

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Харченко Анастасія Юріївна

УДК 544.354 + 54-43 + 544.777 + 544.773.422

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 02.00.04 – «Фізична хімія»
(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

А. Ю. Харченко

Науковий керівник:
Мchedлов-Петросян М. О.,
доктор хімічних наук, професор

Харків - 2017

АНОТАЦІЯ

Харченко А. Ю. **Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (Хімічні науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2017.

У дисертаційній роботі встановлено особливості впливу полііонів аніонних та катіонних поліелектролітів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів – органічних кислотно-основних індикаторних барвників – у водних розчинах. Досліджувалися також відмінності впливу поліаніонів, міцел аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР) і колоїдних частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів на кислотну силу катіонних індикаторних барвників.

Гідрофільна дисперсна система вода – *n*-додецилсульфат натрію (NaДС) – NaCl є відносно простим модельним об'єктом для дослідження змін поверхневої густини заряду колоїдних частинок, q_s , шляхом модифікування міцел за допомогою спиртів – бутанолу-1 та пентанолу-1. Детальне вивчення впливу зміни поверхневої густини заряду на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів на прикладі міцелярних дисперсій дозволяє провести порівняльний аналіз впливу полііонів та міцел на показники уявних констант іонізації барвників, pK_a^{app} , оскільки конформація полііонів, а отже і величина q_s , залежать від експериментальних умов визначення pK_a^{app} .

За результатами визначення pK_a^{app} серії індикаторних барвників різних зарядних типів було виявлено, що як індивідуальні міцели NaДС, так і змішані з додаванням спиртів, виявляють сильну диференціюючу дію на кислотно-основні властивості солюбілізованих хромофорних реагентів. Значний вплив негативного поверхневого потенціалу індивідуальних міцел NaДС, що становить –58 мВ,

призводить до додатних ефектів середовища у випадку моно-катионних барвників. Для ди-катионних псевдоізоціаніну і пінаціанолу ефекти середовища від'ємні, що зумовлено переважанням сольватаційної складової у випадку типу заряду $2+ / +$ при переході від води до менш полярного середовища. Бутанол-1 при аналітичній концентрації 0,80 М викликає суттєве зниження значень pK_a^{app} в міцелярному середовищі NaДС: на 0,24 – 1,94 од. pK_a . Вирішальним фактором впливу бутанолу-1 на протолітичні рівноваги є зміна поверхневої густини заряду (зменшення кількості груп $-O-SO_3^-$ на одиницю площі).

Розраховано, що 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 $0,189 – 0,231$ зарядів на nm^2 , відповідно. Мольна частка бутанолу-1 в міцелах складає 0,920 – 0,934, пентанолу-1: 0,857 – 0,880, константа розподілу спиртів $1,56 – 1,72 M^{-1}$ і $10,3 – 15,4 M^{-1}$, відповідно. Значення константи розподілу добре узгоджуються з наведеними в літературі, які було одержано незалежними термодинамічними і кінетичними методами. Узгоджений характер результатів свідчить про обґрунтованість припущень, що були зроблені 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 і незмінність розміру міцел при введенні спирту, одержані значення мольних часток є правдоподібними.

Таким чином, вперше було визначено поверхневу густину заряду і поверхневі концентрації ПАР та спирту у змішаних міцелах NaДС – бутанол-1 та NaДС – пентанол-1, а також знайдено константи розподілу спиртів між водною фазою та міцелярною псевдофазою індикаторним методом. 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 впроваджено в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисципліни «Хімія тензидів і детергентів», що викладається студентам 1 курсу хімічного факультету ХНУ ім. В. Н. Каразіна за освітнім рівнем магістр.

На прикладі полі (4-стиренсульфонату натрію) (NaПСС), $M_w = 70\,000$ г/моль, було показано, що визначення показників уявних констант іонізації барвників у водних дисперсіях на основі поліелектролітів необхідно проводити в напіврозведених розчинах, що дозволяє уникнути проявів метахромазії. Оскільки концентрацію поліелектролітів у робочих розчинах виражали за допомогою відношення концентрації поліелектроліту до концентрації барвника, $P : D$, напіврозведеному розчину відповідають значення $P : D > 100$. На залежностях значень pK_a^{app} від $P : D$ при таких значеннях $P : D$ спостерігається плато.

За вимірами динамічного розсіювання світла встановлено розміри і ζ -потенціал полііонів NaПСС у розчинах. При $I = 0,05$ М та c (NaПСС) = 0,001 М (концентрація поліелектроліту виражена в молях мономерів на літр розчину) гідродинамічний діаметр частинок складає 20 нм (Z-середній діаметр). Значення ζ -потенціалу в розчині 0,01 М NaПСС та 0,01 М NaCl становить $\zeta = -26 \pm 2$ мВ, тоді як ζ -потенціал міцел NaДС є значнішим: в присутності 0,01 М NaCl $\zeta = -92 \pm 4$ мВ.

Встановлено, що значення pK_a^{app} моно-катионних барвників нейтрального червоного, метилового жовтого і родаміну Б збільшуються в розчині NaПСС порівняно з pK_a^w на 0,97 – 1,78 од. pK_a . Така ж поведінка моно-катионних барвників спостерігається в міцелах аніонних ПАР, хоча в колоїдній системі на основі NaДС зсуви pK_a^{app} є більш вираженими. Тому, вплив негативного поверхневого потенціалу на протолітичні рівноваги моно-катионних барвників є вирішальним і у випадку псевдофази NaПСС. Ефекти середовища, ΔpK_a^{app} , у дисперсії на основі NaПСС для ди-катионних барвників є значно нижчими, ніж для моно-катионних барвників, а у випадку пінаціанолу і псевдоізоціаніну – навіть від'ємними. Такий вплив на ди-катионні барвники можна пояснити, як і у випадку міцелярних середовищ, переважанням сольватаційної складової над електростатичною складовою для субстратів з зарядним типом 2+/. Оскільки значення ΔpK_a^{app} для ди-катионних барвників у випадку NaПСС є менш від'ємними, ніж у міцелярній системі, перевага сольватаційної складової у випадку розчину поліелектроліту є меншою, що вказує на вищу гідратованість мікрооточення полііонів порівняно з міцелами ПАР.

Ступінь зв'язування протиіонів полііонами, β , не залежить від концентрації індиферентного електроліту. Це дозволило знайти ступінь зв'язування протиіонів полііонами NaПСС з використанням як моно-катіонних, так і ди-катіонних індикаторів за залежностями значень pK_a^{app} від $\log I$, які є лінійними в достатньо широкому діапазоні іонних сил. Значення β для полііонів NaПСС (0,69 – 0,73) є близькими до значень β для міцел NaДС (~ 0,7), що вказує на те, що менш негативний поверхневий електростатичний потенціал (що встановлено за порівнянням ζ -потенціалів) і, відповідно, нижча поверхнева густина заряду полііонів зумовлені менш компактною структурою макромолекулярних клубків порівняно з міцелами NaДС, а не сильнішим зв'язуванням протиіонів. Введення в гідрофільну дисперсію на основі NaПСС бромиду тетраетиламонію зумовлює підвищення ступеня зв'язування протиіонів практично до 1, що свідчить про специфічну адсорбцію тетра-*n*-алкіламонієвих катіонів на поверхні полііонів. Також було досліджено вплив бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів полііонами NaПСС. Виявлено, що бутанол-1 суттєво проникає (зв'язується) у поліелектролітні клубки лише при іонній силі $\geq 0,05$ 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 (0,8 М бутанолу-1 знижує β до 0,39).

Для родамінових барвників, зокрема несиметричних, значення pK_a^{app} були знайдені також з використанням методу флуоресцентної спектроскопії. Виявлено, що методи спектрофотометрії та флуоресцентної спектроскопії приводять до близьких значень pK_a^{app} . Тим не менше, метод флуоресцентної спектроскопії не дозволяє одержувати значення pK_a^{app} родамінових барвників з вищою точністю в присутності полііонів NaПСС, порівняно з методом спектрофотометрії.

Отже, вперше було показано, що вплив гідрофільної дисперсної системи на основі NaПСС на значення pK_a^{app} барвників є подібним до впливу міцелярного середовища NaДС, але є кількісно менш вираженим. Визначено ступінь зв'язування протиіонів полііонами індикаторним методом, який не потребує використання більш складних кондуктометричних чи потенціометричних методик. Одержані дані про

зміну протолітичних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів необхідні для створення нових рН-сенсорів на основі асоціатів барвник – поліелектроліт, зокрема у вигляді багатошарових плівок і мікрокапсул.

Сильне диференціювання кислотно-основних властивостей аніонних барвників характерне також для розчинів катіонних рН-залежних поліелектролітів полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) (ПГМГ) та полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлориду) (ПДЕГ) при $\text{pH} < 7$. Для серії аніонних барвників в середовищах ПГМГ та ПДЕГ характерними є від'ємні ефекти середовища. За вивченням іонізації метилового оранжевого 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 $\text{p}K_a^{\text{app}}$ характерний для пари бромкрезоловий зелений – ПГМГ: $-1,93$ од. $\text{p}K_a$ ($P : D = 150, I = 0,05$). В цілому, вплив ПДЕГ на протолітичні рівноваги аніонних барвників виявляється менш значним, ніж вплив ПГМГ.

Показано, що можливості вивчення гідрофобних «негативних» 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 створенням J-агрегатів псевдоізоціаніну в присутності колоїдних частинок фулерену, та сильною коагулюючою дією катіонних барвників. Натомість зміна кислотної сили нейтрального червоного в колоїдному розчині $\text{C}_{60}(\text{OH})_{18-22}$ є досить відчутною: $\Delta\text{p}K_a^{\text{app}}$ для моно-катіонного барвника нейтрального червоного становить $+1,3$ од. $\text{p}K_a$. Через наявність гідроксильних груп фулереноли є рН-залежними, що показано за допомогою вимірювання ζ -потенціалу колоїдних частинок. В діапазоні рН від 6 до 10 ζ -потенціал збільшується від $-13,6 \pm 0,4$ мВ до $-26,5 \pm 0,6$ мВ. Оскільки саме в цьому діапазоні рН відбувається перехід протонованої форми нейтрального червоного в депротоновану, значення $\text{p}K_a^{\text{app}}$ зростають з підвищенням рН.

Таким чином, вперше було показано, що гідрофобні дисперсії фулеренів виявляють вплив на протолітичні рівноваги індикаторних барвників лише при концентраціях псевдофазі більших, ніж 0,01 г/л. Інформація про коагуляцію, розміри і ζ -потенціал частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренів є важливою для цілеспрямованого використання даних систем, зокрема в біомедичних дослідженнях.

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

ABSTRACT

Anastasiia Yu. Kharchenko. The protolytic equilibria of chromophore reagents in aqueous solutions of polyelectrolytes as compared with other colloidal systems. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry: Specialty 02.00.04 – Physical Chemistry (Chemistry). – V. N. Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2017.

This dissertation is devoted to the determination of peculiarities of the influence of anionic and cationic polyelectrolytes on the protolytic equilibria of chromophore reagents (organic acid-base indicator dyes) in aqueous solutions. The differences in the influence of polyanions, anionic surfactant micelles, fullerene and fullerenol colloidal particles on the acid strength of cationic indicator dyes were investigated too.

The hydrophilic colloidal water – sodium *n*-dodecylsulfate (NaDS) – NaCl system is a relatively simple model for the investigation of the change of surface charge density of colloidal particles, q_s , by the modification of micelles with alcohols – 1-butanol and 1-

pentanol. A detailed investigation of the influence of the surface charge density on the protolytic equilibria of chromophore reagents in micellar solutions makes it possible to compare the influence of polyions and micelles on the indices of the apparent ionization constants of dyes, pK_a^{app} , since the conformation of polyions, and consequently q_s , depends on experimental condition of pK_a^{app} determination.

According to the determination of pK_a^{app} values for a series of indicator dyes with different charge types, it was found that both entire NaDS micelles and mixed NaDS – 1-butanol aggregates display expressed differentiating influence on the acid-base properties of the attached indicator dyes. Significant influence of the negative surface potential of entire NaDS micelles (– 58 mV) leads to positive medium effects in the case of mono-cationic dyes. Negative medium effects for di-cationic dyes pseudoisocyanine and pinacyanol (charge type 2+/+) results from the predominance of solvation term at the transition from water to less polar medium in this case. The alcohol 1-butanol in analytical concentration of 0.80 M causes significant decrease in pK_a^{app} values in NaDS micellar solution by 0.24 – 1.94 pK_a unit. The decisive factor of the 1-butanol influence on protolytic equilibria is the change of the surface charge density (decrease in the number of – O –SO₃[–] groups per unit of area).

It was calculated that q_s value of NaDS micelles decreases at 1-butanol or 1-pentanol additions. Indeed, $q_s = 0.288 – 0.352$ charge per nm² in entire micellar solution, whereas $q_s' = 0.154 – 0.189$ and $0.189 – 0.231$ charge per nm² in mixed micellar solution with 1-butanol and 1-pentanol, respectively. The molar fraction of 1-butanol and 1-pentanol in mixed micelles is 0.920 – 0.934 and 0.857 – 0.880, the equilibrium constants of alcohol partitioning are 1.56 – 1.72 M^{–1} i 10.3 – 15.4 M^{–1}, respectively. The equilibrium constant values are in line with the literature data obtained by independent thermodynamic or kinetic approaches. The concordance between our and literature data confirms the assumptions, which were used at the calculation. High molar fractions of alcohols in NaDS micelles indicate that mixed micelles are practically aggregates of alcohol molecules, which congregate around surfactant ions (12 – 14 1-butanol molecules per one

surfactant ion). The obtained molar fraction values seem to be verisimilar if one takes into account that the aggregation number decreases to 23 at the constant size of micelles.

So, the surface charge density and interfacial molar fractions of alcohols in mixed micelles NaDS – 1-butanol and NaDS – 1-pentanol were obtained and the equilibrium constants of alcohol partitioning between aqueous phase and pseudophase were found for the first time using indicator dyes. The experimental data and calculations of the molar fractions and the equilibrium constants of alcohol partitioning for mixed micelles NaDS – 1-butanol and NaDS – 1-pentanol were introduced into educational process in the Department of Physical Chemistry within the course of “Chemistry of surfactants and detergents”, which is delivered for students of chemical department in V. N. Karazin Kharkiv National University.

Using poly (sodium 4-styrenesulfonate), NaPSS, with molecular weight of $\approx 70 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, it was found that the determination of the indices of apparent ionization constants of dyes in semidilute polyelectrolyte solutions makes it possible to avoid metachromasy. Since the concentration of polyelectrolytes in working solutions was expressed by polyelectrolyte : dye concentration ratio, P : D, the semidiluted solutions correspond to the value of P : D > 100. On the dependence of the $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values from P : D a plateau is observed at P : D > 100.

Size and ζ -potential of NaPSS polyions was obtained by dynamic light scattering. At $I = 0.05 \text{ M}$ and $c(\text{NaPSS}) = 0.001 \text{ M}$ (the concentration of NaPSS is expressed in $1 \text{ M} = 1 \text{ monomer mol dm}^{-3}$) hydrodynamic diameter is 20 nm (Z-average diameter). At 0.01 M NaPSS and 0.01 M NaCl, $\zeta = -26 \pm 2 \text{ mV}$, whereas in 0.02 M NaDS solution ζ -potential is more significant: in the presence of 0.01 M NaCl, $\zeta = -92 \pm 4$.

The $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values for mono-cationic dyes neutral red, methyl yellow, and rhodamine B increase in NaPSS solution by 0.97 – 1.78 $\text{p}K_a$ unit as compared with $\text{p}K_a^{\text{w}}$. The behavior of mono-cationic dyes in the presence of NaPSS qualitatively coincides with their behavior in NaDS micellar solution, but the shift of the acid-base equilibria state is less expressed in NaPSS solution than in micellar medium. So, the influence of negative surface potential on protolytic equilibria of mono-cationic dyes is a crucial factor in the

case of NaPSS pseudophase too. The medium effects, ΔpK_a^{app} , for di-cationic dyes in NaPSS solutions are much lower than for mono-cationic dyes, and in the case of pinacianol and pseudoisocyanine ΔpK_a^{app} values are even negative. Such a behavior of di-cationic dyes in NaPSS solutions may be explained likewise to micellar solutions by the predominance of the solvation term for the acid-base couples of charge type 2+/+ as compared with the electrostatic term. Since the ΔpK_a^{app} values are even higher in the case of NaPSS as compared with the NaDS micellar system, the prevalence of the solvation term is less in the case of polyelectrolyte solutions, and the microenvironment is more hydrated as compared to surfactant micelles.

The degree of counter-ion binding by polyions, β , doesn't depend on indifferent electrolyte concentration, therefore the β values for NaPSS polyions were found with both mono-cationic and di-cationic indicators using the dependences of the pK_a^{app} values on $\log I$, which are linear within the wide enough range of ionic strengths. The β values for the polyelectrolyte, as determined basing on salt effects for four indicators, varies within the range of 0.69 – 0.73 and is close in outline to that determined for the NaDS micellar solution (~ 0.7). It indicates that less negative surface potential (as was estimated using ζ -potential measurements) and the lower surface charge density of the polyions is probably caused by the less compact structure of the coils as compared with the anionic surfactant micelles, and not by the stronger counter-ions binding. When tetraethylammonium bromide is added to a hydrophilic dispersion of NaPSS, the degree of counter-ion binding increases up to 1, which indicates the specific adsorption of tetra-*n*-alkylammonium cations on polyions 'surface'. Moreover, it was found that 1-butanol significantly penetrates in polyelectrolyte coils only at $I \geq 0.05$ M, owing to the salting-out of 1-butanol from aqueous to polyelectrolyte phase. It leads to a decrease in the β value to 0.44, that is similarly to influence of 1-butanol on NaDS micelles (0.8 M 1-butanol decreases the β value to 0.39).

