

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О. В. БОГАТСЬКОГО

На правах рукопису

НАЗАРЕНКО Олександр Юрійович

АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ
ЕФЕКТІВ ЗАМІСНИКА, ПРОТИЇОНА,
РОЗЧИННИКА В РЕАКЦІЯХ
МАКРОЦИКЛІЧНИХ ЛІГАНДІВ ТА ЇХ
АЦИКЛІЧНИХ АНАЛОГІВ

02.00.02 — аналітична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

ОДЕСА — 1993

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського
університету Тараса Шевченка

Офіційні опоненти:

Член-кор. АН України,
доктор хімічних наук, професор

М. І. Лук'яненко

Доктор хімічних наук, професор

І. О. Шевчук

Доктор хімічних наук, професор

В. В. Лукачина

Провідна організація

Хімічний факультет
Московського державного університету
ім. М. В. Ломоносова

Захист відбудеться 18 травня 1983 року на засіданні
спеціалізованої ради Д. 01В. 58. 01 у фізико-хімічному інституті
ім. О. В. Богатського АН України (270080, Одеса, Чорноморська
дорога, 86).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського АН України.

Автореферат розіслано "14" квітня 1983 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

Вест
О. І. Шеліхіна

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00803075 (N)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

I. ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Аналіз складних об'єктів в багатьох випадках потребує проведення попередніх операцій виділення і/або концентрування речовин, що визначаємо. Так, саме з метою високоселективного виділення іонів металів і органічних молекул і були розвинуті методи іонного і молекулярного розпізнавання. Все більш складні та оригінальні "конструкції" молекул реагентів з новими функціональними угрупованнями знаходять застосування для виділення тих чи інших речовин, що визначаються. Очевидно, що з ростом складності таких молекул симбатно зростають і складності їх синтезу і, як наслідок, їх вартість. В той же час власне дизайн функціоного аналітичного угруповання молекули реагента - хазяїна не є єдиним шляхом до досягнення потрібних характеристик. "Допоміжні" параметри - замісники, віддалені від донорних атомів, заміна протіона і розчинника, температура, іонний фон - досить часто можуть привести до бажаного результату багато простіше. Систематичному ж вивченню можливостей такого підходу приділялося значно менше уваги у порівнянні з синтезом нових реагентів, що відрізняються природою функціональних угруповань, їх числом і розташуванням.

Мета роботи Пропонована до уваги робота присвячена дослідженню можливостей покращення характеристик реакцій молекулярного і іонного розпізнавання шляхом варіації розташування і числа замісників (особливо віддалених від функціонального аналітичного угруповання), протіона, розчинника, температури і іонного фону. Метою такого дослідження була розробка методик виділення і визначення конкретних речовин в практично важливих об'єктах, досягнення розуміння можливо більш загальних закономірностей і шляхів знаходження оптимальних умов проведення реакцій.

Наукова новизна.

1. Розроблені модифікації методів визначення складу комплексів, в тому числі з плануванням експерименту. Розроблена методологія визначення констант екстракції, що включає кількісне врахування впливу іонної сили і комплексоутворення у водній фазі.

2. Вперше проведено систематичне визначення констант

екстракції комплексів з краун-сполуками і різними аніонами, в особливості азо- і сульфоталеїновими барвниками, а також замішеними фенолами і карбоновими кислотами. Показана ефективність карбоксилатів як протіонів для виділення свинцю; цей ефект інтерпретовано на базі даних про будову асоціатів краун-ефірів з CCl_3COOH та трихлорацетатних комплексів свинцю з 18C6 і 18C6. Знайдені і вивчені двофазні екстракційні системи, в яких другою рідкою фазою є сполуки поліетиленоксидів з карбоновими кислотами. Вперше проведено пряме калориметричне визначення теплот екстракції комплексів з краун-ефірами, що дозволило кількісно обґрунтувати роль ентальпійного і ентропійного ефектів при екстракції комплексів з різними аніонами.

3. Систематично досліджена екстракція первинних амінів в протонованій формі з 18C6, DB18C6 і DC18C6. Знайдено ефект більш ефективної екстракції похідних аніліну у вигляді комплексу з DC18C6 - ефект "ароматичного розпізнавання".

4. Знайдено і вивчено ефект утворення катіонних комплексних ПАР в реакціях НПАР з катіонами металів і аніонними високозарядними комплексами.

5. На основі вивчення екстракції і сорбції широкого ряду комплексів срібла з тіа- і оксатіа- краун-ефірами показана оптимальність 18-членного кільця реагенту, достатність двох донорних атомів сірки для забезпечення ефективної взаємодії з катіоном Ag^+ . Ентальпії екстракції комплексів срібла вище значень, що спостерігаються для лужних металів; кореляції з ентропійним внеском не спостерігається.

6. Синтезовано ряд макробіциклічних трис-діоксиматів заліза(II). Вперше вивчена кінетика темплатного синтезу макробіциклічних сполук; запропоновано механізм реакцій синтезу і розкладу цих сполук та вплив замісників на ці процеси. На основі ЯГР спектрів трис-діоксиматів заліза(II) запропонована нова шкала парціальних квадрупольних розщеплень. Встановлено наявність кореляцій, що описують редокс-реакції Co(III) .

7. На базі вивчення констант екстракції комплексів Cu , Ni , Co , Zn , Cd з 14-членними тетраазамакроциклами та різноманітними аніонами встановлено ряд закономірностей впливу замісника, та протіона. Вивчено ефект прискорення реакції Cu(II) з ізомерами

$\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$ в присутності відновників; запропоновано механізм процесу. На основі структурні досліджень інтерпретовано знайдене аномально високе - 200 кДж/моль - значення енергії активації реакції $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ з Cu(II) . Отримано ряд нових галогенідних і тіоціанатних комплексів з ізомерами $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$, визначено їх будову.

Практична цінність роботи. Розроблені методики визначення в конкретних практично важливих об'єктах:

лужних металів в розчинах для ін'єкцій, водах, харчових продуктах, породах;

талію в водних розчинах;

свинцю в кольорових і чорних металах, воді, харчових продуктах;

олова в кольорових сплавах

міді в сплавах

заліза в високочистих речовинах, сплавах;

молекулярного водню і газів-відновників у повітрі.

В перспективі на практиці можуть бути застосовані методики визначення калію, натрію, талію, срібла, стронцію, свинцю, германію, титану, олова, бісмуту, заліза, міді, первинних амінів, поверхнево-активних реагентів, поліетиленоксидів різної будови, краун-сполук з різними угрупованнями донорних атомів, що перевірені на штучних сумішах різного складу. Розроблені методики маскування перехідних металів макроциклічними поліамінами при аналізі багатокomпонентних сумішей.

Апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 77 статей, отримано 6 авторських свідотств, деякі результати увійшли в опубліковану у співавторстві монографію. Матеріали дисертації доповідалися на Українських республіканських конференціях з аналітичної (Ужгород, 1985) і неорганічної (Симферополь, 1981, Ужгород, 1986, 1992) хімії, Чугаєвських нарадах по хімії комплексних сполук (Іваново, 1981, Київ, 1985, Красноярськ, 1987, Мінськ, 1990), Всесоюзних нарадах по фізичним і математичним методам в хімії комплексних сполук (Кишинів, 1983, 1990, Новосибірськ, 1987), Всесоюзних конференціях з хімії екстракції (Кемерово, 1981, Москва, 1983, Красноярськ, 1987), з хімії макроциклічних сполук (Одеса, 1981, Іваново, 1988), застосуванню

ПАР в аналізі (Саратов, 1986), методам аналізу оточуючого середовища (Москва, 1983), Польських семінарах з хімії екстракції (1989, Сулейов; 1990, Кельце), Міжнародній конференції по рідинній екстракції (Москва, 1988), Міжнародних симпозиумах з хімії макроциклічних сполук (Гамбург, 1988, Одеса, 1990, Прово, 1992), 2-й міжнародній школі з супрамолекулярної хімії (Страсбург, 1992), Одеському (1987), Московському (1990) семінарах з аналітичної хімії, конференціях молодих учених в Київському, Донецькому, Московському університетах.

В роботі використані дані аспірантів, що захистили кандидатські дисертації під керівництвом автора: Н.П.Алексюк - розділи 2.4.2; 2.4.6; 2.3.3; О.І.Кроніковського - розділи 2.7.1; 2.7.3, 2.7.6, 2.7.7, Н.О.Ветютневої - розділ 2.4.4; Я.З.Волошина - розділи 5.1-5.2

Структурні дані, що наведено в роботі, отримано Ю.А.Симоновим і С.Т.Малиновським (розділ 2.7.4, 2.7.5, 6.3.3) і В.К.Бельським і Н.Р.Стрельцовою (розділи 2.7.2, 6.2.). Частина експериментального матеріалу виконана студентами, що виконували дипломні роботи під керівництвом автора. В усіх випадках всі дослідники, що приймали участь в виконанні того чи іншого розділу роботи, є співавторами опублікованих статей.

На захист виносяться такі основні результати:

1. Методики визначення калію, натрію, талію, срібла, стронцію, свинцю, германію, титану, олова, бісмуту, заліза, міді, первинних амінів, поверхнево-активних речовин, поліетиленоксидів різної будови, краун-сполук з різними угрупованнями донорних атомів, газів-відновників.

2. Результати вивчення впливу заміни аніона, розчинника, зміни температури і іонного фону на екстракцію комплексів металів з краун-сполуками і інтерпретація їх.

3. Ефект утворення катіонних комплексних поверхнево-активних речовин при взаємодії поліетиленоксидів і катіонів лужних і лужноземельних металів, талію, свинцю в присутності високозарядних комплексних аніонів.

4. Результати вивчення кінетики і механізму реакцій утворення комплексів міді з 14-членними тетраазамакроциклами і темплатного синтезу комплексів заліза(II) з діоксимами і борною кислотою.

5. Закономірності зміни властивостей макробіциклічних

комплексів кобальту і заліза як функція заміни замісника.

6. Закономірності екстракції амінів макроциклічними поліефірами - похідними І8-краун-6, включаючи ефект "ароматичного розпізнавання".

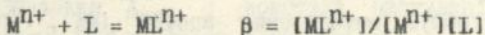
7. Закономірності зміни властивостей комплексів перехідних металів з І4-членними тетраазамакроциклами в результаті заміни замісників і протіона.

ЗМІСТ РОБОТИ

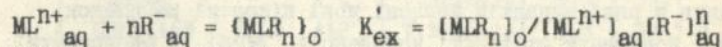
2. ВПЛИВ ЗАМІСНИКА, АНІОНА, РОЗЧИННИКА НА РЕАКЦІЇ КРАУН-СПОЛУК В ДВОФАЗНИХ СИСТЕМАХ

Реакцію утворення комплексу, що екстрагується, можна записати у вигляді рівняння:

$M^{n+}_{aq} + mL_O + nR^{-}_{aq} = \{ML_mR_n\}_O$ $K_{ex} = \frac{[ML_mR_n]_O}{[M^{n+}]_{aq} [L]_O^n [R^{-}]_{aq}^n}$
 де індекси "aq" і "O" відносяться до водної і органічної фази відповідно. Реакцію утворення комплексу катіона M^{n+} з краун-сполукою L можна записати як



Рівновагу, що описує вилучення катіонного комплексу в органічну фазу, для $m = 1$ можна записати як



Саме такі константи K'_{ex} є основою для кількісного аналізу термодинаміки реакцій комплексоутворення в двофазній системі. Ці константи відповідають тим же стандартам, що й константи стійкості комплексів в неводних розчинах, але й мають такі відмінності:

Наявність помітної (і тому практично постійної) кількості води в органічному розчиннику,

Вихідний катіон знаходиться у водній фазі, де константи стійкості та інші константи рівноваги, а також коефіцієнти активності добре відомі

Значення ΔG виміряні в умовах, близьких до тих, що реалізуються в природних і аналітичних системах з розпізнаванням. Дійсно, практично важливі системи для розділення речовин є двофазними, і екстракційні константи рівноваги є добрими модельними величинами для таких процесів.

