silva N. M., Bidoia E. D.* Toxicity assessment of contaminated soil using seeds as bioindicators. *Journal of Applied Biotechnology*, 2013. Vol. 1(1). P. 1-10. https://doi.org/10.5296/jab.v1i1.3408.

7. *Шевчик Л. З., Романюк О. І.* Дослідження деяких закономірностей впливу нафти на початкові ростові параметри рослинних тест-об'єктів. *Вісник Львівського університету. Серія біологічна,* 2014. Вип. 67. С. 129-137.

8. *Романюк О. І., Шевчик Л. З., Жак Т. В.* Спосіб біотестування та біоіндикації забруднення ґрунтів нафтою. Патент 103601 Україна. №u201505597; заявл. 28.06.2015, опубл. 25.12.2015; Бюл. № 24.

9. *Романюк О. І.* Розробка методу оцінки токсичності нафтозабруднених ґрунтів. *Вісник Львівського університету. Серія біологічна*, 2016. Вип. 72. С. 93-100.

10. *Романюк О. І., Шевчик Л. З., Ощаповський І. В., Жак Т. В.* Методика екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія,* 2016. Вип. 24(2). С. 264-269. https://doi.org/10.15421/011633.

11. *Романюк О. І., Шевчик Л. З.* Комплексний екологічний моніторинг нафтозабруднених територій на прикладі м. Борислава. *Вісник Вінницького політехнічного інституту. Екологія, екологічна кібернетика та хімічні технології*, 2013. №5. С. 19-22.

12. *Шевчик-Костюк Л. З., Романюк О. І., Жак Т. В., Жак О. В., Рикмас Я. В.* Екологічний моніторинг ґрунтового покриву Бориславського озокеритового родовища. *Екологічні науки,* 2020. № 1(28). С. 122-129. https://doi.org/10.32846/2306-9716/2020.eco.1-28.18.

Розділ 19
ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ БІОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У СУЧАСНИХ АГРОТЕХНОЛОГІЯХ

Андрій БАНЯ, Тетяна ПОКИНЬБРОДА, Наталія КОРЕЦЬКА, Галина МІДЯНА, Олена КАРПЕНКО

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: andrewbn199@gmail.com

У статті проаналізовано дані сучасної наукової літератури щодо використання біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАР) в екологічно безпечних агротехнологіях. Показано перспективність їх застосування для захисту та живлення рослин, регуляції ґрунтових процесів і ризосферної мікробіоти завдяки фізико-хімічним, антимікробним і біостимулювальним властивостям. Узагальнено дані щодо використання рамноліпідів, софороліпідів, сурфактину, ітурину, фенгіцину та інших біоПАР. Обґрунтовано перспективність їх комплексного застосування з біопестицидами, мікробними препаратами та добривами для підвищення ефективності й екологічності агротехнологій. Визначено основні напрями подальших досліджень біоПАР, пов'язані зі стандартизацією, оптимізацією їх застосування, оцінюванням ефективності та екологічної безпеки, а також розробленням ресурсоефективних агротехнологій.

Ключові слова: агротехнології, біогенні поверхнево-активні речовини, захист і живлення рослин, ризосферна мікробіота, ґрунтові процеси, фіторемедіація, біоремедіація.

Вступ

Сучасне сільськогосподарське виробництво характеризується постійним пошуком технологічних рішень, спрямованих на підвищення продуктивності рослин, ефективності використання агрохімічних ресурсів та збереження функціональної стійкості агроекосистем [1–3]. Інтенсифікація рослинництва, необхідність підвищення ефективності засобів захисту рослин і добрив, зростання вимог до якості та безпечності сільськогосподарської продукції, а також потреба у зменшенні негативного впливу агровиробництва на ґрунт і довкілля зумовлюють розвиток екологічно орієнтованих агротехнологій [2, 4, 5]. Особливої актуальності набувають підходи, які дають змогу підвищити результативність використання наявних технологічних засобів за одночасного раціонального використання ресурсів і зниження хімічного навантаження на агроекосистеми [5–7].

Одним із перспективних напрямів у цьому контексті є застосування біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАР), які розглядаються як функціональні компоненти сучасних технологій рослинництва. БіоПАР характеризуються здатністю знижувати поверхневий і міжфазний натяг, змінювати змочуваність та адгезію робочих розчинів, сприяти диспергуванню й рівномірнішому розподілу їх компонентів на поверхні рослин і в ґрунтовому середовищі [8, 9]. Завдяки цим фізико-хімічним властивостям біоПАР можуть поліпшувати змочування та утримання робочих розчинів на поверхні рослин, сприяти проникненню діючих речовин через кутикулу та підвищувати ефективність їх цільової доставки [10, 11]. Відповідно, їх застосування розглядається як один із перспективних підходів до підвищення ефективності використання агрохімічних препаратів та оптимізації їх застосування [8].

Порівняно з низкою синтетичних ПАР, біогенні можуть мати низку потенційних переваг, пов’язаних із біологічним розкладанням, низькою токсичністю, високою поверхневою активністю, структурно-функціональною різноманітністю та можливістю біотехнологічного отримання з відновлюваної або вторинної біологічної сировини [8, 9]. Їхні властивості зумовлюють перспективність використання біоПАР в екологічно орієнтованих агротехнологіях як альтернативи або функціонального доповнення до синтетичних поверхнево-активних компонентів [9, 12]. Застосування біоПАР може підвищувати

ефективність технологічних операцій, пов'язаних із використанням засобів захисту рослин та інших агрохімічних препаратів, зокрема завдяки поліпшенню змочування, розподілу, утримання та доступності діючих компонентів на цільовій поверхні [9, 11]. Важливим напрямом досліджень є також застосування біоПАР у технологіях удобрення та живлення рослин. Показано, що вони можуть сприяти поліпшенню змочування ґрунту, надходженню та солюбілізації поживних елементів і підвищенню їх доступності для рослин [8, 13]. Експериментальні дослідження також свідчать про можливість використання біоПАР як функціональних компонентів позакореневих добрив, що здатні покращувати контакт робочого розчину з листковою поверхнею та підвищувати ефективність використання поживних речовин [10].

Водночас значний науковий інтерес становить взаємодія біоПАР із ґрунтовим середовищем, зокрема їхній потенційний вплив на ґрунтові процеси, надходження та доступність поживних елементів, трансформацію забруднювальних речовин і функціонування мікробних угруповань [8, 13]. Оскільки ґрунтові мікроорганізми відіграють ключову роль у трансформації органічних і мінеральних сполук, кругообігу поживних речовин та підтриманні родючості ґрунту, оцінювання взаємодії біоПАР із ґрунтовою мікробіотою є важливим напрямом комплексного дослідження їхнього впливу на агроекосистеми [8].

Перспективність використання біоПАР також пов'язана з можливістю їх інтеграції в системи сталого та екологічно орієнтованого землеробства, спрямовані на підвищення ефективності виробництва за одночасного зменшення екологічного навантаження та раціонального використання ресурсів [8, 12]. При цьому ефективність застосування біоПАР визначається сукупністю чинників, зокрема їхнім хімічним складом і концентрацією, властивостями конкретної діючої речовини, видом та фізіологічним станом сільськогосподарської культури, особливостями рослинної поверхні, способом і умовами внесення, складом робочої суміші, а також характеристиками ґрунтового середовища та взаємодією з іншими компонентами агроекосистеми [9, 11].

У зв'язку з цим систематизація та узагальнення сучасних результатів досліджень є необхідними для об'єктивного оцінювання технологічної ефективності біоПАР, визначення напрямів їх практичного використання та окреслення перспектив подальших досліджень. Метою цього огляду є узагальнення сучасних наукових даних щодо

застосування біогенних поверхнево-активних речовин в агротехнологіях, аналіз їхньої ефективності у технологіях захисту рослин, удобрення та живлення, оцінювання впливу на ґрунтові процеси й мікробіоту, а також визначення перспектив їх використання в умовах сталого та екологічно орієнтованого сільськогосподарського виробництва.

1. Застосування біогенних поверхнево-активних речовин у технологіях захисту рослин

Біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР), або біосурфактанти, є амфіфільними сполуками біологічного походження, переважно синтезованими мікроорганізмами, які характеризуються здатністю знижувати поверхневий і міжфазний натяг, змінювати змочуваність рослинних поверхонь та підвищувати ефективність взаємодії біологічно активних компонентів із рослиною та фітопатогенами [9]. У сучасних технологіях захисту рослин біогенні поверхнево-активні речовини розглядаються як перспективний компонент систем інтегрованого захисту, оскільки можуть виконувати функції біологічно активних речовин, допоміжних речовин і функціональних компонентів біопестицидних препаратів [14–16]. Їх багатофункціональність зумовлює перспективність використання біоПАР для одночасного підвищення біологічної ефективності засобів захисту рослин та оптимізації технологічних параметрів їх застосування.

Важливе значення у захисних технологіях мають фізико-хімічні властивості біоПАР. Зниження поверхневого натягу робочих розчинів сприяє покращенню змочування, розтікання та утримання препарату на поверхні листків, а також забезпечує більш рівномірний розподіл активних компонентів на рослині. Крім того, біоПАР можуть сприяти диспергуванню та солюбілізації біологічно активних сполук, підвищувати їх доступність для цільового об’єкта та оптимізувати процес доставки препарату до місця дії [17–19]. Отже, використання біоПАР як допоміжних компонентів препаратів може підвищувати ефективність використання діючих речовин і сприяти зменшенню їх непродуктивних втрат.

Ефективність біоПАР може визначатися не лише їхніми поверхнево-активними властивостями, а й безпосередньою біологічною дією. Особливий інтерес становлять рамноліпіди, ліпопептиди, зокрема сурфактин, ітурин і фенгіцин, а також софоролліпіди та інші мікробні

біоПАР, здатні пригнічувати широкий спектр фітопатогенних мікропорганізмів. Антимікробна дія цих сполук може бути пов'язана з порушенням цілісності та проникності клітинних мембран патогенів, зміною їхньої морфофізіології та пригніченням процесів росту й колонізації рослинних тканин [14, 15]. Це визначає перспективність біоПАР як компонентів біологічних засобів контролю фітопатогенних організмів.

Окреме значення має здатність біогенних поверхнево-активних речовин стимулювати природні захисні механізми рослин. Поряд із прямою фунгіцидною та антибактеріальною дією окремі біоПАР можуть активувати сигнальні механізми рослинного імунітету та індукувати системну стійкість до патогенів [14, 20]. Такий подвійний механізм – безпосереднє пригнічення фітопатогенів у поєднанні з активацією захисних реакцій рослини – підвищує перспективність біогенних ПАР для використання в інтегрованих системах захисту рослин.

Серед мікробних біоПАР особливу увагу привертають ліпопептиди, які синтезуються переважно представниками роду *Bacillus* [21]. До найбільш досліджених сполук належать сурфактин, ітурин і фенгіцин, що характеризуються поєднанням поверхнево-активних та антимікробних властивостей. Їх застосування пов'язують із пригніченням фітопатогенних грибів, порушенням цілісності їхніх клітинних мембран, формуванням несприятливих умов для колонізації рослинних поверхонь та індукцією захисних реакцій рослин [15]. Крім того, біоПАР можуть сприяти колонізації рослин мікроорганізмами-антагоністами, формуванню біоплівок та посиленню таких механізмів біологічного контролю, як конкуренція за поживні речовини й простір та антибіоз [14, 22].

Іншою перспективною групою є рамноліпіди, які продукуються переважно представниками родів *Pseudomonas* і *Burkholderia*. Ці біоПАР демонструють значний потенціал у контролі фітопатогенних грибів і бактерій, а також можуть впливати на фізіологічний стан рослин та активувати механізми їхньої стійкості до несприятливих факторів середовища [20]. Завдяки поєднанню антимікробної, поверхнево-активної та біостимулювальної дії рамноліпіди розглядаються як перспективні компоненти комплексних технологій захисту та стимулювання рослин.

