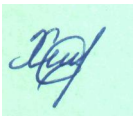
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

ХАРЧЕНКО АНАСТАСІЯ ЮРІЇВНА



УДК 544.354 + 54-43 + 544.777 + 544.773.422

ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ ХРОМОФОРНИХ РЕАГЕНТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ У ПОРІВНЯННІ З ІНШИМИ КОЛОЇДНИМИ СИСТЕМАМИ

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2018

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,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук
Посохов Євген Олександрович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
старший викладач кафедри органічної хімії, біохімії і мікробіології

кандидат хімічних наук, доцент
Малишева Марія Львівна,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «1» червня 2018 р. о 12.00 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 «27» квітня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом взаємодії між хромофорними реагентами – органічними індикаторними барвниками – та поліїонами у водних розчинах привертають значну увагу дослідників, незважаючи на те, що спектральні характеристики барвників у розчинах поліелектролітів вивчалися протягом більш ніж півстоліття. Відновлення інтересу до процесів асоціації «барвник – поліїон» зумовлено тим, що невеликі органічні молекули, зокрема барвники, можуть використовуватися для вивчення або модифікації функцій організованих систем на основі поліелектролітів. Комплекси барвників з поліїонами використовуються для створення pH-сенсорів, біосенсорів, фотоактивних мікрокапсул, титрування розчинів поліелектролітів. Крім того, поліелектролітні мікрокапсули використовують як мікрореактори для контрольованого осадження барвників з розчинів. Для цілеспрямованого використання асоціатів «барвник – поліїон» необхідно володіти якомога більш повною інформацією про характеристики взаємодії між барвником та поліелектролітом та про властивості барвника, зв'язаного поліїоном.

З іншого боку, розчини поліелектролітів у добрих розчинниках належать до унікального класу ліофільних колоїдних розчинів, разом з міцелярними розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР) та мікроемульсіями. Властивості міцелярних розчинів ПАР докладно описані в літературі, зокрема з позиції солюбілізації різноманітних субстратів, в тому числі і нерозчинних у воді. Необхідним інструментом дослідження міцел є індикаторні барвники, які солюбілізуються міцелами і виступають у ролі молекулярних зондів. Розроблені індикаторні методи оцінки стану міцелярної поверхні: поверхневого електростатичного потенціалу і ступеня зв'язування протиіонів. Зміна властивостей молекулярного зонду, зокрема протолітичних, використовується також для прогнозування поведінки інших субстратів, що можуть солюбілізуватися міцелами.

Щодо гідрофільних дисперсій поліелектролітів, в літературі описано лише поодинокі експерименти з визначення протолітичних властивостей барвників, зв'язаних поліїонами. Ймовірно, це пов'язано з більш комплексним впливом дисперсної системи на основі поліелектролітів на барвник порівняно з міцелами. З огляду на те, що молекулярні зонди є потужним інструментом вивчення колоїдних частинок гідрофільних дисперсій, порівняльне дослідження поведінки хромофорних реагентів у розчинах поліелектролітів та в міцелярних розчинах ПАР, а також визначення впливу іонних і неіонних добавок на протолітичні рівноваги барвників у цих системах, є актуальними задачами. Крім того, важливим є аналіз можливості застосування індикаторного методу до вивчення гідрофобних колоїдних систем на основі фулеренів та фулеренолів, що наразі інтенсивно досліджуються, оскільки поверхня таких колоїдних частинок функціонально подібна до поверхні поліелектролітних клубків чи міцел ПАР.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях,

медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізовані самоасоційовані системи: використання у сучасних технологіях та біомедицині», № держреєстрації 0117U004966.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є виявлення особливостей впливу поліїонів сильних поліелектролітів у водних розчинах на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів, а також відмінностей впливу поліаніонів та міцел аніонних ПАР і колоїдних частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні **наукові задачі**:

1. Визначити поверхневу густину заряду та мольні частки ко-ПАР у змішаних міцелах на основі додецилсульфату натрію (NaДС) з добавками бутанолу-1 та пентанолу-1 індикаторним методом.

2. Охарактеризувати взаємодію між катіонними індикаторними барвниками та негативно зарядженими поліїонами у водних розчинах; визначити відношення молярної концентрації мономерів поліелектроліту до концентрації барвника, P : D, при яких доцільно вивчати зміни протолітичних властивостей барвників у розчинах поліелектролітів.

3. Визначити показники уявних констант іонізації, pK_a^{app}, для серії катіонних барвників у розчині аніонного поліелектроліту полі (4-стиренсульфонату натрію) (NaПСС) у присутності індиферентного електроліту NaCl, а також у присутності добавок тетра-*н*-алкіламонієвих солей та бутанолу-1.

4. Провести порівняльний аналіз ефектів середовища, ΔpK_a^{app}, для серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях на основі NaПСС та NaДС.

5. Визначити індикаторним методом ступінь зв'язування протиіонів (Na^+) поліїонами NaПСС.

6. Визначити розміри та електрокінетичний потенціал агрегатів фулерену C_{60} та фулеренолу $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$ у водних розчинах; встановити вплив гідрофобних аніонних систем на протолітичні рівноваги індикаторних барвників.

7. Визначити pK_a^{app} для серії аніонних індикаторних барвників у розчинах катіонних поліелектролітів.

Об'єкт дослідження: іонні рівноваги хромофорних реагентів у гідрофільних колоїдних розчинах NaПСС та NaДС, а також у гідрофобних дисперсіях фулеренів і фулеренолів.

Предмет дослідження: вплив природи псевдофази колоїдних розчинів поліелектролітів, ПАР та фулеренів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів.

Методи дослідження: потенціометрія (контроль pH розчинів), спектрофотометрія та флуоресцентна спектроскопія (оптичні характеристики розчинів хромофорних реагентів), метод динамічного розсіювання світла (розміри і ζ-потенціал колоїдних частинок були одержані за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument), віскозиметрія.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Знайдено, що ΔpK_a^{app} для моно-катіонних барвників у гідрофільній дисперсії на основі NaПСС є на 0,3 – 1,0 од. pK_a нижчими, ніж у міцелярному середовищі

NaДС, а для ди-катіонних барвників – на 0,4 – 0,7 од. pK_a вищими. В цілому, гідрофільна дисперсія на основі NaПСС виявляє сильну диференціюючу дію на протолітичні властивості катіонних барвників.

2. Шляхом визначення pK_a^{app} барвників, солюбілізованих міцелами, визначено поверхневу густину заряду і мольну частку спирту у змішаних міцелах NaДС – бутанол-1 та NaДС – пентанол-1, а також знайдено константи розподілу молекул спиртів між водною фазою та міцелярною псевдофазою.

3. Показано, що індикаторним методом – за значеннями pK_a^{app} барвників, асоційованих з поліїонами, – можна визначати ступінь зв'язування протиіонів поліїонами у водних розчинах, зокрема в таких, що містять бутанол-1 чи тетра-*н*-алкіламонієві солі.

4. Показано, що гідрофобні дисперсії фулеренолів виявляють вплив на протолітичні рівноваги індикаторних барвників при концентраціях псевдофази більших, ніж 0,01 г/л.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Індикаторний метод, який не потребує використання більш складних кондуктометричних чи потенціометричних вимірювань, дозволяє визначати мольні частки та константи розподілу ко-ПАР у змішаних міцелах NaДС – спирт, а також ступінь зв'язування протиіонів поліїонами у розчинах поліелектролітів.

2. Одержані дані про зміну протолітичних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів необхідні для створення нових pH-сенсорів на основі асоціатів «барвник – поліелектроліт».

3. Виявлені ефекти середовища, ΔpK_a^{app}, у гідрофільній дисперсії на основі NaПСС, та їх порівняльна характеристика з ΔpK_a^{app} в міцелярному розчині NaДС, дозволяють оцінювати ступінь зв'язування протиіонів, поверхневий потенціал та гідратованість поліїонів різних типів у водних розчинах. Встановлені кислотно-основні та спектральні властивості серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів і гідрофобних дисперсіях фулеренолів дозволяють характеризувати ці системи як реакційні середовища для проведення кислотно-основних реакцій.

4. Одержана інформація про коагуляцію, розміри та ζ-потенціал частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів є важливою для використання цих систем, зокрема в біомедичних дослідженнях.

