

ISSN 2220-637X

**Вісник**  
**Харківського**  
**Національного**  
**Університету**  
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»  
Вип. 37 (60)

Kharkiv University Bulletin  
Chemical series. Issue 37 (60)

Заснований 1935 року як  
“Труди інституту хемії при  
Харківському державному  
університеті”

Published since 1935; initially  
under the title "Proceedings of  
the Institute of Chemistry at  
Kharkiv State University"

Харків Kharkiv  
2021

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук.  
(Наказ Міністерства освіти і науки України № 1643 від 28.12.2019 року)

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 15 від 28 грудня 2021 р.)*

### **Головний редактор**

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редактори**

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна,  
член-кореспондент НАН України

### **Технічний редактор**

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Д.О. Анохін

Технічний секретар

### **Редакційна рада**

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Міжнародна консультативна рада**

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

А.Ю. Назаренко

PhD, Prof., Buffalo State College, USA

В.Д. Орлов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.В. Преждо

PhD, Prof., University of Southern California, USA

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна,  
член-кореспондент НАН України

### **Редактори консультанти**

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Ларін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Лебідь

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,  
ХНУ імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

*Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.*

© Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2021

The Chemical Series publishes papers devoted to various aspects of theoretical chemistry, chemical analysis, organic chemistry, inorganic chemistry, physical chemistry of solutions and surface phenomena, electrochemistry, materials chemistry. The bulletin is officially authorized by the Highest Attestation Commission of Ukraine to publish results of research submitted for PhD and ScD degrees.

*Publication of this issue is approved by the Academic Council of V.N. Karazin Kharkiv National University (protocol № 15 from 28.12.2021).*

### **Editor-in-chief**

Alexander Korobov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

### **Editors**

Andrey Doroshenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Nikolay Mchedlov-Petrosyan ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, corresponding member of NAS of Ukraine

### **Managing editor**

Anton Zakharov PhD, V.N. Karazin Kharkiv National University  
Dmytro Anokhin Technical Secretary

### **Editorial board**

Vladimir Ivanov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Vladislav Cheranovsky ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Sergey Shapovalov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Oleg Yurchenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

### **International advisory board**

Mikhail Basilevsky ScD, Prof., Photochemistry Centre RAS, Moscow, Russia  
Oleg Kalugin PhD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Alexander Nazarenko PhD, Prof., Buffalo State College, USA  
Valeriy Orlov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Oleg Prezhdo PhD, Prof., University of Southern California, USA  
Yuriy Kholin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Valentyn Chebanov ScD, Prof., SSI "Institute for Single Crystals", Ukraine corresponding member of NAS of Ukraine

### **Consulting editors**

Ivan Vyunnik ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Vasyl Larin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University  
Valentyn Lebed ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

Address of editorial team: 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry; tel.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

All articles have been reviewed.

*Certificate of state registration KB № 21563-11463P from 27.07.2015.*

© V.N. Karazin Kharkiv National University,  
Design, 2021

## ЗМІСТ

- 6 До 80-річчя з дня народження професора Валерія Дмитровича Орлова (14.08.1941–14.12.2017). **А.О. Дорошенко, М.О. Колосов, М.О. Мchedлов-Петросян, О.І. Коробов**
- 19 Низькомолекулярні гелеутворювачі на основі похідних стероїдів та пентациклічних тритерпеноїдів. **В.В. Ліпсон, К.В. Кулик**
- 32 Магнітні властивості узагальненого поліалільного спинового ланцюжка. **М.А. Похмура, В.О. Черановський**
- 38 Проблеми підготовки науково-педагогічних кадрів з хімії у дореволюційних університетах України (XIX – початок XX ст.). **С.М. Куліш**

## CONTENTS

- 6 To the 80<sup>th</sup> anniversary of the birthday of professor Valeriy Dmytrovych Orlov (14.08.1941–14.12.2017). **A.O. Doroshenko, M.O. Kolosov, N.O. Mchedlov-Petrossyan, A.I. Korobov**
- 19 Low molecular weight gelators based on steroid derivatives and pentacyclic triterpenoids. **V.V. Lipson, K.V. Kulyk**
- 32 Magnetic properties of generalized polyallyl spin chain. **M.A. Pokhmura, V.O. Cheranovskii**
- 38 Problems of training scientific and pedagogical staff in chemistry in pre-revolutionary universities of Ukraine (19<sup>th</sup> – early 20<sup>th</sup> centuries). **S.M. Kulish**

## **ДО 80-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ ПРОФЕСОРА ВАЛЕРІЯ ДМИТРОВИЧА ОРЛОВА (14.08.1941–14.12.2017)**

14 серпня 2021 року виповнилося 80 років від дня народження багаторічного декана хімічного факультету та завідувача кафедри органічної хімії, доктора хімічних наук, заслуженого діяча науки і техніки України, академіка Академії Наук Вищої школи професора В. Д. Орлова. Він пішов з життя 14 грудня 2017 року внаслідок тяжкої хвороби. Це стало непоправною втратою не лише для рідних та близьких Валерія Дмитровича, а й для його численних учнів, співробітників та колег як у нашому університеті, так і далеко за його стінами. Це пов'язано не лише з великими науковими заслугами та високою професійною репутацією професора Орлова, але й з його відкритим, дружнім характером, чуйністю, турботою про оточуючих, готовністю завжди допомогти і словом, і ділом. Сьогодні нам усім справді дуже не вистачає Валерія Дмитровича.



### **Життєвий шлях**

Валерій Орлов народився 14 серпня 1941 року у передмісті Каунаса, м. Серяджіус (тоді – Литовська РСР) у сім'ї військового медика-фармацевта Дмитра Тимофійовича Орлова та Іраїди (Ірини) Семенівни Орлової (Созинової).

На той час територію Литовської РСР вже зайняли німецькі окупанти. Батько, військовослужбовець Радянської Армії, вирвався з німецького оточення зі своєю частиною, яка згодом була передислокована на Сталінградський напрямок. Після розгрому армії Паулюса він, як медик, був залишений для обслуговування табору військовополонених. За сумлінну службу Д.Т. Орлов був пізніше нагороджений урядовими нагородами. Мати, доглядаючи за новонародженим Валерієм, працювала посудомийкою та батрачила на литовських хуторах, дивом уникла відправки до Німеччини. Згодом, близько року провела у німецькому таборі для дружин офіцерів, а після визволення території Литви Радянською Армією працювала машиністкою у міському відділі МВС.

Валера закінчив перший клас школи у Каунасі, потім разом із мамою переїхав до Башкирії. Через певний час, після завершення усіх перевірок матері щодо її перебування на окупованій території, сім'я воз'єдналася та переїхала до м. Балтійськ (в минулому Пілау), де служив батько. У Балтійську Валерій Орлов закінчив школу, а питання переїзду до Харкова було вирішено заздалегідь завдяки наявності родичів та можливості батька отримати тут квартиру, оскільки Дмитро Тимофійович звідси призивався до лав РСЧА.

Валерій самостійно обрав Харківський державний університет імені О.М. Горького (нині – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна), а рішення щодо вступу до хімічного, а не геологічного факультету, який йому теж подобався, було прийнято на основі того, що приймальна комісія саме хімічного факультету відповіла на його листа про умови вступу і навчання, надіславши, тим не менш, стандартний агітаційний текст про весь університет.

У 1958 р. абітурієнт Орлов склав 5 вступних іспитів (російська мова, хімія, математика, фізика, англійська мова) на 25 з 25 можливих балів і був зарахований студентом на хімічний факультет.

З цього часу почалося формування особистості майбутнього вченого: освіта, наукова та суспільна діяльність, налагодження зв'язків (багато з яких будуть тривати усе життя) та, звісно, формування широї та беззавітної любові до Університету, яку у майбутньому він прищеплюватиме учням. Зазначимо, що серед однокурсників В.Д. Орлова були, зокрема, А.П. Краснопорова, Т.В. Бережна та Ю.М. Суров, з якими він потім довгий час працював разом на факультеті.

Першим науковим керівником кружковця СНТ Орлова на кафедрі був Віктор Михайлович Нікітченко, з яким пізніше вони довгі роки працювали пліч-о-пліч, викладаючи студентам хімфака основи органічної хімії. Пізніше Валерій перейшов під наукове керівництво Семена Веніаміновича Цукермана та Володимира Федоровича Лаврушина (останній на той час – завідувач кафедри), які згодом стали керівниками його кандидатської дисертації. Був редактором факультетської стінгазети, влаштовував студентські змагання. А у 1963 році одружився з Наталією Котенко, своєю однокурсницею.

У 1963 році Валерій Орлов поступив до аспірантури та розпочав роботи з синтезу та дослідження реакційної здатності похідних селенофену. При цьому також опікувався шкільними хімічними олімпіадами, турнірами з шахів та шашок, був одночасно (про що сам здивовано згадував пізніше) лаборантом та викладачем на кафедрі органічної хімії.

Кандидатську дисертацію В.Д. Орлов захистив у 1969 р., після чого був переведений до Інституту хімії на посаду старшого наукового співробітника. І одразу розпочав керівництво науковою роботою аспірантів, один з яких, Сергій Коротков, став першим кандидатом наук серед учнів Валерія Дмитровича (перелік кандидатських робіт, захищених під його керівництвом, наведено нижче).

На початку та в середині 1970-х років окреслилося коло харківських колег та друзів В.Д. Орлова, з якими він активно працюватиме у подальшому – Ю. Суров, В. Ларін, В. Поляков, І. Гелла, Ф. Яременко, В. Вакула, О. Сова, В. Тищенко, І. Кривошей, О. Міхедькіна, Н. Трусевич, З. Тарахно, В. Троян, Н. Воробйова, А. Сухоруков. Пізніше до них приєднуються молодші колеги – Ю. Холін (заслуги та чесноти Ю.В. Холіна, професора, проректора ХНУ імені В.Н. Каразіна, який передчасно пішов з життя у віці 55 років, В.Д. Орлов неодноразово підкреслював), О. Шишкін (що покинув нас на піці своєї кар'єри у 2016 р. на посаді генерального директора НТК «Інститут монокристалів» НАН України), Л. Логінова, М. Мчедлов-Петросян, О. Коробов, А. Дорошенко, В. Іванов, С. Десенко та інші.

Колектив учнів Валерія Дмитровича був насправді інтернаціональним. Так, аспірантами-іноземцями були Мухамед Абдул Азіз (Бангладеш), Хайро Кірога, Брауліо Інсуасті, Естрада Балтодано та Алонсо Марруго (Колумбія), Марі Туені (Ліван), Амаду Разак Яя (Нігер) та Ван Юй Лань (В'єтнам).

У 1971 році В.Д. Орлов посів посаду доцента кафедри органічної хімії та вступив до лав Комуністичної партії. У 1973 році активно допомагав у прийомі в Харкові угорських студентів з Університету м. Дебрецен, а також у відповідь брав участь як керівник групи у візиті наших студентів до Угорщини, про що з теплотою та притаманним йому почуттям гумору згадував пізніше.

У 1974/1975 навчальному році Валерій Дмитрович був одним з організаторів Республіканської хімічної олімпіади, яка тоді проходила у Харкові, про що в нього залишилися не найприємніші враження. Безпосередньо під час проведення олімпіади В.Д. Орлов перебував у відрядженні в Познані (Польща), і не міг знати, що завдання теоретичного туру були заздалегідь розголошені одним з організаторів під час попередньої підготовки членів харківської команди, яка й посіла усі перші місця. Певним чином ситуацію врятувало те, що на наступному етапі, Всесоюзній олімпіаді, харківські школярі у 1975 році виступили відмінно – зайняли більшість призових місць. Але, негативні враження узяли своє, і до загального кураторства Обласними хімічними олімпіадами Валерій Дмитрович повернувся лише після 1990 року вже як декан фахового факультету, коли основне навантаження зі складання завдань та організації змагань виконував Юрій Валентинович Холін.

У 1976 році доцент Орлов пройшов відбір та був відряджений строком на один рік для стажування до Пенсільванського університету (Філадельфія, США), де працював під керівництвом Алана Хігера та Алана Мак-Діарміда у галузі фосфорорганічних сполук та синтезу похідних загального складу (SN)<sub>x</sub> – потенційних органічних низькотемпературних



надпровідників. Тоді ж познайомився з Хидекі Сіракавою. Слід зазначити, що три вказані вчені у 2000 р. стали лауреатами Нобелівської премії з хімії за роботи в галузі створення та дослідження органічних надпровідних полімерних матеріалів. Своїх американських колег В.Д. Орлов згадував з теплотою та гумором, тим не менш, зазначаючи, що (особливо у перші місяці) його вважали радянським шпигуном, що, за його ж словами, підкреслювало досить погане знання ним англійської мови. Окрім того, Валерій Дмитрович активно проводив дослідження з власної тематики, що, власне, також було заплановано програмою стажування. Під час від'їзду він побував ще й у Нью-Йорку, Вашингтоні, Нью-Орлеані, Остіні, Чикаго, Буффало, Торонто та Лос-Анджелесі.

У 1985 р. доцент Орлов вступив до короткострокової докторантури, а вже у 1986 р. захистив докторську дисертацію в Інституті органічної хімії (Київ). Оponentами виступили Л.А. Яновська (Інститут органічної хімії АН СРСР, Москва), Р.Г. Костяновський (Інститут хімічної фізики АН СРСР, Москва) та М.Ю. Корнілов (Київський державний університет імені Тараса Шевченка), з якими Валерій Дмитрович впродовж подальших років підтримував дружні стосунки.

Через рік після затвердження результатів захисту дисертації, В.Д. Орлова було обрано професором кафедри.

Перед серйозним вибором проф. В.Д. Орлов опинився під час виборів декана хімічного факультету у 1990 р. Спочатку категорично відмовляючись від адміністративної посади, він згодом пішов назустріч колективу факультету та був обраний більшістю голосів серед чотирьох кандидатів – балотувались І.К. Іщенко (чинний декан факультету на той час), Б.М. Безпалій (заступник декана з навчальної роботи) та Ю.М. Хорошевський (доцент кафедри загальної хімії).

Іронія долі полягла у тому, що в той же самий день обрання деканом професора В.Д. Орлова без альтернатив та вагань на Вченій раді Університету було обрано завідувачем кафедри органічної хімії.



*В.Д. Орлов приймає деканів хімічних факультетів інших ВНЗ України*

На фоні зменшення ролі КППС в університеті та у житті загалом, наприкінці Перебудови та перед розпадом СРСР декану Орлову вдалося утримати ситуацію у керованому руслі, завоювати беззаперечний авторитет як на факультеті, так і серед колективу деканів.

Відійшовши від безпосередньої роботи в лабораторії органічного синтезу (займаючись тепер лише її стратегічними аспектами), В.Д. Орлов виявив себе здібним адміністратором та організатором.

Після розпаду СРСР українська ВАК почала формування переліку власних експертних комісій, куди професора В.Д. Орлова одразу ж включили. На одному з засідань він познайомився з професором Харківського політехнічного інституту А.М. Каратєєвим, з яким



міцно подружився, після чого вони разом часто виконували різноманітні види експертних робіт.

Більше того, В.Д. став успішним ініціатором створення у 1992 р. на факультеті власної докторської Спецради, головною рушійною силою якої він був весь час її подальшого існування. За його власними словами, в один з найпродуктивніших років у Спецраді хімічного факультету відбувся захист 24 (!) дисертацій.

Загалом, В.Д. цінував кваліфікованих науковців і завжди тверезо оцінював переваги, недоліки та потенціал кожного. Безсумнівно, він мав власну, причому дуже виважену і об'єктивну градацію вчених, так би мовити, «за Гамбурзьким рахунком»...



*Ю.В. Холін та В.Д. Орлов*

Проф. В.Д. Орлов був багаторічним членом Спецради Інституту органічної хімії НАН України (Київ), де швидко і надовго подружився з ученим секретарем ІОХ Б.М. Кожушко, який згодом, після початку проведення регулярних наукових конференцій «Хімія азотовмісних гетероциклів», став його найближчим помічником та соратником.

За роки перебування В.Д. Орлова на посаді декана його наукова школа остаточно «вкристалізувалася»; були встановлені та систематизовані закономірності у галузі хімії азотовмісних гетероциклічних сполук (результатом чого була публікація оглядових робіт та захист докторських дисертацій учнів), визначено перспективні напрями майбутніх досліджень. Сам він найчастіше згадував своїх основних «двигунів наукової школи» – Ф.Г. Яременка, Н.М. Колос та С.М. Десенка. Теперішніми продовжувачами цієї справи є також В.В. Ліпсон, В.А. Чебанов та М.О. Колосов.

Валерій Дмитрович зміг організувати конструктивну співпрацю з усіма трьома ректорами, під час керівництва яких Університетом він був деканом – І.Є. Тараповим, В.А. Свічем та В.С. Бакіровим, – не дивлячись на принципово різний характер та підходи до керівництва кожного з них.

Не дивлячись на значну завантаженість бюрократичною роботою, Валерій Дмитрович ні на хвилину не припиняв роботу з аспірантами, дипломниками та активними членами Студентського наукового товариства факультету, написання та рецензування статей, редагування та аналіз робіт здобувачів, які захищались у факультетській Спецраді, а також, власне, керівництво нею, був постійним членом редколегії та рецензентом журналу «Хімія гетероцикліческих соединений»

У 1990-ті роки у В.Д. Орлова з'явилися учні та колеги, молодші за нього більше, ніж на покоління (як сам він казав – «мої наукові онуки»), але з якими він чудово знайшов порозуміння, активно працював та з теплотою до яких відносився – В. Чебанов, С. Комихов, Т. Берьозкіна, А. Мирний, О. Буй (Кололейкіна), В. Котляр. На хвилі розвитку наукового напрямку з синтезу функціональних органічних сполук низької молекулярної маси (так званих білдинг-блоків), який набрав обертів ще на початку 2000-х років, Валерій Дмитрович започаткував, а згодом за участі В. Котляра від року у рік розвивав постійне співробітництво з НВП «Єнамін» (ТОВ Укрорганосинтез, м. Київ), яке ефективно продовжується й зараз. У 2013 р.

Володимир Котляр успішно захистив кандидатську дисертацію під керівництвом В.Д. Орлова. Науковій співпраці з НВП «Снамін», яка, до речі, суттєво зміцнювала матеріальну базу кафедри і хімічного факультету в цілому, Валерій Дмитрович завжди надавав особливого значення.



*Учні та колеги В.Д. Орлова під час відкриття навчальної аудиторії його імені на кафедрі органічної хімії*

У березні 2005 році на кафедрі органічної хімії сталася серйозна пожежа. При цьому одна з лабораторій була повністю знищена, а уся кафедра та низка приміщень на суміжних поверхах постраждали при ліквідації наслідків загоряння. Не дивлячись на значну шкоду, завдану кафедрі, певна кількість її співробітників за активного сприяння В.Д. Орлова були переведені до інших приміщень, а низка студентів була спрямована для виконання дипломних робіт до інших наукових установ Харкова та Києва. З березня по серпень постраждали приміщення кафедри органічної хімії (та інших кафедр факультету) були повністю відремонтовані, і наступний навчальний рік розпочався без суттєвих ускладнень.

У 2006 р. В.Д. Орлов склав повноваження декана хімічного факультету, не балотуючись на наступний термін. Такий вибір дозволив йому сконцентруватися на науковій роботі аспірантів та співробітників кафедри органічної хімії, завідувачем якої він був до 2015 р., коли вже стали проявлятися перші ознаки тяжкої хвороби, і передати її керівництво до рук проф. А.О. Дорошенка.

Серце Валерія Дмитровича перестало битися 14 грудня 2017 р. На останню зустріч з ним, справжнім корифеєм Університету, прийшло та приїхало з інших міст України декілька сотень людей, які впродовж декількох годин прощалися зі своїм колегою та учителем.

