

Кафедра аналітичної хімії під керівництвом д.х.н., проф.Сухана В. В. (1985–2000 рр.)

У зв'язку з поважним віком П'ятницького І. В. (працював на посаді професора кафедри до 15.06.1987 р.) на посаду завідувача кафедри аналітичної хімії у 1985 р. призначено д. х. н., проф. Сухана В. В. (фото 100, 101), який очолив Київську наукову школу академіка А. К. Бабка з аналітичної хімії – “Хімія комплексних сполук і застосування їх в аналізі”.



Фото 100.Сухан В. В.

Сухан Василь Васильович (23.08.1936 р., с. Чинадієво Мукачівського району Закарпатської області), хімік-аналітик, доктор хімічних наук, професор. 1958 р. закінчив хімічний факультет Ужгородського університету, 1963 р. – аспірантуру відділу полімерів Інституту фізіології рослин АН УРСР. У Київському університеті: 1963 р. – інженер хімічного факультету, асистент кафедри аналітичної хімії, 1964 р. – старший викладач, 1968 р. – доцент, з 1981 р. – професор, 1986–2000 рр. – завідувач кафедри аналітичної хімії, 1986–1997 рр. – декан хімічного факультету.

Кандидатська дисертація “Дослідження взаємодії солей з неелектролітами у розчині методами фізико-хімічного аналізу” (1963 р.), докторська дисертація “Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями” (1980 р.), присвоєно ченезвання доцента (1968 р.), професора (1983 р.). 1986–2000 рр. – очолював Київську наукову школу академіка А. К. Бабка з аналітичної хімії – “Хімія комплексних сполук і застосування їх в аналізі”. Розробляв аналітичні методи контролю вмісту металів у різних об'єктах аналізу, що ґрунтуються на реакціях комплексоутворення з неорганічними й органічними лігандами в екстракційних та сорбційних системах; розділення, концентрування і наступне визначення мікрокомпонентів у розчинах. Досліджував зміни хіміко-аналітичних характеристик внутрішньоконкомплексних сполук металів з хромофорними реагентами в одно- та двофазових системах, у міцелярному середовищі поверхнево-активних речовин;

аналітичні аспекти застосування низькотемпературного полум'я пропан – бутан – повітря в атомно-абсорбційному аналізі для атомізації елементів; твердофазні органічні реагенти, адсорбційно іммобілізовані на поверхні високодисперсних кремнеземів або на пінополіуретані. Викладав “Електрохімічні методи аналізу”, базовий курс з аналітичної хімії. Підготував 9 кандидатів наук. 1996–2002 рр. – співголова, з 2003 р. – заступник голови Наукової ради з аналітичної хімії НАН України. Протягом багатьох років проводив велику науково-організаторську роботу з атестації державних стандартних зразків матеріалів чорної і кольорової металургії СРСР. Лауреат премії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (1991 р.), премії імені Тараса Шевченка КНУ імені Тараса Шевченка (1995 р.). Соросівський професор (1997 р.), Почесний доктор Ужгородського національного університету (2006 р.). Заслужений працівник освіти України (2009 р.), має нагрудний знак МОН України за розвиток вищої освіти “Петро Могила” (2006 р.). Автор близько 500 наукових праць, у тому числі 2 монографій, 1 підручника, 7 навчальних посібників, 38 авторських свідоцтв. Автор перекладів «Задачника з технічної хімії» (з німецької мови), «Задачника з аналітичної хімії» (з рос. мови). Головні праці: Аналитическая химия серебра. М., 1975 р. (у співавторстві); Маскирование и демаскирование в аналитической химии. Ленинград, 1990 р. (у співавторстві); Хімія. Посібник для вступників до вищих навчальних закладів. К., 1993 р. (у співавторстві); Аналітична хімія природного середовища. К., 1996 р. (у співавторстві); Основы хроматографического анализа. Навч. посіб. К., 2002 р. (у співавторстві).



Фото 101. Сухан Василь Васильович, Пилипенко Анатолій Терентійович, Скопенко Віктор Васильович

На фото 102 представлено автореферат докторської дисертації Сухана В. В. “Екстракція і застосування в аналізі різнометалевих комплексів металів з алифатическими монокарбоневими кислотами і органіческими азотсодержащими основами” (1980 р.). Захист дисертації відбувся 23.02.1981 р.