Практична цінність біоПАР полягає також у можливості їх використання під час створення та вдосконалення препаративних форм

біопестицидів. Як функціональні компоненти рецептур вони можуть сприяти стабілізації препаратів, покращенню розчинності та диспергування активних речовин, підвищенню адгезії до рослинних поверхонь і більш рівномірному розподілу препарату на рослині [16, 18]. Унаслідок цього застосування біоПАР може забезпечувати ефективніше використання активних компонентів та підвищувати стабільність і технологічну придатність біологічних засобів захисту рослин.

Перспективним напрямом подальшого розвитку цієї технології є поєднання біосурфактантів із сучасними системами доставки активних речовин, зокрема нанотехнологічними платформами. Такі системи потенційно можуть забезпечувати підвищення стабільності препаратів, контрольоване вивільнення активних компонентів, покращення їх розчинності та адресної доставки до цільового об'єкта [16]. Інтеграція біоПАР із нанотехнологічними підходами може створити передумови для розроблення нових типів біопестицидних препаратів із підвищеною ефективністю та зниженим непродуктивним використанням діючих речовин.

Екологічна перспективність біоПАР пов'язана з їхньою біологічною активністю, здатністю до біодеградації та потенційно нижчим негативним впливом на довкілля порівняно з низкою синтетичних поверхнево-активних речовин [9, 23]. Застосування таких сполук відповідає сучасним принципам сталого сільського господарства, спрямованим на зменшення хімічного навантаження на агроекосистеми, раціональне використання ресурсів і розвиток біологізованих систем захисту рослин [9, 20]. У цьому контексті біоПАР можуть розглядатися як один із перспективних інструментів переходу до екологічно орієнтованих технологій вирощування сільськогосподарських культур.

Застосування біогенних поверхнево-активних речовин обмежується низкою технологічних та економічних чинників. До основних проблем належать необхідність стандартизації складу та властивостей біоПАР, оптимізації умов їх біосинтезу, виділення й очищення, визначення ефективних концентрацій та способів застосування, а також оцінювання стабільності препаративних форм і сумісності з іншими компонентами систем захисту рослин [9, 16]. Не менш важливими є комплексна оцінка фітотоксичності, екотоксико-

логічної безпеки, впливу на нецільові організми та підтвердження ефективності біоПАР у широкомасштабних польових дослідженнях.

Отже, біогенні поверхнево-активні речовини є перспективним багатофункціональним компонентом сучасних технологій захисту рослин, оскільки поєднують властивості біологічно активних сполук і допоміжних речовин, здатних оптимізувати фізико-хімічні характеристики препаратів та ефективність їх нанесення. Поєднання прямої антимікробної дії, здатності індукувати захисні реакції рослин, покращувати колонізацію корисними мікроорганізмами та підвищувати технологічну ефективність біопестицидних препаратів визначає значний потенціал біоПАР у системах інтегрованого захисту рослин [9, 14–16, 20]. Подальше вдосконалення технологій їх отримання, стандартизація, розроблення ефективних препаративних форм і підтвердження результативності в польових умовах можуть сприяти ширшому впровадженню біоПАР у сучасні агротехнології та зменшенню залежності рослинництва від традиційних хімічних засобів захисту.

2. Застосування біогенних поверхнево-активних речовин у технологіях удобрення та живлення рослин

В умовах інтенсифікації сучасного рослинництва та необхідності підвищення ефективності використання ресурсів особливого значення набуває пошук біологічно безпечних і функціонально ефективних компонентів агротехнологій, здатних оптимізувати процеси живлення рослин та використання поживних речовин. До таких належать біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР), які завдяки своїм фізико-хімічним і біологічним властивостям є перспективними компонентами сучасних технологій удобрення та живлення рослин. Їх застосування пов’язане насамперед зі здатністю змінювати властивості ґрунтового розчину та ґрунтової матриці, підвищувати розчинність і рухливість окремих поживних елементів, а також покращувати їх доступність для кореневої системи. БіоПАР можуть сприяти десорбції та надходженню мінеральних елементів, зокрема мікроелементів, які через сорбцію ґрунтовими частинками або утворення малорозчинних сполук стають малодоступними для рослин [9, 12]. Таким чином, їх використання розглядається як перспективний підхід до підвищення коефіцієнта використання поживних речовин та оптимізації систем живлення культур.

Важливе значення має потенційний вплив біоПАР на доступність основних елементів мінерального живлення – нітрогену (N), фосфору (P) і калію (K), а також Fe, Zn, Cu та Mn. Для фосфору біоПАР можуть сприяти його надходженню у взаємодії з ґрунтовою мікробіотою, тоді як доступність калію значною мірою пов'язана з діяльністю каліймобілізувальних мікроорганізмів, здатних вивільняти K^+ із калійвмісних мінералів [24, 25]. Щодо нітрогену, сучасні дослідження свідчать, що окремі біоПАР, зокрема рамноліпіди, можуть впливати на фізіологічні процеси та експресію генів, пов'язаних із поглинанням і метаболізмом N [26]. Таким чином, біоПАР можуть сприяти не лише мобілізації поживних речовин у ґрунті, а й ефективнішому їх використанню рослинами.

Перспективним є поєднання біоПАР із мікроорганізмами, що стимулюють живлення рослин. Фосфат- і каліймобілізувальні мікроорганізми, а також інші представники ризосферної мікробіоти здатні переводити важкодоступні форми поживних елементів у доступніші для рослин сполуки, продукуючи органічні кислоти, ферменти та інші метаболіти [24, 25]. БіоПАР можуть доповнювати ці процеси, сприяючи функціональній активності ризосферної мікробіоти та створюючи передумови для ефективнішого засвоєння N, P, K і мікроелементів. Застосування фосфатмобілізувальних *Bacillus subtilis* також демонструє позитивний вплив на доступність фосфору, розвиток рослин і функціонування ризосферного мікробіому [27].

Окремий інтерес становить використання біогенних ПАР як біостимуляторів. Зокрема, польові дослідження показали, що рамноліпіди можуть позитивно впливати на розвиток кореневої та надземної частин, вміст хлорофілу, азотний обмін і врожайність пшениці [26]. Це свідчить про те, що ефективність біоПАР у системах живлення може визначатися не лише зміною доступності поживних елементів, а й регуляцією фізіологічних процесів, пов'язаних із їх поглинанням і використанням рослиною.

Практичне значення біоПАР полягає також у можливості їх включення до складу рідких добрив, біодобрив і комплексних препаратів. Завдяки поверхнево-активним властивостям вони можуть сприяти більш рівномірному розподілу компонентів, покращувати їх взаємодію з ґрунтовим середовищем і кореневою зоною та підвищувати ефективність внесення [9, 12]. Поєднання біогенних поверхнево-

активних речовин із мінеральними добривами, біодобривами та мікробними інокулянтами є перспективним напрямом формування інтегрованих систем живлення, орієнтованих на підвищення коефіцієнта використання поживних речовин.

Застосування біоПАР відповідає принципам сталого управління ґрунтовими ресурсами, оскільки спрямоване на підвищення ефективності використання наявних у ґрунті та внесених поживних речовин, а не лише на збільшення доз добрив. Потенційне підвищення доступності N, P, K і мікроелементів може сприяти оптимізації удобрення, зменшенню втрат поживних речовин та зниженню ризику надлишкового внесення мінеральних добрив [9, 12].

Водночас практичне впровадження таких технологій потребує подальшого вивчення залежності ефективності біоПАР від типу ґрунту, культури, виду та концентрації біосурфактанту, вологості й реакції ґрунтового середовища. Необхідними є також польові дослідження щодо оптимальних доз і способів внесення, довготривалого впливу на ґрунтову мікробіоту та економічної ефективності. Особливої уваги потребує експериментальне підтвердження прямого впливу біоПАР на доступність макроелементів N, P і K, оскільки для фосфору та мікроелементів доказова база нині є більш розвиненою, ніж для безпосередньої мобілізації нітрогену та калію [12].

Отже, біогенні поверхнево-активні речовини є перспективним компонентом сучасних технологій удобрення та живлення рослин, здатним поєднувати вплив на доступність поживних елементів, функціонування ризосферної мікробіоти та фізіологічні процеси рослин. Їх інтеграція з мінеральними добривами, біодобривами та мікробними інокулянтами може сприяти підвищенню ефективності використання N, P, K і мікроелементів, оптимізації систем живлення та переходу до більш ресурсозберігальних і сталих агротехнологій [9, 12, 24–26].

3. Вплив біогенних поверхнево-активних речовин на ґрунтові процеси та мікробіоту агроекосистем

Ефективність біогенних поверхнево-активних речовин у технологіях захисту, удобрення та живлення рослин значною мірою визначається не лише їхньою безпосередньою дією на рослину, а й характером взаємодії з ґрунтовим середовищем. Саме тому наступним важливим аспектом їх застосування є вплив на ґрунтові процеси та

мікробіоту агроекосистем, які визначають доступність поживних речовин, трансформацію органічної речовини, функціонування ризосфери та загальний стан ґрунтової родючості [8, 9, 12].

Біогенні ПАР, завдяки амфіфільній природі, здатні змінювати фізико-хімічні властивості ґрунтового середовища, зокрема змочуваність, міжфазну взаємодію, сорбційно-десорбційні процеси та розчинність окремих сполук. Це може впливати на мобільність органічних речовин і мінеральних елементів, сприяти їх переходу в доступніші форми та змінювати умови функціонування мікроорганізмів у ґрунті [8, 12]. Таким чином, біосурфактанти можуть виконувати роль функціонального компонента агротехнологій, який впливає не на окремий процес, а на взаємопов'язані фізичні, хімічні та біологічні властивості ґрунту.

Особливе значення має вплив біоПАР на ризосферну мікробіоту. Мікроорганізми, що продукують біоПАР, зокрема представники родів *Bacillus* і *Pseudomonas*, здатні формувати біоплівки, колонізувати кореневу зону та взаємодіяти з іншими компонентами мікробного угруповання. Синтезовані ними біоПАР можуть змінювати доступність органічних субстратів, сприяти міжмікробній взаємодії та впливати на функціональну активність ризосферних мікроорганізмів [8]. Це має принципове значення, оскільки сучасне розуміння родючості ґрунту передбачає врахування не лише запасів поживних речовин, а й активності та функціональної різноманітності ґрунтового мікробіому [28, 29].

Сучасні експериментальні дослідження підтверджують можливість цілеспрямованого впливу біоПАР на властивості ґрунту та мікробні угруповання. Зокрема, застосування гліколіпідів, включаючи рамноліпіди та софоролліпіди, у засолених ґрунтах сприяло покращенню росту культур, підвищенню доступності поживних речовин, зміні ризосферного мікробного угруповання та посиленню ґрунтової ферментативної активності; при цьому ефект залежав від типу та концентрації біоПАР [30]. Отримані результати свідчать, що біоПАР можуть впливати на ґрунтову систему комплексно – через одночасну модифікацію її фізико-хімічних характеристик, мікробіологічної активності та доступності ресурсів для рослин.

Важливим наслідком такої взаємодії є можливий вплив біоПАР на кругообіг поживних речовин. Зміна доступності субстратів і

активності мікроорганізмів може сприяти трансформації сполук вуглецю, фосфору та інших елементів, а також посилювати процеси мінералізації та мобілізації поживних речовин. Саме тому біоПАР доцільно розглядати у взаємозв'язку з мікробними системами удобрення, розглянутими в попередньому розділі, де їхній потенціал пов'язаний із підвищенням доступності N, P, K і мікроелементів. У такому контексті ґрунтова мікробіота виступає не пасивним об'єктом дії, а важливим посередником реалізації ефекту біоПАР [12, 24].