ВПЛИВ ІОННОГО ФОНУ НА ЕКСТРАКЦІЮ ІВ-КРАУН-6 ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ

Електроліти висоложують краун-ефіри згідно з рівнянням Сеченова: константа висоложення k складає для $Al(NO_3)_3$ $+0,02 \pm 0,02$, для $Mg(NO_3)_2$ $-0,07 \pm 0,01$, для $LiNO_3$ $-0,12 \pm 0,03$. Нехтуючи коефіцієнтом активності нейтральної ІВС6 і вважаючи коефіцієнти активності M^+ і $MIBCS^+$ рівними, отримали $lg\beta_K = 2,03$, $lg\beta_{Na} = 0,8$. Значення концентраційних констант K_{ex}^C зменшуються зі збільшенням концентрації електроліту. Для кількісного обліку впливу іонного фону застосовували рівняння Васил'єва $-lg\gamma_1 = 0,5z^2\mu^{1/2}(1+1,6\mu^{1/2})^{-1} - \mu$, з врахуванням $lgK_{ex}^a = lgK_{ex}^C - lg\gamma_M - nlg\gamma_A$. Для комплексів з ІВС6 отримано $b=0,1 \pm 0,1$ для K^+ і $+0,7 \pm 0,1$ для Pb^{2+} . Постійні значення K_{ex}^a (при $\mu=0-0,6$) для комплексів калію отримано нами і при застосуванні рівняння Девіс для обчислення γ .

ЕКСТРАКЦІЯ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ З КРАУН-ЕФІРАМИ І АНІОНАМИ БАРВНИКІВ

Вивчена екстракція катіонів металів класичними краун-ефірами (ІВС6, ДВІВС6, ДСІВС6; ІВС5) з різними протіонами барвників. Як барвники досліджені азобарвники (метиловий оранжевий (МО), тропеолін ОО (ТрОО), метаніловий жовтий (МЖ), Оранж 2), сульфоталеві нові барвники (бромфеноловий синій (БФС), бромкрезоловий зелений (БКЗ), бромтимоловий синій (БТС)). Для порівняння в ряді випадків вивчені нові пікратні комплекси. Таблиця І Константи стійкості комплексів ($lg\beta$) і константи екстракції комплексів металів з ДВІВС6 та різними аніонами.

M^{n+}	$lg\beta$	lgK_{ex}				
		МО	Тр ОО	БФС	БКЗ	БТС
Li	<0	0.1±0.2	0.65±0.15	<1	1.55±0.09	3.0±0.2
Na	1.2	2.3±0.2	2.94±0.03	2.85±0.20	3.90±0.02	4.90±0.08
Ag	1.4	3.39±0.10	4.02±0.07	4.30±0.10	5.27±0.03	6.42±0.07
K	1.7	4.52±0.05	5.19±0.05	5.20±0.05	6.59±0.08	7.9±0.1
Tl	1.5	4.28±0.09	4.95±0.04	5.11±0.07	6.3±0.1	7.78±0.09
Rb	1.1	3.50±0.04	4.12±0.02	4.81±0.06	5.30±0.02	6.8±0.1
Cs	0.8	2.60±0.15	3.10±0.12	4.10±0.10	4.69±0.03	5.97±0.09
	CsL_2	4.72±0.10	5.58±0.04			
Ca			<5		7.25±0.05	8.6±0.2
Sr			6.2±0.1		8.46±0.05	10.6±0.2
Ba			-		8.10±0.03	10.2±0.2
Pb			8.0±0.1		11.72±0.08	14±1

Таблиця 2. Константи екстракції K_{ex} комплексів MIR_n

Катіон	$lg K_{ex}$						
	DC18C6*А*		1806		1505		
	Пікрат	Бранж 2	ТрОО	БТС	Пікрат	БТС	
Na	4.13	3.44	3.1	3.08	5.68	3.80	5.92
K	6.12	5.90	6.0	6.13	8.47	3.43	5.44
Rb	5.50	5.54	5.8	5.91	8.21	3.22	5.3
Cs	4.74	4.73	4.8	4.84	7.53	2.6	5.01
Ag	5.54	5.46	5.0	4.98	7.9	4.30	7.3
Tl	6.69	6.53	6.55	6.55	9.14	4.0	7.42
NH_4	5.56	5.36	5.35	5.41			4.97
$BzNH_3$	7.13	6.64	6.8				
Sr	10.17	10.59	10.3	10.32	13.8	6.6	9.9
Ba	10.42	11.28	10.5	10.5	14.4		10.65
Pb	12.11	13.12	13.2	12.7	>14.5	7.4	
PbCl	9.0	9.0	8.6				

Таблиця 3. Значення λ_{max} і констант екстракції комплексів з DB1806 і аніонами БТС в різних розчинниках.

Катіон	Розчинник	λ_{max}	$lg K_{ex}$	BP*	E_T
K^+	$CHCl_3$	412	7.92 ± 0.12	4.5	39.1
	$CHCl_3 + 5\% C_4H_9OH$	412	7.93 ± 0.14	4.5	39.1
	C_6H_5Cl	405	7.07 ± 0.09	2.7	36.8
	C_6H_6	402	6.92 ± 0.13	2.3	34.3
	$C_6H_5CH_3$	400	6.31 ± 0.18	1.8	33.9
	CCl_4	400	5.74 ± 0.13	1.4	32.4
	C_7H_{16}		<<3		-0.6
Na^+	$CHCl_3$	410	4.90 ± 0.05	4.5	39.1
	C_6H_6	402	4.46 ± 0.11	2.3	34.3
	$C_6H_5CH_3$	400	3.81 ± 0.02	1.8	33.9
Sr^{2+}	$CHCl_3$	410	10.6 ± 0.2	4.5	39.1
	$C_6H_5CH_3$	402	9.05 ± 0.16	1.8	33.9
Pb^{2+}	$CHCl_3$	416	11.72 ± 0.08	4.5	39.1
	$C_6H_5CH_3$	410	9.56 ± 0.25	1.8	33.9

Зі збільшенням гідрофобності барвнику зростають і константи екстракції, змінюються і коефіцієнти селективності. K_{ex} різних

комплексів по різному залежать від розчинника. Так, комплекси з азобарвниками взагалі не екстрагуються бензолом, який застосовували як стандартний розчинник при вивченні пікратів. Сульфоталеїнові барвники займають проміжне положення. lgK_{ex} та λ_{max} добре корелюють з величинами BR^* і E_T , що описують вплив розчинника

МОЖЛИВОСТІ АНАЛІТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ СИСТЕМ З АНІОНАМИ БАРВНИКІВ

Вивчення закономірностей екстракції комплексів дозволило розробити методики екстракційно-фотометричного визначення Pb, Tl, K, Na. Для визначення свинцю у нейтральних и слабокислих розчинах найбільш ефективними виявилися комплекси $Pb(18C6)(MЖ)_2$, для визначення у сильнокислих - $Pb(18C6)Cl$ (Оранж 2). На основі цих реакцій розроблені методики визначення свинцю у кольорових металах, сталях, природних водах, харчових продуктах. Приклад визначення свинцю в мідних сплавах без відокремлення основи наведено у таблиці 4.

Таблиця 4. Визначення свинцю в сплавах.

Марка сплава	Вміст	Знайдено	Марка сплава	Вміст	Знайдено
номер зразка	Pb, %	Pb, %	номер зразка	Pb, %	Pb, %
БрХ 277х	0.0084	0.0088±0.0005	БрНЖ793	0.0044	0.0047±0.0010
МНМц3-12 561	0.0073	0.0070±0.0010	794	0.0069	0.007 ±0.001
562	0.0092	0.0085±0.0008	795	0.0092	0.0090±0.0010
563	0.019	0.0205±0.0015	796х	0.0039	0.0031±0.0010
564	0.031	0.032± 0.002	ЛСК 2	1.05	1,07±0.05
565	0.013	0.0125±0.0010			

Проведено порівняльне вивчення процесів комплексоутворення і екстракції катіонів калію і натрію з метою застосування для аналізу складних лікарських форм. Найефективнішими виявилися методи екстракційно - фотометричного визначення калію в системі 18C6 - Оранж-II - $CHCl_3$ і натрію в системі 18C6 - пікрат - толуол. Розроблені методики визначення калію в 1 і натрію в 5 складних полііонних розчинах для ін'єкцій. Методики ці впроваджені у практику Мінздравом України.

Для визначення краун-ефірів та поліетиленгліколей розроблено метод екстракційно-фотометричного визначення у вигляді КБТС. У разі необхідності проведення визначення в кислих розчинах

зручнішими є МЖ і Оранж 2. Проведення аналізу в екстракційно-сорбційно-фотометричному варіанті дозволяє визначати краун-ефіри і ПЕГ при вмісті 1-10 мг/мл.

ЕКСТРАКЦІЯ АМІНІВ У ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСІВ З КРАУН-ЕФІРАМИ

Величина K_{ex} асоціату $[AmH^+LR^-]$ корелює з коефіцієнтом розподілу нейтрального аміну Am . Тому найбільші K_{ex} спостерігаються для амінів з великим вуглеводневим радикалом. Введення в молекулу гідрофільних груп (напр., карбоксильних) приводить до помітного зниження екстракції. Лише для двох амінокислот - фенілаланіну і лейцину - константи достатньо великі. Значення K_{ex} для DB18C6 істотно нижчі, ніж для 18C6 і DC18C6. Різниця в константах екстракції і в області рН вилучення дозволяє розробити методики роздільного визначення амінів з 18C6 і МЖ при вмісті на рівні мкг.

Для аліфатичних катіонів AmH^+ константи екстракції у вигляді сольватів з 18C6 і DC18C6 практично однакові, в деяких випадках K_{ex} сполук з 18C6 дещо вище. Інша картина спостерігається при екстракції ароматичних амінів, де константи екстракції сполук з DC18C6 значно вище (у випадку 1-нафтиламіну - приблизно в 22 рази). Цей ефект зникає при введенні навіть однієї метиленової групи (бензиламін). Не спостерігається він і для циклогексиламіну, що доводить необхідність наявності ароматичного циклу. Різниця lgK_{ex} для 18C6 і DC18C6 становить для пара-замішених анілінів 0.5-0.7. Явище це можна назвати ефектом ароматичного розпізнавання. Причиною його є взаємодія між протонами циклогексанових кілець і зв'язаним з аміногрупою атомом вуглецю бензольного кільця.

ЕКСТРАКЦІЯ КАРБОКСИЛАТІВ МЕТАЛІВ КРАУН-СПОЛУКАМИ

Знайдено, що введення в органічну фазу поліетиленоксидів (напр., 18C6) приводить до збільшення екстракції CCl_3COOH . Значення K_{ass} і K_{ex} асоціатів визначено для ряду розчинників і краун-сполук.

Асоціати CCl_3COOH з 18C6 і 15C5 виділені з розчину у твердому вигляді, а з поліетиленгліколями і Triton X-305 - у вигляді другої рідкої фази. Сполуки відповідають складу $18C6 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$, $15C5 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$, $PEG-1500 \cdot 33CCl_3COOH \cdot xH_2O$ і $(TritonX-305) \cdot 16CCl_3COOH \cdot uH_2O$. Обчислено добуток розчинності асоціату $18C6 \cdot 2CCl_3COOH \cdot 2H_2O$ $K_{sp} = [18C6] \cdot [CCl_3COOH]^2 = (8.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$

Методом рентгенівської дифрактометрії визначено будову асоціату $(\text{I8C6}) \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекула I8C6 розташована в центрі інверсії і має конформацію D_{3d} . Трихлороцтова кислота входить в асоціат як нейтральна молекула. Безпосередньої взаємодії атомів кисню макроциклу з протоном кислоти не спостерігається.

Ця структура є першим прикладом сполуки I8C6 з кислотою в молекулярній формі. Молекула макроциклу знаходиться в оптимальній для комплексоутворення конформації. Це пояснює легкість взаємодії асоціату з катіонами свинцю. Схожість ІЧ та ПМР спектрів асоціатів макроциклічних і ациклічних поліефірів з CCl_3COOH дозволяє стверджувати, що така будова спостерігається для всіх цих сполук. Це може служити поясненням їх високої екстракційної здатності.

Асоціати $\text{I8C6} \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{I5C5} \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ придатні для очистки краун-ефірів перекристалізацією; рідкі системи з поліетиленгліколями застосовані нами для екстракційного розділення

Для вивчення впливу природи карбонової кислоти на екстракцію комплексів з краун-сполуками була використана система $\text{Pb}^{2+} - \text{I8C6}$. Методом зсуву рівноваги встановлено, що екстрагуються сполуки PbIR_2 , у випадку капронової і бромпропіонової кислот - також сольватовані комплекси $\text{PbIR}_2 \cdot 2\text{HR}$. Для $\text{R} = \text{CCl}_3\text{COO}$ обидва типи сполук виділені в твердому вигляді і охарактеризовані за допомогою ІЧ- та ПМР- спектрів. Будову комплексів $\text{PbI8C6}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH}$ і $\text{PbI5C5}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. В обох сполуках к.ч. іона Pb дорівнює 10, трихлорацетат-іони координуються як бідентатні ліганди.