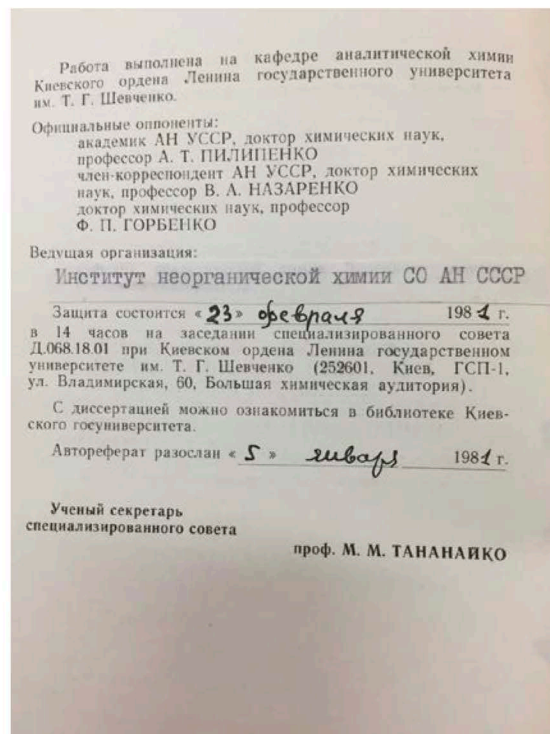
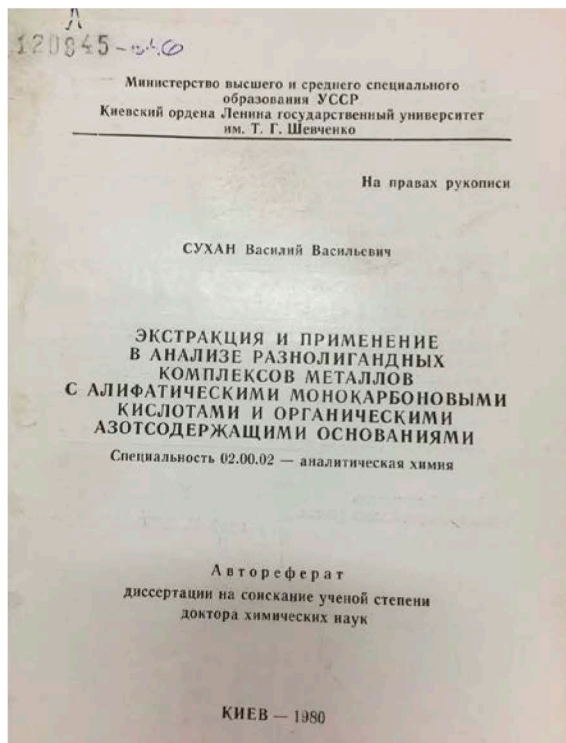


Фото 102. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук Сухана В. В. (1980 р.)

Нижче наводимо головні висновки з автореферату дисертації.

Дисертація відкриває новий науковий напрямок у практичному використанні екстракції амінокарбоксилатних комплексів в аналітичній хімії. Вперше всебічно вивчено вплив електродонорних добавок органічних азотомісних основ на екстракцію катіонів Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Sc, Y, La, Pb хлороформними розчинами індивідуальних карбонових та бромкарбонових кислот та розроблено нові методики екстракційного поділу елементів за допомогою монокарбонових кислот (МКК) та органічних основ.

Молекулярний стан МКК у хлороформі залежить від кількості вуглецевих атомів у їх молекулах: низькомолекулярна пропіонова кислота у неводному розчині практично повністю димеризована, а енантова (броменантова) кислота аж до концентрації 1 моль/дм³ не асоційована. Кислоти проміжної молекулярної маси – масляна, валеріанова і капронова, а також їх бромпохідні частково димеризовані у хлороформі. Визначено константи димеризації кислот та константи їх розподілу між хлороформом та водою й виведено рівняння для розрахунку розподілу мономерних молекул МКК між фазами.