5. Експериментальні дані і результати розрахунку мольних часток та констант розподілу ко-ПАР між водною фазою та псевдофазою змішаних міцел NaДС – бутанол-1 та NaДС – пентанол-1 впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисципліни «Хімія тензидів і детергентів», що викладається студентам 1 курсу хімічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна за освітнім рівнем магістр.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основної частини експериментальних досліджень, зокрема знаходженні значень pK_a^{app} серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях на основі аніонного поліелектроліту NaПСС і аніонної ПАР NaДС, математичній обробці та аналізі

одержаних результатів. Постановка наукових задач, обговорення результатів, їх узагальнення і формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. М. О. Мчедловим-Петросяном. В обговоренні методу приготування розчину NaПСС брала участь к. х. н., доц. Л. В. Мірошник. Дослідження розчинів родамінових барвників, наданих н. с. О. М. Обуховою (НТК НАНУ «Інститут монокристалів»), методом флуоресцентної спектроскопії в присутності NaПСС проводилося спільно з д. х. н., проф. А. О. Дорошенком (зав. каф. органічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна). Вимірювання розмірів та ζ-потенціалів колоїдних частинок проводилося спільно з к. т. н., доц. А. І. Маринiним (Національний університет харчових технологій, м. Київ) та к. х. н. Н. М. Камнєвою (ХНУ імені В. Н. Каразіна). Дослідження в'язкості розчинів поліелектролітів були проведені к. х. н. С. Т. Гогою (ХНУ імені В. Н. Каразіна). Синтез препарату фулеренолу був проведений д. х. н. К. Н. Семеновим (Санкт-Петербурзький державний університет), розчини фулерену були приготовані д. х. н. В. К. Клочковим (НТК НАНУ «Інститут монокристалів»), а також к. х. н. Т. О. Чейпеш (ХНУ імені В. Н. Каразіна). Синтез катіонних поліелектролітів був проведений в Українському державному хіміко-технологічному університеті (м. Дніпро). До проведення частини експериментів залучалися студенти хімічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна О. Р. Клочанюк, М. О. Марфунін, О. Г. Москаєва та М. О. Ромах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на наукових конференціях: VII, VIII, IX Всеукраїнській науковій конференції студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2015, 2016, 2017); VII Українському науковому з'їзді з електрохімії (Харків, 2015); III і IV Міжнародній науково-практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 2015, 2016); IX і X Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Донецький національний університет, 2016, 2017); XVII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2016); 14-му Міжнародному Конгресі молодих хіміків «YoungChem2016» (Ченстохова, Республіка Польща, 2016); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2016); 15-му Міжнародному Конгресі молодих хіміків «YoungChem2017» (Люблін, Республіка Польща, 2017); Київській Конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017» (Київ, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей, з них 2 – в журналі, що представлений в наукометричній базі Scopus («Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects»), та 3 – у «Віснику ХНУ імені В. Н. Каразіна», а також тези 21-ї доповіді на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (218 найменувань) та 7 додатків. Робота викладена на 230 сторінках (в тому числі додатки на 21 сторінці), містить 71 рисунок та 24 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі сформульовано мету роботи, обґрунтовано актуальність, наукову новизну та практичне значення роботи.

У першому розділі наведено огляд літературних першоджерел, у якому подано загальну характеристику поліелектролітів у водних розчинах; розглянуто поняття гнучкості макромолекул, концентраційні режими розчинів поліелектролітів; наведено способи представлення розмірів поліїонів; стисло розглянуто застосування методу динамічного розсіювання світла для визначення коефіцієнтів дифузії і розмірів макромолекул; розглянуто взаємодії між поліїонами та індикаторними барвниками у водних розчинах, зокрема явище метахромазії. Також представлено методологію визначення протолітичних властивостей індикаторних барвників в колоїдних системах на прикладі аніонних міцелярних розчинів. На підставі літературного огляду можна очікувати, що індикаторний метод, який широко застосовується для вивчення міцелярних систем, може бути застосований для дослідження властивостей поліїонів в водних розчинах, в тому числі і для оцінки спільних і відмінних рис поліїонів і міцел ПАР.

Другий розділ містить інформацію про використані матеріали, реагенти та обладнання. Описано методику проведення експерименту, зокрема приготування розчинів поліелектролітів, ПАР, барвників.

У третьому розділі представлено результати дослідження індикаторним методом змішаних дисперсних систем на основі аніонної ПАР: вода – NaДС – бутанол-1 – NaCl та вода – NaДС – пентанол-1 – NaCl. За результатами визначення $\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app}$ серії індикаторних барвників різних зарядних типів було встановлено, що як індивідуальні міцели NaДС, так і змішані (з додаванням спиртів), виявляють сильну диференціюючу дію на кислотно-основні властивості солюбілізованих хромофорних реагентів (табл. 1). Кількісно диференціюючу дію можна представити за допомогою ефектів середовища (рівн. (1)):

$$\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app} = \mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app} - \mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{w} = \log\frac{{}^\mathrm{w}\gamma_\mathrm{B}^\mathrm{m}}{{}^\mathrm{w}\gamma_\mathrm{HB}^\mathrm{m}} - \frac{\Psi F}{2{,}303RT}, \qquad (1)$$

де ${}^\mathrm{w}\gamma_\mathrm{i}^\mathrm{m}$ – коефіцієнти активності переносу депротонованої та протонованої форми індикатора з водної фази у псевдофазу, Ψ – електростатичний потенціал поверхні міцели (в області локалізації барвника, ймовірно, в шарі Штерна), R – газова стала, T – температура, F – число Фарадея, $\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{w}$ – показник термодинамічної константи іонізації. Значний вплив негативного поверхневого потенціалу призводить до додатних ефектів середовища у випадку моно-катіонних барвників (рис. 1 **а-е**). Однак, диференціювання кислотної сили барвників при зміні типу заряду можна пояснити за допомогою рівняння Бренстеда – Ізмайлова (рівн. (2)):

$$\log\frac{{}^\mathrm{w}\gamma_\mathrm{B}^\mathrm{m}}{{}^\mathrm{w}\gamma_\mathrm{HB}^\mathrm{m}} = \frac{e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 \times 2{,}303RT} \times \left[\frac{(\mathrm{z}-1)^2}{r_\mathrm{B}} - \frac{(\mathrm{z})^2}{r_\mathrm{HB}}\right] \times \left[\frac{1}{\varepsilon_\mathrm{eff}} - \frac{1}{\varepsilon_\mathrm{w}}\right] + \frac{\Delta G_\mathrm{tr}^\mathrm{solv}(\mathrm{B}) - \Delta G_\mathrm{tr}^\mathrm{solv}(\mathrm{HB})}{2{,}303RT}, \qquad (2)$$

де e – елементарний заряд, N_A – число Авогадро, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, r_i – радіуси форм $\mathrm{B}^{\mathrm{z}-1}$ і HB^z, z – заряд індикатора у протонованій формі, ε_w – відносна діелектрична проникність води, ε_eff – відносна діелектрична

проникність міцелярної псевдофази, значення $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{solv}}$ відображають зміни в сольватаційній енергії Гіббса переносу. За умови $r_{\mathrm{B}} = r_{\mathrm{HB}}$ множник першого члену правої частини рівняння (2) спрощується до (1–2z) та для зарядного типу 2+/+ дорівнює –3, в той час як для зарядного типу +/0 даний множник дорівнює лише –1. Внаслідок цього, для ди-катіонних псевдоізоціаніну і пінаціанолу ефекти середовища від'ємні, а для хінальдинового червоного значно нижчі, ніж у випадку моно-катіонних барвників.

