

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 91 / Vol. 91

2025

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. М. Кордубан, В. В. Трачевський

ЕФЕКТ ПОЯВИ АНОМАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛООКСИДНИХ
КАРКАСНИХ СПОЛУК ПРИ ЇХНЬОМУ ЛЕГУВАННІ В ОБЛАСТІ
МАЛОГО ВМІСТУ ЛЕГУЮЧОЇ ДОМІШКИ 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

П. Піні Перейра, І. Пакола Гонсалвес, Ю. С. Дзязько, Л. К. А. Моліна,

К. Мозер Парайсо, Р. Бергамаско

МЕМБРАНИ З ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ 3D-ДРУКУ,
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ І ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ
ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ 13

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Дзяньлінь Хань, Аліція Взорек, Таїзо Оно, Карел Д. Кліка, Вадим А. Солошенок

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ФТОРВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ
ЗА ДОПОМОГОЮ КУЛЬОВОЇ МЛИНАРКИ 35

ХРОНІКА

Т. А. Мирна

ДО 90-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ
ВОЛКОВА СЕРГІЯ ВАСИЛЬОВИЧА (1935–2016), директора Інституту загальної
та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України та головного редактора
«Українського хімічного журналу» (1992–2016) 56

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.M. Korduban, V.V. Trachevsky

EFFECT OF THE APPEARANCE OF ANOMALOUS PROPERTIES OF METALOXIDE
FRAMEWORK COMPOUNDS DURING THEIR DOPING IN THE REGION
OF LOW ALLOYING IMPURITY CONTENT. 3

PHISICAL CHEMISTRY

**P. Pini Pereira, I. Pacola Gonçalves, Y.S. Dzyazko, L.C.A. Molina,
C. Moser Paraiso, R. Bergamasco**

3D-PRINTED POLYLACTIC ACID MEMBRANES FOR REMOVING VALUABLE
AND TOXIC COMPONENTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS 13

ORGANIC CHEMISTRY

Jianlin Han¹, Alicja Wzorek², Taizo Ono³, Karel D. Klika⁴, Vadim A. Soloshonok

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING
HETEROCYCLES VIA BALL MILLING 35

CHRONICLE

T.A. Mirnaya

TO THE 90TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF VOLKOV S.V. (1935–2016),
academician of the National Academy of Sciences of Ukraine, Director of
the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS
of Ukraine and Editor-in-Chief of the Ukrainian Chemical Journal (1992–2016)..... 56

ЕФЕКТ ПОЯВИ АНОМАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛООКСИДНИХ КАРКАСНИХ СПОЛУК ПРИ ЇХНЬОМУ ЛЕГУВАННІ В ОБЛАСТІ МАЛОГО ВМІСТУ ЛЕГУЮЧОЇ ДОМІШКИ

О. М. Кордубан¹, В. В. Трачевський²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна

* e-mail: omkord@nas.gov.ua

На прикладі фосфату $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ та кераміки $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ вперше підтверджено існування ефекту появи аномальних властивостей каркасних сполук при їхньому легуванні в області малого вмісту легуючої домішки. Ефект зумовлено існуванням початкового етапу легування в області малого вмісту n , на якому заміщення відбувається неосновним способом, через селективне заповнення катіонами M^{n+} позицій катіонів A^{p+} у кисневих порожнинах $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{A}^{p+}$ і утворенням у структурі окремої M^{n+} підґратки. У підсумку, внаслідок появи внутрішніх напружень та викривлення структурних елементів ґратки, в каркасних сполуках з'являються аномальні фізико-хімічні властивості. За подальшого збільшення вмісту легуючого елемента домінуючим стає основний спосіб заміщення катіонами M^{n+} позицій катіонів N^{k+} у кисневих октаедрах $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{N}^{k+}$, що супроводжується зникненням внутрішніх напружень та втратою аномальних властивостей сполук. Ефект може бути застосовано для широкого кола металооксидних каркасних матриць із люмінісцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.

Ключові слова: XPS, $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3$, металооксидні каркасні сполуки.

ВСТУП. Під металооксидними каркасними сполуками в роботі розуміємо різні типи змішаних аніонних каркасів із включенням катіонів одного типу в різні ґратки, в яких основним мотивом є з'єднані в зігзагоподібні ланцюги кисневі октаедри, за-

повнені М-катіонами, та вакантні кисневі порожнини, частково заповнені А-катіонами (М М-А-М М, М М-А-М М), наприклад, М=Ti, Zr, Nb, Mo; А = K, Rb, Pb, Sr).

У літературі ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних

сполук при їхньому легуванні в області малого вмісту легуючої домішки є відсутнім, а процес легування досі розглядають як такий, що має лише один етап компенсаційного заміщення $M^{n+} + (m-n)A^+ \rightarrow M^{m+}$. Але в роботі [1] для $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ було встановлено існування початкового етапу процесу легування в області малих значень легуючого елемента, в якому реалізується неосновний механізм заміщення $M^{n+} \rightarrow nA^+$. Такий спосіб заміщення супроводжується селективним заповненням катіонами M^{n+} позицій катіонів A^+ в кисневих порожнинах із відповідним утворенням підґратки з M^{n+} , наслідком чого є викривлення ґратки і поява в ній внутрішніх напружень, що й призводить поява аномальних властивостей у сполуки. На прикладі $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ було показано існування початкового етапу легування з неосновним заміщенням $Al^{3+} \rightarrow 3^1K^+$ ($n = 0,1$) замість основного $Al^{3+} + K^+ \rightarrow Ti^{4+}$ [1]. За більших значень ($n > 0,1$) домінуючим стає основний механізм заміщення $M^{n+} + (m-n)A^+ \rightarrow M^{m+}$, при цьому змінюється тип ґратки і зникають внутрішні напруження та аномальні властивості сполуки.

Прояви такого механізму видно з літературних даних легування каркасних сполук. Так, в роботі [2] за даними ЕПР та ЯМР показано, що поява заліза з $n = 0,04$ мас. % в кристалічній ґратці $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3:Fe_2O_3$ призводить до викривлення ґратки утворенням фази з більш високою симетрією та покращення електрофізичних параметрів п'єзокераміки. Натомість за високих концентрацій заліза ($>0,4$ мас. %) спостерігаємо різке погіршення електрофізичних параметрів. У праці [3] синтезовано леговані Yb монокристали $K_2Ti_{1,887}Yb_{0,113}(PO_4)_3:Yb$, які

при 0.05 мас. % набувають аномальних люмінесцентних властивостей. У працях [4–7] проаналізовано вплив мікродомішок на хімічний та фазовий склад синтезованих сполук.

Ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних сполук за літературними даними є невідомим, механізм дії ефекту не використовують. При цьому застосування ефекту дозволяє реалізацію концепції керованого синтезу для широкого класу металооксидних каркасних сполук із нелінійно-оптичними, люмінесцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.

У роботі з використанням РФС та ЕПР вперше встановлено існування механізму аномального впливу «слідових» вмістів легуючих домішок для PZT кераміки $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3:Fe_2O_3$. Отримані результати повністю збігаються з результатами роботи [1], що є підтвердженням як запропонованого в ній механізму заміщення в області малих значень легуючого елемента, так і висновку про поширення цього механізму на широкий клас металооксидних каркасних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Фосфат $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$

Полікристалічні зразки $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$, леговані алюмінієм, було синтезовано з гомогенних розчинів-розплавів систем $M_2O-P_2O_5-TiO_2$. Крок легування ряду $\Delta n \sim 0,15$, досліджувались кристали з $n=0$ (C0), $n=0,11$ (C1), $n=0,3$ (C2), $n=0,48$ (C3) на початку та $n=0,97$ (C6) наприкінці ряду [1].

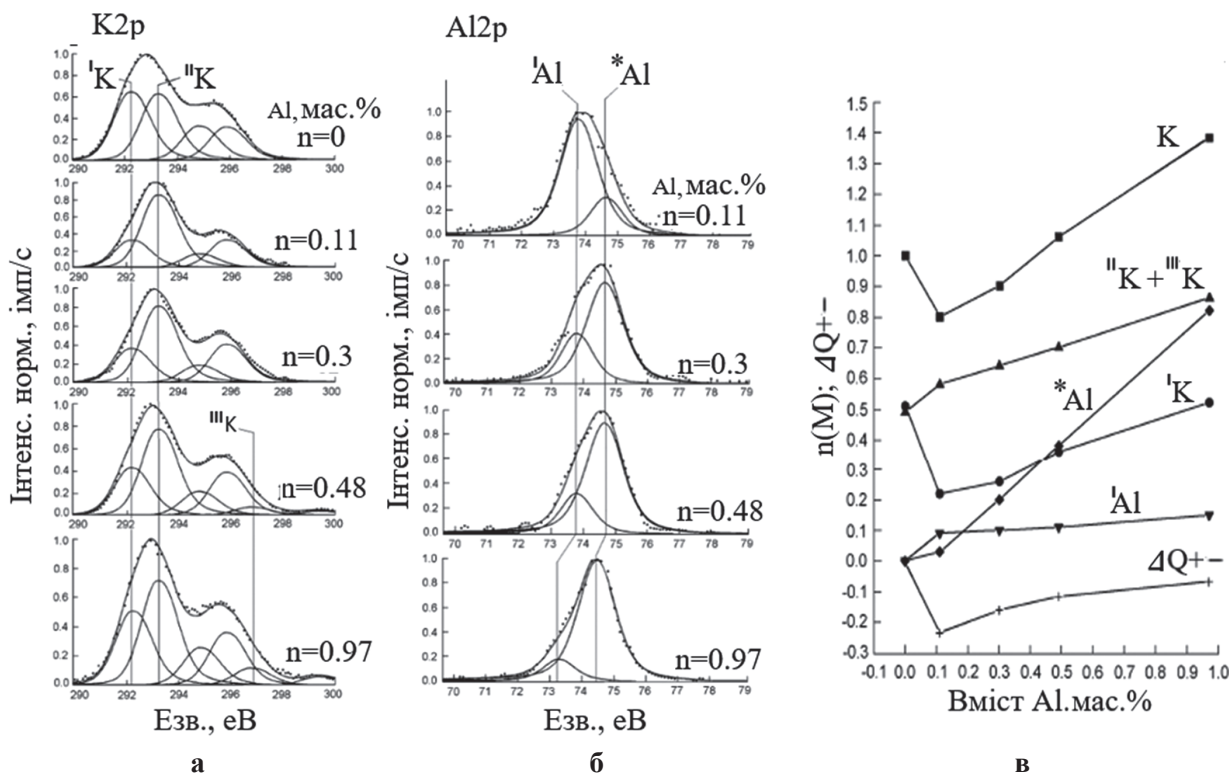


Рис. 1. а-в. РФС-спектри, розкладені на компоненти: K2p-спектри зразків (а); Al2p-спектри зразків (б). Криві вмісту алюмінію в порожнинах (I^{Al}), в кисневих октаедрах ($*Al$) загального (K) і парціального (I^K , $II^K + III^K$) вмісту калію, величини заряду аніонної та катіонної ґраток (ΔQ^{+-}) залежно від загального вмісту алюмінію (в)

Fig. 1. а-с. XRD spectra, decomposed into components K2p-spectra of samples C0-C3, C6 (a); Decomposed into components Al2p-spectra of samples C1-C3, C6 (b). Curves of aluminum content in cavities (I^{Al}), in oxygen octahedra ($*Al$), total (K) and partial (I^K , $II^K + III^K$) potassium content, magnitude of an ionic and cationic lattice charge (ΔQ^{+-}) depending on the total aluminum content n (c).

Основне гетеровалентне ізоморфне заміщення Ti^{4+} на Al^{3+} має призводити до збільшення кількості іонів калію за рахунок компенсації заряду каркасу $Al^{3+} + K^{+} \rightarrow Ti^{4+}$. З метою проведення керованого синтезу такого класу ізоморфно-заміщених кристалів було досліджено.... Ефект аномальної зміни властивостей кристалів $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ – при легуванні незначною кількістю алюмінію. Безбарвні кристали вихідного $KTi_2(PO_4)_3$ при цьому набувають

інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення. Подальше підвищення вмісту алюмінію у структурі супроводжується поступовим знебарвленням кристалів [1].

Методом РФС було встановлено, що при легуванні вихідної матриці малим вмістом іонів Al^{3+} концентрація іонів K^{+} не збільшується, як очікувалося при $Al^{3+} + K^{+} \rightarrow Ti^{4+}$ -заміщенні, а навпаки – зменшується. На рис. 1 а-б наведено в РФС спектри K2p- і Al2p-рівнів, розкладені на компоненти.

Число компонент визначали кількістю можливих позицій іонів калію та алюмінію в матриці. З динаміки зміни вкладів компоненти ^1K К2р-спектрів зразків із $n=0$ та $n=0.11$ видно, що на початковому етапі легування ($n=0,11$) спостерігаємо зменшення вмісту калію в порожнинах I типу (рис. 1а).

З рис. 1б видно, що при $n=0,11$ вміст алюмінію ^1Al у порожнинах (рис. 1б, комп. ^1Al) у кілька разів перевищує вміст алюмінію $^*\text{Al}$ в октаедрах (рис. 1б, комп. $^*\text{Al}$), і корелює зі зменшенням кількості калію в порожнинах I типу (рис. 1а, $n = 0.11$ мас.%), що вказує на суттєве превалювання на початковому етапі легування ($n=0,11$) неосновного заміщення $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3^1\text{K}^+$ над основним $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. При заміщенні $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3^1\text{K}^+$ формується структура, в якій замість трьох раніше зайнятих катіоном K^+ порожнин одну порожнину займає Al^{3+} , а решта стають вакантними і, таким чином, позитивний заряд у катіонній підґратці стає дуже локалізованим. Отже, на початковому етапі легування алюміній бере участь у заповненні катіонної підґратки, займаючи в порожнинах позиції рухомого катіона ^1K , практично не заміщуючи титан в основному $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ структурному мотиві.

Внаслідок локалізації такого великого заряду в межах однієї порожнини та появи еквівалентної кількості вакантних порожнин, у структурі виникають напруження, які призводять до гомолітичного розриву зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$ появою парамагнітних PO_4^{2-} та Ti^{3+} -центрів із забарвленням кристалу, тобто до локальних знижень заряду в основному $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ структурному мотиві.

На початковому етапі легування ($n=0,11$ мас.%), внаслідок розміщення Al^{3+} тільки в порожнинах замість ^1K у структу-

рі $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ утворюється впорядкована підґратка з регулярно розміщених в об'ємі дефектних областей, сформованих з асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» та розташованих поруч PO_4^{2-} та Ti^{3+} -центрів.

Причиною регулярного розміщення на початковому етапі катіонів $^1\text{Al}^{3+}$ і, відповідно, дефектних областей може бути необхідність виконання умови мінімізації потенційної енергії ґратки (рис. 1в, ^1Al , ΔQ^+), чого можна досягнути через максимальне зближення структурних одиниць і що є можливим через локальний розрив частини зв'язків [8].

На другому етапі легування $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ алюмінієм після перевищення критичного вмісту в структурі асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» домінуючим стає заміщення алюмінієм іонів титану в кисневих октаедрах. Так, на Al2р-спектрах (рис. 1б $n>0.11$) видно перерозподіл вмісту між ^1Al - та $^*\text{Al}$ -компонентами і зменшення вкладу комп. ^1Al . Водночас спостерігається зростання вмісту калію в порожнині I типу (рис. 1а, $n>0.11$), що є необхідним для компенсації різниці зарядів іонів Ti^{4+} і Al^{3+} . При $n>0,11$ мас.% домінуючим стає $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ -компенсаційний механізм.

На рис. 1в наведено графіки вмісту алюмінію в порожнинах (^1Al) та кисневих октаедрах ($^*\text{Al}$), загального вмісту калію (K), калію I та II типів (^1K та ^2K відповідно) залежно від загального вмісту алюмінію n у матриці. Видно, що при $n>0,11$ алюміній переважно входить у октаедри в позиції титану, тобто основний внесок у заповнення калієм порожнин обох типів починає давати $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ -компенсаційний механізм

(*Al, К рис. 1в). Превалює зростання вмісту іонів *А в кисневих октаедрах і зростання вмісту всіх типів іонів калію (рис. 1в, $n > 0.11$), що супроводжується зростанням заряду катіонної та аніонної ґраток (рис. 1в, $n > 0.11$) і зменшенням забарвлення полікристалів. Таким чином, методами РФС та ЕПР встановлено, що процес легування матриці $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ алюмінієм має початковий і основний етапи.

На початковому етапі за незначного вмісту Al^{3+} ($n=0,11$ мас.%) через появу асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» в ґратці відбуваються значні просторові зміни кисневих порожнин, які сформовані іонами кисню PO_4 -тетраedrів та TiO_6 -октаedrів, що призводить до деформації розташованих поруч цих структурних елементів із гомолітичним розривом зв'язку Ti-O-P , появою парамагнітних центрів та, як наслідок, виникненням аномальних властивостей сполуки.

2. Кераміка $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$

Цирконат-титанат свинцю $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) має широке використання і є відомим сегнето-електричним матеріалом. Кераміки цирконат-титанату свинцю мають структуру перовськіту, каркас сформовано з TiO_6 - та ZrO_6 -октаedrів, в кисневих порожнинах розташовані іони Pb^{2+} [2]. Методами РФС, ЕПР та ЯМР досліджували PZT кераміки $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})$, леговані Fe_2O_3 . [2]. Було виявлено, що при вмісті заліза $n = 0,04$ мас.% відбувається зміна кристалічної структури, що супроводжується покращенням електрофізичних параметрів PZT п'єзокераміки [2].

Зразки було синтезовано подрібненням оксидних складових металів у кульовому

млині, їхнім подальшим відпалом, пресуванням і спіканням гранул $12 \text{ мм} \times 2 \text{ мм}$. На відміну від синтезу кристалів $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ у розчині – розплаві, масообмін в керамічних композитах за цього синтезу є значно уповільненим.

У праці [2] встановлено, що в PZT у діапазоні 0–0,4 мас.% збільшення концентрації заліза призводить до спотворення кристалічної структури і зумовлює поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки. Це пов'язано з утворенням фази, яка має більш високу симетрію, але за високих концентрацій заліза ($> 0,4$ мас.%) це призводить до різкої деградації електрофізичних параметрів [2].

На рис. 2 а-б представлено РФС $\text{Ti } 2p_{3/2}$ та $\text{Fe } 2p_{3/2}$ – спектри титану та заліза при 0.04 мас.% (рис. 2а) та 1 мас.% (рис. 2 б). Енергії зв'язку компонент $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -спектра: Ti^{2+} (Е зв.= 455,1 еВ), Ti^{3+} (Е зв.= 456,8 еВ) та Ti^{4+} (Е зв.= 457,9 еВ). Енергії зв'язку компонент $\text{Fe } 2p_{3/2}$ -спектра для $\text{Fe}^{2+}(\text{a})$ Е зв.= 706,8 еВ, для $\text{Fe}^{2+}(\text{a1})$ Е зв. = 707,8 еВ, що значно менше характерних значень Е зв. Fe^{2+} -станів. Це може бути зумовлено значною зміною координаційного оточення Fe^{2+} іонів у кисневих порожнинах. Також на спектрах присутні Fe^{2+} - та Fe^{3+} -стани заліза: Fe^{2+} (Е зв. = 709.5 еВ) та Fe^{3+} (Е зв. = 711,1 еВ). Комп. з Е зв.= 712,4 еВ пов'язана з Fe^{3+} -станими залишків прекурсора Fe_2O_3 . Особливості в області 714–719 еВ є сателітними вкладками Fe^{2+} - та Fe^{3+} -станів [9–11].

На $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -спектрах (рис. 2а) наявні компоненти відповідають іонам заліза різних типів заміщення, водночас присутніх при $n=0.04$ мас. % та 1 мас. % . Це означає, що при $n=0.04$ мас вже відбуваються обидва типи легування.

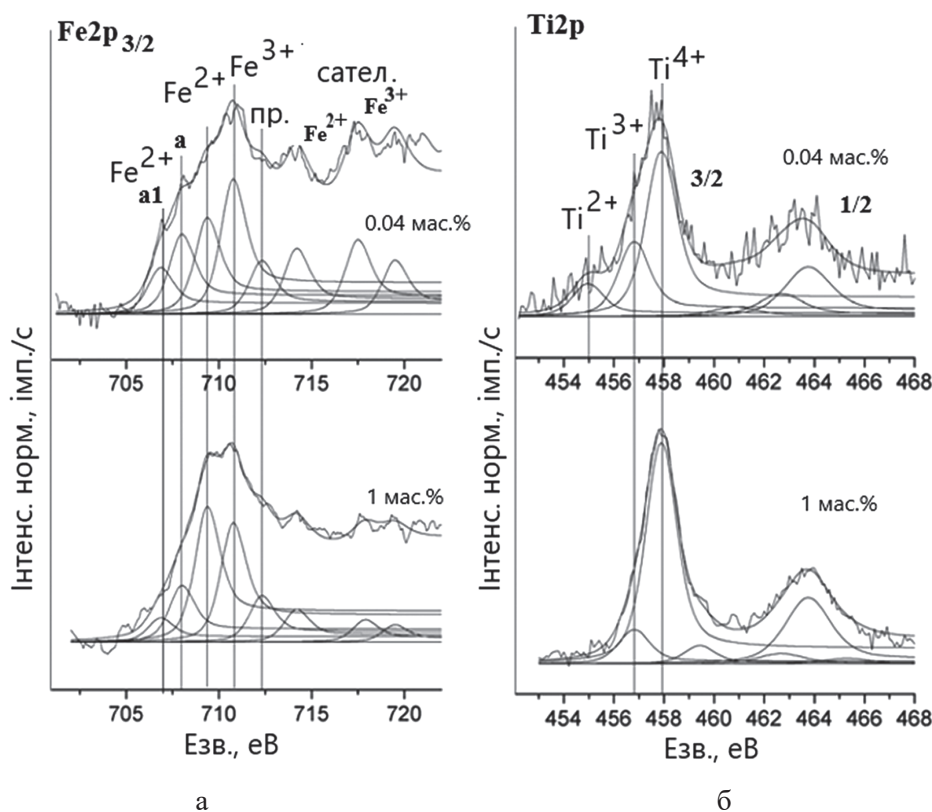
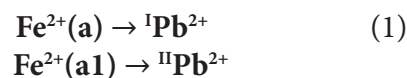


Рис. 2 а-б. РФС:Fe 2p_{3/2}-спектри Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (а) та Ti 2p_{3/2}-спектри Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (б)

Fig. 2 а -b. XRD spectra decomposed into components: Fe 2p_{3/2} spectra of Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃:Fe₂O₃ (a); Ti 2p_{3/2} spectra of Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (b).

На Fe2p_{3/2}-спектрах (рис. 2а) наявні компоненти відповідають іонам заліза різних типів заміщення, водночас присутніх при n=0.04 мас. % та 1 мас. %. Це означає, що при n=0.04 мас вже відбуваються обидва типи легування.

До першого, початкового етапу легування відносять домінуючі на Fe2p_{3/2}-спектрі зразка з n=0.04 мас. % (рис. 2а) вклади Fe²⁺(а)-, Fe²⁺(а1)-станів, які відповідають неосновному процесу заміщення (1) іонами Fe²⁺ заліза іонів Pb²⁺ у двох різних кристалографічних позиціях:



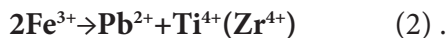
При цьому на Ti2p_{3/2}-спектрі з n=0.04 мас. % з'являються вклади Ti²⁺- та Ti³⁺-станів (рис. 2 б-в), які є ознакою появи внутрішніх напружень у ґратці – розриву Ti-O-зв'язку з викривленням частини TiO₆-октаєдрів.