### **Наукова робота професора В.Д. Орлова**

Наукову діяльність студент хімічного факультету Валерій Орлов розпочав на другому курсі університету, у 1959 р., на кафедрі органічної хімії під безпосереднім керівництвом В.М. Нікітченка у групі доцента С.В. Цукермана.

С.В. Цукерман згодом був науковим керівником В. Орлова при навчанні в аспірантурі. Аспірант Орлов працював над селенофеновими аналогами халкону, втілював ідеї щодо синтезу їх похідних з електронодонорними замісниками для подальшого вивчення явища галохромії. Синтезувавши вихідні сполуки, ацетильну та формільну похідні селенофену, Валерій Орлов проявив ініціативу та отримав на їх основі аналоги халкону, відповідно, з ароматичними альдегідами та кетонами різної електронної будови. Згодом було досліджено ІЧ- та ЯМР-спектри, виміряні дипольні моменти, побудовано численні кореляції між будовою та фізико-хімічними властивостями синтезованих похідних. До речі, експериментальний прилад для вимірювання дипольних моментів органічних сполук, який не поступався за точністю відповідному серійному обладнанню, Валерій Дмитрович спроектував та виготовив практично самостійно (за виключенням необхідних складуваних робіт, які проводились у спеціалізованій майстерні факультету). Устаткування успішно працювало на кафедрі до початку 90-х років (до

повного вичерпання свого технічного ресурсу), забезпечивши низку публікацій в фахових наукових виданнях, госпрозрахункові тематики та численні дисертації аспірантів та здобувачів кафедри.

Власну кандидатську дисертацію В.Д. Орлов захистив у 1969 р., після чого повністю перейшов під керівництво завідувача кафедри, проф. В.Ф. Лаврушина.

На початку 1970-х років група доцента В.Д. Орлова переходить до вивчення епоксидних халкону та його аналогів, синтезу та дослідження фізико-хімічних особливостей ариліден-похідних циклічних кетонів різної будови, а у 1974 році у співавторстві з І.А. Боровим з'являється його перша публікація, присвячена люмінесцентним гетероциклічним похідним на основі халкону – 1,3,5-триарил-2-піразолінам.



*В.Д. Орлов на конференції у Кисловодську (2009 р.).*

У середині 1970-х років, після приєднання до групи В.Д. Орлова Федора Яременка, починається стрімке зростання кількості гетероциклічних об'єктів дослідження – продуктів взаємодії похідних та аналогів халкону з бінуклеофільними реагентами.

Після того, як під керівництвом В.Д. Орлова почали працювати С.М. Десенко та В.В. Ліпсон, загалом сформувалася спеціалізація його групи, а також наукових груп його найближчих учнів та колег. Генеральним напрямом стало дослідження взаємодії енонів та їхніх похідних з *N,N*- та *N,C*-бінуклеофілами, а також визначення їх спектральних та хімічних властивостей.

Так, найбільш широко досліджені піразолінові похідні на основі халкону і його аналогів (продукти взаємодії  $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів з гідразином та фенілгідразином) швидко відійшли до сфери визначення їхніх спектрально-флуоресцентних характеристик (Л.А. Кутуля, І.А. Боровий, В.Г. Тищенко) та їх майбутнього практичного застосування.

Проблемою реакцій азотовмісних 1,4-бінуклеофільних реагентів з еноновими системами та похідними на їх основі з утворенням дигідродіазепінів, азиридинілкетонів та їх циклічних анілів, головним чином, опікувалися Ф.Г. Яременко та Н.М. Колос.

Вивчення взаємодії 1,3-бінуклеофільних сполук з ненасиченими кетонами активно розпочали С.М. Десенко та В.В. Ліпсон. Згодом, дослідження похідних [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідинів та споріднених сполук (а саме вони є продуктами значної кількості згаданих вище процесів) трансформувалося, зокрема, в інтерес до сполук типу Біджинеллі, роботу з якими активно ведуть наукові групи В.А. Чебанова та М.О. Колосова.

Окремим та дуже ефектним з точки зору візуальних ефектів при опроміненні ультрафіолетовим світлом класом полігетероциклічних сполук були фотохромні азиридилхіноксаліни (та їх аналоги), отримані на основі реакції бінуклеофільних сполук з продуктами приєднання галогену до похідних халкону, дослідження яких були започатковані у серії статей Валерія Дмитровича з Ф.Г. Яременко та Н.М. Колос, та продовжені у співавторстві з Н.П. Воробійовою, С.М. Десенко, В.А. Чебановим, О.В. Шишкіним, В.М. Котляром та іншими дослідниками.

Валерій Дмитрович Орлов був науковим консультантом 2 докторських дисертацій – С.М. Десенко (1996), Н.М. Колос (2003), керівником 36 кандидатських та безлічі дипломних робіт.

Ще дві докторських дисертації наукової школи В.Д. Орлова – О.В. Шишкіна (1999) та В.В. Ліпсон (2008) – були захищені при його безпосередній участі та сприянні.

Харківська наукова школа хімії гетероциклів отримала не тільки вітчизняне, але й міжнародне визнання, чому сприяли широкі міжнародні контакти В.Д. Орлова через своїх численних колишніх іноземних аспірантів, завдяки регулярному пост-докторальному стажуванню її найбільш яскравих представників у провідних університетах Європейських країн, а також, і це є найбільш важливою обставиною, завдяки високій публікаційній активності самого Валерія Дмитровича, його учнів і колег у престижних світових фахових наукових виданнях. Наукова школа В.Д. Орлова з хімії гетероциклічних сполук є офіційно зареєстрованою у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна та у Міністерстві освіти і науки України.

Валерій Дмитрович Орлов активно друкував результати своїх наукових досліджень. Оскільки досить тривалий період його наукової роботи припадав на часи колишнього СРСР, це були всесоюзні спеціалізовані видання, такі як «Журнал органической химии», «Журнал структурной химии», «Химия гетероциклических соединений» (ХГС), а також «Теоретическая и экспериментальная химия». За часів незалежної України Валерій Дмитрович не зраджував улюбленому ХГС, до складу редакційної колегії якого він входив довгі роки. Та й сам предмет його досліджень – азотовмісні гетероциклічні сполуки – якнайкраще відповідав специфіці цього журналу. Починаючи з 1990-х, до низки фахових видань, де публікувався Валерій Дмитрович, додалися престижні міжнародні журнали у галузі органічної хімії.



*В.Д. Орлов, Л.А. Шемчук, О.П. Швайка у Національному фармацевтичному університеті під час доповідей на конференції «ХАГ-2009»*

Перелік власних публікацій до 1998 р. включно В.Д. Орлов навів у своїх мемуарах «Жизнь с удачей» (2017). Загалом випущених статей та патентів нараховується понад 300. Зазначимо, що лише престижна міжнародна наукометрична база даних SCOPUS (яка часто не реферує деякі з колишніх радянських та низку фахових видань України) свідчить про 217 публікацій В.Д. Орлова, 1082 цитування у 720 документах та високий індекс Хірша. Він є відображенням міжнародного визнання вченого через цитування його наукових робіт. Це гарні результати для хіміка-органіка, синтетика та гетероцикліста, вони займають одне з чільних місць серед найвищих досягнень хіміків його наукової школи, випускників Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Зазначимо, що перелік наукових праць В.Д. Орлова й дотепер поповнюється, оскільки його учні продовжують працювати з ідеями, які були свого часу ініційовані Валерієм Дмитровичем, але за його життя з різних причин не були реалізовані та опубліковані. Ми впевнені, подібні публікації будуть виходити ще впродовж багатьох років.

Професійні здобутки В.Д. Орлова були відзначені державними відзнаками («Відмінник освіти України», «Заслужений діяч науки і техніки України»), почесними званнями та нагородами (Почесний знак «Научне партнерство», Медаль імені В.Н. Каразіна, пам'ятна золота медаль «100 лет профессору А.Н. Косту», Почесний знак Харківської обласної Ради «Слобожанська слава», «Заслужений професор Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна», «Почесний доктор НТК «Інститут монокристалів»).

**В.Д. Орлов – завідувач кафедри, декан, голова спецради, організатор конференції  
«Хімія азотвмісних гетероциклів»**

Так склалось, що посади декана хімічного факультету і завідувача кафедри органічної хімії Валерій Дмитрович Орлов зайняв в один день – одразу після обрання деканом прийняв естафету у багаторічного завідувача кафедри, колишнього ректора Харківського держуніверситету, професора Володимира Федоровича Лаврушина.

Зазначимо, що перебування В.Д. Орлова на посаді декана факультету у буремні 1990-ті та на початку 2000-х років позитивно відобразилося на збереженні колективу та площі факультету, а також на посиленому залученні на факультет молодих кадрів. Причинами цього були його свідома любов до факультету та чуйний, врівноважений, веселий і разом з тим вольовий та принциповий характер.



*Колектив кафедри органічної хімії ХНУ, 2003 рік, перший ряд зліва праворуч: Ю.М. Суров, З.М. Тарахно, В.Д. Орлов (завідувач), Н.Д. Трусевич, М.М. Верховод, другий ряд: В.М. Нікітченко, Л.С. Олейник, Л.В. Василенко, І.Л. Бабенко, Н.М. Колос, Л.П. Пиріг, І.А. Макогон, Н.П. Воробйова, третій ряд: Б.В. Папонов, В.А. Чебанов, В.Г. Удовицький, Л. Савенкова, І.М. Гелла*

На посаді декана Валерій Дмитрович працював впродовж довгих 16 років (з 1990 р. по 2006 р.), а на посаді завідувача кафедри органічної хімії – на дев'ять років довше, до 2015 р.

Цей період видався як для Університету, так і для факультету і кафедри дуже складним – розпад Радянського Союзу, становлення незалежної України, економічні складнощі, які призвели до хронічного недофінансування вищих навчальних закладів, зокрема університетської науки. Додавалась і відсутність госпрозрахункових договорів, які раніше підтримувались самою плановою радянською системою, адже підприємствам цільовим призначенням виділялась певна частина їх бюджету на наукові дослідження, і її неможливо було витратити на щось інше, окрім наукових проєктів, а їх невиконання або недовиконання було джерелом усіляких неприємностей для керівників установ-замовників. Раніше, у часи СРСР, виробничники самі шукали науковців, а ті з радістю виконували замовні дослідження, і це допомагало фінансово підтримувати університетську науку, забезпечувало її матеріалами, реактивами та науковим обладнанням. Певна частина останнього навіть перерозподілялась «зверху» завдяки плановій організації радянської економіки. Так, на кафедрі органічної хімії, окрім традиційного органічного синтезу, функціонували потужні лабораторії фізико-хімічних

досліджень (ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна абсорбційна та флуоресцентна спектроскопія, тощо). На хімічному факультеті загалом були розгорнуті лабораторії рентгеноструктурних досліджень і мас-спектрометрії. У 1960-ті роки навіть був придбаний газовий хроматограф! У десятиріччя напередодні розпаду Радянського Союзу кількість співробітників кафедри органічної хімії (включаючи викладачів, дослідників науково-дослідної частини та сумісників), доходила до 50-55 осіб. Факультет щорічно набирив 2 відділення по 40 студентів («науково-виробниче» та «науково-педагогічне»). Відповідно, дослідницька наукова апаратура використовувалась також і в навчальному процесі, що сприяло високому рівню випускників кафедри і факультету в цілому.

Зі зникненням СРСР все згадане раптом закінчилось, розпочались затримки у виплаті заробітної платні, скорочення – насамперед, працівників НДЧ, але й викладачів також (хоч і у меншій мірі). Стала очевидною відсутність можливості поповнення запасів хімічних реактивів, про оновлення і осучаснення парку наукового обладнання довелося забути на довгі роки.



*Декан В.Д. Орлов та ректор В.С. Бакіров серед випускників хімічного факультету*

Усі ці найскладніші завдання Валерію Дмитровичу довелося розв'язувати, і його великим здобутком було збереження і факультету в цілому, і кафедри зокрема. Збереження навчального процесу разом з хімічними лабораторними практикумами, викладацьких кадрів, наукових досліджень, які були пересунуті з царини вже неіснуючих у колишньому обсязі госпрозрахункових договорів у сферу підготовки аспірантів і докторантів. Слід згадати, що з 36 аспірантів Валерія Дмитровича 19 захистились саме у цей складний період!

Серед беззаперечних здобутків Орлова-декана є відкриття на хімічному факультеті заочного відділення – першого з аналогічних у незалежній Україні. Воно швидко і повністю замінило характерну для колишнього Радянського Союзу вечірню освіту, яка відійшла у вічність разом із потужною державною промисловістю. Заочне відділення функціонує винятково на контрактній основі, але попит на такий різновид хімічної освіти зберігається і дотепер, незважаючи на виникнення інших альтернатив, тієї ж самої дистанційної освіти, яка у останні пандемічні часи впроваджується навіть у практику традиційних денних відділень університетів. «Заочною» беззмінно й дотепер опікується Т.В. Вербицька.

На відміну від минулих часів, на факультеті встановилася доброзичлива атмосфера, що сприяла зростанню наукових кадрів. Валерій Дмитрович швидко оцінив ситуацію та скористався нею, результатом чого стало відкриття на хімічному факультеті у 1992 р. Спеціалізованої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій, в якій у різні роки були представлені головні хімічні наукові спеціальності: 02.00.02 – аналітична хімія, 02.00.03 – органічна хімія і 02.00.04 – фізична хімія. Подібна Спецрада існувала на факультеті і раніше, але з розпадом СРСР і закриттям Союзного ВАКу (Всесоюзної атестаційної комісії), якій вона, як і інші аналогічні Спецради, підпорядковувалась, втратила свою легітимність.

Створення нової, української Спецради із захистів дисертацій відбувалось вже на новій законодавчій базі під керівництвом та наглядом з боку Української ВАК, а згодом –

Департаменту атестації кадрів вищої кваліфікації Міністерства освіти і науки України. Головою Спецради Валерій Дмитрович був впродовж перших років її функціонування, потім на певний час його змінив на цій цілком волонтерській посаді професор Лебідь Валентин Ілліч (при цьому В.Д. залишався головною рушійною силою процесу), а згодом Валерій Дмитрович продовжив головування включно до 2013 року, коли відбулась чергова ротація у керівництві Спецради. Членом Спецради Д64.051.14 Валерій Дмитрович залишався до середини грудня 2017 року, останніх днів свого життя.

Першим в «Орловській» Спецраді захищав докторську дисертацію Юрій Федорович Педаш, який згодом увійшов до її складу. Ця традиція продовжувалась майже усі роки існування Спецради – нові доктори поповнювали її склад і давали можливість здійснювати захисти спочатку за усіма її трьома, а згодом – за двома науковими спеціальностями (органічна та фізична хімія). Цими новими докторами наук стали Ю.Ф. Педаш, В.Д. Калугін, І.М. В'юнник, С.М. Десенко, О.І. Коробов, Ю.В. Холін, Л.П. Логінова, Н.М. Колос, А.О. Дорошенко, С.О. Шаповалов, Н.О. Водолазька, О.І. Юрченко, В.В. Іванов, О.В. Кириченко. Ця група вчених значною мірою і забезпечила стабільний розвиток факультету протягом трьох десятиліть. Вченими секретарями Спецради були послідовно Л.О. Слета, Л.П. Логінова, Л.В. Чепелева та В.Г. Панченко. Сюди ж слід віднести й учнів Валерія Дмитровича: О.В. Шишкіна, В.В. Ліпсон та В.А. Чебанова, які, не втрачаючи наукових зв'язків, після захисту докторських дисертацій працювали на факультеті за сумісництвом, а також багатьох інших хіміків, які захистили докторські дисертації у спецраді під головуванням В.Д. Орлова. Надалі вони також ставали членами цієї ж Спецради і таким чином брали участь у підготовці кадрів вищої кваліфікації для факультету та, загалом, для країни в цілому. Зазначимо також, що наприкінці свого життя Валерій Дмитрович залишився єдиним членом першого складу створеної ним Спеціалізованої вченої ради.

У зв'язку з реорганізацією усієї системи атестації кадрів вищої кваліфікації в Україні та внаслідок нових віянь (запровадження системи докторів філософії, PhD, замість кандидатів наук, онлайн-захисти тощо), Спеціалізована Вчена рада Д64.051.14 завершує свої повноваження наприкінці грудня 2021 року. Відзначимо, що в її останньому складі знаходиться чимало докторів, які раніше здобули саме у ній свої наукові ступені, у тому числі – співробітники інших навчальних і наукових закладів Харкова. Не дивлячись на швидкоплинні зміни, можна впевнено стверджувати, що науковий та фаховий потенціал, закладений В.Д. Орловим під час його керівництва Спеціалізованою вченою радою факультету, є основою для нинішніх та майбутніх успіхів харківських хіміків.



*В.Д. Орлов виступає на відкритті Міжнародної наукової конференції «ХАГ-2015»*

Беззаперечним здобутком Валерія Дмитровича на посадах декана і завідувача кафедри була організація спеціалізованих наукових конференцій «Хімія азотвмісних гетероциклів» (ХАГ), які відбуваються з періодичністю раз у три роки з 1997 р. дотепер. Історія ХАГ розпочалася у 1996 р., коли Харків приймав традиційну (1 раз на 3 роки) Українську конференцію з органічної хімії. У ті складні роки більшість університетів намагались відмовитися від її проведення, усвідомлюючи усі складнощі, з якими пов'язана організація наукового форуму державного рівня. Валерій Дмитрович сам запропонував провести її у Харкові, блискуче організував усі її наукові і позанаукові заходи (звісно, за допомогою співробітників та

аспірантів кафедри). І, попри усі складнощі як з пленарними доповідями, так і з, насамперед, стендовою сесією, висловив колегам своє бажання заснувати фахову конференцію за власною науковою тематикою.

Перший ХАГ відбувся вже наступного 1997 р. за участю і за сприяння Інституту монокристалів НАН України та Національного фармацевтичного університету. Також серед організаторів був Київський Інститут органічної хімії НАНУ на чолі з академіком М.О. Лозинським, який поряд з В.Д. Орловим довгі роки був співголовою наступних ХАГів. У 2000-2010 роки ХАГ поступово вийшов на міжнародний рівень, сюди приїздили з доповідями вчені Австрії, Італії, Нідерландів, Німеччини, Польщі, Росії, Франції, США, тощо. Успіху ХАГ сприяв не тільки їх високий науковий рівень – учасників притягувала також яскрава особистість засновника, організатора і багаторічного голови – професора В.Д. Орлова. Загалом Валерій Дмитрович впродовж 18 років провів 7 наукових конференцій «Хімія азотвмісних гетероциклів», останній ХАГ за його участю відбувся в 2015 році. Наступну конференцію 2018 року, після його смерті, проводили вже його учні. Вона була присвячена пам'яті Вчителя і засновника Харківської наукової школи гетероциклічної хімії. Конференції ХАГ були і є не тільки всеукраїнським науковим форумом хіміків-органіків, які працюють з азотвмісними гетероциклічними сполуками. ХАГи сприяли також популяризації в українській та міжнародній науковій спільноті Харкова як наукового і освітнього центру, Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, його хімічного факультету та кафедри органічної хімії, а також співорганізаторів – НТК «Інститут монокристалів» НАНУ та Національного фармацевтичного університету.

Цього року у вересні, після виходу з серпневих відпусток, ми б святкували 80-річчя з дня народження Валерія Дмитровича. Саме так, як це було у роки його попередніх круглих дат. Було б запрошено багато колег з інших наукових і освітніх центрів України. Були б, можливо, гості й з-за кордону. Сам Валерій Дмитрович, напевно, зробив би оглядову наукову доповідь, і, як завжди, був би центром тяжіння у позанаукових неофіційних заходах, постійно демонструючи своє тонке і безкінечне почуття гумору. Але не судилося...

Світла пам'ять Валерія Дмитровича Орлова буде жити з нами, поки існує і розвивається заснована ним Харківська наукова школа хімії нітрогенвмісних гетероциклічних сполук, поки активно працюють його багаточисленні учні та учні його учнів, поки навчає студентів його кафедра органічної хімії, поки йдуть у статтях в фахових виданнях цитування його наукових праць, поки студенти та аспіранти читають його підручники та навчальні посібники.