Хлорорганічні розчинники приблизно з однаковою ефективністю екстрагують трихлорацетатні комплекси свинцю з I8C6; ациклічний поліефір ПЕГ-1500 також здатний кількісно вилучати свинець, але значення констант значно нижчі.

Таблиця 5. Константи екстракції комплексів $\text{MI8C6}(\text{CCl}_3\text{COO})_n$

M	$\lg K_{\text{ex}}$ (концентр)	$\lg K_{\text{ex}}$ (терм)	M	$\lg K_{\text{ex}}$ (концентр)	$\lg K_{\text{ex}}$ (терм)
Ag	1.23 ± 0.05	1.8	Ca	0.94 ± 0.02	2.2
Tl	2.54 ± 0.03	3.0	Sr	2.98 ± 0.02	4.2
Na	0.34 ± 0.02	0.9	Ba	2.40 ± 0.02	3.6
K	2.31 ± 0.01	2.9	Pb	-	8.0
Rb	1.53 ± 0.03	2.0	Bi	5.0	6.8
Cs*	1.54 ± 0.03	2.4			

* $\text{Cs}(\text{I8C6})_2\text{CCl}_3\text{COO}$

Розраховано K_{ex} комплексів інших металів. Найбільші значення отримано для свинцю і стронцію. Високе значення спостерігається і для Bi^{3+} ; раніше екстрагувати Bi в катіонній формі не вдавалося. Bi утворює нестійкі комплекси з CCl_3COO^- : $\beta_1 = 13:3$; $\beta_2 = 8:3$. Комплекс Bi с 1806 у воді теж нестійкий: $lg\beta < 1-2$.

Константи екстракції трьохзарядних катіонів Ln^{3+} помітно нижчі, ніж Bi . Ряд екстракції помітно відрізняється від ряду для пікрату і фосформолібдату.

Таблиця 6

Константи екстракції трихлорацетатних комплексів лантаноїдів.

Краун-ефір	M^{3+}	R, A	$lgK_{ex}(CCl_3COO)$	$lgK_{ex}(Picr)^a$	$lg\beta_{MeOH}^b$	lgK_d^c
1806	La	1.061	4.34 ± 0.02	7.18	3.25	3.00
	Ce	1.034	3.83 ± 0.01	-	2.81	3.10
	Pr	1.013	3.34 ± 0.01	7.72	2.47	3.18
	Nd	0.995	2.60 ± 0.02	7.62	2.16	3.15
1505	La		2.01 ± 0.01	5.78		
	Nd		1.04 ± 0.01	6.84		
DC1806	La		3.51 ± 0.01		2.49	

^{a, b, c} літературні дані ^c Константа сорбції на $1806 \cdot H_2PMO_{12}O_{40}$.

Для більш детальної інтерпретації даних по екстракції необхідно визначити ентальпійний і ентропійний внески у величини ΔG . Таке дослідження проведене шляхом прямого калориметричного експерименту для ряду комплексів $PbIR_2$. Так, для комплексів з DC1806 в $ONCl_3$ одержано такі значення ΔG , ΔH і $T\Delta S$ в ккал/моль: $-9.3, -20.2, +10.9$ ($R = NO_3^-$); $-11.2, -10.4, -0.8$ ($R = CCl_3COO^-$); $-16.7, -25.7, +9.0$ ($R = Picr^-$). Видно відсутність будь-якої кореляції між ΔH і $T\Delta S$; це показує неможливість використання для оцінки ΔG екстракційних процесів тільки даних по ΔH , виходячи з вірогідної пропорційності цих величин. Такі ж ряди отримано нами для систем з 1806 і для цих же сполук і дихлоретану як органічного розчинника. Всюди спостерігається значний вплив заміни аніона як на ентальпію, так і на ентропію процесу.

На базі дослідження екстракції трихлорацетатів металів хлороформом у вигляді комплексів з 1806 розроблено методики визначення свинцю в складних сумішах: екстракційно-атомно-абсорбційне визначення (I); екстракційно-фотометричне визначення з

реекстракцією Pb 1 визначенням з сульфарсазеном (II); екстракційно-фотометричне визначення по реакції з ПАР в органічній фазі (III). Особливо цікава можливість вилучення Pb у рідку фазу асоціату ПЕГ з CCl_3COOH та визначенням його атомно- абсорбційним методом (IV). Розроблені методики визначення Pb в мідних сплавах з застосуванням (I-IV). Результати аналізу с.з. наведено в таблиці:

Таблиця 7. Результати визначення свинцю в стандартних зразках кольорових сплавів.

Зразок	Вміст Pb по паспорту	Знайдено Pb, %			
		I	II	III	IV
БРАЖН М-106ах	0.032±0.002	.033±.003	.034±.002	.036±.002	.034±.002
БРАЖМц М-115х	0.030±0.001	.030±.001	.030±.002	.030±.002	.031±.002
Л 68 М-204х	0.088±0.003	.088±.003	.086±.002	.086±.002	.084±.001
Медь А-935х	0.12±0.01	.11±.01	.12±.01	.11±.01	.11±.01
ЛЖМц М-163х	0.33±0.01	.32±.01	.33±.01	.32±.01	.33±.01
БРАЖМц М-496х	0.052±0.002	.052±.003	.053±.002	.054±.002	.054±.002
БрКН М-196х	0.147±0.003	.146±.002	.147±.003	.147±.002	.147±.002

Можливість екстракційного концентрування хлороформом комплексів $Pb(18C6)(CCl_3COO)_2$ дозволила розробити методику екстракційного концентрування свинцю для визначення його в природних і стічних водах. Показана також можливість екстракційного відокремлення ВІ від перехідних металів з атомно-абсорбційним його визначенням.

ЕКСТРАКЦІЯ КОМПЛЕКСІВ З ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЯМИ І АНІОНАМИ ПІКРИНОВОЇ КИСЛОТИ, ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНІЛФЕНОЛІВ І МЕТАНІЛОВОГО ЖОВТОГО

В присутності поліетиленгліколю і пікрату (або МК) катіони лужних та лужноземельних металів, талію, свинцю екстрагуються $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$ і нітробензолом. Екстракція бензолом, толуолом, CCl_4 і хлорбензолом не спостерігалася.

Існує кореляція між положенням λ_{max} в $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$ і CH_2Cl_2 , і значеннями E_T для цих розчинників. Різниця в спектрах комплексів свідчить, що ні краун-ефір, ні ПЕГ не усувають повністю контакт катіон - пікрат-іон.

K_{ex} зростає зі збільшенням молекулярної маси ПЕГ до 1000; зростання це найбільш помітне для катіонів більшого радіусу і в меншій мірі для Са. В інтервалі 1000-2000 збільшення довжини ланцюгу не приводить до збільшення K_{ex} : одночасно погіршується і

розширення водної і органічної фаз при великих концентраціях ПЕГ. При молекулярних масах >2000 константи екстракції зникають, причому для МЖ - більш ніж на порядок.

Таблиця 8. Константи екстракції хлороформом комплексів з ПЕГ

РЕГ	$\lg K_{ex}$							
	Ca		Sr		Ba		Pb	
	Picr	МЖ	Picr	МЖ	Picr	МЖ	Picr	МЖ
РЕГ-400		6.4		7.4			7.7	9.4
РЕГ-600	5.1	6.5	6.35	7.6	7.8	9.2	8.25	9.7
РЕГ-1025							6.4	
РЕГ-1000			6.65		7.95		8.35	
РЕГ-1500		6.7	6.7	7.7			8.35	9.8
РЕГ-3000							8.0	
РЕГ-4000							8.0	8.5

Причиною цього може бути утворення в розчині спіральних конформацій ПЕГ, для яких комплексоутворення з металом виявляється ускладненим. Введення замісника в ланцюг ПЕГ (поліпропіленгліколь РРГ-1025) приводить до зниження K_{ex} на два порядки. Для всіх вивчених комплексів виконується ряд екстракційної здатності $Pb > Ba > Sr > Ca$, причому логарифми коефіцієнтів розділення становлять $\lg K_{Pb}^{Ba} = 0.45$, $\lg K_{Pb}^{Sr} = 1.9$ і $\lg K_{Sr}^{Ca} = 1.1$ і практично не змінюються при зміні системи. Константи з МЖ приблизно в 20 разів вище, ніж в пікратом. Ряди екстракційної здатності DB2406 і РЕГ-600 по відношенню до однозарядних катіонів практично співпадають:

Таблиця 9. Константи екстракції комплексів з ПЕГ та МЖ.

M^+	$\lg K_{ex}$				
	РЕГ-300	РЕГ-400	РЕГ-600	РЕГ-5000	DB2406
Na	1.5	1.7	2.14	1.8	2.05
K	2.3	2.6	3.07	2.9	2.79
Rb	2.2	2.7	3.17	2.7	3.00
Св	2.2	2.6	3.21	2.8	3.15
Ag		2.9	3.2	3.1	3.09
Tl	3.7	4.0	4.57	4.3	4.05

K_{ex} комплексів з ПЕГ не надто відрізняються від констант екстракції з краун-ефірами. Так, ПЕГ виявилися значно ефективнішими екстрагентами для свинцю і стронцію, ніж DB1806 і

DB24C8 незалежно від аніона, що застосовується. Лише I8C6 утворює комплекси, що екстрагуються значно краще (табл.2)..

Для розчинників спостерігається такий ряд екстракційної здатності: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \gg \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Із залежності $\lg K_{\text{ex}}$ від T^{-1} визначено значення $\Delta H_{\text{екс}}$: вони виявилися приблизно однаковими для екстракції пікратів свинцю з ПЕГ-1500 і ПЕГ-3000 (незважаючи на різницю в K_{ex}): $-21,1 \pm 1,0$ і $-20,8 \pm 1,5$ ккал/моль відповідно. Для екстракції пікрату стронцію ПЕГ-1500 одержано більш низьке значення: -18 ± 1 ккал/моль.

Викладене дозволяє твердити, що ациклічні поліефіри є достатньо ефективними реагентами для екстракції свинцю, талію та деяких лужноземельних металів. В ряді випадків по селективності і абсолютній величині констант екстракції вони можуть перевищувати макроциклічні поліефіри. Зміна замісника в кінцевому угрупованні ПЕГ, оптимальний підбір аніона, розчинника і температури є додатковим джерелом підвищення ефективності екстракції.

З метою пошуку більш ефективного аналога пікрат-іона проведено вивчення екстракційних властивостей пікрату, 2,6-динітро-4-трифторметилсульфонілфенолу (I), 2-нітро-4,6-біс(трифторметилсульфоніл)фенолу (II) и 2,4,6-трис(трифторметилсульфоніл)фенолу (III). CHCl_3 екстрагує іонні асоціати гірше, ніж CH_2Cl_2 . Спостерігається закономірність пікрат $\text{I} < \text{II} < \text{III}$, K_{ex} комплексів с ПЕГ-1000 на два порядки нижче, ніж з I8C6.

Таблиця 10. Характеристики екстракцію замішеними фенолами.

Аніон	рК	$\lg P(\text{CHCl}_3)$	$\lg K_{\text{ex}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$		$\lg K_{\text{ex}}(\text{CHCl}_3)$		
			CSR	TIR	CS(PEG)R	TI(PEG)R	PB(PEG)R ₂
пікрат	0.2	1.3			~2	4.1	8.4
I	-0.75	2.5	<-1	-0.2		5.5	10.04
II	-1.61	3.0	-0.15	0.78		6.30	10.5
III	-2.5	1.9	1.1	1.7	6.3	7.6	11.5
III	M(18C6)R :				7.8	9.8	>12

Заміна кожної NO_2 -групи в аніоні пікрату на CF_3SO_2 - приводить до збільшення $\lg K_{\text{ex}}$ на 0.8-1.0. Таким чином, III є на 3 порядки більш ефективним протиіоном для екстракції катіонів, ніж пікрат. Іншою перевагою трифторметилсульфонілфенолів є розширення області існування аніона аж до високих концентрацій кислоти навіть в двофазній системі. Перелічене робить трифторметилсульфонілфеноли

перспективними реагентами для екстракції іонних асоціатів.