Відношення інтегральних інтенсивностей Fe²⁺а / Fe²⁺а1 вказує на співвідношення вмісту іонів заліза в різних кристалографічних позиціях кисневих порожнин. Співвід-

ношення $(2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}) / \text{Ti}^{4+}$ є відносною мірою локально розірваних Ti-O-зв'язків, поява яких зумовлена виникненням значних напружень у ґратці при заміщенні (1). Згідно [2], при легуванні в області малих значень n ($n=0.04$ мас.%) зафіксовано зростання в ґратці вкладу високосиметричної фази і покращення функціональних характеристик п'єзокераміки, що може бути пов'язано з формуванням підґратки Fe^{2+} у кристалічній структурі $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$.

При збільшенні вмісту легуючої домішки до $n=1$ мас.% вклади $\text{Fe}^{2+}(\text{a})$ -, $\text{Fe}^{2+}(\text{a1})$ -станів заліза на початковому етапі процесу заміщення (1) значно зменшуються.

На $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектрі зразка з $n=1$ мас.% (рис. 2а) вклад Fe^{3+} відповідає основному заміщенню, в якому два іони Fe^{3+} заліза заміщують сусідні Ti^{4+} -, Pb^{2+} -іони/ Zr^{4+} -, Pb^{2+} -іони зі збереженням балансу заряду:



При $n=1$ мас.% також зростає комп. Fe^{2+} , що відповідає процесу заміщення (3), який може бути необхідним для адаптації ґратки до змін у кисневих октаедрах:



Наявність тільки одного типу кисневих порожнин із катіоном Pb^{2+} може бути зумовленою структурними змінами при $n=1$ мас.% Fe_2O_3 .

На $\text{Ti}2p_{3/2}$ -спектрі зразка (рис. 2 б, $n=1$ мас. %) домінуючим вкладом у спектр є Ti^{4+} -стани TiO_6 – октаєдрів основного структурного мотиву, при цьому Ti^{2+} -стани зникають, а Ti^{3+} – значно зменшуються, що вказує на зникнення напружень у ґратці, характерних для початкового етапу легування.

При порівнянні між собою $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -спекрів із вмістом заліза 0.04 мас% та 1 мас% видно, що вже на початковому етапі легування (рис. 2 а, $n=0.04$ мас.%) на спектрі $\text{Fe} 2p_{3/2}$ представлено всі наявні варіанти процесів заміщення (1), (2), (3) при легуванні залізом $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3$. Це вказує на те, що межею, після якої починає домінувати основний етап заміщення, є вміст заліза в зразку при $n < 0.04$ мас%.

Отримані для PZT кераміки дані корелюють із даними по $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ і підтверджують єдину природу процесів початкового етапу заміщення при легуванні металооксидних каркасних сполук та появу аномальних властивостей сполук.

Процес легування $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$ має два етапи. На початковому етапі за малого вмісту заліза заміщення катіонами Fe^{2+} катіонів свинцю в кисневих порожнинах спричиняє появу внутрішніх напружень у ґратці (Ti^{2+} -, Ti^{3+} -стани) та поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки [2]. При збільшенні вмісту заліза до $n=1$ мас. % внутрішні напруження зникають, натомість відбувається втрата електрофізичних властивостей кераміки.

Таким чином, методами РФС та ЕПР встановлено, що процеси легування матриць $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ та $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$ мають початковий і основний етапи. На початковому етапі за незначного вмісту Al^{3+} ($n=0.11$ мас.%) та Fe^{n+} ($n=0.04$ мас.%) відбуваються значні зміни їхньої електронної і кристалічної структури через просторову деформацію кисневих порожнин, гомологічний розрив зв'язку $\text{M}^{n+}\text{-O}$ та появу парамагнітних центрів, що супроводжується появою аномальних властивостей сполук.

ВИСНОВКИ. Встановлено ефект аномального впливу малого вмісту легуючих домішок на електронну структуру та властивості металооксидних каркасних сполук, який зумовлений існуванням початкового етапу легування, на якому заміщення при легуванні відбувається неосновним способом через селективне заповнення катіонами M^{n+} позицій катіонів A^{p+} у кисневих порожнинах: $M^{n+} \rightarrow A^{p+}$ утворенням M^{n+} підґратки в основній структурі матриці. В результаті, за рахунок викривлення основних структурних елементів ґратки, в каркасних сполуках виникають аномальні фізико-хімічні властивості. За подальшого збільшення вмісту легуючої домішки домінуючим стає основний спосіб заміщення катіонами M^{n+} позицій катіонів N^{k+} у кисневих октаедрах: $M^{n+} \rightarrow N^{k+}$, що супроводжується зникненням внутрішніх напружень та втратою аномальних властивостей сполук.

Ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних сполук при їхньому легуванні незначною кількістю легуючої домішки може бути застосовано для широкого кола металооксидних каркасних матриць із люмінісцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.



Дослідження виконано за підтримки наукової роботи 327 Е (Державний реєстраційний №: 0123U100603).

EFFECT OF THE APPEARANCE OF ANOMALOUS PROPERTIES OF METALOXIDE FRAMEWORK COMPOUNDS DURING THEIR DOPING IN THE REGION OF LOW ALLOYING IMPURITY CONTENT.

O.M. Korduban¹, V.V. Trachevsky²

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue,
03141 Kyiv, Ukraine;*

²*Technical Center of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Pokrovska St., 13, 04070 Kyiv, Ukraine*

* e-mail: omkord@nas.gov.ua

Abstract. Using the example of phosphate $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ and ceramics $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525}):Fe_2O_3$, the existence of the effect of the appearance of anomalous properties of oxide framework compounds upon their doping in the region of low doping impurity content was confirmed for the first time. The effect of the appearance of anomalous physicochemical properties in oxide framework compounds is due to the existence of the initial doping stage in the region of low n content, at which substitution during doping occurs in a non-major way due to the selective filling of the positions of the A^{p+} cations in oxygen cavities with M^{n+} cations: $M^{n+} \rightarrow A^{p+}$ and the formation of a M^{n+} sublattice in the main structure. As a result, due to the occurrence of internal stresses and distortion of the structural elements of the lattice in the framework compounds, anomalous physicochemical properties arise. With a further increase in the content of the alloying element, the main method

of replacing the positions of N^{k+} cations in the oxygen octahedra with M^{n+} cations becomes dominant: $M^{n+} \rightarrow N^{k+}$, which is accompanied by the disappearance of internal stresses and the loss of anomalous properties of the compounds. The effect can be applied in practice for a wide range of oxide framework matrices with luminescent, magnetic, catalytic, ionic, piezoelectric, and ferroelectric properties. The effect of the anomalous influence of trace doping impurities on the electronic structure and properties of $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ crystals and piezoceramics $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525}):Fe_2O_3$ was first established by the methods of XPS and EPR. The dynamics of the change of Ti^{3+} -, Ti^{4+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, states of $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525}):Fe_2O_3$ and Ti^{3+} -, Ti^{4+} -, Al^{3+} -, K^{+} -, $^{II}K^{+}$ - states of $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ are compared in the work [1]. A feature of the initial stage of doping is a significant change in the electronic structure of the compounds. The increase in lattice stresses during doping causes homolytic cleavage of the Ti - O bond with the formation of two types of paramagnetic centers: the radical anion PO_4^{2-} and the cation Ti^{3+} . Synthesis in a narrow concentration range of the first stage is a difficult task. With a low content of the alloying element M^{n+} , its local concentrations in a viscous melt solution can differ significantly. This is manifested by a change in the properties of the synthesized compounds due to the inclusion of the main substitution mechanism during doping, i.e. the appearance of aluminum ions in titanium positions. Therefore, the formation of an ideal M^{n+} sublattice at the first stage of doping is limited by the processes of distribution of M^{n+} ions in the volume of the melt solution. In the literature, the effect of the appearance of anomalous properties of metal oxide framework

compounds upon their doping in the region of low dopant content is absent, and the doping process is still considered as having only one general stage of compensatory substitution $M^{n+} + (m-n)A^{+} \rightarrow M^{m+}$.

Keywords: XPS, $KTi_2(PO_4)_3$, metaloxide framework compounds, $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shpak A.P., Korduban A.M., Trachevskii V.V., Slobodyanik N.S. Conservatism of the $KTi_2(PO_4)_3 : Al^{3+}$ Phosphate Crystal Lattice. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2000. **36**. P. 241–253.
<https://doi.org/10.1023/A:1005235726939>
2. Bykov I., Zagorodniy Y., Yurchenko L., Korduban A., Nejezhchleb K., Trachevsky V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A. Using the methods of radiospectroscopy (EPR, NMR) to study the nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT). *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2014. **61**(8). P. 1379–1385.
3. Sadhasivam S., Manivel P., Jeganathan K., Jayasankar C.K., Rajesh N.P. Bright blue cooperative upconversion emission of Yb^{3+} from langbeinite $K_2Ti_{1.887}Yb_{0.113}(PO_4)_3$ single crystal. *Materials Letters*. v. 2017. **188**. P. 399–402.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.091>
4. Roy A., Healey C.P., Larm N. E. et al. The Huge Role of Tiny Impurities in Nanoscale Synthesis. *ACS Nanosci. Au*. 2024. **4**(3). P.176–193.
doi: 10.1021/acsnanoscienceau.3c00056
5. Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control. *Cryst Eng Comm*. 2022. **24**. P. 1989–2001.
DOI:10.1039/D1CE01721G
6. Roth M., Tseitlin M., Angert N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear

- optical properties of KTP-family crystals. *Optical Materials*. 2006. **28**: P. 71–76.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705001527>
7. Moniri S., Xiao X. & Shahani, A.J. The mechanism of eutectic modification by trace impurities. *Sci Rep*. 2019. **9**. P. 3381.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40455-3>
 8. А. Келли, Г. Гровс. / Кристаллография и дефекты в кристаллах / М.: Мир. 1974. 496 с.
 9. Chou C.Y., Loiland J.A., Lobo R.F. Reverse Water-Gas Shift Iron Catalyst Derived from Magnetite. *Catalysts*. 2019. **9**. P. 773.
[doi:10.3390/catal9090773](https://doi.org/10.3390/catal9090773)
www.mdpi.com/journal/catalysts
 10. The International XPS Database of XPS Reference Spectra <https://xpsdatabase.net>
 11. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester. New York, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
 3. Sadhasivam S., Manivel P., Jeganathan K., Jayasankar C.K., Rajesh N.P. Bright blue cooperative upconversion emission of Yb³⁺ from langbeinite K₂Ti_{1.887}Yb_{0.113}(PO₄)₃ single crystal. *Materials Letters*. v. 2017. **188**: 399–402.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.091>
 4. Roy A., Healey C.P., Larm N. E. et al. The Huge Role of Tiny Impurities in Nanoscale Synthesis. *ACS Nanosci. Au*. 2024. **4**(3): 176–193.
[doi: 10.1021/acsnanoscienceau.3c00056](https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.3c00056)
 5. Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control. *Cryst Eng Comm*. 2022. **24**: P. 1989–2001.
[DOI:10.1039/D1CE01721G](https://doi.org/10.1039/D1CE01721G)
 6. Roth M., Tseitlin M., Angert N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear optical properties of KTP-family crystals. *Optical Materials*. 2006. **28**: 71–76.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705001527>
 7. Moniri S., Xiao X. & Shahani, A.J. The mechanism of eutectic modification by trace impurities. *Sci Rep*. 2019. **9**: P. 3381.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40455-3>
 8. Kelli A., Grovs G. Kristallografija i defekty v kristallah. M.: Mir 1974. 496 p.
 9. Chou C.Y., Loiland J.A., Lobo R.F. Reverse Water-Gas Shift Iron Catalyst Derived from Magnetite. *Catalysts*. 2019. **9**: 773.
[doi:10.3390/catal9090773](https://doi.org/10.3390/catal9090773)
www.mdpi.com/journal/catalysts
 10. The International XPS Database of XPS Reference Spectra <https://xpsdatabase.net>
 11. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester. New York, John Wiley & Sons Ltd.: 1983.

REFERENCES

Стаття надійшла 15.01.2025.

МЕМБРАНИ З ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ 3D-ДРУКУ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ І ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*П. Піні Перейра¹, І. Пакола Гонсалвес¹, Ю. С. Дзязько^{*2},
Л. К. А. Моліна¹, К. Мозер Парайсо¹, Р. Бергамаско²*

*¹Державний університет Марінга, ав. Коломбо 5790, Марінга,
Парана, 87020–900, Бразилія;*

*²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03141, Україна*

**e-mail: dzyazko@gmail.com*

3D-друк дозволяє виготовляти мембрани будь-якої форми та розмірів за вимогами споживачів. У роботі висвітлено проблему дослідження розділових властивостей фільтраційних мембран, які, на відміну від відомих, отримано в одну стадію. Чорнилом для 3D-принтера слугувала полімолочна кислота (полілактид, ПЛА), а також її суміш із пороутворювачем – цукрозою. Для друку застосовували метод пошарового наплавлення. Мембрани склалися з трьох шарів, а кожен шар – із паралельних смужок, ширину яких визначали діаметром сопла екструдера (0.4 мм). Пори, які забезпечують фільтрацію, можуть бути розташовані на стиках смужок. Мембрани практично повністю затримують макромолекули бичачого сироваткового альбуміну (БСА). Розмір пор оцінено як 6–17 нм, іншими словами, мембрани відносять до ультрафільтраційних. Мембрани застосовано для концентрування поліфенолів з екстракту апельсинових шкірок та вилучення катіонного та аніонного барвників (метиленового синього та реактивного чорного 5 відповідно) із водних розчинів. Встановлено, що найбільша селективність мембран реалізується за тиску 0.5 (поліфеноли, 90–98%), 1.5 (аніонний барвник, 90–96 %) та 2.5 атм (катіонний барвник, 83–87%). Фільтрування призводить до деколоризації слабкозабарвлених розчинів. Знайдено, що мембрана, отримана із суміші ПЛА та пороутворювача, характеризується більшою продуктивністю, селективністю та стійкістю до органічних забруднень, ніж мембрана з чистого полімеру. Зроблено припущення, що відмінність між поведінкою мембран зумовлена особливостями термодеструкції ПЛА під час друку, який відбувається за 210 °С.

Ключові слова: ультрафільтрація, 3D-друк, метод пошарового наплавлення, поліфеноли, барвники, метиленовий синій, реактивний чорний 5, деколоризація води.

ВСТУП. Метод 3D-друку було винайдене у 1981 р. японським вченим Н. Kodama, який розробив пристрій для пошарового формування жорстких виробів із фотополімерних смол за допомогою УФ-засвічування [13]. Згодом 3D-друк почали використовувати для виготовлення різноманітних виробів певної форми та розмірів, необхідних споживачу. Він не пов'язаний з використанням реагентів, практично не супроводжується виділенням токсичних речовин і утворенням відходів. Іншими словами, цей метод є екологічно чистим [4]. З цієї причини попит на 3D-друк постійно збільшується, зокрема й завдяки регулярному зниженню цін на принтери, витратні матеріали та програмне забезпечення.

Наразі друковані вироби, такі як адсорбенти, фотокаталізатори, деталі мембранних модулів, спейсери і навіть мембрани застосовують переважно для водопідготовки та очищення стічних вод [1, 4–6], наприклад, для розділення нафти і води [7, 8], опріснення води [9, 10], видалення токсичних неорганічних іонів та органічних забруднень [11–13]. Процеси, в яких використовують друковані матеріали, включають мембранну дистиляцію [14], газорозділення [15], електромембранне розділення (за участю аніонообмінної [16], катіонообмінної [17] або мозаїчної мембрани [18]), а також гемодіаліз [19].

Серед методів 3D-друку особливе місце займає моделювання пошарового наплавлення (*fused deposition modeling, FDM*), який дозволяє отримувати вироби складної форми [1–4]. Вироби створюються наступним чином: модель передається до програмного забезпечення 3D-принтера, програма автоматично розраховує кіль-

кість витратних матеріалів та час формування виробу. Перед запуском друку модель автоматично поділяє виріб на горизонтальні шари та розраховує шляхи переміщення друкувальної голівки (екструдера із соплом на кінці). Стрічка полімеру подається до екструдера, що нагрівається, екструдер пошарово укладає розплавлений полімер на платформі у певній послідовності згідно 3D-моделі. Розплавлений матеріал охолоджується та твердне. Коли шар надруковано, на нього наплавляється новий. Таке пошарове наплавлення відбувається доти, поки виріб не буде надруковано повністю.

До недоліків 3D-друку відносять дефекти поверхні виробів – борозенки у місцях контакту стрічок полімеру. Проте при друці фільтраційних мембран транспортні пори можуть розташовуватися саме у цих борозенках. Виходячи з цих припущень, отримано мембрану з ультрафільтраційними властивостями [20]. Таким чином, пори формуються безпосередньо під час виготовлення мембрани за підвищеної температури. За аналогічних умов утворюються пори при виробленні мембран з анодно-окисованого алюмінію (розігрівання відбувається безпосередньо при анодуванні металу [21]) або при термокарбонізації органічних високомолекулярних сполук, попередньо введених до пор керамічних мембран [22–24]. Друковану мембрану застосовано для перероблення відходів харчової промисловості, аналогічно неорганічним [25, 26] та полімер-неорганічним мембранам [27–29], модифікованим окисленим графеном [25, 26] та його композитами з гідратованими оксидами багатовалентних металів [26–28].

Проте на відміну від [21–28], мембрану [20] отримано в одну стадію. Це відрізня-

няє її також і від друкованих фільтраційних мембран, способи виготовлення яких розглянуто у [8, 9, 13, 30]. Так, методом 3D-друку вироблено тонкі полімерні [9] або графенові [30] плівки, які наносять на макропористі підкладки, попередньо одержані конвенційними методами. Іншим підходом є друк макропористих підкладок для ультрафільтраційної мембрани, до якої кріпиться полімерний активний шар, отриманий традиційним способом [8, 13]. Таким чином, друкується лише один компонент мембрани, а процедура її виготовлення включає 3 стадії: вироблення підкладки, активного шару та їхнього з'єднання.

Для отримання мембрани [20] застосовували полімолочну кислоту (полілактид, ПЛА) – матеріал, який широко використовують для 3D-друку. Мономер (молочну кислоту) для синтезу полімеру одержують із відновлюваної сировини рослинного походження: поширеним методом є зброджування суміші цукру-піску та гідролізату крохмалю за присутності солодових паростків [31]. Розробляють ферментативні [32] або мікробні [33, 34] методи полімеризації без застосування органічних розчинників. Порівняно з іншими полімерами, ПЛА практично не виділяє токсичні речовини під час 3D-друку [35]. Таким чином, всі стадії виготовлення виробів із ПЛА – від мономерів і полімерів до 3D-друку – у майбутньому можна віднести до екологічно чистих (ймовірно, дуже скоро буде комерціалізовано «зелені» методи полімеризації молочної кислоти).

Окрім ПЛА, для вироблення мембрани [20] застосовували пороутворюючий агент – цукрозу, проте матеріали, отримані за її відсутності, залишилися недослідженими.

Мета цієї роботи – встановлення впливу пороутворювача на розділові властивості мембран. Для цього проведено порівняльний аналіз зразків, одержаних із пороутворювачем та без нього. Розділові властивості оцінювали за продуктивністю та селективністю мембран при фільтруванні розчинів білка-калібранту (бичачого сироваткового альбуміну, БСА), екстракту апельсинових шкірок (концентрування поліфенолів), а також розчинів барвників – метиленового синього (катіонного) та реактивного чорного 5 (аніонного). Частина компонентів екстракту знаходиться у колоїдній формі [20, 36], а барвники – тільки у вигляді істинного розчину.

Із практичної точки зору, вибір рослинного екстракту як предмету дослідження зумовлено потребою розроблення неруйнівного методу концентрування біоактивних сполук – поліфенолів, який не передбачає значні витрати реагентів. Саме тому баромембранне розділення широко використовують для вилучення цих цінних компонентів із рослинних екстрактів [37, 38]. Барвники потрапляють у довкілля зі стічними водами паперової, текстильної, харчової промисловості тощо, а також зі стоками виробництва та фасування пестицидів. Їхній негативний вплив на водні екосистеми та здоров'я людей розглянуто у [39] (тіазинові барвники) та [40, 41] (азобарвники).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Матеріали. Як чорнило для 3D-принтера використовували порошок ПЛА виробництва Zhejiang Flashforge 3D Technology Co. Ltd (КНР). Цукрозу, БСА, барвники та реагенти для визначення поліфенолів (галову кислоту, реагент Фоліна – Чокальто, фосфатно-сольовий буфер

та Na_2CO_3 закуповували у компанії Merck. В усіх випадках вміст основних компонентів становив >98% (ACS grade), що відповідає реактивам класу ч.д.а). Відходи виробництва апельсинового соку (шкірки) було надано компанією Prats (Бразилія).

Друк мембран. Методику підготовки полімеру та друку ПЛА мембран наведено у [20]. Сисло: дисперсний полімер (50 г) змішували з цукрозою (10 г), потім до суміші додавали двокомпонентний розчинник (100 мл ацетону та 50 мл хлороформу). Розчин витримували за 65 °C протягом 90 хв. до повного випаровування рідини. Твердий залишок подрібнювали та пропускали через екструдер і таким чином отримували стрічки. Стрічки одержували також із чистого порошку ПЛА.

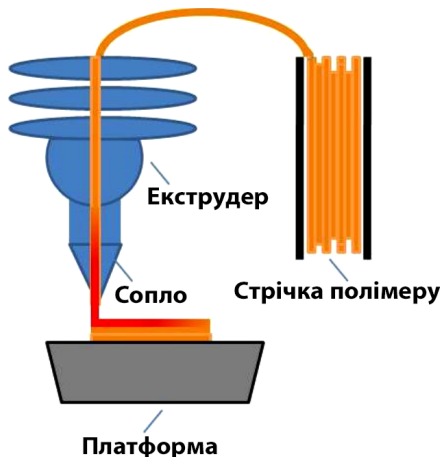


Рис. 1. 3D-друк методом моделювання пошарового наплавлення
Fig. 1. 3D-printing using the method of fused deposition modeling.

Прототип мембрани було розроблено за допомогою Autodesk Fusion 360© (2020 Auto-desk Inc). Модель складалася з тришарової циліндричної конструкції для забезпечення механічної міцності мембрани.

Її друкували за температури сопла екструдера 210 °C (його діаметр – 0.4 мм); температура платформи, де відбувалося формування мембрани, становила 60 °C. Схему 3D-друку наведено на рис. 1.

Щоб забезпечити гладенькі краї мембрани, для кожного її шару спочатку друкували зовнішній контур, а всередині контуру – прямі смуги без інтервалу між ними (швидкість друку становила 30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Смуги наступного шару було орієнтовано під кутом 90° до смуг попереднього (рис. 2). Метод моделювання пошарового наплавлення забезпечує наявність канавок на стику сусідніх смуг, саме в цих канавках можуть розташовуватися наскрізні пори.



Рис. 2. 3D-друкована мембрана
Fig. 2. 3D-printed membrane.

Мембрану, отриману без пороутворювача, маркували «ПЛА», а з пороутворювачем – «ПЛА-С». Попередня підготовка мембран включала промивання етанолом та водою у модулі (див. нижче) при 0.5 атм. Елюат аналізували спектрофотометричним методом при довжині хвилі 200–500 нм із використанням спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu, Японія). Відсутність поглинання у цій області свідчило про повне вимивання цукрози з пор мембран, оскільки

продукти її карамелізації та термодеградації є розчинними у вказаних рідинах. Для аналізу фізико-хімічними методами зразки мембран попередньо подрібнювали.

СЕМ-зображення отримували за допомогою мікроскопу SEM-Quanta FEG-250 склі (SEM Quanta 250 FEI, Нідерланди). Кут змочування вимірювали гоніометром OCA 15 PLUS (DataPhysics, Німеччина). Три краплі деіонізованої води наносили на різні ділянки поверхні мембрани за допомогою мікрошприца. Визначали середнє значення кутів змочування.