#### Найбільш цитовані публікації В.Д. Орлова за даними наукометричної бази Scopus

1. Kolosov M.A., **Orlov V.D.**, Beloborodov D.A., Dotsenko V.V. A chemical placebo: NaCl as an effective, cheapest, non-acidic and greener catalyst for Biginelli-type [3,4-dihydropyrimidin-2\(1H\)-ones \(-thiones\) synthesis](#) (2009) *Molecular Diversity*, 13 (1), pp. 5–25. DOI: 10.1007/s11030-008-9094-8.
2. Lipson V.V., Desenko S.M., Shishkina S.V., Shirobokova M.G., Shishkin O.V., **Orlov V.D.** Cyclocondensation of 2-aminobenzimidazole with dimedone and its arylidene derivatives (2003) *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 39 (8), pp. 1041–1047. DOI:10.1023/B:COHC.0000003522.71893.77.
3. Desenko S.M., Komykhov S.A., **Orlov V.D.**, Meier H. Cyclocondensation of 6-Acetyl-4,7-dihydro-5-methyl-7-phenyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine with [Hydroxylamine and Hydrazine](#) (1998) *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 35 (4), pp. 989–990. DOI: 10.1002/jhet.5570350434.
4. Kolos N.N., Yurchenko E.N., **Orlov V.D.**, Shishkina S.V., Shishkin O.V. Investigation of the products of interaction of cyclic diketones with nitrogen-containing [1,4-binucleophiles](#) (2004) *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 40 (12), pp. 1550-1559. DOI: 10.1007/s10593-005-0098-3.
5. Chebanov V.A., Saraev V.E., Kobzar' K.M., Desenko S.M., **Orlov V.D.**, Gura E.A. Synthesis and rotamerism of 9,10-diarylsubstituted 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-[decahydroacridine-1,8-diones](#) (2004) *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 40 (4), pp. 475–480. DOI: 10.1023/B:COHC.0000033541.49115.a0.



6. Komykhov S.A., Ostras K.S., Kostanyan A.R., Desenko S.M., **Orlov V.D.**, Meier H. The reaction of amino-imidazoles, -pyrazoles and -triazoles with  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitriles (2005) *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 42 (6), pp. 1111–1116. DOI: 10.1002/jhet.5570420612.
7. Lipson V.V., Ignatenko I.V., Desenko S.M., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Komykhov S.A., Logvinenko N.V., **Orlov V.D.**, Meier H. Reactions of 4,7-Dihydro-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds (2003) *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 40 (6), pp. 1081–1086. DOI: 10.1002/jhet.5570400618.
8. Kolosov M.A., **Orlov V.D.**, Vashchenko V.V., Shishkina S.V., Shishkin O.V. 5-Cinnamoyl- and 5-(ethoxycarbonyl)-6-styryl derivatives of 4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (2007) *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 72 (9), pp. 1219–1228. DOI: 10.1135/cccc20071219.
9. Desenko S.M., Gladkov E.S., Komykhov S.A., Shishkin O.V., **Orlov V.D.** Partially hydrogenated aromatic substituted tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidines (2001) *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 37 (6), pp. 747–754. DOI: 10.1023/A.
10. Kolos N.N., Paponov B.V., **Orlov V.D.**, Lvovskaya M.I., Doroshenko A.O., Shishkin O.V. Derivatives of  $\Delta^2$ -pyrazoline-products of 1,5-diaminotetrazole interaction with chalcone: [Molecular structure and spectral properties](#) (2006) *Journal of Molecular Structure*, 785 (1–3), pp. 114–122. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.10.004.

**Перелік аспірантів та здобувачів наукового ступеня кандидата хімічних наук під керівництвом В.Д. Орлова**

1. Коротков Сергій Олександрович. «Синтез и исследование в ряду производных эпосихалкона и его гетероциклических аналогов», 1974 р.
2. Боровий Ігор Анатолійович. «Исследование  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с фиксированной геометрией молекул», 1976 р.
3. Яременко Федір Георгійович. «Азиридинокетоны и их циклические анилы», 1980 г.
4. Роберман Аліда Іосифівна. «Синтез и исследование высокополяризованных ароматических 2-пиразолинов», 1981 р.
5. Троян Валентина Миколаївна. «Исследование продуктов реакции Кнёвенагеля», 1981 р.
6. Колос Надія Миколаївна. «Реакции ароматических  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов с *o*-NH<sub>2</sub>, *o*-ОН и SH-анилинами», 1982 р.
7. Мохаммед Абдул Азіз. «Электрофильное замещение в N-арил-2-пиразолинах», 1984 р.
8. Папіашвілі Іраклій Зурабович. «Орто-диамины гетероциклического ряда в реакции с кетонами», 1984 р.
9. Міхедькіна Олена Іосифівна. «Непредельные кетоны с сопряженной системой, частично включенной в гетероцикл», 1984 р.
10. Брауліо Аргіро Інсусті Обандо. «Ароматические производные 1,2-дигидрохиноксалина», 1985 р.
11. Туені Марі Кайсар. «Реакция азотсодержащих динуклеофилов с галоидкетонами», 1986 р.
12. Хайро Кірога. «Реакции аминокпроизводных пиразола с ароматическими кетонами», 1986 р.
13. Десенко Сергій Михайлович. «Циклоконденсация ароматических  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов с азотсодержащими бинуклеофилами», 1987 р.
14. Вакула Володимир Миколайович (разом із І.М.Геллою). «Катионные производные 1-(4-гетерилфенил)-2-пиразолина», 1989 р.
15. Воробйова Надія Петрівна. «Фотохромные диазабициклические системы, содержащие азиридиновый цикл», 1989 р.
16. Естрада Хесус Балтодано. «Циклические непредельные кетоны в реакции с аминами», 1990 р.
17. Ліпсон Вікторія Вікторівна. «Синтез, химические свойства и биологическая активность дигидроазолопиримидинов», 1991 р.
18. Рошаль Олександр Давидович. «Изофлавоны: кислотно-основные и спектральные свойства», 1993 р.
19. Гетманський Микола Олександрович (разом з Десенко С.М.) «Частично гидрированные производные триазолопиримидина и пиразолооксазина», 1994 р.

20. Шишкін Олег Валерійович (разом з Десенко С.М.) «Конформационный анализ и молекулярная структура частично гидрированных азотсодержащих гетероциклов», 1994 р.
21. Ван Юй Лань. «Роль орто-эффектов в кинетике протолиза и димеризации арилртутных соединений», 1995 р.
22. Хват Александр Вікторович. «Реакции 17-кетостероидов, их арилиденпроизводных и модельных соединений с орто-фенилендиамином и 2-аминотиазолином», 1996 р.
23. Комихов Сергій Олександрович (разом з Десенко С.М.). «Дигидропроизводные 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина и новые гетероциклы на их основе», 1997 р.
24. Чебанов Валентин Анатолійович (разом з Колос Н.М.). «Реакции гетероциклизации на основе производных диаминопиримидина и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений», 2000 р.
25. Папонов Борис Володимирович (разом з Колос Н.М.). «Конденсированные гетероциклы – продукты взаимодействия диаминоазолов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами», 2000 р.
26. Кагановський Олександр Семенович (разом з Десенко С.М.). «Синтез, таутомерия и реакции дигидропроизводных имидазо[1,2-*a*]- и 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина», 2000 р.
27. Гладков Євген Станіславович (разом з Десенко С.М.). «1,2,3-Триазоло-[1,5-*a*]пиримидины и их азааналоги», 2001 р.
28. Разак Яя Амаду. «Синтез и стереохимия частично гидрированных производных 2*H*-индазола», 2003 р.
29. Берьозкіна Тетяна Володимірівна (разом з Колос Н.М.). «Формирование шестичленных азатгетероциклов в реакциях  $\beta$ -ароилакриловых кислот с бинуклеофилами», 2004 р.
30. Мирний Андрій Валерійович (разом із І.М.Геллою). «Реакции гетероциклизации на основе дитиометиленовых производных  $\alpha'$ -бензилиденциклоалканонов и их аналогов», 2006 р.
31. Колосов Максим Олександрович. «4-Арил-5-ацетил-3,4-дигидропиримидин-(1*H*)-2-оны и их производные: реакционная способность и методы получения», 2007 р.
32. Марруго Гонсалес Алонсо Хосе. «Халконы, 2-пиразолины и 2,3-дигидро-1*H*-1,5-бензодиазепины, содержащие 8-гидроксихинолиновый фрагмент», 2008 р.
33. Харченко Юлія Володимірівна. «Гетероциклические производные 1,2,4-оксадиазола и их химическая модификация», 2010 р.
34. Детистов Олександр Сергійович. «Бис-гетероциклические системы 1,2,4-оксадиазольного ряда: синтез и реакционная способность», 2012 р.
35. Котляр Володимир Миколайович. «Халконы бензимидазольного и имидазольного рядов: синтез и реакционная способность», 2013 р.
36. Буй Ольга Дмитрівна. «Реакции циклических производных пиримидинтионов с 1,2-бизлектрофилами», 2016 р.

Колосов М.О.  
Дорошенко А.О.  
Мчедлов-Петросян М.О.  
Коробов О.І.

УДК 547.922:541.182.644

**НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНІ ГЕЛЕУТВОРЮВАЧІ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ СТЕРЕОЇДІВ  
ТА ПЕНТАЦИКЛІЧНИХ ТРИТЕРПЕНОЇДІВ****В.В. Ліпсон<sup>\*,†,а</sup>, К.В. Кулик<sup>\*,б</sup>**<sup>\*</sup>ДНУ "НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 60, пр. Науки, 61077, м. Харків<sup>†</sup>ДУ "Інститут проблем ендокринної патології ім. В.Я. Данилевського НАМН України", 10, вул. Алчевських, 61002, м. Харків<sup>‡</sup>Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 4, пл. Свободи, 61022, м. Харківа) ✉ [lipson@ukr.net](mailto:lipson@ukr.net) <https://orcid.org/0000-0003-0922-1785>б) ✉ [karynakulyk@ukr.net](mailto:karynakulyk@ukr.net) <https://orcid.org/0000-0001-9673-281X>

Стаття є оглядом новітніх досягнень у дослідженні низькомолекулярних гелеутворювачів на основі стероїдів – холестерину, естрадіолу, дегідроепіандростерону та пентациклічних тритерпеноїдів – арджунолової, гліциретинової кислот. Ці сполуки застосовуються як компоненти смарт гелів та становлять інтерес для супрамолекулярної хімії. Гелеутворювач (желлятор) – речовина, яка здатна зв'язувати різноманітні розчинники при низькій концентрації, а гель, що у результаті утворюється, має суцільну структуру, реологічні властивості якої подібні до твердих тіл. Нековалентні взаємодії: диполь-дипольні, ван-дер-ваальсові, електростатичні, водневі зв'язки та  $\pi$ -стекинг, розглядають як рушійну силу збирання молекул желлятора з низькою молекулярною масою у волокнисту мережу. На відміну від дослідження гелеутворення полімерів, білків та неорганічних речовин, яке триває не одне десятиріччя, низькомолекулярні органічні желлятори почали активно вивчати лише нещодавно. За хімічною будовою це похідні сечовини, амінокислот, вуглеводів, холестерину і жовчних кислот. На відміну від гелеутворювачів на основі стероїдів, відомості щодо використання пентациклічних тритерпеноїдів для розробки низькомолекулярних желляторів є вкрай обмеженими. Інтерес до таких систем обумовлений тим, що як і стероїди, вони мають розвинену, жорстко організовану нанорозмірну молекулярну платформу, завдяки чому здатні до самоасоціації у полярних і неполярних органічних розчинниках. До того ж наявність у складі молекул цих сполук декількох функціональних груп, які легко піддаються хімічній модифікації, низька токсичність і біосумісність дозволяють розглядати їх як перспективні речовини для фармацевтичної галузі, зокрема для створення м'яких лікарських форм.

**Ключові слова:** органогелі, низькомолекулярні гелеутворювачі, стероїди, тритерпеноїди, холестерин.

Гелі – дисперсні системи, до складу яких входять що найменше два компоненти, один із яких це дисперсійне середовище, а інший – дисперсна фаза, що утворює просторову сітку. Завдяки наявності цієї тривимірної сітки гелі мають механічні властивості дещо подібні до твердих тіл, такі як відсутність текучості, здатність зберігати форму, міцність і здатність до деформації (пластичність і пружність). Гелі бувають різної природи, з дисперсійним водним середовищем – гідрогелі, з органічним – органогелі. Також можна відзначити аерогелі, амбігелі, кріогелі і ксерогелі, які утворюються при висушуванні гелів в залежності від способу сушіння [1,2].

В останні роки зростає інтерес до розробки низькомолекулярних гелеутворювачів для водного та неводного середовища через можливість їх практичного застосування у фотографії, виготовленні біосумісних матеріалів, каталізаторів, сенсорів, доставці ліків, одержанні поліморфних форм активних фармацевтичних інгредієнтів, харчовій промисловості, косметичі, гідрометалургії, видаленні паливно-мастильних забруднень з водою [1-9]. Гелеутворювач (желлятор, желуюча речовина) зазвичай здатний іммобілізувати різноманітні розчинники при низькій концентрації, а гель, який утворився, має суцільну структуру, реологічні властивості якої подібні до твердих тіл. Нековалентні взаємодії, такі як диполь-дипольні, ван-дер-ваальсові, електростатичні, водневі зв'язки,  $\pi$ -стекинг запропоновані як рушійна сила збирання молекул желлятора з низькою молекулярною масою у волокнисту мережу [1-4].

Хоча дослідження гелеутворення за допомогою полімерів, білків та неорганічних речовин, таких як кремнезем або глини добре відомі [4], низькомолекулярні органічні желлятори (НМОЖ) почали активно вивчати лише нещодавно. За хімічною будовою це похідні сечовини, амінокислот, вуглеводів, холестерину і жовчних кислот [10]. Органожеллятори на основі холесте-

рину описані у роботах Weiss R.G. [4] та Shinkai S. et al. [11]. Про гелеутворення за участю похідних жовчних кислот у водних і неводних середовищах повідомлялося у публікаціях [12-14].

За структурними особливостями такі НМОЖ можна розподілити на декілька типів. Це сполуки будови **ALS**, **A(LS)<sub>m</sub>**, **LS** та **LS<sub>m</sub>**, де **A** – ароматичний спейсер, **L** – лінкер, що з'єднує спейсер зі стероїдним залишком **S**, **m** = 2-6. Як правило у складі лінкера є фрагменти, здатні до утворення Н-зв'язків. Прикладами желаторів **LS<sub>2</sub>** типу, які утворюють гелі при розчиненні їх у кількості до 2.5% (мас./об.) за кімнатної температури у триетиламіні, вуглеводнях, бутилацетаті, керосині, дизелі та бензині є похідні холестерину **1-7**, наведені на рис.1. Автори публікації [15], виходячи з даних скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), дифракції рентгенівських променів та вимірювань кругового дихроїзму, стверджують, що наявність у складі лінкерів двох хіральних центрів підвищує здатність наведених НМОЖ до самозбирання. Наявність міжмолекулярних Н-зв'язків підтверджена даними ІЧ- та <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопії. А заміна аланінових фрагментів на фенілаланінові сприяє утворенню гелю при розчиненні сполуки **5** у толуолі або ксилолі навіть при 0°C [16].

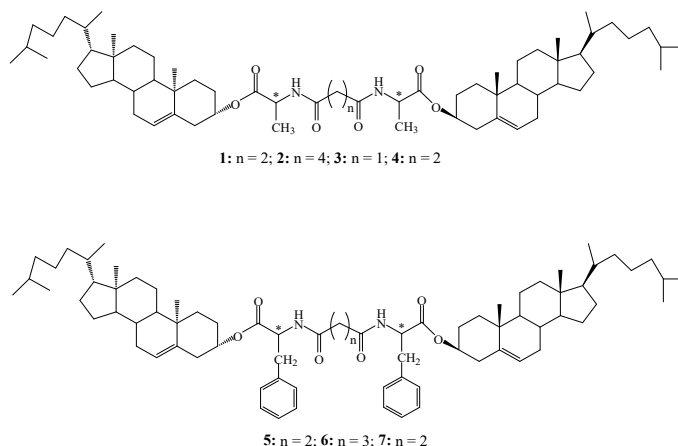


Рис. 1. Желатори на основі холестерину будови **LS<sub>2</sub>** з хіральними лінкерами

НМОЖ **8** загальної будови **A(LS)<sub>2</sub>**, представлений на рис. 2, утворює гель у ксилолі при концентрації 2.5% (мас./об.) за кімнатної температури. Сполуки **9**, **10**, які мають у складі лінкерів більшу кількість груп NH, здатні до гелеутворення не лише у ксилолі а також у CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, толуолі за тих же умов. Автори дослідження [16] відзначають, що підвищена кількість центрів утворення водневих зв'язків сприяє спонтанній желяції при низьких температурах.

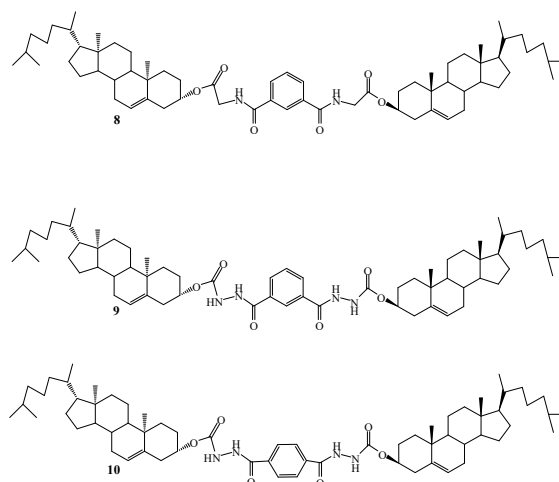


Рис. 2. Желатори на основі холестерину будови **A(LS)<sub>2</sub>**

Тонкі плівки на основі НМОЖ – це нові смарт матеріали з потенційним застосуванням у датчиках, сонячних елементах, ліках, електронних/фотоелектронних пристроях та інших

високотехнологічних продуктах. Fang, X. H. et al. вдалося знайти невелику кількість НМОЖ, які демонструють властивості і геле-, і плівкоутворення [17,18]. Серія оригінальних похідних холестерину з фероценом (Fc) як спейсером була розроблена та синтезована. Серед цих сполук будови ALS похідна **11** (рис.3) є більш ефективним желатором, ніж її аналоги з довгими лінкерами, що з'єднують холестеринову молекулярну платформу з Fc-фрагментом. Цей НМОЖ утворює гель у циклогексані й  $CCl_4$  за кімнатної температури при концентрації 0.09 і 0.2 мас.% відповідно. Гель **11**/циклогексан демонструє певні особливості фазових переходів, які реалізуються при температурному, окислювально-відновному (у присутності  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  спостерігається перехід гель  $\rightarrow$  золь, а при додаванні гідрозину – золь  $\rightarrow$  гель), механічному та ультразвуковому контролі. Система **11**/циклогексан здатна також утворювати плівки.