Окремого значення набуває здатність біоПАР сприяти трансформації органічних речовин і забруднювачів. Завдяки емульгувальним та солюбілізувальним властивостям вони можуть підвищувати біодоступність гідрофобних органічних сполук для мікроорганізмів-деструкторів, що створює передумови для прискорення їх біодеградації. Сучасні дослідження розглядають біоПАР як перспективний інструмент ремедіації ґрунтів, забруднених нафтовими вуглеводнями, пестицидами та іншими органічними ксенобіотиками, а також як компонент технологій перероблення органічних відходів і сільськогосподарських решток [31, 32].

У цьому аспекті біоПАР поєднують агротехнологічну та екологічну функції. З одного боку, вони можуть сприяти підтриманню доступності поживних речовин і функціональної активності корисної мікробіоти, а з іншого – підвищувати ефективність біодеградації окремих забруднювачів. Наприклад, сучасні дослідження рамноліпідів демонструють їх перспективність у технологіях фіторемедіації, де вони можуть посилювати взаємодію між рослинами, мікроорганізмами та забруднювачами ґрунту [33].

Важливою характеристикою дії біоПАР є їхня залежність від концентрації, типу сполуки та конкретних ґрунтово-кліматичних умов. За оптимальних концентрацій вони можуть сприяти активізації корисних мікробних процесів, тоді як надмірне внесення потенційно здатне порушувати природну структуру мікробних угруповань або підвищувати мобільність небажаних сполук. Тому оцінювання їх ефективності має охоплювати не лише показники росту і продуктивності рослин, а й мікробне різноманіття, активність ґрунтових ферментів, трансформацію органічної речовини та стабільність основних біогеохімічних процесів [28, 29].

Таким чином, вплив біогенних поверхнево-активних речовин на ґрунт і його мікробіоту є важливою ланкою, що поєднує їх застосування у захисті рослин із технологіями удобрення та живлення. Якщо у попередніх розділах основна увага приділялася безпосередньому впливу біоПАР на фітопатогени, доступність поживних речовин і фізіологічні процеси рослин, то на рівні ґрунту вони можуть діяти через комплекс взаємопов'язаних механізмів – модифікацію фізико-хімічних властивостей середовища, мобілізацію речовин, регуляцію мікробної активності, зміну ризосферних угруповань і прискорення трансформації органічних сполук [8, 9, 12].

Отже, біогенні ПАР доцільно розглядати як багатофункціональний інструмент управління агроекосистемою, ефективність якого формується на рівні взаємодії «ґрунт –мікробіота – рослина». Їх інтеграція з біологічними засобами захисту, системами удобрення, мікробними інокулянтами та технологіями біоремедіації створює передумови для комплексного управління ґрунтовою родючістю, мікробіологічними процесами та стійкістю агроекосистем. Такий підхід відповідає сучасній концепції сталого землеробства, у якій продуктивність рослин розглядається у взаємозв'язку зі збереженням функціональної активності ґрунту та його мікробіому [8, 12, 28].

4. Перспективи використання біогенних поверхнево-активних речовин у сталих та ресурсоефективних агротехнологіях

Подальший розвиток сучасних агротехнологій передбачає перехід до ресурсоефективних та екологічно орієнтованих систем виробництва, спрямованих на зменшення залежності від синтетичних агрохімікатів, раціональне використання води й поживних речовин та збереження функціональної стабільності ґрунтових екосистем [34–36]. У цьому контексті біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР), передусім мікробного походження, розглядаються як перспективні багатофункціональні біомолекули, здатні поєднувати поверхнево-активні, антимікробні, біостимулювальні та ґрунтомеліоративні властивості. Їхня здатність знижувати поверхневий і міжфазний натяг, підвищувати змочуваність, диспергування та солюбілізацію сполук створює передумови для застосування у захисті рослин, біостимуляції, удобренні та відновленні ґрунтів [37, 38].

Одним із найбільш перспективних напрямів є використання біоПАР у біологічному контролі фітопатогенів. Рамноліпіди, сурфактин, ітурини, фенгіцини, софороліпіди та інші гліколіпідні й ліпопептидні сполуки здатні безпосередньо пригнічувати патогенні мікроорганізми та модулювати захисні реакції рослин, що створює можливості для розроблення біопестицидів і препаратів інтегрованого захисту рослин [37, 39, 40]. Водночас поверхнево-активні властивості біоПАР сприяють покращенню змочування та утримання робочих розчинів на рослинній поверхні, що може підвищувати ефективність використання діючих речовин. Експериментально підтверджено, що біосурфактантні екстракти здатні покращувати змочуваність листків і утримання міді при застосуванні мідьвмісних фунгіцидних препаратів [41].

Перспективним є застосування біоПАР для підвищення ефективності використання поживних речовин і водних ресурсів. Вони можуть впливати на доступність окремих мінеральних компонентів, властивості ґрунту та функціонування ризосферної мікробіоти, сприяючи покращенню умов росту рослин. Особливе значення це має для засолених і лужних ґрунтів, де застосування рамноліпідів та софороліпідів може позитивно впливати на доступність поживних речовин, ферментативну активність ґрунту, мікробне угруповання та продуктивність культур [38]. Крім того, окремі біоПАР здатні стимулювати проростання насіння та розвиток рослин, що підтверджує можливість їх використання як компонентів біостимуляторів [42].

Значний потенціал біоПАР пов’язаний із підвищенням стійкості рослин до абіотичних стресів, зокрема засолення, дефіциту води та несприятливих ґрунтових умов. Їхня дія може реалізовуватися через модифікацію властивостей ризосфери та регуляцію фізіологічних і захисних реакцій рослин [38, 40]. Паралельно біоПАР можуть використовуватися у біоремедіації забруднених ґрунтів завдяки здатності солюбілізувати, десорбувати та мобілізувати органічні забруднювачі й окремі важкі метали, підвищуючи їх доступність для подальшої мікробної трансформації або вилучення [8, 43, 44–46].

Окремий перспективний напрям становить створення сучасних препаративних форм на основі біоПАР, зокрема мікро- та наноемульсій, систем контрольованого вивільнення та нанобіопестицидів. Поєднання біоПАР із нанотехнологіями може підвищувати стабільність, біодоступність і цільову доставку активних компонентів, одночасно

зменшуючи їхні непродуктивні втрати. Рамноліпід-модифіковані наночастинки, зокрема, продемонстрували перспективність для посилення протигрибкової активності та стимулювання антиоксидантного захисту рослин [16, 47].

Практичне масштабування біоПАР значною мірою залежить від зниження собівартості їх виробництва. У цьому напрямі перспективним є використання агропромислових і харчових відходів, рослинних олій, лігноцелюлозної біомаси та інших вторинних ресурсів як субстратів для мікробного синтезу. Такий підхід дає змогу одночасно зменшувати витрати на виробництво біоПАР та реалізовувати принципи циркулярної біоекономіки [48–50]. Подальша оптимізація біосинтезу за допомогою метаболічної інженерії, геномних технологій та вдосконалення ферментаційних процесів може сприяти підвищенню продуктивності продуцентів і стандартизації властивостей кінцевого продукту [39].

Водночас широке впровадження біоПАР потребує комплексної оцінки їхньої економічної та екологічної безпечності. Серед основних обмежень залишаються собівартість виробництва, складність масштабування та очищення, необхідність стандартизації препаратів і недостатня кількість довготривалих польових досліджень. Окрім біорозкладності, необхідно оцінювати фітотоксичність, вплив на ґрунтову мікробіоту, корисних організмів і водні екосистеми, а також поведінку біоПАР у ґрунті та рослинах [12, 37, 49].

Таким чином, перспективність біоПАР у сталих агротехнологіях визначається їхньою багатофункціональністю та можливістю одночасного підвищення ефективності захисту рослин, біостимуляції, використання поживних речовин і води, відновлення ґрунтів та раціонального застосування агрохімікатів. Найбільш перспективним є їхнє інтегрування з мікробними біопрепаратами, сучасними системами формуляції, нанотехнологіями та принципами циркулярної біоекономіки. У подальших дослідженнях ефективність біоПАР доцільно оцінювати не лише за показниками врожайності чи біологічної активності, а й за ресурсоефективністю, екологічною безпечністю, економічною доцільністю та впливом на стійкість агроекосистем [8, 12, 16].

Отже, подальша реалізація потенціалу біогенних поверхнево-активних речовин потребує переходу від окремих лабораторних і модельних досліджень до комплексної оцінки їхньої ефективності в реальних агроекосистемах з урахуванням технологічних, екологічних та

економічних чинників. Поєднання багатофункціональності біоПАР із науково обґрунтованою оцінкою їхньої ресурсоефективності, безпечності, стабільності та відтворюваності ефекту може сформувати наукове підґрунтя для їх широкого практичного впровадження в екологічно орієнтовані та ресурсоефективні агротехнології.

Висновки

1. Біогенні поверхнево-активні речовини є перспективними багатофункціональними компонентами сучасних агротехнологій завдяки поєднанню поверхнево-активних, антимікробних і біостимулювальних властивостей.

2. Застосування біоПАР сприяє підвищенню ефективності технологій захисту та живлення рослин, зокрема за рахунок поліпшення змочування, адгезії та доступності діючих і поживних речовин, а також пригнічення фітопатогенів.

3. БіоПАР здатні впливати на ґрунтові процеси та ризосферну мікробіоту, що зумовлює перспективність їх застосування для регуляції взаємодій у системі «ґрунт–мікробіота–рослина» та підвищення ефективності використання поживних ресурсів.

4. Перспективним напрямом є комплексне застосування біоПАР із біопестицидами, мікробними препаратами та добривами, що може підвищувати ефективність і екологічність агротехнологій.

5. Практичне використання біоПАР потребує стандартизації, оптимізації технологій виробництва та застосування, визначення ефективних концентрацій, а також оцінювання їх агрономічної ефективності й екологічної безпеки, що створює передумови для розроблення ресурсоефективних та екологічно орієнтованих агротехнологій і їх використання як важливого компонента сталого сільськогосподарського виробництва.

---

1. *Denning G.* Sustainable intensification of agriculture: the foundation for universal food security. *npj Sustainable Agriculture*. 2025. 3, 7. https://doi.org/10.1038/s44264-025-00047-3

2. *Weltin M., Hüttel S.* Sustainable intensification farming as an enabler for farm eco-efficiency? *Environmental and Resource Economics.* 2023. 84. P. 315–342. https://doi.org/10.1007/s10640-022-00718-6

3. *Pretty J., Bharucha Z. P.* Sustainable intensification in agricultural systems. *Annals of Botany*. 2014. 114(8). P. 1571–1596. https://doi.org/10.1093/aob/mcu205

4. *Pretty J.* Intensification for redesigned and sustainable agricultural systems. *Science*. 2018. 362(6417). eaav0294. https://doi.org/10.1126/science.aav0294

5. *Wezel A., Casagrande M., Celette F., Vian, J.-F., Ferrer A., Peigné J.* Agroecological practices for sustainable agriculture. A review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2014. 34. P. 1–20. https://doi.org/10.1007/s13593-013-0180-7

6. *Onyango C. M., Nyaga J. M., Wetterlind J., Söderström M., Piikki K.* Precision agriculture for resource use efficiency in smallholder farming systems in Sub-Saharan Africa: a systematic review. *Sustainability*. 2021. 13(3). P. 1158. https://doi.org/10.3390/su13031158

7. *Thomson A. M., Ellis E. C., Grau H. R., Kuemmerle T., Meyfroidt P., Ramankutty N., Zeleke G.* Sustainable intensification in land systems: trade-offs, scales, and contexts. *Current Opinion in Environmental Sustainability*. 2019. 38. P. 37–43. https://doi.org/10.1016/j.cosust.2019.04.011

8. *Datta D., Ghosh S., Kumar S., Gangola S., Majumdar B., Saha R., Paul Mazumdar S., Singh S. V., Kar G.* Microbial biosurfactants: multifarious applications in sustainable agriculture. *Microbiological Research*. 2024. 279. P. 127551. https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551