The pK_a^{app} values of rhodamine dyes, particularly asymmetrical, was found similarly, as estimated using both spectrophotometric and fluorescence spectroscopy methods. Nevertheless, fluorescence spectroscopy method hasn't resulted in the pK_a^{app}

values with smaller confidence interval in the presence of NaPSS as compared spectrophotometric method.

So, it was found for the first time that the behavior of indicator dyes in the presence of NaPSS qualitatively coincide with their behavior in NaDS micellar solutions, but the shift of the acid-base equilibria state is less expressed in NaPSS solution than in micellar medium. The degree of counter-ion binding by polyions was determined by the indicator method, which doesn't require more complicated conductivity or potentiometry procedures. The obtained data for the shifts of protolytic equilibria of chromophore reagents can be used to create new pH-sensors, particularly as polyelectrolyte multilayers or microcapsules.

The solutions of cationic pH-dependence polyelectrolytes poly (hexamethylene guanidine hydrochloride) and poly (diethylenamine guanidine hydrochloride) display expressed differentiating influence on the acid-base properties of the attached anionic indicator dyes at $\text{pH} < 7$. The negative medium effects for a set of anionic indicator dyes are observed in these solutions. By studying the ionization of methyl orange and sulfofluorescein, it was established that the medium effects in the case of ionization of anion are more significant compared to the medium effects for zwitter-ion ionization. The most shift of $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$ value was observed for the system bromocresol green – poly (hexamethylene guanidine hydrochloride): +1.93 $\text{p}K_{\text{a}}$ units ($\text{P} : \text{D} = 150, I = 0,05$). In general, the influence of poly (diethylenamine guanidine hydrochloride) on the protolytic equilibria of anionic dyes is less significant than that of poly (hexamethylene guanidine hydrochloride).

It has been shown that the studying of the hydrophobic “negative” dispersions of fullerene C_{60} (obtained by two methods: after Deguchi and the method of replacing the solvent) by the indicator method is limited due to the low concentration of the pseudophase. In particular, it was established by observing the formation of the J-aggregates of pseudoisocyanine in the presence of colloidal particles of fullerene, and a strong coagulating effect of cationic dyes. Instead, the change in the acidic strength of the neutral red in the colloidal solution of fullerenol $\text{C}_{60}(\text{OH})_{18-22}$ is quite noticeable: the

ΔpK_a^{app} value for mono-cationic dye neutral red is +1.3 pK_a units. Due to the presence of hydroxyl groups, fullerenols are pH-dependent as shown by measuring the ζ -potential of colloidal particles. In the range of pH from 6 to 10, the ζ -potential increases from -13.6 ± 0.4 mV to -26.5 ± 0.6 mV. Since in this range of pH, the transition of the protonated form of neutral red to deprotonated occurs, the pK_a^{app} values rise with increasing pH.

Thus, it has been shown for the first time that hydrophobic dispersions of fullerenols have influenced on the protolytic equilibria of indicator dyes only at concentrations of pseudophase more than 0.01 g/l. The data on coagulation, size, and ζ - potential of the particles of hydrophobic dispersions of fullerene and fulleranol is important for the purposeful using of these systems, in particular in biomedical research.

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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G. The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2016**, (26), 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. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2016**, (27), 5-15.
3. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G. Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2017**, (28), 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.**; Kamneva, N. N.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. The properties and composition of the SDS – 1-butanol mixed micelles as determined via acid-base indicators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **2016**, 507, 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. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G.; Klochaniuk, O. R.; Marfunin, M. O.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions. *Colloids and*

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **2017**, 527, 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)*:

6. **Харченко, А. Ю.** Застосування *N,N'*-диоктадецилпродаміну для визначення впливу ко-ПАР на поверхневий електричний потенціал міцел додецилсульфату натрію. Хімічні Каразінські читання - 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 20-22 квітня 2015 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 189.
7. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G.; Kamneva, N. N. The nature of the poly (sodium styrenesulfonate) macromolecule microenvironment in aqueous solutions as studied by acid-base indicators as molecular probes. 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 2015, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2015**, p. 90.
8. **Харченко, А. Ю.** Вплив ко-ПАР бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів міцелами додецилсульфату натрію. VII Український з'їзд з електрохімії, Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць, 21-25 вересня 2015 року, НТУ "ХПІ", Харків, **2015**, с. 231.
9. **Харченко, А. Ю.** Вплив полі (4-стиролсульфонату натрію) на протолітичні рівноваги поліметинових барвників у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2016**, с. 164.

10. Клочанюк, О. Р.; **Харченко, А. Ю.** Изучение влияния ионной силы на состояние макроионов поли (4-стиролсульфоната натрия) в водном растворе с помощью индикаторного зонда. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 166.
11. Марфунин, Н. А.; **Харченко, А. Ю.** Протолитические свойства метилового желтого в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия) различных концентраций. . Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 173.
12. Москаева, Е. Г.; Марфунин, Н. А.; **Харченко, А. Ю.** Протолитические свойства катионных красителей в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) как инструмент для оценки состояния макроионов. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 175.
13. **Харченко, А. Ю.** Використання індикатора родаміну В для оцінки структури макроіонів полі(4-стиролсульфонату натрію) у водних розчинах. XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»: збірка тез доповідей, 18-20 травня 2016 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 146.
14. **Kharchenko, A. Yu.**; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. 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. 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 2016, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2016**, p. 599.

15. **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. The shift of acid-base equilibrium of a set of indicator dyes in the colloidal poly (sodium 4-styrenesulfonate) solutions. International Congress of Young Chemists, Częstochowa, Poland: Abstract book, 5-9 October 2016, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2016**, с. 82.
16. **Харченко, А. Ю.** Використання індикаторного методу для визначення ступеня зв'язування протиіонів колоїдними частинками ліофільних дисперсних систем. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»: Тези доповідей, 21-23 листопада 2016 року, НУХТ, Київ, **2016**, с. 48-49.
17. Ромах, М. А.; **Харченко, А. Ю.** Изменение кажущихся констант ионизации анионных красителей в средах полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 176.
18. Марфунін, М. О.; **Харченко, А. Ю.** Вплив концентрації полі (4-стиренсульфонату натрію) на протолітичні властивості родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 167.
19. Клочанюк, О. Р.; Чейпеш, Т. А.; **Харченко, А. Ю.** Коллоидные растворы фуллерена C₆₀ в воде и их взаимодействие с катионными красителями. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 161.

20. Москаева, Е. Г.; **Харченко, А. Ю.** Зависимость кислотной силы нейтрального красного от концентрации фонового электролита в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 170.
21. Ромах, М. А.; **Харченко, А. Ю.** Влияние полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида на кислотную силу анионных красителей. . Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 185-186.
22. Марфунін, М. О.; **Харченко, А. Ю.** Порівняння зміни протолітичних властивостей родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах під дією полі (4-стиренсульфонату натрію). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 171-172.
23. Клочанюк, О. Р.; **Харченко, А. Ю.** Влияние агрегатов фуллерена C_{60} в водных растворах на кислотность и спектральные свойства одноосновных катионных красителей. Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 160-161.
24. Москаева, Е. Г.; **Харченко, А. Ю.** Влияние добавок бромиды тетраэтиламмония на протолитические свойства нейтрального красного в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 176-177.
25. **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Semenov, K. N.; Charykov, N. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Fullerene aqueous solutions as media for acid-base

reactions: Neutral red as molecular probe. XV International Congress of Young Chemists 'YoungChem 2017', Lublin, Poland, Abstract book, 11-15 October 2017, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2017**, p. 92.

26. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. Similarities and differences between the poly (sodium 4-styrenesulfonate) coils and sodium n-dodecylsulfate micelles in water as studied using indicator dyes. Київська Конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017»: тези доповідей, 18-21 жовтня 2017 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, "Десна", **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.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. ГІДРОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (літературний огляд)	30
1.1 Поліелектроліти.....	30
1.1.1 Загальна характеристика.....	30
1.1.2 Дифузія поліелектролітів у розчинах: метод динамічного розсіювання світла.....	36
1.2 Вивчення дисперсних систем індикаторним методом.....	41
1.2.1 Методологія визначення pK_a^{app}	41
1.2.2 Рівняння ХМФФ.....	43
1.2.3 Сольові ефекти.....	47
1.3 Взаємодія поліелектролітів з індикаторними барвниками у водних розчинах та на носіях.....	50
1.3.1 Метахромазія.....	52
1.3.2 Зміна протолітичних властивостей індикаторних барвників в розчинах поліелектролітів.....	55
Висновки до розділу 1.....	58
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	60
2.1 Реагенти та матеріали.....	60
2.1.1 Речовини, які формують колоїдну фазу.....	60
2.1.2 Хромофорні реагенти.....	60
2.1.3 Компоненти буферних систем.....	61
2.1.4 Низькомолекулярні електроліти.....	62
2.1.5 Неводні розчинники.....	62
2.2 Обладнання	63
2.3 Методика проведення експерименту.....	65

РОЗДІЛ 3. РОЗВИТОК ПІДХОДІВ ДО ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ЗМІШАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ.....	70
3.1 Ефекти середовища для катіонних барвників в дисперсній системі на основі NaДС.....	70
3.2 Властивості міцел NaДС та змішаних міцел NaДС – спирт у водних розчинах.....	78
3.2.1 Змішані міцели NaДС – бутанол-1.....	78
3.2.2 Змішані міцели NaДС – пентанол-1.....	81
3.3 Розрахунок складу міцел в дисперсній системі вода – NaДС – бутанол-1 – NaCl.....	84
3.3.1 Розподіл бутанолу-1 між водною та міцелярною (NaДС – спирт) фазами.....	95
3.4 Розрахунок складу міцел в дисперсній системі вода – NaДС – пентанол-1 – NaCl.....	97
Висновки до розділу 3.....	101
РОЗДІЛ 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА КАТІОННИХ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІ (4-СТИРЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ).....	103
4.1 Загальна характеристика полііонів полі (4-стиренсульфонату натрію) у водних розчинах.....	103
4.2 Зв'язування індикаторних барвників з полііонами NaПСС.....	110
4.2.1 Метахромазія як інструмент підтвердження зв'язування барвників з полііоном та як фактор, що ускладнює визначення pK_a^{app}	113
4.2.2 Загальна характеристика змін протолітичних властивостей індикаторних барвників у середовищі NaПСС в залежності від співвідношення мономерної концентрації поліелектроліту та концентрації барвника.....	121
4.3 Проблема повноти зв'язування хромофорних реагентів полііонами NaПСС.....	134

4.4 Залежність значень pK_a^{app} від концентрації фонового електроліту: сольові ефекти.....	137
4.5 Вплив іонних та неіонних добавок до розчину NaПСС на кислотну силу нейтрального червоного.....	143
4.6 Оцінка значень pK_a^{app} родамінових барвників методом флуоресцентної спектроскопії.....	151
Висновки до розділу 4.....	158
РОЗДІЛ 5. ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ ХРОМОФОРНИХ РЕАГЕНТІВ У ІНШИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМАХ.....	161
5.1 Розчини катіонних поліелектролітів.....	161
5.2 Водні дисперсії фулеренів.....	168
5.3 Водні дисперсії фулеренолів.....	171
Висновки до розділу 5.....	181
ВИСНОВКИ.....	183
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	185
ДОДАТОК А.....	209
ДОДАТОК Б.....	216
ДОДАТОК В.....	220
ДОДАТОК Г.....	223
ДОДАТОК Ґ.....	226
ДОДАТОК Д.....	228
ДОДАТОК Е.....	230

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПАР	поверхнево-активна речовина
NaДС	<i>n</i> -додецилсульфат натрію
NaПСС	полі (4-стиренсульфонат натрію)
ПГМГ	полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлорид)
ПДЕГ	полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлорид)
ККМ	критична концентрація міцелоутворення
M_w	середня молекулярна маса
$P : D$	відношення мономерної концентрації поліелектроліту до концентрації барвника
K_a^w	термодинамічна константа іонізації
K_a^{app}	уявна константи іонізації
ΔpK_a^{app}	ефект середовища
рівняння ХМФФ	рівняння Хартлі – Мукерджі – Фунасакі – Фромгерца
I	іонна сила
R	універсальна газова стала
F	число Фарадея
T	температура
$w \gamma_i^m$	коефіцієнти активності переносу іону чи молекули індикатора з водної фази у псевдофазу
λ_{max}	довжина хвилі максимуму світлопоглинання
β	ступінь зв'язування протиіонів
q_s	поверхнева густина заряду
s_-	елементарна площа поверхні міцели, яка припадає на одну головну групу ПАР
x_{ROH}	мольна частка спирту в міцелі
Ψ	електростатичний потенціал поверхні міцели (в області локалізації барвника, ймовірно, в шарі Штерна)
ζ	електрокінетичний потенціал

pH_w	кислотність об'ємної (водної) фази
A	світлопоглинання
d	гідродинамічний діаметр
E_T^N	нормалізований параметр полярності

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Останнім часом взаємодії між хромофорними реагентами – органічними індикаторними барвниками – та полііонами 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 – полііон» зумовлено тим, що невеликі органічні молекули, зокрема барвники, можуть використовуватися для вивчення або модифікації функцій організованих систем на основі поліелектролітів. Комплекси барвників з полііонами використовуються для створення рН-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 – полііон» необхідно володіти якомога більш повною інформацією про характеристики взаємодії між барвником та поліелектролітом та про властивості барвника, зв'язаного полііоном.

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 сольобілізації різноманітних субстратів, в тому числі і нерозчинних у воді. Необхідним інструментом дослідження міцел є індикаторні барвники, які сольобілізуються 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 сольобілізуватися міцелами.

Щодо гідрофільних дисперсій поліелектролітів, в літературі описано лише поодинокі експерименти з визначення протолітичних властивостей барвників,

зв'язаних полііонами. 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.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є виявлення особливостей впливу полііонів 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 полііонами 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-*n*-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^+) полііонами NaПСС.

6. Визначити розміри та електрокінетичний потенціал агрегатів фулерену C_{60} та фулеренолу $\text{C}_{60}(\text{OH})_{18-22}$ 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 рН 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 полііонами, – можна визначати ступінь зв'язування протиіонів полііонами у водних розчинах, зокрема в таких, що містять бутанол-1 чи тетра-*n*-алкіламонієві солі.

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету ім. 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.

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 в змішаних міцелах NaДС – спирт, а також ступінь зв'язування протиіонів полііонами у розчинах поліелектролітів.

2. Одержані дані про зміну протолітичних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів необхідні для створення нових рН-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 полііонів різних типів у водних розчинах. Встановлені кислотно-основні та спектральні властивості серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів і гідрофобних дисперсіях фулеренолів дозволяють

характеризувати дані 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 даних 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. Мchedловим-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. Мариніним (Національний університет харчових технологій, м. Київ) та к. х. н. Н. М. Камневою (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 фулерену 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 ім. 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.

РОЗДІЛ 1

ГІДРОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1.1 Поліелектроліти

1.1.1 Загальна характеристика

Поліелектроліти – це макромолекулярні речовини, що складаються з великої кількості повторюваних мономерів, які містять здатні до іонізації у розчинах функціональні групи. Макромолекули поліелектролітів при розчиненні утворюють багатозарядні полііони та низькомолекулярні протиіони. Центральною особливістю поліелектролітів є виникнення навколо полііонів у розчинах сильного електричного поля [1]. Поліелектроліти можуть мати різний ступінь полімеризації, N . Наприклад, у водному розчині полі (4-стиренсульфонату натрію) (іонна сила, $I = 0,02$ М) електричне поле навколо полііона досягає достатньої величини для конденсації протиіонів при $N \sim 10$, згідно з вимірюваннями електрофоретичної рухливості [2]. При цьому, стан макромолекули поліелектроліту поступово (зі збільшенням молекулярної маси) змінюється від витягнутої конформації стержня (rod) до компактного статистичного клубка (coil). Полііони з високими молекулярними масами $N > 100$ (при $I = 0,02$ М) приймають у водних розчинах конформацію статистичного клубка, електрофоретична рухливість і ступінь зв'язування (конденсації) протиіонів стають незалежним від молекулярної маси. Наведений приклад демонструє, що сильна електростатична взаємодія між багатозарядним полііоном і протиіонами характерна лише для високомолекулярних іонів і є основою багатьох властивостей поліелектролітів у розчинах. Зокрема, поліелектроліти можуть бути більш ефективними «каталізаторами» міжіонних реакцій, ніж низькомолекулярні електроліти, саме завдяки високому електростатичному потенціалу навколо полііона [3].

Розглянемо основні характеристики поліелектролітів, які необхідні для подальшого розгляду взаємодій полііонів з іншими іонами у розчинах. Оскільки поліелектроліти характеризуються лише середньою молекулярною масою, їх

концентрацію у розчинах виражають або в грамах на літр (г/л), або в молях мономерів на літр розчину. Очевидно, що кількість молей мономерів не залежить від ступеня полімерізації конкретних молекул у розчині, тому така концентрація є точною. В даній роботі для молярної концентрації (моль/л) використовується позначення «М». Отже, у випадку концентрації поліелектролітів це позначення відповідає кількості моль мономерів в літрі розчину.