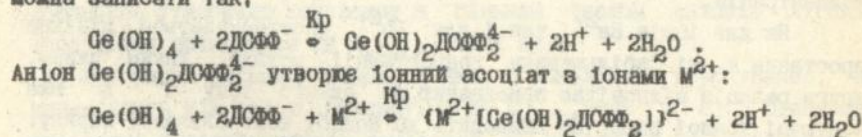
3. КАТІОННІ КОМПЛЕКСНІ ПАР – НОВИЙ ТИП ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Цікавою є можливість взаємодії іонів лужних металів з неіонними ПАР, що містять поліетиленоксидні угруповання. В такому комплексі катіон оточений кількома (імовірно, 6-7) атомами кисню поліефірного ланцюгу, як і в комплексах з краун-ефірами. Комплексний катіон складається з оточеного метиленовими угрупованнями іону металу та гідрофобного радикалу. Звертає на себе увагу аналогія між таким катіонним комплексним ПАР та звичайним катіонним ПАР.

Ефект утворення таких КЦПАР було вперше показано нами на прикладі системи Со- фенілфлуорон – ОП-10. Введення в систему іонів калію приводить до зміщення максимуму поглинання від 540 нм до 636 нм ($\epsilon = 1.8 \cdot 10^5$). Той же ефект дають, але при більш високих концентраціях, натрій и літій.

Більш цікавими виявилися системи M(IV)-ДСФФ-НПАР (де M: Tl, Sn, Ge), для яких подібні реакції спостерігаються в кислому середовищі. Як модельну систему для вивчення реакцій комплексних катіонних ПАР з комплексними аніонами метал – барвник приводимо результати вивчення стійкості та швидкості утворення комплексу германію з дисульфофенілфлуороном (ДСФФ) в присутності різних електролітів, а також в присутності НПАР різної будови: синтанолу ДС-10 ($C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_mH$, n=10-18, m=8-10) і Тритону X-305 ($C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_3OH$).

При концентрації ДСФФ вище $1 \cdot 10^{-5}$ і рН 2-4 комплексутворення Ge з ДСФФ стає помітним і у відсутності добавки, що компенсує заряд. Реакцію (в інтервалі рН 1,5-2,5) можна записати так,

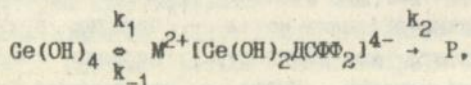


$$K_p = \frac{a_{\text{комплекс}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Ge} \cdot a_{ДСФФ}^2 \cdot a_{Me^{2+}}} = \frac{\gamma_2 \gamma_1^2}{\gamma_0 \gamma_1^2} \frac{[\text{комплекс}][H^+]^2}{[Ge(OH)_4][ДСФФ^-]^2 [M^{2+}]}$$

де γ_1 - коефіцієнти активності 1-зарядних іонів. Вплив іонного фону на активність нейтральних молекул невеликий, тому можна прийняти $\gamma_0=1$. Значення γ_1 для H^+ і $ДСФ^-$, γ_2 для комплексу та M^{2+} приблизно рівні, тому можна записати $K_p \approx K_{p, \text{конц}}$. Експериментальне значення концентраційної константи K_p практично не змінюється при зміні іонного фону.

Кінетика реакцій утворення та розкладу комплексу $[Ge(OH)_2ДСФ_2]^{4-}$ вивчена спектрофотометричним методом. Як пряма, так і зворотня реакція мають перший порядок по $Ge(IV)$. Це дозволяє виміряти суму констант k_1+k_{-1} методом Гутенгейма та, враховуючи, що $K_p=k_1/k_{-1}$, визначити окремо умовні значення k_1 і k_{-1} . Із залежності цих величин від концентрацій компонентів встановлено, що пряма реакція має другий порядок по $ДСФ$, зворотня - по H^+ . Для $0,05 M Ba(NO_3)_2$ знайдено значення $k_1=3,3 \cdot 10^{-1} M^{-2}$, $k_{-1}=54 c^{-1} M^{-2}$.

Нами вивчена кінетика утворення комплексу $Ge-ДСФ-НПАВ-Ba^{2+}(Pb^{2+})$ (P) при різних рН і концентраціях компонентів. На першій стадії утворюється комплекс $M^{2+}[Ge(OH)_2ДСФ_2]^{4-}$, який потім взаємодіє з НПАВ і іонами M^{2+} з утворенням асоціату:



Друга стадія має перший порядок по $Ge(IV)$. Значення k_2 не залежить від рН розчину та концентрації $Ge(IV)$ і $ДСФ$, що підтверджує перший порядок по комплексу $M^{2+}[Ge(OH)_2ДСФ_2]^{4-}$ і дозволяє стверджувати, що на другій стадії не відбувається відщеплення або приєднання H^+ чи $ДСФ$. В той же час умовна константа k_2 істотно залежить від іону M^{2+} , НПАВ та їх концентрацій.

Як для іонів Ba^{2+} , так і для Pb^{2+} спостерігається лінійне зростання k_2 зі збільшенням концентрації металу. Таким чином, друга реакція відповідає приєднанню ще одного іону M^{2+} до вже існуючої іонної пари. Це приводить до повної нейтралізації заряду. При одній і тій же концентрації Ba^{2+} і Pb^{2+} константа k_2 для свинцю більше на порядок; константи ж асоціації $M^{2+}[Ge(OH)_2ДСФ_2]$ відрізняються в 2 рази. Ще більша різниця для Mg^{2+} , для якого k_2

ше на порядок нижче, ніж для Ba^{2+} .

Наявність перегіну на залежності k_2 від концентрації Тритону X-305 (зростання крутіше, ніж лінійне) показує, що реагують щонайменше дві молекули НІАР. При досягненні КДМ збільшення k_2 припиняється. Таким чином, кінетичні дані дозволяють стверджувати, що продукт реакції Р є асоціатом $(M \cdot \text{НІАР})_2 [Ge(OH)_2 DSO_4]_2$, можливо, додатково сольватованим молекулами НІАР.

Нейтральний іонний асоціат $\{(катіон)_2^{2+} Ge(OH)_2 DSO_4\}$ далі швидко полімеризується з утворенням часток різної дисперсності. У випадку катіонів La^{3+} , Ba^{2+} , $(Ba^{2+} \cdot IВК6)^{2+}$ розмір цих часток виявляється надмірно великим і вони випадають в осад. В той же час полімеризовані асоціати $(M \cdot \text{НІАР})_2^{2+} [Ge(OH)_2 DSO_4]_2^{4-}$ містять в своєму складі молекули НІАР, що стабілізують агрегати з низьким числом полімеризації - утворюються змішані міцели.

В такій міцелі можливим є прямий контакт двох комплексних часток (як в твердій фазі), взаємодія електронних систем яких може привести до зниження енергії переходу та зміщенню полоси поглинання в довгохвильову область. Утворення змішаних міцел з асоціатів є швидкою реакцією у порівнянні з реакцією утворення аніонного комплексу (перша стадія) і утворенням самого асоціату (друга стадія). Ці дві стадії і лімітують весь процес. Стабільність системи досягається за рахунок оптимального гідрофільно-гідрофобного балансу: комплексний катіон $M \cdot \text{НІАР}^{2+}$ достатньо гідрофобний, щоб полегшувати полімеризацію іонних асоціатів, і в той же час достатньо гідрофільний, щоб утримуватися в розчині.

Дія катіонних комплексних ІАР складається з кількох ефектів.

1) Компенсація заряду високозарядного аніона метал - барвник, що допомагає утворенню комплексу з більшим числом аніонів ліганду (при цьому змінюється як $\lambda_{\text{макс}}$, так і ϵ).

2) Утворення змішаних міцел, в яких є комплексні угруповання, що взаємодіють між собою (змінюється як $\lambda_{\text{макс}}$, так і ϵ). Одночасно проходить пересольватація комплексу, що пов'язана з переходом з водної фази в міцелярну.

3) Стабілізація у водному розчині часток, що утворилися, причому дисперсність їх є оптимальною (за рахунок цього росте ϵ). У випадку нейтральних сполук перший і частковий другий фактор

відпадають і модель аналогічна описаній в літературі для нейтральних сполук.

Важливо відзначити, що утворення катіонного комплексного ПАР в розчині є результатом взаємодії з високозарядним комплексним аніоном. Дійсно, величини ККМ неіонних ПАР практично не змінюються при введенні розчинів електролітів. Те ж відноситься і до ПМР спектрів. Наявність високозарядного аніона, здатного утворювати змішані міцели з КПАР за рахунок міжмолекулярних і гідрофобних взаємодій, приводить до зсуву рівноваги в реакції КПАР з катіонами металів і утворенню катіонного комплексного ПАР.

Такі сполуки мають і деякі особливості у порівнянні із звичайними катіонними ПАР: так, істотно відрізняються області рН утворення комплексів з комплексними катіонними ПАР і цетилпіридинієм, зміщуються полоси поглинання, молярний коефіцієнт поглинання комплексу Ті з ДСФФ дещо вище, ніж у комплексу з цетилпіридинієм ($1,4 \cdot 10^5$ у порівнянні з $1,2 \cdot 10^5$). Перелічені факти дозволяють застосувати комбінацію КПАР з солями лужних та лужноземельних металів, як і катіонні ПАР, для покращення аналітичних характеристик реакцій Ge, Sn та Ті з ДСФФ.

Визначення Ті проводимо з ДСФФ та Тритоном X-305 в $1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (рН 3,1-3,4). Градуировочний графік будують в інтервалі вмісту Ті 0,1-1,5 мкг/10 мл (2-10 нг/мл при застосуванні метода базисної лінії). В пропонованому варіанті методика є однією з найбільш чутливих для фотометричного визначення титану.

Чутливість визначення Ge з ДСФФ та КПАР значно підвищується при застосуванні кінетичного методу. Градуировочний графік будують методом тангенсів в інтервалі концентрацій 1-10 нг/мл. Можливість застосування кінетичного методу робить реакцію одною з найчутливіших для визначення германію.

Аналогічно визначенню титану і германію, але застосовуючи другу похідну спектру поглинання, проводять визначення Sn. Визначенню не заважають 10^4 - 10^5 -кратні лужних і лужноземельних металів, 10^3 - 10^4 -кратні кількості Ni, Cu, Zn, Pb, РЗЕ. Аналогічно олову реагують і тому заважають Ge, Zr, Ti. Достатньо висока селективність дозволила застосувати методику для визначення олова в кольорових сплавах: Наважку сплава 0,1-0,5 г розчиняють в 4-8 мл суміші (4:1) HCl і HNO₃, кип'яять 1-2 хв і розбавляють водою в

мірній колбі вмістом 50 мл. До аликвотної частини розчину додають 0,01–0,05 г аскорбінової кислоти і визначають в ній олово. Визначення можливе для вмісту олова вище 0,01%.

Таблиця II. Визначення олова в стандартних зразках у вигляді асоціату $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ДСФФ}_2^{4-}$ з $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та ОП-7.

Зразок	Sn, %		Зразок	Sn, %	
	по паспорту	Знайдено		по паспорту	Знайдено
ЛО 393	0.40	0.40±0.01	ЛК 175x	0.284	0.25±0.01
БРАЖНМц 496x	0.13	0.120±0.006	БрА7 1054	0.066	0.062±0.003
БрА7 1055	0.033	0.031±0.003	ЦАМ 281x	0.013	0.014±0.003
БРАЖНМц 494	0.070	0.06±0.01			

Взаємодія катіонних комплексів поліетиленоксидів КРЕГ^+ з Ph_3BCN^- -аніоном приводить до утворення малорозчинних асоціатів $\text{КРЕГ}^+\text{Ph}_3\text{BCN}^-$. Утворення цих сполук дозволило розробити серію методик турбідиметричного визначення поліетиленоксидів у водах.

На базі реакції аніону $[\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ДСФФ}_2]^{4-}$ з BaHAP^{2+} розроблено метод кінетичного визначення НІАР, що характеризується границею визначення 50 нг/мл для Тритон X-305 та ОП-10.

4. РЕАКЦІЇ ІОНІВ СРІБЛА ТА МІДІ З ТІАМАКРОЦИКЛАМИ

Проведено систематичне вивчення екстракції в ряду тіакраун-ефірів різної будови, що дозволило вивчити вплив розміру і геометрії макроциклу на екстракційні властивості дитіакраун-ефірів і порівняти ці дані з такими ж для політіакраун-ефірів. Введення гідрофобної бензо-групи помітно збільшує розчинність дитіакраун-ефірів в органічних розчинниках, що є корисною властивістю екстракційного реагенту. Як аніони вивчені пікрат-іон та Оранж II.