9. *Silva M. da G. C., Medeiros A. O., Converti A., Almeida F. C. G., Sarubbo L. A.* Biosurfactants: promising biomolecules for agricultural applications. *Sustainability*. 2024. 16(1). P. 449. https://doi.org/10.3390/su16010449

10. *Ru Y., et al.* Application of the biosurfactant produced by *Bacillus velezensis* MMB-51 as an efficient synergist of sweet potato foliar fertilizer. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2022. 25(6). P. 743–756. https://doi.org/10.1002/jsde.12610

11. *Liu H., Shao B., Long X., Yao Y., Meng Q.* Foliar penetration enhanced by biosurfactant rhamnolipid. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016. 145. P. 548–554. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.058

12. *Abdoli S., Asgari Lajayer B., Bagheri Novair S., Price G. W.* Unlocking the potential of biosurfactants in agriculture: novel applications and future directions. *Sustainability*. 2025. 17(5). P. 2110. https://doi.org/10.3390/su17052110

13. *Singh R., Glick B. R., Rathore D.* Biosurfactants as a biological tool to increase micronutrient availability in soil: a review. *Pedosphere*. 2018. 28(2). P. 170–189. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60018-9

14. *Crouzet J., Arguelles Arias A., Dhondt-Cordelier S., Cordelier S., Pršić J., Hoff G., Mazeyrat-Gourbeyre F., Baillieul F., Clément C., Ongena M., Dorey S.* Biosurfactants in plant protection against diseases: rhamnolipids and lipopeptides case study. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. 8. P. 1014. https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.01014

15. *Sani A., Qin W.-Q., Li J.-Y., Liu Y.-F., Zhou L., Yang S.-Z., Mu B.-Z.* Structural diversity and applications of lipopeptide biosurfactants as biocontrol agents against phytopathogens: a review. *Microbiological Research*. 2023. 278. P. 127518. https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127518

16. *Patel M., Surti M., Janiyani K., Adnan M.* Next-generation nanotechnology-integrated biosurfactants: innovations in biopesticide development for sustainable and modern agriculture. *Advances in Colloid and Interface Science*. (2025). 343. P. 103555. https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103555

17. *Castro M. J. L., Ojeda C., Fernández Cirelli A.* Advances in surfactants for agrochemicals. *Environmental Chemistry Letters*. 2014. 12. P. 85–95. https://doi.org/10.1007/s10311-013-0432-4

18. *Drakontis C. E., Amin S.* Biosurfactants: formulations, properties, and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. 48. P. 77–90. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.013

19. *Jibrin M. O., Liu Q., Jones J. B., Zhang S.* Surfactants in plant disease management: a brief review and case studies. *Plant Pathology*. 2021. 70(3). P. 495–510. https://doi.org/10.1111/ppa.13318

20. *Pierre E., Shaw E., Corr B., Pageau K., Rippa S.* Applications of rhamnolipid biosurfactants in agriculture. *Plant Stress*. 2025. 15. P. 100749. https://doi.org/10.1016/j.stress.2025.100749

21. *Pan Y., Wang W., Dai C., Zhou M., Zhang L., Sun L., Cai M., He R.* *Bacillus*-derived lipopeptides as green biosurfactants: structures, functions, production, and safety for sustainable applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2026. 25(3): e70508. https://doi.org/10.1111/1541-4337.70508

22. *D'Aes J., De Maeyer K., Pauwelyn E., Höfte M.* Biosurfactants in plant–*Pseudomonas* interactions and their importance to biocontrol. *Environmental Microbiology Reports*. 2010. 2(1). P. 45–52. https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2009.00104.x

23. *Naughton P. J., Marchant R., Naughton V., Banat I. M.* Microbial biosurfactants: current trends and applications in agricultural and biomedical industries. *Journal of Applied Microbiology*. 2019. 127(1). P. 12–28. https://doi.org/10.1111/jam.14243

24. *Pang F., Li Q., Solanki M. K., Wang Z., Xing Y.-X., Dong D.-F.* Soil phosphorus transformation and plant uptake driven by phosphate-solubilizing microorganisms. *Frontiers in Microbiology*. 2024. 15. P. 1383813. https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1383813

25. *Olaniyan F. T., Alori E. T., Adekiya A. O., Ayorinde B. B., Daramola F. Y., Osemwegie O. O., Babalola O. O.* The use of soil microbial potassium solubilizers in potassium nutrient availability in soil and its dynamics. *Annals of Microbiology*. 2022. 72. P. 45. https://doi.org/10.1186/s13213-022-01701-8

26. *Shen C., Zhang G., Bao X., Xiao A., Long L., Meng Q.* Rhamnolipids as agricultural biostimulants: effects on wheat growth, yield, and molecular mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2026. 74(3). P. 2877–2887. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5c14457

27. *Fu Y., Lin K., Cheng B., Qi L., Zhang Q., Li H., Chen X., Zhang C.* Phosphate-solubilizing *Bacillus subtilis* Y31 promotes cucumber growth and yield: insights from rhizosphere microbiomics and bacterial genomics. *Frontiers in Microbiology.* 2026. 16. P. 1751005. https://doi.org/10.3389/fmicb.2025.1751005

28. *Glockow T., Kaster A.-K., Rabe K. S., et al.* Sustainable agriculture: Leveraging microorganisms for a circular economy. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2024. 108. 452. https://doi.org/10.1007/s00253-024-13294-0

29. *Kiprotich K., Muema E., Wekesa C. et al.* Unveiling the roles, mechanisms and prospects of soil microbial communities in sustainable agriculture. *Discover Soil*. 2025. 2. 10. https://doi.org/10.1007/s44378-025-00037-4

30. *Gutierrez J., et al.* Impact of soil texture on biosurfactant-mediated soil wetting and water retention. *Agricultural & Environmental Letters*. 2025. 10. e70043. https://doi.org/10.1002/ael2.70043

31. *Markam S. S., Raj A., Kumar A., et al.* Microbial biosurfactants: Green alternatives and sustainable solution for augmenting pesticide remediation and management of organic waste. *Current Research in Microbial Sciences*. 2024. 7. P. 100266. https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2024.100266

32. *Bose S., Kumar P. S., Rangasamy G.* Exploring the role of biosurfactants in the remediation of organic contaminants with a focus on the mechanism – a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2024. 393. P. 123585. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123585

33. *Sorour A., Zobair N., Ghanem K., et al.* Rhamnolipid from *Pseudomonas* sp. as a green surfactant for enhanced phytoremediation. *Scientific Reports*. 2025. 15. P. 29780. https://doi.org/10.1038/s41598-025-14244-0

34. *Bommarco R.* Ecological redesign of crop ecosystems for reliable crop protection: a review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2024. 44. 51. https://doi.org/10.1007/s13593-024-00987-z

35. *Chojnacka K.* Sustainable chemistry in adaptive agriculture: a review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2024. 46. P. 100898. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100898

36. *Schievano A., Pérez-Soba M., Bosco S. et al.* Evidence library of meta-analytical literature assessing the sustainability of agriculture – a dataset. *Scientific Data.* 2024. 11. P. 979 https://doi.org/10.1038/s41597-024-03682-6

37. *Karamchandani B. M., Pawar A. A., Pawar S. S., Syed S., Mone N. S., Dalvi S. G., Rahman P. K. S. M., Banat I. M., Satpute S. K.* Biosurfactants' multifarious functional potential for sustainable agricultural practices. *Frontiers in*

Bioengineering and Biotechnology. 2022. 10. P. 1047279. https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1047279

38. *Zhang N., Liu Q., Chen C., Zhang C., Atakpa E.O., Wei X., Shen Q., Jiang L., Tang J., Sun H. et al.* Deciphering the performance and mechanisms of glycolipids in regulating crop growth in coastal saline-alkali soils: perspectives on soil properties and microbial communities. *Applied Soil Ecology*. 2024. 201. P. 105527. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2024.105527

39. *Qiao J., Borriss R., Sun K. et al.* Research advances in the identification of regulatory mechanisms of surfactin production by *Bacillus*: a review. *Microbial Cell Factories*. 2024. 23. 100. https://doi.org/10.1186/s12934-024-02372-7

40. *Bender L. E., Mulinari J., Trevizan Chiomento J. L., Colla L. M.* Employing *Bacillus* lipopeptides for sustainable management of phytopathogenic fungi in horticulture. *Biocontrol Science and Technology*. 2026. 36(1). P.1–26. https://doi.org/10.1080/09583157.2025.2574952

41. *Pérez-Cid B., Vecino X., López-Prieto A. et al.* Copper oxychloride retention and permeation on plant leaves enhanced by pilot-scale biosurfactant extract. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2025. 12. 72. https://doi.org/10.1186/s40538-025-00792-0

42. *Kumar M., Sangwan S., Kaur H., Sharma P., Singh S.* Glycolipopeptide biosurfactant produced by *Klebsiella pneumoniae* ssp. ozaenae BK34: virtue in germination and growth of chickpea (*Cicer arietinum* L.) HC-1 crop. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2024. 61. P. 103353. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2024.103353

43. *Sar P., Kundu S., Ghosh A., Saha B.* Natural surfactant mediated bioremediation approaches for contaminated soil. *RSC Advances*. 2023. 13. P. 30586–30605. https://doi.org/10.1039/D3RA05062A

44. *Yaremkevych O., Fihurka O., Banya A., Shvets V., Nakonechna A., Karpenko O., Bilushchak H., Karpenko O., Novikov V., Lubenets V.* Effect of thiosulfonate-biosurfactant compositions on plants grown in oil polluted soil. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2020. 19(11). P. 2003–2012.

45. *Banya A., Karpenko O., Pokynbroda T., Karpenko O. Lubenets V.* Use of biosurfactants, microorganism-destructors, and plants for eco-friendly bioremediation technologies on oil-contaminated soils. *BioTechnologia*. 2025. 106(4). P. 411–420. https://doi.org/10.5114/bta/209980

46. *Баранов В. І., Баня А. Р., Карпенко О. Я., Пристай М. В., Карпенко О. В.* Використання біогенних поверхнево-активних речовин під час вирощування сорго на субстратах відвалів вугільних шахт. *Біологічні студії*. 2016. 10(2). С. 105–114.

47. *Li S., et al.* Rhamnolipid modified silica nanoparticles control rice blast disease by enhancing antifungal activity in vivo and antioxidant defense system of

rice (*Oryza sativa* L.). *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2025. 17(1). P. 1792–1802. https://doi.org/10.1021/acsami.4c11833

48. *Eras-Muñoz E., Wongsirichot P., Ingham B., Winterburn J., Gea T., Font X.* Screening of alternative nitrogen sources for sophorolipid production through submerged fermentation using *Starmerella bombicola*. *Waste Management*. 2024. 186. P. 23–34. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.05.048

49. *Gaur V. K., Sharma P., Sirohi R., Varjani S., Taherzadeh M. J., Chang J.-S., Wong J. W. C.* Unlocking the potential of biosurfactants: production, applications, market challenges, and opportunities for agro-industrial waste valorization. *Environmental Research*. 2024. 244. P. 117879. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117879

50. *Miao Y., To M. H., Siddiqui M. A., Wang H., Lodens S., Chopra S. S., Kaur G., Roelants, S. L. K. W., Lin C. S. K.* Sustainable biosurfactant production from secondary feedstock – recent advances, process optimization and perspectives. *Frontiers in Chemistry*. 2024. 12. P. 1327113. https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1327113

Розділ 20
ПОЛІГІДРОКСІАЛКАНОАТИ: ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ

Ігор СЕМЕНЮК[1], Наталія КОРЕЦЬКА[1], Олена КАРПЕНКО[1,2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: igorsem@gmail.com

[2]Національний університет "Львівська політехніка"
(кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації і біотехнології)

Отримано перспективні продукти біотехнології – полімери-полігідроксіалканоати, охарактеризовано методи їх виділення та очищення, традиційні і сучасні підходи до виділення ПГА. Відзначено, що нові тенденції спрямовано на розроблення екологічно безпечних та економічно ефективних біотехнологій біодеградабельних полімерів.