Розчини. Для фільтрування використовували деіонізовану воду, а також розчи-

ни БСА ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), метиленового синього та реактивного чорного 5 (табл. 1), концентрація кожного барвника становила $1 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Структурні формули барвників та деякі їхні характеристики, зокрема довжину хвилі для фотометричного визначення, наведено у табл. 1. БСА визначали з кумасі діамантовим синім G-250 у фосфатному буфері (pH 7.4) при довжині хвилі 595 нм [42].

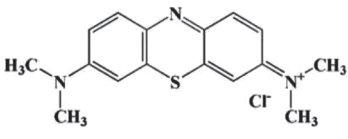
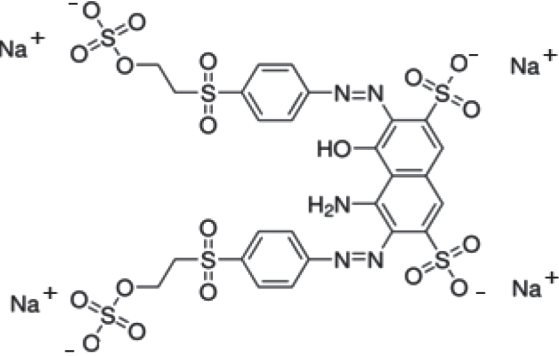
Колір розчинів в одиницях Хазена визначали за платиново-кобальтовою шкалою спектрофотометричним методом при 410 нм [43].

Табл. 1

Table 1.

Характеристики барвників

Characteristics of dyes.

Параметр	Метиленовий синій	Реактивний чорний 5
Структурна формула		
Молекулярна маса	320	992
Розмір молекул, нм	$1.7 \times 0.8 \times 0.3$	$2.9 \times 0.8 \times 0.7$
Фотометричне визначення: довжина хвилі, нм	664	601

Водний екстракт апельсинових шкірок готували згідно [20]. Коротко: після висушування шкірок, їхнього подрібнення та просіювання отриманого порошку, поліфеноли екстрагували в ультразвуковій ван-

ні Ultracleaner 1650 (Unique, Бразилія) за 40 кГц і $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Співвідношення мас твердої речовини і рідини становило 1:100. Слід зазначити, що саме при цьому співвідношенні 1:100 екстракція завершується протягом

1–2 хв. [44], що мінімізує хімічне перетворення поліфенолів за підвищеної температури [45]. Потім суміш центрифугували при 8000 об/хв протягом 20 хв. і фільтрували для видалення великих частинок [46]. Екстракт зберігали за -20 °С. Вміст поліфенолів аналізували спектрофотометрично при 750 нм із використанням реагенту Фоліна – Чокальто, для приготування калібрувального розчину застосовували галову кислоту [47].

Фільтрування. Потік пермеату, J , розраховували за формулою:

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A}, \quad (1)$$

де V – кумулятивний об'єм пермеату, t – час, A – ефективна площа мембрани. Потік визначали для стаціонарного стану. Відразу після фільтрування води мембрану зважували та визначали її пористість, ε , за допомогою наступного рівняння:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m}{\rho V_m}, \quad (2)$$

де m_w та m – маси вологої та сухої мембрани відповідно, V_m – об'єм вологої мембрани, а ρ – густина води.

Перед фільтруванням розчинів БСА, барвників або екстрактів через мембрану пропускали воду, визначали потік J_1 , потім визначали потік пермеату J_2 , після цього знову пропускали воду і визначали потік J_3 . Коефіцієнт відновлення потоку, $КВП$ розраховували як [48]:

$$КВП = \frac{J_3}{J_1} \times 100\%. \quad (3)$$

Коефіцієнт зниження потоку, $КЗП$ визначали згідно:

$$КЗП = \left(1 - \frac{J_2}{J_1}\right) \times 100\%. \quad (4)$$

Зворотне, R_p та незворотне, R_{np} , забруднення оцінювали за формулами:

$$R_p = КВП - (100\% - КЗП); \quad (5)$$

$$R_{np} = 100\% - КВП; \quad (6)$$

$$КЗП = R_p + R_{np} \quad (7)$$

Після визначення потоку J_3 мембрану послідовно промивали розчином кислоти, етанолом та водою.

Селективність мембран розраховували за формулою:

$$\phi = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (8)$$

де C_0 – вихідна концентрація, C – концентрація пермеату.

Характеристики мембран. СЕМ-зображення мембрани ПЛА наведено на рис. 3а. Її лицьова сторона досить гладенька: рельєф утворений слабко вираженими паралельними «долинами» та пагорбами. На поверхні спостерігаємо вузькі розширені борозни – їхня ширина досягає 34 мкм. Видно глибоку довгу борозенку, яка відповідає смугам, створеним соплом екструдера. Саме у цій області можуть бути локалізовані пори, які забезпечують розділову здатність мембран.

На рис. 3 б наведено зображення зламу мембрани. Видно, що її зовнішня сторона являє собою щільний шар. Під цим покриттям присутній пористий шар, що складається з полімерних блоків. Він має забезпечувати значний потік пермеату. Слід підкреслити, що покриття, яке слугує розділовим бар'єром, утворюється спонтанно під час друку.

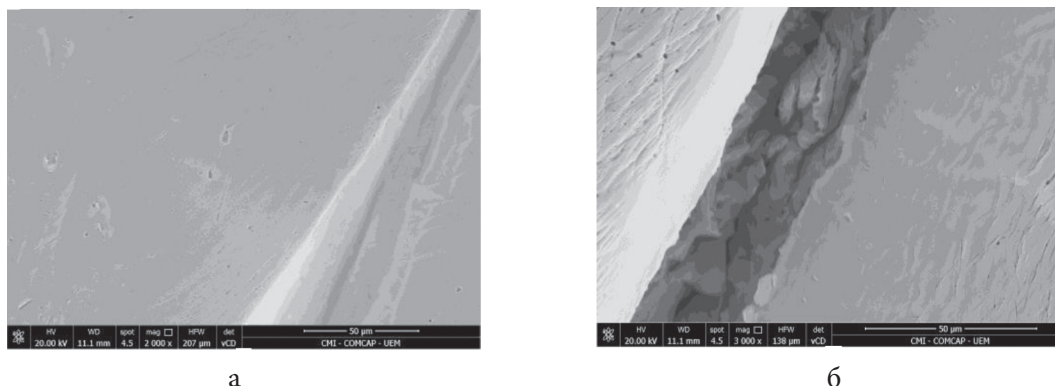


Рис. 3. СЕМ-зображення зовнішньої поверхні (а) та розлому (б) ПЛА мембрани
Fig. 3. SEM image of the outer surface (a) and fracture (b) of the PLA membrane.

Характеристики мембран наведено у табл. 2. Введення пороутворювача до ПЛА призводить до деякого збільшення пористості. Водночас він спричиняє й деяке посилення гідрофільності поверхні мембран.

Табл. 2

Характеристики мембран

Table 2.

Membrane characteristics.

Параметр	ПЛА	ПЛА-С*
Товщина, мм	0.39	0.40
Діаметр, мм	46	
Робоча площа, см ²	9.08	
Пористість	0.44	0.48
Кут змочування, град	75	69
Затримуюча здатність (cut-off), кДа	69	69

*Дані [20]

Можна передбачити, що причиною впливу пороутворювача на гідрофільні властивості мембран є особливості часткової термодеструкції ПЛА, яка відбувається під час друку за підвищеної температури. За цих умов основні механізми деструкції включають випадкові розриви ланцюгів та

трансестерифікацію (рис. 4) [49]. У результаті випадкового розриву ланцюгів утворюються –COOH групи на кінцях ланцюгів, а трансестерифікація призводить до формування кінцевих спиртових груп та 3,6-діметил-1,4-діоксан-2,5-діону (лактиду).

Цукроза може утворювати водневі зв'язки з ПЛА, зменшуючи гнучкість полімерних ланцюгів. Внаслідок цього термодеструкція відбувається переважно за механізмом їхнього випадкового розриву, а гідрофільність мембран збільшується. Проте це припущення вимагає експериментального підтвердження, що становить предмет подальших досліджень. Проте для термообробленого полімеру встановлено наявність поверхневого заряду у слабкокислій та нейтральній області, який зумовлений саме наявністю кінцевих карбоксильних груп [50]. Продукти карамелізації та термодеструкції цукрози видаляються з пор мембрани при її попередньому промиванні. Підтвердженням цього слугують дані спектрофотометричного аналізу елюату (див. вище), а також ідентичність ІЧ-спектрів ПЛА та ПЛА-С (ці спектри мають вигляд, аналогічний [50] і тому їх не наведено).

Фільтрування води та розчину БСА. На відміну від іонообмінних матеріалів [51–53], ПЛА не змінює об'єм у воді, що свідчить про відсутність набухання. Рис. 5 ілюструє залежність кумулятивного об'єму пермеату від часу фільтрування деіонізованої води при 0.5 атм. Фільтрація спочатку сповільнюється, а потім її швидкість стає постійною. Іншими словами, залежність $V=f(t)$ є лінійною, що свідчить

про досягнення стаціонарного стану. Цей стан встановлюється за 10 хв. у випадку менш пористої мембрани ПЛА та за 15 хв. для більш пористого зразка ПЛА-С. Зменшення потоку води на початку фільтрації відповідає ущільненню мембрани. Для полісульфонових, поліетерсульфонових та полівініліденфторидних мембран потік води при ущільненні зменшується у ≈ 10 разів [54].

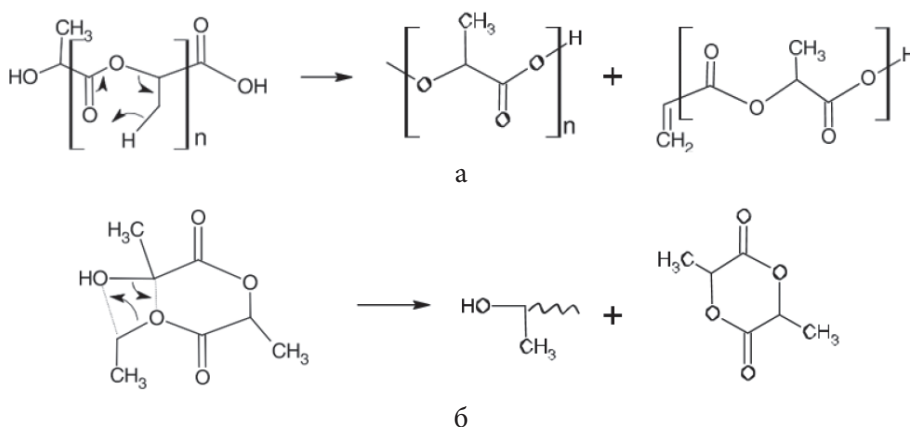


Рис. 4. Механізм термодеструкції ПЛА: випадкові розриви ланцюгів (а) та трансестерифікація (б) (адаптовано з [49])

Fig. 4. The mechanism of PLA thermodestruction: random scission of the chain (a), transesterification (b) (adapted from [49]).

У стаціонарному стані друківані мембрани демонструють зменшення потоку води в 1.7 (ПЛА) та 1.3 рази (ПЛА-С) порівняно з початковим значенням, який відповідає $t=0$ (табл. 3). Отримані результати свідчать про жорсткість мембран, яка спричиняє їхню стійкість до деформації під дією тиску. Це свідчить про можливість застосування 3D-друку для виготовлення мембран не лише для плоскорамних модулів, а й для трубчастих і спіральних, яким властива більша продуктивність.

При фільтруванні розчину БСА швидкість транспорту пермеату залишалася постійною у часі упродовж 30 хв (див. рис. 5), проте потік був меншим, ніж при фільтруванні чистої води (див. табл. 3). Для мембрани ПЛА-С знайдено більший параметр $K_{ВП}$ та менший – $K_{ЗП}$, порівняно зі зразком ПЛА. Більш того, співвідношення необоротного та оборотного забруднень (відповідно забруднень, акумульованих у порах та на зовнішній поверхні) становить ≈ 2 (ПЛА-С) та 6 (ПЛА). Таким чином,

мембрана, отримана з пороутворювачем, демонструє меншу схильність до забруднень. Дійсно, поверхня зразка ПЛА-С є більш гідрофільною (див. табл. 2).

Враховуючи затримуючу здатність мембран (cut-off), ефективний діаметр пор можна приблизно оцінити за формулою [55]:

$$d_{100} = 0.156M^{0.33}, \quad (9)$$

де d_{100} – діаметр пор, який забезпечує 100% селективність (у нашому випадку величина ϕ є дещо меншою), M – молекулярна маса (Да). Вираз (9) дає ≈ 6 нм для обох мембран.

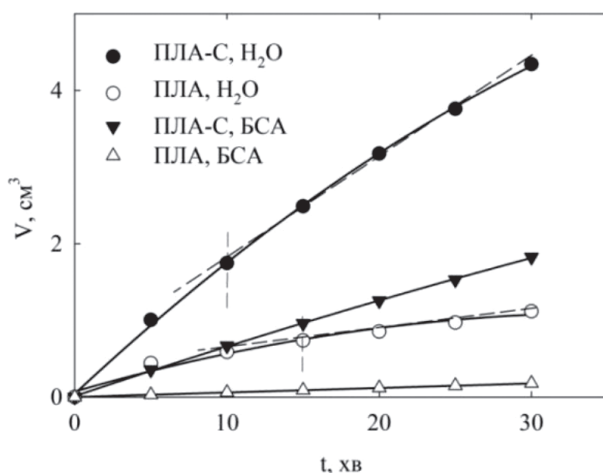


Рис. 5. Кумулятивний об'єм пермеату як функція часу фільтрування води або розчину БСА при 0.5 атм

Fig. 5. Cumulative permeate volume as a function of time of the filtration of water and BSA solution at 0.5 bar.

Також можна використовувати рівняння Феррі [56]:

$$\phi = 1 - 2 \left(1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^2 + \left(1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^4. \quad (10)$$

Тут $d_{particle}$ – розмір домінуючих частинок (гідродинамічний діаметр макромолекул БСА становить 7 нм), d_{pore} – діаметр пор.

Якщо $\left(1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^2 = k$, отримуємо квадратне рівняння:

$$\phi = 1 - 2k + k^2. \quad (11)$$

Рішення рівняння (11) дає розмір пор 15 (ПЛА-С) та 17 (ПЛА) нм. Отже, ця величина знаходиться в інтервалі, вказаному у табл. 3.

Фільтрування рослинного екстракту. Екстракт з апельсинових шкірок зазвичай містить такі поліфенольні сполуки, як галову кислоту, гесперидин, нарингін, нарингенін, нарирутин, еріодитрин, танжеретин [36]. За винятком галової кислоти, вказані сполуки погано розчиняються у холодній воді – їхня розчинність становить десятки або сотні $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Початковий вміст поліфенолів становив $0.33 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Окрім поліфенолів, екстракт містить пектини (у холодній воді добре розчиняються лише високоетерифіковані пектини), а також незначну кількість білків та ліпідів (каротиноїди видаляються при приготуванні екстракту). Вказані речовини утворюють колоїдний розчин, розмір домінуючих частинок становить 26, 373 та 1685 нм [20]. Отже, причиною їхньої затримки мембранами має бути розмірний ефект.

Рис. 6 ілюструє залежність кумулятивного об'єму пермеату від часу (тиск становив 2 атм для запобігання забруднень мембран; фільтрування здійснювали за 11 ± 1 °C). У випадку мембрани ПЛА-С швидкість фільтрування практично не змінювалася упродовж 3 год – залежність $V - t$ є прямолінійною.

Навпаки, для мембрани ПЛА фільтрування з часом уповільнюється – квазістаціонарний стан досягається через 1.5 год.

Табл. 3

Параметри фільтрування води та розчину БСА при 0.5 атм

Table 3.

Parameters of filtration of water and BSA solution at 0.5 bar.

Параметр	Розчин	ПЛА-С	ПЛА
$J_1, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1} (t=0)$	Чиста вода	11.88	3.62
$J_1, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (стаціонарний стан)		9.33	2.18
$J_2, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	БСА	3.89	0.39
КЗП, %		58	82
ϕ , %		98	92
КВП, %		60	30
R_p , %		18	12
R_{ip} , %		40	70
Розмір пор, нм		6–15	6–17

Як видно з табл. 4, мембрана ПЛА-С характеризується більшою продуктивністю та вищою селективністю порівняно з мембраною, отриманою за відсутності пороутворювача. Для обох мембран найвища селективність до поліфенолів реалізується за найнижчого тиску (0.5 атм); подальше зростання тиску призводить до погіршення селективності, вочевидь, за рахунок акумулювання поліфенолів у примембранному шарі розчину зі сторони концентрату. Під впливом концентраційного градієнту поліфеноли мігрують до пермеату.

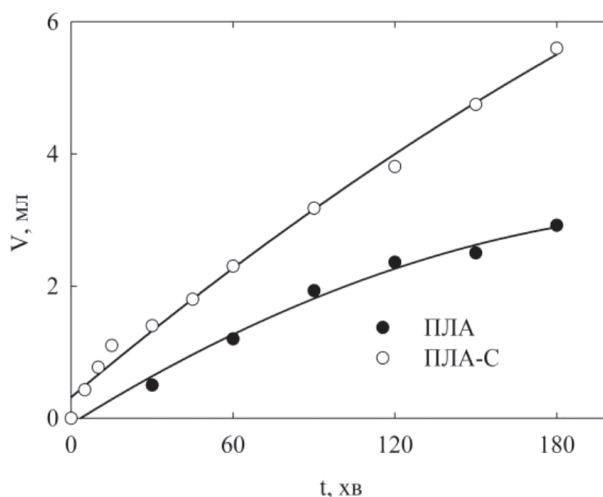


Рис. 6. Кумулятивний об'єм пермеату як функція часу фільтрування рослинного екстракту при 2 атм

Fig. 6. Cumulative permeate volume as a function of time of the filtration of plant extract at 2 bar.

При 0.5 атм мембрана ПЛА-С практично повністю затримує поліфеноли, які знаходяться в екстракті як у розчинному, так і у нерозчинному вигляді. Це можна пояснити як агрегацією розчинних поліфенолів під впливом тиску, так і їхнім осадженням на поверхні мембрани та у порах за рахунок адсорбції. Дійсно, мембрани демонструють як оборотне, так і необоротне забруднення.

Варто також зазначити, що мембрана ПЛА-С характеризується більшою стійкістю до забруднень, про що свідчать більші величини КВП та менші – КЗП. При 0.5 атм. для мембран знайдено однакові співвідношення R_{ip}/R_p , а при більшому тиску це співвідношення для мембрани ПЛА є навіть дещо меншим. Отже, більша селективність зразка ПЛА-С може бути зумовлена дещо меншим розміром її пор. Донанівське виключення є можливим тільки для галової

кислоти, яка містить карбоксильну групу, дисоційовану у нейтральному розчині. Іонні форми інших сполук існують лише у лужному середовищі, де дисоціюють фенольні групи. Проте при фільтруванні нейтральних розчинів барвників донна-нівський виняток є можливим, оскільки за цих умов вони знаходяться в іонній формі. Це питання розглянуто далі.

Табл. 4

Параметри фільтрування рослинного екстракту

Table 4.

Parameters of filtration of plant extract.

Параметр	ПЛА-С*	ПЛА
Тиск, атм	0.5	
ϕ , %	98	90
J_2 , л·м ⁻² ·год ⁻¹	1.8	0.3
КВП, %	50	36
КЗП, %	68	87
R_p , %	18	23
R_m , %	50	64
Тиск, атм	2	
ϕ , %	60	45
J_2 , л·м ⁻² ·год ⁻¹	2.3	0.6
КВП, %	35	24
КЗП, %	75	90
R_p , %	10	14
R_m , %	65	76

*Дані [20]

Фільтрування барвників. На відміну від рослинного екстракту, розчини барвників фільтрували за 25 ± 1 °С. Як видно з рис. 7, максимальна селективність мембран реалізується при тиску 2.5 атм (мети-

леновий синій) та 1.5 атм (реактивний чорний 5). Збільшення селективності в інтервалі 0.5–1.5 атм (реактивний чорний 5) та 1.5–2.5 атм (метиленовий синій), ймовірно, пов'язано з акумулюванням барвників у примембранному шарі розчину внаслідок концентраційної поляризації. Тиск, який відповідає найбільшій селективності мембран, зменшується у послідовності: метиленовий синій > реактивний чорний 5 > поліфеноли. Таким чином, максимальне значення ϕ досягається за найнижчого тиску у випадку колоїдного розчину рослинного екстракту. Порівнюючи селективність матеріалів до сполук різної молекулярної маси, зазначимо, що мембрани найкраще затримують метиленовий синій за вищого тиску, ніж реактивний чорний 5 (розмір молекул метиленового синього є меншим). Варто також підкреслити, що барвники знижують потік пермеату порівняно з чистою водою ($KЗП > 0$, табл. 5).

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки згідно моделі гідродинамічного опору примембранного шару розчину зі сторони концентрату [57]. Підвищений вміст барвника біля поверхні мембрани зумовлює осмотичний тиск, π з боку пермеату, що призводить до зниження швидкості фільтрації. У цьому випадку справедливим є рівняння:

$$J_2 = \frac{\Delta P}{\eta R} = \frac{\Delta P - \pi}{\eta R_m}, \quad (12)$$

де ΔP – тиск, η – динамічна в'язкість розчину, R – сумарний гідродинамічний опір мембрани та приповерхневого шару розчину, R_m – опір мембрани у чистій воді. Таким чином:

$$\pi = \Delta P \left(1 - \frac{R_m}{R} \right), \quad (13)$$

звідки за рівнянням Вант-Гоффа можна вирахувати концентрацію барвника у при- мембранному шарі розчину, C_s :

$$\pi = R_g T C_s . \quad (14)$$

При фільтруванні розчину метиленового синього осмотичний тиск становить $\approx 90\%$ від величини ΔP , а у випадку реактивного чорного 5 – $< 50\%$ (слід зазначити, що величина осмотичного тиску може бути меншою внаслідок того, що реально величина R включає й опір адсорбованих речовин). Концентрація ж барвників біля поверхні мембрани у кілька десятків тисяч разів перевищує їхній вміст в об'ємі розчину, що може зумовлювати випадання осаду.

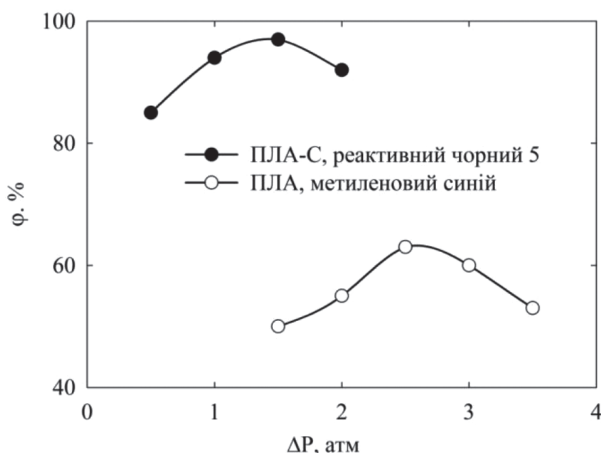


Рис. 7. Фільтрування барвників: селективність мембран як функція тиску

Fig. 7. Dye filtration: membrane selectivity as a function of pressure.

Таким чином, при концентраційній поляризації товщина дифузної частини внутрішньопорових подвійних електричних шарів наближається до 1 нм. Варто брати до уваги також товщину їхньої щільної складової (≈ 1 нм), а також адсорбцію барв-

ників на стінках пор, свідченням чого є не- оборотне забруднення (див. табл. 5). Навіть за умов адсорбції моношару слід враховувати також гідратні оболонки поверхневих функціональних груп $-\text{COOH}$ та самих адсорбованих барвників зі сторони стінок пор. Враховуючи оцінений нами радіус пор (3–7.5 нм для ПЛА-С та 3–8.5 для ПЛА), перекривання внутрішньопорових подвійних електричних шарів виглядає цілком реальним. У випадку, коли у центрі пор залишається неперекрита ділянка, на затримку барвників може впливати й стеричний фактор, адже довжина молекул знаходиться у нанодіапазоні (див. табл. 1).

