



---

---

**2024**

---

# НАУКОВІ ПРАЦІ

## НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**Том 30 № 3**

*Журнал  
«Наукові праці Національного університету харчових технологій»  
видається з 1938 року*

КИЇВ ✦ НУХТ ✦ 2024

**Автоматизація та інформаційні технології**

*Новак М. С., Харкянен О. В.* Автоматизація процесу валідації методів визначення теплових показників вогнезахисних покриттів на конструкціях будівель харчової промисловості

**Біотехнології**

*Воронцов О. О., Середенко Є. І.* Біотехнологічні методи одержання хірургічних ізолюючих матеріалів

**Економіка, менеджмент і маркетинг**

*Овадиук В. О., Драган О. І.* Збереження і розвиток персоналу компаній харчової промисловості під час війни

*Гарастовська А. В., Пстухова О. М.* Стан і тенденції розвитку молочної галузі України

*Рудова А. Я., Скопенко Н. С.* Ризики при впровадженні соціально-відповідальних трудових практик на підприємствах харчової промисловості

*Страшинська Л. В., Гривківська О. В., Михайлик О. М.* Структурні деформації у виробництві сільськогосподарської продукції та їх наслідки для продовольчої безпеки України

*Мардар М. Р., Устенко І. А., Агунова Л. В.* Особливості маркетингового просування інноваційних м'ясопродуктів на споживчий ринок України

**Механічна та електрична інженерія**

*Пonomarenko В. В., Люлька Д. М., Якобчук Р. Л., Слюсенко А. М., Лементар С. Ю., Хитрий Я. С., Тимченко І. В.* Оптимізація конструкції вузлів підведення рідини в скруббер Вентурі на основі CFD досліджень

*Доломакін Ю. Ю., Беседа С. Д., Бабанова О. І., Породько П. В.* Дослідження гідродинаміки реакційної маси у реакторі-змішувачі

*Вольчин І. А., Гапонич Л. С., Шрайбер К. О.* Використання інформаційних технологій для створення методу розрахунку викидів CO<sub>2</sub> на теплових електростанціях

**Automation and information technologies**

7 *Novak M., Kharkianen O.* Automatization of validation methods of thermal performance determination of fire protection coatings applied on the covering structures of the food industry enterprises

**Biotechnologies**

22 *Vorontsov O., Seredenko E.* Biotechnological methods of obtaining surgical isolating materials

**Economy, Management and Marketing**

38 *Ovadiuk V., Dragan O.* Retention and development of personnel of food industry companies during the war

48 *Harastovska A., Pietukhova O.* Condition and development trends of the dairy industry in Ukraine

61 *Rudova A., Skopenko N.* Risks of implementing socially responsible labor practices in food industry companies

73 *Strashynska L., Hryvkiivska O., Mykhailiuk O.* Structural deformations in the production of agricultural products and its consequences for food security of Ukraine

83 *Mardar M., Ustenko I., Agunova L.* Peculiarities of marketing promotion of innovative meat products on the Ukrainian consumer market

**Mechanical and Electrical Engineering**

101 *Ponomarenko V., Liulka D., Yakobchuk R., Sliusenko A., Lementar S., Khitriy Ya., Tymchenko I.* Optimization of liquid supply nodes design in Venturi scrubbers based on CFD investigations

117 *Dolomakin Y., Beseda S., Babanova O., Porodko P.* Study of the hydrodynamics of the reaction mass in a mixer reactor

129 *Volchyn I., Haponych L., Shraiber K.* The use of information technology for developing a method for calculating CO<sub>2</sub> emissions from thermal power plants