Розміри молекул полімерів (в тому числі і поліелектролітів) описують різними способами [4]. Насамперед, це величина середньої квадратичної відстані між кінцями ланцюга, R_F :

$$R_F^2 = \langle \bar{R}^2 \rangle, \quad (1.1)$$

де \bar{R} – це вектор, направлений від одного кінця макромолекули до іншого (цю величину розглядають при будь-якій можливій конформації, в тому числі і у випадку статистичного клубка). Іншою характеристикою розміру макромолекули є радіус обертання (radius of gyration):

$$R_g^2 = \left\langle \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\bar{r}_i - \bar{r}_G)^2 \right\rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (\bar{r}_i - \bar{r}_G)^2 \rangle, \quad (1.2)$$

де \bar{r}_G – це вектор центра мас. Для полімерних ланцюгів, що поведуть себе ідеально, можна вивести, що $R_F/R_g = 6^{1/2} \sim 2,45$. Відношення R_F/R_g є нечутливим до ефекту виключеного об'єму, що викликає «набухання» макромолекулярного клубка порівняно з його ідеальним станом. Крім цього, частинки, що дифундують у розчині, характеризуються гідродинамічним радіусом, R_H , що входить до формули Стокса – Енштейна. Для лінійних макромолекул R_H пропорційний R_F та R_g : для полімерів в конформації Гаусового клубка $R_H/R_F = 0,271$, $R_H/R_g = 0,665$.

У розчинах реальні полімерні ланцюги не ведуть себе як ідеальні в загальному випадку. Однак, при θ -умовах (при θ -температурі в θ -розчиннику) макромолекулярний клубок має розмір та інші властивості ідеального [5]. При

зіткненнях реальних ланок полімерів, слід враховувати, що вони мають певний об'єм. Тому реальні розчини полімерів характеризуються виключеним об'ємом, тобто об'ємом, де виключено знаходження інших молекул, або одночасно двох ланок ланцюга. На прикладі непроникних сферичних частинок, виключений об'єм – це об'єм сфери радіусом, що дорівнює діаметру частинки, адже центр мас іншої сфери може наблизитися не ближче, ніж на відстань діаметру [4]. Виключений об'єм макромолекул характеризують, зокрема, параметром z :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = z, \quad (1.3)$$

де α – коефіцієнт набухання, який можна представити наступним чином:

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_\theta^2 \rangle^{1/2}}, \quad (1.4)$$

де $\langle R_\theta^2 \rangle^{1/2}$ – середня квадратична відстань між кінцями ланцюга в θ -умовах.

Важливою характеристикою макромолекул, в тому числі і поліелектролітів, є їх гнучкість [5]. Гнучкість полімерного ланцюга обумовлює його конформацію у розчині і реалізується за рахунок теплового броунівського руху сегментів ланцюга. Така гнучкість є термодинамічною. Одним з механізмів термодинамічної гнучкості є персистентна гнучкість, яка характеризується персистентною довжиною L_p , що визначається формулою:

$$\cos\theta = e^{-L/L_p}, \quad (1.5)$$

де L – контурна довжина відрізка ланцюга з постійною гнучкістю, θ – кут між дотичними в крайніх точках відрізка. Таким чином, при $L_p \gg L$, $\cos\theta \rightarrow 1$, $\theta \rightarrow 0$, тобто макромолекула є стержнеподібною.

Поняття гнучкості макромолекул поліелектролітів були розвинуті зокрема Фіксманом [6] і Одіжком [7-10]. Їх теоретичний підхід використовувався в експериментальних роботах [11-14]. Відповідно до цього підходу, загальну персистентну довжину для поліелектроліту можна представити як суму двох величин: «внутрішньої» персистентної довжини, що відповідає незарядженому полімеру, L_p , та електростатичної персистентної довжини, L_e :

$$L_t = L_p + L_e \quad (1.6)$$

Електростатичну персистентну довжину розраховують за формулою:

$$L_e = Q/(4a^2\kappa^2), \quad (1.7)$$

де Q – б'єрумівська довжина, a – довжина мономеру, κ – обернена дебаївська довжина.

$$Q = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \quad (1.8)$$

$$\kappa^2 = 8\pi Q\gamma, \text{ що ідентично до } \kappa^2 = \frac{2F^2}{\epsilon_0\epsilon RT} \quad (1.9)$$

де γ – це іонна сила розчину, виражена в одиницях, кратних до $[1/\text{м}^3]$, оскільки $\gamma = I \times N_A$.

З використанням рівняння (1.9) за допомогою теорії Маннінга виводиться рівняння (1.11), а саме з врахуванням того, що певна частка заряджених груп на полііоні повністю нейтралізована протиіонами, і тому ці нейтралізовані мономери не роблять внеску до іонної сили розчину, тобто для однозарядних протиіонів і мономерних груп поліелектролітів:

$$Q/a = \xi, \quad (1.10)$$

$$\kappa^2 = 4\pi a C_p (1 + (2C_s/C_p)(Q/a)), \quad (1.11)$$

де ξ – параметр Маннінга [15], що характеризує ступінь зв'язування протиіонів: величина $(1 - \xi^{-1})$ є часткою нейтралізованих заряджених груп поліелектроліту, концентрація поліелектроліту, C_p , є його мономерною концентрацією вираженою в кількості мономерів на одиницю об'єму, C_s – концентрація солі. Наприклад, для 0,04 г/л NaПСС така концентрація буде $1,17 \times 10^{-4}$ мономерів в 1 нм^3 , а $\kappa = 0,019 \text{ нм}^{-1}$ [11, 16, 17]. При цьому, $Q = 0,718 \text{ нм}$, $a = 0,25 \text{ нм}$, тому ступінь зв'язування буде 0,64. Крім того, були запропоновані інші теорії, що визначають персистентну довжину поліелектролітів [18-20].

Відношення L_t до контурної довжини молекули поліелектроліту, l , визначає її конформацію. При $L_t/l \gg 1$ полііон є витягнутим, $L_t/l \geq 2$ є граничною умовою існування стержнеподібної конформації, при $L_t/l \ll 1$ спостерігається конформація Гаусового клубка. Наприклад, для NaПСС з молярною масою $7,8 \times 10^5 \text{ г/моль}$, $l = 950 \text{ нм}$, $L_e = 2700 \text{ нм}$ при 0,01 г/л, $L_p \approx 1-2 \text{ нм}$, $L_e \gg L_p$. Тоді, $L_e/l = 2,9$, і, відповідно до граничної умови, при такій концентрації NaПСС полііон є повністю витягнутим [17]. Слід відзначити, що така концентрація поліелектроліту ($5 \times 10^{-5} \text{ М}$) є дуже малою, і вже при $2 \times 10^{-4} \text{ М}$ $L_e/l = 0,9$, тобто полііон вже не є витягнутим. Якщо в розчині є 1,0 М NaCl [16], то вираз (1.11) спрощується до наступного:

$$\kappa^2 = 8\pi Q C_s, \quad (1.12)$$

Тоді, $\kappa^2 = 10,85 \text{ нм}^{-2}$, а $L_e = 0,26 \text{ нм}$. Тобто електростатична персистентна довжина менша за «внутрішню» персистентну довжину і $L_t/l \ll 1$. Тобто при добавках солі поліелектроліт має конформацію клубка.

Подібні розрахунки представлені також в роботі Борохов та Ейзенберга [13]. Так, при концентрації NaCl 0,001 М $L_t = 7,0 - 12,0 \text{ нм}$ (в залежності від способу розрахунку), $l = 1238 \text{ нм}$, тому $L_t/l \ll 1$, і полііони NaПСС ($M_w = 1 \times 10^6 \text{ г/моль}$) перебувають у згорнутому стані. Ці автори повідомляють також про те, що гнучкість ДНК є достатньо низькою, оскільки для цієї макромолекули $L_p = 28,5 \text{ нм}$, а загальна персистентна довжина при 0,005 М NaCl становить 91,4 нм ($M_w = 4.35 \times 10^6 \text{ г/моль}$, $l = 2230 \text{ нм}$), а при 3 М NaCl – 33,1 нм [21]. Дані про

персистентну довжину ДНК наведені також в огляді Зарудної та співавторів [22]. Ванг та Ю [12] також розглядають персистентну довжину NaПСС: L_p становить 1,2 нм, $L_e = 0,01$ нм при 3,1 М КСІ, але при 0,002 М Na_3PO_4 $L_e = 2,2 - 6,4$ нм. Тобто, у випадку гнучкого NaПСС підвищення іонної сили призводить до значного згортання, тоді як більш жорстка молекула ДНК також згортається, але значно менше. Загальний висновок полягає в тому, що при концентраціях солі 3,1 М NaПСС поводить себе як нейтральний полімер у θ -розчиннику з персистентною довжиною 1,2 нм, а при іонних силах на рівні 0,15 М – як нейтральний полімер в доброму розчиннику [12].

Існують різні концентраційні режими розчинів поліелектролітів:

1) гранично розведені розчини, для яких $c < c_G^*$. Величина $c_G^* = N/(N_A l^3)$ (в моль мономерів/л). Наприклад, для розчину NaПСС з $M_w = 70\,000$ г/моль, $c_G^* = 9,2 \times 10^{-4}$ М. В таких розчинах полііони є повністю витягнутими і взаємодіями між ними можна нехтувати. Також, c_G^* є характеристикою для розчинів жорстких полімерів. N – ступінь полімеризації поліелектроліту.

2) розведені розчини, для яких $c_G^* < c < c^*$. Для цього діапазону концентрацій, $L_t \sim l$. Значення критичної концентрації (концентрації перекивання макромолекул у розчині), c^* (в моль мономерів/л) [11]:

$$c^* = 1/(16\pi QalN_A). \quad (1.13)$$

Для розчину NaПСС з $M_w = 70\,000$ г/моль, $c^* = 0,0022$ М. Такий концентраційний режим поліелектролітів пов'язують з існуванням у розчині псевдоструктур, оскільки сильно заряджені витягнуті полііони відштовхуються один від одного. Для розчинів незаряджених полімерів і поліелектролітів застосовують також рівняння на основі радіусу обертання [4, 23]:

$$c^* = 3N/(4\pi N_A R_g^3). \quad (1.14)$$

Для розчину NaПСС з $M_w = 70\,000$ г/моль, $c^* = 0,0086$ М (приймаючи, $R_g = l/(12)^{1/2} = 25$ нм [13]). За даним визначенням приймають, що при концентраціях

менших, ніж c^* , полііони ведуть себе більш-менш незалежно, розчин є ідеальним. Зв'язок між c^* та радіусом обертання вказує на те, що коли макромолекула згортається, стає більш сферичною, R_g зменшується, що призводить до більших концентрацій перекривання макромолекул c^* .

3) напіврозведені розчини $c^* < c < c^{**}$. Для концентрації c^{**} справедливо:

$$c^{**} = 1/(100\pi Q^2 a N_A). \quad (1.15)$$

Для NaПСС $c^{**} = 0,04$ М (8 г/л). В напіврозведеному розчині поліелектроліту полііони можуть перекриватися і заплутуватися.

4) концентровані розчини: $c > c^{**}$. В цьому випадку розчин є ізотропним.

Теоретичні способи опису поведінки макромолекул в розчинах є важливими, однак при вивченні розчинів поліелектролітів як дисперсних систем необхідно використовувати певні експериментальні методики, які б дозволяли оцінити стан полііонів у розчинах, зокрема їх розміри.

1.1.2 Дифузія поліелектролітів у розчинах: метод динамічного розсіювання світла

Метод динамічного розсіювання світла дозволяє оцінити коефіцієнти дифузії макромолекул і розміри частинок [4]. Коротко розглянемо теоретичні основи цього методу, оскільки вони необхідні для інтерпретації експериментальних даних (рис. 1.1). Отже, вимірювання розсіювання світла полягає у встановленні нормалізованої автокореляційної функції електричного поля $g_1(t)$, що визначається з відношення:

$$g_2(t) = 1 + \sigma |g_1(t)|^2, \quad g_2(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I \rangle^2}, \quad (1.16)$$

де I – інтенсивність розсіяного світла, σ – фактор просторової когерентності (~ 1), $g_2(t)$ – нормалізована автокореляційна функція інтенсивності. Функція $g_1(t)$

експоненційно залежить від часу, при чому швидкість спадання експоненти визначається розміром частинок:

$$|g_1(t)| = \exp(-\Gamma t), \quad (1.17)$$

де Γ – константа, що характеризує швидкість спадання експоненти, $\Gamma = D \times q^2$, q – величина вектору розсіювання:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right), \quad (1.18)$$

де n – показник заломлення дисперсійного середовища, λ_0 – довжина хвилі лазера в вакуумі, Θ – кут розсіювання. Наприклад, для кута розсіювання 175° (такий кут використовується в приладі Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments), $q = 0,026 \text{ нм}^{-1}$.

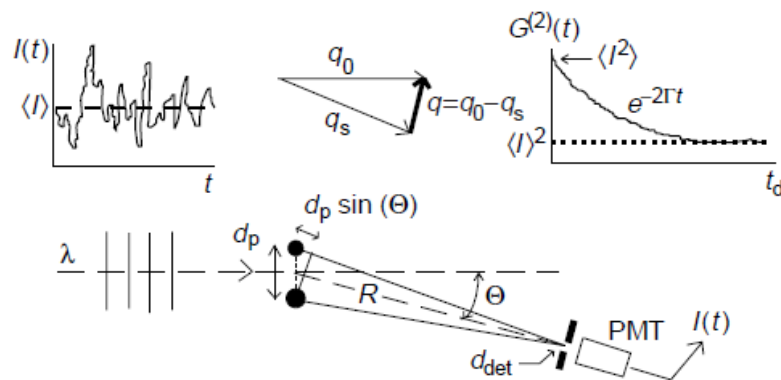


Рис. 1.1 Принцип методу динамічного розсіювання світла. Рисунок взятий з роботи Тсхарнхутера [24]. Тут, q – величина вектору розсіювання, d_p – відстань між частинками, d_{det} – діаметр площі детектора, PMT – фотоелектронний помножувач, R – відстань між об'ємом, що розсіює, і детектором.

Якщо частинки не є сферичними і мають свою внутрішню структуру (як макромолекули), то при великих кутах розсіювання значення Γ будуть відмінними від розрахованих за виразом $\Gamma = D \times q^2$. Тобто за цим рівнянням розрахувати коефіцієнт дифузії при великих q неможливо. Коефіцієнт дифузії, розрахований для

малих q , буде відноситися до руху центра мас, тобто буде «усередненим» по всім орієнтаціям макромолекул. Значення q вважаються малими, якщо:

$$q \times \text{розмір частинки} < 1. \quad (1.19)$$

Оскільки будь-яка система містить деякий набір частинок з різними розмірами, то спадання експоненти також розділяють на внески у розсіювання частинок різних розмірів:

$$|g_1(t)| = \int G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma, \quad (1.20)$$

де $G(\Gamma)$ – «вага» кожного виду частинок, яка відображає внесок частинок з певним розміром в розсіювання. Ця величина є нормалізованою, а саме: $\int G(\Gamma) d\Gamma = 1$. Розподіл частинок за розмірами спричиняє відхилення $|g_1(t)|$ від залежності простого експоненційного спадання. Аналіз відхилення дозволяє оцінити $G(\Gamma)$ за допомогою оберненого перетворення Лапласа, результатом якого $\Gamma G(\Gamma)$, оскільки рівняння (1.20) можна представити у вигляді:

$$|g_1(t)| = \int \Gamma G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d \ln \Gamma, \quad (1.21)$$

За допомогою програмного забезпечення розподіл $G(\Gamma)$ конвертується в розподіл $G(d_{\text{app}})$, при чому:

$$d_{\text{app}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta_s (\Gamma/q^2)}, \quad (1.22)$$

Таким чином, при малих q і гранично низькій концентрації полімеру (при якій макромолекули є ізольованими) $d_{\text{app}} = 2R_H$. Обернене перетворення Лапласа застосовується, коли розподіл є широким або/і містить декілька фракцій частинок з різними розмірами. Якщо розподіл є вузьким, то використовують метод аналізу

кумулянтів, в якому залежність $\ln|g_1(t)|$ описують за допомогою поліноміальної функції (другого порядку):

$$\ln|g_1(t)| = -\langle\Gamma\rangle t + \frac{1}{2}\langle\Delta\Gamma^2\rangle t^2 - \frac{1}{6}\langle\Delta\Gamma^3\rangle t^3 + \dots, \quad (1.23)$$

$$\Delta\Gamma = \Gamma - \langle\Gamma\rangle, \quad (1.24)$$

$$\langle\Gamma\rangle = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma, \quad \langle\Delta\Gamma^2\rangle = \int \Delta\Gamma^2 G(\Gamma) d\Gamma, \quad (1.25)$$

Коефіцієнт дифузії розрахований з використанням значення $\langle\Gamma\rangle$ для розчину полідисперсного полімеру називають Z-середнім коефіцієнтом дифузії. Слід підкреслити, що в загальному випадку $\Gamma \neq \langle\Gamma\rangle$, тому значення d_{app} можуть відрізнятися від значення гідродинамічного діаметру, розрахованого на основі аналізу кумулянтів. Крім того, дані кумулянтного аналізу можуть бути неправдоподібними через значну полідисперсність системи. В цьому випадку необхідно користуватися виключно розподілом $G(d_{app})$ для оцінки розміру частинок.