Як і осмотичний тиск, адсорбція зумовлює зменшення потоку пермеату при фільтруванні барвників порівняно з чистою водою. В останньому випадку продуктивність мембрани ПЛА-С досягає $9.33 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 0.5 атм (ця характеристика, наприклад, для полі(амід-імідних) ультрафільтраційних мембран становить від $12 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 1 атм [58]). Проте за аналогічних умов (0.5 атм) потік пермеату при фільтруванні розчину реактивного чорного 5 оцінено як $7.82 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Необхідно також підкреслити, що у випадку метиленового синього співвідношення оборотного та необоротного забруднень становить $\approx 1:2$ (ПЛА-С) та $1:3$ (ПЛА), а реактивного чорного 5 – $1:1$ (ПЛА-С) та $1:2$ (ПЛА) (див. табл. 5). Іншими словами, мембрана, отримана за присутності пороутворювача, менш схильна до акумулювання барвників у порах. Мембрани, поверхня яких заряджена негативно, більш сильно забруднюються катіонним барвником, ніж аніонним, що пояснюється зарядовим ефектом.

Табл. 5
Оптимальні параметри фільтрування
барвників

Table 5.
Optimal parameters of dye filtration.

Параметр	ПЛА-С	ПЛА
Метиленовий синій (39 од. Хазена), фільтрування при 2.5 атм		
ϕ , %	87	63
Колір, од. Хазена	5	14
J_2 , л·м ⁻² ·год ⁻¹	39.6	32.4
R , м ⁻¹	3.0×10^{13}	3.7×10^{13}
π , атм	2.21	2.25
C_n , ммоль·л ⁻¹	89	91
КВП, %	65	55
КЗП, %	51	60
R_p , %	16	15
R_{ip} , %	35	45
Реактивний чорний 5 (34 од. Хазена), фільтрування при 1.5 атм		
ϕ , %	96	90
Колір, од. Хазена	4	7
J_2 , л·м ⁻² ·год ⁻¹	26	15
R , м ⁻¹	2.3×10^{13}	4.06×10^{13}
π , атм	1.27	1.33
C_n , ммоль·л ⁻¹	51	54
КВП, %	65	47
КЗП, %	67	75
R_p , %	32	22
R_{ip} , %	35	53

Як свідчать дані табл. 5, пермеат являє собою безбарвну рідину, адже саме так сприймає людське око розчини, колір яких менший, ніж 25 од. Хазена.

ВИСНОВКИ. Друковані ПЛА-мембрани, отримані в одну стадію методом пошарового наплавлення, можна використовувати як фільтраційні матеріали. Так, їхня продуктивність за чистою водою досягає 2–9 л м⁻²атм⁻¹ при 0.5 атм. Мембрани затримують макромолекули БСА, поліфеноли рослинного екстракту та синтетичні барвники. В останньому випадку затримка можлива за рахунок як стеричного, так і зарядового фактора. Зразок, отриманий із суміші ПЛА та пороутворювача, є більш гідрофільним, він демонструє вищу продуктивність, селективність та стійкість до забруднень порівняно з мембраною, виготовленою з чистого полімеру. Ймовірно, це пов'язано з різними механізмами часткової термодеструкції, яка відбувається за підвищеної температури під час друку. Проте експериментальне підтвердження цього припущення є темою подальших досліджень.



Роботу виконано в рамках проекту «Development of membranes of poly(lactic acid) PLA produced in 3D printer and application for the removal of emerging contaminants», який фінансується фондом Araucaria (Бразилія).

3D-PRINTED POLYLACTIC ACID MEMBRANES FOR REMOVING VALUABLE AND TOXIC COMPONENTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS.

**P. Pini Pereira¹, I. Pacola Gonçalves¹,
Y.S. Dzyazko², L.C.A. Molina¹, C. Moser
Paraiso¹, R. Bergamasco²**

¹State University of Maringa, Av. Colombo,
5790, Maringa, Parana´ 87020–900, Brazil;

²V.I. Vernadskii Institute of General and
Inorganic Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, 32/34, Academic
Palladin ave., Kyiv 03141, Ukraine

*e-mail dzyazko@gmail.com

3D printing allows one the production of membranes of any shape and size according to consumer requirements. The work solves the problem of studying the separation properties of filtration membranes, which, unlike the known ones, were obtained via one stage. Polylactic acid (polylactide, PLA) and its mixture with a pore former – sucrose served as the ink for the 3D printer. The fused deposition modelling technique was used for printing. The membranes included three layers, and each layer consisted of parallel strips, the width of which was determined by the diameter of the extruder nozzle (0.4 mm). The pores that provide filtration can be located at the joints of the strips. The membranes almost completely retain bovine serum albumin (BSA) macromolecules. The pore size is estimated to be 6–17 nm, in other words, the membranes show ultrafiltration properties. The membranes were used to concentrate polyphenols from an extract of orange peels and to recovery cationic and anionic dyes (methylene blue and reactive black 5,

respectively) from aqueous solutions. It was found that the highest selectivity of the membranes is realized at a pressure of 0.5 (polyphenols, 90–98%), 1.5 (anionic dye, 90–96%) and 2.5 bar (cationic dye, 83–87%). Filtration leads to decolorization of weakly colored solutions. It was found that the membrane obtained from a mixture of PLA and a pore former is characterized by higher productivity, selectivity, and resistance against organic contaminants than a membrane made of pure polymer. It is assumed that the difference between the behaviour of the membranes is due to the peculiarities of the thermal destruction of PLA during printing, which occurs at 200

Keywords: ultrafiltration, 3D printing, fused deposition modelling, polyphenols, dyes, methylene blue, reactive black 5, water decolorization.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tijinga L.D., Dizon J.R.C., Ibrahima I., Nisay A.R.N., Ho Kyong Shon H.-K., Advincul R.C. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today*. 2020. **18**. 100486. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
2. Yanar N., Kallem P., Son M., Park H., Kang S., Choi H. A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes, *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **91**. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.043>.
3. Ghosal P., Gupta B., Ambekar R.S., Rahman M.M., Ajayan P.M., Aich N., Gupta A.K., Tiwary C.S. 3D printed materials in water treatment applications. *Adv. Sustainable Syst.* 2022. **6**. 2100282. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100282>.
4. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D., Ramani K., Chen Y., Williams C.B., Wang C.C.L., Shin Y.C., Zhang S., Zavattieri P.D. The status, chal-

- lenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design*. 2015. **69**. P. 65–89.
<https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>.
5. Yusoff N.H.M., Chong C.H., Wan Y.K., Cheah K. H., Wong V.-L. Optimization strategies and emerging application of functionalized 3D-printed materials in water treatment: A review, *J. Water Proc. Eng.* 2023. **51**. 103410.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103410>.
 6. Aguilar-Sánchez N.F.A., Mathew A.P. 3D-printable biopolymer-based materials for water treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 2022. **430(3)**. 132964.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
 7. Li X., Shan H., Zhang W., Li B. 3D printed robust superhydrophilic and underwater superoleophobic composite membrane for high efficient oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **237**. 116324.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116324>.
 8. Al-Shimmery A., Mazinani S., Ji J., Chew Y. M. J., Mattia D. 3D printed composite membranes with enhanced anti-fouling behaviour. *J. Membr. Sci.* 2019. **574**. P. 76–85.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.058>.
 9. Chowdhury M.R., Steffes J., Huey B.D., McCutcheon J.R. 3D printed polyamide membranes for desalination, *Science*. 2018. **361(6403)**. P. 682–686.
<https://doi.org/10.1126/science.aar2122>.
 10. Badalov S., Arnusch C.J. Ink-jet printing assisted fabrication of thin film composite membranes, *J. Membr. Sci.* 2016. **515**. P. 79–85.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.046>.
 11. Sun P., Zhang L., Tao S. Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis. *Mater. Des.* 2019. **173**. 107780.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107780>.
 12. Kim K., Ratri M.C., Choe G., Nam M., Cho D., Shin K. Three-dimensional, printed water-filtration system for economical, on-site arsenic removal. *PLoS One*. 2020. **15**. e0231475.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231475>.
 13. Mazinani S., Al-Shimmery A., Chew Y.M.J., Mattia D. 3D printed nanofiltration composite membranes with reduced concentration polarisation. *J. Membr. Sci.* 2022. **644**. 120137.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120137>.
 14. Tian M., De Coninck H., Zhu J., Zhang Y., Yuan S., Van Hooreweder B., Van Puyvelde P., Van der Bruggen B. Exploring the potential usage of 3D printed membranes combined with PVDF coating in direct contact membrane distillation, *Desalination*. 2021. **531**. 115134.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115134>.
 15. Gutierrez D.B., Caldoni E.B., Yang Z., Suo X., Cheng X., Dai S., Espiritu R.D., Advincula R.C., 3D-printed PDMS-based membranes for CO₂ separation applications, *MRS Commun.* 2022. **12**. P. 1174–1182.
<https://doi.org/10.1557/s43579-022-00287-1>.
 16. Capparelli C., Pulido C.R.F., Wiencek R.A., Hickner M.A. Resistance and permselectivity of 3d-printed micropatterned anion-exchange membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11(29)**. P. 26298–26306.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04177>.
 17. Zárybnická L., Stránská E., Janegová K., Vydrová B. The effect of 3D printing parameters on electrochemical properties of heterogeneous cation exchange membrane. *Rapid Prototyping J.* 2021. **27(8)**. P. 1538–1547.
<https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2020-0207>.
 18. Gao P., Hunter A., Summe M.J., Phillip W.A. A method for the efficient fabrication of multifunctional mosaic membranes by inkjet printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8(30)**. P. 19772–19779.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06048>.
 19. Koh E., Lee Y.T. Development of an embossed nanofiber hemodialysis membrane for improving capacity and efficiency via 3D printing and electrospinning technology, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **241**. 116657.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116657>.

20. Pini Pereira P., Pacola Gonçalves I., Molina L.C.A., Delcolle R., Dzyazko Y.S., Moser Paraiso C., Batista Neto G.L., Diório A., Marquetotti Salcedo Vieira A., Bergamasco R. Membrane for pressure-driven separation prepared with a method of 3d printing: performance in concentrating orange peel extract. *Membranes*. 2025. **15**(4). 105.
<https://doi.org/10.3390/membranes15040105>.
21. Rozhdestvenka L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M., Menglei Ch. Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(12). P. 67–95.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>
22. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys*. 2020. **246**. P. 93–110.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8.
23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys*. 2021. **263**. P. 151–174.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10.
24. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Kolomiets Y., Dzyazko Y., Ogenko V. Membranes functionalized with 1d, 2d and 3d carbon materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(4). P. 79–110.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
25. Kudelko K.O., Rozhdestvenska L.M., Ponomarova L.M., Ogenko V.M. Anodic aluminum oxide-membrane prepared in electrolyte “oxalic acid – matter with carbon nanodots”. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2023. **14**(2). P. 237–248.
<https://doi.org/10.15407/hftp14.02.237>.
26. Kudelko K.O., Dziazo O.H., Rozhdestvenska L.M., Khar'kova L.B., Ogenko V.M. Formation of nanopores in anodic oxidized aluminium under the influence of carbon nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2024. **22**(1). P. 53–65.
<https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.053>.
27. Rozhdestvenskaya L., Kudelko K., Ogenko V., Bildyukevich A., Plisko T., Borisenko Y., Chmilenko V. Membranes modified by nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4). P. 91–107.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.91-107>.
28. Zmievskii Yu., Dziazo Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5**(4). P. 739–747.
<https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13>.
29. Rozhdesvenska L., Kudelko K., Palchik A., Vygovska L., Ushkalov V., Chaban M. Macroporous filtration PTFE membranes modified with polymer-based nanocomposite containing zirconium hydrophosphate and silver nanoparticles. *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, 2024, 1–5 pp.
<https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739731>.
30. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**(39). P. 20860–20866.
<https://doi.org/10.1039/C7TA06307E>.
31. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering*. 2018. **18**(9). P. 635–642.
<https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
32. Omay D., Guvenilir Y. Synthesis and characterization of poly(D,L-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, *Biocatal. Biotransform.* 2013. **31**(3). P. 132–140.

- <https://doi.org/10.3109/10242422.2013.795148>.
33. Rahmayetty, Sukirno W., Rahmana S.F., Suyono E.A., Yohda M., Gozan M. Use of *Candida rugosa* lipase as a biocatalyst for L-lactide ring-opening polymerization and polylactic acid production. *Biocatal. Agricult. Biotechnol.* 2018. **16**. P. 683–691.
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.09.015>.
34. Orozco F.G., Valadez-González A., Domínguez-Maldonado J.A., Zuluaga F., Figueroa-Oyosa L.E., Alzate-Gaviria L.M. Lactic acid yield using different bacterial strains, its purification, and polymerization through ring-opening reactions. *Int. J. Polymer. Sci.* 2014. **2014**. 365310.
<https://doi.org/10.1155/2014/365310>.
35. Nyika J., Mwema F.M., Mahamood R.M., Akinlabi E.T., Jen T.C. Advances in 3D printing materials processing-environmental impacts and alleviation measures. *Adv. Mater. Process. Technol.* 2022. **8**(S3). P. 1275–1285.
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1945311>.
36. F.M. Barrales, Silveira P., Barbosa P.P.M., Ruviaroc A.R., Paulino B.N., Pastore G.M., Macedo G.A., Martinez J. Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids — An application to orange peel. *Food Bioprod. Proc.* 2018. **112**. P. 9–21.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.006>.
37. Reig-Valor M.J., Rozas-Martínez J., López-Borrell A., Lora-García J., López-Pérez M-F. Experimental study of a sequential membrane process of ultrafiltration and nanofiltration for efficient polyphenol extraction from wine lees. *Membranes* 2024. **14**(4). 82.
<https://doi.org/10.3390/membranes14040082>.
38. Montenegro-Landívar M.F., Tapia-Quirós P., Vecino X., Reig M., Granados M., Farran A., Cortina J.L., Saurina J., Valderrama C. Recovery of natural polyphenols from spinach and orange by-products by pressure-driven membrane processes. *Membranes*. 2022, **12**(7). 669.
<https://doi.org/10.3390/membranes12070669>.
39. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31**(1). P. 93–117.
<https://doi.org/10.1002/med.20177>
40. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Vandrovcová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**. P. 1436–1442.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.00221>.
41. Sudarshan S., Harikrishnan S., Rathu Bhuvaneswari G.R., Alamelu V., Samraj Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *J. Appl. Microbiol.* 2023. **134**(2). lxac064.
<https://doi.org/10.1093/jambio/lxac064>.
42. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 1976. **72**(1–2). P. 248–254.
[https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3).
43. Hongve D., Åkesson G. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Res.* 1996. **30**(11). P. 2771–2775.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00163-7).
44. Haya S., Bentahar F., Trari M. Optimization of polyphenols extraction from orange peel. *Food Measure*. 2019. **13**. P. 614–662.
<https://doi.org/10.1007/s11694-018-9974-2>.
45. Jiang C., Han Z., Zhu M., Wan, X.; Zhang, L. Effects of thermal processing on transformation of polyphenols and flavor quality. *Curr. Opin. Food Sci.* 2023. **51**. 101014.
<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101014>.
46. Paráiso C.M., Dos Santos S.S., Correa V.G., Magon T.; Peralta R.M., Visentainer J.V.,

- Madrona G.S. Ultrasound assisted extraction of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) bioactive compounds for application as potential functional ingredient. *J. Food Sci. Technol.* 2019, **56**. P. 4667–4677.
<https://doi.org/10.1007/s13197-019-03919-y>.
47. Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafrat M., Jouyban A. Determination and comparison of the total polyphenol contents of fresh and commercial fruit juices. *Br. Food J.* 2011. **113**(6). P. 744–752.
<https://doi.org/10.1108/00070701111140089>.
 48. Gao H., Zhong S., Dangayach R., Chen Y. Understanding and designing a high-performance ultrafiltration membrane using machine learning. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(46). P. 17831–17840.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05404>.
 49. Kervran M., Vagner C., Cochez M., Ponçot M., Saeb M.R., Vahabi H. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. **201**. 109995.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995>.
 50. Dzyazko Yu., Molina L.C.A., Ribeiro A.C., Wernke G., Bergamasco R. Obtaining a low cost adsorbent from a biodegradable polymer for the removal of low molecular organic compounds from solutions of technological origin. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2024. **90** (7). P. 3–24.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.7.2024.3-24>.
 51. Wang G., Kang J., Yang S., Lu M., Wei H. Influence of structure construction on water uptake, swelling, and oxidation stability of proton exchange membranes. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024. **50**(C). P. 279–311.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.129>.
 52. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**. P. 260–269.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
 53. Dzyazko Yu., Zakharov V., Kolomiets Y., Kudelko K. Composite ion-exchanges for the recycling of liquid waste of dairy industry. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2020. **86**(5). P. 38–52.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.5.2020.38-52>.
 54. Han Y., Zhao K., Lu Y., Zhu D. A method to characterize the compressibility and stability of microfiltration membrane, *Desalination* 2015. **365**. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.006>.
 55. Arkhangelsky E., Gitis V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2008. **62**. P. 619–628.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.013>.
 56. Arkhangelsky E., Duek A., Gitis V. Maximal pore size in UF membranes. *J. Membrane Sci.* 2012. **394–395**. P. 89–97.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.031>.
 57. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996.
 58. Bilyukevich A.V., Plisko T.V., Shustikov A.A., Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Pratsenko S.A. Effect of the solvent nature on the structure and performance of poly (amide-imide) ultrafiltration membranes. *J. Mater. Sci.* 2020. **55**(22). P. 9638–9654.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04714-3>.

REFERENCES

1. Tijinga L.D., Dizon J.R.C., Ibrahima I., Nisay A.R.N., Ho Kyong Shon H.-K., Advincul R.C. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today.* 2020. **18**: 100486.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
2. Yanar N., Kallem P., Son M., Park H., Kang S.,

- Choi H. A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes, *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **91**: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.043>.
3. Ghosal P., Gupta B., Ambekar R.S., Rahman M.M., Ajayan P.M., Aich N., Gupta A.K., Tiwary C.S. 3D printed materials in water treatment applications. *Adv. Sustainable Syst.* 2022. **6**: 2100282. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100282>.
 4. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D., Ramani K., Chen Y., Williams C.B., Wang C.C.L., Shin Y.C., Zhang S., Zavattieri P.D. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design*. 2015. **69**: 65–89. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>.
 5. Yusoff N.H.M., Chong C.H., Wan Y.K., Cheah K. H., Wong V.-L. Optimization strategies and emerging application of functionalized 3D-printed materials in water treatment: A review, *J. Water Proc. Eng.* 2023. **51**: 103410. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103410>.
 6. Aguilar-Sánchez N.F.A., Mathew A.P. 3D-printable biopolymer-based materials for water treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 2022. **430(3)**: 132964. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
 7. Li X., Shan H., Zhang W., Li B. 3D printed robust superhydrophilic and underwater superoleophobic composite membrane for high efficient oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **237**: 116324. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116324>.
 8. Al-Shimmery A., Mazinani S., Ji J., Chew Y.M. J., Mattia D. 3D printed composite membranes with enhanced anti-fouling behaviour. *J. Membr. Sci.* 2019. **574**: 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.058>
 9. Chowdhury M.R., Steffes J., Huey B.D., McCutcheon J.R. 3D printed polyamide membranes for desalination. *Science*. 2018. **361(6403)**: 682–686. <https://doi.org/10.1126/science.aar2122>.
 10. Badalov S., Arnusch C.J. Ink-jet printing assisted fabrication of thin film composite membranes, *J. Membr. Sci.* 2016. **515**: 79–85, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.046>
 11. Sun P., Zhang L., Tao S. Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis. *Mater. Des.* 2019. **173**: 107780. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107780>
 12. Kim K., Ratri M.C., Choe G., Nam M., Cho D., Shin K. Three-dimensional, printed water-filtration system for economical, on-site arsenic removal. *PLoS One*. 2020. **15**: e0231475. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231475>
 13. Mazinani S., Al-Shimmery A., Chew Y.M.J., Mattia D. 3D printed nanofiltration composite membranes with reduced concentration polarisation. *J. Membr. Sci.* 2022. **644**: 120137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.12.0137>.
 14. Tian M., De Coninck H., Zhu J., Zhang Y., Yuan S., Van Hooreweder B., Van Puyvelde P., Van der Bruggen B. Exploring the potential usage of 3D printed membranes combined with PVDF coating in direct contact membrane distillation, *Desalination*. 2021. **531**: 115134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115134>.
 15. Gutierrez D.B., Caldon E.B., Yang Z., Suo X., Cheng X., Dai S., Espiritu R.D., Advincula R.C. 3D-printed PDMS-based membranes for CO₂ separation applications. *MRS Commun.* 2022. **12**: 1174–1182. <https://doi.org/10.1557/s43579-022-00287-1>.
 16. Capparelli C., Pulido C.R.F., Wiencek R.A., Hickner M.A. Resistance and permselectivity of 3d-printed micropatterned anion-exchange membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11(29)**: 26298–26306. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04177>.
 17. Zárybnická L., Stránská E., Janegová K., Vydrová B. The effect of 3D printing parameters on electrochemical properties of heterogeneous cation exchange membrane. *Rapid Prototyping J.* 2021. **27(8)**: 1538–1547.