## Харчові технології

## Food Technologies

- Сімахіна Г. О., Науменко Н. В., Михайлова Р. В., Маслійчук О. Б.* Концептуальні засади формування комбінованого харчового раціону для екстремальних умов життєдіяльності 144 *Simakhina G., Naumenko N., Mykhailova R., Masliyechuk O.* Conceptual background for composing the combined diet for people living in extreme conditions
- Данілова К. О., Гріненко І. Г., Грушецький Р. І.* Батаг як перспективна сировина для одержання спирту етилового і крафтових напоїв на його основі 156 *Danilova K., Hrinenko I., Hrushetskyi R.* Sweet potato as a promising raw material for producing ethyl alcohol and craft beverages based on it
- Кочубей-Литвиненко О. В., Дубівко А. С., Висоцький О. О.* Оцінювання цитотоксичності наночастинок ZnO альтернативним методом на білках плазми крові людини в умовах *in vitro* 167 *Kochubei-Lytvynenko O., Dubivko A., Vysotskyi O.* Evaluation of the cytotoxicity of ZnO nanoparticles using an alternative method on human plasma proteins *in vitro*
- Білик О. А., Черідніченко О. О., Бондаренко Ю. В., Файн А. В.* Використання кисломолочних продуктів у виробництві бездріжджових хлібобулочних виробів 175 *Bilyk O., Cheridnichenko O., Bondarenko Yu., Fain A.* Use of dairy products in the production of yeast-free bakery products
- Авдєєва Л. Ю., Макаренко А. А.* Вплив гідромеханічних і температурних факторів на динамічну в'язкість гарбузового пюре 189 *Avdieieva L., Makarenko A.* Influence of hydro-mechanical and temperature factors on the dynamic viscosity of pumpkin puree
- Камбулова Ю. В., Дудзінський О. В., Кохан О. О., Непійвода В. О.* Вивчення процесу структуроутворення цукеркової маси при виробництві помадних цукерок зі зворотними відходами 199 *Kambulova Yu., Dudzinskyi O., Kohan O., Nepiyvoda V.* Study of the process of structure formation of sugar mass in the production of fondant candies with return waste

## Хімічні науки

- Кроніковський О. І., Михалиук А. П., Кроніковська О. П., Стаднічук Н. О.* Особливості комплексоутворення та аналітичні характеристики ациклічних поліетерів 209 *Kronikovskii O., Mikhaliuk A., Kronikovska O., Stadnichuk N.* Complex formation characteristics and analytical properties of acyclic polyethers

**COMPLEX FORMATION CHARACTERISTICS AND ANALYTICAL PROPERTIES OF ACYCLIC POLYETHERS****O. Kronikovskii, A. Mikhaliuk, O. Kronikovska***National University of Food Technologies***N. Stadnichuk***L.I.Medved's research center of preventive toxicology, food and chemical safety, ministry of health, Ukraine (state enterprise)***Key words:***Crown ethers**Extraction**Metals**Complexation***Article history:**

Received 09.05.2024

Received in revised form  
23.05.2024

Accepted 07.06.2024

**Corresponding author:**

O. Kronikovskii

**E-mail:**

oleg.kronikovsky@gmail.com

**Citation:** Кроніковський О. І., Михалиук А. П., Кроніковська О. П., Стаднічук Н. О. (2024). Особливості комплексоутворення та аналітичні характеристики ациклічних поліетерів. *Наукові праці НУХТ*, 30(3), 209—216.  
DOI: 10.24263/2225-2924-2024-30-3-19

