

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

ГОГА СЕРГІЙ ТАРАСОВИЧ

УДК 544.351.3 + 544.623 + 544.7

**АСОЦІАЦІЯ ТА СОЛЬВАТАЦІЯ У РОЗЧИНАХ
ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ І N-АЛКІЛПРИДИНІЄВИХ СОЛЕЙ
З ГІДРОФОБНИМИ АНІОНАМИ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

НАУКОВИЙ
КЕРІВНИК: доктор хімічних наук, професор
МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН МИКОЛА ОТАРОВИЧ
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
МОН України,
завідувач кафедри фізичної хімії

ОФІЦІЙНІ
ОПОНЕНТИ: доктор хімічних наук, професор
МАНК ВАЛЕРІЙ ВЕНІАМІНОВИЧ
Національний університет харчових технологій
МОН України, м. Київ,
професор кафедри технології жирів і парфумерно-косметичних
продуктів

доктор хімічних наук, професор
ТАРАСЕНКО ЮРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, м. Київ,
провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії
нанопористих та нанорозмірних вуглецевих матеріалів

Захист відбудеться 21 квітня 2017 р. о 14:00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «16» березня 2017 р.

В.о. ученого секретаря
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор

О.І. Коробов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Як відомо, понад 90 % всіх хімічних реакцій, що описані в літературі, перебігають у розчинах, при цьому йонні процеси відіграють ключову роль. Солі на основі четвертинних амонієвих катіонів, у тому числі асиметричних, належать до числа найважливіших електролітів, які у воді, полярних та неполярних органічних розчинниках знаходяться у різноманітних станах і можуть відігравати різну роль в управлінні хімічним процесом. Так, у воді сполуки асиметричних амфифільних катіонів алкілтриметиламонію та алкілпіридинію утворюють прямі міцели та мікроемульсії, у неполярних середовищах – обернені. У полярних органічних розчинниках вони можуть виступати фоновими електролітами для електрохімічних досліджень, у двофазних системах, у тому числі в міжфазному каталізі – переносниками аніонів. Вони також можуть бути основою рідкофазних мембранних електродів. У розчинниках середньої полярності необхідним є коректне врахування неповноти дисоціації на йони. У той самий час, стан цих катіонів може кардинально змінюватись у залежності від хімічної природи аніона-протийона. Тому є досить важливим з єдиних позицій розглянути поведінку сполук, що містять довголанцюгові алкілтриметиламонієві та алкілпіридинієві катіони та різні аніони в розчинниках різноманітної полярності та хімічної природи. Подібний аналіз, який може бути проведено тільки на основі спеціально поставлених експериментів, дозволить розширити уявлення про ці важливі для практичного застосування сполуки та зробити їх використання більш раціональним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень, що проводилися на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у рамках держбюджетних тем: “Політермічні дослідження термодинамічних та фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних та багатофазних систем та хімічних рівноваг у розчинниках різної природи” (номер державної реєстрації 0199U004408, виконавець), “Дослідження фізико-хімічних властивостей та рівноваг у неводних та організованих розчинах при різних температурах” (номер державної реєстрації 0101U002787, виконавець), “Кислотність, сольватація та асоціація в організованих розчинах, мікрореакторах та у нанохімічних об'єктах” (номер державної реєстрації 0104U000660, виконавець), “Хімічні процеси у розчинах, що містять самоасоційовані молекулярні ансамблі, супрамолекули та складні нанорозмірні частинки” (номер державної реєстрації 0107U000661, виконавець), “Кислотність, сольватація та асоціативні рівноваги у неводних та організованих розчинах, нанорозмірних дисперсіях та супрамолекулярних системах” (номер державної реєстрації 0110U001454, виконавець), “Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі” (номер державної реєстрації 0116U000834, виконавець).

Мета і завдання дослідження

Мета роботи полягала у виявленні основних властивостей і закономірностей поведінки електролітних систем на основі асиметричних тетраалкіламонієвих катіонів з гідрофобними аніонами в розчинниках різної полярності.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні *задачі*:

1. Провести реологічні дослідження водних міцелярних розчинів катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) у присутності гідрофобних протийонів і неполярних розчинників.

2. Вивчити розчинність і дисоціацію перхлоратів *N*-цетилпіридинію (ЦПП), цетилтриметиламонію (ЦТАП) і тетра-*n*-пентиламонію (ТПАП) у ряді неводних середовищ, головним чином у системі вода–пропанол-2 в інтервалі температур 278,15–308,15 К.

3. Дослідити дисоціацію і транспортні властивості серії тетраалкіламонієвих перхлоратів у 4-метилпентаноні-2 (метилізобутилкетоні, МІБК).

4. Виявити стан перхлоратів *N*-цетилпіридинію і цетилтриметиламонію у середовищах з низькою відносною діелектричною проникністю з використанням набору сольватохромних індикаторів.

Об'єкт дослідження: процеси сольватації та йонної асоціації у розчинах солей, що містять амфіфільний поверхнево-активний катіон.

Предмет дослідження: вплив розчинника і температури на розчинність, дисоціацію і транспортні властивості перхлоратів четвертинних амонієвих катіонів у неводних середовищах, вплив природи протийона і сольубілізації неполярних розчинників на в'язкість міцелярних розчинів катіонних ПАР, сольватохромні ефекти в електролітних розчинах у малополярних середовищах.

Методи дослідження. Для досягнення поставлених задач було використано методи кондуктометрії, спектрофотометрії, потенціометрії, ротаційної і капілярної віскозиметрії, розчинності, просвічуючої електронної мікроскопії, динамічного розсіяння світла та термогравіметрії.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Використання перхлората як протийона дає можливість дослідження термодинамічних характеристик сольватації мономерів катіонних ПАР (КПАР) в умовах, що не ускладнені міцелоутворенням.

2. Виражена амфіфільність асиметричних катіонів ЦП⁺ і ЦТА⁺ обумовлює їх кращу сольватацію у змішаних розчинниках і більш негативні значення ΔG_{tr}^0 у порівнянні з симетричним катіоном ТПА⁺.

3. Рухливості симетричних і асиметричних катіонів, що мають один і той же ван-дер-ваальсівський об'єм, у 4-метилпентаноні-2 практично співпадають.

4. Взаємодія в ацетоні піридинієвих солей з сольватохромним індикатором Райхардта, що не містить замісників в *орто*-положенні до фенолятної групи, призводить до різких змін в електронних спектрах поглинання барвника.

5. У бензені та хлорбензені електроліти ЦП⁺СіО₄⁻ і ЦТА⁺СіО₄⁻ існують у вигляді великих (до декількох десятків нанометрів) агрегатів.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Одержані в дисертації кількісні дані дозволяють здійснювати цілеспрямований вплив на властивості рідких систем на основі ЦП⁺ і ЦТА⁺ шляхом варіювання складу розчинника, протийона і температури.

2. В'язкість водних міцелярних розчинів катіонних ПАР, яка різко зростає у присутності гідрофобних протийонів, може бути істотно знижена шляхом введення

органічних розчинників, що солюбілізуються міцелами.

3. Дані про розчинність та йонну асоціацію досліджених електролітів в різних неводних розчинниках можуть бути використані як довідкові дані.

Особистий внесок здобувача полягає у методичному та експериментальному вирішенні наукової задачі дослідження, обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, участі у написанні статей. Постановка завдання дослідження, обговорення результатів і формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. М.О. Мchedловим-Петросяном.

Автор висловлює подяку к.х.н., доценту В.Г. Панченко та ст. викладачу П.В. Єфімову за допомогу у проведенні кондуктометричних досліджень, к.х.н., доценту О.В. Лебедю за допомогу в обробці кондуктометричних даних за рівнянням Лі-Уїтона, к.х.н., доценту Ю.В. Ісаєнко (Коледж національного фармацевтичного університету) за участь у вимірюванні спектрів бетаїнових барвників у бензені і мікроемульсіях, к.х.н. Д.Ю. Філатову за участь у дослідженні обернених мікроемульсій, к.ф.-м.н., доценту, пров. н.с. О.П. Кришталю (фізико-технічний факультет ХНУ імені В. Н. Каразіна) і пров. інж. НТК «Інститут монокристалів» П.В. Матейченку за проведення електронно-мікроскопічних досліджень, к.х.н. Л.В. Кутузовій (Університет м. Ройтлінген, ФРН) за проведення вимірювань динамічного розсіювання світла, а також д.т.н., професору О.О. Кіреєву (Університет цивільного захисту) за обговорення результатів на початковому етапі досліджень і к.х.н., доценту О.М. Глазковій за постійні консультації з питань віскозиметрії розчинів ПАР і термодинаміки розчинення і сольватації.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати, викладені у дисертаційній роботі, доповідались на наступних всеукраїнських та міжнародних конференціях: Друга Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 2001 р.); Третя Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 2002 р.); IV Всероссийская конференция молодых ученых (м. Саратов, Росія, 2003 р.); Сьома Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (м. Київ, 2006 р.); International conference "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07)" (м. Харків, 2007 р.); Республиканская конференция "Оптические методы в современной физике" (м. Ташкент, Узбекистан, 2008 р.); XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (м. Казань, Росія, 2009 р.); Международная конференция "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов" (м. Харків, 2009 р.).