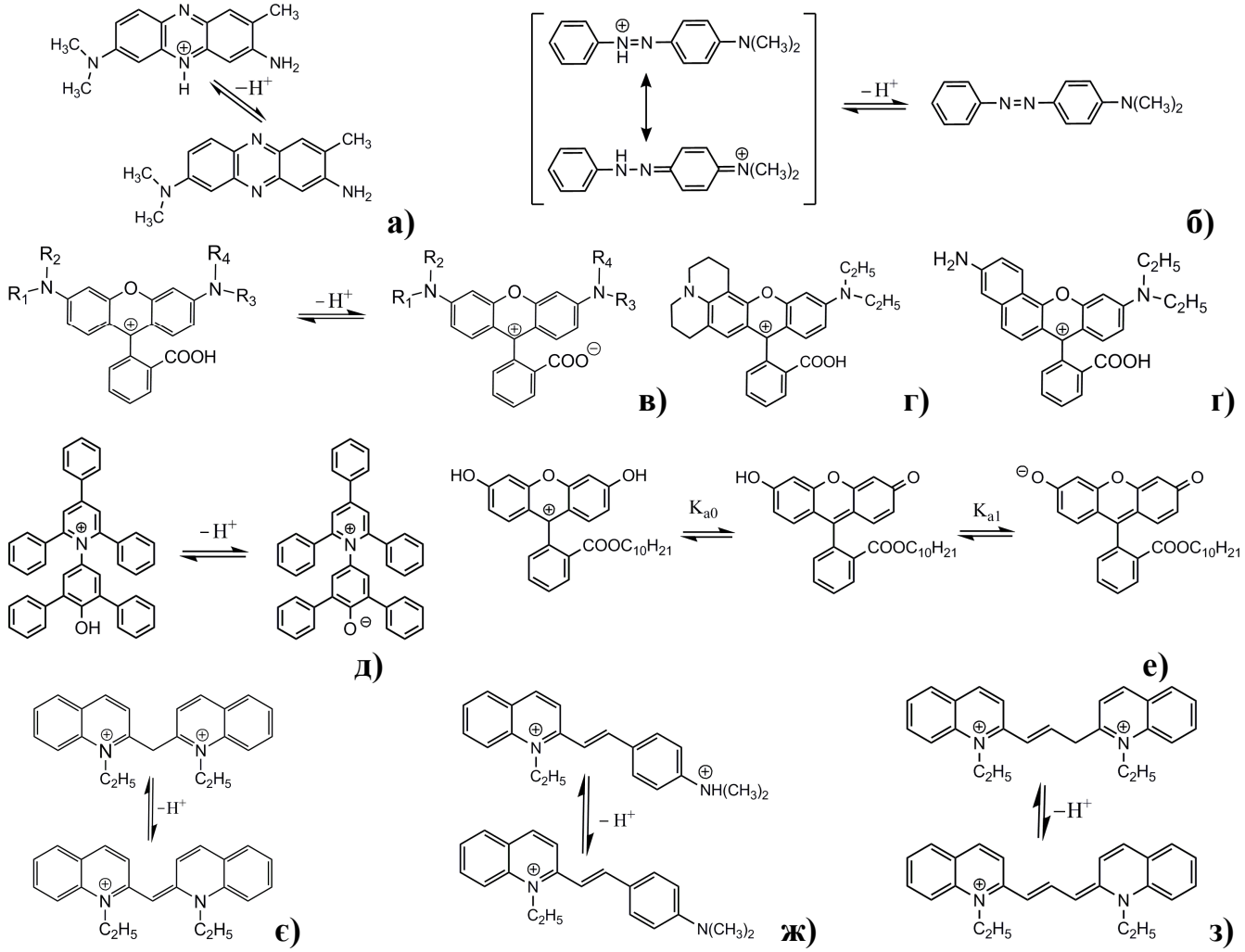


Рис. 1. Схеми кислотно-основних рівноваг індикаторних барвників: нейтрального червоного (**а**); метилового жовтого (**б**); родаміну Б ($R_{1\text{-}4}$ – C_2H_5), *N, N′*-ди-*н*-октадецилродаміну (R_1, R_3 – H, R_2, R_4 – $C_{18}H_{37}$), несиметричного родаміну 1 (R_3, R_4 – C_2H_5, R_1, R_2 – H) (**в**); бетаїну Райхардта (**д**); *н*-децилфлуоресцеїну (**е**); псевдоізоціаніну (**є**); хінальдинового червоного (**ж**); пінаціанолу (**з**) структурні формули протонованої форми несиметричних родамінових барвників 2 (**г**) і 3 (**ґ**).

Бутанол-1 (аналітична концентрація 0,80 М) викликає суттєве зниження значень $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{app}}$ на 0,24 – 1,94 од. $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ в міцелярному середовищі NaДС. Вплив бутанолу-1 можна представити за допомогою рівняння (3):

$$\Delta\Delta \mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{app}} = \Delta \log \frac{{}^{\mathrm{w}}\gamma_{\mathrm{B}}^{\mathrm{m}}}{{}^{\mathrm{w}}\gamma_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{m}}} - \frac{\Delta\Psi}{59{,}16}, \qquad (3)$$

де $\Delta\Psi$, мВ – зміна потенціалу при переході від індивідуальних до змішаних міцел. Оскільки величини $\Delta\Delta pK_a^{app} > 0$ для всіх розглянутих барвників, то зміна поверхневої густини заряду груп $-O-SO_3^-$ є вирішальним фактором впливу бутанолу-1 на протолітичні рівноваги. Для псевдоізоціаніну та пінаціанолу вплив бутанолу-1 є мінімальним, оскільки в цьому випадку виявляються суттєвими зміни в відносній діелектричній проникності псевдофази.

На основі значень pK_a^{app} барвника *N, N′*-ди-*н*-октадецилродаміну було визначено, що поверхневий електростатичний потенціал становить –31,9 мВ і –39,0 мВ в змішаних міцелах NaДС – бутанол-1 і NaДС – пентанол-1, відповідно. Для індивідуальних міцел NaДС Ψ = –58,0 мВ. Шляхом визначення сольових ефектів з використанням нейтрального червоного встановлено зниження ступеня зв'язування протиіонів, β, від 0,71 ± 0,02 для індивідуальних міцел NaДС до $\beta' = 0{,}39 \pm 0{,}03$ і 0,52 ± 0,03 в міцелах NaДС з добавками бутанолу-1 та пентанолу-1, відповідно.

Таблиця 1

Показники уявних констант іонізації барвників в міцелярних системах на основі NaДС, pK_a^{app} ± (0,01 – 0,09), P = 0,95, n = 5-8

Індикаторний барвник, тип заряду, pK_a^w	ΔpK_a^{app} в NaДС[1]	ΔpK_a^{app} в NaДС + 0,80 М бутанол-1[1]	$\Delta\Delta pK_a^{app}$ [2]
н-Децилфлуоресцеїн, 0/–, 6,31[3]	+2,65[3,4]	+1,21	+1,44
N, N′-Ди-*н*-октадецилродамін, +/±, 3,24[3]	+1,97[3,4]	+1,53	+0,44
Бетаїн Райхардта, +/±, 8,64[3]	+2,06	+1,05	+1,01
н-Децилфлуоресцеїн, +/0, 2,94[3]	+2,23[3,4]	+0,50	+1,73
Нейтральний червоний, +/0, 6,5[3]	+2,71	+0,77	+1,94
Метиловий жовтий, +/0, 3,25[3]	+1,56[3]	–0,14	+1,70
Хінальдиновий червоний, 2+/+, 2,63[3]	+0,56[3]	–0,23	+0,79
Псевдоізоціанін, 2+/+, 3,76±0,04	–1,20[3]	–1,44	+0,24
Пінаціанол, 2+/+, 4,00[3]	–1,60[3]	–1,85	+0,25

[1] 0,02 М NaДС; I = 0,05 М, 25 °С; [2] $\Delta\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app}$ (NaДС) – pK_a^{app} (NaДС + 0,80 М бутанол-1); [3] Літературні дані; [4] c (NaДС) = 0,01 М.

Значення Ψ, одержані індикаторним методом, були використані для розрахунку поверхневої густини заряду міцел, q_s, за рівнянням Ошими – Хілі – Вайта для сферичних та циліндричних частинок. Значення q_s знижується при переході від індивідуальних міцел до міцел NaДС – бутанол-1 і NaДС – пентанол-1 від 0,288 – 0,352 до $q_s' = 0{,}154 - 0{,}189$ і 0,189 – 0,231 елементарних зарядів на нм^2, відповідно. Використовуючи значення β та β', а також вказані значення поверхневої густини заряду, розраховано, що мольна частка бутанолу-1 в міцелах складає 0,92 – 0,93 (константа розподілу бутанолу-1 1,7 ± 0,2 М$^{-1}$), мольна частка пентанолу-1: 0,86 – 0,88 (константа розподілу пентанолу-1 10,3 – 15,4 М$^{-1}$).

Оцінені нами константи розподілу спиртів добре узгоджуються з наведеними в літературі, які було одержано незалежними термодинамічними і кінетичними методами, що свідчить про обґрунтованість припущень, зроблених при розрахунках.

Високі мольні частки спирту в міцелах NaДС вказують на те, що змішані міцели фактично є агрегатами спирту, молекули якого скупчуються навколо іонів ПАР (12 – 14 молекул бутанолу-1 доводиться на один іон ПАР). Враховуючи зниження числа агрегації NaДС до 23 одночасно з незмінністю розміру міцел при введенні спирту, одержані значення мольних часток є правдоподібними.

Система NaДС – спирт є модельним об'єктом для дослідження впливу зміни поверхневої густини заряду (шляхом модифікування міцел NaДС за допомогою спиртів) на характер протолітичних рівноваг хромофорних реагентів. Це дозволяє оцінити можливості індикаторного методу вивчення поліїонів, оскільки їх конформація, а отже і величина q_s, залежать від експериментальних умов визначення pK_a^{app}.

У четвертому розділі розглянуто особливості поведінки катіонних водорозчинних індикаторних барвників (рис. 1 **а-ґ**, **є-з**) в колоїдному розчині сильного аніонного поліелектроліту NaПСС, M_w = 70 000 г/моль (рис. 2 **а**), зокрема при зміні відношення концентрації поліелектроліту до концентрації барвника, P : D. Проведено порівняльний аналіз ефектів середовища у випадку гідрофільних дисперсних систем на основі NaДС та NaПСС.