Визначено константи розподілу піридину, 2-амінопіридину, хіноліну, н-бутил-, н-пропіл- та бензиламіну, фенантроліну та дипіридилу між хлороформом і водою та виведено загальні рівняння для

розрахунку розподілу молекулярних та протонізованих форм основ між фазами.

Методом ПМР встановлено, що аміни з МКК у неводному розчині вступають у міжмолекулярну взаємодію за допомогою водневого зв'язку з утворенням солей AmHA . Вперше вивчено розподіл солей органічних основ з МКК між хлороформом та водою залежно від рН водного розчину. Розподіл основ тим більше зміщений у бік неводної фази, чим вищими значеннями констант характеризується розподіл карбонових кислот. Визначено умовні константи розподілу низки солей.

Вперше введено загальні рівняння для обчислення концентрації солей у неводній фазі залежно від рН водного розчину, виходячи з умовних констант розподілу солей, основ і кислот, взятих окремо, та констант їх дисоціації, розподілу, димеризації та депротонізації відповідно. Розрахунки відані розподілу солей амінів з допомогою ЕОМ задовільно узгоджуються з експериментально знайденими величинами. Існує досить широка область рН, за якої органічні основи МКК знаходяться в хлороформі у вигляді солей, тобто екстракційними реагентами є солі AmHA .

Вперше вивчено вплив рН на екстракцію Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Sc, Y, La, Pb хлороформними розчинами індивідуальних карбонових та бромкарбонових кислот. Зі збільшенням молекулярної маси МКК зростають як кількість металів, що екстрагуються, так і ступінь екстракції одного і того ж елемента. Збільшення екстракції якісно корелюється з константами розподілу кислот – з їхнім зростанням екстракція покращується.

Залежність екстракції металу від рН корелюється з межами рН розподілу карбонових кислот у хлороформі. Проте, з аналітичного погляду екстракція металів одними лише МКК малоефективна. Методом зсуву рівноваги встановлено склад сполук, що екстрагуються, загальної формули $\text{MeA}_n \cdot 8\text{HA}$. Карбоксилатні комплекси сольватуються у хлороформі молекулами МКК. Сольватні числа комплексів змінюються залежно від концентрації та природи карбонової кислоти, причому при збільшенні їхньої молекулярної маси або зменшенні загальної концентрації сольватні числа зменшуються. Карбоксилатні метали схильні до реакцій полімеризації.

Вперше вивчено вплив рН на екстракцію Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Sc, Y, La, Pb хлороформними розчинами МКК у присутності піридину, хіноліну, 2-амінопіридину, н-бутиламіну, н-пропіламіну, бензиламіну, етилендіаміну, фенантроліну, дипіридилу та деяких інших амінів. При екстракції заліза як синергетичний ліганд використано антипірін. Вперше встановлено, що органічні основи суттєво покращують екстракцію карбоксилатів металів

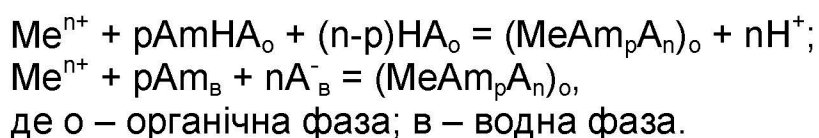
– збільшуються коефіцієнти розподілу. Зростає екстракційна ємність органічної фази, значно розширюються межі рН кількісного вилучення металів, повністю пригнічуються реакції гідролізу катіонів у водному розчині. Екстракційний поділ металів сумішами кислих і основних реагентів здійснюється значно чіткіше, ніж у разі відсутності електронодонорних добавок органічних основ.

Вперше виявлено, що межі рН повного вилучення металів можна значно розширити введенням у систему суміші двох основ різної хімічної природи та дентатності.

Критерієм екстракційної здатності органічних основ є утворення між компонентами суміші в хлороформі солей, що екстрагуються в органічну фазу за певного значення рН. Сприятливий вплив основ на екстракцію карбоксилатів металів обумовлений утворенням у хлороформі різнолігандних амінокарбоксилатних комплексів, які містять молекули електронодонорних амінів у внутрішній сфері комплексів. Введення в екстракційні системи амінів повністю усуває полімеризацію сполук, що екстрагуються. Досліджено вплив маскуючих лігандів – винної та лимонної кислот, комплексону III тощо на розподіл у системах метал–МКК та метал–органічна основа–МКК. Показано, що екстракційні властивості різнолігандних комплексів залежать як від природи металу–комплексоутворювача, так і властивостей основ та МКК. Ступінь екстракції металів з монодентатними амінами зростає зі збільшенням молекулярної маси кислих реагентів; з хелатоутворюючими основами – фенантроліном та дипіридиллом розподіл не залежить від їхньої природи.