Публікації. Основні положення і результати дисертаційного дослідження, опубліковані у 21 науковій праці, у тому числі у 12 статтях у фахових наукових виданнях України та провідних наукових виданнях інших держав, 9 тезах доповідей а також у двох навчально-методичних виданнях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (250 найменувань), додатків (А, Б та В на 45 сторінках), містить 35 рисунків та 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації разом з додатками складає 228 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи.

У першому розділі розглянуто літературні дані стосовно стану поверхнево-активних катіонів у поєднанні з протийонами різного типу, у середовищах різної природи, перш за все у воді, де довголанцюгові ПАР утворюють міцели, схильні до поліморфних перетворень, а також (у присутності деяких гідрофобних аніонів-осаджувачів) тверду донну фазу або суспензії. Відповідно, виникає проблема розчинності солей у воді і ширше – у рідких середовищах взагалі. Далі розглянуто стан солей (іонофорів) в органічних розчинниках з високою та середньою полярністю, де можлива неповна дисоціація на йони. Оскільки основним методом визначення ступеня дисоціації іонофорів є кондуктометрія, обговорено і транспортні властивості йонів як функцію їх будови і властивостей середовища. Нарешті, у малополярних середовищах іонофори існують, як відомо, не тільки у вигляді катіон-аніонних пар, але і у вигляді більших за розміром агрегатів, аж до обернених міцел. Тому ще один підрозділ літературного огляду присвячено короткому розгляду цих питань. Проаналізовано головні проблеми, описані в літературі, а також обґрунтовано задачі дослідження.

Другий розділ містить інформацію про використані матеріали та методики проведення експерименту.

У третьому розділі розглянуто характерну особливість водних міцелярних розчинів ПАР - їх здатність до зміни розмірів, форми і структури міцел при впливі різних фізико-хімічних факторів, наприклад, зміни концентрації, температури, введення добавок органічних розчинників, електролітів. При певних умовах досягається високий ступінь агрегації і асиметрії частинок, формуються стержнеподібні, дископодібні, червеподібні жорсткі і гнучкі міцели, для яких характерна більш щільна упаковка. Тими ж причинами може бути індукований зворотний процес перебудови у сферичні міцели. Міцелярні переходи обумовлюють зміну в'язкості, у ряді випадків спостерігається відхилення від ньютонівської течії. Серед факторів, що сприяють структурній перебудові міцел, істотну роль відіграє природа протийона.

Наприклад, заміна хлорид- чи бромід-іона у катіонних ПАР більш гідрофобним аніоном органічної природи призводить, як правило, до зростання чисел агрегації, збільшення гідродинамічних радіусів і супроводжується зміною форми і будови міцел, а перебудова останніх відбивається, у свою чергу, на структурно-механічних властивостях розчинів. Так, при додаванні до розчину бромиду цетилтриметиламонію (ЦТАБ) еквівалентної кількості саліцилат-іона у вигляді кислоти або солі в'язкість розчину значно підвищується, а при певних співвідношеннях компонентів спостерігаються ознаки в'язко-пластичної поведінки. Вивчення структури систем методом електронної мікрографії, що утворюються в цих випадках, показало, що при концентрації ЦТАБ і саліцилової кислоти 10^{-3} моль/л і їх співвідношенні 1:1 виникають аномально довгі стержнеподібні міцелярні агрегати, орієнтовані випадково відносно один одного. Той же тип асоціатів у разі введення саліцилату натрію спостерігався лише при досягненні мольного

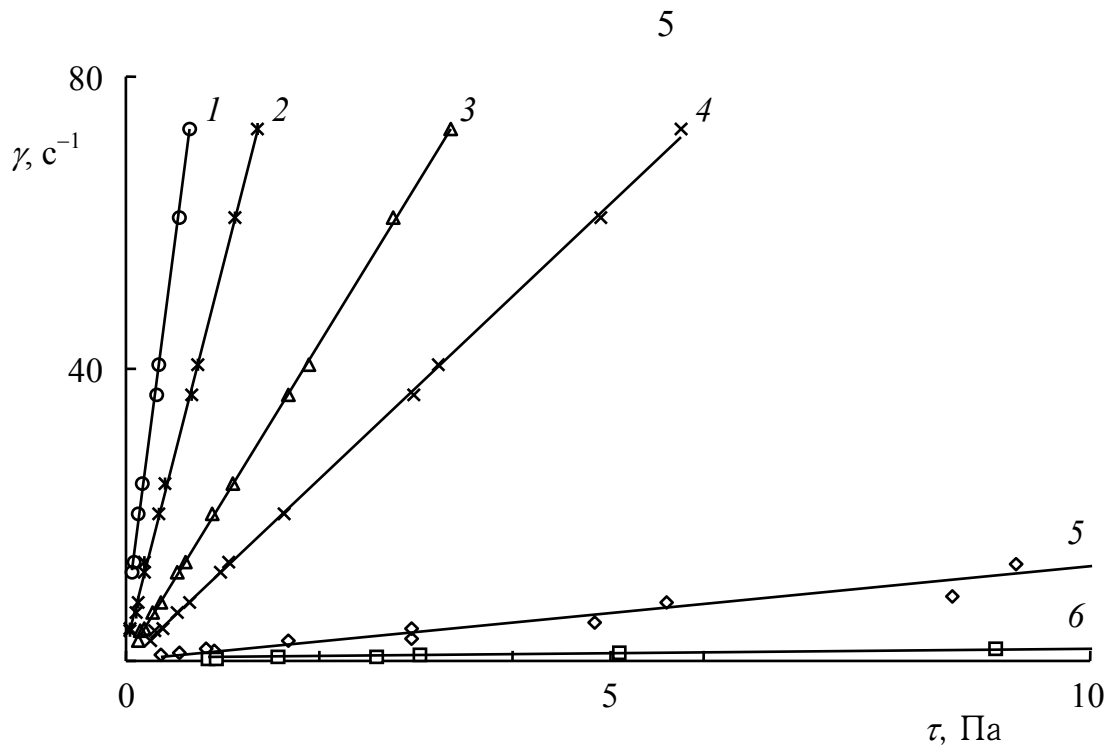


Рис. 1. Залежність швидкості зсуву γ від напруги зсуву τ для систем: 1 – ЦПБ $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + гептаноат натрію $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 2 – ЦПБ $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + гептаноат натрію $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 3 – ЦПБ $0,22 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + *n*-нітробензоат натрію $0,22 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 4 – ЦПБ $0,38 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + *n*-нітробензоат натрію $0,38 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 5 – ЦПБ $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + саліцилат натрію $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 6 – ЦПБ $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + саліцилат натрію $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

співвідношення ЦТАБ : саліцилат натрію, рівному 1:3. Отримані нами результати у цілому узгоджуються з вищеписаними уявленнями.

Як впливає з аналізу отриманих даних, в'язкість розчинів броміду цетилпіридинію ЦПБ при введенні органічних аніонів у співвідношенні 1:1 зростає з ростом концентрації КПАР і протийона у ряду *n*-гептаноат < *para*-нітробензоат < саліцилат (рис. 1 та 2). Як показано у роботі Гоффмана і співавторів, у розчинах галогенідів *N*-цетилпіридинію при середніх концентраціях присутні переважно стержнеподібні міцели, довжина яких з ростом концентрації КПАВ збільшується.

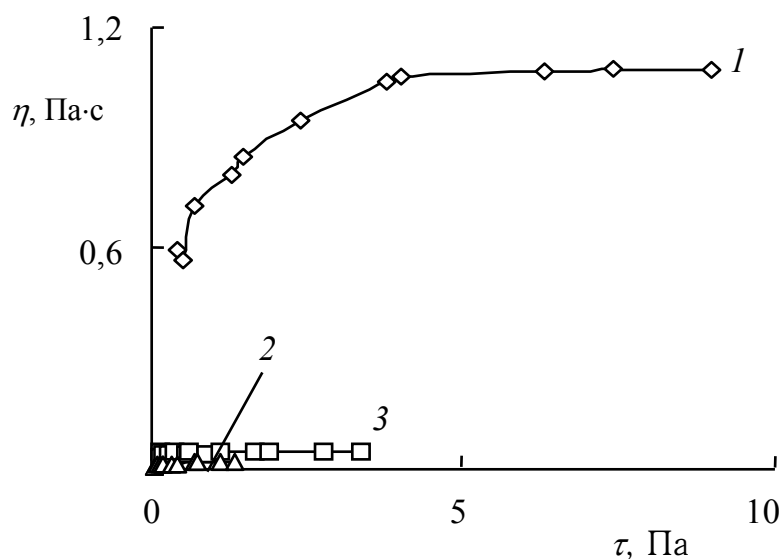


Рис. 2. Залежність в'язкості η від напруги зсуву τ для систем: 1 – ЦПБ $0,25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + саліцилат натрію $0,25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 2 – ЦПБ $0,22 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + *n*-нітробензоат натрію $0,22 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 3 – ЦПБ $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ + гептаноат натрію $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

За даними зі світлорозсіяння відомо, що середня довжина міцел ЦПБ становить 10–15 нм – при помірних концентраціях (до 0,1 моль/л). Результати мікрографічних досліджень (рис. 3) вказують на те, що осі стержнів орієнтовані випадково, і їх перекривання з ростом концентрації сприяє обмеженню рухливості і, відповідно, зростанню в'язкості. Заміщення бромід-іона у шарі Штерна міцел ЦПБ більш гідрофобними органічними протийонами викликає значне збільшення в'язкості, що може бути наслідком подальшої агрегації частинок, з одного боку, і зміною їх будови – з іншого.