- <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2020-0207>.
18. Gao P., Hunter A., Summe M.J., Phillip W.A. A method for the efficient fabrication of multi-functional mosaic membranes by inkjet printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016. **8**(30): 19772–19779. [10.1021/acsami.6b06048](https://doi.org/10.1021/acsami.6b06048).
 19. Koh E., Lee Y.T. Development of an embossed nanofiber hemodialysis membrane for improving capacity and efficiency via 3D printing and electrospinning technology, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **241**: 116657. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116657>.
 20. Pini Pereira P., Pacola Gonçalves I., Molina L.C.A., Delcolle R., Dzyazko Y.S., Moser Paraiso C., Batista Neto G.L., Diório A., Marques-totti Salcedo Vieira A., Bergamasco R. Membrane for pressure-driven separation prepared with a method of 3d printing: performance in concentrating orange peel extract. *Membranes*. 2025. **15**(4): 105. <https://doi.org/10.3390/membranes15040105>.
 21. Rozhdestvenka L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M., Menglei Ch. Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(12): 67–95. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>.
 22. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys*. 2020. **246**: 93–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8.
 23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys*. 2021. **263**: 151–174. https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10.
 24. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Kolomiets Y., Dzyazko Y., Ogenko V. Membranes functionalized with 1d, 2d and 3d carbon materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(4): 79–110. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
 25. Kudelko K.O., Rozhdestvenska L.M., Ponomarova L.M., Ogenko V.M. Anodic aluminum oxide-membrane prepared in electrolyte “oxalic acid – matter with carbon nanodots. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2023. **14**(2): 237–248. <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.237>.
 26. Kudelko K.O., Dziazhko O.H., Rozhdestvenska L.M., Khar'kova L.B., Ogenko V.M. Formation of nanopores in anodic oxidized aluminium under the influence of carbon nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2024. **22**(1): 53–65. <https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.053>.
 27. Rozhdestvenskaya L., Kudelko K., Ogenko V., Bildyukevich A., Plisko T., Borisenko Y., Chmilenko V. Membranes modified by nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4): 91–107. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.91-107>.
 28. Zmievskii Yu., Dziazhko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5**(4): 739–747. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13>.
 29. Rozhdesvenska L., Kudelko K., Palchik A., Vygovska L., Ushkalov V., Chaban M. Macroporous filtration PTFE membranes modified with polymer-based nanocomposite containing zirconium hydrophosphate and silver nanoparticles. *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, 2024, 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739731>.
 30. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**(39):

- 20860–20866.
<https://doi.org/10.1039/C7TA06307E>.
31. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering*. 2018. **18(9)**: 635–642.
<https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
32. Omay D., Guvenilir Y. Synthesis and characterization of poly(d,l-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, *Biocatal. Biotransform.* 2013. **31(3)**: 132–140.
<https://doi.org/10.3109/10242422.2013.795148>.
33. Rahmayetty, Sukirno W., Rahmana S.F., Suyono E.A., Yohda M., Gozan M. Use of *Candida rugosa* lipase as a biocatalyst for L-lactide ring-opening polymerization and polylactic acid production, *Biocatal. Agricult. Biotechnol.* 2018. **16**: 683–691.
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.09.015>.
34. Orozco F.G., Valadez-González A., Domínguez-Maldonado J.A., Zuluaga F., Figueroa-Oyosa L.E., Alzate-Gaviria L.M. Lactic acid yield using different bacterial strains, its purification, and polymerization through ring-opening reactions. *Int. J. Polymer. Sci.* 2014. **2014**: 365310.
<https://doi.org/10.1155/2014/365310>.
35. Nyika J., Mwema F.M., Mahamood R.M., Akilabi E.T., Jen T.C. Advances in 3D printing materials processing-environmental impacts and alleviation measures. *Adv. Mater. Process. Technol.* 2022. **8(S3)**: 1275–1285.
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1945311>.
36. F.M. Barrales, Silveira P., Barbosa P.P.M., Ruviaroc A.R., Paulino B.N., Pastore G.M., Macedo G.A., Martinez J. Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids – An application to orange peel. *Food Bioprod. Proc.* 2018. **112**: 9–21.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.006>.
37. Reig-Valor M.J., Rozas-Martínez J., López-Borrell A., Lora-García J., López-Pérez M-F. Experimental study of a sequential membrane process of ultrafiltration and nanofiltration for efficient polyphenol extraction from wine lees. *Membranes* 2024. **14(4)**: 82.
<https://doi.org/10.3390/membranes14040082>.
38. Montenegro-Landívar M.F., Tapia-Quirós P., Vecino X., Reig M., Granados M., Farran A., Cortina J.L., Saurina J., Valderrama C. Recovery of natural polyphenols from spinach and orange by-products by pressure-driven membrane processes. *Membranes*. 2022. **12(7)**: 669.
<https://doi.org/10.3390/membranes12070669>.
39. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31(1)**: 93–117.
<https://doi.org/10.1002/med.20177>.
40. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Váňdrovcová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**: 1436–1442.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.00221>.
41. Sudarshan S., Harikrishnan S., Rathi Bhuvaneshwari G.R., Alamelu V., Samraj Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *J. Appl. Microbiol.* 2023. **134(2)**: lxac064.
<https://doi.org/10.1093/jambio/lxac064>.
42. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 1976. **72(1–2)**: 248–254.
[https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3).
43. Hongve D., Åkesson G. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Res.* 1996. **30(11)**: 2771–2775.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00163-7).

44. Haya S., Bentahar F., Trari M. Optimization of polyphenols extraction from orange peel. *Food Measure*. 2019. **13**: 614–662. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9974-2>.
45. Jiang C., Han Z., Zhu M., Wan, X.; Zhang, L. Effects of thermal processing on transformation of polyphenols and flavor quality. *Curr. Opin. Food Sci.* 2023. **51**: 101014. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101014>.
46. Paraíso C.M., Dos Santos S.S., Correa V.G., Magon T.; Peralta R.M., Visentainer J.V., Madrona G.S. Ultrasound assisted extraction of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) bioactive compounds for application as potential functional ingredient. *J. Food Sci. Technol.* 2019. **56**: 4667–4677. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03919-y>.
47. Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafrat M., Jouyban A. Determination and comparison of the total polyphenol contents of fresh and commercial fruit juices. *Br. Food J.* 2011. **113**(6): 744–752. <https://doi.org/10.1108/00070701111140089>.
48. Gao H., Zhong S., Dangayach R., Chen Y. Understanding and designing a high-performance ultrafiltration membrane using machine learning. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(46): 17831–17840. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05404>.
49. Kervran M., Vagner C., Cochez M., Ponçot M., Saeb M.R., Vahabi H. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. **201**: 109995. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995>.
50. Dzyazko Yu., Molina L.C.A., Ribeiro A.C., Wernke G., Bergamasco R. Obtaining a low cost adsorbent from a biodegradable polymer for the removal of low molecular organic compounds from solutions of technological origin. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2024. **90**(7): 3–24. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.7.2024.3-24>.
51. Wang G., Kang J., Yang S., Lu M., Wei H. Influence of structure construction on water uptake, swelling, and oxidation stability of proton exchange membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. **50**(C): 279–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.129>.
52. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**: 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
53. Dzyazko Yu., Zakharov V., Kolomyets Y., Kudelko K. Composite ion-exchanges for the recycling of liquid waste of dairy industry. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(5): 38–52. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.5.2020.38-52>.
54. Han Y., Zhao K., Lu Y., Zhu D. A method to characterize the compressibility and stability of microfiltration membrane, Desalination 2015. **365**: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.006>.
55. Arkhangelsky E., Gitis V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2008. **62**: 619–628. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.013>.
56. Arkhangelsky E., Duek A., Gitis V. Maximal pore size in UF membranes. *J. Membrane Sci.* 2012. **394–395**: 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.031>.
57. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996.
58. Bilydykevich A.V., Plisko T.V., Shustikov A.A., Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Pratsenko S.A. Effect of the solvent nature on the structure and performance of poly (amide-imide) ultrafiltration membranes. *J. Mater. Sci.* 2020. **55**(22): 9638–9654. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04714-3>.

Стаття надійшла 15.05.2025.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING HETEROCYCLES VIA BALL MILLING.

Jianlin Han¹, Alicja Wzorek², Taizo Ono³, Karel D. Klika⁴, Vadim A. Soloshonok^{5,6*}

¹ Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

² Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce, Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Poland;

³ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2266-98, Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya, 463-8560, Japan;

⁴ Research & Development Center, Archer Daniels Midland, 1001 N Brush College Rd., Decatur, IL 62521, USA;

⁵ Department of Organic Chemistry I, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Spain;

⁶ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, María Díaz de Haro 3, Plaza Bizkaia, 48013 Bilbao, Spain.
e-mail: vadimsoloshonok@gmail.com

Fluorine-containing heterocycles play a crucial role in the pharmaceutical, agrochemical, and materials industries. The pursuit of effective and sustainable synthesis methods has driven the development of mechanochemistry as a solvent-free, energy-efficient alternative to conventional chemical transformations. Among these approaches, ball milling has emerged as a particularly promising technique for facilitating chemical reactions. This review covers key achievements over the past decade in the mechanochemical synthesis of fluorinated heterocyclic compounds for bimolecular, trimolecular, and tetramolecular reactions as well as transformations classified as peripheral functionalization of the heterocyclic framework. This work serves as a valuable resource for researchers and practitioners seeking to develop sustainable and efficient catalytic systems for fluorinated heterocyclic synthesis.

Keywords: Fluorine, Heterocyclic Compounds, Fluorinated Pharmaceuticals, Mechanochemistry, Ball Milling, Green Chemistry, Sustainable Synthesis.

INTRODUCTION. Mechanochemistry, a subdiscipline of chemistry, instigates chemical transformations initiated by the direct application of mechanical energy in contrast to conventional thermal, photochemical, or electrochemical activation. These reactions are typically induced through techniques such as grinding, milling, and the exertion of mechanical force to instigate molecular transformations. Particularly effective in solid-state chemistry, mechanochemical forces can overcome activation energies by disrupting crystal lattices, breaking bonds, and enhancing reactant contact, frequently enabling solvent-free reactions and aligning with green chemistry principles. The unique activation mechanisms of mechanochemistry are finding growing utility in materials science, pharmaceuticals, and catalysis providing sustainable alternatives to traditional synthetic methodologies [1–7].

Ball milling, an innovative mechanochemical strategy in organic synthesis, involves the high-energy grinding of reactants within a rotating reactor, typically a cylindrical chamber charged with milling media such as ceramic, steel, or zirconia spheres, which provides the mechanical energy required for bond activation. Reaction progression is efficiently delivered through impact and frictional forces generated by the movement of the milling media, instigating molecular transformations. By significantly reducing or eliminating the use of hazardous organic solvents, ball milling offers enhanced substrate reactivity as the application of mechanical force effectively activates reactant molecules, often facilitating transformations that exhibit sluggish kinetics or require harsh conditions in traditional solution-phase methodologies. This can unlock unique reaction pathways, enabling challenging transfor-

mations such as carbon–carbon bond formation, oxidation reactions, and the selective functionalization of heterocyclic compounds with potentially enhanced regioselectivity [8–15].

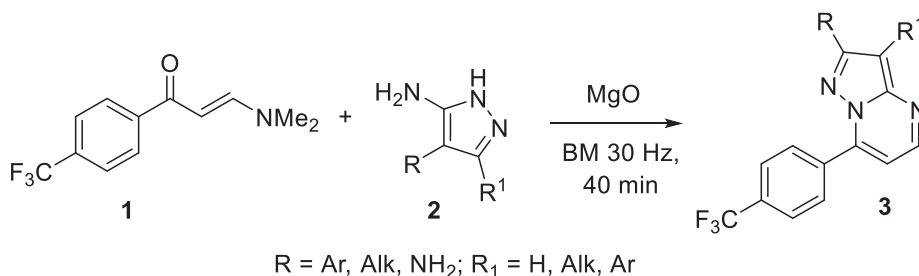
Scaling up mechanochemical processes, particularly ball milling techniques, from laboratory to industrial settings presents several challenges. Reactor design must ensure uniform energy distribution and effective mixing across larger volumes, a task complicated by the risk of uneven reactions and increased equipment wear at industrial scales. Additionally, mechanochemical systems lack the precise monitoring and control mechanisms found in solution-phase reactions, making it more difficult to regulate key parameters such as temperature, pressure, and reaction kinetics—especially in larger setups. Consequently, optimizing reaction conditions requires meticulous experimentation and refinement. Given these complexities, synthetically useful data reported in the literature serve as invaluable resources for practitioners seeking to advance mechanochemical methodologies [16–20].

As part of our expertise in modern pharmaceutical development [21–25], particularly in fluorine-containing drugs [26–31] and those derived from tailor-made amino acids [32–37], we continuously explore and assess innovative synthetic methodologies [38–42]. Given that heterocyclic compounds and amino acids form the structural foundation of over 85% and 35% of modern pharmaceutical drugs, respectively, we place special emphasis on advancements in these synthetic domains [43–52]. Heterocyclic compounds, in particular, serve as fundamental building blocks in medicinal chemistry with their broad biological activity and exceptional structural versatility making them indispensable for rational drug design [53–56].

As previously noted, mechanochemistry is an emerging research field with significant synthetic potential. In this review, we summarize the data published over the past decade on the mechanochemical synthesis of fluorine-containing heterocyclic compounds under ball milling conditions. The content is organized based on the number of reacting species covering bi-, tri-, and tetramolecular reactions with a final section dedicated to examples classified as peripheral functionalization of the heterocyclic framework. We believe this compilation will serve as a valuable resource and inspiration for researchers and practitioners in the fields of synthetic and medicinal chemistry as well as those interested in sustainable methodologies.

Bimolecular reactions.

The synthesis of trifluoromethyl derivatives of 7-phenylpyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine **3** is presented in Scheme 1. Using nanosized, powdered magnesium oxide as catalyst, unsaturated amino ketone **1** reacted with 1*H*-pyrazol-5-amine **2** under ball milling. For optimized conditions, the reaction proceeded at relatively high rates affording the target 7-phenylpyrazolo[1,5-*a*]pyrimidines **3** with excellent chemical yields. This mechanochemical process has a high degree of generality as 1*H*-pyrazol-5-amines **2** can carry various alkyl and aryl substituents.



Scheme 1. Synthesis of trifluoromethyl derivatives of 7-phenylpyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine **3** under ball milling (BM).

It is interesting to note that these structurally new fluorinated 7-phenylpyrazolo[1,5-*a*]pyrimidines **3** show promising antibacterial and anticancer properties [57].

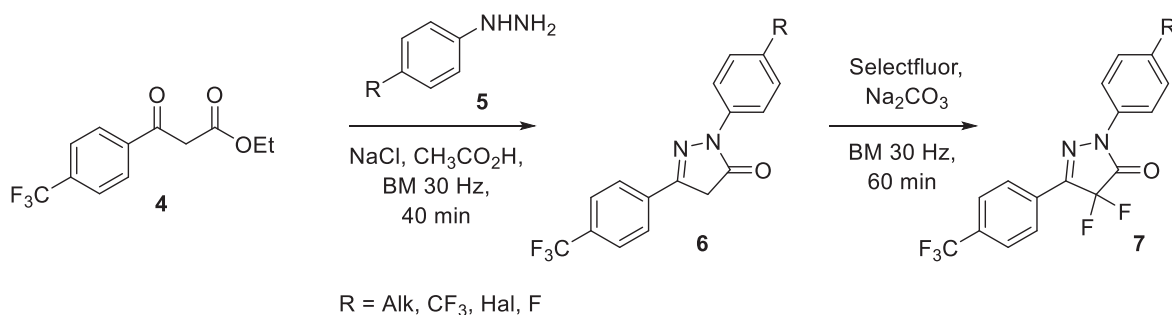
The one-pot, two-step mechanochemical synthesis of fluorinated pyrazolones **6** and **7** is illustrated in Scheme 2. Trifluoromethyl-substituted β -keto ester **4** reacts with phenylhydrazines **5** under ball milling in the presence of NaCl (6 eq.) and acetic acid (0.5 eq.) yielding trifluoromethylated pyrazolones **6** in yields in excess of 90% [58]. Furthermore, the authors

demonstrated that fluorination of **6** with Selectfluor [59] can also be achieved under mechanochemical conditions affording derivatives **7** in yields ranging from 40% to 60% featuring multiple fluorination patterns.

After meticulous optimization, the final protocol has been successfully applied to the synthesis of a library of 12 difluorinated pyrazolones **7** highlighting the synthetic versatility of ball milling. Due to their enhanced electrophilicity, fluorinated 1,3-dicarbonyl compounds exhibit high reactivity toward nucleophilic

reagents [60], often posing challenges in controlling reaction selectivity. Consequently, the development of this mechanochemical proto-

col marks a significant achievement offering an efficient and reproducible method for the preparation of fluorinated pyrazolones **6** and **7**.

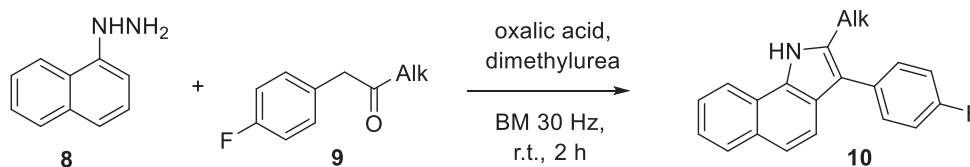


Scheme 2. Synthesis of fluorinated pyrazolones **6** and **7**.

Indoles are a crucial scaffold in drug design due to their versatile biological activity and ability to interact with various molecular targets. They are found in numerous natural and synthetic pharmaceuticals playing key roles in anticancer, antimicrobial, anti-inflammatory, and neuroprotective therapies. Their structural adaptability allows medicinal chemists to modify them for enhanced potency, selectivity, and bioavailability making them indispensable in modern drug discovery [61–64]. Numerous approaches have been developed for the preparation of variously substituted indole derivatives [65–67], including fluorine-containing variants [68–71].

Scheme 3 presents a mechanochemical ap-

proach to Fischer indolization under ball milling conditions [72]. In this method, 1-naphthylhydrazine **8** reacts with fluorinated ketone **9** in the presence of oxalic acid and dimethylurea as catalysts together with a trace amount of acetic acid serving as a liquid-assisted grinding agent. The reaction is conducted in a ball mill at 30 Hz for two hours at ambient temperature providing fluorindoles **10** in excellent yields of ~90%. Besides fluorine at the *para* position, ketones **9** can also accommodate other halogens and alkyl groups—including benzyl—highlighting the structural versatility of this mechanochemical approach for the synthesis of indole derivatives relevant to medicinal chemistry studies.

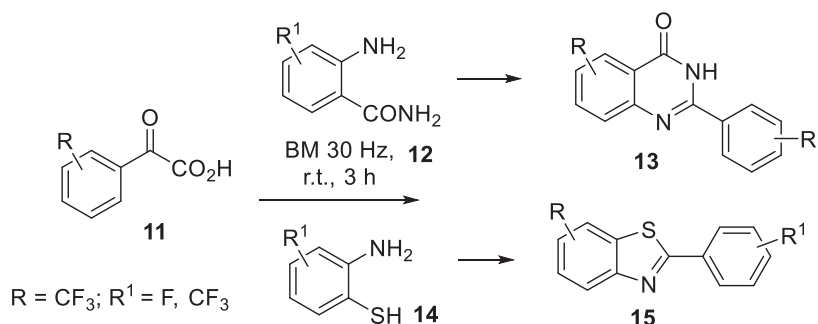


Scheme 3. Synthesis of fluorindoles **10**.

Quinazolinones exhibit a broad spectrum of biological activities, including anticancer, antimicrobial, anti-inflammatory, antihypertensive, and antiviral properties. Their structural versatility makes them valuable scaffolds in drug design with many derivatives showing promising therapeutic effects [73–75]. Benzothiazoles are widely studied for their antitumor, antibacterial, antifungal, and neuroprotective properties. They are frequently explored in medicinal chemistry for their ability to interact with biological targets making them useful in Alzheimer's disease research, anticancer therapies, and antimicrobial drug development [76–79].

Scheme 4 illustrates a mechanochemical approach for the synthesis of fluorinated quina-

zolinones **13** and benzothiazoles **15** [80]. In this process, fluorine-containing α -keto acids **11** react with 2-aminobenzamides **12** under ball milling at 30 Hz and ambient temperature for 3 hours. Upon completion, the reaction mixture is quenched with NaHCO_3 and the target fluorinated quinazolinones **13** are purified either by recrystallization or column chromatography yielding products in good-to-excellent yields of 74–92%. Ball milling has been successfully scaled to gram quantities, though extended reaction times of up to 5 hours were required. Notably, fluorine substitution is well-tolerated on both starting compounds **11** and **12** enabling the design of quinazolinones **13** with varying degrees and positions of fluorine atoms and trifluoromethyl groups.



Scheme 4. Synthesis of fluorinated quinazolinones **13** and benzothiazoles **15**.

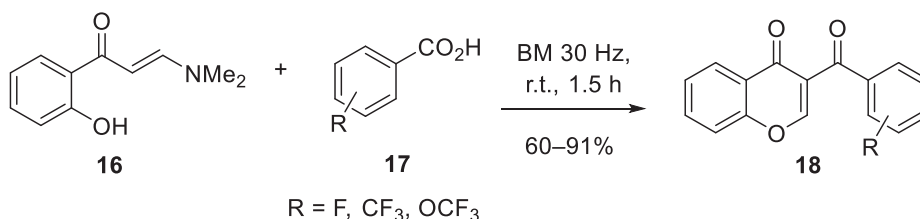
The synthesis of fluorinated benzothiazole derivatives **15** is carried out under the same ball milling conditions substituting 2-aminothiophenol **14** for 2-aminobenzamides **12**. The reactions proceed in similarly high yields of 80–90% providing a convenient and reliable route to fluorinated benzothiazoles **15** [82]. Both fluorine and trifluoromethyl groups can be incorporated into the starting compounds **11** and **12**, further highlighting the synthetic versatility of this mechanochemical approach.

The benzopyrone class of heterocyclic compounds, including chromones and coumarins, comprises naturally occurring biologically active molecules with diverse pharmacological properties. These compounds exhibit antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial, anticancer, and neuroprotective activities making them valuable in drug discovery. Their ability to regulate enzymatic pathways, oxidative stress, and inflammatory responses has driven their exploration for potential treatments of

neurological disorders, infections, and metabolic diseases [81–83].

Scheme 5 illustrates the mechanochemical synthesis of fluorinated 3-acylchromones **18** [84]. The reaction of enaminones **16** with fluorine-containing benzoic acids **17** is efficiently

catalyzed by FeCl_3 supported on nanocellulose under ball milling. The process exhibits a relatively fast reaction rate reaching completion within approximately 1.5 hours and in excellent yield.

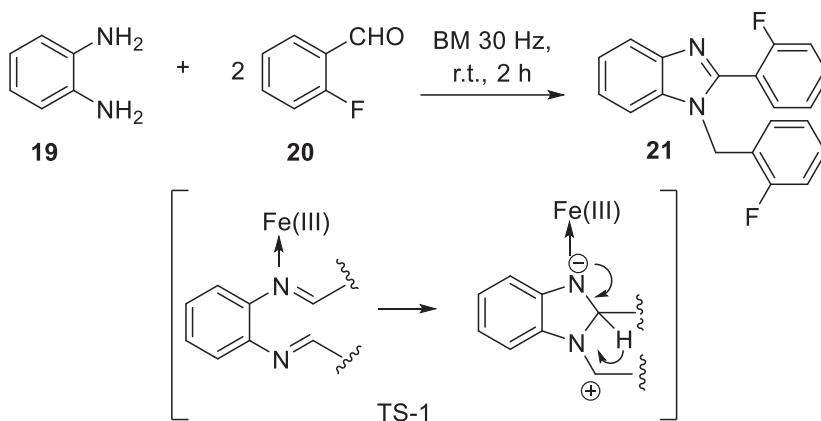


Scheme 5. Synthesis of fluorine-containing chromones **18**.

This mechanochemical approach is straightforward and accommodates a wide range of substitutions on the benzoic acid moiety. Specifically, one or two fluorine atoms, trifluoromethyl, and trifluoromethoxy groups can be introduced at the *ortho*, *meta*, or *para* positions within the target chromones **18**. Particularly noteworthy are derivatives containing the trifluoromethoxy group which is commonly found in the structures of successful pharmaceutical drugs and agrochemicals [85, 86].

Scheme 6 presents a compelling example of the mechanochemical synthesis of fluorina-

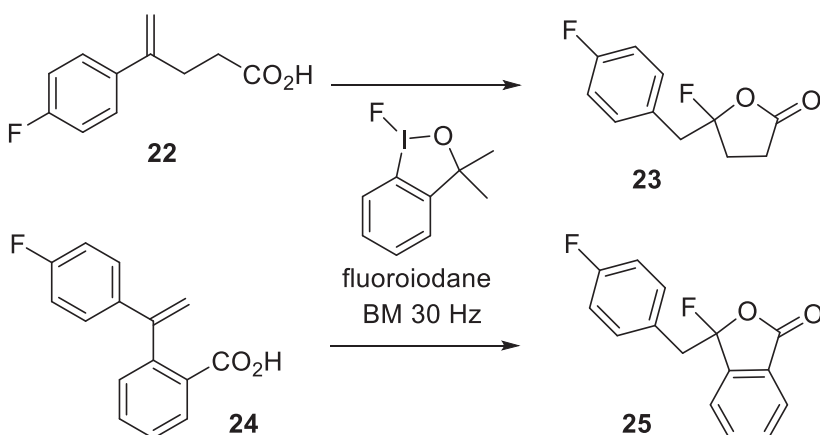
ted 1,2-disubstituted benzimidazole **21** [87]. The reaction of benzene-1,2-diamine **19** with two equivalents of *o*-fluorobenzaldehyde **20** is catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under ball milling and involves the oxidation of one aldehyde residue together with the reduction of the other. This internal redox process is likely to proceed via transition state TS 1 featuring a key biomimetic 1,3-hydrogen transfer [88]. Fluorinated benzaldehydes are highly reactive and exhibit distinct reactivity patterns depending on the number and position of fluorine atoms on the aromatic ring [89, 90].