Ключові слова: полігідроксіалканоати, методи виділення, очищення.

Загальна характеристика полігідроксіалканоатів

Загострення проблем забруднення довкілля пластиковими відходами зумовлює потребу у створенні екологічно безпечних полімерів. Біодеградабельною альтернативою традиційним пластмасам є біополімери, серед яких важливе місце посідають мікробні полігідроксіалканоати (ПГА) [1, 2]. Синтез полігідроксіалканоатів притаманний широкому спектру прокаріотичних мікроорганізмів, які здатні накопичувати ці біополімери у вигляді внутрішньоклітинних гранул як резервні сполуки вуглецю та енергії. За сучасними оцінками, здатність до синтезу ПГА виявлено більш ніж у 300 видів бактерій, архей та деяких фототрофних мікроорганізмів [3, 4].

За хімічною природою ПГА є поліестерами гідроксикарбонових кислот, загальна формула яких представлена як [-O-CHR-CH_2-CO-]n, де R — бічний радикал, що визначає фізико-хімічні властивості полімеру [5]. Варіація структури мономерних ланок забезпечує значне різноманіття полігідроксіалканоатів та обумовлює їх класифікацію. Залежно від довжини вуглецевого ланцюга мономерів ПГА поділяють на коротколанцюгові (scl-ПГА, C_3–C_5) та середньоланцюгові (mcl-ПГА, C_6–C_{14}) [6]. До найбільш вивчених представників scl-ПГА належить полі(3-гідроксибутират), який характеризується високою кристалічністю та відносною крихкістю. Кополімери, такі як полі(3-гідроксибутират-ко-3-гідроксивалерат), мають покращені механічні властивості завдяки зниженню кристалічності. На відміну від них, mcl-ПГА характеризуються більшою еластичністю, нижчою температурою плавлення та меншою кристалічністю, що робить їх придатними для застосувань, де необхідні гнучкі матеріали.

Порівняно з традиційними полімерами синтетичного походження, полігідроксіалканоати мають низку переваг, зокрема здатність до повної біодеградації у природних умовах, а також біосумісність, що дозволяє їх використовувати у сучасних медичних технологіях [5]. Водночас, натепер широке впровадження полігідроксіалканоатів стримується, зокрема, через недосконалість технологій та високу вартість їх виробництва.

Біотехнологія отримання полігідроксіалканоатів включає наступні етапи: біосинтез ПГА, виділення та очищення цільового продукту. Кожен із етапів значною мірою визначає якість кінцевого продукту, його фізико-хімічні і біологічні властивості та економічну

ефективність технології в цілому [7]. У даній статті увагу акцентовано на методах виділення полігідроксіалканоатів та їх очищення. За різними оцінками витрати на процеси виділення та очищення можуть становити до 30–50% загальної собівартості виробництва ПГА [8]. Оскільки полігідроксіалканоати накопичуються у вигляді внутрішньоклітинних гранул, їх виділення потребує попереднього руйнування клітинної оболонки, подальшого вилучення біополімеру та очищення його від супутніх клітинних компонентів.

Методи руйнування клітин

Першим етапом виділення полігідроксіалканоатів є деструкція клітинної біомаси задля вивільнення полімерних гранул. Для цього застосовують механічні, хімічні та ферментативні методи. Механічні методи включають гомогенізацію під високим тиском, ультразвукову обробку, кулькове подрібнення. У літературних джерелах [9-12] показано, що такі підходи дозволяють ефективно вивільняти гранули ПГА без значного руйнування полімеру, однак характеризуються високими енергетичними витратами. Високотискова гомогенізація забезпечує ефективне руйнування клітин, проте може призводити до часткової деградації біополімеру. Хімічні методи базуються на використанні реагентів, таких як натрій гіпохлорит, поверхнево-активні речовини, луги та кислоти [5, 13, 14]. Зокрема, обробка натрій гіпохлоритом забезпечує ефективне руйнування клітинної маси, однак може спричиняти окиснювальну деградацію полімеру, зниження його молекулярної маси, тобто погіршення якості продукту [11, 14, 15].

Перспективним напрямом подальшої обробки полігідроксіалканоатів є ферментативні методи руйнування клітин, які ґрунтуються на використанні протеолітичних та гідролітичних ферментів. Такі підходи забезпечують високу чистоту полімеру та мінімізують деградацію макромолекул ПГА порівняно з окиснювальними реагентами, зокрема натрій гіпохлоритом. Ферментативні методи передбачають використання протеаз, лізоциму та інших гідролітичних ферментів для селективного руйнування клітинних компонентів. Як зазначено у роботах [13, 16] такі методи дозволяють зберегти структуру полімеру, однак не вважається економічно вигідними через високу вартість ферментів.

Методи екстракції полімеру

Після руйнування клітин здійснюється екстракція ПГА. Найбільш поширеними є методи з використанням органічних розчинників. Екстракція традиційно здійснюється із застосуванням хлороформу, дихлорметану, дихлоретану. Ці розчинники ефективно розчиняють ПГА, дозволяючи відокремити його від нерозчинних клітинних компонентів. Однак їх використання пов'язане з токсичністю, високою вартістю та екологічними обмеженнями [17]. Сучасні тенденції обробки полігідроксіалканоатів спрямовані на впровадження "зелених" екстракційних технологій, які передбачають використання менш токсичних розчинників, зокрема етилацетату, бутанолу [18]. Новим способом є застосування надкритичної флюїдної екстракції CO_2, що дозволяє отримувати полімер високої чистоти без використання токсичних реагентів, хоча потребує спеціалізованого обладнання та високих капітальних витрат [19, 20]. Такі підходи дозволяють знизити екологічне навантаження процесу та мінімізувати деградацію полімеру порівняно з традиційними хлорованими розчинниками [14, 21, 22]. Проте пошук альтернативних, екологічно безпечних методів екстракції залишається актуальним завданням.

Неекстракційні методи

Альтернативою екстракції за допомогою розчинників є методи без органічних розчинників. До них належать селективне розчинення клітинної маси, механічне відділення гранул, використання детергентів. У дослідженнях [23, 24] показано, що поєднання механічної дезінтеграції клітин із м'якими хімічними методами очищення розглядається як перспективний підхід до виділення полігідроксіалканоатів, оскільки дозволяє отримувати високочистий полімер із мінімальними структурними змінами та низьким рівнем деполімеризації.

Очищення та фракціонування

Після екстракції полімер піддається очищенню з метою видалення залишків клітинних компонентів, розчинників та домішок. Основні методи очищення включають осадження у безпечніших розчинниках (етанол, метанол), а також повторне розчинення, переосадження, фільтрацію та центрифугування. У роботах,

присвячених очищенню полігідроксіалканоатів [14, 23, 24], показано, що багатократне переосадження й повторне розчинення полімеру дозволяють отримати ПГА високої чистоти шляхом видалення залишкових білків, ліпідів і клітинних компонентів. Водночас такі методи можуть супроводжуватися частковою втратою продукту та зниженням виходу полімеру внаслідок багатоетапного очищення.

Вплив методів виділення на властивості ПГА

Вибір методу виділення полігідроксіалканоатів суттєво впливає на ключові хімічні характеристики кінцевого продукту, зокрема на молекулярну масу, ступінь кристалічності, термічні властивості та чистоту полімеру. Агресивні хімічні методи, зокрема із застосуванням окиснювальних реагентів, можуть спричиняти часткову деполімеризацію ПГА, тоді як м'які ферментативні методи забезпечують краще збереження структури та високої молекулярної маси цільового біополімеру [14, 17].

Екологічні та економічні аспекти

Сучасні тенденції у сфері виділення ПГА спрямовані на розробку екологічно безпечних та економічно ефективних технологій. Основними напрямами є зменшення використання токсичних розчинників, зниження енергетичних витрат, інтеграція процесів виділення з біосинтезом, використання замкнених циклів розчинників. У роботах [23-25] підкреслюється, що саме оптимізація процесів виділення та очищення полігідроксіалканоатів є одним із ключових чинників їх комерціалізації, оскільки оптимізація процесів виділення та очищення суттєво впливає на собівартість, якість і масштабованість виробництва полімеру.

Таким чином, процеси виділення та очищення полігідроксіалканоатів є складним і ресурсомістким етапом виробництва, який потребує балансу між ефективністю, якістю продукту та екологічною безпекою. Подальший розвиток у цій галузі однозначно пов'язаний із впровадженням "зелених" технологій та інтеграцією процесів у єдині біотехнологічні та біоінженерні системи.

1. *Lambert S.* Biopolymers and their application as biodegradable plastics. In Microbial Factories: Biodiversity, Biopolymers, Bioactive Molecules. V. 2. New Delhi: Springer India, 2015. P. 9.

2. *Gahlawat G., Kumari P., Bhagat N. R.* Technological advances in the production of polyhydroxyalkanoate biopolymers. *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*. 2020. V. 7(3). P. 73-83.

3. *Jain R., Kosta S., Tiwari A.* Polyhydroxyalkanoates: a way to sustainable development of bioplastics. *Chronicles of Young Scientists*. 2010. V. 1(3). P. 10-10.

4. *González-Rojo S., Paniagua-García A. I., Díez-Antolínez R*. Advances in microbial biotechnology for sustainable alternatives to petroleum-based plastics: a comprehensive review of polyhydroxyalkanoate production. *Microorganisms*. 2024. V. 12(8). P. 1668.

5. *Koller M., Mukherjee A.* A new wave of industrialization of PHA biopolyesters. *Bioengineering*. 2022. V. *9*(2). P. 74.

6. *Reddy V. U. N., Ramanaiah S. V., Reddy M. V., Chang Y. C.* Review of the developments of bacterial medium-chain-length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs). *Bioengineering*. 2022. V. *9*(5). P. 225.

7. *Gahlawat G., Kumari P., Bhagat N. R.* Technological advances in the production of polyhydroxyalkanoate biopolymers. *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*. 2020. V. *7*(3). P. 73-83.

8. *Koller M., Braunegg G.* Potential and prospects of continuous polyhydroxyalkanoate (PHA) production. *Bioengineering*. 2015. V. 2(2) P. 94-121.

9. *Koller M., Niebelschütz H., Braunegg G*. Strategies for recovery and purification of [(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass. *Engineering in Life Sciences*. 2013. V. 13(6). P. 549-562.

10. *Madkour M. H., Heinrich D., Alghamdi M. A., Shabbaj I. I., Steinbüchel A.* PHA recovery from biomass. *Biomacromolecules*. 2013. V. 14(9). P. 2963-2972.

11. *Colombo B., Pereira J., Martins M., Torres-Acosta M. A., Dias A. C., Lemos P. C., Serafim L. S.* Recovering PHA from mixed microbial biomass: using non-ionic surfactants as a pretreatment step. *Separation and Purification Technology*. 2020. V. *253*. P. 117521.

12. *Yilmaz Nayir T., Küçükağa Y., Kara S.* Hydrodynamic cavitation assisted recovery of intracellular polyhydroxyalkanoates. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2025. V. 48(9). P. 1575-1586.

13. *Koller M.* Established and advanced approaches for recovery of microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters from surrounding microbial biomass. *The EuroBiotech Journal*. 2020. V. *4*(3). P. 113-126.

14. *Kunasundari B., Sudesh, K.* Isolation and recovery of microbial polyhydroxyalkanoates. *Express polymer letters*. 2011. V. *5*(7).

15. *Gómez-Pachón E. Y., Carrera J., Suárez-Ojeda M. E.* Improvement of the polyhydroxyalkanoates recovery from mixed microbial cultures using sodium

hypochlorite pre-treatment coupled with solvent extraction. *Polymers*. 2022. V. 14(19). P. 3938.