а) **б)** **в)**

Рис. 2. Структурна формула NaПСС (**а**); отриманий методом динамічного розсіювання світла розподіл розмірів макромолекул за інтенсивністю розсіювання, об'ємом та числом частинок в 0,001 М розчині NaПСС з добавкою 0,05 М NaCl, *d* (за інтенсивністю) = 25 ± 5 нм, *d* (за об'ємом) = 13 ± 3 нм, *d* (за числом частинок) = 7,9 ± 0,7 нм (**б**); залежність розміру поліїонів (за інтенсивністю) від концентрації NaCl, *c* (NaПСС) = 0,001 М (**в**).

Методом динамічного розсіювання світла встановлено розміри поліїонів і їх електрокінетичний потенціал (ζ-потенціал) у розчинах. Обробка даних динамічного розсіювання світла методом аналізу кумулянтів в більшості випадків призводить до незадовільних результатів, тому оцінка розмірів поліїонів здійснювалася, зокрема, за допомогою розподілів розмірів частинок за інтенсивністю розсіювання і числом частинок (рис. 2 **б**). При I = 0,05 М та *c* (NaПСС) = 0,001 М (концентрація поліелектроліту виражена в молях мономерів на літр розчину) гідродинамічний діаметр частинок становить 20,5 ± 0,1 нм (Z-середній діаметр), що узгоджується з літературними даними. З підвищенням іонної сили діаметр, визначений за розподілом за інтенсивністю, зменшується (рис. 2 **в**), що відповідає більш компактній структурі поліїонів при збільшенні концентрації індиферентного електроліту. Значення електрокінетичного потенціалу в розчині 0,01 М NaПСС та

0,01 M NaCl становить $|\zeta| = 26 \pm 2$ мВ, що значно нижче ζ-потенціалу міцел NaДС в присутності 0,01 M NaCl: $|\zeta| = 92 \pm 4$ мВ.

За допомогою бетаїну Райхардта встановлено, що мікрооточення поліїонів NaПСС є дещо більш гідратованим, порівняно з мікрооточенням міцел NaДС. Нормалізований параметр полярності, E_T^N, становить 0,901 та 0,852 при концентраціях NaПСС 0,002 та 0,01 M відповідно. В розчині NaДС $E_T^N = 0{,}828$.

Нами виявлено, що вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів у розчинах поліелектролітів ускладнюється виникненням при низьких значеннях P : D явища метахромазії – появи нової смуги світлопоглинання, характерної для агрегатів молекул барвника. Ця смуга може виникати як при більших (J-агрегати), так і при менших (H-агрегати) довжинах хвиль, ніж довжина хвилі максимуму поглинання барвника у мономерній формі (рис. 3). Взаємодія молекул барвника між собою призводить до унеможливлення виявлення індивідуального впливу поліїону на протолітичні властивості хромофорних реагентів. Підвищення P : D до 100 (рис. 4) і вище дозволяє уникнути проявів агрегації молекул барвника та досліджувати вплив на кислотно-основну іонізацію індикаторних барвників виключно поліелектролітного мікрооточення. З іншого боку, виявлення ознак метахромазії підтверджує зв'язування індикаторних барвників поліїонами.

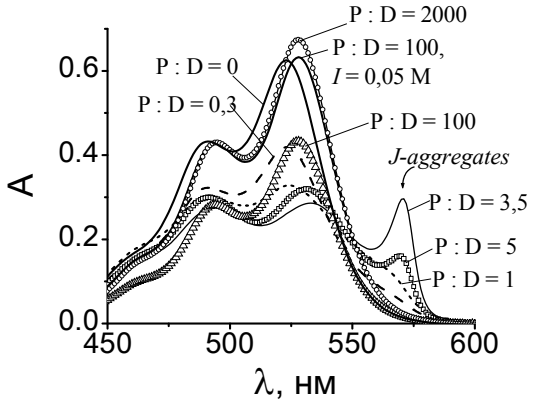


Рис. 3. Спектри поглинання псевдоізоціаніну в розчині NaПСС при різних значеннях відношення P : D при pH 7,0; c (барвник) = $9{,}6 \times 10^{-6}$ M.

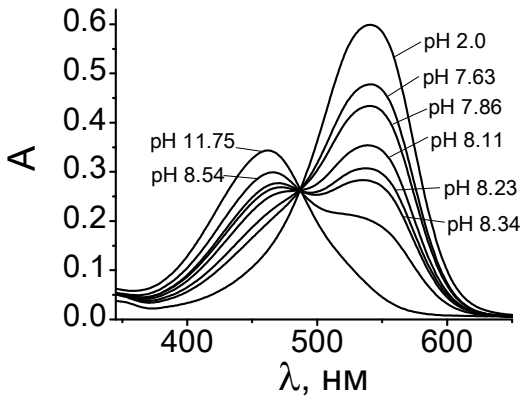


Рис. 4. Спектри поглинання нейтрального червоного, $I = 0{,}05$ M (NaCl), P : D = 500, c (барвник) = $3{,}6\ \text{M} \times 10^{-5}$, боратна буферна система, окрім розчинів з pH 2,0 і 11,75 (розчини HCl і NaOH, відповідно).

Різка зміна кислотної сили моно-катіонних барвників відбувається в діапазоні P : D = 1 – 100; при P : D > 100 на відповідних залежностях (рис. 5) спостерігається плато. Залежності такого типу використовуються для оцінки зв'язування субстратів міцелами, однак використання їх для визначення повноти зв'язування барвників поліїонами обмежене. На прикладі родаміну Б нами було показано, що врахування можливої неповноти зв'язування його цвіттер-іонної форми дає нижчі значення pK_a^{app}, ніж ті, що відповідають плато. Більш ймовірним у випадку поліїонів є взаємовплив молекул барвника (у формі, що здатна до утворення агрегатів) при низьких P : D, внаслідок чого полегшується іонізація барвників, і значення pK_a^{app}

виявляються заниженими. Крім того, зміна стану поліїонів при зміні концентрації поліелектроліту може впливати на іонізацію барвника, однак показано, що таке пояснення є допустимим лише при іонних силах менших, ніж 0,001 М. Незважаючи на відсутність однозначного пояснення зміни протолітичних властивостей хромофорних реагентів при низьких P : D, значення pK_a^{app}, встановлені в області плато на залежностях pK_a^{app} від P : D, характеризують зміну протолітичних властивостей індикаторних барвників, повністю зв'язаних поліїонами за умови відсутності взаємодії молекул барвників між собою. Це дозволяє аналізувати одержані ефекти середовища за допомогою рівнянь (1) та (2).

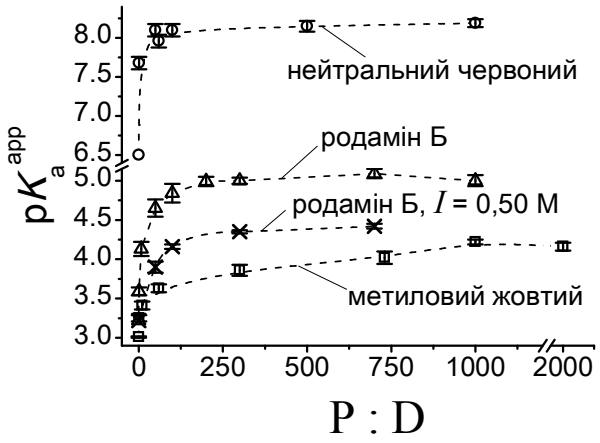


Рис. 5. Залежність значень pK_a^{app} для моно-катіонних барвників від P : D при I = 0,05 М (якщо не вказано інакше). Діапазон концентрацій метилового жовтого: $(0{,}60 - 1{,}1) \times 10^{-5}$ М; нейтрального червоного: $(2{,}8 - 3{,}6) \times 10^{-5}$, але при P : D = 1000: $1{,}2 \times 10^{-5}$ М; родаміну Б: 6×10^{-5} М.

Встановлено, що значення pK_a^{app} моно-катіонних барвників нейтрального червоного, метилового жовтого і родаміну Б збільшуються в розчині NaПСС порівняно pK_a^{w} (табл. 2). Така ж поведінка моно-катіонних барвників спостерігається в міцелах аніонних ПАР, хоча в колоїдній системі на основі NaДС зсуви pK_a^{app} є більш вираженими (табл. 1). Тому, вплив негативного поверхневого потенціалу на протолітичні рівноваги моно-катіонних барвників є вирішальним і у випадку псевдофази NaПСС (рівн. (1)).