Scheme 6. Synthesis of fluorinated benzimidazole **21**.

Scheme 7 illustrates examples of mechanochemical fluorination-cyclization reactions. The treatment of unsaturated carboxylic acid **22** with fluoroiodane under ball milling leads to the clean formation of fluorinated dihydrofuranone **23** in a good yield of 80%. Similarly, the reaction of aromatic acid **24** under iden-

tical mechanochemical conditions affords the corresponding benzofuranone **25** with comparable efficiency. Notably, both heterocyclic compounds **23** and **25** incorporate fluorine substitution at both aromatic and aliphatic positions, highlighting the versatility of this approach [91].

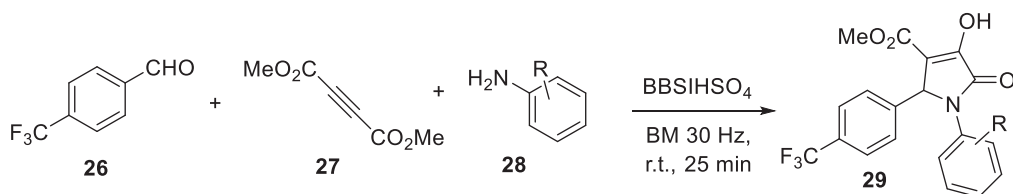


Scheme 7. Synthesis of fluorinated dihydrofuranone **23** and benzofuranone **25**.

Trimolecular reactions.

Fluorine-containing benzaldehydes are highly reactive compounds widely utilized in the synthesis of various five-membered heterocyclic structures, either as final products or key intermediates [92, 93]. Benzaldehyde **26**, activated by a trifluoromethyl group in the *para* position, rapidly reacts with dimethyl acetylenedicarboxylate **27** and diverse anilines

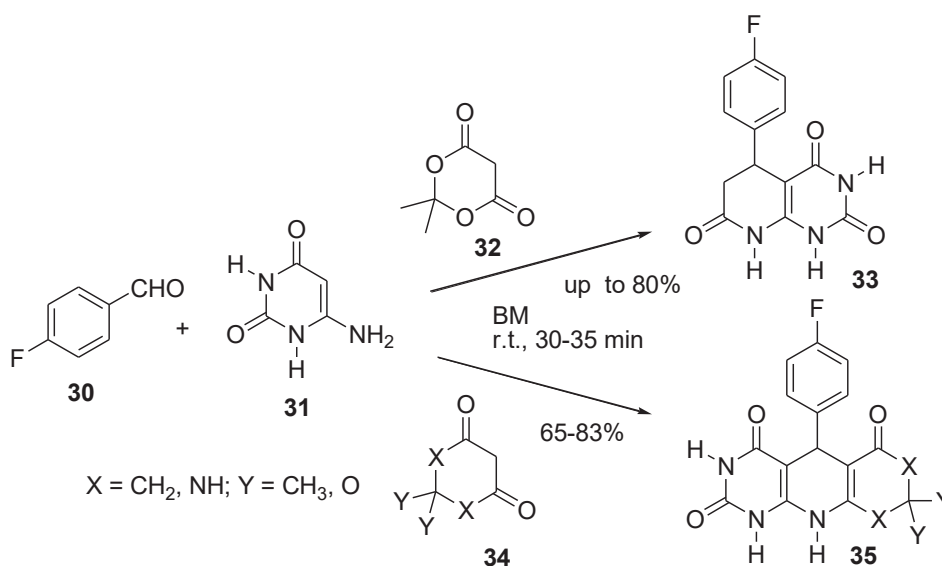
28 under ball milling at ambient temperature yielding highly functionalized pyrrolidinones **29** in 25 minutes and in excellent 80–90% yields (Scheme 8). The reactions under ball milling are catalyzed by 1,1'-butylene bis(3-sulfo-3*H*-imidazol-1-ium) hydrogen sulfate (BBSIHSO₄), a reusable Brønsted acid ionic liquid catalyst [94].



Scheme 8. Synthesis of trifluoromethyl-containing pyrrolidinones **29**.

A catalyst-free, solvent-free trimolecular reaction between fluorobenzaldehyde **30**, 6-aminouracil **31**, and 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione **32** is performed under ball milling yielding fluoropyridopyrimidine **33** in excellent yields of 90% [95]. Due to the highly electrophilic nature of the malonic residue in diester **32**, it undergoes ring opening followed by

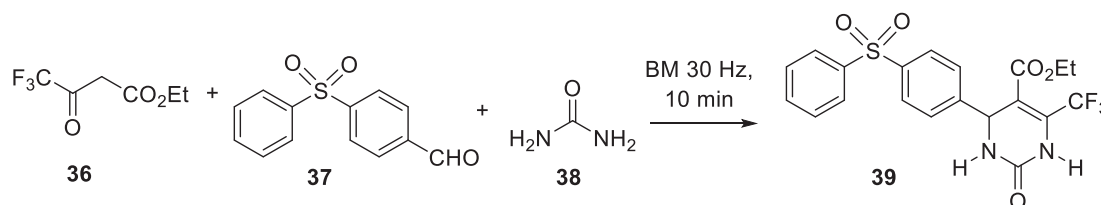
decarboxylation, contributing only two carbon atoms to the structure of pyridopyrimidine **33**. Alternatively, employing more stable diamides (e.g., barbituric acid) or 1,3-diketones (e.g., dimedone), **34** results in a distinct chemical transformation enabling the synthesis of fluorinated tricyclic pyrimidoquinolines **35** (Scheme 9) in high yields of 90–97%.



Scheme 9. Synthesis of fluorine-containing pyridopyrimidines **33** and pyrimidoquinolines **35**.

Ethyl 4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate **36** (Scheme 10) is a highly reactive keto-ester widely utilized in the synthesis of fluorinated β -amino acids and their derivatives [96–98]. Under ball milling at ambient temperature, the trimolecular reaction of keto-ester **36** with

aromatic aldehyde **37** and urea **38** proceeds at an exceptionally high rate reaching completion in approximately 10 minutes. The resulting multicomponent product, dihydropyrimidinone **39**, is isolated in yields of over 90% [99].

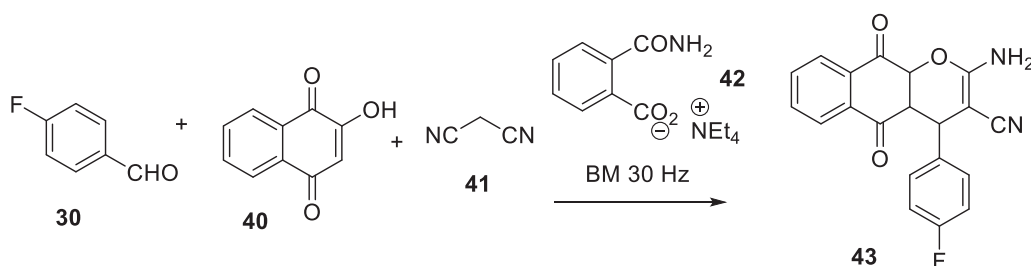


Scheme 10. Synthesis of trifluoromethyl-containing dihydropyrimidinone **39**.

This variant of the Biginelli reaction [100] is efficiently catalyzed by zeolites. These porous materials provide both Brønsted and Lewis acid sites, offering key advantages such as high thermal stability, tunable acidity, and recyclability. Their compatibility with ball milling conditions further enhances their utility in sustainable and efficient catalysis.

Scheme 11 demonstrates another application of fluoro-aromatic aldehydes. *p*-fluoro-

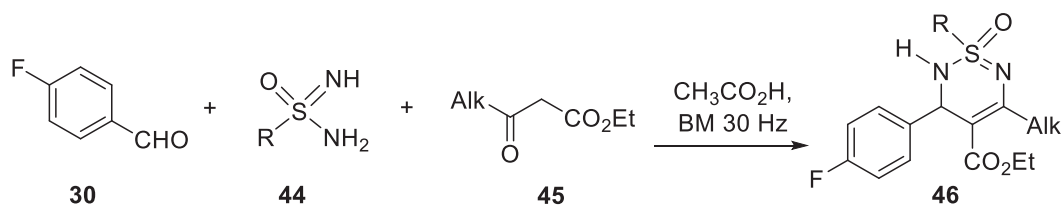
benzaldehyde **30** undergoes a trimolecular reaction with 2-hydroxynaphthalene-1,4-dione **40** and malononitrile **41** yielding annulated pyran **43**. This transformation is performed under ball milling at ambient temperature. A key feature of this reaction is the catalyst tetraethylammonium (carbamoyl) benzoate **42**, a bifunctional organocatalyst that efficiently facilitates the process under ball milling [101].



Scheme 11. Synthesis of fluorine-containing pyran **43**.

Scheme 12 presents a variant of the Biginelli-type multicomponent reaction employing *p*-fluorobenzaldehyde **30**, sulfonimidamides **44**, and β -keto esters **45** to efficiently synthe-

size 2,3-dihydro-1,2,6-thiadiazine 1-oxides **46** in high yields [102]. The reaction is carried out under solvent-free ball milling at ambient temperature using acetic acid as a catalyst.



Scheme 12. Synthesis of fluoro-substituted thiadiazine **46**.

Tetramolecular reactions.

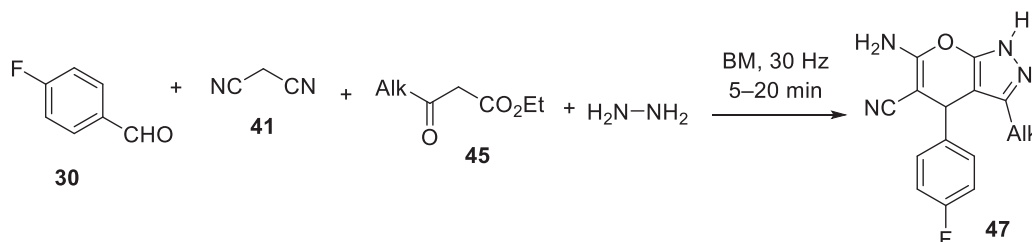
Tetramolecular reactions, while synthetically valuable, are rare. These transformations resemble a finely tuned orchestra where each component harmonizes perfectly with all others. As a result, successfully executing tetramolecular reactions evokes a sense of awe,

particularly when they proceed with high efficiency. Accordingly, mechanochemical tetramolecular reactions hold both practical and aesthetic significance in synthetic chemistry.

The mechanochemical synthesis of fluorinated pyranopyrazoles **47** (Scheme 13) was successfully achieved by ball milling a mixture

of *p*-fluorobenzaldehyde **30**, malononitrile **41**, β -keto esters **45**, and hydrazine hydrate at ambient temperature [103, 104]. The key to this

success is a specially designed nanocatalyst, synthesized using silica/aminoethylpiperazine, which significantly enhances reaction efficiency.

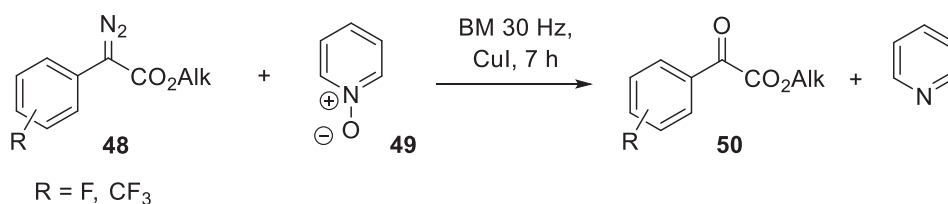


Scheme 13. Synthesis of fluorinated pyranopyrazoles **47**.

Peripheral functionalization of the heterocyclic framework.

As emphasized throughout this review, fluorine-containing carbonyl compounds are highly valuable synthetic building blocks exhibiting significantly enhanced reactivity compared to their non-fluorinated counterparts [105–107]. Consequently, their preparation via mechanochemistry is of particular interest. Scheme 14 illustrates the synthesis of α -keto esters **50** under ball milling [108]. The process

involves an anaerobic oxidation of aryl diazo esters **48** with pyridine *N*-oxide **49** catalyzed by CuI under ball milling to afford α -keto esters **50**. Mechanistic studies highlighted the role of CuI in forming a copper–carbenoid intermediate which facilitates the oxygenation process. The scalability of this method was validated by gram-scale reactions and its utility was demonstrated in the synthesis of various natural product and pharmaceutical intermediates.



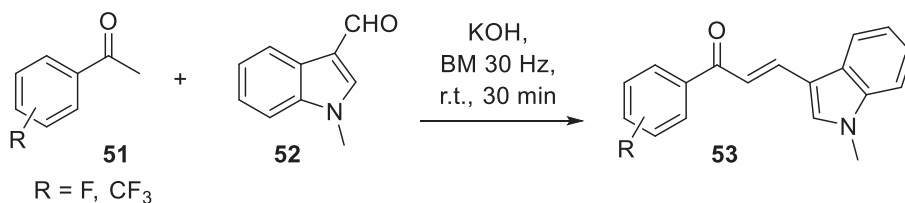
Scheme 14. Synthesis of fluorinated α -keto esters **50**.

Scheme 15 illustrates the synthesis of indoylchalcones **53** under ball milling [109]. The reaction between fluorine-containing aromatic ketones **51** and 1-methylindole-3-carboxaldehyde **52** was optimized for Claisen–Schmidt condensation under high-energy ball milling. The optimal protocol, utilizing KOH as a cata-

lyst and ethanol (100 μL) as a liquid-assisted grinding additive, proceeds efficiently at ambient temperature and is completed within 15 minutes. Under these conditions, a series of indoylchalcones **53** incorporating fluorine atoms and/or trifluoromethyl groups were synthesized in yields of 50–92%. Notably, the

presence of electron-withdrawing trifluoromethyl groups significantly enhanced reactivity. Additionally, ball milling considerably reduced

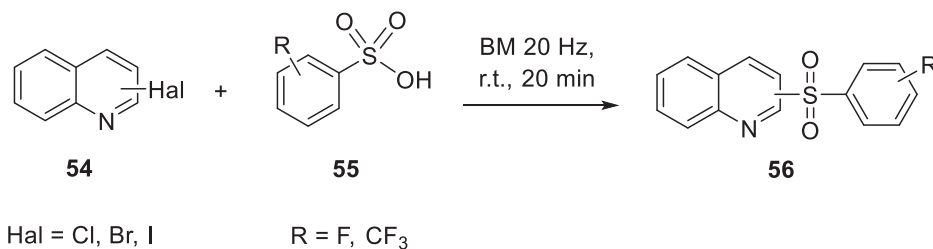
reaction time compared to conventional solution-based approaches, highlighting its efficiency and practicality.



Scheme 15. Synthesis of fluorine-containing indoylealcones **53**.

Scheme 16 presents a synthetically valuable mechanochemical procedure for the preparation of sulfonyl quinolines **56** [110]. This method involves the coupling of haloquinolines **54** with sulfonic acids **55** showcasing the advantages of mechanochemistry over conventional approaches that typically rely on metal catalysts, solvents, and harsh reaction conditions. Notably, this procedure eliminates the

need for metals, solvents, or additives making it a more sustainable and efficient alternative. Fluorine atoms incorporated into the aromatic sulfonic acid residues, either as fluorine directly attached to the aromatic ring or as trifluoromethyl groups attached to the aromatic ring at various positions, further demonstrate structural diversity and potential applications of the methodology.



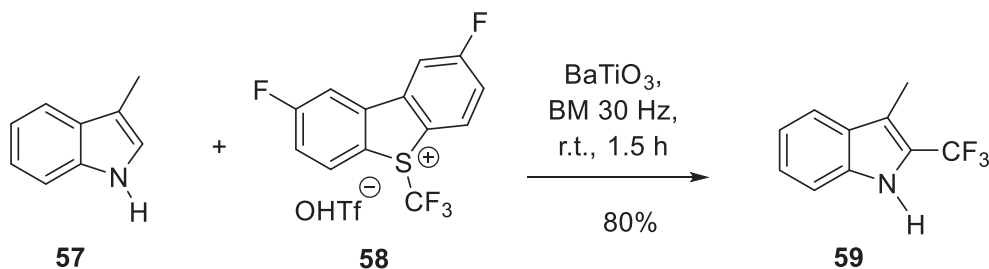
Scheme 16. Synthesis of fluorine-containing sulfonyl quinolines **56**.

Aromatic trifluoromethylation is a fundamental transformation in fluorine chemistry widely employed in the synthesis of key building blocks and bioactive compounds [111–113]. Accordingly, the development of a mechanochemical version of this reaction holds significant synthetic value. Scheme 17 presents a notable example of this approach [114] rep-

resenting the first instance of using piezoelectricity to generate trifluoromethyl radicals. In this method, Umemoto reagent **58** [115] and piezoelectric tetragonal BaTiO₃ are utilized in a ball milling trifluoromethylation reaction of indole **57** yielding fluorinated indole **59**. Compared to conventional solution-phase methodologies, this mechano-redox C–H

trifluoromethylation technique offers a more environmentally sustainable and efficient route for synthesizing a broad range of trifluoromethylated N-heterocycles and peptides which serve as essential scaffolds in modern

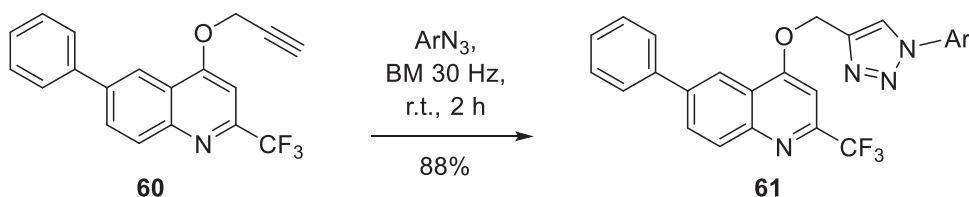
drug discovery. This advancement marks a significant step forward in the application of mechano-redox systems for pharmaceutical and biomedical research [114].



Scheme 17. Mechanochemical trifluoromethylation of indole **57** to yield fluorinated indole **59**.

Scheme 18 illustrates the mechanochemical synthesis of 2-(trifluoromethyl)quinolines featuring an aryl-1,2,3-triazole moiety at O-4 in **61** [116]. The reaction is performed under ball milling in the presence of Cu(II) [117], Cu(I), and Cu(0) as catalysts for azide-alkyne

cycloaddition in the presence of Hünig's base [118]. Notably, this mechanochemical approach yields significantly higher efficiencies compared to conventional solution-based methods [116, 117].



Scheme 18. Mechanochemical azide-alkyne cycloaddition.

CONCLUSIONS. The scalability of mechanochemical methods, particularly ball milling processes, offers significant potential for industrial applications but presents key challenges. Their ability to eliminate solvents reduces environmental impact and costs while aligning with green chemistry principles. High efficiency and rapid reaction rates further enhance their appeal, potentially lowering energy demands and shortening processing times. However, scaling up requires overcoming hurdles

such as ensuring uniform energy distribution, preventing uneven reactions, and mitigating equipment wear at larger volumes. Mechanochemical processes also lack the precise control mechanisms of solution-based reactions rendering parameters like temperature and kinetics harder to regulate. Most systems still operate in batch mode, limiting throughput compared to continuous processing that is favored in industry. Additionally, high-energy milling may degrade sensitive reactants or produce

unintended by-products, necessitating careful material selection. To address these challenges, researchers are exploring advanced reactor designs, real-time monitoring technologies, and hybrid approaches integrating mechanochemistry with techniques like microwave or ultrasound assistance.

The presented data clearly demonstrates that fluorine-containing compounds serve as versatile starting materials for all types of mechanochemical reactions. Notably, fluorinated carbonyl compounds are favored due to their significantly enhanced reactivity compared to their non-fluorinated counterparts. In particular, fluorinated aromatic aldehydes and keto acid derivatives frequently appear as key starting materials in numerous examples throughout this review, highlighting their strategic importance in mechanochemical synthesis.

Given the critical role of fluorinated heterocyclic compounds in the pharmaceutical, agrochemical, and materials industries, along with the benefits of mechanochemical reactions, research in this field is expected to expand significantly.



ACKNOWLEDGMENTS. We gratefully acknowledge the financial support from the National Natural Science Foundation of China (No. 21761132021) and the Qing-Lan Project of Jiangsu Province (for Han) and IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, (for Soloshonok). The authors acknowledge the assistance of Microsoft Copilot and Google Gemini for their support in translating to Ukrainian.

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ФТОРВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ КУЛЬОВОЇ МЛИНАРКИ

Дзяньлінь Хань,¹ Аліція Взорек,²
Таїзо Оно,³ Карел Д. Кліка,⁴
Вадим А. Солошонов^{5,6*}

¹ Цзянсу, Центр співінновацій ефективного оброблення та використання лісових ресурсів, Хімічний факультет, Лісотехнічний університет Нанкіна, Нанкін 210037, Китай;

² Хімічний інститут, Університет Яна Кохановського в Кельці, вул. Університетська 7, 25–406 Кельце, Польща;

³ Національний інститут передової науки та технологій (AIST), 2266–98, Анагахора, Шімошідамі, район Моріяма, Нагоя, 463–8560, Японія;

⁴ Центр досліджень і розробок, Арчер Деніелс Мідленд, вулиця Північна Браш Коледж, 1001. Декатур, IL 62521, США;

⁵ Відділ органічної хімії I, Хімічний факультет, Університет Країни Басків UPV/EHU, проспект Мануеля Лардісабаля, 3, 20018 Сан-Себастьян, Іспанія;

⁶ ІКЕРБАСКЕ, Баскська наукова фундація, вул. Марія Діас де Харо 3, Площа Бізкая, 48013 Більбао, Іспанія.
e-mail: vadimsoloshonok@gmail.com

Фторвмісні гетероцикли відіграють вирішальну роль у фармацевтичній, агрохімічній та промисловості матеріалів. Пошук ефективних та екологічно сталих методів синтезу стимулював розвиток механохімії як безрозчинникової та енергоефективної

альтернативи традиційним хімічним перетворенням. Серед цих підходів кульова млинка стала особливо перспективною технікою для сприяння хімічним реакціям.

Цей огляд охоплює ключові досягнення останнього десятиліття в механохімічному синтезі фторованих гетероциклічних сполук для бімолекулярних, тримолекулярних та тетрамолекулярних реакцій, а також перетворень, класифікованих як периферійна функціоналізація гетероциклічного каркасу. Ця робота слугує цінним ресурсом для дослідників та практиків, які прагнуть розробляти екологічно сталі та ефективні каталітичні системи для синтезу фторованих гетероциклів.

Ключові слова: фтор, гетероциклічні сполуки, фторовані фармацевтичні препарати, механохімія, кульова млинка, зелена хімія, екологічно сталий синтез.