**ABSTRACT**

The complex formation of neutral ligands such as polyethylene glycol (PEG) with metal cations can be represented as follows. The flexible molecule of polyethylene glycol sequentially fills the solvation sphere of the cation, like the behavior observed in crown ethers. Evidently, the polymer chain itself becomes multiply charged in the process, as in the limiting case, every 6—8 oxygen atoms bind one cation. This leads to certain conformational changes in the chain. For example, in the case of polyethylene glycol binding salts, a decrease in intrinsic viscosity and an increase in polymer chain rigidity are observed, indicating an expansion of the ligand macromolecule coil during complex formation due to electrostatic repulsion between the metal cations. As the charge accumulates, the polymer molecule unfolds, attempting to adopt an extended chain conformation with crown-like complexes arranged along it. The electrostatic repulsion forces are partially offset by the screening effect of counterions, but at low salt concentrations, the anionic screening effect is insufficient to reduce the electrostatic potential that arises from cation binding, and the cations cannot be placed closely together on the chain. The stoichiometry of metal salt complexes with polyiodands is quite varied. For instance, the composition of PEG complexes with  $\text{HgCl}_2$  corresponds to a molar ratio of 1:1 (salt: monomer unit). The number of monomer units per binding site for salts such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  in methanol are 16.8, 12.3, 13.2, and 14.5, respectively, and increase with decreasing salt concentration. The binding constant of the salt significantly depends on the molar mass of PEG. Generally, the binding constant initially increases and then remains practically unchanged when the polymer's molar mass reaches around 1000—2000.

**DOI:** 10.24263/2225-2924-2024-30-3-19

## ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦИКЛІЧНИХ ПОЛІЕТЕРІВ

О. І. Кроніковський, А. П. Михалюк, О. П. Кроніковська

Національний університет харчових технологій

Н. О. Стаднічук

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя МОЗ України»

Комплексоутворення нейтральних лігандів типу ПЕГ з катіонами металів можна представити таким чином: гнучка молекула поліетиленгліколю послідовно заповнює сольватну сферу катіона так, як це відбувається у випадку краун-етерів. Вочевидь, що сам полімерний ланцюг при цьому багатократно заряджається, оскільки в граничному випадку кожні 6—8 атомів Оксигену зв'язують один катіон. Це спричиняє певні зміни в конформації ланцюга. Так, для поліетиленгліколю при зв'язуванні солей спостерігається зменшення характеристичної в'язкості, збільшення жорсткості ланцюга полімера, що свідчить про розширення клубка макромолекули ліганда при комплексоутворенні за рахунок електростатичного відштовхування між катіонами металу. З накопиченням заряду молекула полімера розгортається, стараючись прийняти конформацію витягнутого ланцюга з розміщеними на ньому крауноподібними комплексами. Дія сил електростатичного відштовхування частково компенсується екрануючим впливом протійонів, але вплив аніонного екранування при незначних концентраціях солі недостатній для зниження електростатичного потенціалу, який виникає при зв'язуванні катіонів, і катіони не можуть розміщуватися близько між собою в ланцюгу. Стехіометрія комплексів солей металів з поліподандами досить різноманітна. Наприклад, склад сполук ПЕГ з  $\text{HgCl}_2$  відповідає молярному співвідношенню — сіль: ланка 1 : 1. Кількість ланок, що припадають на одне місце зв'язування солей  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  в метанолі, складає, відповідно, 16,8; 12,3; 13,2; 14,5 і зростає при зменшенні концентрації солі. Константа зв'язування солі значною мірою залежить від молярної маси ПЕГ. Як правило, константа зв'язування спочатку зростає, а коли молярна маса полімеру досягає 1000—2000 — лишається практично незмінною.

**Ключові слова:** краун-етери, екстракція, метали, комплексоутворення.

**Постановка проблеми.** При розробці ефективних методик розділення та визначення катіонів металів в об'єктах навколишнього середовища досить часто використовується рідинна екстракція. Селективність екстракції значною мірою залежить від правильності підбору реагентів, розчинників та умов проведення процесу. Досить селективними реагентами при вилученні ряду металів зарекомендували себе макроциклічні краун-етери (Pavithran, Varma, & Reddy, 2003). У випадку жорстких катіонів лужних і лужноземельних металів спостерігаються сильні кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів і від-

повідністю розмірів порожнини краун-етера діаметра катіона-комплексоутворювача та між стійкістю внутрішньосферних комплексів у воді і значеннями констант екстракції органічними розчинниками — чим вища стійкість комплексів у воді, тим легше вони переходять в органічну фазу (Vogtle, & Weber, 1985; Hiraoka, 1986).