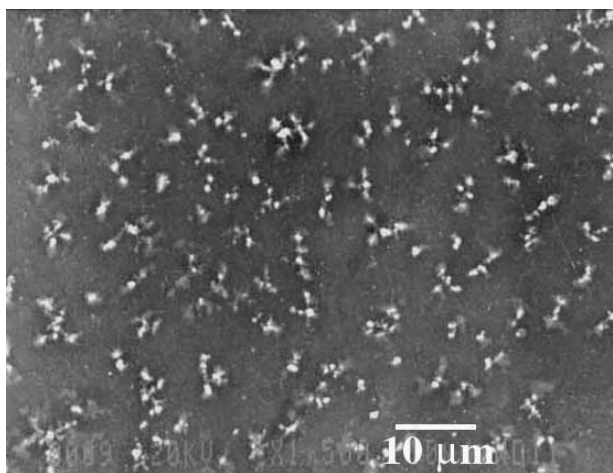


Рис. 3. Електронна мікрографія ЦПБ (0,2 моль·л⁻¹).

Однак при введенні у водні розчини катіонних ПАР *n*-додецилсульфата та *n*-сульфонатів (C₇H₁₅SO₃⁻, C₈H₁₇SO₃⁻, C₁₀H₂₁SO₃⁻) натрію, а також солей таких симетричних дуже гідрофобних іонів, як В(C₆H₅)₄⁻ і ClO₄⁻, системи перетворюються на нестабільні суспензії, які легко коагулюють під дією електролітів, як типові гідрофобні колоїди. Це дозволяє вивчати рівноваги між осадом та розчином мономерів ПАР.

У четвертому розділі досліджено термодинаміку розчинення та сольватації перхлоратів *N*-цетилпіридинію, цетилтриметиламонію та тетра-*n*-пентиламонію у системі вода–пропанол-2. Усі значення розчинності, *s* (моль·кг⁻¹), одержано гравіметричним методом, крім значень у воді, де використовувався потенціометричний метод, а у випадку ЦПП ще й спектрофотометричний.

Розчинність у воді в інтервалі температур 278,15–308,15 К мала: для ЦПП та ЦТАП – (1,4–4,6)·10⁻⁵ та (1,5–4,7)·10⁻⁵ моль·кг⁻¹, відповідно. Різке зростання розчинності спостерігається при переході від води до змішаних розчинників вода–пропанол-2, причому перші добавки спирту впливають особливо помітно. Процес розчинення є суттєво ендотермічним, і максимальна розчинність досягається при мольній частці спирту $x_2 = 0,5$.

Для подальшої кількісної інтерпретації політермічних даних необхідно було оцінити рівноважний склад насичених розчинів. Для цього за допомогою кондуктометричного методу було досліджено дисоціацію ЦПП та ЦТАП у вивчених сумішах; обробка проводилася з використанням рівняння Лі–Уїтона, а коефіцієнти активності йонів обчислювалися за Дебаєм–Хюккелем (друге наближення). Показано, що у всьому діапазоні співвідношень вода–пропанол-2 в інтервалі температур 278,15–308,15 К асоціація катіонів ЦП⁺, ЦТА⁺ та ТПА⁺ з перхлоратом проходить за найпростішою схемою 1:1. Значення lgK_A ніколи не перевищували 3,44 (молярна шкала), а температурна залежність K_A не носить явно вираженого характеру.

Дані щодо констант асоціації дозволили визначити термодинамічні добутки розчинності K_{sp} (табл. 1 та 2) і далі – значення сумарних енергій Гіббса переносу іонів $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ з води до водно-органічних розчинників.

U-подібні залежності значень $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ від x_2 для ЦПП, ЦТАП та ТПАП (рис. 3) є наслідком явища гетеросольватації іонів. Співставлення $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для трьох солей з однаковим аніоном дозволяє виявити різницю у сольватації симетричного та асиметричного катіонів з практично однаковими ван-дер-ваальсівськими об'ємами. Кращу сольватацію іонів ЦП⁺ і ЦТА⁺ у змішаних розчинниках, зокрема при $x_2 \leq 0,5$, у порівнянні з симетричним катіоном ТПА⁺, обумовлено вираженою амфіфільною природою асиметричного катіона.

Практично для усіх складів системи вода–пропанол-2 та при усіх досліджених температурах для ЦТАП (табл. 3) та ЦПП $\Sigma\Delta S_{tr}^0 > 0$. При цьому значення $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ максимальні при перших добавках спирту і зростають зі збільшенням температури. Це підтверджує гідрофобний характер гідратації досліджених солей.

Таблиця 1

Термодинамічні значення показників добутоків розчинності pK_{sp} (моляльна шкала) для ЦПП у системі вода–пропанол-2

T, K	$x_2 = 0$	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,3$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,7$	$x_2 = 1$
278,15	9,73±0,07	6,23±0,22	4,30±0,01	4,37±0,01	4,83±0,02	6,22±0,06
283,15	9,63±0,02	6,13±0,05	4,08±0,01	4,13±0,01	4,52±0,01	5,81±0,07
288,15	9,21±0,04	5,97±0,07	3,81±0,03	3,86±0,01	4,27±0,01	5,74±0,02
293,15	9,10±0,03	5,24±0,07	3,63±0,11	3,63±0,01	4,03±0,01	5,19±0,03
298,15	8,92±0,04	5,13±0,04	3,24±0,01	3,37±0,01	3,77±0,02	5,03±0,01
303,15	8,89±0,03	4,61±0,05	2,96±0,01	3,09±0,01	3,53±0,01	4,75±0,01
308,15	8,70±0,04	4,25±0,02	2,72±0,01	2,78±0,01	3,27±0,01	4,56±0,01

Таблиця 2

Значення показників термодинамічних добутоків розчинності pK_{sp} (моляльна шкала) для ЦТАП та ТПАП у системі вода–пропанол-2

T, K	$x_2 = 0$	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,3$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,7$	$x_2 = 1$
Перхлорат цетилтриметиламонію						
278,15	9,64±0,04	6,48±0,26	4,50±0,02	4,59±0,02	5,03±0,02	6,79±0,02
283,15	9,27±0,04	6,23±0,16	4,26±0,02	4,34±0,01	4,74±0,10	6,61±0,02
288,15	9,23±0,04	6,04±0,04	4,13±0,02	4,13±0,03	4,68±0,01	6,34±0,01
293,15	9,00±0,07	5,50±0,03	3,74±0,01	3,89±0,01	4,37±0,02	6,20±0,01
298,15	8,97±0,03	5,12±0,03	3,63±0,01	3,65±0,01	4,23±0,01	6,01±0,01
303,15	8,77±0,03	4,81±0,01	3,46±0,01	3,49±0,04	3,95±0,02	5,79±0,01
308,15	8,65±0,04	4,42±0,02	3,28±0,01	3,20±0,03	3,69±0,02	5,53±0,05
Перхлорат тетра- <i>n</i> -пентиламонію						
298,15	6,79 (літ. дані)	5,95±0,04	4,39±0,01	4,20±0,02	4,30±0,02	4,86±0,03