Зменшення радіусу порожнини при переході до BDT12C4 приводить до практичного зникнення екстракційної здатності: не вдалося добитися помітного вилучення срібла з цим реагентом. До зниження екстракції приводить зміна розміщення атомів кисню, зв'язаних з бензольним кільцем: при переході від орто-ізомера (BDT18C6) до пара-ізомера константа екстракції пікрату знижується на 6 порядків; для мета-ізомера не вдалося спостерігати екстракцію комплексів срібла хлороформом. Константи екстракції ациклического аналога BDT18C6 - поданда BDT18A6 - приблизно в 200 раз нижче. Приблизно такий же ефект - зниження $\lg K_{\text{ex}}$ на 1.8 - спостерігається

при переході від комплексу срібла з ІСОБ до комплексу з ациклічним поліетиленоксидом ПЕГ-600. Таким чином, збільшення екстракційної здатності реагенту при переході від ациклічного до макроциклічного лише незначно залежить від природи донорних атомів.

Таблиця 12. Характеристики екстракції комплексів срібла $AgLR$.

Ліганд	r, Å	Пікрат			Оранж 2			$lg\beta'$	lgP	$lg\beta$	lgS
		lgK_{ex}	lgK'_{ex}	$-\Delta H$	lgK_{ex}	lgK'_{ex}	$-\Delta H$				
BDT15C5	1.1	8.75	5.4	99	8.85	5.5	70	3.34	4.8	8.2	4.7
BDT18C6	1.55	9.75	6.44	60	10.65	7.34	67	3.31	5.2	8.5	4.55
BDT21C7	2.0	8.80	6.25	73	9.15	6.6	100	2.55	5.5	8.0	3.7
p-BDT20C6		4.3±0.2			-					6.5	4.2
BDT18A6		7.7	>6.7		8.35	>7.5		<1			
HT18C6	1.85	11.75	6.5		11.95	6.7		5.25	>3	>8	

Виходячи з даних по розподілу бензодитіакраун-ефірів між хлороформом і водою, визначені константи β' , що описують стійкість катіонних комплексів AgL в двофазній системі (табл.12). Одержані значення β' використані для обчислення lgK_{ex} . Звертають на себе увагу практично однакові значення β' для BDT15C5 і BDT18C6. Значно вищі значення K_{ex} для BDT18C6 є результатом кращої сольватації іонної пари $AgLR$ хлороформом і, як наслідок, більш високого значення K_{ex} . Навпаки, ефект утворення макроциклу цілком описується збільшення значення β' при переході від BDT18A6 до BDT18C6. В спектрах пікратних комплексів з бензодитіакраун-ефірами спостерігається інтенсивна полоса при 362-364 нм, а також менш інтенсивна - в області 370-380 нм. В спектрі комплексу з HT18C6 полоса при 375 нм є єдиною; полоса при 358 нм не розщеплюється і для комплексу з ІСОБ. Полоса поглинання при 375 нм відноситься до розділеної іонної пари (в якій прямий контакт іону срібла з пікрат-іоном або взагалі не реалізується, або дуже слабкий); полоси в області 350-365 нм відносяться до контактних іонних пар різної будови, в яких зберігається (хоч і різний в різних комплексах) безпосередній зв'язок катіону металу з пікратом. Іон Ag^+ входить до внутрішньої координаційної сфери комплексу, при цьому координуються обидва атоми сірки. Як і у випадку політіакраун-ефірів, оптимальне значення радіусу порожнини помітно відрізняється від іонного радіусу катіону Ag^+ .

(0,107-0,126 нм). В той же час оптимальність 18-членного макроциклу зберігається, як і для поліюкса і політіа- макроциклів.

K_{ex} помітно зменшуються при збільшенні температури. Значення ΔH наведено в табл.12. Видно, що значення ентальпії екстракції не корелюють зі значеннями lgK_{ex} . Отримані значення ΔH трохи вище відомих величин для краун-ефірів (50-70 кДж/моль). Це корелює зі збільшенням ентальпії реакції утворення катіонних комплексів ML у водній фазі, яка для краун-ефірів складає 10-20 кДж/моль, а для комплексу з DT18C6 - 40 кДж/моль. Наявність двох атомів сірки, розділених оксетиленовою групою, виявляється достатнім для утворення міцних комплексів; подальше збільшення числа атомів сірки не викликає значного покращення екстракції.

Константи екстракції отримано також для біс-дитіа-краунефірів 11-гідроксо-1,10-дитіа-13-краун-4 (L_1 , IOH) и его ефіров с шавлевою (L_2 , LCOOCCOOL), янтарною (L_3 , LCOOCH₂CH₂COOL) і глутаровою (L_4 , LCOOCH₂CH₂CH₂COOL) кислотами; політіакраунефірів [14]aneS₄ (L_5), 6,6,13,13-Me₄[14]aneS₄ (L_6) и гексатіа-8-краун-6 DT18C6.

Таблиця 13. Значення lgK_{ex} та λ_{max} комплексів AgLR

Ліганд	Оранжевий 2		Шікрат	
	lgK_{ex}	lgK_{ex}	λ_{max}	λ_{max}
L_1	6.55±0.04	5.90±0.07	358	
L_2	~7	6.13±0.04	361	
L_3	7.50±0.05	7.12±0.10	364	
L_4	7.4±0.1	6.93±0.03	364	
L_5	7.4±0.1			
L_6	8.2±0.1	8.2±0.1		

Видно, що утворення біс-краунефіра підвищує екстракційну здатність; в той же час оксалатний місток явно недостатній за розміром для досягнення оптимальної геометрії комплексу.

Отримані значення K_{ex} значно нижче виміряних для бензодитіакраун-ефірів. Таким чином, навіть збільшення числа донорних атомів не компенсує ефект їх невігідного геометричного розташування. Імовірно видіється координація у випадку сполук L_3 і L_4 по одному атому сірки від кожного макроциклічного кільця.

Константи екстракції комплексів з L_3 і L_4 одного порядку із значеннями, отриманими для 14-членного тетрагіамакроцикла L_5 в тих же умовах.

Комплекси з Оранж 2 екстрагуються краще у порівнянні з пікратними, що спостерігається для всіх похідних дітіа-ІЗ-краун-4 і для бензодітіакраун-ефірів, але не для 14-членних тетрагіамакроциклів.

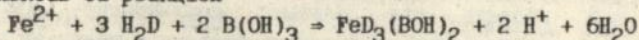
В УФ-спектрі пікратних комплексів спостерігається деяке зменшення полоси поглинання пікрат-іона при переході до біс-краунефірів. Замість контактної іонної пари, що утворюється у випадку L_1 , для біс-макроциклів L_3 і L_4 характерно утворення менш "тісних" асоціатів - таких, які утворюються у випадку бензодітіакраун-ефірів. Причиною можуть бути стеричні перешкоди, що викликані координацією атомів сірки по двом протилежним сторонам іону срібла. У випадку I обидва атоми сірки розташовані поряд і більша частина катіону відкрита для додаткової координації аніону. Для біс-макроцикла L_2 з оксалатною містковою групою отримано величини констант, лише в два рази вищі, чим для L_1 . Це може бути пояснене вдвічі вищою імовірністю координації іону двома макроциклами, що знаходяться в одній молекулі. Із стеричних міркувань можна запропонувати транс- конформацію вільного ліганду в розчині, що виключає можливість координації срібла до атомів сірки одразу двох макроциклів молекули біс-краунефіра. В молекулах L_3 і L_4 можливий поворот навколо метиленових груп і тому ліганд легко приймає зручну для комплексоутворення конформацію

ВЗАЄМОДІЯ ІОНІВ МІДІ З $[14]ANE-S_4$ В $MeOH$ ТА CH_3CN .

Калориметричним і спектрофотометричним методами досліджено взаємодію $[14]aneS_4$, $6,6-Me_2[14]aneS_4$ і $6,6,13,13-Me_4[14]aneS_4$ з іонами міді(II). Знайдено ефект підвищення стійкості при введенні замісника, що має ентальпійну природу. Звертає на себе увагу аномальне монотонне зниження стійкості всіх вивчених комплексів при переході від води до 90% метанолу. Слід відзначити утворення стійких асоціатів $CuL(ClO_4)^+$ як в водних, так і в органічних розчинах, пояснене з залученням даних про будову комплексів в кристалах (тетрагональна піраміда з коротким зв'язком $Cu-O_{ClO_4}$).

5. ЕФЕКТИ ЗАМІСНИКА В МАКРОБІЦИКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСАХ ЗАЛІЗА І КОБАЛЬТА

Для ряду діоксимів спостерігається утворення макробіциклічних комплексів за реакцією



Ця реакція протікає в розведених водних розчинах при звичайних температурах і з кількісним виходом, і є зручним об'єктом вивчення кінетики теплатного синтезу. Високий молярний коефіцієнт поглинання $\text{FeD}_3(\text{BOH})_2$ ($\epsilon=1,8 \cdot 10^4$, $\lambda=440$ нм) дозволяє вивчати кінетику фотометричним методом. Для швидкості реакції теплатного синтезу в широкому інтервалі концентрацій справедливий вираз

$$v = k_c [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{D}]^3 [\text{H}_3\text{BO}_3] [\text{H}^+]^{-1}.$$

В кислих розчинах у відсутності H_3BO_3 відбувається незворотній розклад комплексу. Реакція розкладу описується рівнянням першого порядку по вихідній речовині $\ln(A(\epsilon Cl)^{-1}) = -k_p t$.

Швидкість її лінійно зростає при збільшенні активності іонів водню. Введення в розчин H_3BO_3 приводить до зменшення швидкості розкладу забарвленого комплексу, умовна константа швидкості описується рівнянням

$$k_p = (k_0 + k_1 [\text{H}^+]) (1 + k_2 [\text{H}^+]^{-1} [\text{H}_3\text{BO}_3])^{-1}. \quad (*)$$

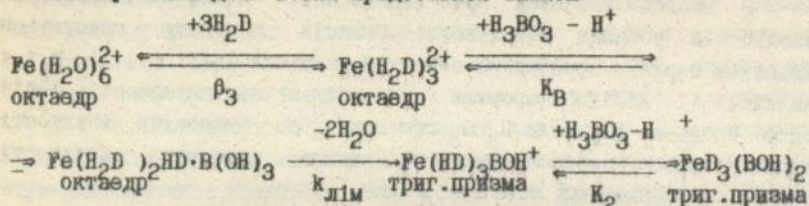
Із залежності швидкості реакції розкладу комплексу від температури в присутності H_3BO_3 і в її відсутність обчислені значення констант k_1 і k_2 і відповідні ентальпія і енергія активації. В сильноокислих розчинах у відсутності H_3BO_3 утворюються катіонні комплекси $\text{Fe}(\text{H}_2\text{D})_3^{2+}$. Реакція утворення їх завершується менш ніж за кілька секунд і змінюється повільною реакцією розкладу. Це дозволило методом зсуву рівноваги підтвердити склад комплексу і визначити його константу стійкості.

Таблиця І4 .Кінетичні і термодинамічні параметри (енергії активації та ентальпії реакцій (в кДж/моль)) теплатного синтезу і розкладу макробіциклічних комплексів заліза(II).