Розглянутий вище розрахунок коефіцієнтів дифузії є вірним у тому випадку, коли молекули полімерів не взаємодіють між собою, тобто при гранично малому розведенні. Такий коефіцієнт дифузії називають уявним коефіцієнтом дифузії, D_0 . Якщо розчин більш концентрований і існує взаємодія між макромолекулами, то за методом динамічного розсіювання світла можна одержати спільний коефіцієнт дифузії, D_m :

$$D_m = D_0 (1 + k_{DC} + \dots), \quad (1.26)$$

де k_D – коефіцієнт пропорційності, c – концентрація полімеру [11]. Приклади визначення коефіцієнтів дифузії NaПСС наведені в табл. 1.1.

Коефіцієнти дифузії NaПСС у воді: дані, наведені в літературі*

$c(\text{NaПСС})$	$M_w(\text{NaПСС})$	сольовий фон	метод	$D \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$		пос.
$> 0,5 \text{ г/л}$	$5,79 \times 10^4$	0,15 М NaCl + 8 мМ Na ₃ PO ₄	квазі-еластичне розсіювання світла, ($\Theta =$ 30–130°, $\lambda = 488 \text{ нм}$)	$3,9 \pm 0,1$	D_0	[12]
		2 мМ Na ₃ PO ₄		$3,5 \pm 0,2$	D_0	
0,1 г/л	$7,8 \times 10^5$	–	розсіювання світла, ($\Theta =$ 90°, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$)	$0,24 \pm 0,2$	$D_{\text{eff}, s}$	[17]
1 г/л	1×10^5	0,1 М NaCl	квазі-еластичне розсіювання світла, ($\Theta =$ 90°, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$)	6	$D_{\text{eff}, f}$	[11]
		0,001 М NaCl		0,2	$D_{\text{eff}, s}$	[16]
–	$8,4 \times 10^4$	0,2 М NaCl	дифузометр Цветкова	3,26	D_0	[25]
	$7,5 \times 10^4$	4,17 М NaCl		3,0	D_0	
0,1 г/л	7×10^4	0,001 М NaCl	динамічне розсіювання світла ($\Theta = 173^\circ, \lambda =$ 632,8 нм)	2,07	D'	[26]
		0,15 М NaCl		1,76	D'	
0,5 г/л	7×10^4	0,001 М NaCl		3,53	D'	
0,2 – 3 г/л	$7,74 \times 10^4$	0,05 М NaCl	динамічне розсіювання світла, ($\Theta = 30\text{--}150^\circ, \lambda =$ 514,5 нм)	$2,59 \pm 0,01$	D_0	[27]
						[28]
0,01–1 г/л	1×10^6	0,05 М NaCl	розсіювання світла, ($\Theta =$ 12 – 150°, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$)	0,54	D_0	[13]
5 г/л	$7,4 \times 10^4$	0,001 М NaCl	розсіювання світла, ($\Theta = 30 - 150^\circ, \lambda = 514,5$ нм)	0,3	D_s	[29]
				60	D_f	
2 г/л	5000	–		0,8	D_s	[30]
				55,2	D_f	

*Вказані коефіцієнти дифузії відрізняються за методом їх розрахунку:

- D_0 – уявний коефіцієнт дифузії при нескінченному розведенні; коефіцієнт дифузії ізольованого ланцюга;
- D_{eff} – ефективний коефіцієнт дифузії;
- D_s – коефіцієнт повільної дифузії;
- D_f – коефіцієнт швидкої дифузії;
- D' – коефіцієнт дифузії, отриманий за допомогою Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments.

Однак метод динамічного розсіювання світла має застосовуватися до розчинів поліелектролітів з обережністю [31]. По-перше, в розчинах поліелектролітів можлива сильна взаємодія між полііонами, що може впливати на аналіз кореляційної функції. По-друге, для поліелектролітів часто спостерігається відхилення від найпростішого експоненційного закону, тому результати аналізу кумулянтів виявляються недостовірними. По-третє, для деяких поліелектролітів в безсолевих розчинах (NaПСС, поліметакрилова кислота) спостерігаються бімодальні кореляційні функції, на основі яких розраховують коефіцієнти швидкої та повільної дифузії.

1.2 Вивчення дисперсних систем індикаторним методом

1.2.1 Методологія визначення pK_a^{app}

В попередньому підрозділі було показано, що конформація і стан полііонів у розчині сильно залежать від концентраційних умов. З іншого боку, розчини поліелектролітів у воді, як і міцелярні розчини колоїдних ПАР та мікроемульсії, відносять до гідрофільних колоїдних систем, для яких $\Delta G_{диспергування} < 0$. Для дослідження міцел використовують індикаторний метод [32, 33]: введення в розчин індикаторних барвників – молекулярних зондів – за змінами протолітичних властивостей яких можна оцінювати різноманітні параметри дисперсної системи. Індикаторний метод, який застосовується для вивчення міцелярних дисперсій, можна поширити на розчини поліелектролітів, однак необхідно правильно визначити концентраційні умови, при яких застосування вказаного методу не буде приводити до помилкових результатів. В дисертаційному дослідженні розчини поліелектролітів будуть розглянуті з позиції подібностей та відмінностей з міцелярними розчинами ПАР, тому розглянемо індикаторний метод на прикладі аніонних міцел. Таким чином, однією з задач роботи є встановлення відмінностей впливу на протолітичні рівноваги двох дисперсних систем (в розділах 2-5 для позначення дисперсної системи можливе використання одного слова «система»): 1) міцелярна дисперсна система (розчин колоїдної ПАР), що складається з водної фази, як дисперсійного середовища, і міцелярної псевдофази (сукупності міцел);

2) дисперсна система на основі NaПСС, що також складається з водної фази і псевдофази, що є сукупністю полііонів.

Іонізація хромофорних реагентів, як кислот з зарядом z , може бути представлена рівнянням (1.27):



Константи $K_{a,-1}$, K_{a0} , K_{a1} , і K_{a2} характеризують іонізацію ди-катионних ($2+/+$), моно-катионних ($+/0$, $+/\pm$), нейтральних ($0/-$, $\pm/-$) і аніонних ($-/2-$) кислот, відповідно.

У гідрофільних колоїдних розчинах, в тому числі в міцелярних дисперсних середовищах, для характеристики кислотно-основних рівноваг застосовують «уявні» константи іонізації, pK_a^{app} [34-37]:

$$pK_a^{app} = pH_w + \log \frac{[H_i B^z]_t}{[H_{i-1} B^{z-1}]_t} = pH_w + \log \frac{A_B - A}{A - A_{HB}}, \quad (1.28)$$

де pH_w – значення рН у водній (об'ємній) фазі, $[H_i B^z]_t$ і $[H_{i-1} B^{z-1}]_t$ – рівноважні концентрації протонованої і депротонованої форм, в молях на літр усього розчину, що відображено індексом « t » – «total», A_B і A_{HB} – світлопоглинання розчинів, що містять індикатор лише у формах $H_{i-1} B^{z-1}$ та $H_i B^z$, відповідно. Уявною ця константа називається тому, що для її розрахунку використовують значення рН водної фази, хоча індикатор перебуває у псевдофазі (на поверхні міцел), поверхнева кислотність якої може не співпадати з кислотністю об'ємної фази (тобто константа рівноваги відноситься до двох фаз). В таких системах застосування констант іонізації, що відносяться лише до водної (рівняння (1.29)) або лише до міцелярної фази (рівняння (1.30)), унеможливлено тим, що індикатор перебуває у псевдофазі, у зв'язаному стані, однак стандартизація активностей, зокрема активності іону водню, у псевдофазі ускладнена:

$$K_a^w = a_{H^+}^w \frac{a_R^w}{a_{HR}^w}, \quad (1.29)$$

$$K_a^m = a_{H^+}^m \frac{a_R^m}{a_{HR}^m}, \quad (1.30)$$

де K_a – константа кислотної іонізації; a_i – активності відповідних іонів або молекул індикатора; індекс m означає віднесення відповідної величини до міцелярної псевдофази, а w – до водної.

Ефектом середовища називають різницю між значенням показника уявної константи іонізації індикатора та показником термодинамічної константи іонізації:

$$\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app} - pK_a^w \quad (1.31)$$

1.2.2 Рівняння ХМФФ

Значення pK_a^{app} для кислотно-основної пари, яка повністю зв'язана псевдофазою, можна представити за допомогою рівняння Хартлі – Мукерджі – Фунасакі – Фромгерца (рівняння ХМФФ) [34]:

$$pK_a^{app} = pK_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2,303 RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2,303 RT}, \quad (1.32)$$

де ${}^w\gamma_i^m$ – коефіцієнти активності переносу протонованої, H_iB^z , та депротонованої, $H_{i-1}B^{z-1}$, форми індикатора з водної фази у псевдофазу, Ψ – електростатичний потенціал поверхні міцели (в області локалізації барвника, ймовірно, в шарі Штерна), R – газова стала, T – абсолютна температура, F – число Фарадея, pK_a^i – «внутрішня» константа іонізації [34, 38, 39]. Тоді, міцелярний ефект середовища при 25 °С можна записати, виражаючи електростатичний потенціал в мВ:

$$\Delta pK_a^{app} = \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} - \frac{\Psi}{59,16} \quad (1.33)$$

Виведення рівняння ХМФФ засноване на електростатичному підході до розподілу частинок в міцелярній системі. Розподіл будь-яких молекул та іонів між водною фазою та псевдофазою (міцелярною фазою, мікрофазою) можна описати константою розподілу P_i :

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w}, \quad (1.34)$$

де a_i^m і a_i^w — активності іона або молекули індикатора i в міцелярній та водній фазах; f_i^m і f_i^w — концентраційні коефіцієнти активності в міцелярній і водній фазах; $[i_m]$ і $[i_w]$ — рівноважні молярні концентрації іона або молекули індикатора i у відповідних фазах (найчастіше приймають $a_i^m = [i_m]$, оскільки стандартизація активностей у псевдофазі проблематична).

Виведемо формулу, яка пов'язує константу розподілу іона або молекули індикатора з електростатичним потенціалом міцели в області локалізації солюбілізованого індикатора. В стані рівноваги маємо рівність електрохімічних потенціалів іона або молекули індикатора:

$$\tilde{\mu}_i^w = \tilde{\mu}_i^m, \quad (1.35)$$

$$\mu_i^{0,w} + RT \ln a_i^w + z_i \Psi^w F = \mu_i^{0,m} + RT \ln a_i^m + z_i \Psi^m F, \quad (1.36)$$

де $\tilde{\mu}_i^w$ і $\tilde{\mu}_i^m$ — електрохімічні потенціали іона або молекули індикатора в водній та міцелярній фазі; $\mu_i^{0,w}$ і $\mu_i^{0,m}$ — стандартні хімічні потенціали іона або молекули індикатора у відповідних фазах; z_i — заряд іона; Ψ^w та Ψ^m — різниця потенціалів між точкою всередині відповідної фази і нескінченно віддаленою точкою у вакуумі. З рівнянь (1.34) і (1.36) маємо:

$$-\ln P_i = \frac{\mu_i^{0,m} - \mu_i^{0,w}}{RT} + \frac{z_i \Delta \Psi F}{RT}, \quad (1.37)$$

де $\Delta \Psi = \Psi^m - \Psi^w$. Позначимо:

$$-\ln P_i^0 = \frac{\mu_i^{0,m} - \mu_i^{0,w}}{RT}, \quad (1.38)$$

де P_i^0 — коефіцієнт розподілу при $\Delta\Psi = 0$.

Тоді, в експоненціальному вигляді:

$$P_i = P_i^0 \times e^{-\frac{z_i \Delta\Psi F}{RT}} \quad (1.39)$$

За Ізмайловим абсолютна активність A :

$$A = a_i^* \times \gamma_{0,i}, \quad (1.40)$$

де a_i^* — активність, яка віднесена до стандартного стану в даному розчиннику; $\gamma_{0,i}$ — коефіцієнт активності, віднесений до стандартного водного розчину, величина якого визначається різницею енергій сольватації іона або молекули індикатора в даному розчиннику та у воді. Тоді:

$$(a_i^m)_{\Delta\Psi=0} = \frac{A_i}{\gamma_{0,i}^m}, \quad (a_i^w)_{\Delta\Psi=0} = \frac{A_i}{\gamma_{0,i}^w}, \quad \text{і оскільки } {}^w\gamma_{0,i}^w = 1, \text{ то } (a_i^w)_{\Delta\Psi=0} = A_i. \quad (1.41)$$

Звідси:

$$P_i^0 = \left(\frac{a_i^m}{a_i^w} \right)_{\Delta\Psi=0} = \frac{A_i}{\gamma_{0,i}^m} \times \frac{1}{A_i} = ({}^w\gamma_{0,i}^m)^{-1}, \quad (1.42)$$

$$\text{та опускаючи надлишкові позначення } P_i^0 = ({}^w\gamma_i^m)^{-1}, \quad (1.43)$$

де ${}^w\gamma_i^m$ — коефіцієнт активності переносу іона або молекули індикатора i з води у псевдофазу.

Підставивши (1.43) в (1.39) і замінивши $\Delta\Psi$ на Ψ (оскільки різницю потенціалів, яка дорівнює потенціалу зарядженої поверхні відносно водної фази, називають просто потенціалом зарядженої поверхні) можна записати:

$$P_i = ({}^w\gamma_i^m)^{-1} \cdot e^{-z_i \Psi F / RT}, \quad (1.44)$$

де Ψ — електричний потенціал в області локалізації солубілізованої частинки.

Параметр ${}^w\gamma_i^m$ пов'язаний також з адсорбційним потенціалом Штерна Φ_i — тобто зміною потенціальної енергії системи при перенесенні 1 моля іонів із глибини розчину, де $\Psi = 0$, в поверхневий шар при $\Psi = 0$:

$${}^w\gamma_i^m = e^{\frac{\Phi_i}{RT}}. \quad (1.45)$$

Користуючись наведеними вище рівняннями (1.34) та (1.44), можна записати рН на поверхні міцели:

$$\text{pH}_m \equiv -\lg a_{H^+}^m = \text{pH}_w + \log \gamma_{H^+} + \frac{\Psi F}{RT \ln 10}. \quad (1.46)$$

З формули (1.46) видно, що поблизу поверхні агрегатів ПАР значення кислотності відрізняється від кислотності об'ємної фази.

Користуючись рівняннями (1.28), (1.29), а також (1.34) та (1.44) можна записати рівняння (1.32). Значення pK_a^i можна зв'язати зі значенням показника константи іонізації барвника в міцелярній фазі. Оскільки,

$$\text{pK}_a^i = \text{pK}_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m}, \quad i \quad (1.47)$$

$$\text{pK}_a^m - \text{pK}_a^w = \log \frac{P_{HB}}{P_B} - \log P_{H^+}, \quad (1.48)$$

підставивши (1.47) в (1.48) і зробивши математичні перетворення, маємо:

$$\text{pK}_a^i = \text{pK}_a^m - \log \gamma_{H^+}. \quad (1.49)$$

При моделюванні міцелярного мікрооточення за допомогою органічних чи водно-органічних середовищ саме величина pK_a^m має прирівнюватися до значень показника константи іонізації індикатора в неводному середовищі.

Сольватаційний член рівняння (1.32) можна представити за допомогою рівняння Бренстеда – Ізмайлова [34]:

$$\log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} = \frac{e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 \times 2,303RT} \times \left[\frac{(z-1)^2}{r_B} - \frac{(z)^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{\text{tr}}^{\text{non-el}}(B) - \Delta G_{\text{tr}}^{\text{non-el}}(HB)}{2,303RT}, \quad (1.50)$$

де e – елементарний заряд, N_A – число Авогадро, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Ф м⁻¹ – діелектрична проникність вакууму, r_i – радіуси молекули індикатора у формі форм B^{z-1} і HB^z , відповідно, ϵ_w – відносна діелектрична проникність води, ϵ_{eff} – відносна діелектрична проникність псевдофази, значення $\Delta G_{\text{tr}}^{\text{non-el}}$ відображають зміни в сольватаційній енергії Гіббса переносу. Дані щодо кислотно-основної іонізації в змішаних водно-органічних розчинниках, зібрані Бейтсом [40], вказують на від’ємне значення сольватаційного члену, що представлений рівн. (1.50), при переході від води до неводних розчинників.

Індикаторний метод оцінки поверхневого потенціалу заснований на використанні рівняння ХМФФ, яке можна представити у вигляді:

$$\Psi = 59,16 \times (pK_a^i - pK_a^{\text{app}}), \text{ мВ} \quad (1.51)$$

Достовірне визначення Ψ можливе лише у випадку правильної оцінки pK_a^i та повноти зв’язування обох кислотно-основних форм індикатора міцелярною псевдофазою.

1.2.3 Сольові ефекти

Зміни pK_a^{app} з іонною силою за умови повного зв’язування називаються сольовими ефектами, вивчення яких дозволяє зробити висновки про зміни електростатичного потенціалу на поверхні міцел в різних умовах. Експериментально встановлено, що при підвищенні вмісту солей (збільшенні іонної сили розчину) значення pK_a^{app} знижуються у випадку аніонних ПАР та підвищуються в випадку

катіонних ПАР. Для встановлення характеру залежності pK_a^{app} використовують квазіхімічну модель міцелоутворення [41]. За цією моделлю утворення міцел розглядають як оборотну хімічну реакцію агрегації іонів ПАР та протиіонів:



де M – міцела, ν_Y та ν_{Na} — стехіометричні коефіцієнти, Y – додецилсульфат-аніон, DS^- .