REFERENCES

- [1] Friščić T., Mottillo C., Titi H.M. Mechanochemistry for Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. **59**(3): 1018–1029. doi.org/10.1002/ange.201906755.
- [2] Fernandez-Bertran J.F. Mechanochemistry: an overview. *Pure Appl. Chem.* 1999. **71**(4): 581–586. doi.org/10.1351/pac199971040581.
- [3] Howard J.L., Cao Q., Browne D.L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer? *Chem. Sci.* 2018. **9**(12): 3080–3094. doi: 10.1039/C7SC05371A.
- [4] Guo X., Xiang D., Duan G., Mou P. A review of mechanochemistry applications in waste management. *Waste Manag.* 2010. **30**(1): 4–10. doi.org/10.1016/j.wasman.2009.08.017.
- [5] Liu X., Li Y., Zeng L. *et al.* A review on mechanochemistry: approaching advanced energy materials with greener force. *Advan. Mat.* 2022. **34**(46): 2108327. doi.org/10.1002/adma.202108327.
- [6] Fantozzi N., Volle J.N., Porcheddu A. *et al.* Green metrics in mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 2023. **52**(19): 6680–6714. doi: 10.1039/D2CS00997H.
- [7] Nasser A., Mingelgrin U. Mechanochemistry: A review of surface reactions and environmental applications. *App. Clay Sci.* 2012. **67**: 141–150. doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.018.
- [8] Ali W.A., Richards S.E., Alzard R.H. Unlocking the potential of ball milling for nanomaterial Synthesis: An overview. *J Ind. Engin. Chem.* 2025. doi.org/10.1016/j.jiec.2025.01.054.
- [9] Takacs L. Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Prog. Mat. Sci.* 2002. **47**(4): 355–414. doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0.
- [10] Tao C.A., Wang J.F. Synthesis of metal organic frameworks by ball-milling. *Crystals.* 2020. **11**(1): 15. doi.org/10.3390/cryst11010015.
- [11] Roy K., Sahoo S., Saha A., Adak L. Ball milling in organic transformations. *Curr. Org. Chem.* 2023. **27**(3): 153–165. doi.org/10.2174/1385272827666221223143844.
- [12] Achar T.K., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. **13**(1): 1907–1931. doi.org/10.3762/bjoc.13.186.
- [13] Juribasic M., Halasz I., Babic D. *et al.* Aging and Ball-Milling as Low-Energy and Environmentally Friendly Methods for the Synthesis of Pd(II) Photosensitizers. *Organometallics.* 2014. **33**(5): 1227–1234. doi.org/10.1021/om500008v.
- [14] Leitch J.A., Smallman H.R., Browne D.L. Solvent-minimized synthesis of 4CzIPN and related organic fluorophores via ball milling. *J. Org. Chem.* 2021. **86**(20): 14095–14101.

- doi.org/10.1021/acs.joc.1c01233.
- [15] Sahoo P.K., Bose A., Mal P. Solvent-Free Ball-Milling Biginelli Reaction by Subcomponent Synthesis. *Eur. J. Org. Chem.* 2015. (32): 6994–6998. doi.org/10.1002/ejoc.201501039.
- [16] Maurin O., Verdié P., Subra G. *et al.* Peptide synthesis: ball-milling, in solution, or on solid support, what is the best strategy? *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. **13**(1): 2087–2093. doi.org/10.3762/bjoc.13.206.
- [17] Obst M., König B. Organic synthesis without conventional solvents. *Eur. J. Org. Chem.* 2018. (31): 4213–4232. doi.org/10.1002/ejoc.201800556.
- [18] Margetić D. A synopsis of ball milling organic synthesis in the last 25 years. *Curr. Org. Chem.* 2023. **27**(7): 580–584. doi.org/10.2174/1385272827666230407082210.
- [19] Su W., Yu J., Li Z., Jiang Z. Solvent-free cross-dehydrogenative coupling reactions under high speed ball-milling conditions applied to the synthesis of functionalized tetrahydroisoquinolines. *J. Org. Chem.* 2011. **76**(21): 9144–9150. doi.org/10.1021/jo2015533.
- [20] Claramunt R.M., Lopez C., Sanz D., Elguero J. Mechano heterocyclic chemistry: Grinding and ball mills. *Adv. Heterocycl. Chem.* 2014. **112**: 117–143. doi.org/10.1016/B978-0-12-800171-4.00003-2.
- [21] Han J., Konno H., Sato T., Soloshonok V.A., Izawa K. Tailor-made amino acids in the design of small-molecule blockbuster drugs. *Eur. J. Med. Chem.* 2021. **220**: 113448. doi: 10.1016/j.ejmech.2021.113448.
- [22] Mei H., Han J., White S. *et al.* Tailor-made amino acids and fluorinated motifs as prominent traits in modern pharmaceuticals. *Chem.—Eur. J.* 2020. **26**(50): 11349–11390. doi: 10.1002/chem.202000617.
- [23] Han J., Konno H., Sato T. *et al.* Peptidomimetics and Peptide-Based Blockbuster Drugs. *Curr. Org. Chem.* 2021. **25**(14): 1627–1658. doi: 10.2174/1385272825666210610155047.
- [24] Han J., Remete A.M., Dobson L.S. *et al.* Next generation organofluorine containing blockbuster drugs. *J. Fluor. Chem.* 2020. **239**: 109639. doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109639.
- [25] Liu J., Han J., Izawa K. *et al.* Cyclic tailor-made amino acids in the design of modern pharmaceuticals. *Eur. J. Med. Chem.* 2020. **208**: 112736. doi: 10.1016/j.ejmech.2020.112736.
- [26] Mei H., Han J., Fustero S. *et al.* Fluorine-Containing Drugs Approved by the FDA in 2018. *Chem.—Eur. J.* 2019. **25**(51): 11797–11819. doi: 10.1002/chem.201901840.
- [27] Wang Q., Bian Y., Dhawan G. *et al.* FDA approved fluorine-containing drugs in 2023. *Chin. Chem. Lett.* 2024. **35**(11): 109780. doi: 10.1016/j.cclet.2024.109780.
- [28] Mei H., Remete A.M., Zou Y. *et al.* Fluorine-containing drugs approved by the FDA in 2019. *Chin. Chem. Lett.* 2020. **31**(9): 2401–2413. doi: 10.1016/j.cclet.2020.03.050.
- [29] Yu Y., Liu A., Dhawan G. *et al.* Fluorine-containing pharmaceuticals approved by the FDA in 2020: Synthesis and biological activity. *Chin. Chem. Lett.* 2021. **32**(11): 3342–3354. doi: 10.1016/j.cclet.2021.05.042.
- [30] He J., Li Z., Dhawan G. *et al.* Fluorine-containing drugs approved by the FDA in 2021. *Chin. Chem. Lett.* 2023. **34**(1): 107578. doi: 10.1016/j.cclet.2022.06.001.
- [31] Du Y., Bian Y., Baecker D. *et al.* Fluorine in the Pharmaceutical Industry: FDA-Approved Fluorine-Containing Drugs in 2024. *Chem.—Eur. J.* 2025. e202500662. doi.org/10.1002/chem.202500662.
- [32] Wang Q., Han J., Sorochinsky A. *et al.* The Latest FDA-Approved Pharmaceuticals Containing Fragments of Tailor-Made Amino Acids and Fluorine. *Pharmaceuticals*. 2022. **15**(8): 999. doi.org/10.3390/ph150809991847558.
- [33] Han J., Wzorek A., Dhawan G. *et al.* New

- drugs on the pharmaceutical market containing fluorine and residues of tailor-made amino acids. *Ukr. Chem. J.* 2024. **90**(9): 31–56. doi: 10.33609/2708-129X.90.9.2024.31-56.
- [34] Yin Z., Hu W., Zhang W. *et al.* Tailor-made amino acid-derived pharmaceuticals approved by the FDA in 2019. *Amino Acids*. 2020. **52**(9): 1227–1261. doi: 10.1007/s00726-020-02887-4.
- [35] Liu A., Han J., Nakano A. *et al.* New pharmaceuticals approved by FDA in 2020: Small-molecule drugs derived from amino acids and related compounds. *Chirality*. 2022. **34**(1): 86–103. doi: 10.1002/chir.23376.
- [36] Wang N., Mei H., Dhawan G. *et al.* New Approved Drugs Appearing in the Pharmaceutical Market in 2022, Featuring Fragments of Tailor-Made Amino Acids and Fluorine. *Molecules*. 2023. **28**(9): 3651. doi: 10.3390/molecules28093651.
- [37] Han J., Wzorek A., Dhawan G. *et al.* New drugs appearing on the market in 2023: molecules containing fluorine and fragments of tailor-made amino acids. *Ukr. Bioorg. Acta*. 2024. **19**(1): 3–20. doi: 10.15407/bioorganica2024.01.003.
- [38] Ellis T.K., Hochla V.M., Soloshonok V.A. Efficient synthesis of 2-aminoindane-2-carboxylic acid via dialkylation of nucleophilic glycine equivalent. *J. Org. Chem.* 2003. **68**(12): 4973–4976. doi.org/10.1021/jo030065v.
- [39] Wzorek A., Sorochinsky A.E., Klika K.D. *et al.* Asymmetric synthesis of chi-constrained glutamic acids and related compounds via Michael addition reactions. *Ukr. Chem. J.* 2024. **90**(8): 83–108. doi: 10.33609/2708-129X.90.8.2024.83-108.
- [40] Han J., Liu H., Wang J. *et al.* Hamari's contribution to the asymmetric synthesis of tailor-made amino acids. *Ukr. Chem. J.* 2024. **90**(10): 88–134. doi: 10.33609/2708-129X.90.10.2024.88-134.
- [41] Cai C., Soloshonok V.A., Hruby V.J. Michael Addition Reactions between Chiral Ni(II) Complex of Glycine and 3-(*trans*-Enoyl)oxazolidin-2-ones. A Case of Electron Donor–Acceptor Attractive Interaction-Controlled Face Diastereoselectivity. *J. Org. Chem.* 2001. **66**(4): 1339–1350. doi: 10.1021/jo0014865.
- [42] Qiu W., Gu X., Soloshonok V.A. *et al.* Stereoselective synthesis of conformationally constrained reverse turn dipeptide mimetics. *Tetrahedron Lett.* 2001. **42**(2): 145–148. doi: 10.1016/S0040-4039(00)01864-5.
- [43] Lyutenko N.V., Han J., Wzorek A. *et al.* Carbon nanotubes-catalyzed synthesis of fluorine-containing heterocycles. *Ukr. Chem. J.* 2024. **90**(6): 71–86. doi: 10.33609/2708-129X.90.6.2024.71-86.
- [44] Rizzo C., Amata S., Pibiri I. *et al.* FDA-approved fluorinated heterocyclic drugs from 2016 to 2022. *Int. J. Mol. Sci.* 2023. **24**(9): 7728. doi.org/10.3390/ijms24097728.
- [45] He J., Wang C., Mei H. *et al.* Visible-light-promoted cyclization of 3-indolylallylamides enabling synthesis of tetrahydrocarbolinones. *Tetrahedron*. 2024. **150**: 133776. doi.org/10.1016/j.tet.2023.133776.
- [46] Du Y., Mei H., Makarem A. *et al.* Copper-catalyzed multicomponent reaction of β -trifluoromethyl β -diazo esters enabling the synthesis of β -trifluoromethyl *N,N*-diacyl- β -amino esters. *Beilstein J. Org. Chem.* 2024. **20**(1): 212–219. doi.org/10.3762/bjoc.20.21.
- [47] Javahershenas R., Mei H., Koley M. *et al.* Recent advances in the multicomponent synthesis of heterocycles using 5-aminotetrazole. *Synthesis*. 2024. **56**(16): 2445–2461. doi: 10.1055/s-0042-1751526.
- [48] Abbas A.A., Farghaly T.A., Dawood K.M. Recent progress in therapeutic applications of fluorinated five-membered heterocycles and their benzo-fused systems. *RSC Adv.* 2024. **14**(46): 33864–33905. doi: 10.1039/D4RA05697C.

- [49] Yamada T., Okada T., Sakaguchi K. *et al.* Efficient asymmetric synthesis of novel 4-substituted and configurationally stable analogues of thalidomide. *Org. Lett.* 2006. **8**(24): 5625–5628. doi: 10.1021/ol0623668.
- [50] Takeda R., Kawamura A., Kawashima A. *et al.* Chemical dynamic kinetic resolution and S/R interconversion of unprotected α -amino acids. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. **53**(45): 12214–12217. doi.org/10.1002/anie.201407944.
- [51] Wang Y., Song X., Wang J. *et al.* Recent approaches for asymmetric synthesis of α -amino acids via homologation of Ni(II) complexes. *Amino Acids.* 2017. **49**(9): 1487–1520. doi: 10.1007/s00726-017-2458-6.
- [52] Nian Y., Wang J., Zhou S. *et al.* Recyclable ligands for the non-enzymatic dynamic kinetic resolution of challenging α -amino acids. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**(44): 12918–12922. doi.org/10.1002/anie.201507273.
- [53] Grygorenko O.O., Volochnyuk D.M., Vashchenko B.V. Emerging Building Blocks for Medicinal Chemistry: Recent Synthetic Advances. *Eur. J. Org. Chem.* 2021. 2021(47): 6478–6510. doi.org/10.1002/ejoc.202100857.
- [54] Leśniewska A., Przybylski P. Seven-membered N-heterocycles as approved drugs and promising leads in medicinal chemistry as well as the metal-free domino access to their scaffolds. *Eur. J. Med. Chem.* 2024. 275: 116556. doi.org/10.1016/j.ejmech.2024.116556.
- [55] Kumar N., Goel N. Heterocyclic compounds: importance in anticancer drug discovery. *Anticancer Agents Med. Chem.* 2022. **22**(19): 3196–3207. doi.org/10.2174/1871520622666220404082648.
- [56] Rusu A., Moga I.M., Uncu L., Hancu G. The role of five-membered heterocycles in the molecular structure of antibacterial drugs used in therapy. *Pharmaceutics.* 2023. **15**(11): 2554. doi.org/10.3390/pharmaceutics15112554.
- [57] Al-Bogami A.S., Saleh T.S., Moussa T.A. Green synthesis, antimicrobial activity and cytotoxicity of novel fused pyrimidine derivatives possessing a trifluoromethyl moiety. *ChemistrySelect.* 2018. **3**(28): 8306–8311. doi.org/10.1002/slct.201801050.
- [58] Howard L., Nicholson W., Sagatov Y., Browne D.L. One-pot multistep mechanochemical synthesis of fluorinated pyrazolones. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. **13**(1): 1950–1956. doi:10.3762/bjoc.13.189
- [59] Yuan D., He Y., Sun X. *et al.* Recent Advances in the Application of Selectfluor as a Versatile Reactant in Organic Photo- and Electrochemical Synthesis. *Chemistry Select.* 2025. **10**(7): e202405859. doi.org/10.1002/slct.202405859.
- [60] Soloshonok V.A., Mikami K., Yamazaki T., Welch J.T., Honek J.F. Eds. Current fluoro-organic chemistry: new synthetic directions, technologies, materials, and biological applications. ACS Symposium Series #949; Oxford University Press, 2007. doi: 10.1021/bk-2007-0949.
- [61] Kumar D., Sharma S., Kalra S. *et al.* Medicinal perspective of indole derivatives: recent developments and structure-activity relationship studies. *Curr. Drug Targets.* 2020. **21**(9): 864–891. doi.org/10.2174/1389450121666200310115327.
- [62] Mo X., Rao D.P., Kaur K. *et al.* Indole derivatives: a versatile scaffold in modern drug discovery—an updated review on their multifaceted therapeutic applications (2020–2024). *Molecules.* 2024. **29**(19): 4770. doi.org/10.3390/molecules29194770.
- [63] Kaushik N.K., Kaushik N., Attri P. *et al.* Biomedical importance of indoles. *Molecules.* 2013. **18**(6): 6620–6662. doi.org/10.3390/molecules18066620.
- [64] Kumar S., Ritika. A brief review of the biological potential of indole derivatives. *Future J. Pharm. Sci.* 2020. 1–9.

- doi.org/10.1186/s43094-020-00141-y.
- [65] Humphrey G.R., Kuethe J.T. Practical methodologies for the synthesis of indoles. *Chem. Rev.* 2006. **106**(7): 2875–2911. doi.org/10.1021/cr0505270.
- [66] Taber D.F., Tirunahari P.K. Indole synthesis: a review and proposed classification. *Tetrahedron*. 2011. **67**(38): 7195–7210. doi.org/10.1016/j.tet.2011.06.040.
- [67] Gribble G.W. Recent developments in indole ring synthesis—Methodology and applications. *Contemp. Org. Synth.* 1994. **1**(3): 145–172. doi: 10.1039/CO9940100145.
- [68] Wu L., Xie C., Mei H. *et al.* Asymmetric Friedel–Crafts Reactions of *N*-*tert*-Butylsulfinyl-3,3,3-trifluoroacetaldimines: General Access to Enantiomerically Pure Indoles Containing a 1-Amino-2,2,2-trifluoroethyl Group. *J. Org. Chem.* 2014. **79**(16): 7677–7681. doi.org/10.1021/jo5012009.
- [69] Zhu Y., Mao Y., Mei H. *et al.* Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylations of Colby Pro-Enolates with MBH Carbonates: Enantioselective Access to Quaternary C–F Oxindoles. *Chem.—Eur. J.* 2018. **24**(36): 8994–8998. doi.org/10.1002/chem.201801670.
- [70] Li T., Zhou S., Wang J. *et al.* Asymmetric synthesis of α -(1-oxoisindolin-3-yl)glycine: synthetic and mechanistic challenges. *Chem. Commun.* 2015 **51**(9): 1624–1626. doi: 10.1039/C4CC05659K.
- [71] Xie C., Zhang L., Sha W. *et al.* Detrifluoroacetylative in situ generation of free 3-fluoroindolin-2-one-derived tertiary enolates: design, synthesis, and assessment of reactivity toward asymmetric Mannich reactions. *Org. Lett.* 2016. **18**(13): 3270–3273. doi.org/10.1021/acs.orglett.6b01516.
- [72] Xu X., Guo X., Chen Z. *et al.* Mechanochemical Synthesis of Carbazole Isomer Phosphors. *Small*. 2025. **21**(1): 2405639. doi.org/10.1002/smll.202405639.
- [73] Asif M. Chemical Characteristics, Synthetic Methods, and Biological Potential of Quinazoline and Quinazolinone Derivatives. *Int. J. Med. Chem.* 2014. **214**: 395637. doi.org/10.1155/2014/395637.
- [74] Khan I., Ibrar A., Ahmed W., Saeed A. Synthetic approaches, functionalization and therapeutic potential of quinazoline and quinazolinone skeletons: The advances continue. *Eur. J. Med. Chem.* 2015. **90**: 124–169. doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.084.
- [75] Imai T., Nijima E., Terada S. *et al.* Chirality-dependent halogen bonds in axially chiral quinazolin-4-one derivatives bearing ortho-halophenyl groups. *CrystEngComm*. 2019. **21**(22): 3385–3389. doi: 10.1039/C9CE00320G.
- [76] Henary M., Paranjpe S., Owens E.A. Substituted benzothiazoles: synthesis and medicinal characteristics. *Heterocycl. Commun.* 2013. **19**(2): 89–99. doi.org/10.1515/hc-2013-0026.
- [77] Banerjee S., Payra S., Saha A. A review on synthesis of benzothiazole derivatives. *Curr. Organocat.* 2017. **4**(3): 164–181. doi.org/10.2174/2213337205666180119143539.
- [78] Dai Y., Xie C., Wu L. *et al.* Asymmetric synthesis of amino-benzothiazol derivatives by additions of 2-lithiated benzothiazoles to (*S*)-*N*-*t*-butylsulfinyl-ketimines. *RSC Adv.* 2015. **5**(5): 3491–3497. doi: 10.1039/c4ra15405c.
- [79] Li Z., Wang N., Liu J. *et al.* Synthesis of Isothiazoles through *N*-Propargylsulfinylamide: TFA-Promoted Sulfinyl Group-Involved Intramolecular Cyclization. *Org. Lett.* 2021. **23**(17): 6941–6945. doi.org/10.1021/acs.orglett.1c02538.
- [80] Sharma A., Singh J., Sharma A. Synthesis of Quinazolinones and Benzothiazoles Using α -Keto Acids under Ball Milling. *J. Org. Chem.* 2024. **89**(8): 5229–5238. doi.org/10.1021/acs.joc.3c02435.
- [81] Fu L., Wan J.P. C3-Functionalized Chromo-

- nes Synthesis by Tandem C–H Elaboration and Chromone Annulation of Enaminones. *Asian J. Org. Chem.* 2019. **8**(6): 767–776. doi.org/10.1002/ajoc.201900196.
- [82] Sharma V., Sharma A., Wadje B.N., Bharate S.B. Benzopyrone, a privileged scaffold in drug discovery: An overview of FDA-approved drugs and clinical candidates. *Med. Res. Rev.* 2024. **44**(5): 2035–2077. doi.org/10.1002/med.22032.
- [83] Koley M., Han J., Soloshonok V.A. *et al.* Latest developments in coumarin-based anticancer agents: mechanism of action and structure–activity relationship studies. *RSC Med. Chem.* 2024. **15**(1): 10–54. doi: 10.1039/d3md00511a.
- [84] Mkrtchyan S., Purohit V.B., Khutsishvili S. *et al.* Mechanochemical Defluorinative Acylation of *ortho*-Hydroxyarylenaminones by CF₃-Compounds: Synthesis of 3-Acylchromones. *Adv. Syn. Cat.* 2023. **365**(12): 2026–2035. doi.org/10.1002/adsc.202300260.
- [85] Wang Q., Zhang X., Sorochinsky A.E. *et al.* Advances in the development of trifluoromethoxylation reagents. *Symmetry.* 2021. **13**(12): 2380. doi.org/10.3390/sym13122380.
- [86] Liu J., Lin W., Sorochinsky A.E. *et al.* Successful trifluoromethoxy-containing pharmaceuticals and agrochemicals. *J. Fluor. Chem.* 2022. **257**: 109978. doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.109978.
- [87] Jin M., Song G., Li Z. *et al.* Efficient Synthesis of 2-Aryl-1-arylmethyl-1H-benzimidazoles in Ball Mill without Solvent. *J. Heterocycl. Chem.* 2014. **51**(6): 1838–1843. doi.org/10.1002/jhet.1113.
- [88] Soloshonok V.A., Kirilenko A.G., Kukhar V.P., Resnati G. A practical route to fluoroalkyl- and fluoroarylamines by base-catalyzed [1,3]-proton shift reaction. *Tetrahedron Lett.* 1994. **35**(19): 3119–3122. doi.org/10.1016/S0040-4039(00)76845-6.
- [89] Soloshonok V.A., Hayashi T. Gold(I)-catalyzed asymmetric aldol reaction of fluorinated benzaldehydes with α -isocyanoacetamide. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1994. **5**(6): 1091–1094. doi: 10.1016/0957-4166(94)80059-6.
- [90] Soloshonok V.A., Hayashi T. Gold(I)-catalyzed asymmetric aldol reaction of methyl isocyanoacetate with fluorinated benzaldehydes. *Tetrahedron Lett.* 1994. **35**(17): 2713–2716. doi: 10.1016/S0040-4039(00)77013-4.
- [91] Geary G.C., Hope E.G., Stuart A.M. Intramolecular Fluorocyclizations of Unsaturated Carboxylic Acids with a Stable Hypervalent Fluoroiodane Reagent. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. **54**(49): 14911–14914. https://doi.org/10.1002/anie.201507790.
- [92] Soloshonok V.A., Kacharov A.D., Hayashi T. Gold (I)-catalyzed asymmetric aldol reactions of isocyanoacetic acid derivatives with fluoroaryl aldehydes. *Tetrahedron.* 1996. **52**(1): 245–254. doi.org/10.1016/0040-4020(95)00893-D.
- [93] Zou Y., Han J., Saghyan A.S. *et al.* Asymmetric Synthesis of Tailor-Made Amino Acids Using Chiral Ni(II) Complexes of Schiff Bases. An Update of the Recent Literature. *Molecules.* 2020. **25**(12): 2739. doi.org/10.3390/molecules25122739.
- [94] Khaligh N.G., Mihankhah T., Johan M.R. Green one-pot multicomponent synthesis of pyrrolidinones using planetary ball milling process under solvent-free conditions. *Synthetic Commun.* 2019. **49**(10): 1334–1342. doi.org/10.1080/00397911.2019.1601225.
- [95] Singh H.K., Kamal A., Maury S.K. *et al.* A green synthesis of pyrimido [4,5-*b*] quinolines and pyrido [2,3-*d*] pyrimidines via a mechanochemical approach. *Org. Biomol. Chem.* 2023. **21**(23): 4854–4862. doi: 10.1039/d3ob00626c.
- [96] Soloshonok V.A., Ohkura H., Yasumoto M. Operationally convenient asymmetric synthesis of (S)- and (R)-3-amino-4,4,4-trifluorobutanoic acid: Part II. Enantioselective