Оксим	$\lg \beta_3$	k_c	E^{\ddagger}	k_0	k_1	E^{\ddagger}	k_2	ΔH
$\text{H}_2\text{Nх}$	4.94 ± 0.05	320 ± 60	8 ± 2	3.4 ± 0.5	0.54 ± 0.05	14 ± 2	62 ± 7	-65 ± 8
$\text{H}_2\text{MeNх}$	5.22 ± 0.08	290 ± 60	21 ± 4	7.4 ± 1.0	0.32 ± 0.04	81 ± 8	40 ± 2	-22 ± 4
$\text{H}_2\text{Nх}$	2.37 ± 0.10	$.71 \pm .07$	37 ± 4	5.0 ± 1.0	0.08 ± 0.01	58 ± 4	80 ± 10	0 ± 4

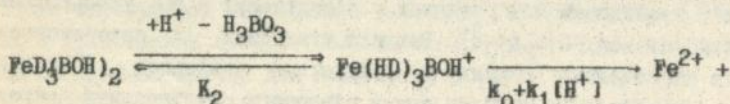
Отримані дані про швидкість реакції утворення та розкладу комплексу $\text{FeD}_3(\text{BOH})_2$ разом з даними про його будову дозволяють

зробити пропозиції щодо механізму цих процесів. В умовах синтезу $\text{FeD}_3(\text{BOH})_2$ утворюється невелика кількість комплексу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{D})_3^{2+}$. Комплекс цей містить три близько розташовані OH -групи координованих молекул оксиму, які здатні приєднати молекулу H_3BO_3 . При цьому тригональне оточення атома бору змінюється на тетраедричне: кут нахилу оксимних груп змінюється від $50-60^\circ$ в октаедричному $\text{Fe}(\text{H}_2\text{D})_3^{2+}$ до $\approx 20^\circ$ в "сшитому" комплексі, що має структуру тригональної призми. Логічно вважати, що ця зливка, що супроводиться перебудовою комплексу, є лімітуючою стадією. Приєднання другої молекули H_3BO_3 , що супроводиться також відщепленням H^+ , протікає значно швидше, бо не потребує перебудови комплексу. Викладене можна представити схемою



Швидкість такої реакції може бути записана як

$v = k_{\text{лім}} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{Nх})_2 \cdot \text{HNх} \cdot \text{B}(\text{OH})_3] = k_{\text{лім}} K_B \beta_3 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{Nх}]^3 [\text{H}_3\text{BO}_3] [\text{H}^+]^{-1}$,
 що відповідає експериментально знайденому рівнянню. Реакцію розкладу комплексу в кислому середовищі можна уявити таким чином



$+ \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{D} + \text{продукти розкладу } \text{H}_2\text{D}$.

Константа швидкості реакції розкладу описується рівнянням (*). Член $k_1 [\text{H}^+]$ слідує незворотній розклад комплексу, аналогічний розкладу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{D})_3^{2+}$ в тих же умовах. Параметри, що описують синтез і розклад макробіциклічних комплексів $\text{Fe}(\text{II})$, помітно залежать від замісника (табл.14).

Проведено систематичне вивчення комплексів складу $\text{FeD}_3(\text{BR})_2$, виміряні їх ІЧ-, УФ-, ЯМР (^1H , ^{13}C (^1H), ^{11}B)- і ЯГР- спектри. Це дозволило встановити деякі закономірності, що визначають величини тих чи інших параметрів як функцію замісників при атомах вуглецю та бору; трисдиоксиматне макробіциклічне оточення низькоспінового

заліза(II) залишається при цьому формально тим же самим.

Як в ІЧ-, так і в ПМР- спектрах комплексів чутливими до комплексоутворення виявилися сигнали віддалених від донорних атомів замісників. Введення замісників в циклогексанове кільце діоксимів фіксує його конформацію; в спектрах ПМР 4-метилдіоксиму і клатрохелатов на його основі проявляється спин-спінова взаємодія.

Як ізомерний зсув, так і квадрупольне розщеплення (δ) в ЯГР-спектрі залежать в основному від розподілу електронної густини в найближчому оточенні ядра заліза; в той же час ці параметри виявилися чутливими до заміни замісника.

В рамках теорії парціального квадрупольного розщеплення показано, що величина δ може бути виражена через значення абсолютного парціального квадрупольного розщеплення PQS і значення кутів захвату ("bite") α та кута повороту тригональної призми ϕ за рівнянням $\delta = (12-18\cos^2\alpha/\cos^2(\phi/2)) \cdot PQS$. При цьому внесок обох замісників при атомі бору, що лежить на осі C_3 , може бути представлено як $2q/r^3$, де q - заряд на атомі В. Враховуючи, що значення PQS для різних діоксимів практично однакові, а всі відомі значення α знаходяться в вузькому інтервалі 39-40°, значення δ є функцією лише кута ϕ з поправкою на ефект замісника. Обробка отриманих нами даних по величинам δ разом з відомими з літератури дозволила запропонувати шкалу абсолютних значень PQS, зсунуту на 1.3 мм/с по відношенню до запропонованої Bancroft'ом шкали відносних значень. В такій шкалі значення PQS всіх відомих лігандів є позитивними, що показує неможливість інтерпретації PQS для Fe(II) як зарядів на донорних атомах ліганду.

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА У ВИГЛЯДІ МАКРОВІЦИКЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ З ДІОКСИМОМ І БОРНОЮ КИСЛОТОЮ.

Комплекс $FeN_3(BOH)_2$ кількісно екстрагується хлороформом з водного розчину, причому можливе 10-кратне концентрування. Оптична густина хлороформного екстракту не знижується після обробки такими ж об'ємами води, 1:10 H_2SO_4 , 0,05 М ЕДТА. Визначення Fe можна вести при вмісті його 0,05-0,5 мкг/мл. Методика дає хороші результати при 10-20-кратних надлишках Cu, Ni і 100-кратних Co. Вона застосована, наприклад, для визначення Fe в хромкалієвому галуні ч.д.а. (0.01% Fe) : знайдено $(9,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}\%$ Fe. Наведений алгоритм застосовано при розробці ряду методик визначення заліза в

борній кислоти, осч TiO_2 , матеріалах для волоконної оптики.

КОРЕЛЯЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ В РЕАКЦІЯХ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА ЗА УЧАСТЮ МАКРОБІЦИКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ

Нами знайдено, що значення редокс - потенціалу E для групи однотипних комплексів $Co(III)$ можна визначити за рівнянням

$E = E_H + \Sigma E_1$, де E_H відповідає незаміщеному комплексу, а E_1 - внески замісників. Для 46 відомих нам значень E розрахункові величини відрізняються від експериментальних не більш ніж на 0.02 В. Для розчинів в CH_3CN розрахунок з тими ж значеннями E_1 привів до узгодження в границях 0.02 В в II випадках з ІЗ.

Значення параметрів E_1 корелюють з індуктивними константами σ_I замісників. Як наслідок, спостерігається кореляція значень потенціалу E і суми індуктивних констант всіх замісників. В той же час не спостерігається кореляції з константами Гаммета $\sigma_{пара}$ і $\sigma_{мета}$, а також з іншими константами замісників. Аналогічні кореляції, але з застосуванням константи $\sigma_{пара}$, отримані нами для констант швидкості обміну електрона.

На базі макробіциклічних і макроциклічних комплексів $Co(III)$ розроблено електродні матеріали для електрохімічних сенсорів, що дозволяють вести визначення газів - відновників (H_2 , H_2S) у повітрі в широкому інтервалі температур. Розроблені сенсори стабільні (більше 1 року), мають хорошу чутливість і селективність.

6. ЕКСТРАКЦІЯ РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ, НІКЕЛЮ І КОБАЛЬТУ З І4-ЧЛЕННИМИ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ ТА РІЗНИМИ АНІОНАМИ

Мала швидкість розкладу та висока термодинамічна стабільність комплексів $M-L$ дозволяє окремо розглядати екстракцію катіонних комплексів у вигляді іонних асоціатів. Константи екстракції K'_{ex} , що описують цей процес для іонів міді, наведено в таблиці:

Таблиця І5. Константи екстракції K'_{ex} комплексів $CuIR_2$ (lgK'_{ex}).

L	R:	SCN	ClO_4	ФМБП *	ДБМ**	МЖ	БТС
$Me_6[14]dieneN_4$		-1	<-1	5.25	6.8	7.8	12.5
$Me_2Et_4[14]dieneN_4$		4.0	3.2	6.6	10.4	9.3	-
$meso-Me_6[14]aneN_4$		7.6	3.8	9.36	10.9	10.2	15.6
$rac-Me_6[14]aneN_4$		3.4	-0.5	17.8	11.0	8.5	14.7
$Me_2Ph_2[14]dieneN_4$		10	6.0	13	19.7	-	17.6
$meso-Me_2Ph_2[14]aneN_4$							19.6

* І-феніл-3-метил-4-бензоіл-піразолон-5 ** дибензоілметан

З монокарбонових кислот ефективним екстрагентом виявилася бромкапронова кислота, в хлороформній розчин якої переходять комплекси $MLR_2 \cdot xHR$.

При екстракції реалізується ряд $Cu > Ni > Co$, аналогічний ряду Ірвінга-Віл'ямса. В той же час коефіцієнти селективності екстракції катиону ML^{2+} розрізняються для різних аніонів: для $M(Me_6[14]dieneN_4)^{2+}$ коефіцієнти селективності Cu/Ni складають 20 для MX і бромкапронату і нижче 0.01 для ДБМ (ряд Ірвінга-Віл'ямса в останньому випадку порушується внаслідок утворення високоспінового комплексу Ni).

Комплекси з насиченими лігандами мезо- і рац- $Me_6[14]aneN_4$ екстрагуються значно краще, ніж з їх ненасиченим аналогом $Me_6[14]dieneN_4$. Введення гідрофобних замісників (ліганди $Me_2Et_4[14]dieneN_4$ і $Me_2Ph_2[14]aneN_4$) також покращує екстракцію. Цікаві екстракційні властивості двох ізомерів - мезо- і рац- $Me_6[14]aneN_4$, будова яких розрізняється тільки відносним розміщенням атому водню і метильної групи в положеннях 5 і 12. K_{ex} комплексів з аніонами ClO_4^- і NCS^- розрізняються для цих ізомерів на 4 порядки; у випадку ДБМ ряд змінюється, як і структура комплексу. Це явище є прикладом впливу залежної від замісника конформації ліганда на його екстракційну здатність. Для комплексів нікелю і кобальту ряди екстракційної здатності дещо змінюються. Причиною цього може бути інша будова різнолігандних комплексів.

Власне екстракція комплексних катіонів ML^{2+} не дозволяє реалізувати достатньо ефективні розділення міді, нікелю, кобальту, цинку внаслідок малої різниці K'_{ex} відповідних комплексів. В той же час швидкість взаємодії іонів металів з тетраазамакроциклами помітно різна. Застосовуючи маскуючі ліганди (напр., цитрат), вдається зробити реакцію селективною по відношенню до іонів Cu . Це дозволяє визначати мідь фотометрично за допомогою простих методик.

Цікавою є можливість застосування тетраазамакроциклів як маскуючих Cu (а також, в деяких випадках, Fe , Co , Ni , etc) реагентів. Можливість застосування тетраазамакроциклів (особливо найдешевшого - $Me_6[14]dieneN_4$) для маскування продемонстрована на прикладі титриметричних методик визначення Mg , РЗЕ, фотометричних методик визначення Fe і Al ; на цьому принципі розроблені також прийоми маскування для кемілюмінесцентного визначення Cr .

Таблиця 16. Результати визначення Cu в сплавах (n=4-6; P=0.95)

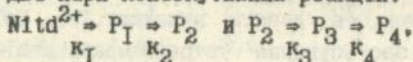
Основа	% Cu,	Знайдено Cu, %	Метод	Основа	% Cu,	Знайдено Cu, %	Метод
	по пасп.				по пасп.		
N1	0.59	0.60±0.02	I	Al,S1	1.65	1.65±0.04	I
Zn,Al	1.51	1.51±0.04	I	Al,S1	1.65	1.63±0.02	II
Fe,N1,Cr	2.90	2.90±0.03	I	Zn	0.15	0.149±0.004	I
Al,S1	1.47	1.50±0.04	I	Zn	0.01	0.014±0.006	I
Al,S1	0.87	0.92±0.05	I	Fe	0.080	0.078±0.003	III
Al,S1	1.02	1.04±0.04	I	Fe	0.057	0.055±0.005	III
Al,S1	1.02	1.04±0.03	II	Fe	0.035	0.034±0.005	III
Al,S1	1.02	1.04±0.05	III				

I- фотометричний з $\text{Me}_6[14]\text{dieneN}_4$, II- фотометричний з рац- $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$, III- екстракційно-фотометричний з рац- $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$ і метаніловим жовтим

АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ ТЕТРАЗАМАКРОЦИКЛІВ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.

Іншим шляхом підвищення селективності є пошук каталізатора цільової реакції. Знайдено, що реакція комплексоутворення Cu(II) з $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$ пришвидшується в присутності аскорбінової кислоти. Швидкість реакції описується як $v = k[\text{CuOAc}^+][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{HAc}^-]/[\text{H}^+]$, де $k = 0.08 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_a = 51 \text{ кДж/моль}$ для мезо- і $k = 0.07 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_a = 54 \text{ кДж/моль}$ для рац- ізомера. Запропонована схема реакції, що описує кінетичні дані. На стадіях, що передують лімітуючій, до іону міді приєднуються 2 атоми азоту ліганду; різниця в конформаціях мезо- і рац- ізомерів не відіграє тому помітної ролі.