Вперше виведено загальні рівняння для опису екстракційних рівноваг у системах іон металу – органічна основа – МКК з урахуванням того, що екстракційними реагентами є солі. Методом зсуву рівноваг і молярних відносин вперше встановлено склад різнолігандних комплексів металів, що екстрагуються, загальної формули $MeAm_pA_n$. Різнолігандні комплекси не сольватовані у хлороформі молекулами монокарбонових кислот.

Встановлено кореляційну залежність між інтервалом рН розподілу солей амінів в органічну фазу та межами рН оптимальної екстракції різнолігандних комплексів. Розглянуто процес утворення комплексів, що екстрагуються, типу $MeAm_pA_n$. Залежно від умов екстракція може перебігати переважно за однією з реакцій:



У першому випадку екстрагується карбоксилат металу, який приєднує амін, що знаходиться в органічній фазі, у вигляді солі з МКК. У другому – амінний комплекс переважно утворюється у водному розчині і лише

після цього переходить у неводну фазу. З високоосновними *n*-пропіл- або *n*-бутиламіном за високих рН переважає вилучення відповідно до другої схеми реакції, а за низьких і помірно низьких рН – за першою схемою. Синергетична дія монодентатних амінів залежить від їхньої сили: реагенти, що характеризуються високою основністю донорних атомів азоту, розширюють межі рН максимальної екстракції металів набагато більше, ніж менш основні аміни. Хелатоутворюючі фенантролін і дипіридилзміщують екстракцію в кислу область. Встановлено лінійну кореляційну залежність між стійкістю піридинових комплексів стехіометрії 1:2 металів IV періоду (мідь, нікель, цинк), а також підгрупи цинку та рН напівекстракції піридинкапронатних сполук цих металів.

Визначено екстракційну ємність 1 і 2-молярних хлороформних розчинів капронової кислоти по відношенню до катіонів Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Pb без основ і в присутності піридину, бензиламіну та інших амінів і показано, що між величиною екстракційної ємності і концентрацією кислоти існує прямо пропорційна залежність.

Екстракція металів органічними амінами та МКК є ефективним методом аналітичного поділу елементів. Визначено сфери практичного застосування екстракції амінокарбоксилатів металів в аналізі та намічено перспективні напрямки подальших досліджень. Розроблено нові методики екстракційного поділу та визначення заліза, міді, нікелю та кобальту у матеріалах чорної та кольорової металургії.

На розчинах штучних сумішей солей металів за їхніх різних концентраційних співвідношеннях розроблено методики екстракційного поділу:

- іонів заліза в різних ступенях окиснення;
- заліза від титану, кобальту та нікелю;
- міді від кобальту;
- срібла від заліза, цинку, кадмію, міді, кобальту, нікелю, свинцю та ртуті;
- ртуті від кобальту, нікелю, цинку, кадмію, заліза та міді;
- золота від нікелю, кобальту, заліза, міді, цинку та кадмію;
- кадмію від нікелю, кобальту та міді;
- цинку та кадмію від заліза;
- скандію від лужноземельних металів, лантану від магнію, ітрію від титану, цирконію та гафнію;
- кобальту від свинцю, цинку та кадмію;
- свинцю від кобальту, нікелю, заліза, кальцію та барію.

Ці методики мають низку переваг порівняно з іншими відомими методами і можуть застосовуватися у разі атестації стандартних зразків, хіміко-аналітичного контролю продукції чорної та кольорової металургії, а також під час аналізу сучасних макрокомпонентних матеріалів.

Деякі монографії, посібники, підручники у співавторстві професора Сухана В. В. представлено на фото 103, 104.