16. *Koller M., Hesse P., Bona R., Kutschera C., Atlić A., Braunegg G.* Potential of various archae and eubacterial strains as industrial polyhydroxyalkanoate producers from whey. *Macromolecular bioscience*. 2007. V. *7*(2). P. 218-226.

17. *Pilařová V., Al Hamimi S., Cunico L. P., Nováková L., Turner C.* Extending the design space in solvent extraction–from supercritical fluids to pressurized liquids using carbon dioxide, ethanol, ethyl lactate, and water in a wide range of proportions. *Green Chemistry*. 2019. V. 21(19). P. 5427-5436.

18. *Kurian N. S., Das B.* Comparative analysis of various extraction processes based on economy, eco-friendly, purity and recovery of polyhydroxyalkanoate: a review. *International journal of biological macromolecules*. 2021. V. *183*. P. 1881-1890.

19. *Haghighi F. H., Salvatori G., Alfano S., Lorini L., Valentino F., Villano M., Palocci C.* Supercritical carbon dioxide-based approach for the recovery and purification of polyhydroxyalkanoates from mixed microbial cultures: A green approach for bioplastics production. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2025. P. 106760.

20. *Madkour M. H., Heinrich D., Alghamdi M. A., Shabbaj I. I., Steinbüchel A.* PHA recovery from biomass. *Biomacromolecules*. 2013. V. 14(9). P. 2963-2972.

21. *Bhat S. G., Thivaharan V., Divyashree M. S.* Sustainable opportunities in the downstream processing of the intracellular biopolymer polyhydroxyalkanoate. *ChemBioEng Reviews*. 2024. V. 11(1). P. 79-94.

22. *Mohandessi M., Bandara K., Zhong Y., Sun Y., Wan C.* Extraction of high-purity medium-chain-length polyhydroxyalkanoates via combined mechanical treatment and mild oxidation. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2025. P.149070.

23. *Cho E., Eam H., Myung J., Baek Y.* Separation and purification technologies in polyhydroxyalkanoate (PHA) manufacturing: a review. *Environmental Engineering Research*. 2025. V. *30*(5). P. 240710.

24. *Abate T., Amabile C., Muñoz R., Chianese S., Musmarra D.* Polyhydroxyalkanoate recovery overview: properties, characterizations, and extraction strategies. *Chemosphere*. 2024. V. 356. P. 141950.

25. *Jurečková Ľ., Chmelová D., Ondrejovič M., Miertuš S.* Isolation and Purification of Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoates: Mechanisms, Limitations, and Current Advances. *Life*. 2026. V. 16(2). P. 269.

Розділ 21
ОСОБЛИВОСТІ ВИДІЛЕННЯ ТРЕГАЛОЗОЛІПІДНИХ СУРФАКТАНТІВ

Наталія КОРЕЦЬКА[1], Наталія ЩЕГЛОВА[1], Галина ХОВАНЕЦЬ[1], Олена МАКІДО[1],Олена КАРПЕНКО[1,2], Галина МІДЯНА[1]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

[2]Національний університет "Львівська політехніка" (кафедра технології біологічно активних сполук, фармації і біотехнології)

Наведено особливості, переваги та недоліки традиційних методів отримання трегалозоліпідів – продуктів мікробного синтезу, а також описано апробовані у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України нові підходи до виділення клітинно-зв'язаних та позаклітинних сурфактантів бактерій роду *Rhodococcus.* Показано ефективність осадження трегалозоліпідів новими сорбентами, синтезованими у відділі ХОП Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України – багатошаровими наноструктурованими композитами типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів (CuO, CoO, MnO) з вираженими магнітними властивостями. Отримані результати підсилюють промисловий потенціал трегалозоліпідних сурфактантів бактерій роду *Rhodococcus.*

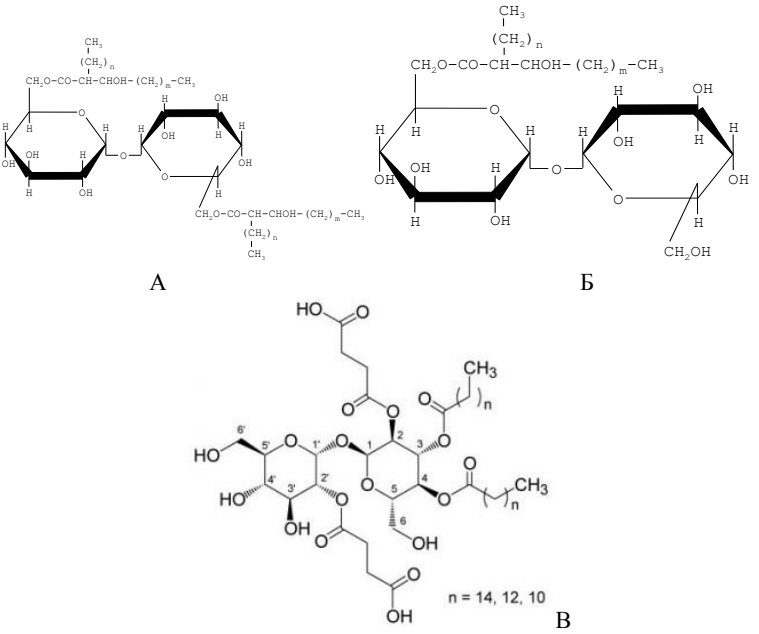
Ключові слова: сорбція, екстракція, трегалозоліпіди, магніточутливі композитні адсорбенти типу «ядро-оболонка», оксиди перехідних металів

Трегалозоліпіди бактерій роду *Rhodococcus*

Біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР, біосурфактанти), які синтезують бактерії роду *Rhodococcus*, належать, в основному, до гліколіпідів, а саме, трегалозоліпідів [1, 2]. До їхнього складу входить α, α'-D-трегалоза, зв'язана естерним зв'язком із довголанцюговими жирними кислотами, які належать до α-розгалужених-β-гідроксикислот (міколових кислот) [3, 4]. Структурні формули деяких трегалозоліпідів, які синтезують бактерії роду *Rhodococcus*, представлено на рис. 1.

Трегалозоліпіди завдяки своїм властивостям: високій ефективності, низькій токсичності, здатності до біодеградації та стабільності в екстремальних умовах (температура, pH, вміст солей), мають значні перспективи застосувань у біотехнології, екології, фармації, косметології, сільському господарстві, тощо [6–8].

Широкомасштабне впровадження трегалозоліпідів у даних сферах передусім лімітується їх високою вартістю, що у свою чергу визначається способами отримання продукту.



А Б В

Рис. 1. Структурні формули трегалозоліпідів, де А – 6,6'-трегалозодиміколат; Б – 6-трегалозомономіколат; m+n=27-31 [5]; В – сукциноїл трегалозоліпід [6].

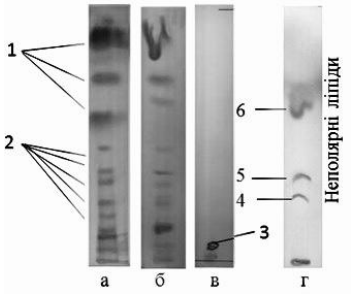
Одержання трегалозоліпідів

Трегалозоліпіди отримують шляхом мікробного синтезу з подальшою екстракцією та очищенням. Вони здебільшого є клітинно-зв'язаними, але також виділяються безпосередньо у культуральну рідину, хоча і в менших кількостях. Через невисокий їх вміст позаклітинні біосурфактанти, як правило, залишаються поза увагою. Таким чином, традиційний процес виділення трегалозоліпідів [9, 10] виглядає так:

1. Відокремлення біомаси клітин від культуральної рідини шляхом центрифугування;
2. Екстракція біосурфактантів розчинниками з біомаси;
3. Отримання чистих фракцій трегалозоліпідів шляхом колонкової хроматографії.

Такий підхід дозволяє одержати лише клітинно-зв'язані трегалозоліпіди, тож пошук нових більш ефективних та безпечних методів виділення трегалозоліпідних біосурфактантів є актуальним завданням біотехнології.

Метод екстракції клітинно-зв'язаних ліпідів дозволяє отримати сирий екстракт біоПАР, до складу якого входять: гліколіпіди, а саме трегалозоліпіди (трегалозо-6-міколати, трегалозо-6,6'-диміколати, трегалозо-6-ацилати, трегалозо-6,6'-диацилати), пептидоліпіди, а також неполярні ліпіди (жирні кислоти і вищі спирти: цетиловий спирт, пальмітинова кислота, тригліцериди) (рис.2), [11].



1 – неполярні ліпіди
2 – трегалозоліпіди
3 – пептидоліпіди
4 – пальмітинова кислота
5 – цетиловий спирт
6 – тригліцериди

Рис. 2. Тонкошарова хроматограма клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних ПАР штаму R. erythropolis Au-1. Візуалізація розчином фосфорномолібденової кислоти (а, г), анісовим реагентом (б), нінгідрином (в). Рухома фаза хлороформ-метанол-вода 65:15:2; г – неполярні ліпіди, рухома фаза – петролейний ефір-діетиловий ефір 2:1.

Для виділення трегалозоліпідів отриману біомасу клітин обробляють органічними розчинниками, як правило, сумішшю хлороформ-метанол (за методом Фолча) [4, 12]. У Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України також досліджували ефективність екстракції клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних ПАР (ТПАР) іншими розчинниками: етилацетатом, етанолом, гексаном, хлороформом, сумішшю хлороформ : ізопропанол (табл. 1) [11].

Так, найбільшу кількість клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних ПАР отримано при екстракції сумішами хлороформ-ізопропанол 2 : 1 або хлороформ-метанол 2 : 1, отримано 0,31 і 0,33 г ТПАР з 1 г АСБ, відповідно. Ефективним є застосування етанолу, що дозволяє отримати 0,29 г ТПАР/1 г АСБ, що є на 17–34% більше, ніж при використанні інших досліджуваних розчинників (не беручи до уваги суміші).

Таблиця 1. Екстракція клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних біосурфактантів

Розчинники-екстрагенти	**Трегалозоліпідні ПАР, г/г АСБ**
метанол	0,20±0,01
етанол	0,29±0,02
хлороформ	0,24±0,01
ізопропанол	0,23±0,01
етилацетат	0,19±0,01
гексан	0,21±0,01
хлороформ-ізопропанол 2 : 1	0,31±0,02
хлороформ-метанол 2 : 1	0,33±0,02

Примітки: досліджували штам R. erythropolis Au-1; результати достовірні за $p \leq 0,05$: АСБ – абсолютно суха біомаса, ПАР – поверхнево-активні речовини.

Встановлено, що в складі трегалозоліпідних ПАР, виділених етанолом, присутні незначні кількості жирних кислот та вищих спиртів, порівняно із використанням інших екстрагентів (рис. 3). Достатня ефективність етанолу у поєднанні із відносною безпекою (порівняно із

іншими розчинниками), дозволяє визначати його як перспективного «зеленого» екстрагента трегалозоліпідних ПАР.

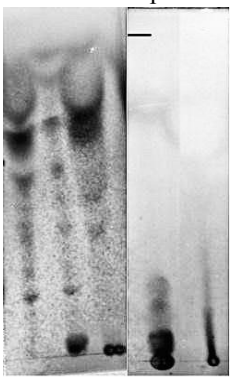


Рис. 3. Тонкошарова хроматограми клітинно-зв'язаних трегалозоліпідних ПАР, отриманих екстракцією 1 – сумішшю Фолча (хлороформ-метанол 2 : 1), 2 – етанолом, 3 – етилацетатом, 4 – метанолом, 5 – ізопропанолом [11].