Серед широко досліджуваних натепер краун-етерів досить цікавими є ациклічні довголанцюгові сполуки з великою кількістю донорних атомів — так звані поданди. Серед них, у свою чергу, можна виділити тип сполук, які є розкритоланцюговими аналогами краун-етерів — поліетиленгліколі (ПЕГ) та їх етери, склад яких виражається загальною формулою  $R-O-[-CH_2-CH_2-O-]_n-R$  (Bader, & Bukhram, 2014). За селективністю вони, зазвичай, поступаються макроциклічним і макробіциклічним лігандам, однак у ряді випадків проявляють себе як ефективні екстракційні реагенти (Натрус, Кривошеєва, Ламазян, & Брюзгіна, 2018). Систематичне вивчення комплексоутворюючих властивостей цих сполук почалося після відкриття краун-етерів, хоча своє практичне застосування вони знайшли значно раніше (Назаренко, Крониковский, & Сухан, 1987).

Дослідженню закономірностей в таких екстракційних системах і присвячена пропонована стаття.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Унікальні властивості ПЕГ, пов'язані з їх здатністю утворювати комплексні сполуки зі значною групою різних за розмірами катіонів, які характеризуються високою спорідненістю до Оксигену, зумовлюються накладанням таких факторів, як висока донорна активність атомів Оксигену, полідентатність, здатність до корпоративної взаємодії та гнучкість ланцюга (Hiraoka, 1986; Васильєва, Горліченко, Шевченко, Шепеліна, & Ганін, 2009). Стійкість комплексів ПЕГ і їх йонна селективність можуть змінюватися в широких межах (Sung, Moorthy, Song, & Ha, 2014). Комплексоутворення в таких системах проходить, зазвичай, швидше, а псевдопорожнина конформаційно більш гнучка, ніж у відповідних макроциклів (Gagabe, Satoh, Satoh, & Sawada, 2006).

Здатність поліетиленгліколей та їх етерів утворювати комплексні сполуки зі значною кількістю катіонів металів і таким чином значно збільшувати розчинність мінеральних солей у неполярних органічних розчинниках стала передумовою для розробки методів екстракційного вилучення, розділення та концентрування катіонів металів у присутності ПЕГ (Сухан, Крониковский, & Назаренко, 1988). Комплексоутворююча та екстракційна ефективність лінійних поліетерів значною мірою залежить від їх концентрації, природи розчинника і протийона, а також температури (Симонова, Дубровина, & Морозова, 2009).

**Мета статті** полягає в дослідженні екстракційно-аналітичних характеристик комплексів карбоксилатів металів з дешевими ациклічними довголанцюговими поліетерами з метою підбору умов кількісної і разом з тим селективної екстракції цих комплексів для розробки методик вилучення та подальшого визначення відповідних металів в різних об'єктах. Можливість розробки таких методик може бути передбачена, якщо відомі кількісні характеристики стійкості сполук — константи стійкості, а в екстракційних системах — константи екстракції, а також чинники, що впливають на ці величини. Методології визначення та аналізу цих величин присвячене пропоноване дослідження.

**Матеріали і методи.** Розчини ПЕГ-400, ПЕГ-600, ПЕГ-1000 («Loba Feinchemie»), ПЕГ-1500 («Merck»), Triton X-305 («Ferak»), Криптофіксу-5 готували за точною наважкою. Вихідні розчини нітратів металів «х.ч.» стандартизували комплексометрично. Розчин трихлорацетатної кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Хлороформ очищали багаторазовим промиванням водою.

Вміст металів у водній та органічній фазах визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн-3П-1» (полум'я пропан-бутан — повітря). Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО «Семі» (м. Суми). Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі ЕВ-74 зі скляним електродом.