За законом дії мас цей процес характеризується певною константою рівноваги K :

$$K = \frac{a_M}{a_Y^{\nu_Y} \cdot a_{Na}^{\nu_{Na}}}, \quad (1.53)$$

де a_i – активності сполук, присутніх у розчині. Логарифмуючи, маємо для активності іонів ПАР, що визначають потенціал:

$$\log a_Y = \frac{1}{\nu_Y} \times \log \frac{a_M}{K} - \frac{\nu_{Na}}{\nu_Y} \times \log a_{Na}. \quad (1.54)$$

Потенціал шару Штерна Ψ залежить від активності іонів, що визначають потенціал, наступним чином:

$$\Psi = \Psi_0 - \frac{2,303 \times RT}{F} \times \log a_Y, \quad (1.55)$$

Підставивши (1.54) в (1.55), і потім в (1.32) отримаємо:

$$pK_a^{\text{app}} = pK_a^i - \frac{F \times \Psi_0}{2,303 \times RT} + \frac{1}{\nu_Y} \times \log \frac{a_M}{K} - \frac{\nu_{Na}}{\nu_Y} \times \log a_{Na}. \quad (1.56)$$

Приймаючи постійним перший (внутрішня константа при введенні солей практично не змінюється) та третій член цього рівняння, отримуємо лінійну залежність pK_a^{app}

від логарифму активності протиіонів (замінивши активність рівноважною концентрацією також отримуємо лінійну залежність, з іншими коефіцієнтами):

$$pK_a^{\text{app}} = B' - b' \times \log a_{\text{Na}}, \quad pK_a^{\text{app}} = B - b \times \log [\text{Na}_w^+], \quad (1.57)$$

де $[\text{Na}_w^+]$ – рівноважна концентрація іонів натрію в об'ємній фазі з врахуванням протиіонів, що утворюються при дисоціації ПАР у формі міцел. Лінійна залежність (1.57) підтверджена для серії індикаторів [34, 41]. За рівнянням (1.56) b є часткою нейтралізованих протиіонами іонів ПАР в міцелі, тобто ступенем зв'язування протиіонів, β [42, 43]. Оскільки ступінь зв'язування протиіонів характеризує міцелу, а не індикатор, то це значення має бути практично постійним для всіх індикаторів в даному міцелярному середовищі. На практиці коефіцієнт нахилу трохи відрізняється для різних індикаторів, що може бути пов'язано з вторинними ефектами впливу міцелярної псевдофази на індикатори різної природи. Лінійність залежності (1.57) вказує на те, що β практично не залежить від концентрації протиіонів в розчині. Однак при підвищенні концентрації солі потенціал шару Штерна зменшується. Тобто протиіони входять в склад міцели, розташовуючись між іонами ПАР, зменшуючи їх взаємне відштовхування. Протиріччя між постійністю β та зменшенням потенціалу пояснюють наступним чином. При підвищенні іонної сили треба говорити не про включення додаткових протиіонів в шар Штерна, а лише про підвищення їх активності в розчині (зокрема в шарі Гуї-Чепмена) і посилення впливу оточення на іони, що визначають потенціал (оскільки саме від їх активності залежить поверхневий потенціал, рівн. (1.55)). Більш коректно в даному випадку застосовувати термін екранування. Отже, прирівнюючи $b = \beta$, можна записати:

$$\beta = -\frac{\partial (pK_a^{\text{app}})}{\partial \log [\text{Na}_w^+]}. \quad (1.58)$$

Для полііонів, на відміну від міцел, не є характерним явище сольобілізації, зокрема хромофорних реагентів – індикаторних барвників. Однак взаємодії між

зарядженими барвниками та полііонами з протилежним знаком заряду інтенсивно досліджуються, в тому числі спектрофотометричним методом. Стехіометрія комплексів барвник – полііон, агрегація молекул барвника, параметри зв'язування і термодинамічні параметри взаємодії є об'єктами сучасних досліджень [44-59]. Тому доцільно буде розвинути підхід до дослідження полііонів індикаторним методом, звертаючи особливу увагу на концентраційні умови визначення показників уявної константи іонізації.

1.3 Взаємодія поліелектролітів з індикаторними барвниками у водних розчинах та на носіях

Невеликі органічні молекули, зокрема індикаторні барвники, можуть використовуватися як для вивчення самоасоціації полііонів (багат шарові поліелектролітні плівки), так і для модифікації властивостей поліелектролітів. Наприклад, комплекси поліелектролітів з барвниками використовуються для створення рН-сенсорів [60-63], біосенсорів [64], фотоактивних капсул [65], функціоналізації поліелектролітних багат шарових плівок [66, 67], поліелектролітного титрування з використанням індикаторних барвників [68]. Поліелектроліти також використовують для видалення барвників з водних розчинів при очищенні води [44, 69, 70].

Крім того, поліелектролітні мікрокапсули використовуються як мікрореактори для контрольованого осадження барвників. Сухоруков зі співавторами [71] вивчав мікрокапсули на основі еритроцитів крові людини, що були покриті дев'ятьма шарами катіонних та аніонних поліелектролітів, що чергувалися: NaПСС та полі (алліламіну гідрохлориду). Після утворення поліелектролітної оболонки у водному середовищі еритроцити були окиснені гіпохлоритом натрію, а продукти окиснення виведені через оболонку декількаразовим промиванням та центрифугуванням розчину.

Встановлено, що псевдоізоціанін (у вигляді розчину бромиду псевдоізоціаніну) осаджується розчином гексафлуорофосфату амонію виключно на поверхні мікрокапсул (ззовні – шар NaПСС) через схильність цього барвника до

утворення агрегатів, особливо на поверхнях. Натомість, барвник 6-карбоксифлуоресцеїн осаджується з розчину з рН 10,5 у вигляді кислоти при підкисленні до рН 6,0 розчином HCl виключно всередині мікрокапсул (деякі мікрокапсули залишаються пустими). Автори пов'язують це з тим, що внутрішня поверхня оболонки є позитивно зарядженою за рахунок адсорбції на шарі NaПСС компонентів окисненого еритроциту (амінокислот, позитивно заряджених в кислому середовищі), тоді як зовнішня оболонка є негативно зарядженою. Відповідно, при зниженні рН з 10,5 до 6,0 молекула 6-карбоксифлуоресцеїну має змогу проникнути крізь оболонку і закріпитися на внутрішній поверхні оболонки за рахунок електростатичних сил. Інший досліджений барвник – родамін 6Ж – осаджується всередині капсул при рН 8 – 10. Автори пояснюють це тим, що внутрішня стінка капсул в лужному середовищі є негативно зарядженою (за рахунок амінокислот) і на ній адсорбується позитивно заряджений барвник. Однак, причини осадження за рахунок зміни рН розглянуті не повністю, оскільки Сухоруков зі співавторами нічого не говорять про кислотно-основні властивості барвників при різних рН. Тим не менше, 6-карбоксифлуоресцеїн в кислому середовищі частково втрачає негативний заряд, що якраз і дозволяє йому проникнути через зовнішній шар NaПСС і сконцентруватися всередині мікрокапсули, а родамін 6Ж в лужному середовищі депротонується ($pK_a^w = 7,5$ [72]), що приводить до утворення осаду. Більш того, розглядати протолітичні властивості цих барвників необхідно як в водному середовищі, так і в поліелектролітному мікрооточенні, оскільки константи іонізації барвників в присутності високозаряджених частинок змінюються, як це було показано на прикладі міцел в підрозділі 1.2.

Таким чином, осадження барвників в присутності мікрокапсул виявляє дві центральні проблеми взаємодії поліелектролітів та барвників – агрегацію молекул барвника і виникнення явища метахромазії (при певних умовах) та зміну протолітичних властивостей низькомолекулярних сполук у присутності поліелектролітів [73].

1.3.1 Метахромазія

З одного боку, одні з перших робіт, що стосуються явища метахромазії, були виконані ще в 50-х роках ХХ ст. [74-76], а з іншого – це явище є інструментом дослідження взаємодії поліелектроліт – барвник дотепер [44-47, 58, 77].

Барвники в водних розчинах мають свій характеристичний спектр світлопоглинання з максимумом при певній довжині хвилі. Явище метахромазії полягає у появі нової смуги світлопоглинання у спектрі, з максимумом при довшій або коротшій довжині хвилі. Це спостерігається при агрегації молекул барвника, що може відбуватися при достатньо високій концентрації барвника у воді (наприклад, це характерно для пінаціанолу, псевдоізоціаніну, нейтрального червоного) або при наявності в розчині біополімерів або синтетичних поліелектролітів, які виявляють агрегуючу дію на молекули барвника [52, 75, 78, 79]. Якщо розчин містить поліелектроліт, між зарядженими полііонами і молекулами барвника, що мають протилежний заряд, виникає електростатична взаємодія. Внаслідок зв'язування барвника поліелектролітом його молекули розташовуються вздовж зарядженого ланцюжка і взаємодіють між собою, відбувається утворення димерів і більш складних агрегатів. Розглянемо зміни спектру світлопоглинання акридинового оранжевого за роботою Брадлея і Волфа [75], як однією з перших, де обговорюються явища взаємодії молекул барвника в присутності поліелектролітів. На рис. 1.2 показано, що при співвідношенні мономерної концентрації поліелектроліту та барвника, що дорівнює 1, на кожну аніонну групу поліелектроліту припадає одна молекула барвника. Відношення мономерної концентрації поліелектроліту до концентрації барвника позначимо латинськими літерами як $P : D$ (polyelectrolyte : dye). Відповідно, молекули барвника розташовані поруч одна з одною, що викликає значні зміни в спектрі світлопоглинання – утворюється комплекс I, який може мати смугу світлопоглинання β (димери) та/або γ (складні агрегати) [75]. При подальшому збільшенні концентрації поліелектроліту молекул барвника виявляється замало, щоб зайняти сусідні аніонні групи поліелектроліту. Відбувається «розведення» поверхневої концентрації барвника, його молекули менше контактують одна з одною. При деякому $P : D$ молекула барвника, зв'язана з

поліелектролітом, виявляється ізольованою від інших молекул барвника і на її спектр світлопоглинання впливає лише поліелектролітне мікрооточення. Комплекс ізольованих молекул барвника з поліелектролітом назвали комплексом II [75]. Смуга світлопоглинання α комплексу II є смугою світлопоглинання барвника у зв'язаному мономерному (ізольованому) стані.

Крім того, значення $P : D$, що необхідне для повної ізоляції молекул барвника один від одного, є різним для різних поліелектролітів. Для жорстких поліелектролітів $P : D$ невелике, для гнучких – має бути великим. Наприклад, для спостереження α -смуги світлопоглинання акридинового оранжевого в розчині ДНК необхідно створити $P : D = 5$, а в розчині полі (фосфату натрію) – 1580 [75].

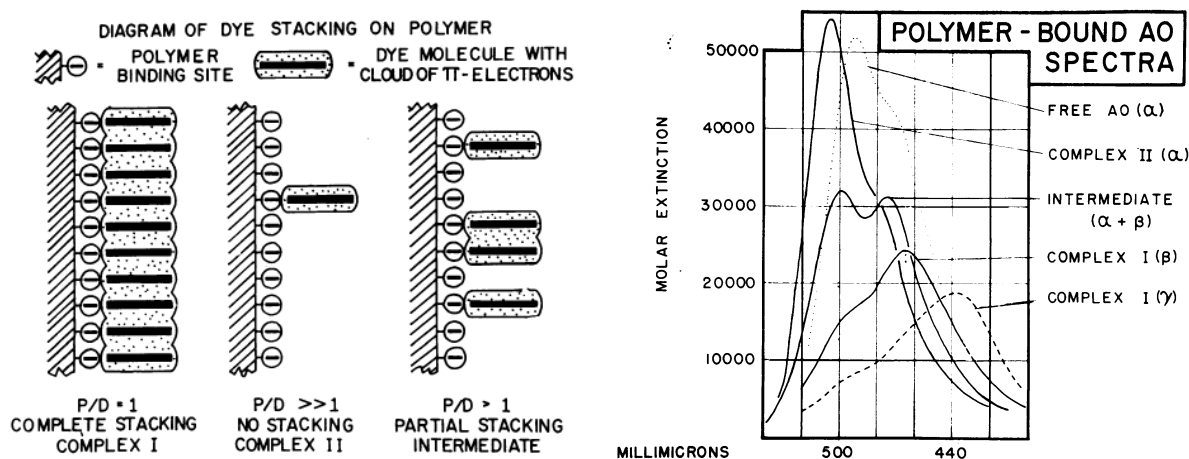


Рис. 1.2 Взаємодія акридинового оранжевого з поліаніоном та відповідні зміни його спектрів світлопоглинання. Рисунок взято з роботи Брадлея і Волфа [75].

Таким чином, взаємодія між іонами барвника може приводити як до утворення димерів, так і до виникнення більших агрегатів, які поділяються на два типи: H-агрегати (для яких характерний гіпсохромний зсув спектрів світлопоглинання) та J-агрегати (що характеризуються батохромним зсувом), – що відрізняються розташуванням іонів (або молекул) барвника один відносно одного (рис. 1.3) [52]. При взаємодії перехідних дипольних моментів іонів барвника між собою збуджений енергетичний стан розщеплюється на два рівні, позначені на рис. 1.3 як m_+ та m_- . Заселеним може бути тільки рівень m_+ , оскільки $m_+ = M1 + M2$, $m_- = M1 - M2 = 0$, де $M1$ та $M2$ – осцилюючі дипольні моменти. Отже, для H-агрегатів рівень m_+

виявляється вищим за збуджений рівень мономеру (S_1 , див. рис. 1.3), а для J-агрегатів – нижчим, що і приводить до відповідних змін у спектрах світлопоглинання. Через розщеплення збудженого рівня флуоресценція барвника гаситься у випадку виникнення H-агрегатів, оскільки відбувається швидка внутрішня конверсія до рівня m_- , випромінювання з якого не відбувається. Флуоресценція у випадку J-агрегатів можлива [52].

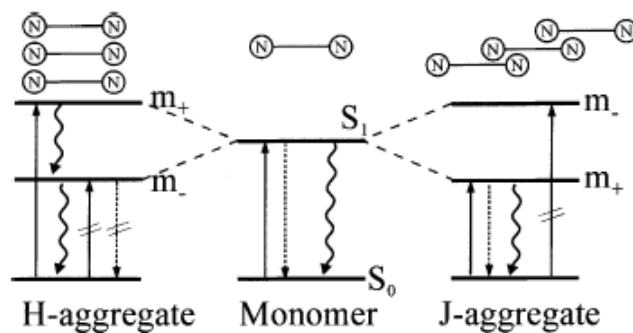


Рис. 1.3 Схема орієнтації іонів (молекул) барвника та взаємодії осцилюючих дипольних моментів в H- та J-агрегатах барвників, а також їх адсорбційних і флуоресцентних властивостей. «Гантельки» – молекули барвника, безперервні стрілки – світлопоглинання, пунктирні стрілки – флуоресценція, хвилясті стрілки – внутрішня конверсія, закреслені стрілки – заборонені переходи. Рисунок взято з роботи Пейратоута [52].

Отже, вивчення взаємодій між хромофорними реагентами та полііонами, зокрема за допомогою встановлення спектральних характеристик таких комплексів, є перспективним, з огляду на розробку та дослідження багаточастикових самоасоціатів поліелектролітів (self-assembly) [26, 80-84]. Однак взаємодії молекул чи іонів барвника між собою, а також здатність макромолекул до зміни конформацій, що описано в підрозділі 1.1, значно ускладнюють застосування індикаторного методу до розчинів поліелектролітів як до гідрофільних дисперсій [73, 85]. Ймовірно, саме з цим пов'язана невелика кількість робіт, що стосуються вивчення протолітичних рівноваг індикаторних барвників у водних розчинах поліелектролітів, порівняно з міцелярними дисперсіями колоїдних ПАВ.

1.3.2 Зміна протолітичних властивостей індикаторних барвників в розчинах поліелектролітів

Використання асоціатів поліелектроліт – барвник як оптичних рН-сенсорів вимагає всебічних знань про кислотно-основні властивості барвників у дисперсіях на основі поліелектролітів. Так, Егава зі співавторами вивчали можливість створення рН-чутливої багат шарової плівки на основі полі (алліламіну) – катіонного поліелектроліту – та аніонного барвника діамантового жовтого [86]. Для правильної інтерпретації результатів, що можуть бути одержані за допомогою цього рН-сенсору, були визначені значення pK_a вільного та іммобілізованого барвника. Отже, $pK_a^{app} = 8,37$, показник константи іонізації барвника у незв'язаному стані: 8,16 од. pK_a .