Для штаму бактерій *R. ruber* УКМ Ас-288 було проведено підбір оптимальних екстрагентів клітино-зв'язаних ПАР методом лінійних багатопараметрових рівнянь. Екстракцію проводили із біомаси, використовуючи 14 розчинників різної природи (метанол, ацетон, хлороформ, метилетилкетон, диетиловий ефір, бензол, 1,2-дихлоретан, н-бутанол, н-октанол, етилацетат, н-бутилацетат, ацетонітрил, диметилформамід, гексан). Визначено, що оптимальними екстрагентами для ПАР із біомаси штаму *R.ruber* УКМ Ас-288 є полярні розчинники з відносно високою молекулярною масою – вищі спирти, вищі кетони і, ймовірно, карбонові кислоти [13, 14].

Трегалозоліпідні ПАР, виділені методом екстракції, мають перспективи використання для сільського господарства, біоремедіації довкілля [8, 15, 16], тоді як для застосування в галузях з вимогами високої чистоти (медицина, фармація, тощо) потрібне додаткове очищення [3, 17]. Для отримання чистих фракцій трегалозоліпідів найчастіше використовують колонкову хроматографію [9, 18]. Проте, такий етап очищення суттєво підвищує вартість цільових продуктів.

Екстракція трегалозоліпідних ПАР з постферментаційної культуральної рідини дозволяє виділити як клітино-зв'язані, так і позаклітинні біосурфактанти. Методом багатопараметрових рівнянь [19] визначено оптимальні екстрагенти для виділення ТПАР з використанням кількісного зв'язку між властивостями екстрагента і

виходом біоПАР. Для екстракції ТПАР з постферментаційної культуральної рідини використано 13 розчинників різної природи: гексан, н-октан, бензол, толуол, 1,2-дихлоретан, хлороформ, тетрахлорметан, т-бутанол, ізобутанол, пентанол-2, етилацетат, н-бутилацетат, діетиловий ефір. Встановлено, що оптимальними екстрагентами є розчинники з високою поляризуючою здатністю щодо молекул біоПАР (діетиловий ефір, ізобутанол) [20]. Беручи до уваги високу температуру кипіння ізобутанолу (107,89^{o}C), високу вогне- та вибухонебезпечність діетилового ефіру, використання цих розчинників для виділення позаклітинних та клітинно-зв'язаних ТПАР з культуральної рідин є не виправданим, а спосіб виділення біосурфактантів шляхом екстракції із загального об'єму культуральної рідини є не практичним, оскільки вимагає застосування значних об'ємів розчинників.

Сорбція позаклітинних трегалозоліпідних ПАР. Для одержання трегалозоліпідів, які, як правило, залишаються поза увагою через невисокий їх вміст у культуральній рідині, досліджено можливість сорбції позаклітинних трегалозоліпідних ПАР на носіях різної природи з подальшою екстракцією етанолом. Як сорбенти використовували біополімер натрій альгінат, а також синтезовані у відділі ХОП Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України магніточутливі багатошарові наноструктуровані композитні адсорбенти типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів (CuO, CoO, MnO) (надалі – композити) [21].

Синтез нових наноструктурованих композитів $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$, $CoFe_2O_4/SiO_2/CoO$, $CoFe_2O_4/SiO_2/MnO$ було проведено за технологією, яка проходить у три етапи (рис. 4) [22-24]:

1. синтез частинок $CoFe_2O_4$, які утворюють магніточутливе ядро;
2. нанесення стабілізуючого шару кремнезему золь-гель методом;
3. формування зовнішнього шару (CuO, CoO, MnO), який проявляє адсорбційні властивості.

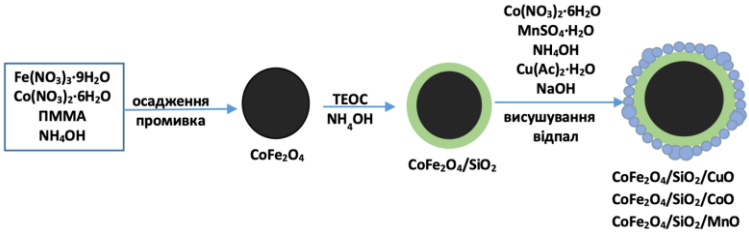


Рис. 4. Узагальнена схема одержання частинок композитних адсорбентів типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів.

Показано, що отримані композитні адсорбенти на основі оксидів перехідних металів дозволяють селективно виділити трегалозоліпіди [21]. Так, при використанні композиту з CuO отримано 0,88 г/дм^3 позаклітинних ТПАР (рис. 5).

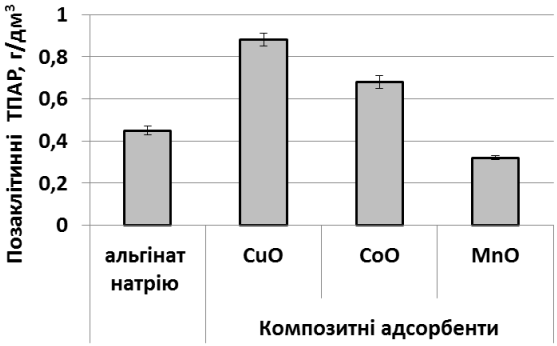


Рис. 5. Ефективність методів виділення ТПАР з СКР штаму R. erythropolis Au-1 [21].

Методом тонкошарової хроматографії визначено, що до їх складу входять трегалозоліпіди без домішок інших речовин (рис. 6). Тоді як натрій альгінат володіє меншою ефективністю: кількість виділених з СКР позаклітинних ТПАР становила 0,45 г/дм^3 (рис. 5).

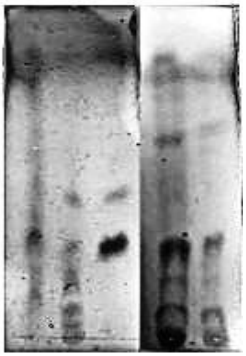


Рис. 6. Тонкошарова хроматографія позаклітинних трегалозоліпідних ПАР, отриманих екстракцією сумішшю Фолча (1), сорбцією натрій альгінатом (2), композитними адсорбентами на основі CuO (3), MnO (4), CoO (5) [21].

Перевагами використання багатошарових наноструктурованих магніточутливих композитних адсорбентів є:

1. заміна енергозатратного процесу сепарації шляхом центрифугування на осадження за допомогою зовнішнього магнітного поля;
2. можливість багаторазового використання, оскільки після екстракції ТПАР отримуємо вихідні композити.

Отже, ефективними методами виділення трегалозоліпідних ПАР штаму *R. Erythropolis* Au-1 є екстракція клітинно-зв'язаних ТПАР з біомаси клітин, а позаклітинних – їх сорбція композитами з CuO з подальшою екстракцією. Обгрунтовано використання етанолу як ефективного екстрагенту.

Висновки

Бактерії роду *Rhodococcus* синтезують, як правило, клітинно-зв'язані трегалозоліпіди. Водночас, певна кількість біосурфактантів присутня у культуральній рідині, що часто залишається поза увагою. У роботі наведено переваги і недоліки традиційних методів отримання трегалозоліпідів, а також описано апробовані у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України нові підходи до виділення клітинно-зв'язаних та позаклітинних сурфактантів бактерій роду *Rhodococcus.* Показано ефективність осадження трегалозоліпідів новими сорбентами, синтезованими у Відділі ХОП Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України – багатошаровими наноструктурованими композитами типу «ядро-

оболонка» на основі оксидів перехідних металів (CuO, CoO, MnO) з вираженими магнітними властивостями. Отримані результати підсилюють практичний потенціал трегалозоліпідних сурфактантів бактерій роду *Rhodococcus.*

1. *Lang S., Philp J.C.* Surface-active lipids in rhodococci. *Antonie Van Leeuwenhoek*. 1998. V. 74. P. 59–70. https://doi.org/10.1023/A:1001799711799

2. *Bell K. S., Philip J. C., Aw D.W.J., Christofi N.* The Genus *Rhodococcus*. *J. Appl. Microbiol.* 1998. V. 85. P. 195–210. https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1998.00525.x

3. *Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Smyth T., Banat I.* Production and application of trehalose lipid biosurfactants. *Eur. J. Lipid Sci. Techn.* 2010. V. 112 (6). P. 617–627. https://doi.org/10.1002/ejlt.200900162

4. *Kretschmer A., Bock H., Wagner F.* Chemical and physical characterization of interfacial-active lipids from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes. *Appl. Environ. Microbiol.* 1982. V. 4. P. 864–870. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC242110/

5. *Rapp P., Bock H., Wray V., Wagner F.* Formation, isolation and characterization of trehalose dimycolates from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes. *J. General Microbiol.* 1979. V. 115 (12). P. 491–503. https://doi.org/10.1099/00221287-115-2-491

6. *Tokumoto Y., Nomura N., Uchiyama H., Imura T., Morita T., Fukuoka T., Kitamoto D.* Structural characterization and surface-active properties of a succinoyl trehalose lipid produced by *Rhodococcus* sp. SD-74. *J. Oleo Sci*. 2009. V. 58 (2). P. 97–102. https://doi.org/10.5650/jos.58.97

7. *Корецька Н. І., Карпенко О. В., Баранов В. І., Лубенець В. І., Ногіна Т. М.* Біологічні властивості поверхнево-активних метаболітів *Rhodococcus erythropolis* Au-1 та їх перспективи для рослинництва. *Innov. Biosyst. Bioeng*. 2019. Т. 3 (2). С. 144–148. https://doi.org/10.20535/ibb.2019.3.2.165165

8. *Sachdev D. P., Cameotra S. S.* Biosurfactants in agriculture. *Int. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013. V. 97. P. 1005–1016. https://doi.org/10.1007/s00253-012-4641-8

9. *Smyth T. J. P., Perfumo A., Marchant R., Banat I. M.* Isolation and analysis of low molecular weight microbial glycolipids. In: *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Timmis K. N., eds. Springer: Berlin Heidelberg, 2010. P. 3705–3723. https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-540-77587-4_291

10. *Wang Y., Nie M., Diwu Z., Lei,Y., Li H., Bai X.* Characterization of trehalose lipids produced by a unique environmental isolate bacterium *Rhodococcus*

qingshengii strain FF. *J. Appl. Microbiol.* 2019. V. 127 (5). P. 1442–1453. https://doi.org/10.1111/jam.14390

11. *Корецька Н. І.* Біотехнологія поверхнево-активних продуктів штаму *Rhodococcus erythropolis* AU-1, властивості та застосування: автореферат дис. канд. техн. наук.: 03.00.20 – біотехнологія. НУ КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ, 2020. 160 с. https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/a3e9105d-5a0e-41a1-b972-cabd57780a55/content

12. *Folch J., Lees G.H., Sloane S.* A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biolog. Chem.* 1957. V. 226. P. 497–509. https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)64849-5

13. *Пристай М. В.* Біотехнологія поверхнево-активних речовин бактерій родів *Gordonia* і *Rhodococcus*: дисертація канд. техн. Наук. НТУ України "КПІ ім. Ігоря Сікорського". Львів, 2012. 150 с.

14. *Карпенко Е. В., Прыстай М. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я.* Оптимизация процесса экстракции биосурфактантов, синтезированных бактериями рода *Rhodococcus*. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. 2011. Т. 17 (187). С.124 – 128. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npdntu_chem_2011_17_24

15. *Koretska N., Karpenko I., Karpenko O., Midyana H., Baranov V.* Trehalose lipid and rhamnolipid surfactants as plant growth regulators. *J. Microbio.l Biotech. Food Sci*. 2020/21. V. 10 (3). P. 405–408. https://doi.org/10.15414/jmbfs.2020.10.3.405-408

16. *Banya A., Karpenko O., Pokynbroda T., Karpenko O., Lubenets V*. Use of biosurfactants, microorganism-destructors, and plants for eco-friendly bioremediation technologies on oil-contaminated soils. *BioTechnologia*. 2025. V. 106 (4). P. 411–420. https://doi.org/10.5114/bta/209980

17. *Drakontis C. E., Amin S.* Biosurfactants: Formulations, properties, and applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 48. P. 77–90. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.013

18. *Semeniuk I., Koretska N., Kochubei V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana H.* Biosynthesis and characteristics of metabolites of *Rhodococcus erythropolis* AU-1 strain. *J. Microbiol. Biotechn. Food Sci.* 2022. V. 11 (4). e4714. https://doi.org/10.15414/jmbfs.4714

19. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E*. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht; Boston: Ed. VSP. 2004. 320 p.