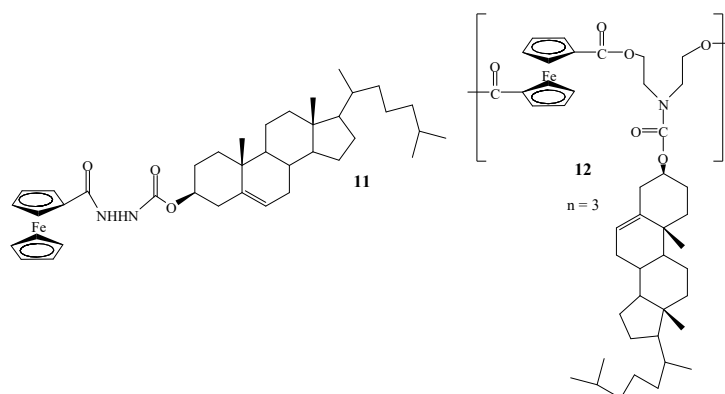


Рис. 3. Похідні холестерину з фероценом, здатні до геле- і плівкоутворення

Гелеутворювач **12** (рис.3) з декількома холестериновими та Fc-фрагментами очікувано виявив підвищену здатність до геле- і плівкоутворення. Циклічні вольтамперометричні вимірювання показали, що ця сполука демонструє кращі результати щодо електрохімічної стабільності у порівнянні з іншими Fc-похідними холестерину, в яких є тільки один Fc-фрагмент і одна або дві холестеринові платформи. Зокрема, центр окислення у складі олігомеру **12** має незвичайно високий потенціал у 1.81 В. Плівка з розглянутої речовини має шарувату структуру [18].

Похідні холестерину **13-15** із залишком глюконової кислоти у складі молекули (рис. 4) ефективно зв'язують ксилол при концентраціях 0.090, 0.022 і 0.016% (мас./об.) відповідно [19]. Гелеві плівки можна легко приготувати шляхом введення гарячого розчину ксилолу з похідними **13** або **14**, **15** в плівкову форму, а потім охолодити розчин до кімнатної температури. Ці плівки також стабільні у вологому стані і можуть трохи розтягуватися.

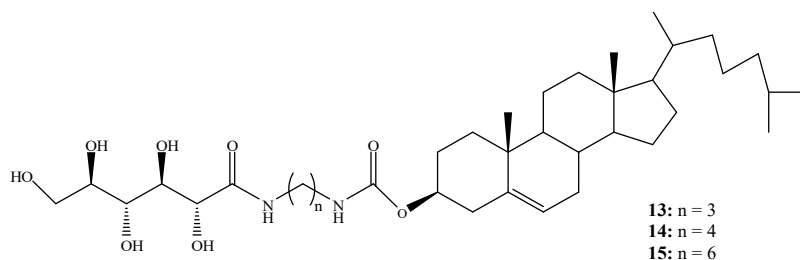


Рис. 4. Желятори – похідних холестерину і глюконової кислоти будови LS

Похідна сульфонілгідрозону **16** з холестериновим фрагментом у складі молекули (рис. 5) загальної будови ALS, синтезована як гелеутворювач для виявлення аніонів та адсорбції барвників [20]. Цей НМОЖ утворює стабільний гель з ДМСО- $H_2O$ .

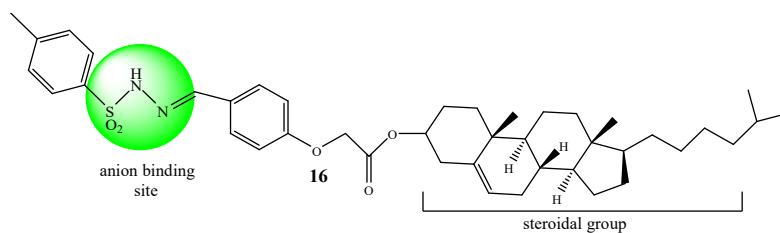


Рис. 5. Структура НМОЖ з аніонозв'язуючим фрагментом

Сприяють гелеутворенню міжмолекулярний Н-зв'язок сульфонамідних груп і гідрофобна взаємодія між холестериновими платформами. Дані СЕМ ксерогелю свідчать про наявність паличкоподібної волокнистої структури. Реологічні дослідження гелю виявляють в'язкопружну природу матеріалу. Гель демонструє селективну реакцію на іони  $\text{CN}^-$  та  $\text{F}^-$  (у складі тетрабутиламонійних солей,  $c = 0.2 \text{ M}$ ), які викликають фазовий перехід гель  $\rightarrow$  золь. Гель також є потужним засобом адсорбції та видалення з води аніонних барвників, таких як еритрозин В та уранін. Експеримент з колонкою, заповненою таким гелем, продемонстрував досить високу одноразову ефективність видалення еритрозину В, що свідчить про певну перспективність застосування зазначеного НМОЖ в очищенні води від аніонних органічних забруднювачів.

Прикладом НМОЖ на основі холестерину будови ALS є й сполука **17** на рис. 6, яка у присутності меламіну утворює стабільні гелі у 1,4-діоксані та суміші ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) [21].

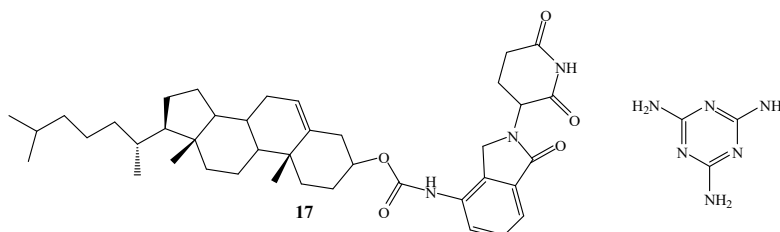


Рис. 6. НМОЖ з холестериновим та леналідомідним фрагментами у складі молекули

Автори дослідження наголошують на переважній ролі Н-зв'язків між глутаримідними фрагментами трьох молекул холестеринового кон'югату з однією молекулою меламіну у формуванні стабільного гелю. При цьому аміногрупи меламіну виступають протонодонорами для карбонільних атомів кисню, а атоми азоту триазинового циклу – протоноакцепторами іміногрупи глутаримідного замісника [21].

Гомологи **18** і **19** (рис. 7) на основі азобензолу та холестерину з різною довжиною алкільного ланцюга у лінкері розроблені авторами роботи [22] як желатори типу ALS, синтезовані та їх будова доведена за допомогою ІЧ та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії. З двох похідних, сполука **19** виступила як більш ефективний гелеутворювач, ніж **18**, оскільки **19** формувала гелі з більшим набором розчинників. Показано, що критична концентрація гелеутворення сполуки **19** була меншою у порівнянні концентрацією **18** у такій же самій системі розчинників.

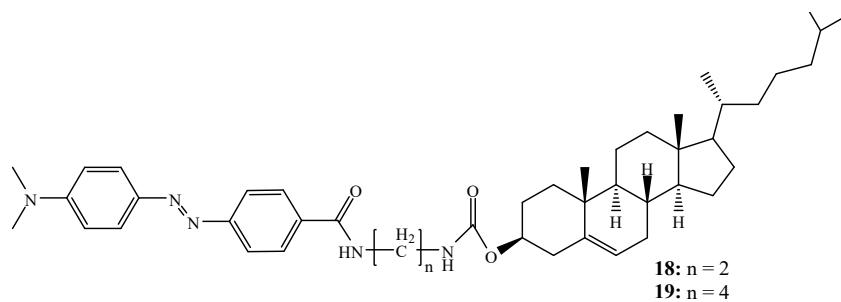
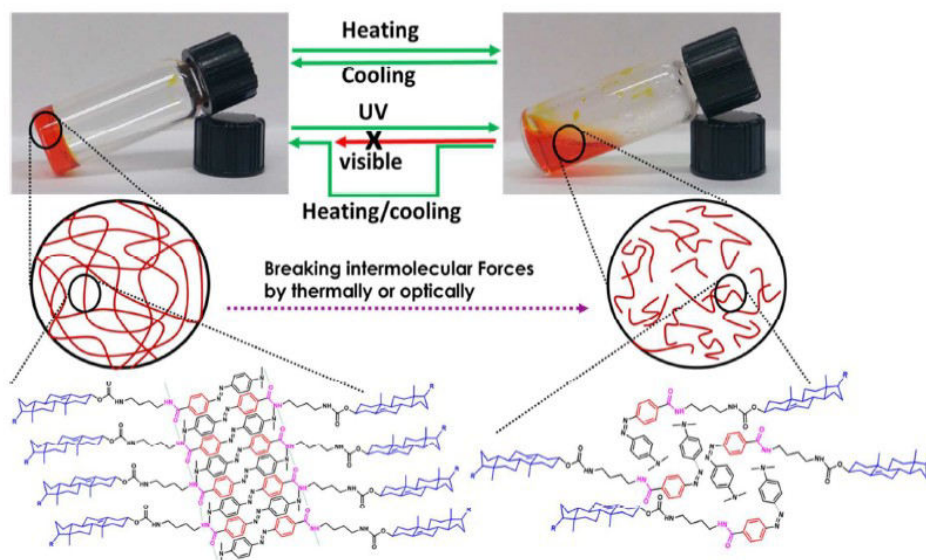


Рис. 7. НМОЖ будови ALS на основі азобензолу та холестерину

Морфологічний аналіз гелів на основі НМОЖ **18**, **19** за допомогою СЕМ та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) показав, що **19** демонструє волокнисті структури, тоді як **18**

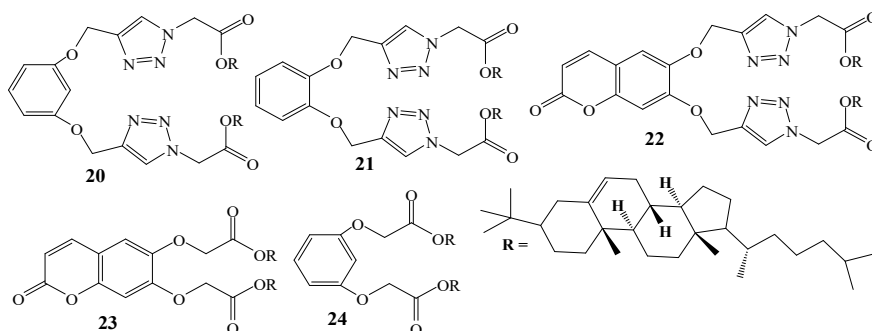
притаманні сферичні наночастинки. Ван-дер-ваальсова взаємодія між холестериновими платформами, водневий зв'язок між амідними фрагментами та  $\pi$ - $\pi$  стекінг між азобензольними ланками виявилися рушійною силою агрегації та утворення гелю, що було підтверджено даними температурно-залежних ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів. Підвищення температури гелів позначилося на зсувах сигналів протонів у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, а також на положенні смуг поглинання у ІЧ спектрах, що вказує на зміни у характері міжмолекулярної взаємодії і переходу гель  $\rightarrow$  золь. Перетворення гель  $\rightarrow$  золь відбувалося і під дією УФ-опромінення ( $\lambda = 254$  нм) через *транс/цис*-ізомеризацію азобензольного фрагмента. Проте перехід *цис/транс* виявився незворотним навіть при тривалому впливі видимого світла ( $\lambda = 450$  нм) з причини стабілізації *цис*-ізомеру за рахунок утворення міжмолекулярного Н-зв'язку між амідною групою азобензолу і атомом азоту диметиламіногрупи (рис. 8). Отже, гелеутворенням можна керувати шляхом нагрівання та охолодження *цис*-ізомерної форми, але не при фотоперетвореннях.



**Рис. 8.** Вплив на міжмолекулярні контакти у гелі на основі НМОЖ **18**, **19**, температури та UV/Vis опромінення

Проведені авторами цієї роботи зіставлення розрахункових даних щодо геометричних параметрів молекул **18** і **19** з результатами рентгеноструктурного аналізу ксерогелів, одержаних з ксилолу, показали їх збіг. А міжшарові відстані склали 1.78 та 1.85 нм для **18** та **19** відповідно. Виходячи з цього було запропоновано наступний механізм агрегації. Для уможливлення  $\pi$ - $\pi$  стекінгу азобензольних ланок, ван-дер-ваальсової взаємодії між холестериновими платформами і Н-зв'язку між амідними фрагментами молекули **18** та **19** повинні бути згорнутими. Конформація складчастої структури покладає в основу молекули амідну групу з боку азобензольної ланки, і при такому розташуванні вона діє як донор протону, сприяючи формуванню шарів. Результати диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та поляризаційної оптичної мікроскопії (ПОМ) показали, що обидва гелеутворювача під час циклів нагрівання та охолодження демонстрували зернисту текстуру подібну до нематичної мезофази. Розглянуті желатори виявили здатність до фазово-селективного гелеутворення у сумішах розчинників. Це передбачає можливість їх застосування для поділу та очистки останніх [22].

Розвиток методології “click”-хімії суттєво вплинув на підходи до конструювання нових гелеутворювачів. Все більш популярними стають 1,2,3-триазольні лінкери для поєднання стероїдних та пентациклічних тритерпеноїдних молекулярних платформ з ароматичними спейсерами. Це обумовлено не тільки синтетичною доступністю методу, а й здатністю 1,2,3-триазолу до утворення Н-зв'язків. Приклади желаторів такої будови наведено на рис. 9 [23].

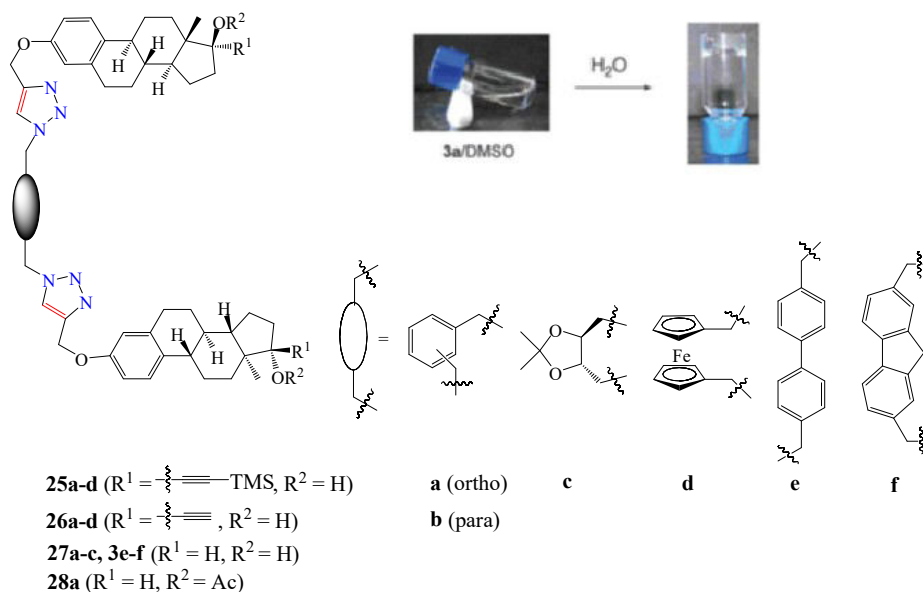


**Рис. 9.** НМОЖ будови  $A(LS)_2$ , де **A** – двохатомний фенол або дигідроксикумарин, **L** –  $N^1$ -4-дизаміщений 1,2,3-триазол, а **S** - холестерин

Бістриазоли **20-22** (рис. 9) утворюють гелі з сумішшю розчинників  $CHCl_3-CH_3OH$  (2 : 1). Навпаки, сполуки **23** і **24**, які не містять триазольних циклів, не здатні до гелеутворення за подібних умов і, таким чином, підтверджують істотну роль триазольного фрагмента у формуванні органогелю. У той час як гель з НМОЖ **20** виявляє іони  $Cu^{2+}$  ( $Cu(ClO_4)_2$ ,  $c = 0.2$  M), демонструючи фазове перетворення з гелю на золь, гелі, отримані зі сполук **21** і **22**, зазнають аналогічних фазових перетворень у присутності іонів  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  і  $Hg^{2+}$ . Такі зміни дозволяють візуалізувати наявність відповідних іонів металів. Крім того, флуоресцентне титрування НМОЖ **22** розрізняє іони  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  та  $Ag^+$ , виявляючи різну ефективність гасіння [23].

Шляхом “click”-реакцій синтезовано нове сімейство похідних естрадіолу **25-36** (рис. 10-12) [24]. Найбільш ефективними желяторами у суміші ДМСО- $H_2O$  (3:1) виявилися сполуки будови **26a,b** та **27e,f** у діапазоні концентрацій (1.5-2.3 мг/мл). Кон’югати **27a** (2.3 мг/мл) і **27b** (3.0 мг/мл) були також ефективними гелеутворювачами, хоча і трохи гіршими ніж сполука **26a**. Тобто, кінцевий потрійний зв’язок, розташований у положенні  $C^{17}$ , не мав вирішального значення для гелеутворення. Втім, у випадку похідних **26c,d** та **27c,d** зміна фенольних спейсерів на тадольний або фероценільний привела до повної втрати здатності до гелеутворення у будь-яких з апробованих водно-органічних сумішах. Ацетилювання  $C^{17}$ -ОН групи (сполука **28a**) взагалі веде до втрати розчинності.

З метою визначення мінімальних структурних вимог необхідних для гелеутворення, автори роботи [24] синтезували серію сполук з фенільними **29, 30** та піренільними **31, 32** спейсерами (рис. 11). Однак, ані фенільні **29, 30**, ані піренільні **31, 32** похідні не утворювали гелі з жодним з випробуваних розчинників.



**Рис. 10.** Сімейство НМОЖ будови  $A(LS)_2$  – похідні естрадіолу



Кон'югати **33a,b** та **34** (рис. 11) виявилися малорозчинними в усіх випробуваних розчинниках і не утворювали гелів.

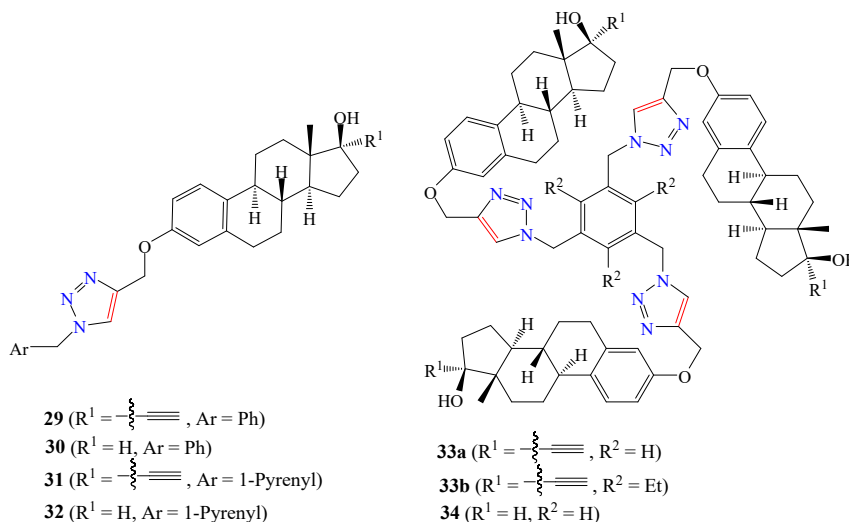


Рис. 11. Потенційні НМОЖ будови ALS та A(LS)<sub>3</sub> – похідні естрадіолу

Ці результати суттєво контрастують з даними, отриманими при вивченні симетричної похідної естрадіолу **35** (рис.12), яка утворювала гель у суміші ДМСО-Н<sub>2</sub>О (3:1) при низьких концентраціях – 0.37 мг/мл (0.04 мас.%). Крім того, кон'югат **35** виступав желятором для широкого набору сумішей розчинників (ДМСО, ДМФА, ДМА, N-метилпіролідон, Ру, АсОН і діоксан) з водою. Ці результати демонструють, що сполука **35** є набагато ефективнішою ніж її дизаміщені аналоги. Фактично вона іммобілізувала водні розчинники (ДМСО, ДМФА, ДМА, N-метилпіролідон) при концентраціях нижче 1.0 мг/мл і тому потрапила у категорію «супер-желяторів» [24].