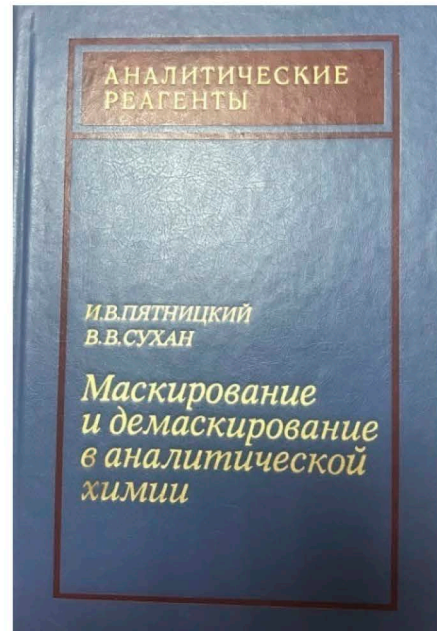
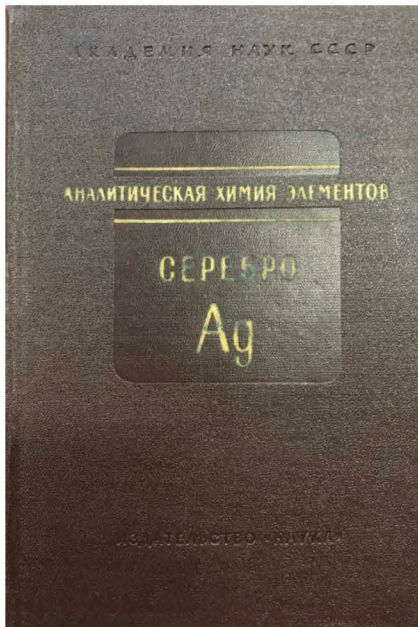


Фото 103. Монографії професора Сухана В. В. (у співавторстві)

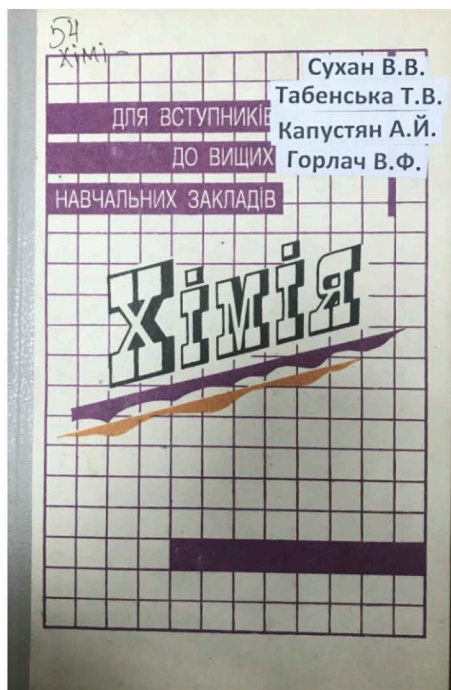


Фото 104. Посібник і підручник професора Сухана В. В. (у співавторстві)

У період, щорозглядається, співробітниками кафедри захищено та кідисертації: **Іщенко В. Б.**, кандидатська дисертація "Екстракція монокарбонowymi кислотами и органическими основаниями в анализе сплавов цветных металлов", науковий керівник д. х. н. професор Сухан В. В., 1985 р.;

Назаренко О. Ю. (фото 105), докторська дисертація «Аналитическое применение эффектов заместителя, противойона, растворителя в реакциях макроциклических лигандов и их ациклических аналогов», 1993 р. У бібліотеках університету ім. М. Максимовича та НАНУ ім. В. І. Вернадського автореферату цієї дисертації не знайдено.



Фото 105.
Назаренко О. Ю.

Назаренко Олександр Юрійович (30.06.1953 р., Київ), хімік-аналітик, доктор хімічних наук, доцент. 1975 р. закінчив хімічний факультет Київського університету з відзнакою, 1978 р. – аспірантуру, 1992 р. – докторантуру кафедри аналітичної хімії хімічного факультету. У Київському університеті: 1975 р. – інженер, молодший науковий співробітник, 1979 р. – інженер проблемної НДЛ «Аеродисперсні системи», асистент кафедри аналітичної хімії, 1982 р. – молодший науковий співробітник, 1985 р. – асистент, 1987–1996 рр. – доцент кафедри аналітичної хімії.