КІНЕТИКА ОКСИДЕННЯ КОМПЛЕКСА НИКЕЛІД З $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$ В СИЛЬНОЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ. Нами знайдено, що при окисненні NiL_2^{2+} за допомогою $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при $[\text{OH}^-] = 0.01-10 \text{ моль/л}$ утворюються сполуки Ni(III). Об'єктом дослідження було обрано комплекс $\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{dieneN}_4)^{2+}$; різниця в швидкості перших двох та наступних двох стадій дозволило вивчати їх, як дві пари консекутивних реакцій:



де P_1-P_4 - продукти реакції, а k_1-k_4 - умовні константи швидкості консекутивних реакцій пов'язаного порядку. k_1 лінійно зростають при збільшенні $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ і a_{OH^-} : $k_3 = k_3'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]a_{\text{OH}^-}$, $k_3 = (6.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ і $k_4 = \frac{k_4'}{K_4}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]a_{\text{OH}^-}$, $k_4 =$

$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ моль $^{-2}$ л $^{-2}$ с $^{-1}$ Продукти реакції ідентифіковані як $[\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{dieneN}_4\text{-H})(\text{OH})]^+(\text{P}_2)$, $[\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{trieneN}_4\text{-H})(\text{OH})]^+(\text{P}_3)$, $[\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{tetraeneN}_4)(\text{OH})]^{2+}(\text{P}_4)$.

РЕАКЦІЯ МІДІ(II) З 5,5,7,12,12,14-ГЕКСАМЕТИЛ-1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАЛЕКАН-1,8-ДИАЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ (H_2TEDA). Іони міді(II) утворюють з TEDA високостійкі комплекси що не руйнуються дією концентрованих кислот, NaOH та ЕДТА. Реакція в ацетатному буфері має перший порядок за концентраціями іона металу і реагента; має аномально високу енергію активації - 190-200 кДж/моль. В лужному середовищі з аніоном TEDA^{2-} взаємодіють іони $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ($E_a = 97$ кДж/моль) і $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ($E_a = 40$ кДж/моль).

Методом рентгенівської дифрактометрії визначена молекулярна структура комплексу $\text{CuTEDA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В комплексі реалізується деформоване октаедричне оточення Cu і транс-розташування карбоксильних груп (на відміну від відомого комплексу нікеля).

РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ЦИНКУ, КАДМІЮ ТА РТУТІ З 14-ЧЛЕННИМИ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ І РІЗНИМИ АНІОНАМИ Синтезовані комплекси $(\text{LH}_2)(\text{CdX}_4)$, CdLX_2 , ZnLX_2 , $(\text{LH}_2)(\text{Zn}(\text{NCS})_4)$, $(\text{LH}_2)(\text{HgJ}_4)$, де L - обидва ізомери $\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4$, а X - Br, J, NCS. На базі даних ІЧ-спектроскопії з залученням даних про сполуки $(\text{LH}_2)(\text{Co}(\text{NCS})_4)$ і $(\text{LH}_2)(\text{BiJ}_5)$ обговорена будова комплексів. Показано, що в комплексах кадмію реалізується місткова будова тіоціанат-іону з домінуючою координацією через атом сірки. В тіоціанатах Zn спостерігається координація через атом азоту.

Методом рентгенівської дифрактометрії отримана молекулярна структура комплексів $[\text{Zn}(\text{Me}_6[14]\text{aneN}_4)(\text{NCS})](\text{NCS})$ для обох ізомерів. В обох випадках реалізується к.ч. 5 із значним виходом атома цинку з площини макроцикла. Порівняно короткі відстані Zn-N_{NCS} свідчать про міцність цього зв'язку у порівнянні з Zn-N макроциклу, що підкреслює важливість аніону в формуванні координаційної сфери таких комплексів.

Цинк і кадмій ефективно екстрагуються хлороформом у вигляді комплексів MLR_2 - де R - метанільовий жовтий або Оранж 2, а L - заміщений $[14]\text{aneN}_4$ макроцикл. Шляхом підбору умов проведення реакції можливе розділення цих елементів та відокремлення їх від кольорових металів. Слід відзначити помітну дисоціацію комплексів ZnL^{2+} і CdL^{2+} в водній фазі.

7 ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В самих різних системах іонного розпізнавання за участю макроциклічних лігандів спостерігається помітний вплив замісників в молекулі краун-сполук, причому навіть значно віддалених від донорних атомів кисню, сірки або азоту. Ефект введення такого замісника може в ряді випадків перевищувати ефект зміни числа донорних атомів в макроциклі та ефект його розміру.

2. Заміна аніону в екстракційних системах з краун-сполуками приводить до істотної зміни будови сполук, що утворюються і, як наслідок, може помітно впливати на селективність розпізнавання і ефективність реакції в цілому. Ефект цей може мати як ентальпійну, так і ентропійну природу, що підтверджується прямими калориметричними вимірюваннями.

3. Взаємодія катіонів лужних та лужноземельних катіонів з поверхнево-активними краун-сполуками в присутності високозарядних комплексних аніонів приводить до ефекту, аналогічному дії катіонних поверхнево-активних речовин. Це дозволяє говорити про можливість застосування в фотометричному аналізі нового типу поверхнево-активних реагентів - катіонних комплексних ПАР, що мають подекуди значні переваги у порівнянні зі звичайними катіонними та неіонними ПАР.

4. Оптимізація вибору аніона, розчинника та маскувальних речовин дозволила розробити методики визначення калію, натрію, талію, срібла, свинцю, олова, заліза, міді, поліетиленоксидів в широкому класі практично важливих об'єктів різними варіантами спектрофотометричного, екстракційно-спектрофотометричного, екстракційно- і сорбційно-атомно-абсорбційного, екстракційно-сорбційно-спектрофотометричного методів. Розроблено раціональний підбір аніона і розчинника для каталізаторів електрохімічного визначення газів - відновників у повітрі.

5. Показані перспективи розробки методик визначення титану, германію, неіонних ПАР, амінів різної будови (в тому числі з хіральним та ароматичним розпізнаванням) шляхом раціональної підборки "допоміжних" по відношенню до власне краун-сполук параметрів: віддалених замісників, аніона, розчинника, температури etc.

СПИСОК РАБОТ:

1. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю. Экстракция однозарядных катионов металлов в виде смешанных комплексов с дибензо-18-краун-6 и бромфеноловым синим. Ж.неорг.химии. - 1980-25-N4-с.1064-1067.
2. Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В. Маскирование меди и кобальта азотсодержащим макроциклическим реагентом. Ж. аналит. химии, - 1981-36- N I - с.83-85.
3. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Столярчук Т.А. Экстракционно-фотометрическое определение калия в виде разнолигандного комплекса с дибензо-18-краун-6 и тропеолином 00. Ж. аналит. химии -1981 -36 - N 9 - с.1719-1721.
4. Назаренко А.Ю., Столярчук Т.А. Экстракция однозарядных катионов металлов в виде смешанных комплексов с дибензо-18-краун-6 и анионами азокрасителей. Ж.неорган. химии - 1982 - 27, N 2 - с.443-447.
5. Назаренко А.Ю. Фотометрическое определение меди в виде комплекса с макроциклическим полиамином Укр. хим.ж. - 1982 - 48- N 3 - с.306-309.
6. Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В. О возможности применения азотсодержащих макроциклов в качестве экстракционных реагентов Орг.реагенты в аналитической химии (Перм ГУ) -1981 - 4 - с.66 -68.
7. Назаренко А.Ю. Экстракция разнолигандных комплексов меди с некоторыми макроциклическими аминами и хелатообразующими анионами. Изв.вузов СССР.Химия и хим.техн. - 1982- 25, N5- с.598-600
8. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Алексеев Н.П. Изучение комплексов металл - дибензо-18-краун-6 - сульфоталеиновый краситель с применением планирования эксперимента. Ж. неорган. химии - 1982 - 27 - N 5 -с.1117-1120
9. Липковская Н.А., Назаренко А.Ю. Применение методов планирования эксперимента при определении состава комплексов методом изомольной серии. Ж. неорган. химии - 1982 - 27 - N 7 - с.1632-1635.
10. Назаренко А.Ю., Волошин Я.З. Определение железа в виде макроциклического комплекса с нитоксимом и борной кислотой Ж. аналит.химии - 1982 - 37 - N 8 - с.1469-1472.
11. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Алексеев Н.П. Экстракция однозарядных катионов металлов в виде смешанных комплексов с 18-краун-6 и анионами азокрасителей. Докл. АН УССР - 1982 - N 12

-с.48-51.

12. Алексик Н.П., Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В. Сравнительное изучение экстракции смешаннолигандных комплексов металлов с дибензо-18-краун-6 и анионами сульфоталеионовых красителей. Ж.аналит. химии - 1982- 37 - N 12 - с.2147-2150.
13. Симоненко В.И., Осадчая В.Ф., Назаренко А.Ю. Экстракция разнолигандных комплексов меди с макроциклическими аминами и некоторыми азолами Вестн. КГУ - 1982 - 23 - с.26-28.
14. Назаренко А.Ю. Экстракция разнолигандных комплексов металлов с дибромдибензо-18-краун-6 и анионами красителей. Укр.хим. ж., -1983 -49- N 3 - с.279-281.
15. Пятницкий И.В., Алексик Н.П., Назаренко А.Ю. Влияние растворителей на экстракцию металлов с дибензо-18-краун-6 и сульфоталеиновыми красителями. Укр. хим. ж. - 1983 - 49 - N 3 - с.276-279.
16. Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Алексик Н.П. Экстракционно-фотометрическое определение поливинилпирролидонов и их производных макроциклического и ациклического строения. Химия и техн. воды -1983 - 5 - N3 - с.224-225.
17. Назаренко А.Ю., Титаренко Т.А. Экстракция разнолигандных комплексов меди с 14-членными тетраазамакроциклическими лигандами и роданидом (перхлоратом). Укр.хим. ж. - 1983 - 49 - N 6 -с.630-633.
18. Сухан В.В., Горлач В.Ф., Назаренко А.Ю., Пилипенко Л.Е., Кладь Н.В. Экстракция комплексов меди, кобальта никеля с макроциклическими тетрааминами и карбоновыми кислотами. Укр. хим. ж. - 1983 - 49 - N9 - с.956-960.
19. Назаренко А.Ю., Бых Т.А. Экстракция разнолигандных комплексов меди, кобальта и никеля с тетраазамакроциклическими лигандами и анионами азокрасителей. Ж.аналит. химии, - 1983 - 38 - N II -с.1946 - 1949.
20. Назаренко А.Ю., Тананайко М.М., Тодрадзе Г.А. Комплексные катионные ПАВ - новый тип поверхностно-активных реагентов для фотометрического анализа. Докл. АН УССР - 1983 - NII - с.50-52.
21. Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В., Нижник З.З. Экстракция хлороформом комплексов металлов с 15-краун-5 и пикрат-ионом. Ж. неорган. химии -1983 - 28 - NII -с.2886 -2889.
22. Алексик Н.П., Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение свинца, калия и

- таллия в виде соединений с 18-краун-6 и анионами красителей
Ж.аналит. химии - 1983- 38 - N 12 - с.2176-2180.
23. Назаренко А.Ю. Поиск экстремума путем проведения нескольких серий экспериментов на примере метода изомольярных серий. Зав. лабор. - 1984- 50 - N 3 - с.47-49.
24. Назаренко А.Ю., Лоскучерявая И.Н. Экстракция разнолигандных комплексов меди, никеля и кобальта с макроциклическими аминами и бета-дикетонами. Изв. вузов СССР. Химия и хим.техн. - 1984 - 27 - N6-с.639 - 644.
25. Назаренко А.Ю., Бурда Л.А. Фотометрическое определение меди с 5,7,7,12,14,14-гексаметил- I,4,8,11- тетраазациклотетрадеканом. Орг.реагенты в анал. химии (Пермь ГУ) - 1983 - 5 - с.68-72.
26. Назаренко А.Ю., Нижник З.З. Сравнительное изучение экстракции аминов хлороформными растворами 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в присутствии метанилового желтого. Ж.аналит. химии - 1984 - 39 - N7 - с.1308- 1312.
27. Назаренко А.Ю., Монастырский А.И., Ястрембович П.Б. Экстракция хлороформом ионных ассоциатов катион металла - полиэтиленгликоль -анион метанилового желтого. Укр. хим. ж. - 1984 - 50 - N7 -с.738-742.
28. Назаренко А.Ю. Модель селективного фильтра К-канала. Биофизика 1984 - 29,N4 - с.607-609.
29. Назаренко А.Ю. Экстракция двухзарядных катионов в виде разнолигандных комплексов с дибензо-18-краун-6 и тропеолином 00. Вест. КГУ - 1984 - 25 - с.42-44.
30. Назаренко А.Ю. Расширение возможностей метода непрерывных изменений и метода треугольной диаграммы на примере системы металл -дибензо-18-краун-6 - метаниловый желтый. Ж. неорган. химии - 1984 -29 - N 8 - с.1920-1923.
31. Назаренко А.Ю., Волошин Я.З. Борсодержащие комплексы железа(II) с циклогександиондиоксимом Ж. неорган. химии - 1984 - 29 - N 7 -с.1776 - 1780.
32. Назаренко А.Ю., Пинаева С.Г., Кривонос Л.В. Разнолигандные комплексы цинка, кадмия и кобальта с макроциклическими тетрааминами и тиоцианат-ионом. Укр. хим. ж. - 1985 - 51 - N1 - с.6-9.
33. Волошин Я.З., Назаренко А.Ю., Трачевский В.В. Борсодержащие α -диоксиматные комплексы железа(II). Укр.хим.ж. - 1985 - 51 - N2 -с.121-124.