**Викладення основних результатів дослідження.** Ми виявили, що, як і 18-краун-6, дешевий ациклічний поліестер ПЕГ-1500, який містить в середньому 35 поліоксетиленових ланок, також здатний кількісно вилучати в органічну фазу плумбум трихлорацетат. Оскільки величина константи стійкості  $\beta_L$  комплексу Плумбуму з ПЕГ—1500 у водній фазі відносно незначна ( $M^{n+}_B + L_B \leftrightarrow ML^{n+}_B$ ;  $\beta_L = [ML^{n+}]_B / [M^{n+}]_B [L]_B$ ), а константа розподілу ПЕГ—1500 між органічною та водною фазами ( $L_B \leftrightarrow L_O$ ;  $P_L = [L]_O / [L]_B$ ) значно вища ( $P_L = 25$ ) (Atanassova, & Dukov, 2005), ніж для 18-краун-6, то концентрацією бінарних комплексів  $PbPEG^{2+}$  у водній фазі можна знехтувати.

Тоді реакцію утворення в органічній фазі екстрагованої комплексної сполуки можна записати у вигляді рівняння:



Константа рівноваги цього процесу являє собою загальну константу екстракції:

$$K_{ex} = [PbLA_2]_O / [Pb^{2+}]_B [L]_O [A^-]_B^2.$$

Для розрахунку констант екстракції комплексів металів з поліестерами необхідно мати значення рівноважних концентрацій, присутніх у системі компонентів.

Якщо припустити, що метал переходить в органічну фазу виключно у вигляді комплексу  $MLA_n$ , то рівноважну концентрацію цього комплексу в органічній фазі після екстракції можна визначити, знайшовши відповідним інструментальним методом вміст металу в органічній фазі.

Розрахунок рівноважної концентрації краун-етера проводимо, зважаючи на те, що за умов рівноваги загальна концентрація ліганда складає:

$$C_L = [L]_O + [L]_B + [ML^{n+}]_B + [MLA_n]_O;$$

$$[L]_B = [L]_O / P_L;$$

$$[ML^{n+}]_B = \beta_L [M^{n+}]_B [L]_O / P_L;$$

$$C_L = [L]_O + [L]_O / P_L + \beta_L [M^{n+}]_B [L]_O / P_L + [MLA_n]_O, \text{ звідки}$$

$$[L]_O = (C_L - [MLA_n]_O) P_L / (1 + P_L + \beta_L [M^{n+}]_B).$$

При розрахунку рівноважної концентрації карбоксилат-йона зважаємо, що за умов рівноваги загальна концентрація карбонової кислоти при відсутності її димеризації дорівнює:

$$C_{HA} = [A^-]_B + [HA]_B + [HA]_O + n[MLA_n]_O;$$

$$[HA]_O = [HA]_B + P_{HA};$$

$$[HA]_B = [H^+]_B [A^-]_B / K_{HA};$$

$$C_{HA} = [A^-]_B + (1 + P_{HA}) [H^+]_B [A^-]_B / K_{HA} + n[MLA_n]_O, \text{ звідки}$$

$$[A^-]_B = C_{HA} - (1 + P_{HA}) [H^+]_B [A^-]_B / K_{HA} - n[MLA_n]_O.$$

Розрахунок рівноважної концентрації металу базується на тому, що за умов рівноваги загальна концентрація металу рівна:

$$C_M = [M^{n+}]_B + [ML^{n+}]_B + [MLA_n]_0.$$

Оскільки в екстракційній системі з ПЕГ—1500  $[M^{n+}]_B > [ML^{n+}]_B$ , то для розрахунку константи екстракції  $K_{ex}$  необхідно мати значення  $[M^{n+}]_B$ :

$$[M^{n+}]_B = (C_M - [MLA_n]_0)(1 + P_L + \beta_L[M^{n+}]_B)/(1 + P_L + \beta_L([M^{n+}]_B + C_L - [MLA_n]_0)).$$

Розраховані таким чином значення  $K_{ex}$  наведені в табл. 1.