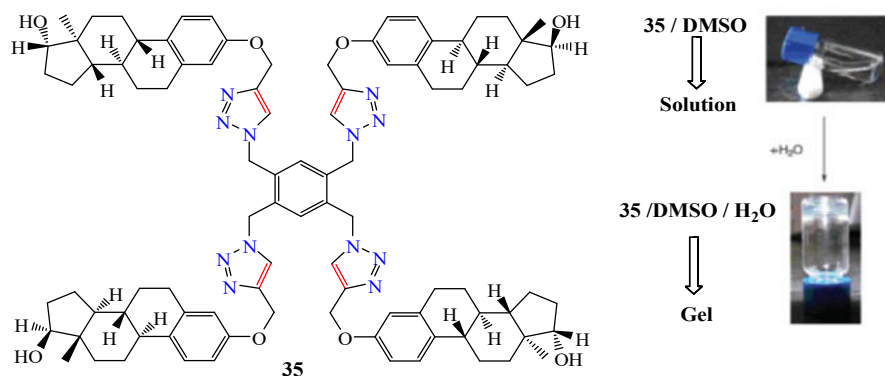
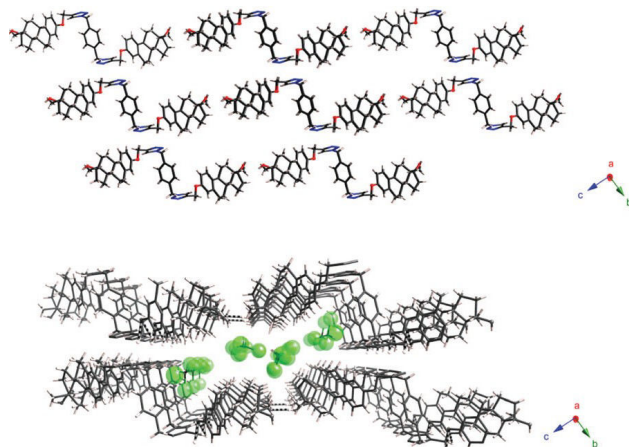


Рис. 12. НМОЖ будови A(LS)<sub>4</sub> – похідна естрадіолу

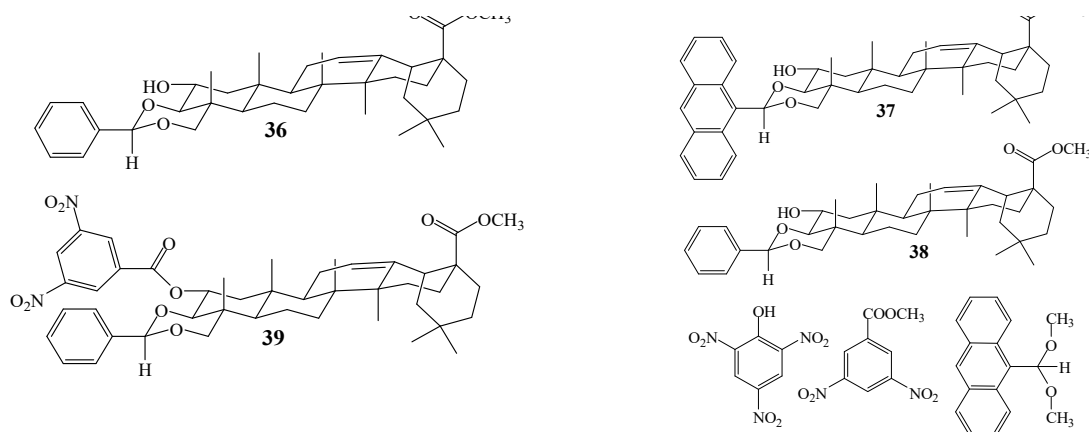
У даній публікації запропоновано і можливу модель агрегації для С<sub>2</sub> симетричних желяторів у СНСl<sub>3</sub>, виходячи з молекулярної структури сполуки **27b**, встановленої за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 13). У кристалі кон'югат **27b** утворює ланцюги через водневі О–Н...О зв'язки між кінцевими гідроксильними групами. Ці ланцюги об'єднуються у щільні площини за рахунок С(бензол)–Н...О, С(метилен)–Н...N та С(триазол)–Н...π взаємодії. Площини, у свою чергу, формують шари шляхом С(метилен)–Н...N і π...π стекингу триазольних фрагментів з середньою міжплощинною відстанню 3.5–3.6 Å. У кристалі шари утворюють порожнечі приблизно у 643 Å, до яких можуть потрапляти молекули розчинника. Проте, недоліком цієї моделі самозбирання гелеутворювача є те, що монокристал одержано із суміші розчинників СНСl<sub>3</sub>-MeOH-гексан з іншою природою порівняно із гелевим матриксом. На думку авторів [24], формування гелю зумовлено дисперсійними взаємодіями між фрагментами естрадіолу, що сприяє π-стекингу гетероароматичних складових лінкерів, а потім

гідроксильні групи при  $C^{17}$  атомі за рахунок Н-зв'язків забезпечують паралельне розташування ланцюгів. У такий спосіб утворюються масиви супрамолекулярних полімерних ланцюгів, які далі збираються у волокна.



**Рис.13** Упаковка молекул сполуки **27b** у кристалі: (зверху) – розташування шарів уздовж  $a$  осі (молекули розчинника не приведені для наочності); (внизу) – порожнеча вздовж осі  $a$ , з молекулами розчинника

На відміну від НМОЖ на основі стероїдів, відомості щодо використання пентациклічних тритерпеноїдів для розробки низькомолекулярних гелеутворювачів є вкрай обмеженими. Інтерес до таких систем обумовлений тим, що як і стероїди, вони мають розвинену, жорстко організовану нанорозмірну молекулярну платформу, завдяки чому здатні до самоасоціації у полярних і неполярних органічних розчинниках. Один з перших прикладів желаторів на основі тритерпеноїду олеананового ряду – арджунолової кислоти, описаний у роботах Ваг В. et al [25, 26]. За типом об'єднання фрагментів у сполуках **36-39** це НМОЖ загальної будови **ALS**, де роль спейсера виконують арильні замісники, а лінкера – діоксанове кільце, сформоване у результаті взаємодії вихідної кислоти з ароматичним альдегідом (рис.14). Антриліден похідна у присутності електронодефіцитних ароматичних сполук утворює гелі з широким набором розчинників. За наявності у розчиннику пікринової кислоти гелеутворення супроводжується зміною кольору від жовтого до темно-червоного [27].



**Рис. 14.** НМОЖ– похідні арджунолової кислоти та електронодефіцитні ароматичні сполуки – компоненти гелів

Метод “click”-реакцій був застосований і при формуванні 1,2,3-триазольного лінкера у синтезі нового НМОЖ **40** на основі гліцеретинової кислоти і урацилу (рис. 15) [28]. Гелеутворення у  $CH_2Cl_2$ ,  $CCl_4$ , 1,2-дихлоретані та 1,3-дибромопропані спостерігалось у діапазоні концентрацій сполуки **40** 0.33 – 3.8 г/100  $cm^3$  в залежності від розчинника. На фазовий перехід гель  $\rightarrow$  золь впливали як катіони, так і аніони, такі як  $F^-$  і  $Hg^{2+}$ . Кон'югат гліцеретинової

кислоти з урацилом **41**, який не містить триазольного фрагмента, здатності до гелеутворення не виявив. Автори цього дослідження допускають у подальшому використання у фармацевтичній промисловості для створення м'яких матеріалів похідних гліцеринової кислоти, подібних до сполуки-гібриду **40**, з низькою токсичністю, біосумісністю і певною біоактивністю.

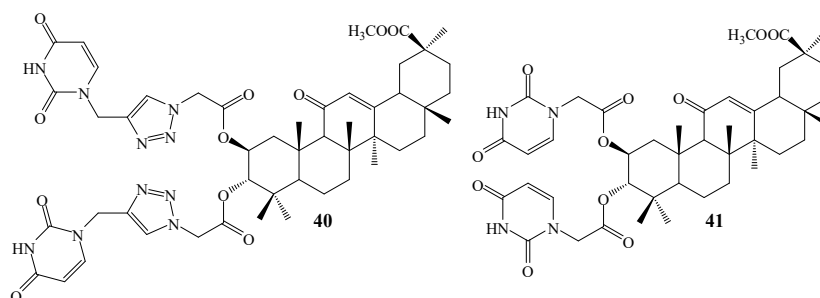


Рис. 15. НМОЖ на основі гліцеринової кислоти і урацилу

З метою одержання компонентів смарт гелів на основі андростанової молекулярної платформи у роботі [29] методами «click»-хімії синтезовано кон'югати дегідроепіандростерону **42a-c** (рис. 16).

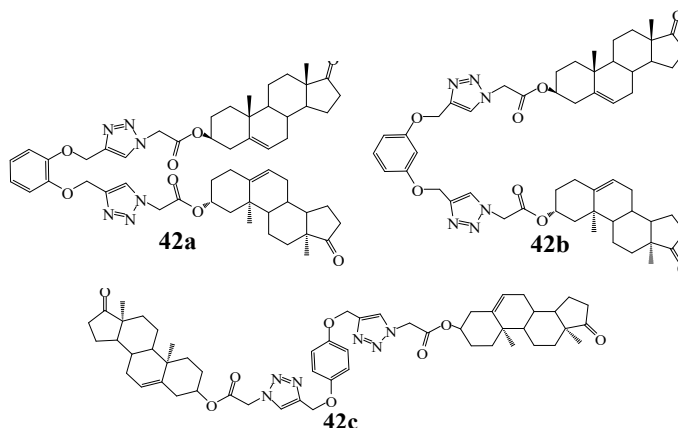


Рис. 16. НМОЖ загальної будови  $A(LS)_2$  – похідні дегідроепіандростерону

За результатами дослідження здатності речовин **42a-c** до утворення гелів у протонних та апротонних розчинниках встановлено, що 1,2,3-триазольні похідні дегідроепіандростерону **42b**, **42c** із резорциновим та гідрохіноновим спейсерами у складі молекул відповідно, утворюють стабільні гелі у циклогексанолі. У MeOH, EtOH і у суміші MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 : 1) ці кон'югати, а також ізомер **42a** дають нестабільні гелі, які з часом зазнають розшарування з поступовим формуванням осаду відповідної сполуки (рис. 17). У ксилолі та толуолі відбувається набухання сполук **42a-c**, але гель не займає весь об'єм розчинника.



Рис. 17. а – сполука **42c** у циклогексанолі; б – розшарування гелю зі сполуки **42a** у суміші MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 : 1)

Зображення СЕМ демонструють різну мікроструктуру ксерогелів, одержаних вилученням розчинників з гелів на основі желаторів **42a-c** (рис.18). Так, гель на основі сполуки **42a**, після видалення MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перетворюється на аморфний порошок з неоднорідною структурою. Архітектура цього ксерогелю представлена волокнами шириною 10 нм. Ксерогель **42b** має морфологію пластівців з більш тонкою структурою. Найбільш стійкий гель, утворений сполукою **42c** у циклогексанолі, після видалення розчинника перетворюється на ксерогель, який представляє собою щільну плівку без морфологічних ознак (тільки шорсткість поверхні та сліди руйнування).

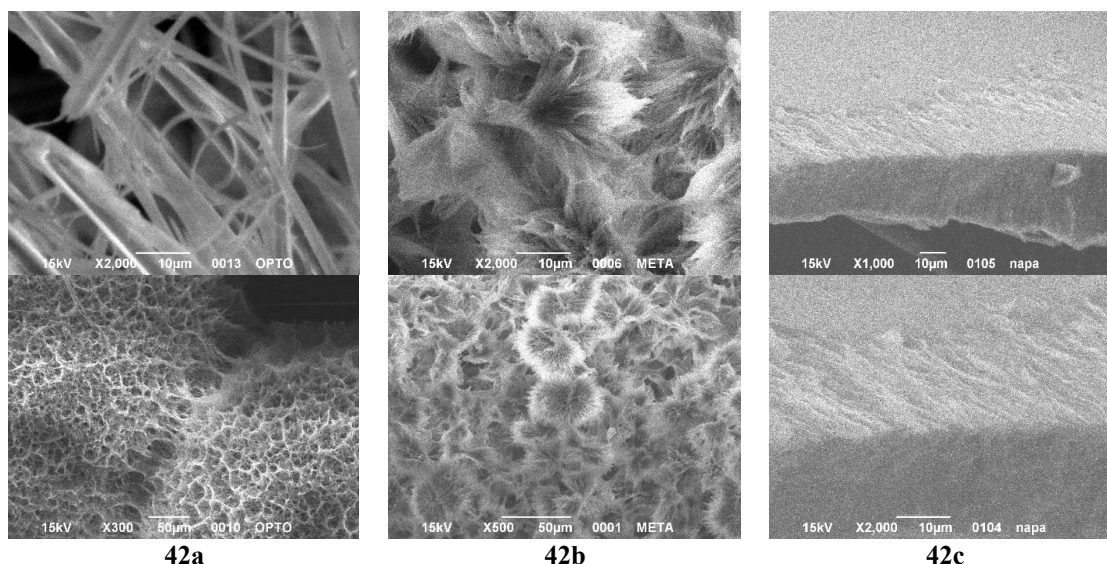


Рис. 18. Результати СЕМ для ксерогелів зі сполук **42a-c**

У пошуках теоретичного підходу, здатного передбачити гелеутворення, ізомери **42a-c** досліджено у шести розчинниках (H<sub>2</sub>O, EtOH, суміші MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, циклогексанол, MeCN, толуол) за допомогою методу молекулярної динаміки та квантової хімії і на цьому підґрунті створено модель для низькомолекулярного гелеутворювача, яка включає ароматичний спейсер, поєднаний за допомогою 1,2,3-триазольного лінкера з ліпофільною молекулярною платформою дегідроепіандростерону [29].

Одержані результати свідчать про існування двох шляхів гелеутворення – за рахунок дисперсійної взаємодії стероїдних фрагментів (переважний енергетичний внесок) та стекігу триазольних лінкерів (вдвічі менше за енергією). Внесок кожного з чинників у процес формування гелю залежить як від спейсера, так і від розчинника, в якому НМОЖ розчиняється. Менш полярні розчинники краще «розгортають» молекули гелеутворювача, що, імовірно, може бути однією з передумов для успішного утворення гелю.

Орієнтація «голова до хвоста» в одній тій самій молекулі є найменш вірогідною, втім при міжмолекулярній взаємодії її внесок може збільшуватися. Молекули *орто*-ізомеру **42a** здатні «сплітатися» одна з одною виключно зі стеричних причин. При цьому відстані між стероїдними платформами будуть короткими, а їх орієнтація – паралельною, що, у свою чергу, повинно приводити до товстих волокон і великих гелевих комірок. Так, на СЕМ-зображенні ксерогелю **42a** (рис.18) присутні достатньо товсті стійкі волокна з великими проміжками між ними.

Коли ароматичний спейсер надає більше свободи термінальним фрагментам молекули, як у випадку *мета*- і *пара*-ізомерів, відстань між стероїдними платформами суттєво збільшується і вони втрачають паралельну орієнтацію. Молекули, імовірно, поєднуються між собою шляхом коалесценції термінальних замісників. Це веде до формування більш тонких щільно розташованих волокон. СЕМ-зображення ксерогелю з *пара*-ізомеру **42c** (рис. 18) демонструє майже ідеальний випадок щільної плівки. В той же час як зображення СЕМ ксерогелю з *мета*-ізомеру **42b** на рис.18 демонструє проміжний тип гелеутворення [29].

Отже, аналіз наукової літератури, присвяченої синтезу НМОЖ на основі природних молекулярних платформ, свідчить, що найбільш дослідженими є похідні холестерину та його

метаболітів (холевих кислот, естрадіолу, дегідроепіандростерону). Лише у декількох роботах розглянуто желатори, у складі яких присутні фрагменти пентациклічних тритерпеноїдів – арджунолової або гліцеритинової кислот. Гелеутворювачі на базі інших представників цієї групи, зокрема похідних лупанового ряду (бетуліну, бетулонової кислоти), не описані. Тому набір сполук потенційно придатних для конструювання нових НМОЖ далеко не вичерпаний, а доступність і відновлюваність природних джерел тритерпеноїдів, їх енантіомерна чистота, наявність у складі нанорозмірного остову декількох реакційних центрів, які доволі легко піддаються хімічній модифікації, робить їх привабливими об'єктами як для пошуку нових компонентів функціональних матеріалів – смарт гелів та гелевих плівок, так і для розвитку інших напрямків супрамолекулярної хімії.

### References

1. Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular gels: Functions and uses. *Chemical Society Reviews*. **2005**, *34*, 821-836. <https://doi.org/10.1039/B417081B>.
2. Steed, J. W. Anion-tuned supramolecular gels: a natural evolution from urea supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*. **2010**, *39*, 3686-3699. <https://doi.org/10.1039/b926219a>.
3. George, M.; Weiss, R. G. Molecular organogels. Soft matter comprised of low-molecular-mass organic gelators and organic liquids. *Accounts of Chemical Research*. **2006**, *39*, 489-497. <https://doi.org/10.1021/ar0500923>.
4. Weiss, R.G.; Terech, P. Molecular gels: Materials with self-assembled fibrillar networks. The Netherlands: Academic Press. **2006**.
5. Foster, J. A.; Piepenbrock, M-O. M.; Lloyd, G. O.; Clarke, N.; Howard, J. A. K.; Steed, J. W. Anion-switchable supramolecular gels for controlling pharmaceutical crystal growth. *Nature Chemistry*. **2010**, *2*, 1037-1043. <https://doi.org/10.1038/nchem.859>.
6. Hirst, A. R.; Escuder, B.; Miravet, J. F.; Smith, D. K. High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices. *Angewandte Chemie International Edition*. **2008**, *47*, 8002-8018. <https://doi.org/10.1002/anie.200800022>.
7. Sahoo, S.; Kumar, N.; Bhattacharya, C.; Sagiri, S. S.; Jain, K.; Pal, K.; Ray, S.S.; Nayak, B. Organogels: Properties and applications in drug delivery. *Designed Monomers and Polymers*. **2011**, *14*, 95-108. <https://doi.org/10.1163/138577211X555721>.
8. Dawn, A.; Shiraki, T.; Haraguchi, S.; Tamaru, S.-I.; Shinkai, S. What kind of “soft materials” can we design from molecular gels? *Chemistry: An Asian Journal*. **2011**, *6*, 266-282. <https://doi.org/10.1002/asia.201000217>
9. Goyal, H.; Pachisia, S.; Gupta, R. Systematic design of a low molecular weight gelator and its application in the sensing and retention of residual antibiotics. *Crystal Growth and Design*. **2020**, *20*, 6117-6128. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00820>.
10. KaiQiang, L.; PanLi, H.; Yu, F. Progress in the studies of low-molecular mass gelators with unusual properties. *Science China Chemistry*. **2011**, *54*, 575-585. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4250-x>.
11. Kawano, S.; Fujita, N.; van Bommel, K. J. C.; Shinkai, S. Pyridine-containing cholesterols as versatile gelators of organic solvents and the subtle influence of Ag(I) on the gel stability. *Chemistry Letters*. **2003**, *32*, 12-13. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.12>.
12. Hishikawa, Y.; Sada, K.; Watanabe, R.; Miyata, M.; Hanabusa, K. A novel class of organogelator based on N-isopropylcholamide and the first observation of fibrous colloidal aggregates. *Chemistry Letters*. **1998**, 795-796. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.795>.
13. Maitra, U.; Kumar, V.P.; Chandra, N.; D'Souza, L.J.; Prasanna M. D.; Raju, A. R. First donor-acceptor interaction promoted gelation of organic fluids. *Chemical Communication*. **1999**, 595-596. <https://doi.org/10.1039/A809821B>.
14. Pospieszny, T.; Koenig, H.; Kowalczyk, I.; Brycki, B. Synthesis, spectroscopic and theoretical studies of new quasi-podands from bile acid derivatives linked by 1,2,3-triazole rings. *Molecules*. **2014**, *19*, 2557-2570. <https://doi.org/10.3390/molecules19022557>.