Кандидатська дисертація «Исследование разнолигандных комплексов титана с двумя электроотрицательными лигандами и применение их в аналитической химии» (1978 р.). Докторська дисертація «Аналитическое применение эффектов заместителя, противойона, растворителя в реакциях макроциклических лигандов и их ациклических аналогов» (1993 р.), присвоєно вчене звання доцента (1989 р.). Читав лекції з курсу «Фізичні методи аналізу», вів практичні заняття з загального курсу аналітичної хімії зі студентами хімічного, біологічного та геологічного факультетів, спецкурси «Оптичні методи аналізу», «Електрохімічні методи аналізу», «Фізико-хімічний аналіз комплексів у розчинах». Сфера наукової діяльності: розробка методик виділення і визначення конкретних речовин в практично важливих об'єктах, визначення констант екстракції комплексів з краун-сполуками й різними аніонами, екстракція первинних амінів у протонаній формі, вивчення ефекту утворення катіонних комплексів ПАВ в реакціях НПАВ з катіонами металів і аніонними високзарядними комплексами. Підготував 4 кандидатів наук. Член спеціалізованої ради по захисту дисертацій з хімічних наук Київського університету. 1995–1996 рр. – науковий стажування в США. З 1996 р. працює в університеті Буффало (США). Автор понад 100 наукових праць, у тому числі 1

монографії (фото 106), двохавторських свідоцтв. Головні праці: Клатрохелаты: синтез, строение, свойства. Монография. К., 1992 р. (у співавт.).



Фото 106. Монографія Назаренка О. Ю. (1992 р.) у співавторстві з д. х. н. Костроміною Н. А., к. х. н. Волошиним Я. З.

Наджафова (Тананайко) О. Ю., кандидатська дисертація "Концентрування та визначення мікрокількостей алюмінію і кобальту у питній та природних водах з використанням високомолекулярних четвертинних амонійних солей", науковий керівник к. х. н. доцент Савранський Л. І., 1993 р.;

Зайцева Г. М., кандидатська дисертація "Властивості та хіміко-аналітичне використання кремнеземів з іммобілізованими O-, N-, S-вмісними органічними реагентами", науковий керівник д. х. н. професор Рябушко О. П., 1998 р.;

Гавер О. М., кандидатська дисертація "Сорбційно-закріплений на поверхні силікагелюфенантролін – новий твердофазний реагент для визначення Феруму, Купруму та Аргентуму", науковий керівник к. х. н., доцент Запорожець О. А., 1999 р.;

Лисенко О. М., кандидатська дисертація "Сорбція тіоціанатних комплексів Co(II), Fe(III) і Mo(V, VI) на пінополіуретані та її використання в аналізі", науковий керівник д. х. н. професор Набиванець Б. Й., 1999 р.;

Смик Н. І., кандидатська дисертація "Іммобілізовані на кремнеземі 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол та дитизон як твердофазні реагенти для спектроскопічного та візуально-тестового визначення важких металів", науковий керівник д. х. н. професор Запорожець О. А., 2000 р.

Трохименко О. М., кандидатська дисертація “Концентрування та визначення мікрокількостей фосфору(V) і талію(I) у водах з використанням гетерополікомплексів фосфору”, науковий керівник д. х. н. професор Сухан В. В., 2000 р.

За запрошенням професора Сухана В. В. на кафедру впродовж 1991–2001 рр. плідно працював у ченя академіка Бабка А. К. доктор хімічних наук професор Набиванець Б. Й. (фото 107).



Фото 107. Набиванець Б. Й.

Набиванець Богдан Йосипович (02.12.1931 р., м. Ужгород – 12.05.2019 р., м. Ужгород), хімік, доктор хімічних наук, професор. 1954 р. закінчив хімічний факультет Ужгородського державного університету. У Київському університеті: 1991–2001 рр. – професор кафедри аналітичної хімії хімічного факультету. Кандидатська дисертація “Изучение комплексных соединений молибдена в растворе” (1957 р.), докторська дисертація “Состояние в растворах и реакции соединений некоторых элементов IV–VI групп периодической системы” (1968 р.), присвоєно ченезвання професор (1985 р.).