**Таблиця 1. Термодинамічні константи екстракції комплексів  $PbL(TXA)_2$  різними розчинниками**

Розчинник	18-краун-6		ПЕГ-1500	
	$P_L$	$\lg K_{ex}$	$P_L$	$\lg K_{ex}$
$CHCl_3$	6,3	8,02	25	4,2
$CH_2Cl_2$	4,5	8,30		4,6
$C_2H_4Cl_2$	1,1	8,21		4,5

Нітратні комплекси металів в присутності ПЕГ-1500, на відміну від 18-краун-6, в органічну фазу практично не вилучаються.

Своєрідним є вплив розчинника на значення констант екстракції комплексу  $PbL(TXA)_2$ . Величина  $\lg K_{ex}$  зростає в ряду  $CHCl_3 < C_2H_4Cl_2 < CH_2Cl_2$ ; при цьому різниця в  $K_{ex}$  для різних за природою розчинників ледве перевищує похибку експерименту. Цей же ряд спостерігається для екстракції комплексів Плюмбуму з 18-краун-6 та поліетиленгліколями в присутності пірат-аніонів чи органічних барвників (Bond, Dietz, & Chiarizia, 2000; Rehman Ali, Anwar, & Yawar, 2006). В той же час у випадку аніонів пікрату та метанілового жовтого при заміні  $C_2H_4Cl_2$  на  $CHCl_3$  і  $CHCl_3$  на  $CH_2Cl_2$  константа екстракції збільшується приблизно на порядок, тоді як для трихлорацетату ці зміни значно менші. Варто відмітити, що для системи плюмбум нітрат — дициклогексил-18-краун-6 оптимальним розчинником виявився  $CHCl_3$ ; інші хлорорганічні розчинники екстрагували Плюмбум значно гірше. Тож плюмбум трихлорацетат займає проміжне положення між нітратом і пікратом як у ряду абсолютних значень констант, так і з огляду на закономірність зміни констант екстракції при заміні розчинника.

Більш міцні комплекси з металами утворюють ациклічні ліганди з функціональними групами на кінцях поліоксиетиленового ланцюга. Так, рідкоземельні елементи екстрагуються в присутності Криптофіксу-5 — поліетеру з кінцевими хінолільними групами (Rehman, Ali, Anwar, & Yawar, 2006). Ми дослідили екстракційну здатність аналога Криптофіксу-5 з більш коротким ланцюгом — 1,10-дихіноліл-1,4,7,10-тетраоксадекану ( $L^*$ ). Цей реагент має 6 донорних атомів (як і 18-краун-6), але на відміну від 18C6 два донорних атоми є атомами Нітрогену.

Було виявлено, що в присутності  $L^*$  і трихлорацетат-йону Плюмбум переходить в органічну фазу в широкому інтервалі рН. Наряду з  $Pb^{2+}$  в таких умовах у різній мірі також екстрагуються йони Купрум, Кобальту і Нікелю.

Методом зміщення рівноваги визначено склад екстрагованих комплексів. У

досліджуваній області концентрацій домінують комплекси складу  $ML^*A_2$ . Реакцію їх утворення можна записати аналогічно утворенню комплексів з ПЕГ—1500:



звідки

$$K_{ex} = [ML^*A_2]_o / [M^{2+}]_B [L^*]_o [A^-]_B^2,$$

де  $[L^*]_o = C_{L^*} - [ML^*A_2]_o$ ;  $[A^-]_B = C_A - 2[ML^*A_2]_o$ ;  $[ML^*A_2]_o \cdot 100/C_M = R(\%)$ .

Слід відмітити, що в нейтральному та лужному середовищі ( $pH > 4$ ) реагент  $L^*$  повністю розподіляється в органічну фазу в нейтральній формі, а в більш кислих розчинах у хлороформ переходить асоціат  $L^*H^+A^-$ .

Зважаючи на експериментально отримані значення концентрацій металів у водній і органічній фазах при різних концентраціях компонентів, розраховані значення  $K_{ex}$  досліджуваних комплексів (табл. 2).