Одне з найбільш детальних досліджень протолітичних рівноваг барвників в розчинах поліелектролітів було проведено Баумгартнером зі співавторами [87]. Вони виявили, що значення pK_a^{app} нейтрального червоного підвищуються в водному розчині NaПСС з молекулярною масою 500 000 г/моль. Наприклад, значення ΔpK_a^{app} нейтрального червоного складо +1,8 ($I = 0$, $P : D = 9$) і +0,5 ($I = 1$ М, $P : D = 6$) в розчині NaПСС [87]. Встановлено, що вже при $P : D = 2$ і вище значення ΔpK_a^{app} не змінюються. При добавках неводного розчинника діоксану (2 М) значення $\Delta pK_a^{app} = 0$, хоча $\Delta pK_a^{app} = -0,4$ для водно-діоксанової суміші (2 М діоксану). Таким чином, неводні добавки знижують pK_a^{app} . Також Баумгартнер зі співавторами досліджували вплив на бромтимоловий синій катіонного поліелектроліту полі (вінілбензилтриметиламонію хлориду) та полімеру поліетиленіміну. Значення pK_a^{app} виходять на плато при $P : D = 30$ для катіонного поліелектроліту та при $P : D = 65$ для полімеру. При $P : D = 190$ $pK_a^{app} = 5,0$ в дисперсній системі на основі полі (вінілбензилтриметиламонію хлориду), відповідне значення ΔpK_a^{app} становить -2,5. Для незарядженого полімеру при $P : D = 70$ pK_a^{app} становить 6,1, $\Delta pK_a^{app} = -1,4$. Вказані ефекти середовища є доволі високими та порівнюваними з ефектами

середовища в міцелярних дисперсіях, з чого випливає можливість застосування індикаторного методу до дисперсій на основі поліелектролітів. Наприклад, Баумгартнер зі співавторами також вивчали pK_a^{app} нейтрального червоного в розчинах NaПСС з різною концентрацією NaCl. Обробивши ці дані за рівнянням (1.57) до концентрації NaCl 0,50 М, можна одержати, що $\beta = 0,71 \pm 0,04$.

Морено-Вілослада зі співавторами досліджували родамін Б у водних розчинах NaПСС [87-89], з огляду на можливість виникнення π - π -взаємодій між барвником та ароматичними фрагментами поліелектроліту. Хоча їх дослідження більше стосується вивчення процесів взаємодії між барвником та поліелектролітом, в розчині NaПСС при $P : D = 10$ було одержане значення $\Delta pK_a^{app} = +0.8$ [89]. Слід підкреслити, що в згаданій роботі pK_a^{app} визначали за залежністю довжини хвилі максимуму світлопоглинання родаміну Б від рН, що в цілому є невірним, оскільки теоретичний зв'язок існує лише між світлопоглинанням та рН (рівн. (1.28)). У випадку родаміну Б такий метод знаходження pK_a^{app} є дієвим, оскільки спектри світлопоглинання протонованої і депротонованої форми мало відрізняються, хоча довжина хвилі максимуму поглинання змінюється. Однак більш коректно застосовувати залежність лінійної комбінації значень світлопоглинання при різних довжинах хвиль від рН [90, 91]. Це дозволяє уникнути похибки розрахунків, зумовленої подібністю спектрів світлопоглинання і фактично означає визначення деякої величини, що характеризує положення максимуму світлопоглинання, незалежно від величин світлопоглинання при окремих довжинах хвиль.

З іншого боку, уявні константи іонізації були використані саме як показання індикаторних молекулярних зондів [88, 92]. Значення pK_a^{app} мероціанінового барвника (рис. 1.4) в присутності амфіфільного поліелектроліту, що містить гідрофобні фенантренові мікродомени, становить 10,8 од. pK_a (показник уявної константи іонізації у розчині без високомолекулярного компоненту – 8,66 од. pK_a), а відповідний поверхневий потенціал становить –127 мВ. В розчині NaДС значення pK_a^{app} даного барвника становить 11,6, відповідний потенціал: –174 мВ. Втім, у

випадку поліелектроліту без гідрофобних фенантроєвих фрагментів, pK_a^{app} даного барвника практично не змінюється, що може свідчити про незв'язування барвника з поліелектролітом в такому випадку.

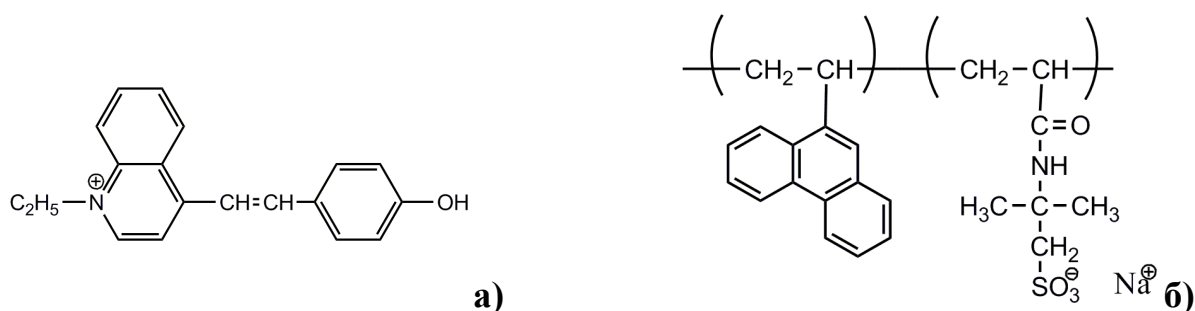


Рис. 1.4 Структурні формули: мероціанінового барвника (а) та амфіфільного поліелектроліту (б); за роботою [92].

Подібний підхід був застосований Ньюманом зі співавторами до вивчення NaПСС та полі (вінілсульфонату натрію) [88]. Насамперед, було визначено, що при іонній силі 0,1 М та 0,03 М NaДС $pK_a^{app} = 9,27 \pm 0,03$ та $\Psi = -130 \pm 2$ мВ (для визначення pK_a^i було використано Тритон Х-100). В дисперсній системі на основі NaПСС при P : D = 500 та I = 0,1 М $pK_a^{app} = 8,69 \pm 0,03$ та $\Psi = -95 \pm 2$ мВ (для визначення pK_a^i було використано поливиніловий спирт), в системі на основі полі (вінілсульфонату натрію) $pK_a^{app} = 7,78 \pm 0,03$ та $\Psi = -41 \pm 2$ мВ [88]. Очевидно, що гідрофобність поліелектролітного ланцюга сильно впливає на зв'язування нейтрального червоного. В роботі Ньюмана зі співавторами всі значення pK_a^{app} є дещо завищеними, оскільки автори нехтують світлопоглинанням депротонованої форми нейтрального червоного, чого в загальному випадку робити не можна (див. рівн. (1.28)).

У монографії Чмиленко [93] представлені результати досліджень асоціативних взаємодій в системі органічний реагент – полікатион, зокрема спектральні характеристики хромофорних органічних реагентів. Однак, з огляду на специфіку досліджень, що направлені на визначення аналітичних концентрацій поліелектролітів у розчинах, а тому стосуються якомога менших концентрацій

поліелектролітів, використовуються невеликі значення $P : D$. Тим не менше, було встановлено, що в дисперсній системі на основі полі (гексаметиленгуанідин гідрохлориду) для бромфенолового синього $pK_a^{app} = 3,23$ ($pK_a^w = 4,2$) при $P : D = 0,5$, що свідчить про виникнення асоціатів барвник – поліелектроліт (полегшення депротонізації), причому до такого асоціату входить 9 молекул барвника на один полііон. Аналогічно для бромкрезолового пурпурного $pK_a^{app} = 5,26$ ($pK_a^w = 6,28$) при $P : D = 0,5$. Слід підкреслити, що в роботі Чмиленко мова йде про концентрації поліелектроліту (аналітичні, не мономерні!) менші, ніж концентрація барвника, тому дані умови не відповідають загальним вимогам до визначення pK_a^{app} , за якими молекули хромофорного реагенту мають бути ізольованими одна від одної. Навпаки, поліелектроліт виконує функцію асоціювання молекул органічних реагентів.

Крім того, зсуви pK_a^{app} (ефекти середовища) бромтимолового синього та інших барвників використовуються як інструмент для дослідження процесів в мітохондріях [78, 94] чи зв'язування барвників з ДНК [95].

Таким чином, важливо систематично порівняти вплив поліелектролітних клубків на кислотно-основні рівноваги індикаторів з впливом міцелярної псевдофази, щоб виявити особливості поведінки хромофорних реагентів в різних гідрофільних дисперсних системах.

Висновки до розділу 1

1. Водні розчини поліелектролітів належать до гідрофільних дисперсних систем, як і міцелярні розчини колоїдних ПАР та мікроемульсії. Навколо полііонів у розчинах виникає сильне електричне поле, що, зокрема, зумовлює конденсацію протиіонів. Конформація і розмір полііонів у розчинах сильно залежать від концентраційних умов.

2. При концентрації індиферентного електроліту 3,1 М поліелектроліт NaПСС поводить себе як нейтральний полімер у θ -розчиннику з персистентною довжиною

1,2 нм, а при іонних силах на рівні 0,15 М – як нейтральний полімер в доброму розчиннику.

3. Метод динамічного розсіювання світла застосовують до вивчення коефіцієнтів дифузії і розмірів макромолекул, зокрема полііонів, у водних розчинах.

4. При взаємодії між полііонами та барвниками може спостерігатися явище метахромазії внаслідок агрегації молекул барвника, а також зміна протолітичних властивостей низькомолекулярних сполук.

5. Взаємодії молекул чи іонів барвника між собою, а також здатність макромолекул до зміни конформацій, ускладнюють застосування індикаторного методу до розчинів поліелектролітів як до гідрофільних дисперсій. Тому, кількість робіт, що стосуються вивчення протолітичних рівноваг індикаторних барвників у водних розчинах поліелектролітів, є незначною, порівняно з міцелярними дисперсіями колоїдних ПАР.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [32, 33, 73, 85].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реагенти та матеріали

Для вирішення задач дисертаційної роботи були використані наступні реагенти:

2.1.1 Речовини, які формують колоїдну фазу

Полі (4-стиренсульфонат натрію) (NaПСС)

Середня молекулярна маса, M_w , становила 70 000 г/моль, фірма-постачальник «Sigma-Aldrich», отриманий у вигляді порошку. Належить до сильних аніонних поліелектролітів, розчинний у воді і нижчих діолах [85, 96-99].

Полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлорид) (ПГМГ) і полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлорид) (ПДЕГ) з середніми молекулярними масами відповідно 10 000 г/моль и 8 000 г/моль, які були синтезовані в Українському державному хіміко-технологічному університеті, м. Дніпро. Є катіонними рН-залежними поліелектролітами, добре розчинними у воді. Отримані у вигляді концентрованого водного розчину, з масовою часткою 25 % [100, 101].

Додецилсульфат натрію (NaДС), фірма-постачальник «Вектон», Росія [32, 33].

Препарати фулерену C_{60} (науково-виробнича компанія «НеоТекПродакт», чистота 99,5 %) та фулеренолу $C_{60}(OH)_{18-22}$. Зразок фулеренолу був наданий д. х. н. К. Н. Семеновим (Санкт-Петербурзький державний університет) [102, 103].

Всі вище зазначені препарати використовувалися для приготування колоїдних розчинів без додаткового очищення.

2.1.2 Хромофорні реагенти

N, N' -ди- n -октадецилпродамін та n -децилфлуоресцеїн, надані к.х.н. В. І. Алексєєвою (Інститут органічних напівпродуктів та барвників, м. Москва); сольватохромний бетаїновий індикатор 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)-2,6-дифеніл фенолят, люб'язно наданий професором Х. Райхардтом

(Марбурзький університет імені Філіппа, Німеччина); йодид псевдоізоціаніну, отриманий від к. ф.-м. н. Т. А. Шахвердова (м. Санкт-Петербург); пінаціанол, метиловий жовтий, бромфеноловий синій та бромкрезоловий пурпурний, з колекції кафедри фізичної хімії; хінальдиновий червоний, нейтральний червоний, акридиновий оранжевий, родамін Б, фірма-постачальник «Реахим»; метиловий оранжевий, фірма-постачальник «Реахим», Шосткінський завод хімічних реактивів, ч.д.а.; несиметричні родамінові барвники диетиламіно-аміно-родамін (№ 1) та диетиламіно-юлолідіновий родамін (№ 2), диетиламіно-амінобензо[с]-родамін (№ 3) надані н. с. О. М. Обуховою (НТК «Інститут монокристалів») [104]. Всі препарати використовувалися для приготування розчинів без додаткового очищення. Вихідні концентровані розчини барвників, що використовувалися для приготування робочих розчинів, зберігалися в темному місці.

2.1.3 Компоненти буферних систем

Розчини кислот були приготовані методом розведення концентрованих розчинів. Хлоридна кислота, 0,1 М, була приготована з використанням відповідного стандарт-титру. Розчин оцтової кислоти готували з льодяної оцтової кислоти марки «х.ч.», фірми «ВВВ», м. Суми. Розчин ортофосфорної кислоти готували розведенням з 87 % (мас.) кислоти («х.ч.»). Точну концентрацію розчинів кислот встановлювали титруванням розчином NaOH відомої концентрації, захищеним від контакту з повітряним CO₂. Карбонат натрію («ч.») та гідрокарбонат натрію («ч.д.а.») були вироблені на Донецькому заводі хімреактивів, «Реахим». Гліцин був класу «ч.», виготовлений Ангарським заводом хімреактивів. Розчин тетраборату натрію (бури) готувався зі стандарт-титру, що входив у набір стандарт-титрів для приготування зразкових буферних розчинів.

Розчин NaOH (концентрації ~ 0,1–0,15 М), захищений від контакту з повітряним CO₂, готували по наступній методиці [105]. Спочатку приготували насичений розчин лугу (100 г NaOH розчинили в 100 мл бідистильованої води, звільненої від CO₂). При цьому розчин сильно розігрівається, тому розчинення проводили в термостійкому посуді, поступово додаючи луг у воду при

перемішуванні для запобігання місцевого перегрівання. Концентрований розчин залишили на два тижні в посудині, закритій гумовим корком, для випадіння осаду домішки Na_2CO_3 . Потім відповідну аліквоту концентрованого розчину NaOH внесли в пластикову ємність з бідистильованою водою (~4-5 л), звільненої від CO_2 кип'ятінням протягом 30 хв. Ретельно перемішали. Перемішування розведеного розчину, що знаходиться під захистом від CO_2 , здійснювали один раз на декілька днів протягом 2 тижнів з дня розведення. Концентрацію одержаного розчину визначали титруванням за наважками адипінової кислоти.

Для градуювання скляного електроду використовувалися стандартні буферні розчини, приготовані з стандарт-титрів («Харьковреахим»), з **pH 1,68** (тип 1, калій тетраоксалат, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М, ДСТУ ГОСТ 8.135 : 2009), **pH 3,56** (тип 2, калій виннокислий кислий (калій гідротартрат), $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 0,03 М, ГОСТ 8.135-74), **pH 4,01** (тип 3, калій фталевокислий кислий (калій гідрофталат), $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$, 0,05 М, ГОСТ 8.135-74), **pH 6,86** (тип 4, калій фосфорнокислий однозаміщений (калій дигідрофосфат), $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,025 М, натрій фосфорнокислий двозаміщений (натрій гідрофосфат), Na_2HPO_4 , 0,025 М, ГОСТ 8.135-74) та **pH 9,18** (тип 5, натрій тетраборнокислий (натрій тетраборат 10-водний), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, 0,01 М, ДСТУ ГОСТ 8.135 : 2009).

2.1.4 Низькомолекулярні електроліти

Для підтримання іонної сили і вивчення впливу іонних добавок використовувалися реагенти: хлорид натрію («х.ч.» фірми «Алхим»), бромід тетраетиламонію, іодид тетра-*n*-бутиламонію («ч.» Донецького заводу хімреактивів фірми «Реахим»). Препарат броміду тетраетиламонію був додатково висушений в сушильній шафі до постійної маси і зберігався в ексікаторі над хлоридом кальцію.

2.1.5 Неводні розчинники

Використовувалися спирти етанол, бутанол-1, пентанол-1, які попередньо були очищені ректифікацією за стандартними методиками.

2.2 Обладнання

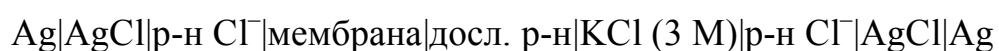
Для приготування розчинів використовувалися повірені мірні колби (місткістю 5, 10, 25, 50, 100 мл), піпетки місткістю від 1 мл (ціна поділки 0,01 мл) до 15 мл, хімічні стакани, скляні бюкси, скляна паличка, лійка, фільтрувальний папір 'Filtru acido hydrochlorico extracta' (Specialpapierfabric Niederschlag, Germany). Зважування проводилося на аналітичних вагах фірми «Zakłady Mechaniki Precyzyjnej Gdańsk ZP», точність зважування $\pm 0,0002$ г.

Спектри світлопоглинання розчинів вимірювалися за допомогою спектрофотометрів Hitachi U-2000 та Hitachi U-2001. Експериментально фіксувалася залежність напруги на фотодіодах (мкВ) від довжини хвилі, λ , яка за допомогою програмного забезпечення, розробленого співробітником кафедри фізичної хімії С. В. Шеховцовим, була представлена у вигляді залежності світлопоглинання, A , від довжини хвилі. Спектрофотометри попередньо були відкалібровані за дейтерієвою лампою. Похибка вимірювання світлопоглинання становила $\pm 0,0002$ од. Запис спектрів світлопоглинання проводився при довжинах хвиль від 700 – 800 до 345 нм, в окремих випадках до 200 нм (спектр колоїдного розчину фулерену, власний спектр колоїдного розчину NaПСС). Проводилося термостатування комірки спектрофотометрів до температури 25 ± 1 °С за допомогою електричного термостата, розробленого С. В. Шеховцовим. Для вимірювання використовувалися кварцові кювети довжиною 1 см, робочі концентрації барвників обирали таким чином, щоб значення світлопоглинання були в межах 0,1 – 1,0 од. Спектри світлопоглинання розчинів знімали проти води, в окремих випадках проти розчинів порівняння, якщо колоїдний розчин був забарвленим. Розчини порівняння не містили індикаторний барвник, їх склад буде обговорено нижче.