Сфера наукової діяльності: аналітична хімія, хімія комплексних сполук, гідрохімія; розробка методичних засад дослідження стану багатовалентних елементів у розчинах; встановлення констант стійкості комплексних сполук металів з неорганічними та органічними лігандами.

У Київському університеті викладав спецкурси: “Хроматографічний аналіз”, “Методи аналізу об’єктів довкілля” для студентів хімічного факультету, “Фізико-хімічні процеси формування кость природних вод”, “Фізико-хімічні та фізичні методи аналізу природних вод” для студентів кафедри гідрології та гідрохімії географічного факультету. Створив нові спецкурси “Аналіз довкілля”, “Хімічний склад об’єктів довкілля”. Підготував 17 кандидатів, 1 доктора наук. Член експертної ради з хімії ВАК України, спеціалізованих рад по захисту дисертацій з неорганічної, фізичної та аналітичної хімії, з гідрохімії. Лауреат премії Мінвузу УРСР (1983 р.), Соросівській професор. Автор 4 монографій, 1 підручника,

5 навчальних посібників. Головні праці: Аналітична хімія природного середовища. Підруч. К., 1996 р. (у співавт.); Хроматографический анализ. К., 1979 р. (у співавт.); Кинетические методы анализа природных вод. К., 1981 р. (у співавт.); Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., 1986 р. (у співавт.); Аналітична хімія поверхневих вод. К., 2007 р. (у співавт.) (фото 108).

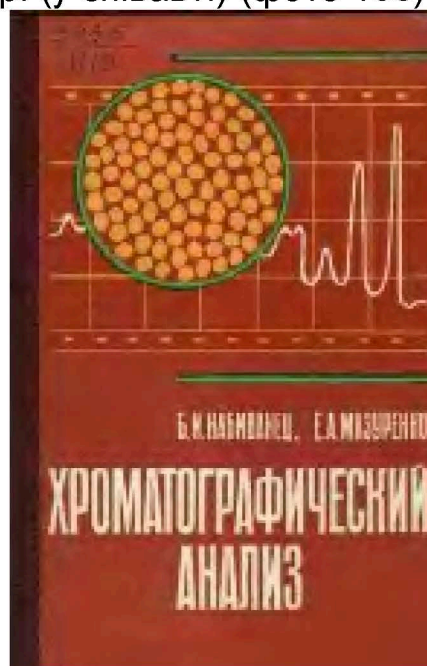
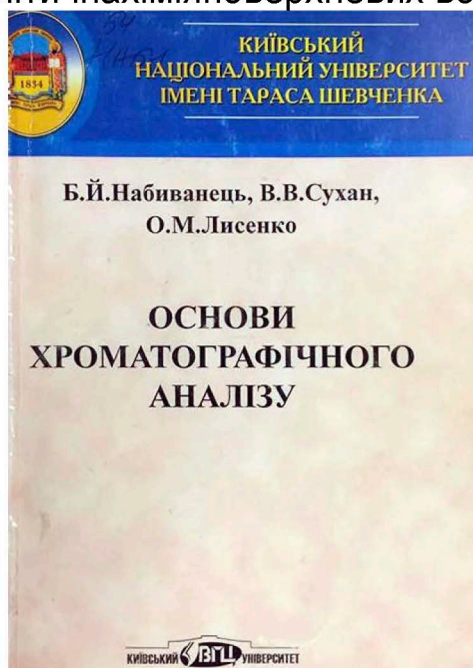


Фото 108. Підручники проф. Набиванця Б. Й зіспівавторами: проф. Суханом В. В., доцентом ННТУ КПІ Калабіною Л. В., д. х. н. Мазуренком Є. А. (ІЗНХ АН УРСР) та к. х. н. Лисенко О. М.

У цей час на кафедрі почали проводитися дослідження пов'язані з сорбційним концентрування мікрокількостей іонів металів у вигляді їх комплексних сполук, а також отримання і застосування в аналізі органічних реагентів на поверхні сорбентів (силікагель, пінополіуретан, органічні іонообмінники) – д.х.н., Сухан В.В., д.х.н., М.М. Тананайко, к.х.н., О.А. Запорожець. Це було продовженням розвитку наукової школи з аналітичної хімії, започаткованої академіком Бабком А. К.