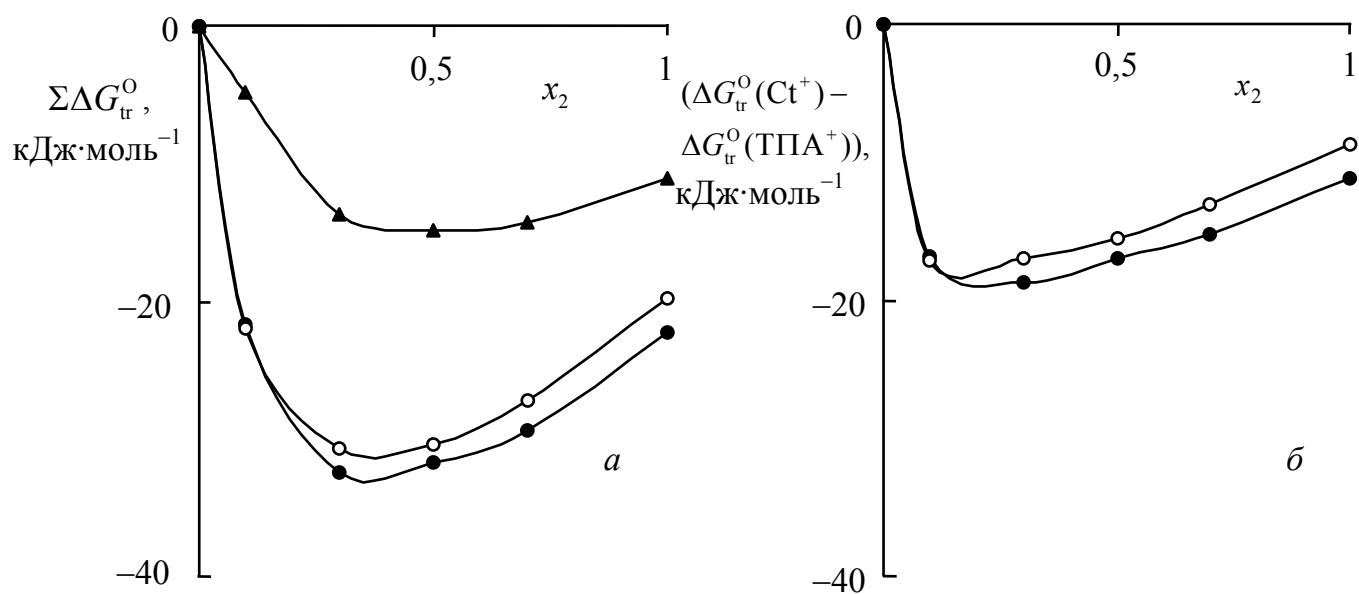


Рис. 4. Залежність сумарних енергій Гіббса переносу, $\Sigma\Delta G_{tr}^0$, з води до змішаного розчинника вода–пропанол-2 для йонів ЦПП (●), ЦТАП (○) і ТПАП (▲) (а) та різниця ΔG_{tr}^0 (Ct⁺ = ЦПП⁺(●), ЦТАП⁺(○)) (б) від складу розчинника, 298,15 К.

Таблиця 3

Значення сумарних ентропій переносу $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) йонів перхлорату цетилтриметиламонію у системі вода–пропанол-2

T, K	$x_2 = 0$	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,3$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,7$	$x_2 = 1$
278,15	0	117,2	129,7	105,1	38,9	114,8
283,15	0	181,9	148,1	133,8	84,5	138,6
288,15	0	243,4	164,8	160,8	127,5	161,1
293,15	0	301,8	180,0	186,3	168,0	182,6
298,15	0	357,4	193,8	210,3	206,2	203,0
303,15	0	410,4	206,2	232,9	242,4	222,5
308,15	0	460,8	217,5	254,3	276,5	241,0

П'ятий розділ присвячено розчинності та сольватації зазначених електролітів у сумішах води з метанолом – розчинником, з близькими хімічними властивостями до пропанолу-2, з ацетоном, схожим за будовою молекули і значенням відносної діелектричної проникності до пропанолу-2, а також з оцтовою кислотою. Останній розчинник має принципово інші характеристики: низьке значення відносної діелектричної проникності і явно виражені кислі властивості.

З величин розчинності ЦПП у воді і водно-органічних розчинниках були розраховані величини сумарної стандартної енергії Гіббса переносу йонів з води до відповідних розчинників.

Зіставлення даних про розчинність ЦПП у бінарних сумішах води з метанолом, ацетоном та оцтовою кислотою і раніше вивчених перхлоратів калію і тетраалкіламонію в цих же змішаних розчинниках (рис. 5) вказує на суттєву різницю у характері зміни розчинності, що, на нашу думку, можна пояснити переважною сольватацією йонів молекулами органічних розчинників. Це підтверджується і

характером зміни $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ від складу розчинника (рис. 6).

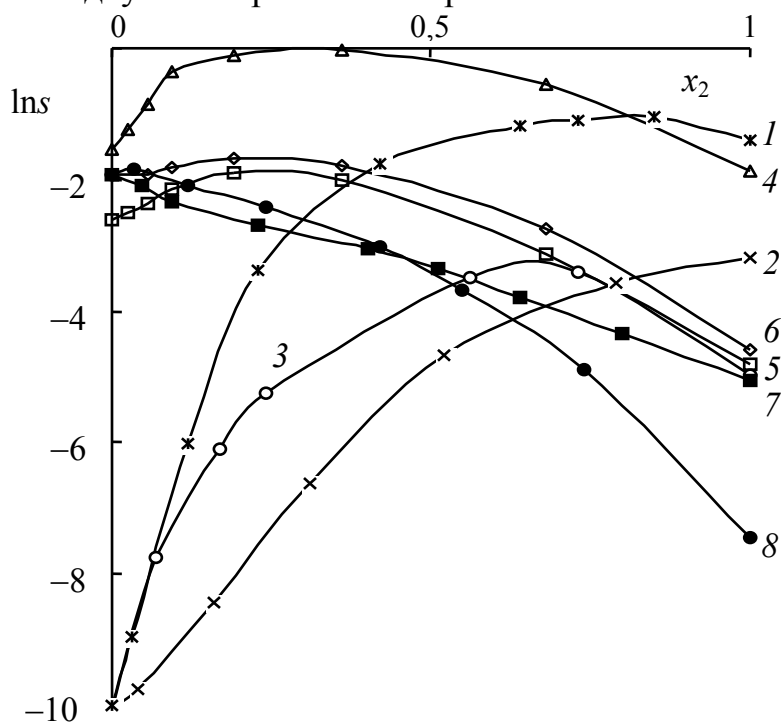
Як впливає з залежностей $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ від складу змішаного розчинника, наведених на рис. 6, при додаванні до води органічних розчинників (до $x_2 = 0,5$) $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ різко знижуються, а далі при збільшенні вмісту як метанолу, так і ацетону зміни несуттєві, у разі ж оцтової кислоти спостерігається значне збільшення сумарних стандартних енергій Гіббса переносу. У цілому такий вигляд залежності від складу розчинника є характерним для систем, в яких має місце гетеросольватація, тобто катіон краще сольватований одним компонентом розчинника, а аніон – іншим. З огляду на особливості будови катіона і його дифільну природу, можна зробити висновок, що введення органічного розчинника у значній мірі сприяє сольватації іона $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ і в невеликому ступені погіршує сольватацію ClO_4^- .

Таким чином можна зробити висновок, що закономірності зміни властивостей вивчених розчинів ЦПП з варіюванням складу розчинника в значній мірі визначаються особливостями природи і будови йону $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$, а також характером його сольватації у цих розчинниках.

За зменшенням розчинності ЦТАП та ЦПП (табл. 4) індивідуальні розчинники можна розташувати у ряд:

ацетон > метанол > етанол > оцтова кислота > пропанол-2 > вода.

При цьому величини розчинності ЦТАП та ЦПП у сусідніх членах ряду близькі тільки у випадку оцтової кислоти та пропанолу-2, причому в першому з цих двох розчинників електроліти знаходяться, головним чином, у недисоційованому стані, тому коректна інтерпретація у термінах енергій Гіббса переносу йонів з води у неводний розчинник утруднено. Отже, сольватація асиметричних дифільних катіонів ЦП⁺ і ЦТА⁺ у вивчених розчинниках носить якісно такий же характер, як і у випадку симетричних тетраалкіламонієвих катіонів.



падіння розчинності ЦПП і ЦТАП при переході до води, то тут очевидна роль великої гідрофобності довголанцюгових вуглеводневих радикалів.

Рис. 5. Залежність $\ln s$ від складу змішаного розчинника для перхлоратів N -цетилпіридинію (1 – вода–ацетон; 2 – вода–метанол; 3 – вода–оцтова кислота), тетраетиламонію (4 – вода–ацетон, літ. дані), тетраметиламонію (5 – вода–ацетон, літ. дані), калію (літ. дані) (6 – вода–ацетон; 7 – вода–метанол; 8 – вода–оцтова кислота), 298,15 К.

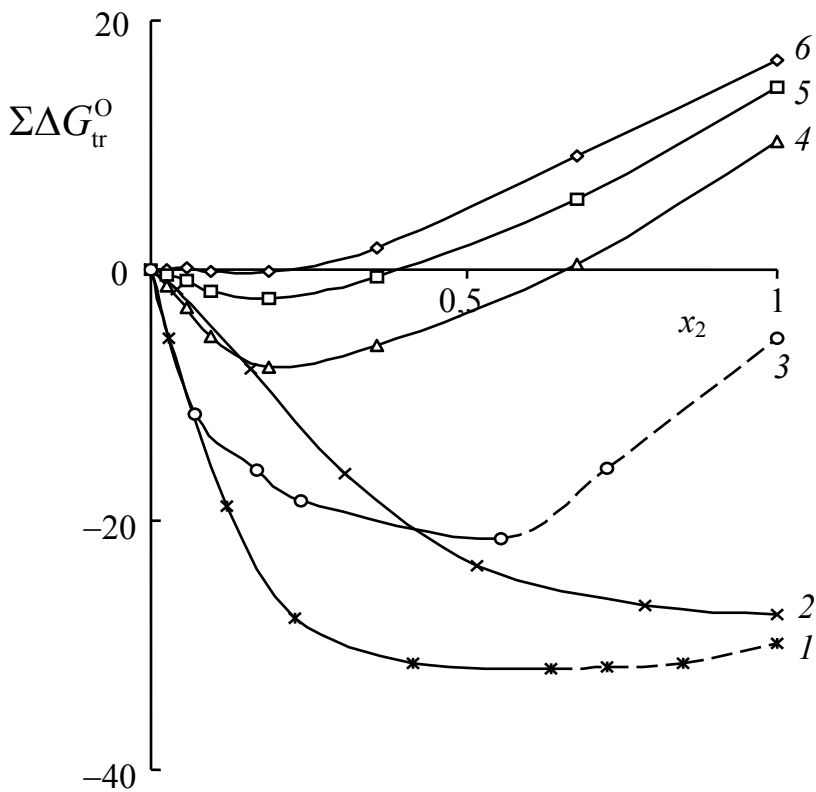


Рис. 6. Залежність $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ (кДж·моль⁻¹) від складу змішаного розчинника для перхлоратів *N*-цетилпіридинію (1 – вода–ацетон, 2 – вода–метанол, 3 – вода–оцтова кислота); тетраетиламонію (4) (літ. дані), тетраметиламонію (5) (літ. дані) та калію (6) (літ. дані) у сумішах вода–ацетон, 298,15 К.