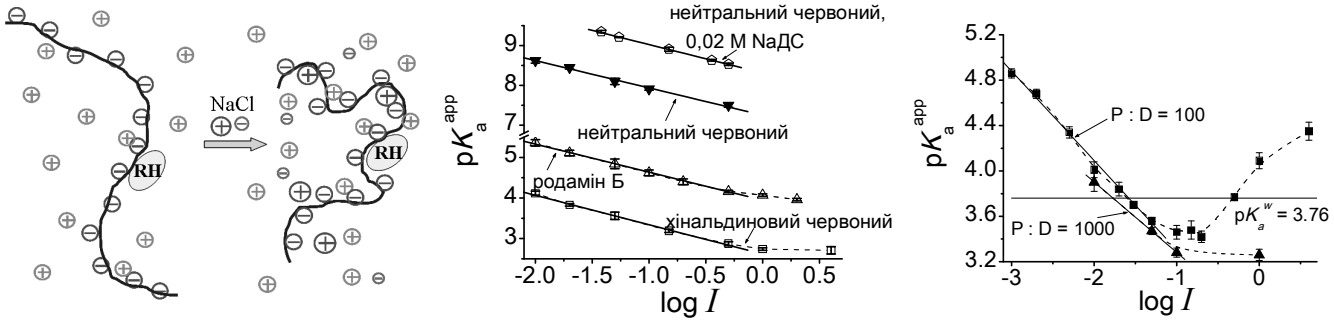
Таблиця 2

Ефекти середовища для індикаторних барвників в колоїдних розчинах на основі NaПСС та NaДС, I = 0,05 М, 25^{0}С, pK_a^{app} ± (0,02 – 0,10), P = 0,95, n = 5-8

Індикаторний барвник, тип заряду	pK_a^{w}	ΔpK_a^{app}		$\delta\delta\, pK_a^{app}$ =
		P : D = 1000	0,02 М NaДС	ΔpK_a^{app} (NaДС) – ΔpK_a^{app} (NaПСС)
Нейтральний червоний, +/0	6,50	+1,69	**+2,71**	+1,02
Метиловий жовтий, +/0	3,25	+0,97	**+1,56**	+0,59
Родамін Б, +/±	3,22	+1,78	**+2,10**	+0,32
Хінальдиновий червоний, 2+/+	2,63	**+0,93**[1]	+0,56	– 0,37
Псевдоізоціанін, 2+/+	3,76	**– 0,29**	− 1,20	– 0,91
Пінаціанол, 2+/+	4,00	**– 0,86**[1]	− 1,60	– 0,74

[1] P : D = 2000.

Ефекти середовища у дисперсії на основі NaПСС для ди-катіонних барвників є значно нижчими, ніж для моно-катіонних барвників, а у випадку пінаціанолу і псевдоізоціаніну навіть від'ємними. Такий вплив на ди-катіонні барвники можна пояснити, як і у випадку міцелярних середовищ, переважанням сольватаційної складової (вираженої, зокрема, першим членом правої частини рівняння (2)) над електростатичною складовою для субстратів з зарядним типом 2+/+. Однак, значення $\delta\delta\,\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app}$ (див. табл. 2) виявилися від'ємними у випадку дисперсної системи на основі NaПСС. Це пов'язано з меншою перевагою сольватаційної складової у випадку розчину поліелектроліту, що вказує в цілому на вищу гідратованість мікрооточення поліїонів порівняно з міцелами ПАР.



а) **б)** **в)**

Рис. 6. Схема впливу NaCl на стан поліїона у водному розчині (**а**); залежність значень $\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app}$ індикаторних барвників від іонної сили розчинів (NaCl) (**б**); залежність значень $\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app}$ псевдоізоціаніну від іонної сили розчинів при P : D = 100 і P : D = 1000 (**в**). Параметри лінійних апроксимацій представлені в табл. 3.

Ступінь зв'язування протиіонів, β, не залежить від концентрації індиферентного електроліту у розчинах поліелектролітів. Це дозволило нам знайти ступінь зв'язування протиіонів поліїонами NaПСС з використанням як моно-катіонних, так і ди-катіонних індикаторів (рис. 6, табл. 3). Залежності $\mathrm{p}K_\mathrm{a}^\mathrm{app}$ від log I для більшості барвників є лінійними в достатньо широкому діапазоні іонних сил. Відхилення від лінійності для псевдоізоціаніну, ймовірно, пов'язано з витісненням цього барвника до водної фази при високій іонній силі внаслідок екранування поверхневого електростатичного потенціалу і вищої здатності до гідратації у водній фазі ди-катіонних барвників. Значення β для поліїонів NaПСС є близькими до значень β для міцел NaДС, що вказує на те, що менш негативний поверхневий електростатичний потенціал і нижча поверхнева густина заряду поліїонів зумовлені менш компактною структурою макромолекулярних клубків порівняно з міцелами NaДС, а не сильнішим зв'язуванням протиіонів. Вказане припущення узгоджується з вимірами динамічного розсіювання світла на частинках вказаних дисперсій – розмір поліїонів виявляється більшим (~20 нм), ніж розмір міцел (~4 нм). Введення в гідрофільну дисперсію на основі NaПСС броміду тетраетиламонію призводить до підвищення ступеня зв'язування протиіонів практично до 1, що свідчить про специфічну адсорбцію тетра-*н*-алкіламонієвих катіонів на поверхні поліїонів за рахунок гідрофобних взаємодій. Крім того, іони тетра-*н*-алкіламонію сильніше впливають на

збільшення кислотної сили індикаторних барвників в присутності поліїонів NaПСС, ніж NaCl.

Нами також було досліджено вплив бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів поліїонами NaПСС. Виявлено, що бутанол-1 суттєво проникає (дифундує) у поліелектролітні клубки лише при іонній силі ≥ 0,05 М, за рахунок «висолювання» з водної фази у псевдофазу. Це приводить до зниження значень β до 0,44, що є аналогічним до впливу бутанолу-1 на міцели NaДС.

Таблиця 3

Параметри лінійної апроксимації залежностей значень pK_a^{app} від log *I*: $pK_a^{app} = A - b \times \log I$; іонна сила підтримувалася за допомогою NaCl

Барвник	P : D або *c* (NaДС)	***A***	***b***	n	r	діапазон *I*, М
Нейтральний червоний	100	7,25±0,05	0,69±0,04	5	0,996	0,01–0,50
	6[1]	6,86±0,05	0,72±0,04	5	0,995	0,01–0,50
Родамін Б	100	3,95±0,04	0,69±0,04	6	0,999	0,01–0,50
	0,01 М NaДС[1]	4,21±0,07	0,83±0,09	5	0,998	0,01–0,50
Хінальдиновий червоний	2000	2,62±0,05	0,73±0,03	5	0,998	0,01–0,50
Псевдоізоціанін	100	2,52±0,05	0,79±0,02	7	0,999	0,001–0,05
	1000	2,66±0,11	0,62±0,09	3	0,999	0,01–0,10

[1] – літературні дані.

Проведені нами експерименти свідчать, що методи спектрофотометрії та флуоресцентної спектроскопії приводять до близьких значень pK_a^{app} родамінових барвників (рис. 1 **в-ґ**). Наприклад, для несиметричного родамінового барвника, представленого на рис. 1 **г)**, $pK_a^{app} = 5{,}09 \pm 0{,}03$ за спектрофотометричним визначенням та $pK_a^{app} = 5{,}15 \pm 0{,}10$, як визначено методом флуоресцентної спектроскопії. Різниця між значеннями pK_a^{app} родамінових барвників в розчинах NaДС та NaПСС не перевищує 0,5 од. pK_a. Флуоресцентний метод дозволяє використовувати менші концентрації хромофорного реагенту та може виявитися необхідним при дослідженні впливу концентрації індикаторного барвника на протолітичні рівноваги у колоїдних системах на основі поліелектролітів.

Оскільки найбільший вплив на протолітичні рівноваги заряджених хромофорних реагентів виявляють дисперсні системи з протилежним зарядом колоїдних частинок, важливо також вивчити поведінку аніонних барвників у розчинах катіонних поліелектролітів.

У п'ятому розділі описано результати вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів у колоїдних системах на основі поліелектролітів полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) (ПГМГ), M_w = 10 000 г/моль, та полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлориду) (ПДЕГ), M_w = 8 000 г/моль (рис. 7). Вибір pH-залежних поліелектролітів дозволив поширити застосування індикаторного методу до таких систем. Для серії аніонних барвників (рис. 8) в

середовищах ПГМГ та ПДЕГ характерними є від'ємні ефекти середовища. Для бромфенолового синього (БФС), бромкрезолового пурпурного (БКП) та метилового оранжевого спостерігалося явище метахромазії. В розчинах ПГМГ та ПДЕГ відбувається значне диференціювання кислотної сили барвників. Зокрема, за допомогою вивчення іонізації метилового жовтого та сульфофлуоресцеїну за двома ступенями було встановлено, що ефекти середовища у випадку іонізації аніона є суттєвішими у порівнянні з ефектами середовища при іонізації цвіттер-іона. Найбільший зсув pK_a^{app} характерний для пари бромкрезоловий зелений (БКЗ) – ПГМГ: –1,93 од (P : D = 150, $I = 0{,}05$). Як правило, pK_a^{app} обраних барвників відповідають області pH протонізації імінних фрагментів поліїонів. Однак, для системи БКП – ПДЕГ спостерігається збільшення pK_a^{app} (до pK_a^{w}) при збільшенні pH, що свідчить про часткову депротонізацію ПДЕГ і витіснення барвника у водну фазу. В цілому, вплив ПДЕГ на протолітичні рівноваги аніонних барвників виявляється менш значним, ніж вплив ПГМГ.