*Таблиця 2. Розрахунок констант екстракції трихлорацетатних комплексів  $ML^*A_2$  ( $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_A = 0,522$  моль/л;  $pH = 6,3$ )*

Метал	$C_L \cdot 10^3$ ; моль/л	R, %	$lg K_{ex}$
Pb	0,6	39	4,05
	1,0	57	4,06
	1,4	70	4,09
	1,8	78	4,11
	Сер. 4,07 ± 0,03		
Cu	0,6	12	3,02
	1,0	17	2,96
	1,8	30	3,03
	3,0	42	3,02
	4,0	50	3,02
	5,6	58	3,01
Сер. 3,01 ± 0,02			
Ni	4,0	15	2,22
	6,0	20	2,19
	8,0	25	2,18
	12,0	34	2,21
Сер. 2,20 ± 0,02			
Co	4,0	7	1,84
	8,0	13	1,84
	12,0	19	1,87
	16,0	24	1,86
Сер. 1,85 ± 0,02			

Видно, що в ряду 3d-перехідних елементів екстракція зростає  $Co < Ni < Cu$ , тобто виконується ряд стійкості Ірвінга-Вільямса. Ще більш високе значення  $lg K_{ex}$  спостерігається для Плюмбуму. Близьке значення ( $4,2 \pm 0,1$ ) було отримане для  $lg K_{ex}$  плюмбум трихлорацетату довголанцюговим поліетером ПЕГ—1500 (табл. 1). Константи екстракції коротколанцюговими поліетиленгліколями з довжиною ланцюга 3—5 поліоксиетиленових ланок на декілька порядків нижчі (Dikov, & Atanassova, 2003). В той же час 3d-перехідні елементи в системі поліетиленгліколь-трихлорацетат помітною мірою не екстрагуються. Таким чином, введення в

молекулу реагента двох кінцевих хінолільних груп призвело до значного покращення екстракції, хоча й знизило селективність вилучення Плюмбуму.

Електронні спектри поглинання комплексів  $ML^*A_2$  в хлороформі (виміряні в присутності надлишку металу у водній фазі) лише незначною мірою відрізняються від спектра  $L^*$  ( $\lambda_{\max} = 290$  нм):  $\lambda_{\max} = 295$  нм (Cu);  $\lambda_{\max} = 305$  нм (Co, Pb). Цим вони суттєво відрізняються від спектрів оксихінолінатів металів, у яких через йонізацію оксигрупи лінія поглинання зміщується приблизно до 400 нм. У спектрі комплексу Купруму спостерігається лінія низької інтенсивності ( $\lambda_{\max} = 660$  нм), що відповідає d-d-переходу йона  $Cu^{2+}$ . Ця лінія розміщена практично там же, де й лінія поглинання комплексу  $Cu(NH_3)_2^{2+}$  (660 нм), але значно відрізняється від ліній поглинання  $Cu(NH_3)_2^{2+}$  (750 нм) та  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  (800 нм) (Lehn, Atwood, Davies, MacNicol, & Wogtle, 1996). Таке порівняння дає змогу зробити висновок про координацію обох атомів Нітрогену і в комплексі  $CuL^*A_2$ . Лінії d-d-переходів для комплексів  $NiL^*A_2$  та  $CoL^*A_2$  не спостерігаються через їх низьку інтенсивність порівняно з лінією поглинання ліганда.

## Висновки

Унікальні властивості ПЕГ, пов'язані з їх здатністю утворювати комплексні сполуки зі значною групою різних за розмірами катіонів, які характеризуються високою спорідненістю до Оксигену, зумовлюються накладанням таких факторів, як висока донорна активність атомів Оксигену, полідентатність, здатність до корпоративної взаємодії та гнучкість ланцюга, наявність функціональних груп на кінцях поліоксиетиленового ланцюга. Стійкість комплексів ПЕГ і їх йонна селективність можуть змінюватися в широких межах. Комплексоутворення в таких системах проходить, зазвичай, швидше, а псевдопорожнина конформаційно більш гнучка, ніж у відповідних макроциклів.