Таблиця 4

Значення розчинності s (моль·кг⁻¹) ЦПП та ЦТАП у розчинниках різної природи, 298,15 К

Розчинник	ЦПП	ЦТАП
Вода	$(3,46 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$	$(3,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$
Метанол	$(5,353 \pm 0,016) \cdot 10^{-2}$	$(3,263 \pm 0,005) \cdot 10^{-2}$
Етанол	$(1,878 \pm 0,008) \cdot 10^{-2}$	–
Пропанол-2	$(6,19 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$	$(3,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Ацетон	$(3,448 \pm 0,016) \cdot 10^{-1}$	$(1,80 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$
Оцтова кислота	$(6,63 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	–

Шостий розділ присвячено кондуктометричному дослідженню чотирнадцяти йонофорів – семи симетричних та п'яти асиметричних четвертинних амонієвих перхлоратів, а також двох тетраалкіламонієвих пікратів (усі – з лінійними ланцюгами) – у 4-метилпентаноні-2 (метилізобутилкетоні, МІБК) при 298,15 К ($\epsilon_r = 12,92$). Результати представлено у таблиці 5; обробка даних проводилася за допомогою рівняння Лі–Уїтона.

Хоча утворення йонних трійників не може бути повністю виключене, але ця можлива додаткова рівновага не може вносити значного внеску в остаточні результати розрахунків. Принаймні, таке ускладнення моделі практично не відбивається на значеннях Λ^∞ та K_A . Значення констант асоціації катіона St^+ з іоном ClO_4^- варіюють від $(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹ для тетраметиламонію до $(2,40 \pm 0,06) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹ для тетра-*n*-гексил- та тетра-*n*-гептиламонію. Таким чином, спостерігається залежність K_A від розміру симетричних катіонів, що є цілком природним.

Значення логарифмів констант катіон-аніонної асоціації $\lg K_A$ (молярна шкала)та граничних молярних електричних провідностей Λ^∞ іонофорів у МІБК, 298,15 К

Іонофор	$\lg K_A$	$\Lambda^\infty, \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$V_{\text{Ct}^+} \cdot 10^3, \text{нм}^3$
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$	$3,87 \pm 0,02$	$122,8 \pm 0,9$	176,38
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$	$3,75 \pm 0,11$	107,4 ^a	312,46
$\text{N}(\text{н-С}_3\text{H}_7)_4\text{ClO}_4$	$3,52 \pm 0,01$	$102,2 \pm 0,7$	448,55
$\text{N}(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$	$3,45 \pm 0,01$	$96,1 \pm 0,8$	584,63
$\text{N}(\text{н-С}_5\text{H}_{11})_4\text{ClO}_4$	$3,43 \pm 0,02$	$92,0 \pm 1,0$	720,72
$\text{N}(\text{н-С}_6\text{H}_{13})_4\text{ClO}_4$	$3,38 \pm 0,01$	$89,6 \pm 0,6$	856,80
$\text{N}(\text{н-С}_7\text{H}_{15})_4\text{ClO}_4$	$3,40 \pm 0,01$	$90,3 \pm 0,6$	992,89
$\text{N}(\text{н-С}_6\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{ClO}_4$	$3,50 \pm 0,01$	$101,9 \pm 0,8$	448,55
$\text{N}(\text{н-С}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$	$3,76 \pm 0,02$	$92,0 \pm 1,0$	686,70
$\text{N}(\text{н-С}_{18}\text{H}_{37})(\text{CH}_3)_3\text{ClO}_4$	$3,75 \pm 0,01$	$90,0 \pm 0,5$	754,74
$\text{н-С}_4\text{H}_9\text{NC}_5\text{H}_5\text{ClO}_4$	$3,69 \pm 0,01$	$102,7 \pm 0,9$	294,18
$\text{н-С}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{ClO}_4$	$3,68 \pm 0,02$	$91,8 \pm 0,9$	702,43
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pic}$	$3,05 \pm 0,02$	$96,3 \pm 0,8$	312,46
$\text{N}(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{Pic}$	$3,03 \pm 0,02$ ^{б, в}	$85,0 \pm 0,7$ ^б	584,63

^a обчислено за допомогою закону Кольрауша з використанням значень Λ^∞ для $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pic}$ та $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pic}$. ^б Жіляр та Кольгоф опублікували значення $\Lambda^\infty = 93$ та $\lg K_A = 3,27$ [Juillard, J.; Kolthoff, I.M. Dissociation and Homoconjugation Constants of Some Acids in Methyl Isobutyl Ketone. *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 2496–2504]. ^в Наганова та Секіне визначили $\lg K_A = 2,98 \pm 0,12$ за допомогою екстракційного методу [Naganawa, H.; Sekine, T. Spectrophotometric Determination of Dissociation Constant of Picrates in 4-Methyl-2-Pentanone. *Anal. Sci.* 1987, 3, 427–431]. Значення V_{Ct^+} обчислені з використанням ван-дер-ваальсівських радіусів атомів 0,171 нм (С), 0,116 нм (Н) та 0,150 нм (N) [Зефіров Ю. В., Зоркий П. М. *Журн. структ. хімії* 1974. – Т. 15, С. 118–122].

Співставлення граничних провідностей ($\Lambda^\infty = \Lambda_{\text{Ct}^+}^\infty + \Lambda_{\text{ClO}_4}^\infty$) у ряду перхлоратів дає можливість проаналізувати вплив структури катіонів на їх рухливість. Виявилось, що симетричні та асиметричні тетраалкіламонієві катіони з майже однаковим ван-дер-ваальсівським об'ємом (V_{Ct^+}) мають в метилізобутилкетоні практично співпадаючі значення $\Lambda_{\text{Ct}^+}^\infty$.

Значення Λ^∞ варіюють від 122,8 до 90,0 $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Залежність Λ^∞ від $V_{\text{Ct}^+}^{-\frac{1}{3}}$ близька до лінійної до тетра-н-пентіламонію та цетилтриметиламонію; для більших катіонів, що містять від 21 до 28 атомів Карбону, значення Λ^∞ залишаються практично сталими. На рис. 7, поряд з нашими, показано також дані інших авторів для йодидів та пікратів тетраалкіламонієв у метилетилкетоні та 1,2-дихлоретані; більшість цих та інших літературних даних стосується симетричних катіонів.

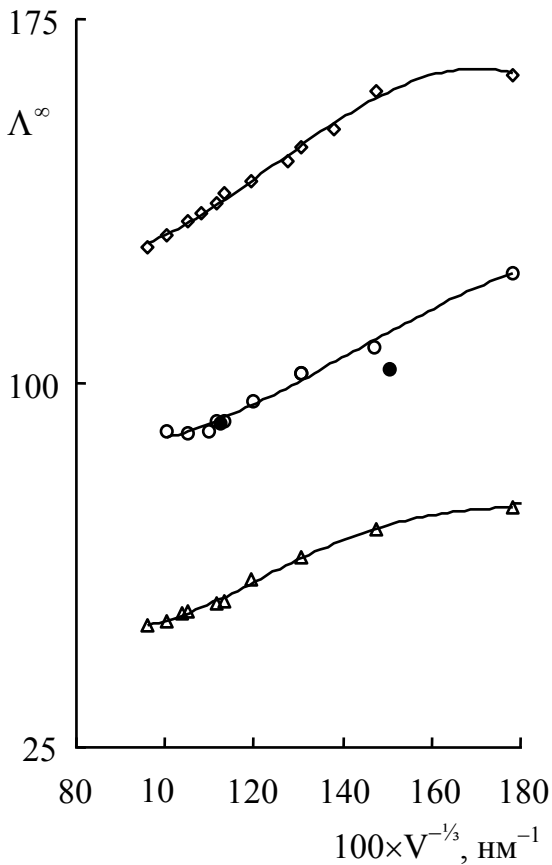


Рис. 7. Залежність граничної молярної електричної провідності Λ^∞ ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) четвертинних амонієвих солей від оберненого кореня кубічного з ван-дер-ваальсівського об'єму катіонів: \diamond – тетраалкіламонієві йодиди у метилетилкетоні [Hughes, S. R. C.; Price, D. H. Conductimetric studies in Ketonic Solvents. Part V. Quaternary Ammonium Salts in Ethyl Methyl Ketone. *J. Chem. Soc. A* 1967, 1093–1096], \circ – тетраалкіламонієві перхлорати у метилізобутилкетоні (наші дані), Δ – тетраалкіламонієві пікрати в 1,2-дихлоретані (симетричні йони з $n = 1-8$, а також триоктиламоній та цетилтриметиламоній) [Sawada, K.; Chigira, F. Ion Pairs of Tetraalkylammonium Picrates. *J. Mol. Liquids* 1995, 65/66, 265–268].