15. Peng, J. X.; Liu, K. Q.; Liu, J.; Zhang, Q. H.; Feng, X. L.; Fang, Y. New dicholesteryl-based gelators: chirality and spacer length effect. *Langmuir*. **2008**, *24*, 2992-3000. <https://doi.org/10.1021/la703672u>.
16. Peng, J.X.; Liu, K.Q.; Liu, X.F.; Xia, H.Y.; Liu, J.; Fang, Y. New dicholesteryl-based gelators: gelling ability and selective gelation of organic solvents from their mixtures with water at room temperature. *New Journal of Chemistry*. **2008**, *32*, 2218-2224. <https://doi.org/10.1039/B807576J>.
17. Liu, J.; He, P.L.; Yan, J.L.; Fang, X.H.; Peng, J.X.; Liu, K.Q.; Fang Y. An organometallic super-gelator with multiple-stimulus responsive properties. *Advanced Materials*. **2008**, *20*, 2508-2511. <https://doi.org/10.1002/adma.200703195>.
18. Yan, J.L.; Liu, J.; Sun, Y.H.; Jing, P.; He, P.L.; Gao, D.; Fang, Y. Oligo (FcDC-co-CholDEA) with ferrocene in the main chain and cholesterol as a pendant group-Preparation and unusual properties. *J Phys Chem B*. **2010**, *114*, 13116-13120. <https://doi.org/10.1021/jp1032838>.
19. Gao, D.; Xue, M.; Peng, J.X.; Liu, J.; Yan, N.; He, P.L.; Fang, Y. Preparation and gelling properties of sugar-contained low-molecular-mass gelators: combination of cholesterol and linear glucose. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 2961-2968. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.02.070>.
20. Panja, A.; Ghosh, S.; Ghosh, K. A sulfonyl hydrazone cholesterol conjugate: gelation, anion interaction and its application in dye adsorption. *New Journal of Chemistry*. **2019**, *43*, 10270-10277. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05613G>.
21. Gao, A.; Li, Y.; Lv, H.; Liu, D.; Zhao, N.; Ding, Q.; Cao, X. Melamine tunable effect in a lenalidomide-based supramolecular self-assembly system via hydrogen bonding. *New Journal of Chemistry*. **2017**, *41*, 7924-7931. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01374D>.
22. Kuo, S.-Y.; Liu, C.-Y.; Balamurugan, R.; Zhang, Y.-S.; Fitriyani, S.; Liu, J. H. Dual-responsive ALS-type organogelators based on azobenzene-cholesteryl conjugates and their self-assemblies. *New Journal of Chemistry*. **2017**, *41*, 15555-15563. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03059B>.
23. Ghosh, K.; Panja, A.; Panja, S. Cholesterol appended bis-1,2,3-triazoles as simple supramolecular gelators for the naked eye detection of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions. *New Journal of Chemistry*. **2016**, *40*, 3476-3483. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02771C>.
24. Ramírez-López, P.; de la Torre, M. C.; Asenjo, M.; Ramírez-Castellanos, J.; González-Calbet, J. M.; Rodríguez-Gimeno, A.; Sierra, M. A. A new family of “clicked” estradiol-based low-molecular-weight gelators having highly symmetry-dependent gelation ability. *Chemical Communications*. **2011**, *47*, 10281-10283. <https://doi.org/10.1039/C1CC13251B>.
25. Bag, B. G.; Maity, G. C.; Pramanik, S. R. A terpenoid-based gelators: the first arjunolic acid derived organogelator for alcohols and mixed solvents. *Supramolecular Chemistry*. **2005**, *17*, 383-385. <https://doi.org/10.1080/10610270500114640>.
26. Bag, B. G.; Dinda, S. K.; Dey, P. P.; Mallia, V. A.; Weiss, R. G. Self-assembly of esters of arjunolic acid into fibrous networks and the properties of their organogels. *Langmuir*. **2009**, *25*, 8663-8671. <https://doi.org/10.1021/la8042796>.
27. Bag, B. G.; Maity, G. C.; Dinda, S. K. Donor-acceptor interaction promoted gelation: visual observation of color change. *Organic Letters*. **2006**, *8*, 5457-5461. <https://doi.org/10.1021/ol062035v>.
28. Lu, J.; Hu, J.; Song, Y.; Ju, Y. A new dual-responsive organogel based on uracil-appended glycyrrhetic acid. *Organic Letters*. **2011**, *13*, 3372-3375. <https://doi.org/10.1021/ol201129y>.
29. Zhikol, O.A.; Shishkina, S.V.; Lipson, V.V.; Semenenko, A.N.; Mazepa, A.V.; Borisov, A.V.; Mateychenko, P.V. Low molecular weight supramolecular dehydroepiandrosterone-based gelators: synthesis and molecular modeling study. *New Journal of Chemistry*. **2019**, *43*, 13112-13121. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01390C>

Надіслано до редакції 21 вересня 2021 р.

В.В. Липсон<sup>\*\*\*</sup>, К.В. Кулик<sup>\*</sup>. Низкомолекулярные гелеобразователи на основе производных стероидов и пентациклических тритерпеноидов.

<sup>†</sup>ГНУ "НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, 60, пр. Науки, 61077, г. Харьков,

<sup>‡</sup>ГУ "Институт проблем эндокринной патологии им. В.Я. Данилевского НАМН Украины", 10, ул. Алчевских, 61002, г. Харьков.

<sup>\*</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 4, пл. Свободы, 61022, г. Харьков,

В статье представлен обзор достижений в исследовании низкомолекулярных гелеобразователей на основе стероидов – холестерина, эстрадиола, дегидроэпиандростерона и пентациклических тритерпеноидов – арджуноловой, глицирретиновой кислот. Эти соединения выступают компонентами смарт гелей и представляют интерес для супрамолекулярной химии. Гелеобразователь (желатор) – вещество способное при низкой концентрации связывать разнообразные растворители, а гель, который при этом образуется, имеет целостную структуру, реологические свойства которой подобны твердому телу. Нековалентные взаимодействия: диполь-дипольные, ван-дер-ваальсовы, электростатические, водородные связи и π-стекинг рассматривают как движущую силу формирования низкомолекулярным желатором волокнистой сетки. В отличие от гелеобразования с участием полимеров, белков, неорганических веществ, которые продолжаются не одно десятилетие, низкомолекулярные органические желаторы начали активно изучать лишь недавно. По химическому строению это производные мочевины, аминокислот, углеводов, холестерина и желчных кислот. В отличие от гелеобразователей на основе стероидов, сведения относительно использования пентациклических тритерпеноидов для разработки низкомолекулярных желаторов крайне ограничены. Интерес к этим системам обусловлен тем, что, как и стероиды, они имеют развитую, жестко организованную наноразмерную молекулярную платформу, благодаря чему способны к самоассоциации в полярных и неполярных растворителях. К тому же наличие в молекулах этих соединений нескольких функциональных групп, которые легко поддаются химической модификации, низкая токсичность и биосовместимость позволяют рассматривать их как перспективные объекты для фармации, в частности для разработки компонентов мягких лекарственных форм.

**Ключевые слова:** органогели, низкомолекулярные гелеобразователи, стероиды, тритерпеноиды, холестерин.

V.V. Lipson<sup>\*\*</sup>, K.V. Kulyk<sup>\*</sup>. Low molecular weight gelators based on steroid derivatives and pentacyclic triterpenoids.

<sup>†</sup>SSI "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, 60, Nauky ave., Kharkiv 61077, Ukraine

<sup>‡</sup>SI "V.Ya. Danilevsky Institute for Endocrine Pathology Problems", 10, Alchevsky st., Kharkov 61002, Ukraine

<sup>\*</sup>V.N. Karazin Kharkov National University, 4 Svobody sqr., Kharkov 61022, Ukraine

The article is an overview of the latest achievements in the study of low molecular weight gelling agents based on steroids - cholesterol, estradiol, dehydroepi-androsterone and pentacyclic triterpenoids - arjunolic, glycyrrhetic acids. These compounds are used as components of smart gels and are of interest for supramolecular chemistry. A gelling agent is a substance that is able to bind various solvents at low concentrations, and the resulting gel has a solid structure which rheological properties are similar to those of solids. Non-covalent interactions: dipole-dipole, van der Waals, electrostatic, hydrogen bonds and π-stacking, are considered as the driving forces for the formation a fibrous network by low molecular weight gelator. In contrast to decades of research into the gelation of polymers, proteins and inorganic substances, low molecular weight organic gelling agents have only recently begun to be actively studied. Their chemical structure is derived from urea, amino acids, carbohydrates, cholesterol and bile acids. Unlike steroid-based gels, information on the use of pentacyclic triterpenoids for the development of low molecular weight gelling agents is extremely limited. The interest in such systems is due to the fact that, like steroids, they have a developed, rigidly organized nanosized molecular platform, making them capable of self-association in polar and nonpolar organic solvents. In addition, the presence of molecules of these compounds in several functional groups that are easily chemically modified, low toxicity and biocompatibility allows them to be considered as promising starting materials for the pharmaceutical industry, in particular for the development of mild dosage forms.

**Keywords:** organogels, low molecular weight gelators, steroids, triterpenoids, cholesterol

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 37 (60), 2021

УДК 539.192

**MAGNETIC PROPERTIES OF GENERALIZED POLYALLYL SPIN CHAIN****M.A. Pokhmura<sup>a</sup>, V.O. Cheranovskii<sup>b</sup>***V.N.Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*✉ [fenixmax2811@gmail.com](mailto:fenixmax2811@gmail.com)✉ [cheranovskii@karazin.ua](mailto:cheranovskii@karazin.ua) <https://orcid.org/0000-0002-5019-7070> <https://orcid.org/0000-0002-2255-400X>

The work is devoted to the theoretical simulation of low-temperature magnetic properties of generalized polyallyl spin chain with the antiferromagnetic coupling of the neighboring spins (GPSC) - spin model of a family of quasi-one dimensional molecular ferrimagnets. First, the exact energy spectra of Heisenberg spin Hamiltonians of the finite lattice clusters of GPSC with the spins of the main chain  $s=1/2$  and pendant spins  $\xi=1$  have been studied by means of the exact diagonalization method. The calculations were performed for different positive values of the coupling parameters for neighboring spins of the main chain of GPSC clusters. On the base of the above exact energy spectra and the Boltzmann distribution law the field dependencies of magnetization of finite lattice clusters are calculated numerically at different temperatures. In the result, for low temperatures the presence of intermediate plateau in field dependencies of the cluster magnetization has been shown. These calculations demonstrated the stabilization of the intermediate magnetization plateau with the growth of the spin coupling along the main chain of GPSC clusters. In addition, the numerical study of temperature dependence of zero field magnetic susceptibility of 12- spin clusters of GPSC gives the results which are similar to the 1D model of molecular ferrimagnets like necklace spin ladder.

Similar calculations of the magnetization profile were performed for infinite Heisenberg –Ising GPSC model with Ising type of the antiferromagnetic interactions between the neighboring spins of the main chain. The classical transfer- matrix method was used for this purpose. In the result, it was shown the presence of an intermediate plateau in the low-temperature magnetization profile of infinite chain model and the increase of the plateau size with increasing of the Ising coupling between the spins of the main chain.

**Keywords:** polyallyl spin chain, intermediate magnetization plateau.

**Introduction**

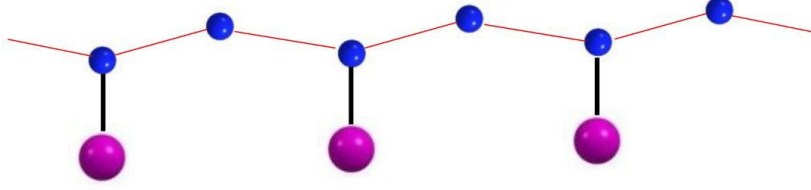
The polyallyl spin chain was one of the first many electron models of organic chain ferrimagnets [1]. It consists of three-centered unit cells, in each center of which is the spin  $s=1/2$ . On the other side, there is a big family of mixed-spin chain quantum ferrimagnets with two kinds of antiferromagnetically coupled spin centers [2, 3]. Recently, a new interesting model of quasi-1D mixed-spin ferrimagnets was proposed and studied [4]. This is a decorated spin chain with back side spins describing cyanide-bridged coordination compounds with pendant magnetic ions. It can be treated as a chain fragment of decorated rectangular lattice, such as can be viewed as a generalization of a polyallyl spin chain. The magnetic properties of these spin systems may be governed by an external stress—say a mechanical force or a magnetic field. Since the exchange coupling of localized spin moments of ions in polymeric complexes of transition metals is mediated by ligands, its modification due to changes in the chemical surroundings may also affect to the magnetic properties of the above complex compounds.

The purpose of our work is the numerical simulation of low-temperature magnetic properties of generalized polyallyl spin chain at different values of coupling parameters in order to study the possible effect of the variation of chemical structure of the corresponding magnet on their magnetic properties.

**Isotropic spin systems**

Consider the following generalized polyallyl spin chain (GPSC) shown on Fig. 1, formed by the spin-1/2 main chain and pendant spins with  $\xi>1/2$ .





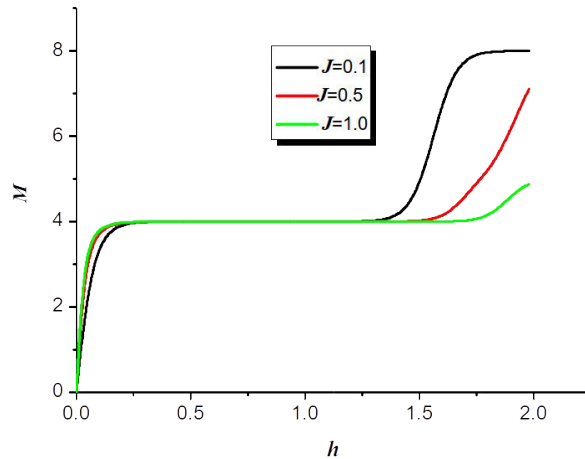
**Figure 1.** Fragment of GPSC lattice (big purple bolls correspond to lateral spins  $\check{s}$ )

In the nearest neighbors approximation the Heisenberg spin Hamiltonian of this chain has the following form:

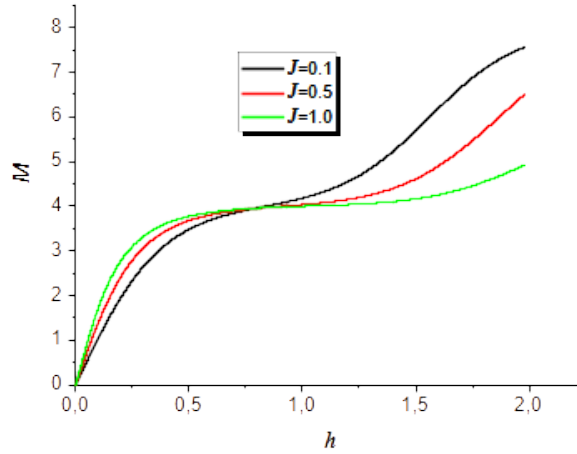
$$\mathbf{H}_1 = \sum_{k=1}^L \{ \bar{\mathbf{S}}_{1,k} \mathbf{S}_{2,k} + J \mathbf{S}_{2,k} (\mathbf{S}_{3,k-1} + \mathbf{S}_{3,k}) - h (\bar{\mathbf{S}}_{1,k}^z + \mathbf{S}_{2,k}^z + \mathbf{S}_{3,k}^z) \} \quad (1)$$

where  $\bar{\mathbf{S}}_{1,k}$  is the spin  $\check{s}$  operator located on the first lattice site of the  $k$ -th three-site unit cell,  $\mathbf{S}_{2(k),k}$  is the spin  $1/2$  operator located on the second (third) site of the same unit cell;  $J$  is the coupling parameter for the interaction of neighbor spins  $s=1/2$  of the main chain,  $h$  is the external magnetic field in the energy units.

At  $J=h=0$  the above chain transforms into a set of  $L$  non-interacting two-center fragments with the ground state spin  $s_0=\check{s}-1/2$  and the energy  $\varepsilon_0=-(\check{s}+1)/2$ , and a set of  $L$  isolated spins  $s=1/2$ . At  $J>0$  according to the generalized Lieb - Mattis theorem [5, 6], the ground state of this Hamiltonian is nondegenerate and corresponds to the full spin  $S_0=L \check{s}$ . Therefore, in thermodynamic limit at  $J>0$  the Hamiltonian (1) has a macroscopic ground state spin. Also, we can expect that the Hamiltonian (1) has no gap in the exact energy spectrum at  $L \rightarrow \infty$ . For nonzero values of  $J$  the exact energy spectrum of the Hamiltonian (1) is unknown. Therefore, a detailed study of the magnetic properties of this model can be performed in modified spin wave approximation like work [7] or by numerical approaches like the exact diagonalization study for finite lattice clusters and the density matrix renormalization group theory [8]. In our work, we used exact diagonalization method to estimate the field dependences of the magnetization of linear lattice clusters consisting of 12 spins with pendant spins  $\check{s}=1$  at different values of the coupling parameter  $J$ . The results of our calculations are shown in Fig.2 and Fig.3 for two different values of the temperature  $T$ .



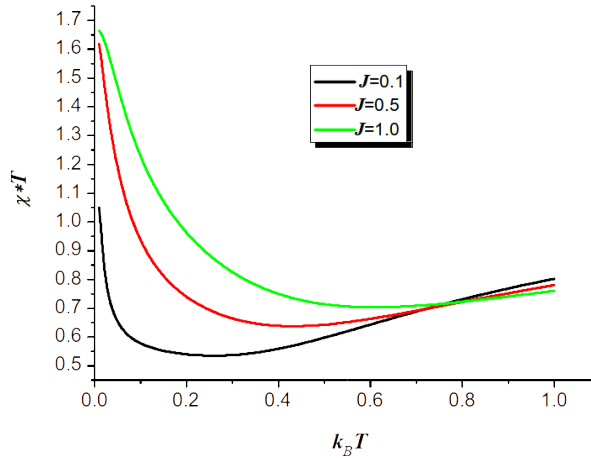
**Figure 2.** Field dependence of GPSC cluster magnetic susceptibility at three different values of coupling  $J$  and temperature  $k_B T=0.05$ .



**Figure 3.** Field dependence of GPSC cluster magnetic susceptibility at three different values of coupling  $J$  and temperature  $k_B T = 0.2$ .

According to our simulation (Fig.2 and Fig.3), at different values of coupling  $0.1 < J < 1$  there is an intermediate plateau in magnetization profile which corresponds to the maximum value of  $z$  projection of the ground state spin in the absence of an external magnetic field. The appearance of such a plateau can be explained by a gap in the exact excitation spectrum in the sector with total spin  $S > S_0$ . The increase of temperature leads to partial destruction of intermediate magnetization plateaus.

We also calculated the temperature dependence of the magnetic susceptibility of the GPSC fragment consisting of 4 unit cells (12 spins). Below there are the results of these study for the temperature dependence of the product of the magnetic susceptibility per one unit cell and temperature (Fig. 4).



**Figure 4.** Temperature dependence of product  $\chi * T$  at different values of coupling  $J$ .

These numerical results are in agreement with the similar temperature dependences of the magnetic susceptibility of another 1D ferrimagnet - necklace spin ladder [9].

### Anisotropic GPSC

The study of anisotropic analogs of GPSC may have a big interest for different practical applications. Therefore, in our work we carried out a theoretical modeling of the magnetic properties of the anisotropic analog of the Hamiltonian (1), for which the interactions along the main GPSC chain are described by the Ising Hamiltonian. This corresponds to the absence of quantum fluctuations

in the main spin chain. Due to this, the spin operators  $s=1/2$  localized on the third sites of the unit cells can be replaced by quantum numbers  $\sigma_k=\pm 1/2$  and write the corresponding anisotropic analog of the Hamiltonian (1) as follows:

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{k=1}^L \{ \bar{\mathbf{S}}_{1,k} \mathbf{S}_{2,k} + J \mathbf{S}_{2,k}^z (\sigma_{k-1} + \sigma_k) - h (\bar{\mathbf{S}}_{1,k}^z + \mathbf{S}_{2,k}^z + \sigma_k) \} \quad (2)$$

Here, for simplicity, we consider the case of equal  $g$ -factors for all the spins of GPSC.