## Література

- Васильєва, М. Г., Горліченко, М. Г., Шевченко, С. В., Шепеліна, С. І., & Ганін, Е. В. (2009). Особливості утворення комплексів «хазяїн-гість» краун-етерів з НН-протондонорними молекулами. *Вісник Одеського державного екологічного університету*, 08, 239—244.
- Назаренко, А. Ю., Крониковский, О. И., Сухан, В. В. (1987). Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ—1500. *Журнал неорганической химии*, 32(9), 2233—2237.
- Нагрус, Л. В., Кривошесва, О. І., Ламазян, Г. Р., & Брюзгіна, Т. С. (2018). Вплив модифікації технології екстракції речовини в апараті Соклета на вміст жирних кислот. *Медицина України*, 1—2, 18—23.
- Симонова, Т. Н., Дубровина, В. А., Морозова, И. А. (2009). Экстракционное концентрирование и спектрофотометрическое определение Палладия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином с водорастворимыми реагентами. *Вопросы химии и химической технологии*, 5, 80—85.
- Сухан, В. В., Крониковский, О. И., & Назаренко, А. Ю. (1988). Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона. *Журнал аналитической химии*, XLIV, (11), 1953—1958.
- Atanassova, M., Dukov, I. L. (2005). Crown ethers as synergistic agents in the solvent extraction of trivalent lanthanoids with thenoyltrifluoroacetone. *Separation Science and Technology*, 40, 1103—1113. DOI: 10.1081/SS-200049855.

Bader, Nabil, & Bukhzam, Ali (2014). Crown Ethers: Their Complexes and Analytical Applications. *Journal of Applicable Chemistry*, 3(1), 237—244. [https://www.researchgate.net/publication/317398327\\_Crown\\_Ethers\\_Their\\_Complexes\\_and\\_Analytical\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/317398327_Crown_Ethers_Their_Complexes_and_Analytical_Applications).

Bond, A. H., Dietz, M. L., & Chiarizia, R. (2000). Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: A review of crown ether—containing systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3442—3464. DOI: 10.1021/ie000356j.

Dukov, I. L., & Atanassova, M. (2003). Effect of diluents on the synergistic solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone and quaternary ammonium salt. *Hydrometallurgy*, 68, 89—96. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00171-8.

Gagabe, F. G., Satoh, Y., Satoh, K., & Sawada, K. (2006). Crown ethers as synergist in the 2-thenoyltrifluoroacetone extraction of lanthanoids in 1,2-dichloroethane. *Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly*, 137, 1015—1025. DOI: 10.1007/s00706-006-0503-3.

Hiraoka, M. (1986). Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company.

Lehn, M., Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Wogtle, F. (1996). Comprehensive supramolecular chemistry. Oxford-New York-Tokyo: Pergamon, 1—11.

Pavithran, R., Varma, R. L., & Reddy, M. L. P. (2003). Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone and crown ethers. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 21, 797—813. DOI: 10.1081/SEI-120025924.

Rehman, H., Ali, A., Anwar, J., & Yawar, W. S. (2006). Synergistic extraction of Ce(III), Eu(III) and Tm(III) with a mixture of picrolonic acid and benzo-15-crown-5 in chloroform., *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 267, 421—425. DOI: 10.1007/s10967-006-0065-1.

Soo Park Sung, Madhappan Santha Moorthy, Hyun-Jin Song, Chang-Sik Ha. (2014). Functionalized mesoporous silicas with crown ether moieties for selective adsorption of lithium ions in artificial sea water. *J Nanosci Nanotechnol*, 14(11), 8845—8851. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25958615/>.

Vogtle, F., & Weber, E. (1985). Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Synthesis, Structures, Applications. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.