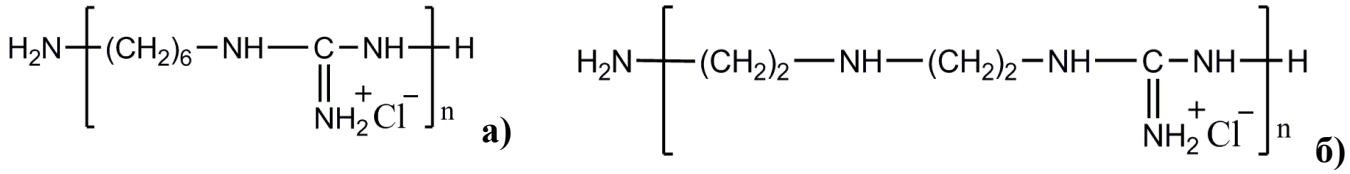


Рис. 7. Структурні формули поліелектролітів ПГМГ (**а**) та ПДЕГ (**б**).

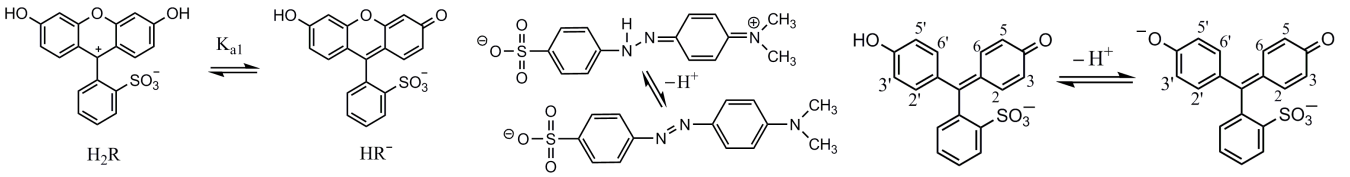


Рис. 8. Схеми кислотно-основних рівноваг сульфофлуоресцеїну (**а**), метилового оранжевого (**б**) та сульфофталеїнів: БФС – 3,3',5,5'-тетрабром; БКЗ – 2,2'-диметил-3,3',5,5'-тетрабром; БКП – 3,3'-диметил-5,5'-дибром (**в**).

Також п'ятий розділ частково присвячено дослідженню дисперсій фулерену C_{60} та фулеренолу $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$. Детальне вивчення кислотно-основних рівноваг катіонних барвників у гідрофільних дисперсіях на основі NaДС та NaПСС дає підстави вважати, що гідрофобні дисперсії C_{60} та $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$ також будуть суттєво впливати на властивості хромофорних реагентів завдяки негативному заряду поверхні. Однак показано, що можливості вивчення гідрофобних дисперсій фулерену C_{60} (отриманих двома методами: за Дегучі та методом заміни розчинника) індикаторним методом обмежені, у зв'язку з малою концентрацією псевдофази, що, зокрема, встановлено шляхом спостереження за утворенням J-агрегатів псевдоізоціаніну в присутності колоїдних частинок фулерену. Натомість зміна кислотної сили нейтрального червоного в середовищі $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$ є досить відчутною: ΔpK_a^{app} становить +1,3 од. pK_a (рис. 9 **а**).

Завдяки наявності гідроксильних груп, фулереноли є pH-залежними, що показано за допомогою вимірювання ζ-потенціалу колоїдних частинок. В діапазоні pH від 6 до 10 ζ-потенціал збільшується від $-13{,}6 \pm 0{,}4$ мВ до $-26{,}5 \pm 0{,}6$ мВ.

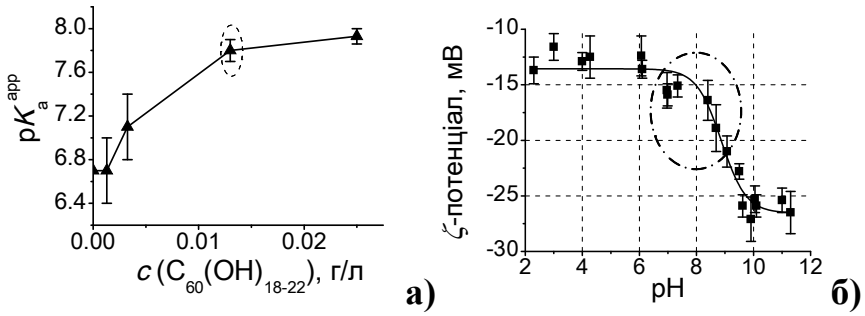


Рис. 9. Залежність pK_a^{app} від концентрації $C_{60}(OH)_{18-22}$ при I = 0,005 М; пунктирним кругом позначено значення pK_a^{app} системи, для якої вимірювався ζ-потенціал агрегатів фулеренолу (**а**). Залежність ζ-потенціалу від pH розчину при c ($C_{60}(OH)_{18-22}$) = 0,013 М та I = 0,005 М; пунктирним кругом позначено область pH, що відповідає переходу протонованої форми нейтрального червоного в депротоновану (**б**).

Оскільки саме в цьому діапазоні pH відбувається перехід протонованої форми нейтрального червоного в депротоновану, значення pK_a^{app} зростають з підвищенням pH.

Виявлені ефекти середовища показують, що застосування індикаторного методу до вивчення pH-залежних та гідрофобних систем можливе при правильному виборі умов визначення pK_a^{app}.

ВИСНОВКИ

В результаті систематичного дослідження методами спектрофото- та флуорометрії, pH-метрії та динамічного розсіювання світла виявлено особливості впливу псевдофази гідрофільних дисперсій на основі поліелектролітів, ПАР та гідрофобних дисперсій фулеренів і фулеренолів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів – індикаторних барвників.

1. Молекули барвника, введені в напіврозведений (мономерна концентрація < 0,03 М) водний розчин полі (4-стиренсульфонату натрію) (NaПСС), M_w = 70 000 г/моль, перебувають у ізольованому один від одного стані. Гідродинамічний діаметр макромолекул, d, становить близько 20 нм, ζ-потенціал поліїонів дорівнює – 44±4 мВ при мономерній концентрації поліелектроліту 0,001 М. В розведених розчинах NaПСС (мономерна концентрація близько 1×10^{-4} – 1×10^{-5} М) при взаємодії молекул барвника з поліїонами виникає явище метахромазії.

2. Взаємодія з поліонами NaПСС у водних розчинах призводить до значної зміни та диференціювання протолітичних властивостей індикаторних барвників. Підвищення відношення концентрації поліелектроліту до концентрації барвника, P : D, до 100 – 1000 забезпечує, як правило, повноту зв'язування барвників і постійне значення показників уявних констант іонізації, pK_a^{app}. Ефекти середовища, ΔpK_a^{app}, у розчині NaПСС становлять від +0,97 до +1,78 од. pK_a для моно-катіонних барвників та від –0,86 до +0,93 од. pK_a для ди-катіонних барвників при іонній силі 0,05 М.

3. Аналіз ефектів середовища, ΔpK_a^{app}, для моно- і ди-катіонних барвників дозволяє стверджувати, що вирішальну роль у відмінностях кислотно-основних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях на основі NaПСС та

NaДС відіграє менш негативний поверхневий потенціал поліїонів, а також відсутність у них гідрофобного вуглеводневого ядра.

4. Значне зниження ступеня зв'язування протиіонів при добавках бутанолу-1 до міцелярного розчину NaДС та зменшення поверхневої густини заряду, що встановлено з використанням індикатора *N, N′*-ди-*н*-октадецилродаміну, дозволило виявити насичення міцелярної поверхні молекулами спирту та визначити мольну частку спирту в міцелі, яка виявилася незвичайно високою (0,92 – 0,93).

5. Значення ступеня зв'язування протиіонів, β, поліонами NaПСС становлять 0,58 – 0,79 і є близькими до значень, одержаних в розчинах NaДС (~ 0,7). З іншого боку, поверхневий потенціал поліїонів є менш негативним порівняно з міцелами, що виявлено за допомогою вимірювання ζ-потенціалу: –26 ± 2 та –92 ± 4 мВ в 0,01 М розчині NaПСС та в 0,02 М розчині NaДС, відповідно, при іонній силі 0,01 М (NaCl). Ймовірно, відмінність потенціалів при рівності β зумовлена менш компактною структурою поліїону порівняно з міцелою, а отже густина поверхневого заряду у випадку поіїонів є меншою.