Інтенсивність флуоресценції вимірювали за допомогою флуоресцентного спектрофотометру Hitachi 850. Для вимірювання використовували флуориметричні кварцові кювети довжиною 1 см.

Значення рН розчинів контролювалося методом прямої потенціометрії, що полягає у вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) кола, що складається з індикаторного електроду та електроду порівняння, занурених в розчин, що

досліджується. ЕРС вимірювали за допомогою компенсатора (потенціометра) постійного струму РЗ7–1. Нуль-інструментом був рН – метр мілівольтметр рН – 121 (Завод вимірювальних приладів, Гомель, Білорусія). Робочий струм встановлювали за допомогою нормального елемента (елемент Вестона). Потенціометрична комірка складалася з двох скляних (індикаторних) електродів ЭСЛ-63-07 (Гомель, Білорусія) та хлорид-срібного електроду порівняння ЭВЛ-1МЗ.1, в конструкцію якого включений електролітичний ключ для елімінування дифузійного потенціалу (концентрація КСІ становила 3 М). Електрохімічне коло з переносом для вимірювання кислотності розчинів можна представити наступним чином:



Градування потенціометричної комірки проводили безпосередньо в день вимірювання за стандартними буферними розчинами, які описано в розділі 2.1.3, при $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Кутовий коефіцієнт залежностей ЕДС від рН становив $58,1 - 59,5$ мВ/од. рН. Значення рН, отримані за допомогою двох індикаторних електродів, усереднювали. Використання водних стандартних буферних розчинів, незважаючи на дещо «неводний», колоїдний характер систем, що досліджуються, не вносить похибки в визначення pK_a^{app} [34, 36, 106].

Для термостатування розчинів використовувався водний термостат з електричним нагрівальним елементом, контактним і контрольним термометрами (ціна поділки шкали $0,1^\circ\text{C}$).

Розміри і електрокінетичний потенціал колоїдних частинок (в тому числі макромолекулярних клубків) вимірювалися методом динамічного розсіювання світла на приладі Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments (Red badge) ZEN3600 при $25,0^\circ\text{C}$. Довжина хвилі лазера – 632,8 нм, потужність – 4 мВат, кут детектування розсіяного світла становив 173° . Для вимірювання розмірів частинок використовувалися одноразові кювети (1 см) з полістиролу або кварцова спектрофотометрична кювета. ζ -Потенціал вимірювали в кварцовій кюветі за допомогою погрузного електроду або в одноразових капілярних кюветах з полістиролу. При вимірюванні розподілу частинок за розмірами, час

урівноважування системи (equilibration time) становив 120 с (в деяких вимірюваннях 30 с). Кількість вимірювань (number of size measurements) кожної системи складала 5 – 10 разів, кожне вимірювання в свою чергу складалося з 12 – 30 пробігів (runs, встановлюється програмним забезпеченням автоматично). При вимірюванні ζ -потенціалу кількість вимірювань складала 5, число пробігів встановлювалося автоматично (до 100 пробігів). Для вимірювань використовувалася дистильована вода без додаткового очищення (фільтрування). За показник заломлення поліелектролітної фази було прийнято показник заломлення білків (protein), значення якого містить програмне забезпечення. Необхідні значення в'язкості розчинника (води) при різних добавках NaCl також розраховувалися за допомогою програмного забезпечення (solvent builder).

Деякі вимірювання методом динамічного розсіювання світла на аналогічному приладі проводилися також у Національному університеті харчових технологій, м. Київ, спільно з к. х. н., доц. А. І. Мариніним та к. х. н. Н. М. Камневою.

Дослідження в'язкості розчинів поліелектролітів були проведені к. х. н. С. Т. Гогою за допомогою капілярного віскозиметру з автоматичною фіксацією швидкості витікання розчину.

2.3 Методика проведення експерименту

Розчин NaПСС готували ваговим методом. Зважування NaПСС у вигляді порошку проводили в конічній колбі. До наважки обережно додавали необхідну кількість дистильованої (один цикл) води (об'ємом до 100 мл), зважували та залишали систему без перемішування в темному місці на 5 – 7 днів. Після цього розчин перемішували за допомогою піпетки та використовували для приготування робочих розчинів. Розчини катіонних поліелектролітів ПГМГ і ПДЕГ також готувалися в конічних колбах ваговим методом з 25%-х концентрованих водних розчинів. Перемішування готового розчину проводилося відразу після зважування. Мономерна концентрація поліелектролітів в вихідних розчинах не перевищувала 0,10 М. Під мономерною молярною концентрацією мається на увазі кількість молей мономерів на 1 л розчину. В наступних розділах концентрація поліелектролітів буде

завжди представлена у вигляді мономерної молярної концентрації, якщо не вказано інакше. Робочі розчини містили NaПСС не більш, ніж 0,04 М, що відповідає розбавленому і напіврозбавленому концентраційному режиму.

Розчин NaДС готували ваго-об'ємним методом в мірних колбах на 25 або 50 мл. Наважку кількісно переносили до колби, попередньо розчинивши ПАР в невеликій кількості води при нагріванні. При цьому відбувається сильне спінення розчину, тому розведення до необхідного об'єму і перемішування розчину здійснювали наступного дня. Концентрація вихідного розчину NaДС не перевищувала 0,40 М.

Розчин фулерену C₆₀ готували ваговим методом за методикою Дегучі [107]. Наважку фулерену розтирали в агатовій ступці протягом 10 хв. Зважували розтертий препарат фулерену, змішували з розчином NaДС (0,04 М) та піддавали дії ультразвуку протягом 30 хв. Після озвучування розчин фільтрували за допомогою політетрафторетиленового фільтру з розміром пор 0,45 мкм. Отриманий розчин використовували для приготування робочих розчинів.

Розчин фулеренолу C₆₀(OH)₁₈₋₂₂ готували ваго-об'ємним методом. Наважку препарату кількісно переносили в колбу, розводили до необхідного об'єму дистильованою водою після повного розчинення та перемішували. Розчинність фулеренолу у воді висока, розчинення відбувалося швидко.

Вихідні розчини барвників готували ваго-об'ємним методом, у відповідному до мети дослідження або розчинності барвника розчиннику. Сольватохромний бетаїновий індикатор 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)-2,6-дифеніл фенолят розчиняли в 96 %(об.) етанолі. Нерозчинні у воді барвники *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродамін та *n*-децилфлуоресцеїн та розчинні псевдоізоціанін йодид, пінаціанол, метиловий жовтий, хінальдиновий червоний та нейтральний червоний для дослідження їх протолітичних рівноваг в міцелярному середовищі вводили в розчин ПАР при його приготуванні (в деяких випадках розчини хінальдинового червоного та нейтрального червоного готували окремо у воді). Міцелярні розчини барвників використовувалися для приготування робочих розчинів без фільтрування. Їх концентрація, як правило, спектрофотометрично не уточнювалася.

Розчини псевдоізоціаніну йодиду, пінаціанолу, хінальдинового червоного, метилового жовтого та нейтрального червоного, а також акридинового оранжевого та родамінових барвників, що використовувалися для вивчення протолітичних рівноваг цих барвників у розчинах поліелектролітів, готувалися у воді з подальшим фільтруванням розчину від частини наважки, що не розчинилася (за виключенням родаміну Б), за допомогою фільтрувального паперу 'Filtration acid hydrochlorico extracta' (Specialpapierfabric Niederschlag, Germany). Використання паперу, при виробництві якого використовувалася обробка лугом, призводило до випадіння на його поверхні значної кількості барвника. Розчин метилового жовтого готували з добавкою HCl (при рН 2,0) через низьку розчинність його депротонованої форми. Аніонні барвники бромфеноловий синій, бромкрезоловий пурпурний, бромкрезоловий зелений та метиловий оранжевий розчиняли у воді і використовували без подальшого фільтрування. Для дослідження протолітичних властивостей в поліелектролітних розчинах необхідно знати точну концентрацію барвника. Тому, після фільтрування, концентрація барвника встановлювалася спектрофотометрично з використанням коефіцієнтів молярного поглинання, наведених в літературі (додаток В, табл. В1). У випадку аніонних барвників концентрацію розраховували за наважкою.

Необхідне значення рН розчинів створювали за допомогою хлоридної кислоти для рН < 4 (в окремих випадках до 5), ацетатного (рН 3,7 – 5,4), фосфатного (рН 5,8 – 8,5), боратного (рН 7,8 – 10,0) та карбонатного (рН 8,8 – 10,0) буферних розчинів, а також буферного розчину на основі гліцину (рН 8,0 – 10,0). Для створення сильнолужного середовища (рН = 11 – 12) використовували розчин NaOH.

Концентрація індикаторних барвників в робочих розчинах була порядку 1×10^{-5} М. Всі робочі розчини, що містили поліелектроліти, характеризувалися відношенням мономерної концентрації поліелектроліту до концентрації барвника, Р : D. В більшості випадків концентрація поліелектролітів в робочих розчинах не перевищувала 0,01 М, оскільки при вищих концентраціях розсіювання світла на макромолекулах становить значний внесок в світлопоглинання розчинів. Концентрація NaДС в робочих розчинах для вивчення ефектів міцелярного

середовища була 0,02 М. Оскільки число агрегації NaДС дорівнює 65, міцелярна концентрація NaДС складала близько 3×10^{-4} М. Таким чином, концентрація міцел значно перевищує концентрацію молекул барвника, в таких умовах на одну міцелу припадає не більше, ніж одна молекула барвника. Робочі розчини готували об'ємним методом. Якщо не вказано інакше, то до аліквоти розчину барвника додавали аліквоту розчину поліелектроліту або ПАР. Потім створювали буферну систему і додавали необхідну кількість розчину низькомолекулярного електроліту для підтримання іонної сили. Після додавання всіх вищезазначених компонентів у випадку дослідження змішаних систем додавали аліквоту бутанолу-1 або пентанолу-1. Розчин розводили до необхідного об'єму дистильованою водою.

Важливим є також вибір робочих концентрацій спиртів бутанолу-1 та пентанолу-1 для дослідження змішаних міцел ПАР – спирт або впливу бутанолу-1 на протолітичні рівноваги у розчинах поліелектроліту. Насамперед треба розглянути розчинність спиртів у воді. Розчинність бутанолу-1 у воді за даними різних авторів становить при 25⁰С 7,41 %(мас.) [108], 7,29 %(мас.) [109] (~1 М), або згідно з даними отриманими Стефенсоном [110] при 20,0⁰С – 8,03 %(мас.) або при 30,8⁰С – 7,07 %(мас.). Дещо вище значення розчинності при 25⁰С вказане в статті Ліаноса зі співавторами – 1,05 М [111]. Розчинність пентанолу-1 у воді є значно нижчою – 0,30 М [111].

Розчинність бутанолу-1 знижується з ростом температури (до 60⁰С). У водному розчині бутанолу-1, насиченому хлоридом натрію (~26 %(мас.) NaCl), розчинність бутанолу-1 знижується до 0,59 – 0,7 % (мас.) [108, 109, 112]. Однак, при концентрації NaCl 3,1 %(мас.) розчинність бутанолу-1 знижується лише до 5,43 %(мас.) [109]. В нашому дослідженні, ми обрали аналітичну концентрацію бутанолу-1 близькою до його розчинності у воді – 0,80 М (5,9 %(мас.) без врахування зміни густини води при введенні бутанолу-1). Згідно з даними, отриманими Лі зі співавторами [109], така кількість бутанолу-1 може розчинитися в не більш ніж 2,2 %(мас.) (~0,38 М) розчині NaCl. Тому при дослідженні систем вода – NaПСС – бутанол-1 – NaCl концентрація солі не перевищувала 0,3 М. Для дослідження міцелярних систем ці концентраційні обмеження не вводилися,

оскільки наявність міцелярної псевдофази значно збільшує розчинність спиртів. Аналітична концентрація пентанолу-1 при дослідженні систем на основі NaДС складала 0,20 М.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [32, 33, 73, 85, 97, 100-103].

РОЗДІЛ 3

РОЗВИТОК ПІДХОДІВ ДО ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ЗМІШАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

3.1 Ефекти середовища для катіонних барвників в дисперсній системі на основі NaДС

Для дослідження змішаних міцел на основі NaДС з добавками одноатомних спиртів необхідно забезпечити фіксацію хромофорних реагентів – індикаторних барвників – на колоїдних частинках. Механізм фіксації залежить від будови молекули реагента, тому, з метою одержання більш повного уявлення про міцелярну систему, були використані катіонні барвники різних зарядних типів та хімічної природи. Нейтральний червоний (азиновий барвник) і метиловий жовтий (азобарвник), що мають тип заряду $+/0$, зв'язуються з псевдофазою завдяки позитивному заряду протонованої форми та низькій розчинності у воді індикатора у депротонованій формі. За рахунок електростатичних взаємодій з аніонними міцелами зв'язуються також вивчені в роботі ди-катіонні індикатори хінальдиновий червоний, пінаціанол та псевдоізоціанін з зарядним типом $2+/\pm$. Окрему групу хромофорних реагентів становлять індикатори з довгим вуглеводневим радикалом: *n*-децилфлуоресцеїн (зарядний тип $+/0/-$) та *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродамін ($+/\pm$), що солюбілізуються міцелами завдяки гідрофобним взаємодіям між вуглеводневим ядром міцел та неполярним вуглеводневим радикалом. Також вивчалися протолітичні рівноваги сольватохромного індикатора бетаїну Райхардта (тип заряду $+/\pm$), молекула якого в цілому має високу гідрофобність. Структурні формули вказаних хромофорних реагентів представлені на рис. 3.1.

Приклади спектрів поглинання індикаторних барвників в водному розчині з концентрацією 0,02 М NaДС та 0,80 М бутанолу-1 при різних рН наведено на рис. 3.2 – 3.8. Зокрема, для ди-катіонних барвників, що представлені на рис. 3.1, забарвленою є лише депротонована форма.

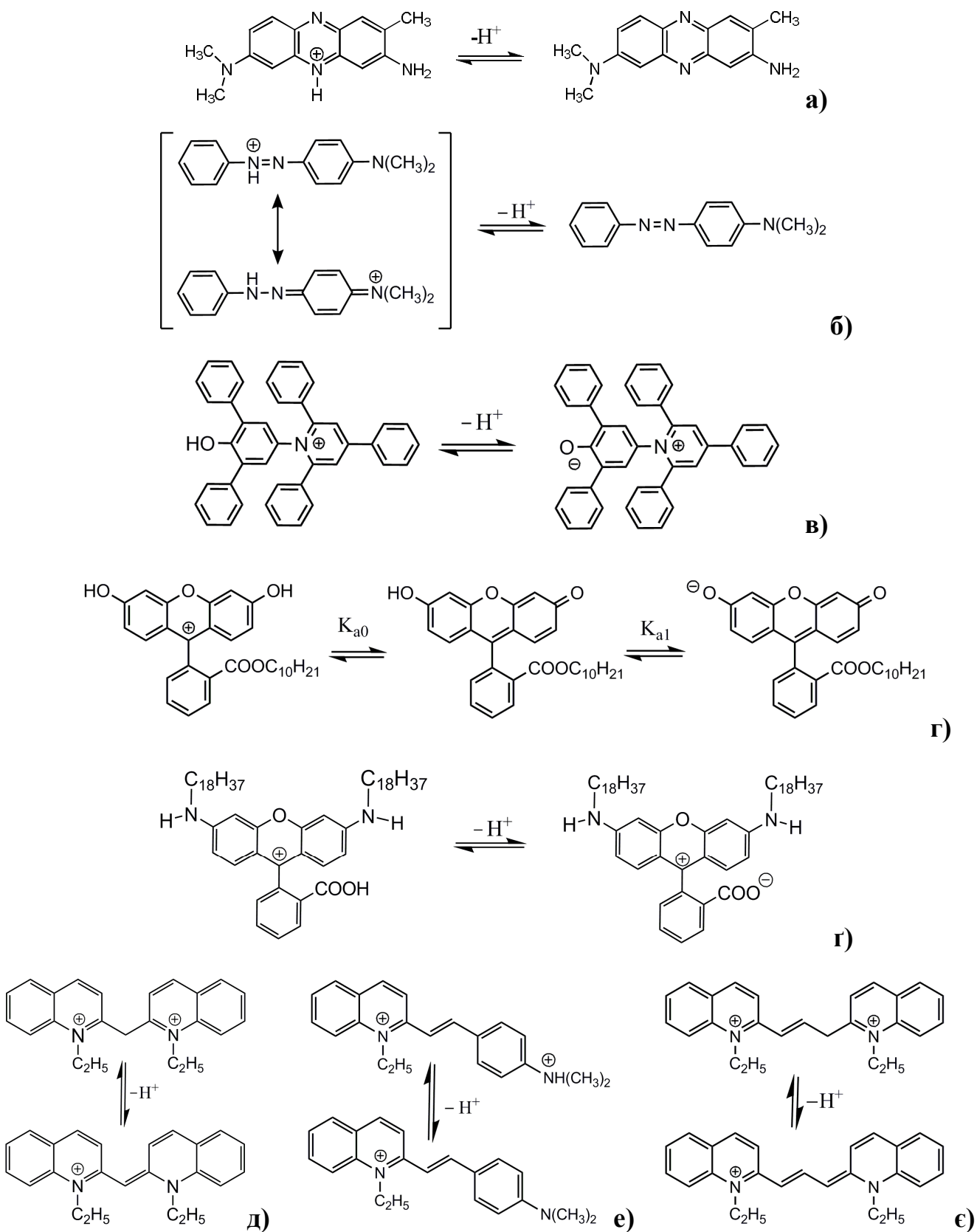


Рис. 3.1 Схеми кислотно-основної іонізації індикаторних барвників: нейтрального червоного (а); метилового жовтого (б); бетайну Райхардта (в); *n*-децилфлуоресцеїну (г); *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну (г); псевдоізоціаніну (д); хінальдинового червоного (е); пінаціанолу (е).