34. Назаренко А.Ю. Определение титана(IV) и германия(IV) дисульфобензилфлуороном и комплексным катионным ПАВ Ж. аналит. химии - 1985 - 40 - N 5 - с.828 - 833.
35. Назаренко А.Ю., Леоненко В.И. Экстракционно-фотометрическое определение свинца в сплавах в виде комплекса с 18-краун-6 и метаниловым желтым. Вест. КГУ - 1985 - 26 - с.66-68.
36. Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В., Сичкарь Н.Е. Применение реакции меди с 14-членными тетраазамакроциклами в анализе сплавов Ж.аналит. химии - 1985 - 40 - N 8 - с.1423-1426.
37. Волошин Я.З., Назаренко А.Ю. Кинетика темплатного синтеза и разложения макробикарбонического комплекса железа(II). Докл. АН УССР - 1985 - N 10 - с.33-36.
38. Назаренко А.Ю., Гуриченко Н.И. Влияние ионного фона на экстракцию 18-краун-6 и его комплексов с калием и свинцом. Укр. хим. ж., - 1986- 52 - N1 - с.52-56.
39. Польшин Э.В., Тихтенко С.И., Трачевский В.В., Назаренко А.Ю., Волошин Я.З. Влияние природы лиганда на строение и спектры борсодержащих диоксиматов железа(II). Коорд. химия - 1987 - 13 - N1 - с.96-99.
40. Ковальчук Т.В., Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю., Когет Т.О., Ветютнева Н.О. Экстракционно-фотометричне визначення КС1 в полііонних розчинах для ін'єкцій. Фарм. журнал 1986- N6- с.43- 47.
41. Назаренко А.Ю., Пятницкий И.В. Экстракция хлороформом комплексов щелочноземельных металлов и свинца с полиэтиленгликолями и анионами пикриновой кислоты и метанилового желтого. Ж. неорган. химии - 1987 -32 - N 4 - с.1006-1010.
42. Назаренко А.Ю., Кривиковский О.И., Сухан В.В. Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфигов 18-краун-6 и ПЭГ-1500. Ж. неорган. химии - 1987 - 32 - N 9 - с.2233-2237.
43. Липковская Н.А., Назаренко А.Ю. Кинетика окисления комплекса никеля с 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазазациклотетрадека-4,11- диеном в сильнощелочных растворах. Укр. хим. ж. - 1987 - 53- N 12 - с.1248-1252
44. Агеева В.В., Назаренко А.Ю. Экстракция комплексов меди и никеля с 14-членными тетраазамакроциклами и бромтимоловым синим. Вестн. КГУ -1987 - 28 - с.27-30
45. Назаренко А.Ю. Реакция олова с дисульфобензилфлуороном в присутствии катионного комплексного ПАВ. Ж.аналит. химии - 1988 - 43 - N 2 -с.269 - 273.

46. Назаренко А.Ю., Пинаева С.Г. Галогенидные комплексы цинка, кадмия, ртути и висмута с 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом. Вест. КГУ - 1988 - 29 - с.23-26.
47. Назаренко А.Ю., Бойко В.Н., Гогоман И.В., Шупак Г.М. Экстракционные свойства трифторметилсульфонилфенолов Ж. общ. химии -1988 -58- №6 - с.1389-1394.
48. Сухан В.В., Монастырский А.И., Крониковский О.И., Назаренко А.Ю. Экстракция свинца, никеля и меди в виде разнолигандных комплексов с 1,10-дихинолил-1,4,7,10-тетраоксадеканом и трихлорацетат-ионом. Укр. хим. ж. -1988-54 - N 4 - с.396-399.
49. К.Б.Яцимирский, В.В.Сухан, А.Ю.Назаренко, В.В.Павлищук, П.Е.Стрижак Экстракционное концентрирование и фотометрическое определение серебра с 1,4,7,10,13,16-гексатиациклооктадеканом. Док.АН СССР - 1988 - №5 - с.57-60.
50. Назаренко А.Ю., Липковская Н.А., Полуянович И.А. Взаимодействие меди с 14-членными тетраазамакроциклами в присутствии аскорбиновой кислоты. Укр. хим. ж. - 1988 - 54 - N 6 - с.578-582
51. Малиновский С.Т., Симонов Ю.А., Пинаева С.Г., Назаренко А.Ю. Строение тиоцианатных комплексов цинка с изомерами 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана. Ж. структ. химии. -1988 - N 4 - с.128-132.
51. Sukhan V.V., Nazarenko A.Yu. Extraction of metals with crown-compounds and organic acids anions. Moscow, ISEC'88 Conference Papers, v.4, p.49-52.
52. Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Липковская Н.А. Реакция между германием и дисульфобензилфлуороном в присутствии катионов металлов. Ж. аналит. химии -1988 - 43 - N 10 - с.1792 - 1799.
53. Сухан В.В., Крониковский О.И., Назаренко А.Ю. Аналитическое применение экстракции металлов в присутствии трихлорацетат-иона. Ж. аналит. химии - 1988 - 43 - N 11 - с.1953 - 1957.
54. Сухан В.В., Назаренко А.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение свинца в виде комплекса с 18-краун-6 и тропеолином 000-2 Изв. вузов. Химия и хим. техн. -1988- 31 - N12- с.39-42.
55. Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Велидченко Е.Д. Экстракция серебра в виде комплекса с 1,10-диаза-18-краун-6 и различными анионами Изв.вузов. Химия и хим. техн. - 1989 - 32 - N 9 - с.57-59
56. Сухан В.В., Назаренко А.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение свинца в сталях в виде комплекса с 18-краун-6.

- Метр. контроль в хим.-анал. лабораториях. Сб. статей. М.: Металлургия, 1989, с.52-54.
57. Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Крониковский О.И. Двухфазные экстракционные системы на основе ассоциатов трихлоруксусной кислоты с полиэфирами Укр.хим.ж. -1989- 55 -N II- с.1188- 1191.
58. Сухан В.В., Назаренко А.Ю., Михалык П.И. Сорбция ионов свинца дибензо-18-краун-6, иммобилизованом на пенополиуретане. Укр.хим.ж., -1990 - 56 - N I - с.44 -46.
59. Назаренко А.Ю., Сухан В.В., Крониковский О.И. Экстракция трихлорацетатов лантанидов хлороформом в виде комплексов с краун-эфирами Ж. неорг. химии - 1990 - 34 - N5 - с.1221-1225.
60. Y.Z.Voloshin, N.A.Kostromina, A.Yu.Nazarenko. Template synthesis and properties of macrocyclic boron-containing iron dioximates. Inorg.chim. acta - 1990 - v.170 - p.181-190.
61. Сухан В.В., Крониковский О.И., Назаренко А.Ю. Ассоциаты краун-эфиров с трихлоруксусной кислотой и их экстракция. Ж. общ.химии - 1990 - 60 - N 4 - с.911 -914.
62. Волошин Я.З., Назаренко А.Ю., Польшин Э.В., Тихтенко С.И., Костромина Н.А. Спектры и кинетика образования макробиициклических борсодержащих 4-метилниоксиматов железа Теор.эксп.химия, 1989, 25 - N3 - с.322-328.
63. Волошин Я.З., Назаренко А.Ю., Костромина Н.А. Применение корреляционных зависимостей при описании реакций переноса электрона с участием макробиициклических комплексов кобальта. Укр.хим.ж. - 1990 -56, N12 - с.1281-1287.
64. Назаренко А.Ю., Сухан В.В., Тимошенко В.М., Калинин В.И. Экстракция комплексов серебра с бензодитиакраун-эфирами и анионами красителей Ж. неорг.химии - 1990 - 34 - N II -с.2971-297
65. Симонов Д.А., Малиновский С.Т., Назаренко А.Ю. Кристаллическая структура соединения свинца с 1,4,7,10,13,16-гексаоксадиэнооктадеканом и трихлоруксусной кислотой Кристаллография - 1990 -35- N6 -с.1410-1414.
66. Максимова Н.П., Ветютнева Н.А., Назаренко А.Ю., Митченко Ф.А. Перспективы применения краун-эфиров для экстракционно-фотометрического определения щелочных металлов в лекарственных препаратах Фармация - 1990 - N 3 - с.75-78.
67. Назаренко А.Ю., Сухан В.В. Экстракция первичных аминов из сильнокислых растворов в виде катионных комплексов с краун-эфирами и анионом β -нафтолорама Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология

- 1991 - 34 - № 12 - с.39-42

68. Назаренко А.Д., Ветелнева Н.А. Экстракционно- фотометрическое определение натрия на основе комплексов с I5-краун-5 и анионами красителей. Фармация - 1991 - № 5 - с. 46-49.

69. Малиновский С.Т., Симонов Д.А., Назаренко А.Д. Кристаллическая структура соединения включения трилорацетата свинца(II) на основе I,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекана Кристаллография - 1992 -37 - № 1 - с.90-94.

70. Липковская Н.А., Сухан В.В., Назаренко А.Д., Чуйко А.А. Сорбционно-экстракционное концентрирование полиэфиров - эффективный прием подготовки к их определению методом твердофазной фотометрии. Х.анал. химии - 1992 - 47 - №8 - с.1310-1316.

71. Назаренко А.Д., Сухан В.В. Экстракция комплексов катионов с дивалоксигексано-I8-краун-6 и анионами Оранжа-2 и пикрата. Х.неорг. химии - 1992 -37 - №4 - с.950-953.

72. Стрельцова Н.Р., Бельский В.К., Назаренко А.Д., Крониковский О.И. Кристаллическая структура ассоциата I8-краун-6 с трихлоруксусной кислотой. Х.общ.химии - 1992 -62 № 1 - с.1598-1601.

73. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Nazarenko A.Y., Polshin E.V. Template Synthesis, Structure and Properties of Chlatrochelate Tin-containing Iron(II) Dioximates. Inorg.chim.acta 1991 V.185 P.83-91

74. Nazarenko A.Y., Izatt R.M., Lamb J.D., Desper J.M., Matysik B.E., Gelman S.H. Thermodynamics of copper (II) complexation by macrocyclic tetrathioethers in water methanol mixtures and acetonitrile. Inorg.Chem, 1992, 31,№9 - P.3990-3994.

75. Костромина Н.А., Волошин Я.З., Назаренко А.Д. Клатрохелаты: синтез, строение, свойства. Киев: Наук. думка, 1992.- 236 с.

76. Электрохимический датчик концентрации сероводорода. В.И.Сморчков, В.В.Сухан, А.В.Захарченко, А.Д.Назаренко, Н.И.Либанов. А.с. № 1760 859. Пат. решение от 17.04.1991 г.

77. Способ определения свинца в медных сплавах. Сухан В.В., Назаренко А.Д. А.с. № 1606929. Опубликовано в БИ №42 (1990)

78. Способ количественного определения полиоксигиеленовых соединений в растворах. Пятницкий И.В., Назаренко А.Д. А.с. № 1361155

79. Способ количественного определения неионных ПАВ. Сухан В.В., Назаренко А.Д., Липковская Н.А. А.с. № 1448253. Опубликовано в БИ № 48 (1988)

465166

АВ 27.138

АВ 27.138

Подп. к печ. 2 04. 93. Формат 60 × 84 $\frac{1}{2}$ Бумага Тин 62
Печ. офс. Усл. печ. л. 2 Уч.-изд. л. 1,6 Тираж 100
Зак. 3-3477

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Репина, 4.