6. Ефекти середовища, ΔpK_a^{app}, у розчині катіонного поліелектроліту полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) (ПГМГ), M_w = 10 000 г/моль, для аніонних барвників є від'ємними і становлять від –0,79 до –1,93 од. pK_a. Дисперсна система на основі полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлориду) (ПДЕГ), M_w = 8 000 г/моль, менше впливає на протолітичні властивості барвників. При цьому значення pK_a^{app} для бромкрезолового пурпурного залежать від pH розчину, що узгоджується з даними про pH-залежність ПДЕГ.

7. Водний колоїдний розчин фулерену C_{60} сприяє утворенню J-агрегатів псевдоізоціаніну, що свідчить про здатність поверхні агрегатів фулерену до адсорбції низькомолекулярних речовин, а також узгоджується з низькою концентрацію частинок псевдофази у розчині. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що ζ-потенціал колоїдних частинок фулеренолу $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$ є негативним та змінюється від –13,6 ± 0,4 мВ до –26,5 ± 0,6 мВ в діапазоні pH від 6 до 10. В дисперсії фулеренолу значення ΔpK_a^{app} для нейтрального червоного досягають постійного значення +1,3 од. pK_a при концентрації більшій за 0,01 г/л.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Kharchenko A. Yu.** The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate) / A.Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva // Kharkov University Bull. Chemical series. – 2016. – Issue 26 (49). – P. 12-25.

Здобувачем виконано приготування дисперсії на основі полі (4-стиренсульфонату натрію) і визначення кислотно-основних властивостей катіонних барвників у колоїдному розчині; написання та оформлення статті.

2. **Kharchenko A. Yu.** Composition of the sodium dodecylsulfate – 1-pentanol mixed micelles as determined using acid-base indicators / A. Yu. Kharchenko // Kharkov University Bull. Chemical series. – 2016. – Issue 27 (50). – P. 5-15.

3. **Kharchenko A. Yu.** Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate) / A. Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva // Kharkov University Bull. Chemical series. – 2017. – Issue 28 (51). – P. 12-23.

Здобувачем вивчено вплив іонних і неіонних добавок на протолітичні властивості нейтрального червоного, написання і оформлення статті.

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

4. **Kharchenko A. Yu.** The properties and composition of the SDS – 1-butanol mixed micelles as determined via acid-base indicators / A. Yu. Kharchenko, N. N. Kamneva, N. O. Mchedlov-Petrossyan // Colloids Surf., A. – 2016. – Vol. 507. – P. 243-254. (видання входить до міжнародної бази Scopus)

Здобувачем проведено визначення уявних констант іонізації барвників в міцелярному середовищі на основі NaДС з добавками бутанолу-1, розрахунок складу змішаних міцел; участь у оформленні та написанні статті.

5. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions / **A. Yu. Kharchenko**, O. G. Moskaeva, O. R. Klochaniuk, M. O. Marfunin, N. O. Mchedlov-Petrossyan // Colloids Surf., A. – 2017. – Vol. 527. – P. 132-144. (видання входить до міжнародної бази Scopus)

Здобувачем проведено аналіз протолітичних властивостей індикаторних барвників в дисперсіях полі (4-стиренсульфонату натрію) порівняно з їх властивостями у міцелярних розчинах; участь у написанні та оформленні статті.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях)за темою дисертації*:

6. **Харченко А. Ю.** Застосування *N,N′*-диоктадецилродаміну для визначення впливу ко-ПАР на поверхневий електричний потенціал міцел додецилсульфату натрію / А. Ю. Харченко // Хімічні Каразінські читання - 2015: VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 20-22 квітня 2015 року: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 189.
7. **Kharchenko A. Yu.** The nature of the poly (sodium styrenesulfonate) macromolecule microenvironment in aqueous solutions as studied by acid-base indicators as molecular probes / A. Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva, N. N. Kamneva // The international research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2015). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 26-29 August. – Lviv, 2015. – P. 90.
8. **Харченко А. Ю.** Вплив ко-ПАР бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів міцелами додецилсульфату натрію / А. Ю. Харченко // VII Український з'їзд з електрохімії, 21-25 вересня 2015 року. Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків, 2015. – С. 231.
9. **Харченко А. Ю.** Вплив полі(4-стиролсульфонату натрію) на протолітичні рівноваги поліметинових барвників у водних розчинах / А. Ю. Харченко // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною

участю, 29-30 березня 2016 року, Донецький національний університет ім. Василя Стуса. – Вінниця, 2016. – С. 164.

10. Клочанюк О. Р. Изучение влияния ионной силы на состояние макроионов поли (4-стиролсульфоната натрия) в водном растворе с помощью индикаторного зонда / О. Р. Клочанюк, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2016 року: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 166.
11. Марфунин Н. А. Протолитические свойства метилового желтого в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия) различных концентраций / Н. А. Марфунин, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2016 року: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 173.
12. Москаева Е. Г. Протолитические свойства катионных красителей в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) как инструмент для оценки состояния макроионов / Е. Г. Москаева, Н. А. Марфунин, **А. Ю**. **Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2016 року: тези доповідей. – Харків, 2016. – С. 175.
13. **Харченко А. Ю.** Використання індикатора родаміну В для оцінки структури макроіонів полі(4-стиролсульфонату натрію) у водних розчинах / А. Ю. Харченко // XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 18-20 травня 2016 року: збірка тез доповідей. – Київ, 2016. – С. 146.
14. **Kharchenko A. Yu.** Influence of the ionic strength on the acid-base properties of polycyclic weak acids binding to the poly (sodium 4-styrenesulfonate) macromolecules in water solutions / A. Yu. Kharchenko, O. R. Klochaniuk, O. G. Moskaeva // The international research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 24-27 August. – Lviv, 2016. – P. 599.
15. The shift of acid-base equilibrium of a set of indicator dyes in the colloidal poly (sodium 4-styrenesulfonate) solutions / **A. Yu. Kharchenko**, M. A. Marfunin, O. R. Klochaniuk, O. G. Moskaeva // International Congress of Young Chemists, 5-9 October 2016, Częstochowa, Poland. Abstract book. – Warsaw, 2016. – P. 82.
16. **Харченко А. Ю.** Використання індикаторного методу для визначення ступеня зв'язування протиіонів колоїдними частинками ліофільних дисперсних систем / А. Ю. Харченко // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», 21-23 листопада 2016 року: тези доповідей. – Київ, 2016. – С. 48 – 49.
17. Ромах М. А. Изменение кажущихся констант ионизации анионных красителей в средах полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида / М. А. Ромах, **А. Ю. Харченко** // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, 27-29 березня 2017 року, Донецький національний університет ім. Василя Стуса. – Вінниця, 2017. – С. 176.

18. Марфунін М. О. Вплив концентрації полі (4-стиренсульфонату натрію) на протолітичні властивості родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах / М. О. Марфунін, **А. Ю. Харченко** // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, 27-29 березня 2017 року, Донецький національний університет ім. Василя Стуса. – Вінниця, 2017. – С. 167.
19. Клочанюк О. Р. Коллоидные растворы фуллерена C_{60} в воде и их взаимодействие с катионными красителями / О. Р. Клочанюк, Т. А. Чейпеш, **А. Ю. Харченко** // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, 27-29 березня 2017 року, Донецький національний університет ім. Василя Стуса. – Вінниця, 2017. – С. 161.
20. Москаева Е. Г. Зависимость кислотной силы нейтрального красного от концентрации фонового электролита в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) / Е. Г. Москаева, **А. Ю. Харченко** // Хімічні проблеми сьогодення: збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю, 27-29 березня 2017 року, Донецький національний університет ім. Василя Стуса. – Вінниця, 2017. – С. 170.
21. Ромах М. А. Влияние полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида на кислотную силу анионных красителей / М. А. Ромах, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2017 року: тези доповідей. – Харків, 2017. – С. 185-186.
22. Марфунін М. О. Порівняння зміни протолітичних властивостей родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах під дією полі (4-стиренсульфонату натрію) / М. О. Марфунін, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2017 року: тези доповідей. – Харків, 2017. – С. 171-172.
23. Клочанюк О. Р. Влияние агрегатов фуллерена C_{60} в водных растворах на кислотность и спектральные свойства одноосновных катионных красителей / О. Р. Клочанюк, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня 2017 року: тези доповідей. – Харків, 2017. – С. 160-161.
24. Москаева Е. Г. Влияние добавок бромида тетраэтиламмония на протолитические свойства нейтрального красного в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) / Е. Г. Москаева, **А. Ю. Харченко** // Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-20 квітня: тези доповідей – Харків, 2017. – С. 176-177.
25. Fullerenol aqueous solutions as media for acid-base reactions: Neutral red as molecular probe / **A. Yu. Kharchenko**, M. O. Marfunin, K. N. Semenov, N. A. Charykov, N. O. Mchedlov-Petrossyan // XV International Congress of Young Chemists 'YoungChem 2017', 11-15 October 2017, Lublin, Poland. Abstract book. – Warsaw, 2017. – P. 92.
26. Similarities and differences between the poly (sodium 4-styrenesulfonate) coils and sodium *n*-dodecylsulfate micelles in water as studied using indicator dyes /

N. O. Mchedlov-Petrossyan, **A. Yu. Kharchenko**, M. O. Marfunin // Київська Конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017», 18-21 жовтня 2017 року: тези доповідей. – Київ, 2017. – С. 48-49.