Using the Peron-Frobenius theorem, similarly to [5], we can show that at  $h=0$  the ground state of the Hamiltonian (2) belongs to the subspace of states with a full spin projection on the axis  $z$ :  $S^z=L\check{s}$ .

The algebraic structure of the Hamiltonian (2) allows to calculate of the energy spectrum and thermodynamic characteristics of this model for any number of unit cells. Thus, we can show that the ground state energy of the Hamiltonian (2) at small positive values of the external magnetic field is described by the formula  $E_0=L\varepsilon_0$ , where  $\varepsilon_0$  is the ground state energy of the Hamiltonian.

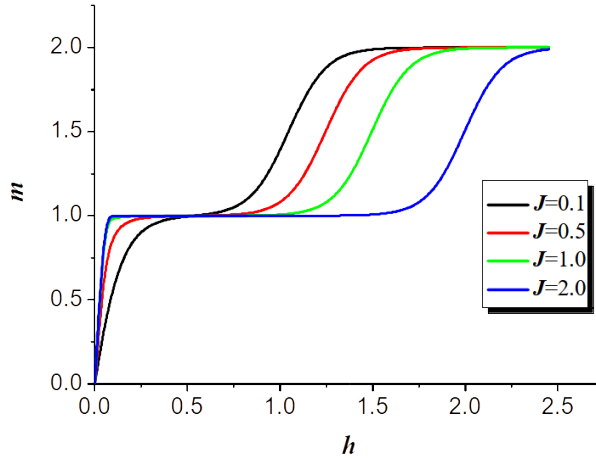
$$\mathbf{H}_3 = \bar{\mathbf{S}}_1 \mathbf{S}_2 + J \mathbf{S}_2^z - h \bar{S} \quad (3)$$

At large values of the external magnetic field, the ground state is characterized by the ferromagnetic ordering of all spins and corresponds to the energy  $E_0=L[\check{s}+J - 2(\check{s}+1)h]/2$ .

To calculate the magnetic characteristics of the model (2) at arbitrary values of the field  $h$  and nonzero temperature, we used the classical transfer matrix approach of the magnetism theory [10]. The technical details of the corresponding numerical calculations are similar to the works [11, 12]. The transfer matrix of the model (2) can be built on the basis of the exact energy spectrum of the next Hamiltonian:

$$\mathbf{H}(\sigma_1, \sigma_2) = \bar{\mathbf{S}}_1 \mathbf{S}_2 + J \mathbf{S}_2^z (\sigma_1 + \sigma_2) - h (\bar{\mathbf{S}}_1^z + \mathbf{S}_2^z + \sigma_1 / 2 + \sigma_2 / 2) \quad (4)$$

The symmetric transfer matrix  $\mathbf{T}(h)$  for the Hamiltonian (2) has the size  $2 \times 2$  and at  $L \rightarrow \infty$  its maximal eigenvalue  $\lambda(h)$  determines the statistical sum of our model. The model magnetization can be found numerically as a field derivative of  $\lambda(h)$ . The results of the calculations of the field dependence of the specific magnetization of GPSC are shown in Fig. 5. These calculations demonstrate the presence of the intermediate magnetization plateau similarly to the calculations for finite clusters of the isotropic model and the increase of the size of this plateau with increasing of spin coupling in the main chain of GPSC.



**Figure 5.** Field dependencies of the magnetization per the unit cell of the GPSC at different values of the spin coupling parameter for the main chain  $J$  and temperature  $k_B T=0.1$ .

### Conclusions

The exact diagonalization study of the low –temperature magnetic properties of the generalized polyallyl spin chain was performed on the base of the of exact diagonalization calculations for the finite chain clusters. It is shown the presence of an intermediate plateau in the chain magnetization

profile and the increase of the plateau size with increasing of the spin coupling in the main chain of the model.

The transfer matrix method is used to obtain the magnetization profile of an infinite anisotropic GPSC described by the Heisenberg-Ising model and to show the existence of an intermediate magnetization plateau which depends on the spin coupling in the main chain similar to the results of our simulation for isotropic model.

### References

1. Korshak Y.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. Organic polymer ferromagnet. *Nature*. **1987**, 326 (6111), 370-372. <https://doi.org/10.1038/326370a0>.
2. Hao Hao Xy., et al. *Acta Chim. Slov.* Cyanide-bridged polynuclear and one-dimensional Fe-III-Mn-III/II bimetallic complexes based-on pentacyanoferrite (III) building block: synthesis, crystal structures, and magnetic properties. **2020**, 67, 916-926. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5909>.
3. Coutinho-Filho M. D., Montenegro-Filho R. R., Raposo E. P., Vitoriano C., and Oliveira M. H. Magnetism and Electronic Correlations in Quasi-One-Dimensional Compounds. *J. Brazil. Chem. Soc.* **2008**, 19, 232-244. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000200006>.
4. Gong S.S., Li W., Zhao Y., and Su G. Magnetism and thermodynamics of spin-(1/2) decorated Heisenberg chain with spin-1 pendants. *Phys. Rev. B*. **2010**, 81 214431 (9 pgs.) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214431>.
5. Lieb E.H., Mattis D.C. Ordering energy levels of interacting spin systems. *J. Math. Phys.* **1962**, 3, 749-751. <https://doi.org/10.1063/1.1724276>.
6. Klein D.J. Ground state features for Heisenberg models. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3098-3100. <https://doi.org/10.1063/1.444232>.
7. Yamamoto S. and Hori H. Low-temperature thermodynamics of one-dimensional alternating-spin Heisenberg ferromagnets. *Phys. Rev. B*. **2005**, 72, 054423 (6 pgs.) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054423>.
8. Cheranovskii V.O. and Özkan I. The ground state spin ordering and lowest excitations of a model organic ferrimagnet – polyallyl spin chain. *J. Mag. Mag. Mater.* **2001**, 223, 156-162. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00718-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00718-6).
9. Cheranovskii V.O., Kravchenko A.A., Kuznetsova T.O. Energy spectrum and thermodynamics of quasi-one-dimensional ferrimagnets on the basis of transition metal compounds. *Funct. Mat.*, **2008**, 15, 511-516.
10. Mattis D.C. *The theory of magnetism. An introduction to the study of cooperative phenomena*, Harper's physics series, New-York: **1965**; 303 pgs.
11. Gladkiy A.O., Lyubeznyi A.V. and Cheranovskii V.O. *Kharkov University Bulletin*. **2006**. 731 Chemical Series. Issue 14(37), 30-36. [In rus.: Гладкий А.О., Любезный А.В., Черановский В.О. Термодинамика спиновых цепочек, имеющих топологию “гребенки”. *Вісник Харківського національного університету*. **2006**. №731, 14(37). С.30-36.]
12. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Klein D.J., Kravchenko A. A. Magnetic properties of model non-carbon nanotubes with macroscopic value of ground state spin. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, 323, 1636–1642. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.01.027>.

Надіслано до редакції 07 жовтня 2021 р.

М.А.Похмура, В.О.Черановський. Магнітні властивості узагальненого поліалільного спинового ланцюжка.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Робота присвячена теоретичному моделюванню низькотемпературних магнітних властивостей узагальненого поліалільного спинового ланцюжка з антиферромагнітним зв'язком сусідніх спінів (УПСЛ) - спінової моделі сімейства квазіодновимірних молекулярних ферімагнетиків. Спочатку методом точної діагоналізації досліджено точні енергетичні спектри спінових гамільтоніанів Гейзенберга скінченних решіткових кластерів GPSC зі спінами  $s=1/2$  головного ланцюжка та підвісними спінами  $\tilde{s}=1$ . Розрахунки виконано для різних позитивних значень параметрів зв'язку для сусідніх спінів основного ланцюга

кластерів УПСЛ. На основі наведених точних енергетичних спектрів та закону розподілу Больцмана чисельно розраховані польові залежності намагніченості кластерів кінцевої решітки при різних температурах. У результаті для низьких температур показано наявність проміжного плато в польових залежностях намагніченості кластера. Ці розрахунки продемонстрували стабілізацію проміжного плато намагніченості із зростанням спінового зв'язку вздовж основного ланцюга кластерів УПСЛ. Крім того, чисельне дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості нульового поля 12-спінових кластерів УПСЛ дає результати, подібні до одновимірної моделі молекулярних ферімагнетиків на зразок спінової драбини- намиста.

Аналогічні розрахунки профілю намагніченості виконано для нескінченної моделі Гейзенберга-Ізінга УПСЛ із ізінгівським типом антиферромагнітних взаємодій між сусідніми спінами основного ланцюжка. Для цього було використано класичний метод трансфер-матриці. У результаті було показано наявність проміжного плато в низькотемпературному профілі намагніченості моделі нескінченного ланцюжка та збільшення розміру плато зі збільшенням ізінгівського зв'язку між спінами основного ланцюжка.

**Ключові слова:** поліалільний спіновий ланцюжок, проміжне плато намагніченості.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 37 (60), 2021

УДК 378.4.093.5:54]:37.011.3-051(477)(091)"18/191"

## **ПРОБЛЕМИ ПІДГОТОВКИ НАУКОВО-ПЕДАГОГІЧНИХ КАДРІВ З ХІМІЇ У ДЕРЕВОЛЮЦІЙНИХ УНІВЕРСИТЕТАХ УКРАЇНИ (ХІХ – ПОЧАТОК ХХ СТ.)**

**С.М. Куліш**

*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи 4, м. Харків, Україна, 61022*

✉ [hr\\_service@karazin.ua](mailto:hr_service@karazin.ua)

 <https://orcid.org/0000-0002-6222-7222>

В статті визначено коло проблем, які виникали в процесі підготовки з хімії студентів в українських університетах в ХІХ – початку ХХ ст. В цей період не було в достатній мірі викладачів з хімії, але вони проводили значну роботу в пошуках шляхів для стимуляції наукової роботи студентів, хоча хімічні лабораторії в недостатній мірі були забезпечені обладнанням і персоналом. Показана роль професорів університетів в суспільному житті та буденних проблемах населення України. Вони брали участь у підготовці літератури для населення Харківщини та Одеси, надавали допомогу при вивченні фізико-хімічних властивостей продуктів та непродуктових речовин.

В цей період виникають нові напрями у вивченні хімії (агрохімія, термохімія, електрохімія та ін.). Розглядаються проблеми різних наукових шкіл з хімії, які призводили до конфліктів серед викладачів, адміністрацій університетів та Міністерством народної освіти. У вказаний період влада посилила контроль за національним складом викладачів університетів. Наприкінці ХІХ ст. Міністерство народної освіти вимагало посилити російський елемент у викладацькому корпусі, втримувалися від прийняття на роботу викладачів юдейської та католицької віри. Також у статті розглянуті проблеми наукових відряджень викладачів за кордон та використання у навчанні студентів зарубіжного досвіду з викладання хімії.

**Ключові слова:** хімія, аналіз рецензій, аналіз джерельних вод, рецензії, фальсифікація продуктів, судова хімія, хімічні явища.

Постановка проблеми. Формування та втілення державної політики в галузі освіти і науки відбувається на засадах її пріоритетного розвитку. В сучасний період є проблеми розробки єдиних критеріїв та стандартів в галузях освіти та науки в навчальних закладах України.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На основі аналізу можна виділити такі останні публікації наукової літератури, які присвячені підготовці кадрів з хімії в університетах України в ХІХ – початку ХХ століття (Мчедлов-Петросян М. О. "Химия в Харьковском университете" та "История химического факультета в Одесе". Автори С. А. Андронаті, І. С. Волошковський та ін.) Але наукова новизна статті полягає в тому, що в академічному наративі сучасної історіографії України висвітлена недостатньо.

Мета статті – розкрити на основі методів об'єктивності, всебічності та системності процес підготовки кадрів з хімічної освіти у дореволюційних університетах України в ХІХ – початку ХХ ст.

### **Виклад основного матеріалу**

В університетах України у ХІХ – на початку ХХ ст. працювало багато видатних учених-хіміків. Одним з них був М. М. Бекетов, залишаючись на науково-педагогічній ниві протягом 55 років. Його докторська дисертація, захищена 28 березня 1865 р. («Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими»), носила до такої міри новаторський характер, що Новоросійський університет (м. Одеса) на засіданні Вченої ради одногослосно вибрав його ординарним професором по кафедрі чистої хімії. Професори добре знали, що у Харківському університеті він мав статус екстраординарного професора. Довелося керівництву Харківського університету терміново приймати заходи, які б перешкодили службі М. М. Бекетова в Одесі. Пізніше, у січні 1886 р., враховуючи його заслуги, було вирішено більше ніж удвічі підвищити йому зарплатню як заслуженому професору – замість 1143 руб. 68 коп. виплачували щомісячно по 3 тис. руб. [18]. Саме він ще у 1865 р. на засіданні Вченої ради заявив: в університеті 10 років чисту хімію (неорганічну, органічну, аналітичну й теоретичну) вів один викладач. В інших університетах процес викладання забезпечували кілька викладачів.

Після того, як було створено фізико-хімічне відділення, потрібно хоча б двоє викладачів. Тому доцільним було б дати приват-доценту К. С. Гарнич-Гарницькому читати загальний курс органічної хімії. Цікаво, що коли 59-річний викладач хімії С. Ф. Зенович пішов у відставку, вів заняття за його конспектами О.С. Рогович, а потім передав їх П. Алексєєву. Хоча останній протягом 1858/59 навчального року слухав лекції Д. Менделєєва з органічної хімії у Санкт-Петербурзькому університеті [24]. Саме в цей період університет Св. Володимира намагався переманити Д. Менделєєва до Києва, але з цього нічого не вийшло. Він не бажав покидати столицю, де значно більше умов для наукової роботи.

Оригінальні праці виконував професор В. К. Залеський (1871–1936) – учень В. І. Палладіна, біохімік і мікробіолог. У «Virchow's Archiv» він публікував статті про хімічний склад кісток; захопився дослідженням хімічних властивостей і фізіологічної дії отрути саламандр. Висловив кілька цікавих гіпотез щодо природи тваринної отрути. Вивчав отруту амфібій і плазунів, в тому числі й жаб: досліджував їхню шкіру і залози, які виробляли отруту, хімічний склад самого секрету, виділивши з більше ніж тисячі саламандр біля 80 г. отрути. Потім проводив досліди з використання цієї отрути на тваринах. На жаль, у Вікіпедії про це нічого не сказано.

Сорбонну закінчив майбутній професор, експерт з судової хімії І. П. Осипов. Протягом 27 років він очолював товариство фізико-хімічних наук у Харківському університеті. Також працював в Технологічному інституті Харкова і був навіть ректором цього закладу.

Викладачі університету стимулювали самостійну пошукову роботу студентів. Зокрема, ще у 1869 р. студент І. Турбін провів аналіз водних джерел, які знаходилися в Харкові і поблизу міста [22].

Професура університету не стояла осторонь суспільного життя, буденних проблем населення. Так, М. М. Бекетов узяв участь у підготовці Товариством письменності Харківщини посібника «Что читать народу?» [21]. А В. Тимофєєв опублікував коментар до продовольчих правил для селян [20].

Як підкреслив у 2004 р. професор М. О. Мчедлов-Петросян, цікавився хімією і В. Н. Каразін: у 1823 р. він намагався синтезувати алмаз. Публічні лекції з хімії проводилися в університеті ще в 40-х рр. XIX ст. – тобто ще до створення кафедри хімії. Професор О. І. Ходнєв (1818–1883) – основоположник біохімії в Україні був автором не тільки першого в імперії «Курсу фізіологічної хімії», але й популярного видання «Тайны неба и земли» [7]. Він же в кінці 50-х рр. зайнявся важливою проблемою, пов'язаною з фальсифікацією продуктів на ринку.

Шляхом дослідів О. І. Ходнєв довів, що до складу пшеничної муки можуть підмішувати вапно, потовчені кістки, гіпс, білу глину, квасці. Домішки бувають і у житній муці. До тваринного масла додавали картопляний крохмаль або протерту варену картоплю. Медична поліція реєструвала наявність фальсифікованого молока [25].

У створеному 1865 р. Новоросійському університеті стала працювати перша в Україні кафедра агрохімії. Викладачі Є. Ф. Клименко, В. Л. Петріашвілі, С. М. Танатар викладали стереохімію. Крім того, С. М. Танатар вів заняття з фізичної хімії і практичні – з термохімії. В кінці XIX ст. було введено навчальний курс електрохімії, потім з 1902 р. П. Г. Гадяцький проводив практичні заняття. Підготовлений С. М. Танатаром посібник з якісного аналізу фактично став практичною школою для майбутніх природознавців. В ньому було викладено основи аналітичної хімії, прийоми експерименту. За власним бажанням він надавав допомогу археологам, вивчаючи фізико-хімічні властивості цементу стародавнього Херсонесу [6]. Однак, коли у серпні 1891 р. виникло питання щодо надання йому екстраординарного професора, О. А. Веріго заявив: С. М. Танатар – здібна особа, але погано вивчив наукову літературу, спостерігається «верхоглядство, незріла критика і нічим не виправданий тон про міркування про існуючі сучасні точки зору». Навів характерний приклад: коли під час наукового відрядження до Боннського університету професор Ф. А. фон Кекуле (доктор хімії у 23 роки) доручив перевірити аналітичні висновки С. М. Танатара, вони виявилися «плодом фантазії». О. А. Веріго додав, що навіть після цього прикрого випадку С. М. Танатар діяв надто поспішно, не уважно [11].

Для Т. І. Лоначевського-Петруняки шлях до посади професора виявився складнішим. З листопада 1868 р. він працював лаборантом кафедри загальної хімії університету Св. Володимира екстерном закінчивши курс Кам'янець-Подільської гімназії. Потім перейшов лаборантом на кафедру технологічної хімії, так само екстерном склав кандидатські іспити.

Захистив магістерську дисертацію «О терпенах и исследование продажи масел критекой душицы и кудрявой мяты» Однак, коли у березні 1885 р. він попрохав надати посаду приват-доцента, сформована на медичному факультеті комісія визнала його дисертацію ненауковою. І працювати на кафедрі фармації та фармакології йому заборонили. Він не згодився з цим рішенням і в грудні 1885 р. все ж став викладачем, потім професором, відомим фармакологом [19].

Необхідно зазначити, що в рецензіях дисертацій, наукових праць, як правило, переважав гостро критичний тон, який не завжди відзначався об'єктивністю. Це пояснювалося не стільки прискіпливістю чи особистою неприязню, скільки різницею поглядів наукових шкіл. І все ж критика інколи виглядала просто нищівною. Наприклад, професор П. І. Петренко-Критченко так охарактеризував підручник «Краткий учебник неорганической, аналитической и органической химии» (автора в архівному документі не вказано – Куліш С.): надто багато помилок, неясності, автор погано знає прийоми аналізу, грубі помилки з неорганічної хімії. Про праці Я. П. Лебединського було сказано, що вони «мають характер записів дилетанта». Стаття С. Т. Бартошевича (приват-доцент Харківського університету) «Щодо питання про кількість сірчаної і сірчаноєфірних кислот у сечі при поносах» була названа надто скромною, а тема – вузькою [12].

Нелегким завданням стали для приват-доцента Новоросійського університету О. Коншина практичні заняття з якісного аналізу. Адже на першому курсі було багато студентів, а в хімічній лабораторії – всього 100 місць і лише один асистент. Тому доводилося ділити студентів на кілька груп і в кожній з них одне місце надавалося для двох студентів – всього працювали 457 студентів [8].