- biomimetic transamination of 4,4,4-trifluoro-3-oxo-*N*-[(*R*)-1-phenylethyl]butanamide. *J. Fluor. Chem.* 2006. **127**(7): 930–935. doi: 10.1016/j.jfluchem.2006.04.004.
- [97] Shibata N., Nishimine T., Shibata N. *et al.* Organic base-catalyzed stereodivergent synthesis of (*R*)- and (*S*)-3-amino-4,4,4-trifluorobutanoic acids. *Chem. Commun.* 2012. **48**: 4124–4126. doi:10.1039/C2CC30627A.
- [98] Soloshonok V.A., Kirilenko A.G., Kukhar V.P., Resnati G. Transamination of fluorinated β -keto carboxylic esters. A biomimetic approach to β -polyfluoroalkyl- β -amino acids. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34**(22): 3621–3624. doi.org/10.1016/S0040-4039(00)73652-5.
- [99] Shahid A., Ahmed N.S., Saleh T.S. *et al.* Solvent-free Biginelli reactions catalyzed by hierarchical zeolite utilizing a ball mill technique: A green sustainable process. *Catalysts*. 2017. **7**(3): 84. doi.org/10.3390/catal7030084.
- [100] Chandravarkar A., Aneja T., Anilkumar G. Advances in Biginelli reaction: A comprehensive review. *J. Heterocycl. Chem.* 2024. **61**(1): 5–28. doi.org/10.1002/jhet.4742.
- [101] Dekamin M.G., Alikhani M., Javanshir S. Organocatalytic clean synthesis of densely functionalized 4*H*-pyrans by bifunctional tetraethylammonium 2-(carbamoyl) benzoate using ball milling technique under mild conditions. *Green Chem. Lett. Rev.* 2016. **9**(2): 96–105. doi.org/10.1080/17518253.2016.1139191.
- [102] Krauskopf F., Truong K.N., Rissanen K., Bolm C. 2,3-Dihydro-1,2,6-thiadiazine 1-Oxides by Biginelli-Type Reactions with Sulfonimidamides under Mechanochemical Conditions. *Org. Lett.* 2021. **23**(7): 2699–2703. doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00596.
- [103] Mallah D., Mirjalili B.B. A green protocol ball milling synthesis of dihydropyrano [2, 3-*c*] pyrazole using nano-silica/aminoethyl-piperazine as a metal-free catalyst. *BMC Chem.* 2023. **17**(1): 10. doi.org/10.1186/s13065-023-00934-1.
- [104] Dekamin M.G., Alikhani M., Emami A. *et al.* An efficient catalyst- and solvent-free method for the synthesis of medicinally important dihydropyrano [2,3-*c*]pyrazole derivatives using ball milling technique. *J. Iran. Chem. Soc.* 2016. **13**(3): 591–596. doi.org/10.1007/s13738-015-0793-7.
- [105] Ohkura H., Berbasov D.O., Soloshonok V.A. Chemo- and regioselectivity in the reactions between highly electrophilic fluorine containing dicarbonyl compounds and amines. Improved synthesis of the corresponding imines/enamines. *Tetrahedron*. 2003. **59**(10): 1647–1656. doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00138-8.
- [106] Bravo P., Guidetti M., Viani F. *et al.* Chiral sulfoxide controlled asymmetric additions to C N double bond. An efficient approach to stereochemically defined α -fluoroalkyl amino compounds. *Tetrahedron*. 1998. **54**(42): 12789–12806. doi: 10.1016/S0040-4020(98)00779-0.
- [107] Xie C., Wu L., Mei H. *et al.* Generalized access to fluorinated β -keto amino compounds through asymmetric additions of α,α -difluoroenolates to CF₃-sulfinylimine. *Org. Biomol. Chem.* 2014. **12**(39): 7836–7843. doi: 10.1039/C4OB01575D.
- [108] Guha S., Sen S., Gremaud L. Eco-friendly anaerobic oxidation of aryl diazo esters with heterocyclic N-oxide under ball milling: synthesis of 1,2-dicarbonyl systems. *RSC Mechanochem.* 2025. **2**(1): 45–53. doi: 10.1039/D4MR00097H
- [109] Kudličková Z., Stahorský M., Michalková R. *et al.* Mechanochemical synthesis of indolyl chalcones with antiproliferative activity. *Green Chem. Lett. Rev.* 2022. **15**(2): 474–482. doi.org/10.1080/17518253.2022.2089061.
- [110] Liu X.W., Wang J.Q., Ma H. *et al.* Ball-mill-

- ing synthesis of sulfonyl quinolines via coupling of haloquinolines with sulfonic acids. *Green Chem.* 2021. **23**(19): 7589–7593. doi: 10.1039/D1GC02015C.
- [111] Roy S., Gregg B.T., Gribble G.W. *et al.* Trifluoromethylation of aryl and heteroaryl halides. *Tetrahedron*. 2011. **67**(12): 2161–2195. doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.002.
- [112] Zhu W., Wang J., Wang S. *et al.* Recent advances in the trifluoromethylation methodology and new CF₃-containing drugs. *J. Fluor. Chem.* 2014. **167**: 37–54. doi: 10.1016/j.jfluchem.2014.06.026.
- [113] Sato A., Han J., Ono T. *et al.* Introducing a new radical trifluoromethylation reagent. *Chem. Commun.* 2015. **51**(27): 5967–5970. doi: 10.1039/c5cc00905g.
- [114] Pang Y., Lee J.W., Kubota K., Ito H. Solid-State Radical C–H Trifluoromethylation Reactions Using Ball Milling and Piezoelectric Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. **59**(50): 22570–22576. doi.org/10.1002/anie.202009844.
- [115] Umemoto T. Electrophilic perfluoroalkylating agents. *Chem. Rev.* 1996. **96**(5): 1757–1778. doi.org/10.1021/cr941149u.
- [116] Tireli M., Maračić S., Lukin S. *et al.* Solvent-free copper-catalyzed click chemistry for the synthesis of N-heterocyclic hybrids based on quinoline and 1,2,3-triazole. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. **13**(1): 2352–2363. doi.org/10.3762/bjoc.13.232.
- [117] Jörres M., Aceña J.L., Soloshonok V.A., Bolm C. Asymmetric Carbon-Carbon Bond Formations under Solvent-Less Conditions in Ball Mills. *ChemCatChem*. 2015. **7**: 1265–1269; doi: 10.1002/cctc.201500102.
- [118] Moore J.L., Taylor S.M., Soloshonok V.A. An efficient and operationally convenient general synthesis of tertiary amines by direct alkylation of secondary amines with alkyl halides in the presence of Huenig's base. *Arkivoc.* 2005. **6**(iv): 287–292. doi.org/10.3998/ark.5550190.0006.624.

Стаття надійшла 17.05.2025.

ДО 90-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ ВОЛКОВА СЕРГІЯ ВАСИЛЬОВИЧА (1935–2016), директора Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України та головного редактора «Українського хімічного журналу» (1992–2016)

Т. А. Мирна

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна*

**e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*



16 листопада 2025 р. виповнилося б 90 років Сергію Васильовичу Волкову – видатному вченому, доктору хімічних наук (1974), професору (1983), академіку Національної Академії наук України (1992) і суспільної Академії інженерних наук України (1991), лауреату Державної премії України (1995 р.), заслуженому діячу науки і техніки України (1998), лауреату премій ім. Л. А. Чугаєва АН СРСР (1976), ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР (1983), ім. А. І. Бродського НАН України (2001), нагородженому орденом князя Ярослава Мудрого V ст. (2004), золотою медаллю ВДНГ СРСР (1977), ювілейною медаллю академіка І. І. Черняєва (1985), медаллю «Ветеран праці» (1987) та іншими. Науковій спільноті він відомий дослідженнями в галузях високотемпературної і гетерогенно-гетерофазної координаційної хімії та фізико-неорганічної хімії.

С. В. Волков закінчив Московський хіміко-технологічний інститут ім. Д. І. Менделєєва в 1959 р. і в наступному році вступив до аспірантури Інституту загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) АН УРСР. У 1964 р. він захистив кандидатську дисертацію «Термодинамічна характеристика розплавлених сумішей хлориду цинку з хлоридами лужних металів» за керівництва відомого вченого, професора Б. Ф. Маркова.

Після захисту дисертації С. В. Волков працював молодшим, потім старшим науковим співробітником у відділі фізичної хімії координаційних сполук під керівництвом академіка АН УРСР К. Б. Яцимирського спочатку в ІЗНХ АН УРСР, а в 1970–1974 рр. – в Інституті фізичної хімії АН УРСР у зв'язку з призначенням К. Б. Яцимирського директором цього Інституту. В той час він займався досліджен-

ням будови та властивостей розплавлених солей, в яких утворюються координаційні сполуки, методами високотемпературної спектроскопії (електронної, ІЧ- та КР).

У 1974 р. С. В. Волков захистив докторську дисертацію «Дослідження координації іонів $3d$ -металів у розплавлених солях спектроскопічними методами». І в цьому ж році його було призначено заступником директора ІЗНХ АН УРСР.

У 1975 р. С. В. Волков стає завідувачем відділу високотемпературної неорганічної хімії ІЗНХ АН УРСР, де проводили дослідження за новими, пріоритетними на той час напрямками, такими як: хімія координаційних сполук в іонних розплавах, газовій фазі та неводних розчинах, лазерна хімія, квантова хімія координаційних конденсованих систем та інші. За короткий час цей відділ стає центром унікальних досліджень з високотемпературної спектроскопії розплавів та парів, де вперше у світі було встановлено електронну будову та геометричну структуру іонних комплексів. Результати цих піонерських робіт у 1977 р. було підсумовано в монографії «Спектроскопія розплавлених солей», яку було опубліковано у співавторстві з К. Б. Яцимирським, а також у монографії «Координаційна хімія сольових розплавів» у співавторстві з Ю. К. Делімарським і В. Ф. Грищенко.

У 1978 г. С. В. Волкова було обрано членом-кореспондентом АН УРСР за спеціальністю «Неорганічна хімія».

У 80-ті роки С. В. Волков зі своїми учнями (М. І. Буряк, О. Б. Бабушкіна, В. А. Бандур та ін.) продовжував займатися дослідженнями в галузях термодинаміки, будови і реакційної здатності сольових розплавів, розвитком високотемпературної спектроскопії

координаційних сполук у розплавах (ЕСП, СКР, ІЧС, ЯМР- і ЕПР-спектроскопії). В результаті цих робіт було створено комплексно-кластерну модель будови сольових розплавів та встановлено квазікомплексну структуру розплавів з енергетично нерівноцінними катіонами металів.

Разом зі співробітниками свого відділу Є. А. Мазуренком, Л. І. Железною, А. І. Герасимчуком та ін. С. В. Волков плідно розвивав високотемпературну координаційну хімію β -дикетонатних сполук у газовій фазі. Було встановлено будову цих комплексів і вивчено їхню реакційну здатність, сформульовано критерії леткості і термостабільності внутрішньокompлексних β -дикетонатних сполук.

У центрі його уваги також знаходилися проблеми хімії в неводних молекулярних розчинах та дослідження халькогенгалогенідних координаційних сполук платинових та благородних металів. Цей напрямок вчений розвивав усе своє життя разом із З. А. Фокіною, В. І. Пехньо, В. І. Харковою та ін. Було встановлено унікальні властивості халькогенгалогенів як безводних розчинників, лігандів та окисників водночас, синтезовано вперше багато нових халькогенгалогенідних комплексів, встановлено їхню будову та властивості.

У 80-ті рр. минулого століття під керівництвом С. В. Волкова також проводили дослідження в галузі лазерної хімії (В. І. Лутошкін, А. Ф. Гурко та ін.) Було створено композиційні комплексоутворюючі системи для голографічного запису інформації, вивчено низку лазерохімічних реакцій, таких як окиснення етилену та метану до формальдегіду, синтез надпровідникових фаз Шеврала. С. В. Волков розробив критерії

здійснення лазерохімічних синтезів під дією малопотужних ІЧ-лазерів, які базуються на резонансі частот лазерного випромінювання і коливальних частот молекул реагентів.

Серед його наукових інтересів знаходилися і питання квантової хімії координаційних сполук. У 1985 році опубліковано монографію «Квантова хімія координаційних конденсованих систем» у співавторстві з В. О. Засухою. Автори розробили теорію квантових випромінювальних, а також безвипромінювальних переходів координаційних сполук у конденсованому стані в «кластерному» наближенні залежно від складу та симетрії «кластеру», тобто ізольованої групи атомів, молекул або комплексів.

У листопаді 1992 року С. В. Волков був обраний академіком НАН України, а в грудні цього ж року – директором ІЗНХ НАН України, який він очолював до кінця свого життя, а саме 9 березня 2016 р.

У роки свого директорства С. В. Волков продовжував керувати науково-дослідницьким відділом, був головним редактором «Українського хімічного журналу», очолював Вчену раду Інституту та спеціалізовану Вчену раду із захисту кандидатських і докторських дисертацій при ІЗНХ НАН України, був головою Наукової ради НАН України з напрямку «Неорганічна хімія», очолював Експертну раду ВАК України з хімічних проблем (2000–2004), був членом бюро Відділення хімії НАН України, секції хімії Комітету з Державних премій України в галузі науки і техніки, Українського Національного відділення ІЮПАК та ін.

Наукова діяльність С. В. Волкова після того, як він очолив Інститут, зростає ще більше. Традиційні дослідження його

відділу в галузі фізико-хімічної та координаційної хімії сольових розплавів, β-дикетонатних сполук у газовій фазі та халькогенгалогенідів металів у неводних розчинах збагачуються новими науковими напрямками, такими як: хімія іонних рідких кристалів і стекол (Т. А. Мирна, Г. Г. Яремчук та ін.), хімія фталоціанінових та порфіринових координаційних сполук (О. А. Варзацький, В. Я. Черній та ін.), хімія вуглецевих наночастинок (В. М. Огенко, Л. С. Лисюк та ін.).

С. В. Волков вважав, що загальні концептуальні шляхи розвитку сучасної неорганічної хімії повинні включати: 1) фізико-неорганічну хімію і, особливо, її найважливішу частину – нанохімію, 2) гетерогенно-гетерофазну координаційну хімію і, зокрема, три її розділи – металокомплексний каталіз, електрохімічний гетероядерний синтез сплавів і сполук та гетерофазну супрамолекулярну хімію, 3) хімію метастабільних станів, 4) «зелену», екологічно чисту хімію. Науково-дослідницьку роботу свого відділу і всього Інституту він спрямовував на розвиток саме цих розділів неорганічної хімії.

У 1995 р. відділ під керівництвом С. В. Волкова було перейменовано у відділ «Фізико-неорганічна хімія», тобто акцент наукової діяльності було зроблено на створенні нових наноструктурованих матеріалів та нанокомпозитів (рідкокристалічних, катодних, фотоелектрохімічних, сорбційно-матричних та ін.) за допомогою різних фізичних методів: синтез та електроліз в іонних «рідкокристалічних реакторах» і розплавах та неводних середовищах (наночастинки металів, оксидів та халькогенідів металів, вуглецеві наночастинки), електро-

дуговий метод та метод дії ближнього оптичного поля (вуглецеві наноструктури), модифікація та імплантація катодів (нанотрубки, фотокатодні матеріали).

У коло наукових інтересів С. В. Волкова входили дослідження з хімії метастабільних нерівноважних структур, таких як наночастинки, нанокомпозити, склоподібні сольові розплави та іонні рідкокристалічні стекла як відображення нерівноважної хімії життя.

Починаючи з 1987 р. і до кінця свого життя, С. В. Волков активно пропагував гетерогенно-гетерофазний шлях розвитку координаційної хімії, оскільки більшість практично важливих процесів (каталіз, електроліз, сорбція, екстракція тощо) за участю комплексних сполук реалізується саме на межах розділу фаз або в дисперсній фазі (міцелярні, золь-гелеві, рідкокристалічні системи, нанокомпозити та ін.). Активні дослідження гетерогенного утворювання комплексів металів призвели до видатних результатів. Було відкрито металокомплексний каталіз у розплавах за високих температур та здійснено одностадійне парціальне окиснення метану до формальдегіду з високим 30%-ним виходом. Було синтезовано сплави тугоплавких металів із їхніх гетероядерних комплексів сумісним електролізом сольових розплавів, одержано плівкові покриття металів або їхніх оксидів шляхом деструкції парів летких комплексів на твердотільних підкладах, розроблено сольватний механізм екстракції комплексів металів трибутилфосфатом із сольових розплавів, було відкрито явище індукції рідких кристалів у бінарних сольових розплавах із немезоморфних компонентів за рахунок комплексоутворювання,

створено фоточутливі каталітично активні композити шляхом електрохімічного перетворення тонкого шару фталоціанінових комплексів металів на поверхні оксидів титану, вольфраму, цирконію для оптичних та електрохімічних сенсорів та ін.

С. В. Волков завжди цікавився проблемами екологічно чистої хімії, тобто розробленням хімічних продуктів і технологічних процесів, які можна реалізувати з мінімальними енергетичними затратами і з вилученням небезпечних речовин. Він зі своїми колегами пропонував декілька шляхів вирішення цих проблем. По-перше, це використання нових реакційних середовищ, таких як низькотемпературні іонні розплави і двофазні каталітичні системи. По-друге, це розроблення нових хімічних процесів із використанням нетрадиційних каталізаторів, наприклад, металокомплексне окиснення органічних речовин в іонних розплавах. По-третє, це здійснення хімічних реакцій без розчинника з використанням особливих фізичних методів активації (ультразвукової, механохімічної, лазерохімічної та ін.), наприклад, лазерохімічний синтез формальдегіду з метану чи етилену або створення хімічних джерел струму на базі комплексів із перенесенням заряду. Ці дослідження привертали увагу зарубіжних колег, тому С. В. Волкова було запрошено очолити Міжнародні семінари NATO ARW з екологічного промислового використання іонних рідин (Греція, 2000), NATO ASI з фундаментальних і прикладних аспектів розплавлених солей (Туреччина, 2001) та NATO ARW із сучасних технологічних процесів перероблення вторинної сировини в нові композиційні матеріали (Узбекистан, 2003).

Наукова діяльність С. В. Волкова була добре відома міжнародній спільноті і саме тому його було обрано членом Міжнародного електрохімічного товариства (ISE, 1993) та Міжнародного комітету з розплавів королівського хімічного товариства Великобританії (1989–2001), було відзначено як «Людину досягнень року» (Великобританія, Кембридж, 1994), включено до «Міжнародного довідника видатних керівників» Американським біографічним інститутом (США, 1996) тощо.

Багато уваги С. В. Волков приділяв лекторській діяльності як в установах України, так і за її межами, був делегатом, головою або членом оргкомітету багатьох міжнародних та українських конференцій та симпозіумів. За свою просвітницьку діяльність він був обраний почесним професором Ужгородського університету (2000). С. В. Волков був запрошеним лектором Регенсбургського і Штутгартського університетів (Німеччина, 1986), Фрейберзької гірничої академії (Німеччина, 1988, 1999), університетів міст Кіото, Токіо, Тіба, Йокогама (Японія, 1991), Технічного університету Данії (м. Лінгбі, 1991), Інституту фізичної хімії Польської Академії наук (м. Варшава, 1992), Інституту неорганічної хімії Словацької Академії наук (м. Братислава, 1992, 1998), Тулузького університету ім. П. Сабатьє (Франція, 1992), університету м. Падуя (Італія, 1994), Мішкольського Технічного університету (Угорщина, 1994, 2002), Паризького університету ім. П. і М. Кюрі (Франція, 1994, 2002), університету м. Павія (Італія, 1995), Шанхайського інституту металургії (КНР, 1995),

університету м. Вроцлав (Польща, 1997), Падуанського університету та Інституту неорганічних матеріалів (Італія, 1997), Університету м. Вестернкейн (ПАР, 1999), Федерального університету Ріо-де-Жанейро (Бразилія, 2002), Масачусетського інституту технології (США, 2002) та інших.

С. В. Волков – автор і співавтор понад 1440 робіт, в т. ч. 16-ти монографій та 112-ти винаходів. Його життя – приклад самовідданого служіння науці, взірць для наукової молоді. Серед його учнів – 11 докторів наук та 29 кандидатів наук. Хтось із них досі працює в рідному Інституті, а хтось знайшов свою долю в інших наукових, навчальних або промислових установах України і світу. В пам'яті його колег та учнів він назавжди залишився талановитою, творчою людиною з добрим серцем, кипучою енергією і гострим розумом.

Більш докладно з творчістю та біобібліографією С. В. Волкова можна ознайомитися в наступних книгах:

1. Сергій Васильович Волков. Біобібліографія /Укладач Н. Г. Александрова. Відп. редактор В. І. Пехньо. – Київ. ІЗНХ НАН України ім. В. І. Вернадського, 2005. – 229 с.
2. С. В. Волков. Невыдуманные истории из жизни ученых. – К.: Изд.-полиграф. центр «Київський університет», 2008. – 258 с.
3. С. В. Волков. Вибрані праці. – Київ: Наукова думка, 2010. – 863 с.
4. С. В. Волков. Вибрані замітки та зарисовки сучасної хімії. – К.: Вид.-поліграф. центр «Київський університет», 2015. – 191 с.

TO THE 90TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF VOLKOV S.V. (1935–2016),
academician of the National Academy of Sciences of Ukraine, Director of the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine and Editor-in-Chief of the Ukrainian Chemical Journal (1992–2016).

T.A. Mirnaya

The V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Academician Palladin Ave., 32–34, Kyiv, 03142, Ukraine

**e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*

On November 16, 2025, S.V. Volkov would have turned 90 years old. He was an outstanding scientist, Doctor of Chemical Sciences (1974), Professor (1983), member of the National Academy of Sciences of Ukraine (1992) and the Social Academy of Engineering Sciences of Ukraine (1991), laureate of the State Prize of Ukraine (1995), Honored Scientist and Engineer of Ukraine (1998), laureate of the L.A. Chugaev Prize of the USSR Academy of Sciences (1976), L.V. Pisarzhevsky Prize of the Ukrainian SSR Academy of Sciences (1983), A.I. Brodsky Prize of the National Academy of Sciences of Ukraine (2001), awarded by the Order of Prince Yaroslav the Wise (2004), the Gold Medal of the USSR Exhibition of National Economy Achievements (1977), the Jubilee Medal of I.I. Chernyaev (1985), the Medal “Veteran of Labor” (1987) and others. He is known to the scientific community for his research in the fields of high-temperature and heterogeneous-heterophase coordination chemistry and physico-inorganic chemistry.

S.V. Volkov is the author and co-author of more than 1440 works, including 16 monographs and 112 inventions. His life is an example of selfless service to science, a role model for young scientists. Among his students are 11 doctors of science and 29 candidates of science, some of whom still work at their native Institute, while others have found their destiny in other scientific, educational, or industrial institutions in Ukraine and the world. In the memory of his colleagues and students, he will forever remain a talented, creative person with a kind heart, bubbling energy, and a sharp mind.

More details about the work and biobibliography of S.V. Volkov can be found in the following books:

1. Sergey Vasilyevich Volkov. Biobibliography / Compiled by N.G. Alexandrova. Corresponding editor V.I. Pekhno. Kyiv. The V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine. 2005. 229 p.
2. S.V. Volkov. True stories from the lives of scientists. – K.: Publishing and printing center “Kiev University”. 2008. 258 p.
3. S.V. Volkov. Selected works. – Kyiv: Naukova Dumka. 2010. 863 p.
4. S.V. Volkov. Selected notes and sketches of modern chemistry. – K.: Publishing and printing center «Kyiv University». 2015. 191 p.

Key words: 90th anniversary of S.V. Volkov, academician of the NAS of Ukraine, high-temperature coordination chemistry, physical-inorganic chemistry.

Стаття надійшла 24.06.2025.