** Здобувачем одержано експериментальні дані щодо протолітичних рівноваг індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях, проведені виміри розмірів і ζ-потенціалу частинок гідрофобних дисперсій; проведено детальний аналіз одержаних результатів, зокрема, під час обговорення на наукових семінарах кафедри фізичної хімії; сформульовано мету, основну частину і висновки тез усіх доповідей.*

АНОТАЦІЯ

Харченко А. Ю., Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню особливостей впливу полііонів аніонних та катіонних поліелектролітів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах. Досліджувалися також відмінності впливу поліаніонів, міцел аніонних ПАР і колоїдних частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів на кислотну силу катіонних індикаторних барвників.

Показано, що визначення показників уявних констант іонізації барвників у середовищі розчинів поліелектролітів необхідно проводити в напіврозведеному концентраційному режимі, що дозволяє уникнути проявів метахромазії. Дослідження семи катіонних індикаторних барвників різних зарядних типів дозволило встановити, що диференціювання їх кислотної сили у середовищі розчину полі (4-стиренсульфонату натрію) є подібним до того, що спостерігається у міцелярному середовищі додецилсульфату натрію (NaДС). Сильне диференціювання кислотно-основних властивостей аніонних барвників характерне також для гідрофільних дисперсій на основі катіонних pH-залежних поліелектролітів полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) та полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлориду) при pH < 7.

В роботі розвинуто підхід до оцінки поверхневої густини заряду змішаних міцел на основі NaДС з добавками бутанолу-1 та пентанолу-1 індикаторним методом, що дозволило цілеспрямовано застосувати цей метод до дослідження полііонів у водних розчинах.

Встановлено, що кислотна сила індикаторних барвників суттєво залежить від концентрації гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів, поверхня колоїдних частинок яких має негативний потенціал, як і у випадку полііонів чи міцел. Недостатня концентрація C_{60} в розчині зумовлює агрегацію псевдоізоціаніну на поверхні колоїдних частинок.

Ключові слова: аніонні поліелектроліти, полі (4-стиренсульфонат натрію), катіонні поліелектроліти, кислотно-основні індикаторні барвники, уявні константи іонізації, аніонні ПАР, ступінь зв’язування протиіонів, бутанол-1, пентанол-1, фулерени, фулереноли.

АННОТАЦИЯ

Харченко А. Ю., Протолитические равновесия хромофорных реагентов в водных растворах полиэлектролитов в сравнении с другими коллоидными системами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2018.

Диссертационная работа посвящена установлению особенностей влияния полиионов анионных и катионных полиэлектролитов на протолитические свойства хромофорных реагентов в водных растворах. Исследовались также отличия влияния полианионов, мицелл анионных ПАР и коллоидных частиц гидрофобных дисперсий фуллеренов и фуллеренолов на кислотную силу катионных индикаторных красителей.

Показано, что определение показателей кажущихся констант ионизации красителей в среде растворов полиэлектролитов необходимо проводить в полуразбавленном режиме, что позволяет избежать проявлений метахромазии. Исследование семи катионных индикаторных красителей разных зарядных типов позволило установить, что дифференцирование их кислотной силы в среде раствора поли (4-стиролсульфоната натрия) сходно с тем, которое наблюдается в мицеллярной среде додецилсульфата натрия (NaДС). Сильное дифференцирование кислотно-основных свойств анионных красителей характерно также для гидрофильных дисперсий на основе катионных pH-зависимых полиэлектролитов поли (гексаметиленгуанидин-гидрохлорида) и поли (диэтиленамингуанидин-гидрохлорида) при pH < 7.

В работе развит подход к оценке поверхностной плотности заряда смешанных мицелл на основе NaДС с добавками бутанола-1 и пентанола-1 индикаторным методом, что позволило целенаправленно применить этот метод к исследованию полиионов в водных растворах.

Установлено, что кислотная сила индикаторных красителей существенно зависит от концентрации гидрофобных дисперсий фуллеренов и фуллеренолов, поверхность коллоидных частиц которых обладает негативным потенциалом, как и в случае полиионов или мицел. Недостаточная концентрация C_{60} в растворе обуславливает агрегирование псевдоизоцианина на поверхности коллоидных частиц.

Ключевые слова: анионные полиэлектролиты, поли (4-стиролсульфонат натрия), катионные полиэлектролиты, кислотно-основные индикаторные красители, кажущиеся константы ионизации, анионные ПАР, степень связывания противоионов, бутанол-1, пентанол-1, фуллерены, фуллеренолы.

SUMMARY

Kharchenko A. Yu., The protolytic equilibria of chromophores in the aqueous solution of polyelectrolytes as compared with other colloidal systems. – Manuscript.

The thesis for Candidate's degree in chemistry by specialty 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the determination of peculiarities of the influence of anionic and cationic polyions on the protolytic equilibria of chromophores (indicator dyes) in aqueous solutions. The differences in the influence of polyanions, anionic surfactant micelles and fullerene and fullerenol colloidal particles on the acid strength of cationic indicator dyes were investigated.

It was shown that the semidiluted conditions of polyelectrolyte solutions are obligatory for determination of the indices of apparent ionization constants, pK_a^{app}. The selection of the appropriate polyelectrolyte : dye concentration ratio, P : D, allows avoiding the interfering influence of the metachromasy of dyes. For semidiluted solutions of polyelectrolytes P : D > 100. A set of indicator dyes is examined via the spectrophotometric method in aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate), NaPSS, with molar weight of $\approx 70 \times 10^3$ g mol^{-1}. We have determined the pK_a^{app} values of a series of dyes of different structure and charge type, neutral red, methyl yellow, rhodamine B, pseudoisocyanine, quinaldine red, and pinacyanol. The pK_a^{app} values of the indicators are substantially influenced by polyelectrolyte concentration and the ionic strength of solutions. The shifts of pK_a^{app} as compared with the values in water, pK_a^{w}, are different for the dyes studied, and qualitatively agree with those observed for the same compounds in micellar solutions of anionic surfactant sodium dodecylsulfate, NaDS. The effects are, however, less expressed than in NaDS micelles. This is in line with (i) less negative zeta-potential of the NaPSS coils as compared with that of the NaDS micelles at the same ionic strength of the bulk phase and (ii) the lack of the hydrocarbon core in the case of the pseudophase of this polyelectrolyte. The strong differentiation of acid-base properties of anionic chromophores, particularly sulfonephtalein dyes, is revealed in solution of cationic pH-dependent polyelectrolytes poly (hexamethylene guanidine hydrochroride) and poly (diethyleneamine guanidine hydrochroride) at pH < 7.

The approach to estimate the surface charge density and the degree of counter-ion binding by colloidal particles based on pK_a^{app} determination has been developed for mixed NaDS – alcohol micelles. As alcohols, 1-butanol and 1-pentanol were used. Whereas the slope of the pK_a^{app} dependence of neutral red vs. $\log[Na_w^+]$ allowed estimating the degree of counter-ion binding in entire SDS micelles, $\beta = 0.71 \pm 0.02$, the corresponding value $\beta' = 0.39 \pm 0.03$ at 0.80 M 1-butanol indicates the decrease in the interfacial concentration of the anionic head groups within the Stern layer. The study of salt effects allows estimating β value for the polyions. In accord with Manning's theory, this parameter appeared to be constant and is within the range of $0.6 \le \beta \le 0.8$, similar to that in NaDS micelles.

The acidic strength of indicator acid in fullerene-based aqueous solutions significantly depends on the concentration of pseudophase C_{60} or $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$, which aggregates have the negative surface potential too as surfaces of polyanions or anionic surfactant micelles. The ζ-potential of both fullerene C_{60} and fullerenol $C_{60}(OH)_{18\text{-}22}$ aggregates is of about – 25 mV.

Key word: anionic polyelectrolytes, poly (sodium 4-styrenesulfonate), cationic polyelectrolytes, acid-base indicator dyes, apparent ionization constants, anionic surfactants, degree of counter-ion binding, 1-butanol, 1-pentanol, fullerenes, fullerenols.