20. *Корецька Н. І., Мідяна Г. Г., Карпенко О. В.* Оптимізація екстракції трегалозоліпідних поверхнево-активних речовин штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1. *Innov. Biosyst. Bioeng.* 2018. Т. 2 (4). С. 246–251. https://doi.org/10.20535/ibb.2018.2.4.148935

21. *Makido O. Yu., Khovanets' G. I., Shcheglova N. S., Koretska N. I.* Magnetically sensitive multilayer nanostructured composites as adsorbents for

isolation extracellular trehalose lipid surfactants. *Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop «Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives».* Kyiv, 26-27 May 2021. 99 p.

22. *Макідо О., Хованець Г., Хавунко О.* Синтез каталізаторів на основі магнітних частинок $CoFe_2O_4$. *Праці НТШ. Хімічні науки*. 2021. Т. LXVI. С. 90–97. https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.090

23. *Makido O., Khovanets' G., Kochubei V., Yevchuk I.* Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the Fenton system: obtaining, research, application. *Chem. Chem. Techn.* 2022. V. 16 (2). P. 227–236. https://doi.org/10.23939/chcht16.02.227

24. *Макідо О. Ю., Медведевських Ю. Г., Хованець Г. І.* Дослідження адсорбції метиленового синього на поверхні каталізатора типу «ядро-оболонка» для системи Фентона. *Питання хімії і хімічної технології*. 2020. Т. 6 (133). С. 91–98.

Розділ 22
ГІДРОФІЛЬНО-ГІДРОФОБНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛІТИН *Phaffia rhodozyma* BKM Y-2274

Роза ВІЛЬДАНОВА

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна
e-mail: roza.i.vildanova@gmail.com

Вступ

Мікроорганізми використовують широкий спектр органічних сполук як джерело вуглецю та енергії. Відомо, що гідрофобні субстрати є найважливішими для ферментативного синтезу біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАВ) [1, 2, 3]. Поверхнева активність та гідрофобна природа клітин сприяє здійсненню контакту між клітиною та вуглеводневим субстратом і дає можливість подолати обмежену дифузію при транспортуванні водонерозчинного субстрату в клітину [4, 5, 6]. Адгезія клітин до гідрофобних джерел вуглецю забезпечує оптимальний транспорт живильних речовин. Тому гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні клітин мікроорганізмів є важливою фізико-хімічною характеристикою [7, 8, 9]. Гідрофобні мікроорганізми мають більшу спорідненість до неполярних поверхонь. Ця властивість полегшує адгезію (прикріплення) до живих тканин (наприклад, слизових оболонок) та неживих поверхонь, ініціюючи утворення біоплівок. Також вона допомагає їм легше засвоювати гідрофобні поживні речовини [8]. Гідрофільні мікроорганізми добре взаємодіють з водою, відштовхуючи неполярні сполуки. Вони легше утримуються в товщі водного середовища, стійкі до впливу гідрофобних токсичних речовин, але їм важче прикріпитися до поверхонь для колонізації [9].На бактеріальну адгезію впливають наявність біоПАВ, іонна сила водної фази, гідрофобність та поверхневі властивості клітин та матричної поверхні, де гідрофобність мікробних клітин є головним фактором [10]. Адгезія або іммобілізація мікробних клітин підвищує їхню життєздатність в екстремальних умовах навколишнього середовища; грає значної ролі при зрос-

танні мікроорганізмів на водонерозчинних субстратах, тобто. Безпосередньо відповідає за прямий контакт між бактерією та субстратом [9].

Мета цієї роботи – вивчити гідрофільно-гідрофобні властивості клітин *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274 залежно від джерела вуглецю або його комбінацій.

Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження був каротин-синтезуючий штам дріжджів *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274. Культивування здійснювали в періодичних умовах на круговій качалці при 22°С впродовж 3-х діб у колбах об'ємом 750 мл із 100 мл середовища: $(NH_4)_2SO_4$ – 2.0; KH_2PO_4 – 1,0; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 0,1; дріжджовий екстракт – 2,0 г/л. Як джерело вуглецю та енергії використовували сахарозу, глюкозу, рідкі парафіни (C_{12}-C_{14}), гас, маргарин (Львівського жиркомбінату), цитрат натрію або їх комбінації в концентрації 2%. Як посівний матеріал використовували клітини ранньої стаціонарної фази росту - після 24 год культивування.

Ріст дріжджів оцінювали за вагою сухої біомаси.

Адгезію дріжджових клітин до н-гексадекану визначали методом М. Розенберг [5, 6].

Мікроскопічне дослідження емульсій та їх фотографування проводили за допомогою мікроскопа "Jeneval" (ГДР) за методикою, запропонованою А. А. Абрамзоном [11]. Для вивчення емульгуючих властивостей використовували такі субстрати: очищені рослинні олії виробництва Львівського жиркомбінату, рідкі парафіни дослідного заводу НВО "МАСМА"

Результати та обговорення

Значний інтерес має вивчення емульгуючих властивостей клітин дріжджів *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274 по відношенню до різних гідрофобних сполук та здатності адсорбуватися на них. Кількісна оцінка емульгуючих здібностей здійснювалася за індексом E_{24} для різних гідрофобних субстратів. Показано, що клітини *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274 ефективно емульгують різні вуглеводні. Методом світлової мікроскопії встановлено, що клітини цих дріжджів емульгують гідрофобні сполуки з утворенням мікрокрапель середнього діаметра 25-50 мкм (рис. 1).

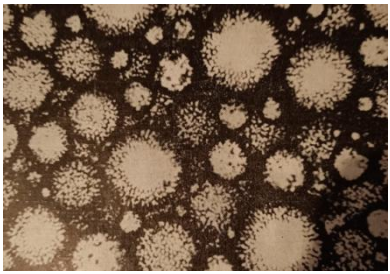


Рис.1. Емульсія рідких парафінів, яка утворена за допомогою клітин дріжджів Phaffia rhodozyma ВКМ Y-2274, отриманих на середовищі із сахарозою і цитратом натрію (×500).

Порівняння емульгуючої здатності клітин *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274 показало, що клітини (незалежно від їх концентрацій), вирощені на гідрофобних субстратах (парафін, гас), емульгують вуглеводні в 2 рази ефективніші, ніж клітини, які споживали гідрофільні джерела вуглецю і енергії (сахарозу, глюкозу). Додавання цитрату натрію в середу підвищувало емульгувальну здатність клітин незалежно від природи субстрату, що використовувався як джерело вуглецю й енергії.

Вивчено вплив джерела вуглецю та енергії на показник гідрофобності дріжджових клітин *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274, взятих у стаціонарній фазі росту. Встановлено, що показник гідрофобності клітин досліджуваної культури залежить від природи джерела вуглецю (рис.2).

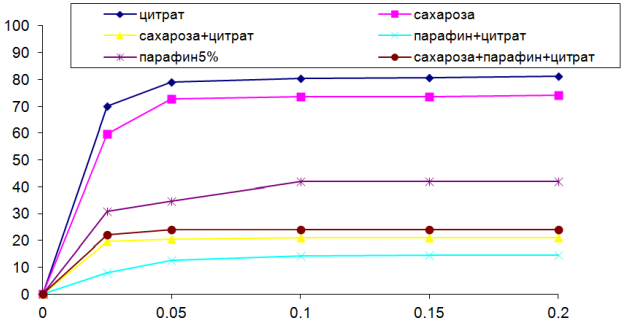


Рис.2 Показник адгезії клітин Phaffia rhodozyma ВКМ Y-2274, культивованих на мінеральному середовищі із різними джерелами вуглецю, до н-гексадекану.

В результаті вивчення адгезії клітин до н-гексадекану визначено показник гідрофобності і, відповідно, гідрофільно-гідрофобні властивості клітин каротин-синтезуючих дріжджів *Phaffia rhodozyma* ВКМ Y-2274. Встановлено, що показник гідрофобності клітин дріжджів залежить від джерела вуглецю та енергії або їх комбінацій. Внесення до мінерального

середовища цитрату натрію знижує показник гідрофобності клітин і відповідно збільшує гідрофільність клітинної поверхні.

1. Коронелли Т.В. Поступление углеводородов в клетки микроорганизмов. *Успехи микробиологии*. 1980. Вып.15. С. 99-111.

2. *Sarubbo L.A., Da M., Silva G.C., José I., Durval B., Gercyane K., Bezerra O., Ribeiro B.G., Silva I.A., Twigg M.S. et al.* Biosurfactants: Production, properties, applications, trends, and general perspectives. *Biochem. Eng. J.* 2022. Vol. 181. P. 108377.

3. *Roy A.A.* Review on the Biosurfactants: Properties, Types and Its Applications. *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* 2017. Vol. 8. P. 1000248.

4. Al-Tahhan R.A., Sandrin T.R., Bodour A.A., Maier R.M. Rhamnolipid-induced removal of lipopolysaccharide from *Pseudomonas aeruginosa*: effect on cell surface properties and interaction with hydrophobic substrates. *Appl. and Environm. Microbiol*. 2000. Vol. 66, № 8. P. 3262-3268.

5. M. Rosenberg, D. Gutnick, E. Rosenberg. Adherence of bacteria to hydrocarbons: A simple method for measuring cell-surface hydrophobicity. *Microbiology Letters*. 1980. P. 29-3. https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1980.tb05599.x

6. Rosenberg M., Rosenberg E., Gutnick D. Microbial adhesion to surfaces lipid. *Soc. of Chem. Industry*. 1980. P. 539-543.

7. Chen X, Song D, Xu J, Li E, Sun G, Xu M. Role and mechanism of cell-surface hydrophobicity in the adaptation of Sphingobium hydrophobicum to electronic-waste contaminated sediment. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2018. Vol. 102(6). P.2803-2815. doi: 10.1007/s00253-017-8734-2.

8. Manju Santhakumari, Netramani Sagar. A review of the environmental factors degrading the performance of silicon wafer-based photovoltaic modules: Failure detection methods and essential mitigation techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 110. P. 83-100. ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.024.

9. Danchik C, Casadevall A. Role of Cell Surface Hydrophobicity in the Pathogenesis of Medically-Significant Fungi. *Front Cell Infect Microbiol*. 2021. Vol. 25. P. 10. doi: 10.3389/fcimb.2020.594973.

10. Al-Tahhan R.A., Sandrin T.R., Bodour A.A., Maier R.M. Rhamnolipid-induced removal of lipopolysaccharide from *Pseudomonas aeruginosa*: effect on cell surface properties and interaction with hydrophobic substrates. *Appl. and Environm. Microbiol*. 2000. Vol. 66, № 8. P. 3262-3268.

11. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Райнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Ленинград. Химия, 1987. – 200 с.

Наукове видання

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

З нагоди 40-річчя з дня заснування Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

Відповідальні за випуск:
д. х. н, ст. д. Андрій КИЦЯ, к. х. н, ст. д. Лілія БАЗИЛЯК.

Комп'ютерне верстання:
Лілія БАЗИЛЯК.

Формат 60×84 $_{1/16}$. Умовн. друк. арк. 13,71
Друк цифровий. Зам. № 11/01.

Видавництво ТОВ «Простір-М»
Свідоцтво ДК № 5068 від 22.03.2016 р.
Наукового товариства ім. Шевченка
79000, м. Львів, вул. Скорика, 8
Тел. (032) 261 09 05, e-mail: prostir.druk@gmail.com