У цьому розділі представлено результати дослідження розчинів перхлоратів *N*-бутилпіридинію, *N*-цетилпіридинію, тетра-*n*-бутиламонію та цетилтриметиламонію, а також броміду цетилтриметиламонію за допомогою сольватохромних бетаїнів (індикаторів Райхардта, рис. 8) в розчинниках різної полярності при 298,15 К: в ацетоні ($\epsilon_r = 20,56$), хлорбензені ($\epsilon_r = 5,62$), хлороформі ($\epsilon_r = 4,72$) і бензені ($\epsilon_r = 2,25$).

Варіювання розчинників дозволяє одержати розчини електролітів, що містять вільні йони, йонні пари та більш складні частинки, такі, як агрегати йонних пар та (можливо) обернені міцели та (у разі додавання води до малополярних розчинників) обернені мікроемульсії.

Незначний вплив ЦТАП на спектри поглинання бетаїнових барвників в ацетоні обумовлений тим, що електроліти у дослідженому діапазоні концентрацій знаходяться, головним чином, у вигляді вільних іонів і частково – йонних асоціатів. Винятком є піридинієві солі, катіони яких взаємодіють з барвником I, в якому немає замісників у *орто*-положеннях до фенолятної групи. У такому разі спостерігаються суттєві зміни у спектрах.

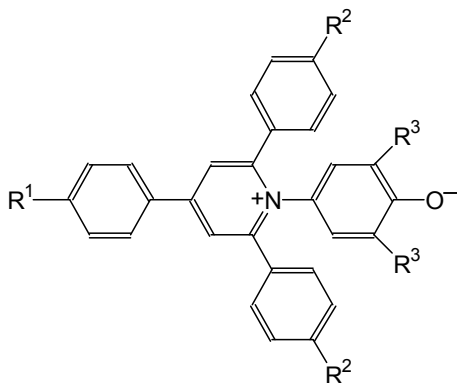


Рис. 8. Сольватохромні індикатори Райхардта. I: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$; II: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$; III: $R^1 = R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R^3 = 4\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4$; IV: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; V: $R^1 = \text{COO}^-\text{Na}^+$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$; VI: $R^1 = R^2 = \text{CF}_3$, $R^3 = 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$.

У хлороформі, хлорбензені та бензені характер спектральних ефектів барвників у присутності вивчених електролітів (рис. 9) узгоджується з уявленнями щодо утворення останніми обернених міцел або ще більших за розміром агрегатів. Дані з динамічного розсіяння світла (рис. 10) та електронної мікроскопії вказують на утворення агрегатів розмірами до декількох десятків нанометрів, причому скоріше ізометричних, ніж анізометричних.

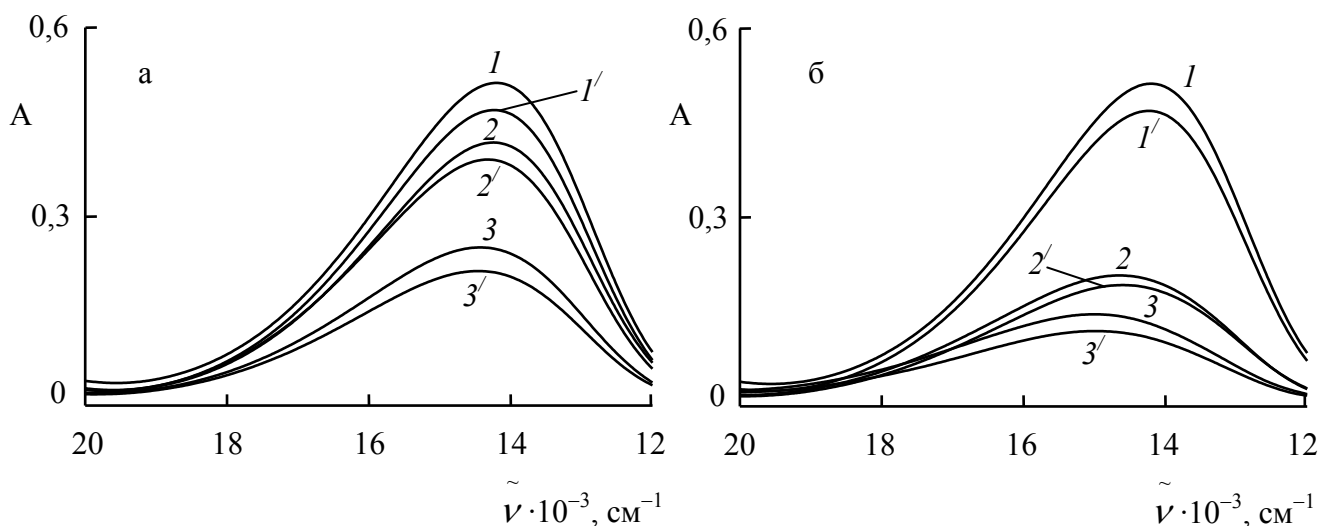


Рис. 9. Спектри поглинання. а) сполуки II ($\sim 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) у бензені: 1 та 1' – без добавок ЦПП; 1', 2', 3' та 4' – з добавками води 0,01 моль·л $^{-1}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' – з добавками ЦПП $2,5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ та $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$; б) сполуки VI ($\sim 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) у бензені: 1 та 1' – без добавок ЦПП; 1', 2' та 3' – з добавками води 0,01 моль·л $^{-1}$; 2 и 2', 3 и 3' – з добавками ЦПП $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ та $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$.

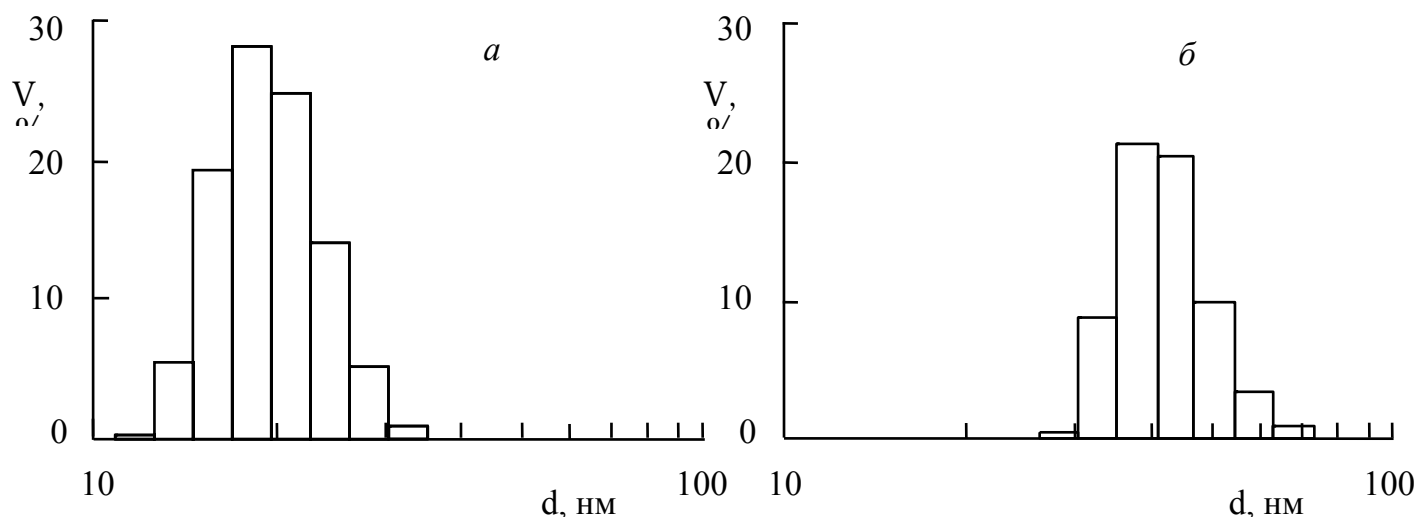


Рис. 10. Розподіл об'єму дисперсної фази за розмірами частинок, за даними динамічного розсіяння світла. а – ЦПП у хлорбензені ($6,7 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$), б – ЦПП у бензені ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$).

ВИСНОВКИ

Виявлено особливості та визначено кількісні характеристики електролітних систем на основі амфіфільних поверхнево-активних катіонів у розчинниках різної полярності та хімічної природи.

1. У водних розчинах катіонних ПАР принципова різниця у впливі симетричних гідрофобних та асиметричних дифільних аніонів зводиться до утворення легко коагулюючих суспензій у першому випадку та структурованих високов'язких систем – у другому.

Розчинність перхлоратів *N*-цетилпіридинію та цетилтриметиламонію в індивідуальних розчинниках зростає у ряду: вода < пропанол-2 < оцтова кислота < етанол < метанол < ацетон.

2. Розчинення перхлоратів *N*-цетилпіридинію та цетилтриметиламонію на всьому діапазоні співвідношень вода–пропанол-2 в інтервалі температур 278,15–308,15 К має суттєво ендотермічний характер. Різде збільшення розчинності спостерігається при перших добавках спирту до води та при усіх температурах, максимальна розчинність спостерігається поблизу $x_2 = 0,5$.