Через єврейське походження довелося терпіти багато несправедливостей викладачу Новоросійського університету Я. Ю. Бардаху – учню І. І. Мечникова. У його квартирі Я. Ю. Бардах допоміг створити хімічну лабораторію. Потім І. Мечников взяв його помічником на Бактеріологічну станцію, доручав вести практичні заняття зі слухачами. Високо оцінював знання і практичні роботи Я. Бардаху відомий учений Л. Пастер, у лабораторії якого він провів 8 дослідів. Але 18 жовтня 1917 р. Вчена рада Новоросійського університету, надаючи посаду штатного доцента семи приват-доцентам фізико-математичного факультету, відмовила трьом пошукачам: В. Ф. Кагану, Я. Ю. Бардаху, С. О. Шатуновському. Ніяких об'єктивних причин для такого рішення не існувало, тому що всі троє були добре відомими, талановитими педагогами і дослідниками. На засіданні фізико-математичного факультету 25 жовтня цю позицію Вченої ради назвали «важною несправедливістю», а 20 викладачів підписали лист з протестом, направивши його ректору А. Д. Біліловичу. Не підтримав протесту лише приват-доцент Г. А. Боровіков, не пояснивши причини. У документі викладачів вірно говорилося: причиною відмови була лише єврейська національність вказаних викладачів.

Суто бюрократичні перепони довелося долати Я. Барзиловському в процесі отримання посади штатного доцента. Він працював лаборантом хімічної лабораторії дев'ять років, читав лекції як приват-доцент з історії хімії. Його магістерська дисертація була досить високо оцінена факультетом.

Нею зацікавився відомий британський хімік У. Г. Перкін (1838–1907), який у віці 18 років випадково відкрив органічний барвник мовеїн. Це дозволило підвести базу під промислове виробництво синтетичних хімікатів і провести потім справжню революцію у світі моди. У. Г. Перкін повністю підтвердив висновки Я. Барзиловського. І все ж четверо професорів не бажали надавати йому право на посаду штатного доцента. Професор П. Е. Ромер та інші вимагали, щоб Я. Барзиловський провів пробні лекції, хоча він їх уже проводив, балотуючись на приват-доцента [14].

Польське походження приват-доцента Б. А. Шишковського неодноразово ставало причиною різного роду негараздів. Протягом трьох років він викладав неорганічну, фізичну хімію і фізику в університеті Св. Володимира. Для підготовки магістерської дисертації необхідної експериментальної бази в університетах Російської імперії не було, тому треба було працювати за кордоном. До того ж факультет вважав його «вельми корисним викладачем». Однак попечитель Київського навчального округу О. М. Деревиський (колишній викладач) не схвалив його відрядження. Дивне рішення: адже Б. А. Шишковський збирався їхати за власний рахунок. Попечитель у типово колонізаторському дусі заявив, що в університеті й так забагато поляків,



що «загрожує в недалекому майбутньому колонізацію даного університету». Між тим, кандидатура Б. А. Шишковського жодних заперечень викликати не могла. У кінці XIX ст. він закінчив університет Св. Володимира з дипломом I ступеня, мав золоту медаль за конкурсну роботу з хімії. Його залишили професорським стипендіатом, потім він за власний кошт виїхав за кордон і протягом двох років працював у хімічній лабораторії Лейпцизького університету. Крім того, відвідував лекції з фізики, математики. Затим переїхав до Лондона, де працював у Лондонському університетському коледжі під керівництвом професора У. Рамзая (1852–1916), який у 1904 р. одержав Нобелівську премію з хімії. Згідно рекомендації У. Рамзая, Б. А. Шишковський отримав місце хіміка в акціонерному товаристві, пізніше став чиновником для особливих доручень при французькому відділенні цього товариства у Парижі. Зауважимо, що він вільно володів англійською, французькою, німецькою мовами, що й забезпечувало таке кар'єрне зростання. Період перебування за кордоном зайняв у нього більше семи років. Повернувшись на батьківщину, протягом 1905 – 1907 рр. обіймав посаду хіміка на Південно-Західній залізниці в Україні. Приват доцентом університету Св. Володимира став у 1908 р., викладав у ньому й Політехнічному інституті вісім спецкурсів з хімії. До 1912 р. підготував 20 наукових праць, з яких половина – німецькою мовою. Співробітничав з журналом «Физическое обозрение». Вагомі докази фізико-математичного факультету щодо науково-педагогічних достоїнств Б. А. Шишковського спрацювали: 1 січня 1913 р. міністр народної освіти Л. А. Кассо дозволив йому відрядження. Але уїдливо зауваживши, що стипендія професорського кандидата «ще не вирішує питання про призначення Шишковського професором» [15].

Інкони ставлення професорів, керівників Міністерства народної освіти до окремих викладачів межувало зі знущанням. Цей висновок можна проілюструвати на прикладі В. Ф. Кістяківського з університету Св. Володимира. Спершу він був лаборантом, потім прозектором кафедри фізіологічної хімії, а в 1876-77 навчальному році – приват-доцентом «патологічної хімії, аналізу сечі і зоохімічного аналізу». На початку 1887 р. він прохав надати йому посаду екстраординарного професора. Міністр народної освіти почав вимагати від попечителя Київського освітнього округу науково-педагогічну характеристику В. Ф. Кістяківського. Ректор М. К. Ренненкампф добре знав, що в 1873 р. він захистив докторську дисертацію, більше двох років стажувався за кордоном у Німеччині, Франції, Австрії. Так як фізіологічна лабораторія професора В. Б. Томси знаходилась поряд з лабораторією фізіологічної хімії, де працював В. Ф. Кістяківський, ректор і попросив В. Б. Томса, який у 1887 р. знаходився у Празі, дати відгук про його науково-педагогічні якості. Останній іронічно зауважив: «Навіть не віриться, щоб Київському університету загрозувала небезпека отримати його у якості викладача». Адже він лише «laborant», що чатує хімічні препарати, а для цього «розуму зовсім не треба, і це якраз би підходило для Кістяківського». Тому нехай він і далі розробляє меркантильну сторону медичної хімії: аналізує сечу і екскременти, з сарказмом додав В. Б. Томса. Тому що ніхто з викладачів факультету не побажав читати лекції з медичної хімії, їх і доручили В. Ф. Кістяківському. Його не можна називати ученим, бо за 12 років надрукував лише два невеликі повідомлення – навіть не статті. Певно йому набридло працювати лікарем у Чигиринській лікарні, тому він і вирішив стати викладачем [23]. Однак до 1890 р. В. Ф. Кістяківський залишався на своїй посаді.

У 1888 р. професор Новоросійського університету Б. Ф. Веріго за проханням міської влади провів хімічний аналіз продуктів, які реалізовувалися населенню Одеси. Виявилося, що у складі шоколаду були домішки крохмалистих матеріалів, лушпиння бобів какао. Жиру й цукру – до 95%, до того ж масло какао нерідко замінюють кокосовим або сезамовим маслом. У молотому перці знайдено частки піджареної муки. Ще в 1884 р. Б. Ф. Веріго дослідив 8 видів продовольства: молоко, масло, сметану, сир, хліб, пиво, квас, вино. Через чотири роки здійснив аналіз чаю, кави, шоколаду, цукерок, прованського масла, перцю, грибів, повідла, шипучих напоїв, а у 1890 р. – горілки. У багатьох зразках знаходилися різні домішки [17].

У 1899 р. комісія по створенню відділення фізико-хімічних наук фізико-математичного факультету подала звіт про свою діяльність. За більше ніж 20 років чисельність студентів у ньому зростала, випуск складав по 2 – 3 особи – так само, як на природничому відділенні. Лише з кінця 80-х рр. кількість випускників збільшилася. Спеціалізація з хімії існує, однак невисокої якості, відсутня фізико-механічна підготовка [4].

На початку ХХ ст. обов'язковий курс органічної хімії у Харківському університеті вів М. О. Валяшко, а з осені 1907 р. – стереохімію читав студентам 7 і 8 семестрів. Фармацевти слухали його лекції з об'ємного аналізу, методів дослідження лікарських речовин протягом трьох семестрів. Він демонстрував глибоку хімічну обізнаність, знання наукової літератури, у тому числі іноземними мовами. Не випадково був призначений екзаменатором у Державну комісію на медичному факультеті. Для поповнення знань у 1900–1901 рр. за свій рахунок перебував на стажуванні у Марбурзькому фармацевтичному вузі, де його наставником був професор Е. Шмідт. Восени 1904 р. лікарський інспектор Харківської губернії звернувся з проханням до декана фізико-математичного факультету І. П. Осипова перевірити роботу заводу білильного вапна біля Слов'янська. В середині 90-х рр. ХІХ ст. завод відкрили з експериментальними цілями, але жителі вимагають його закриття, тому що місцевість курортна і постійний запах хлору дратує відпочиваючих на солоних озерах. Комісія під керівництвом професора Г. І. Лагермарка не знайшла приводів для закриття заводу. Після цього декан включив до складу комісії у якості експертів М. О. Валяшка і В. Ф. Тимофєєва. Вони довели необхідність закриття заводу [3]. Певно, не випадково М. О. Валяшку надали членство у хімічних товариствах Британії і Німеччини.

Керівництву Харківського університету вдалося умовити приват-доцента Московського університету М.-Р. П. Крїмберга працювати не в Новоросійському, а у Харківському університеті. Професор С. О. Попов відзначав його педагогічний досвід, коректність стосовно студентів, наукову зацікавленість [26].

Треба зауважити, що конкурси на зайняття посад в університетах проходили в основному об'єктивно, і навіть прохання представників влади, як правило, ігнорувалися. Наприклад, московський губернатор генерал В. Ф. Джунковський у 1909 р. прохав міністра народної освіти допомогти родичу В. Фавру зайняти посаду екстраординарного професора кафедри гігієни Харківського університету. Однак Вчена рада не прислухалася до його прохання [13].

Незважаючи на складний досвід, М. О. Валяшко протягом травня 1908 – середини серпня 1910 рр. знову знаходився у відрядженні за кордоном. Працював у хімічній лабораторії Лейпцигу, фізико-хімічному інституті. Інституті теоретичної фізики, прослухавши 7 навчальних курсів. Оглянув Інститут прикладної хімії, пройшов курс наукової мікроскопії, організований К. Цейссом при університеті. Відвідував заняття у берлінському хімічному інституті, фармацевтичному вузі, ознайомився у Йєні з фабрикою оптики. З 27 травня по 2 червня 1909 р. був присутнім на VII конгресі з прикладної хімії у Лондоні, відвідав там спектроскопічну лабораторію. Ще раз упевнився, що наука на Заході далеко випередила російську [23].

Зміст рецензії, яку підготував М. О. Валяшко у 1912 р., аналізуючи чотири статті майбутнього приват-доцента кафедри фармації Г. П. Чейшвілі, свідчать про його наукову зрілість. Він відмітив у автора 13 невірних посилань, багато помилок при перекладі німецьких текстів, написанні іноземних прізвищ, наявність плагіату [2].

З кінця ХІХ ст. влада посилила контроль за національним складом викладачів університетів. 16 листопада 1898 р. Міністерство народної освіти направило ректорам циркуляр, у якому вимагала посилити російський елемент у викладацькому корпусі, максимально втримуватися від викладачів юдейської і католицької віри – навіть вихрещених на православну. Тому не дивно, що в кінці квітня 1913 р. попечитель Одеського навчального округу О. І. Щербаков категорично відмовив декану фізико-математичного факультету Новоросійського університету зарахувати магістра хімії А. Комаровського приват-доцентом (він відрікся юдизму і став католиком). Хоча його Curriculum vitae був досить солідний: закінчив політехнічний інститут у Цюриху, був асистентом професора органічної хімії Бернського університету С. Костанецького, з 1897 р. – у центральній лабораторії Міністерства фінансів в Одесі. Потім у 1912 р. захистив докторську дисертацію з хімії у Берлінському університеті, мав більше 10 наукових праць. Однак перемогла «заборонна ідеологія»: 13 травня 1913 р. Міністерство народної освіти не дозволило йому працювати в університеті [16].

Для професора Харківського університету В. П. Образцова (на засіданні Вченої ради професор В. Ліндерман назвав його «негідником» і викликав на дуель через залицання до своєї дружини) навіть розпилювання студентами лівих поглядів отруйних речовин в аудиторіях було

«спеціальним винаходом жидівства», яке відповідало властивостям і характеру національності [9].

Формування кадрів викладачів хімії проходило в умовах дефіциту необхідного лабораторного обладнання, наукової літератури. Тривалий час контингент студентів, що отримували спеціальність, пов'язану з хімією, був незначним. Велике значення для поглиблення знань, експериментальних методів мали наукові відрядження до університетів Західної Європи. На нашу думку, максимальна кількість викладачів університетів дореволюційної України стажувалася в Німеччині, яка на той час була флагманом розвитку хімічної науки, промислового виробництва. Значною мірою це допомагало викладачам триматися у своїх знаннях на рівні світових стандартів.

Таким чином, аналіз існуючих проблем у процесі викладання хімічних дисциплін в університетах України в зазначений період, допоможе скористатися попереднім досвідом для покращення науково-педагогічної роботи і підготовки кадрів у сучасних умовах.

### Список використаних джерел Archival materials and references (in Cyrillic)

1. Валяшко Н.А. Отчет о заграничной командировке с 1 мая 1908 г. по 15 августа 1910 г. Записки Императорского Харьковского университета. 1912. Кн. 1-я. С. 1–8.
2. Валяшко Н. А. О «научных работах» Г. П. Чейшвили. Харьков, 1912. 20с.
3. Дело о профессорах и вакантных кафедрах Харьковского университета. Російський державний історичний архів у Санкт-Петербурзі, ф. 733 оп. 154, спр. 329. 736 а.
4. Записки Императорского Харьковского университета. 1899 кн.3. С. 24–48.
5. Извлечения из отчетов лиц, приготовляющихся к профессорскому званию за границей и в России, на счёт Министерства народного просвещения. Ч. шестая (с августа 1865 года по март 1866 года). СПб: в тип. Ф. С. Сущинского, 1866. 784 с.
6. Історія хімічного факультету / С.А. Андронаті, І. С. Волошаковський, З. І. Жиліна та ін. Одеса, 2006. 168 с.
7. Мчедлов-Петросян Н. О. Химия в Харьковском университете. Вісник Харківського університету 2004. № 626. Хімія. Вип. 11. URW:Ichennbull.univer.kharkov.ua/archiv/2004/01.pdf. Мчедлов-Петросян Н.О. «Каразин как химик». Universitates. 2020. С. 11-13.
8. Обзорение преподавания и распределения лекций. Державний архів Одеської обл., Ф. 45, оп.18, спр.599. 71 а. (далі – ДАОО)
9. Образцов В. П. Подкуп и провокация – источники университетских беспорядков. Х.: Тип. «Мирный труд», 1912. 26 с.
10. О доцентах. ДАОО, ф. 45, оп.11, спр.19а. 58 а.
11. О замещении кафедры гигиены. ДАОО, ф 45, оп.11, спр. 10. 129 а.
12. О замещении вакантных кафедр. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф.733, оп.150, спр. 735. 67а (далі – РДІА ).
13. О замещении кафедр. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф.733, оп.154, спр. 320. 476 а.
14. О неизбрании на должность штатного доцента. ДАОО, ф16, оп 320, спр. 125. 6 а.
15. О профессорах и приват-доцентах Университета Св. Владимира в Киеве. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф. 733, оп.201, спр. 409. 96 с.
16. О профессорах и приват-доцентах Новороссийского университета. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф. 733, оп. 201, спр.333. 38 с.
17. Отчет городской химической лаборатории за 1891 год. Представлен Одесской городской управе профессором Вериго. Одесса: Тип. А. Шульца, 1892. 37 с.
18. Протокол заседаний Совета Харьковского университета и приложения к ним. 1865. № 8. 5 октября.
19. Таможська І. В. Розвиток системи приват-доцентури в університетах Придніпровської України (1863–1917 рр.): монографія Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2017. 482 с.
20. Тимофеев В. Новые продовольственные правила для сельского населения с подробною разъяснительною статьей к ним. СПб., 1902. 48 с.

21. Тридцатилетний юбилей ученой деятельности профессора химии в Харьковском университете Николая Николаевича Бекетова [речи, телеграммы и приветствия]. Х : Тип. губерн. правл., 1885. 14 с.
22. Турбин И. Анализ вод источников, находящихся в пределах г. Харькова и ближайших его окрестностях. Х. : В универс. тип., 1869. 24 с.
23. С перепискою по разным предметам, истребующих отдельного производства. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф. 707, оп. 262, спр 1. 22 с.
24. Университетские известия. 1886. № 1
25. Ходнев А. Н. Химическая часть товароведения. Исследование съестных припасов и напитков доктором физики и химии. СПб., 1859. 276 с.
26. Curriculum vitae М.- Р.П. Крїмберга. РДІА у Санкт-Петербурзі, ф.733, оп. 154, спр.329. 796 а.

*Надіслано до редакції 03 листопада 2021 р.*

S. Kulish. Problems of training scientific and pedagogical staff in chemistry in pre-revolutionary universities of Ukraine (19<sup>th</sup> – early 20<sup>th</sup> centuries).

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

The article identifies a number of problems that arose in the process of training students in chemistry at Ukrainian universities in the 19<sup>th</sup> – early 20<sup>th</sup> centuries. There were not enough chemistry teachers during this period, but they did a lot of work to find ways to stimulate students' research, although chemical laboratories were insufficiently equipped and staffed. The role of university professors in public life and everyday problems of the population of Ukraine is shown. They participated in the preparation of literature for the population of Kharkiv and Odessa, provided assistance in studying the physical and chemical properties of products and non-product substances.

During this period, new areas of focus emerged in the study of chemistry (agrochemistry, thermochemistry, electrochemistry, etc.). The problems of various scientific schools in chemistry, which led to conflicts among lecturers, university administrations and the Ministry of Public Education, are considered. During this period, the authorities tightened control over the national factor of university teachers. At the end of the 19<sup>th</sup> century the Ministry of Public Education demanded to strengthen the Russian element in the teaching staff, refrained from hiring teachers of the Jewish and Catholic religion. The article also considers the problems of scientific trips of teachers abroad and the use in teaching students of foreign experience in teaching chemistry.

**Keywords:** analysis of reviews, analysis of spring waters, chemical phenomena, chemistry, falsification of products, forensic chemistry, reviews.

С. Кулиш. Проблемы подготовки научно-педагогических кадров по химии в дореволюционных университетах Украины (XIX – начало XX в.в.)

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

В статье определен круг проблем, возникающих в процессе подготовки по химии студентов в украинских университетах в XIX – начале XX в.в. В этот период не было достаточно преподавателей по химии, но они проводили значительную работу в поисках путей для стимуляции научной работы студентов, хотя химические лаборатории в недостаточной степени были обеспечены оборудованием и персоналом. Показана роль профессоров университетов в общественной жизни и будничных проблемах населения Украины. Они принимали участие в подготовке литературы для населения Харькова и Одессы, оказывали помощь в изучении физико-химических свойств продуктов и непродуктовых веществ.

В этот период возникают новые направления в изучении химии (агрохимия, термохимия, электрохимия и др.). Рассматриваются проблемы разных научных школ по химии, которые приводили к конфликтам среди преподавателей, администраций университетов и Министерства народного образования. В указанный период власти усилили контроль над национальным составом преподавателей университетов. В конце XIX в. Министерство народного образования требовало усилить русский элемент в преподавательском корпусе, воздерживалось от принятия на работу преподавателей иудейской и католической веры. Также в статье рассмотрены проблемы научных командировок преподавателей за границу и использование в обучении студентов зарубежного опыта преподавания химии.

**Ключевые слова:** анализ источниковых вод, анализ рецензий, подлог продуктов, рецензии, судебная химия, химические явления, химия.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 37 (60), 2021

### **ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.**

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництва. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

**STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE.** The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

**ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ.** Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиадом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагиада или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

**ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.** Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 1800 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**INFORMATION FOR AUTHORS.** Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 1800 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.** Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 1800 знаков (без учета заглавия и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

Наукове видання

Вісник  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»  
Вип. 37 (60)  
Збірник наукових праць  
Українською та англійською мовами.

Технічний редактор:  
Д.О. Анохін

Підписано до друку «30» грудня 2021. Формат 60x84/8.  
Ум.-друк. арк. 8,3 Обл.-вид. арк. 9,7.  
Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
Видавництво Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09