3. Залежності значень сумарних стандартних енергій Гіббса переносу перхлоратів двох вказаних катіонів та тетра-*n*-пентиламонію з води у неводні розчинники від x_2 , які отримані з урахуванням даних про неповну дисоціацію цих солей, що знайдені з кондуктометричних вимірювань, мають U-подібний характер, що пояснюється ефектом гетеросольватації іонів.

4. Порівняння $\Sigma \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ для трьох солей з одним і тим самим аніоном дозволяє виявити відмінності у сольватації асиметричного та симетричного катіона, практично однакового ван-дер-ваальсівського об'єму. Краща сольватація йонів *N*-цетилпіридинію та цетилтриметиламонію у змішаних розчинниках, особливо при $x_2 \leq 0,5$, у порівнянні з симетричним катіоном тетра-*n*-пентиламонію, обумовлена вираженою амфіфільною природою асиметричного катіона.

5. Практично для усіх складів системи вода–пропанол-2 при всіх досліджених температурах $\Sigma \Delta S_{\text{tr}}^{\circ} > 0$ та максимальна при перших добавках спирту, що підтверджує гідрофобний характер гідратації досліджених солей.

6. Розраховані за даними про електричну провідність у 4-метилпентаноні-2 (298,15 К, $\epsilon_r = 12,92$) величини граничних електричних провідностей чотирнадцяти четвертинних амонієвих та піридинієвих солей (перхлоратів та пікратів) дозволяють зробити висновок про практичний збіг рухливості симетричних та асиметричних катіонів, що мають однакові величини об'єму.

Залежність Λ^{∞} від зворотнього кореня кубічного від ван-дер-ваальсівського об'єму катіону $V_{\text{Ct}^+}^{\frac{1}{3}}$ близька до лінійної до тетра-*n*-пентиламонію та цетилтриметиламонію, для більш великих катіонів (які містять від 21 до 28 атомів Карбону) величини Λ^{∞} залишаються практично сталими.

7. В той час коли в ацетоні перхлорати четвертинних амонієвих катіонів, які існують, головним чином, у вигляді вільних іонів, незначно впливають на спектри поглинання бетаїнових індикаторів Райхардта (за виключенням піридинієвих солей

та барвника, який не містить замісників у орто-положенні до фенолятної групи), у хлороформі, хлорбензені та бензені характер зміни спектрів барвників у присутності вивчених електролітів збігається з уявленнями про утворення електролітами обернених міцел та більш великих (до декількох десятків нанометрів) агрегатів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Исследование реологических свойств систем на основе катионных ПАВ / **С.Т.Гога**, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян, О.Г. Жихор // Межвузовский сборник статей “Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение”. –Тверь. – 2001. – С. 73-78.

Здобувачем проведено реологічне дослідження систем на основі катіонних ПАВ.

2. **Гога С.Т.** Влияние природы противоиона на структуру мицеллярных растворов на основе цетилпиридиния / **С.Т. Гога**, Н.О. Мчедлов-Петросян, Е.Н. Глазкова // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2002. – Вип. 8(31), №549. – С. 158-163.

Здобувачем проведено віскозиметричне та мікрографічне дослідження структурних змін у розчинах ЦПБ під дією органічних та неорганічних добавок.

3. Растворимость и сольватация перхлората N-цетилпиридиния в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой / **Гога С.Т.**, Мчедлов-Петросян Н.О., Киреев А.А., П.В. Ефимов, Е.Н. Глазкова // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. –2003. – Вип. 10(33), №596. – С. 125-130.

Здобувачем проведено визначення розчинності перхлората N-цетилпіридинію у ряді змішаних розчинників гравіметричним та спектрофотометричним методами, розраховані добутки розчинності.

4. Мчедлов-Петросян Н.О. Бетаины Райхардта как комбинированные сольватохромные и кислотно-основные индикаторы в микроэмульсиях / Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Исаенко, **С.Т. Гога** // Журн. общей химии. - 2004. – Т.74, № 11. - С 1871-1877.

Здобувачем виконано експериментальне визначення спектральних характеристик бетаїнів Райхардта у ряді неводних розчинників та мікроемульсій.

5. Электрическая проводимость растворов перхлората цетилтриметиламмония в смесях пропан-2-ол–вода. Ассоциация и транспортные свойства ионов / **С.Т. Гога**, В.Г. Панченко, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2007. – Вип. 15(38), №770. – С. 281-284.

Здобувачем виконано експериментальне визначення електричної провідності розчинів перхлората цетилтриметиламонію у сумішах пропан-2-ол–вода в інтервалі температур 278,15-318,15 К.

6. **Гога С.Т.** Термодинамические характеристики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония в системе вода–пропан-2-ол / **С.Т. Гога**, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян // Журн. физ. химии. - 2008. – Т.82, № 9. - С 1633-1637.

Здобувачем виконано експериментальне визначення розчинності перхлората цетилтриметиламонію у сумішах пропан-2-ол–вода в інтервалі температур 278,15–318,15 К гравіметричним методом, розраховані добутки розчинності.

7. **Goga S.T.** Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one / **S.T. Goga**, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossyan // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 1887-1892.

Здобувачем виконано експериментальне визначення електричної провідності розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів та споріднених сполук в метилізобутилкетоні при температурі 298,15.

8. **Гога С.Т.** Проводимость и константы ионной ассоциации перхлоратов цетилтриметиламмония, тетра-*n*-пентиламмония и *N*-цетилпиридиния в ацетоне при 298,15 К / **С.Т. Гога** // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2010. – Вип. 19(42), №932. – С. 93-95.

Здобувачем виконано експериментальне визначення електричної провідності розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів в ацетоні при температурі 298,15.

9. Взаимодействие сольватохромных пиридиний *N*-фенолятов с перхлоратами *N*-алкилпиридиния и родственными электролитами в органических растворителях / **С.Т. Гога**, Д.Ю. Филатов, Л.В. Кутузова, Н.О. Мchedlov-Петросян // Укр. хім. журн. - 2010. - Т.76, №11, - С. 38-42.

Здобувачем виконано експериментальне вивчення впливу ряду тетраалкіламонієвих перхлоратів на електронні спектри поглинання серії сольватохромних індикаторів в органічних розчинниках.

10. **Гога С.Т.** Термодинамические характеристики растворения и переноса перхлоратов цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния в смесях вода–ацетон в интервале температур 278,15–308,15 К / **С.Т. Гога** // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2011. – Вип. 20(43), №976. – С. 200-207.

*Здобувачем проведено визначення розчинності перхлоратів *N*-цетилпіридинію та цетилтриметиламонію у сумішах вода–ацетон в інтервалі температур 278,15-318,15 К, розраховано добутки розчинності.*

11. Thermodynamics of solubility and solvation of *N*-cetylpyridinium perchlorate and related compounds in water–propanol-2 system / **S.T. Goga**, N.O. Mchedlov-Petrossyan, E.N. Glazkova, A.V. Lebed // J. Mol. Liq. –2013. – Vol. 177. – P. 237-242.

*Здобувачем виконано експериментальне визначення розчинності та електричної провідності розчинів перхлората *N*-цетилпіридинію у сумішах пропан–2-ол–вода в інтервалі температур 278,15-318,15 К, розраховано добутки розчинності.*

12. **Гога С.Т.** Растворимость перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298,15 К / **С.Т. Гога**, Ю.В. Исаенко // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2016. – Вип. 27(50), №976. – С. 84-86.

Здобувачем виконано експериментальне визначення розчинності перхлората цетилтриметиламонію у сумішах вода–ацетон при температурі 298,15 К.

13. Водолазкая Н.А. Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов: учебно-

методическое пособие / Н.А. Водолазкая, Ю.В. Исаенко, **С.Т. Гога**.– Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2006. – 64 с.

Здобувачем проведено написання розділів 1.1–1.4, 3 та методики виконання лабораторної роботи №2.

14. Водолазкая Н.А. Физико-химия поверхностно-активных веществ и моющих средств: лабораторный практикум / Н.А. Водолазкая, **С.Т. Гога**.– Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2012. – 40 с.

Здобувачем проведено написання теоретичної частини та методики виконання лабораторних робіт №3–5.

15. Влияние гидрофобности противоиона на физико-химические свойства мицеллярных растворов ПАВ / **С.Т. Гога**, Н.О. Мchedlov-Петросян, Е.Н. Глазкова, Т.В. Воропаева // Сучасні проблеми хімії: II Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 17–18 травня 2001 р. : тези доп. – Київ, 2001. – С. 90.

16. **Гога С.Т.** Исследование реологических свойств систем на основе катионных ПАВ / **С.Т. Гога**, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мchedlov-Петросян // Сучасні проблеми хімії: III Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 16–17 травня 2002 р. : тези доп. – Київ, 2002. – С. 149.

17. Изучение растворимости и сольватации перхлората *N*-цетилпиридиния в системе метанол–вода и ацетон–вода / **С.Т. Гога**, Е.Н. Глазкова, А.А. Киреев, Е.Н. Слюнина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: IV Всерос. конф. молодых ученых, 23–25 июня 2003 г. : тез. докл. – Саратов, 2003. – С. 147.

18. **Гога С.Т.** Политермическое изучение растворимости перхлората цетилтриметиламмония в системе вода–пропан-2-ол / **С.Т. Гога**, Ю.В. Ермолаева, Е.Н. Глазкова // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2006. – С. 157.

19. **Гога С.Т.** Исследование обращенных мицелл на основе перхлората *N*-цетилпиридиния при помощи сольватохромных индикаторов Райхардта / **С.Т. Гога**, Д.Ю. Филатов // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2006. – С. 214.

20. Thermodynamics of cetyltrimethylammonium and *N*-cetylpyridinium perchlorates solubility in water–organic mixtures / **S.T. Goga**, E.N. Glazkova, V.G. Panchenko, N.O. Mchedlov-Petrossyan // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07): Internat. conf., 26-30 June 2007. : abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 212-214.

21. **Гога С.Т.** Взаимодействие сольватохромных пиридинов *N*-фенолятов (красителей Райхардта) с ассоциатами четвертичных аммониевых солей в органических растворителях различной природы / **С.Т. Гога**, Д.Ю. Филатов, Н.О. Мchedlov-Петросян // Оптические методы в современной физике: материалы республиканской конференции, 7–8 мая 2008 г. : тез. докл. – Ташкент, 2008. – С. 43–44.

22. Thermodynamics of dissolution and solvation of tetra-*n*-pentylammonium perchlorate in aqueous propan-2-ol / **S.T. Goga**, E.N. Glazkova, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossyan // XVII International conference on chemical thermodynamics in

Russia, 29 June–3 July 2009. : abstr. – Kazan, 2009. – P. 411.

23. Гога С.Т. Диссоциация и транспортные свойства перхлоратов четвертичных аммониевых ионов в 4-метилпентаноне-2 / С.Т. Гога, А.В. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Междунар. конф., 1–4 декабря 2009 г. : тезисы докл. – Харьков, 2009. – С.87.

АНОТАЦІЯ

Гога С.Т. Асоціація та сольватація у розчинах тетраалкіламонієвих і *N*-алкілпіридинієвих солей з гідрофобними аніонами. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2016.

Дисертаційна робота присвячена виявленню основних властивостей і закономірностей поведінки електролітних систем на основі асиметричних тетраалкіламонієвих катіонів з гідрофобними аніонами у розчинниках різної полярності. Проведено реологічні дослідження водних міцелярних розчинів катіонних ПАР у присутності гідрофобних протийонів і неполярних розчинників.

Використання перхлората як протийона дає можливість дослідження термодинамічних характеристик сольватації мономерів катіонних ПАР в умовах, що не ускладнені міцелоутворенням. Вивчено розчинність і дисоціацію перхлоратів *N*-цетилпіридинію (ЦПП), цетилтриметиламонію (ЦТАП) і тетра-*n*-пентиламонію (ТПАП) у ряді неводних середовищ, головним чином у системі вода–пропанол-2 в інтервалі температур 278,15-308,15 К. Розчинення має суттєво ендотермічний характер, а краща розчинність перхлоратів ЦП⁺ і ЦТА⁺ у порівнянні з ТПАП, обумовлена вираженою амфіфільною природою асиметричних катіонів. Практично для усіх складів системи вода–пропанол-2 при усіх температурах $\Sigma\Delta S_{\text{tr}}^0 > 0$ та максимальна при перших добавках спирту, що підтверджує гідрофобний характер гідратації цих солей. Розчинність ЦПП і ЦТАП в індивідуальних розчинниках зростає у ряду: вода < пропанол-2 < оцтова кислота < етанол < метанол < ацетон.

На прикладі властивостей електролітів у 4-метилпентаноні-2 вперше показано, що рухливості симетричних і асиметричних катіонів, що мають один і той же ван-дер-ваальсівський об'єм, практично співпадають. У бензені та хлорбензені електроліти ЦПСіО₄ і ЦТАСіО₄ існують у вигляді великих (до декількох десятків нанометрів) агрегатів. Додаткову інформацію щодо стану цих солей у розчинниках з низькою відносною діелектричною проникністю одержано за допомогою сольватохромних індикаторів.

Ключові слова: тетраалкіламонієві солі, *N*-алкілпіридинієві солі, гідрофобні аніони, перхлорат-іон, йонна асоціація, розчинність, сольватація.

АННОТАЦИЯ

Гога С.Т. Ассоциация и сольватация в растворах тетраалкиламмониевых и *N*-алкилпиридиниевых солей с гидрофобными анионами. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016.

Диссертационная работа посвящена выявлению основных свойств и закономерностей поведения электролитных систем на основе асимметричных тетраалкиламмониевых катионов с гидрофобными анионами в растворителях различной полярности.

Проведено реологическое исследование водных мицеллярных растворов катионных ПАВ в присутствии гидрофобных противоионов и неполярных растворителей.

Использование перхлората в качестве противоиона создаёт возможность исследования термодинамических характеристик сольватации мономеров катионных ПАВ в условиях, не осложнённых мицеллообразованием. Изучена растворимость и диссоциация перхлоратов *N*-цетилпиридиния (ЦП⁺), цетилтриметиламмония (ЦТА⁺) и тетра-*n*-пентиламмония (ТПА⁺) в ряде неводных и водно-органических сред, главным образом в системе вода – пропанол-2 в интервале температур 278,15–308,15 К. Растворение перхлоратов ЦП⁺ и ЦТА⁺ во всем диапазоне соотношений вода–пропанол-2 в интервале температур 278,15–308,15 К носит существенно эндотермический характер. Резкое возрастание растворимости наблюдается при первых добавках спирта к воде, и при всех температурах максимальная растворимость наблюдается вблизи $x_2 = 0,5$.

Выраженная амфифильность асимметричных катионов ЦП⁺ и ЦТА⁺ обуславливает лучшую сольватацию их в смешанных растворителях и более отрицательные значения $\Sigma \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ по сравнению с симметричным катионом ТПА⁺. Практически для всех составов системы вода–пропанол-2 при изученных температурах значение $\Sigma \Delta S_{\text{tr}}^{\circ} > 0$ и максимально при первых добавках спирта, что подтверждает гидрофобный характер гидратации исследованных солей.

Поведение указанных солей в других бинарных водно-органических смешанных растворителях носит в основном такой же характер. Растворимость ЦПСiO₄ и ЦТАSiO₄ в индивидуальных растворителях возрастает в ряду:

вода < пропанол-2 < уксусная кислота < этанол < метанол < ацетон.

Исследована диссоциация и транспортные свойства серии тетраалкиламмониевых перхлоратов в 4-метилпентаноне-2. На этом примере впервые показано, что подвижности симметричных и асимметричных катионов, имеющих один и тот же ван-дер-ваальсовский объем, практически совпадают.

В бензоле и хлорбензоле электролиты ЦПСiO₄ и ЦТАSiO₄ существуют в виде крупных (до нескольких десятков нанометров) агрегатов. Дополнительная информация о состоянии этих электролитов в растворителях с низкой относительной диэлектрической проницаемостью получена с использованием набора сольватохромных индикаторов.

Ключевые слова: тетраалкиламмониевые соли, *N*-алкилпиридиниевые соли, гидрофобные анионы, перхлорат-ион, ионная ассоциация, растворимость, сольватация.

SUMMARY

Goga S.T. Association and solvation in solutions of tetraalkylammonium and *N*-alkylpyridinium salts with hydrophobic anions. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's Degree in Chemistry by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016.

The dissertation is aimed to reveal the main properties and regularities of behavior of electrolytic systems based on asymmetrical tetraalkylammonium cations with hydrophobic anions in solvents of different polarity.

The rheological study of aqueous micellar solutions of cationic surfactants was performed in the presence of hydrophobic counter ions and non-polar solvents.

Using of perchlorate as a counter ion allows studying the thermodynamics of solvation of cationic surfactants monomers under conditions, which exclude the micellization. The solubility and dissociation of *N*-cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium perchlorates, CPP and CTAP respectively, as well as of tetra-*n*-pentylammonium perchlorate, TPAP, in a set of solvents, mainly in water–propanol-2 at 278,15–308,15 K. The dissolution exhibits an essential endothermic character, and the higher solubility of CPP and CTAP as compared with that of TPAP is caused by the expressed amphiphilic character of the first two asymmetrical cations. For almost all the compositions of the water–propanol-2 system at all the temperatures studied, $\Sigma\Delta S_{tr}^0 > 0$. This is most expressed at the first additions of alcohol, thus supporting the hydrophobic character of the hydration of these salts in water.

The solubility of CPP and CTAP in entire solvents increases in the following sequence: water < propanol-2 < acetic acid < ethanol < methanol < acetone.

Using the conductivity data in 4-methyl-pentaneone-2 it was revealed that, for asymmetrical and symmetrical cations with similar van der Waals volume, the mobilities are almost equal.

In benzene and chlorobenzene, the electrolytes CPP and CTAP exist in form of aggregates with size of several dozens of nanometers. Additional information on the state of these salts in solvents with low relative permittivity provide the experiments with solvatochromic indicators.

Key words: tetraalkylammonium salts, *N*-alkylpyridinium salts, hydrophobic anions, perchlorate ion, ion association, solubility, solvation.