Іонізація *n*-децилфлуоресцеїну відбувається за двома ступенями: перехід катіонної форми в аніонну (див. рис. 3.4). Визначення констант іонізації за першим та другим ступенем можливо проводити за стандартною процедурою, оскільки як показано на рис. 3.5, pK_{a0}^{app} і pK_{a1}^{app} відрізняються принаймні на 4 од. pK_a .

Спектри світлопоглинання *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну представлені на рис. 3.6 а). Особливістю цього барвника є подібність спектрів світлопоглинання протонованої і депротонованої форми, тому для розрахунку pK_{a0}^{app} використовували лінійну комбінацію світлопоглинання при різних довжинах хвиль, як було описано у роботі Мчедлова-Петросяна зі співавторами [91], що дозволяє більш точно виявити зсув смуги світлопоглинання за λ_{max} при зміні рН. Залежність лінійної комбінації світлопоглинання, ΔA , від рН показана на рис. 3.6 б).

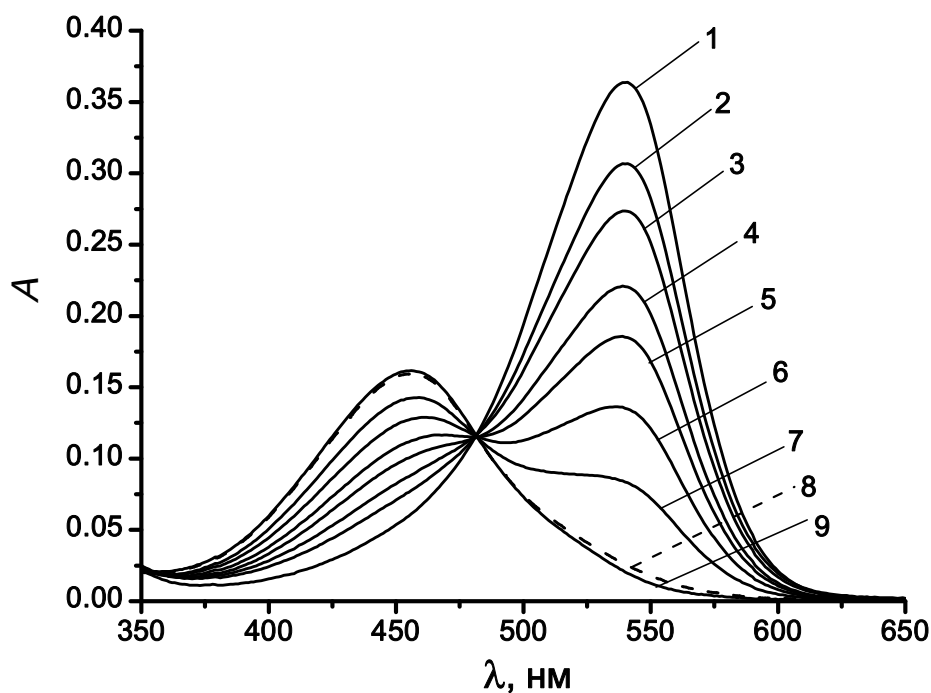


Рис. 3.2 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М, 0,80 М бутанолу-1; рН = 5,2 (1), 6,54 (2), 6,85 (3), 7,10 (4), 7,31 (5), 7,53 (6), 7,88 (7), 9,03 (8), 12,0 (9); протонувана форма HV^+ : $\lambda_{max} = 541$ нм, рН = 5,2 (1); депротонувана форма В: $\lambda_{max} = 456$ нм, рН = 12,0 (9); 2-6: фосфатна буферна система; 7, 8: боратна буферна система.

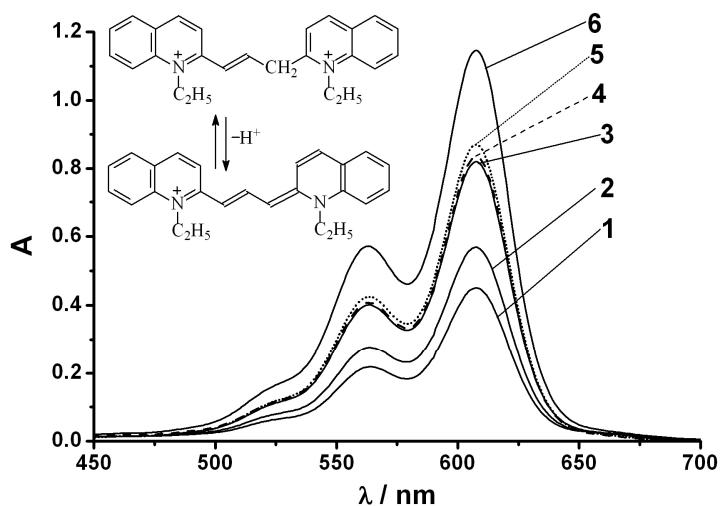


Рис. 3.3 Спектри поглинання пінаціанолу в розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М (HCl + NaCl), 0,80 М бутанолу-1; рН = 1,98 (1), 2,13 (2), 2,52 (3), 2,67 (4), 2,71 (5), рН ≈ 6 (6, депротонована форма B^+ , $\lambda_{\max} = 608$ нм); 1–5: розчини HCl + NaCl, 6: NaCl.

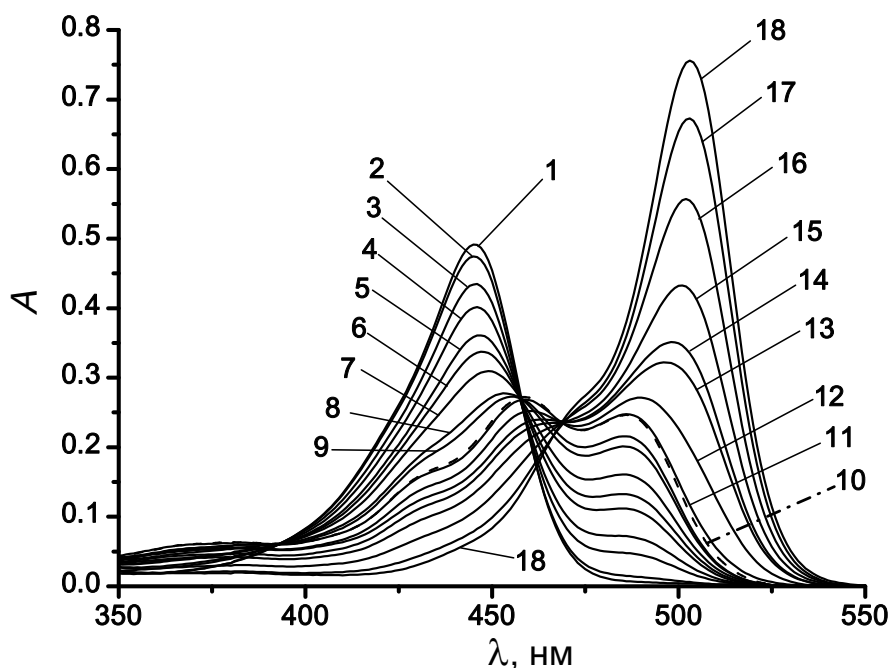


Рис. 3.4 Спектри поглинання *n*-децилфлуоресцеїну у розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М (HCl + NaCl або буферна система), 0,80 М бутанолу-1; дипротонована форма H_2B^+ , $\lambda_{\max} = 445$ нм, рН = 1,4 (1); рН = 2,0 (2), 2,87 (3), 3,08 (4), 3,45 (5), 3,53 (6), 3,74 (7), 4,13 (8), 4,30 (9); протонувана форма HB, $\lambda_{\max} = 459$ і 486 нм, рН = 5,47 (10); рН = 5,96 (11), 6,80 (12), 7,13 (13), 7,31 (14), 7,51 (15), 7,82 (16), 8,30 (17); депротонована форма B^- : $\lambda_{\max} = 503$ нм, рН = 12,0 (18).

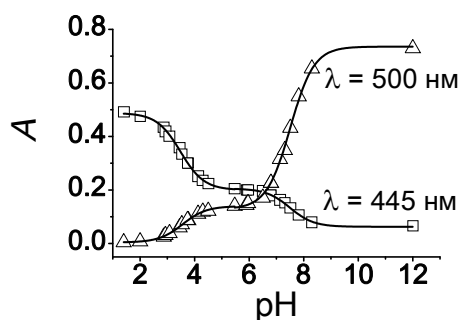


Рис. 3.5 Залежність світлопоглинання *n*-децилфлуоресцеїну від рН у розчині 0,02 М NaДС, 0,80 М бутанолу-1; $I = 0,05$ М.

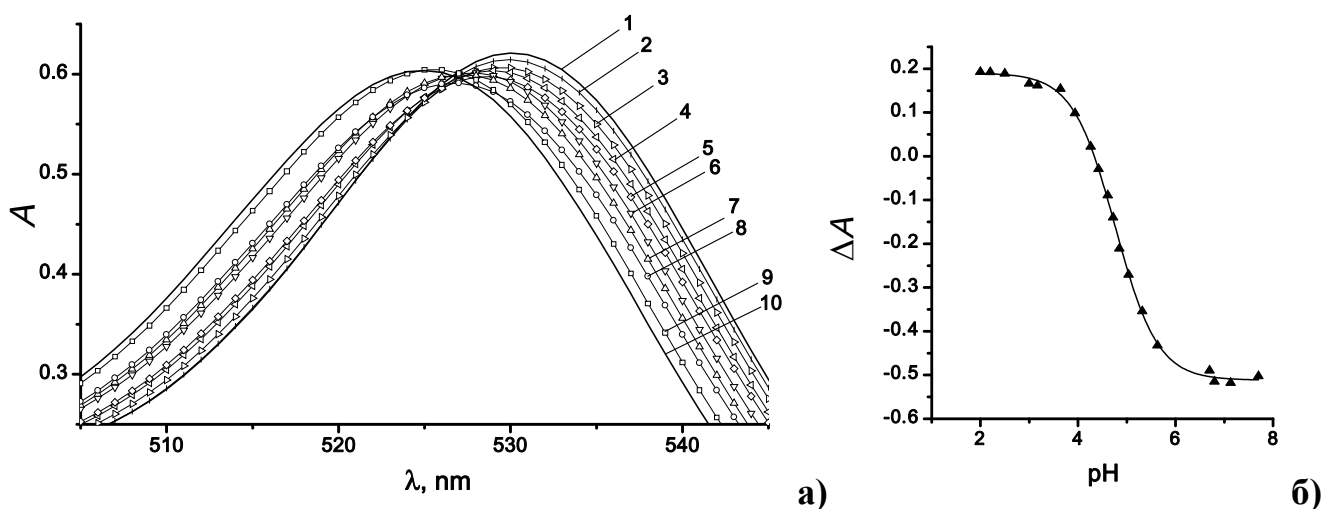


Рис. 3.6 Спектри світлопоглинання *N, N'*-ди-*n*-октадецилпротонізованого аміну у розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М (HCl + NaCl або буферна система), 0,80 М бутанолу-1; рН = 2,0 (1, HCl), 3,17 (2), 3,94 (3), 4,26 (4), 4,42 (5, HCl), 4,72 (6), 4,85 (7), 5,04 (8), 5,63 (9), 7,13 (10); протонізована форма NH^+ : $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm, рН = 2,0 (1); депротонізована форма B^- : $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm, рН = 7,13 (10) (а). Залежність лінійної комбінації світлопоглинання від рН розчину для *N, N'*-ди-*n*-октадецилпротонізованого аміну у розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М (HCl + NaCl або буферна система), 0,80 М бутанолу-1; $\Delta A = A(535 \text{ nm}) + A(540 \text{ nm}) + A(545 \text{ nm}) - A(510 \text{ nm}) - A(515 \text{ nm}) - A(520 \text{ nm})$ (б).

Значення уявних констант іонізації в дисперсіях на основі NaДС представлені в табл. 3.1. Кожне значення $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$ було одержано шляхом усереднення значень $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$, розрахованих при різних рН (5-6 значень, що відповідають умові $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}} \pm 1$), з

подальшим усередненням розрахунків за трьома аналітичними довжинами хвиль, що, як правило, є близькими до максимуму світлопоглинання тієї форми барвника, що поглинає сильніше. Також в табл. 3.1 представлені ефекти середовища і різниця в значеннях pK_a^{app} у випадку індивідуальних та змішаних міцел: $\Delta\Delta K_a^{app} = pK_a^{app}(\text{NaДС}) - pK_a^{app}(\text{NaДС} + 0,80 \text{ M ROH})$, де ROH – бутанол-1. За визначеними ΔpK_a^{app} для моно-катионних барвників можна зробити висновок про значний вплив негативного електростатичного потенціалу міцел NaДС, що і зумовлює підвищення pK_a^{app} на 1,56 – 2,71 од. pK_a , відповідно до рівн. (1.31). Однак, для ди-катионних барвників ефекти середовища виявляються значно нижчими або навіть від'ємними у випадку псевдоізоціаніну та пінаціанолу. Зважаючи на ймовірну подібність локалізації молекул індикаторів різних зарядних типів у міцелі (в шарі Штерна), відмінності в ефектах середовища можна пояснити типом заряду кислотно-основної пари (2+/+). За умови $r_B = r_{HB}$ множник $(1-2z)$ першого члену правої частини рівняння Бренстеда – Ізмайлова (рівн. (1.50)) для зарядного типу 2+/+ дорівнює -3 , в той час як для зарядного типу +/0 даний множник дорівнює лише -1 . При цьому відносна ефективна діелектрична проникність псевдофази є нижчою, ніж відносна діелектрична проникність води [113, 114]. Таким чином, сольватаційна складова у випадку типу заряду 2+/+ приводить до загального зниження pK_a^{app} при переході від води до менш полярного середовища. Внаслідок цього, для ди-катионних псевдоізоціаніну і пінаціанолу ефекти середовища від'ємні, а для хінальдинового червоного ефект середовища значно нижчий, ніж у випадку моно-катионних барвників.

В цілому, вплив міцелярного розчину NaДС приводить до диференціювання сили індикаторних кислот. Крім типу заряду, на величину ефектів середовища може впливати природа функціональної групи барвника, що іонізується [34].

Ефекти середовища у колоїдній системі, що містить змішані міцели NaДС – бутанол-1, є якісно подібними, але значення pK_a^{app} є суттєво нижчими, за рахунок «розведення» концентрації негативно заряджених головних груп $-O-SO_3^-$ неелектролітом – одноатомним спиртом з вуглеводневим радикалом середньої

довжини. Значення ΔpK_a^{app} відображають зміну кислотно-основних властивостей при введенні спирту у псевдофазу:

$$\Delta pK_a^{app} = \Delta \log \frac{w \gamma_B^m}{w \gamma_{HB}^m} - \frac{\Delta \Psi}{59,16}, \quad (3.1)$$

де $\Delta \Psi$ – зміна потенціалу при переході від індивідуальних до змішаних міцел. Оскільки величини $\Delta pK_a^{app} > 0$ для всіх розглянутих барвників, то зміна густини поверхневого заряду є вирішальним фактором впливу бутанолу-1 на протолітичні рівноваги. Тим не менше, слід зазначити, що для ди-катіонних індикаторів, псевдоізоціаніну та пінаціанолу, величина ΔpK_a^{app} є дуже незначною (0,24 – 0,25), в той час як для моно-катіонних (+/0) досягає 1,70 – 1,94. Для пояснення такої диференціюючої дії треба взяти до уваги, що pK_a^{app} індикаторів з зарядним типом +/- є від'ємними при переході від води до міцелярного середовища неіонних ПАР. Насичення поверхні міцел спиртом приводить до подібного ефекту, тобто зниження pK_a^{app} відбуваються не лише за рахунок зниження потенціалу, а й за рахунок зменшення гідратації поверхні міцел при введенні спирту. Для ди-катіонних індикаторів вирішальним є фактор діелектричної проникності середовища, тому вплив потенціалу і ступеня гідратованості поверхні є менш відчутним, ΔpK_a^{app} складає всього 0,24 – 0,25 од. pK_a . Слід зазначити, що зменшення значень pK_a^{app} при добавках бутанолу-1 порівняно з індивідуальним розчином NaДС у випадку *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну є найменшим серед моно-катіонних барвників. Це може бути пов'язано як з типом заряду цього барвника (+/±), оскільки відносно невеликий ефект також спостерігається у випадку бетаїну Райхардта з таким же типом зарядом, так і з особливостями локалізації (мікрооточення) молекули барвника в індивідуальних та змішаних міцелах, зважаючи на суттєву зміну їх структури при добавках бутанолу-1 (зменшення числа агрегації з 60 до 23, відповідно до табл. 3.2). Передбачається, що позиція індикатора у шарі Штерна залишається незмінною, але сильно змінюється структура самого шару.

**Показники уявних констант іонізації індикаторних барвників у міцелярних системах на основі NaДС;
бутанол-1 позначено формулою ROH**

Індикаторний барвник	Тип заряду	pK_a^{app} в NaДС ^a	ΔpK_a^{app}	pK_a^{app} в NaДС + 0,80 M ROH ^a	ΔpK_a^{app}	$\Delta \Delta pK_a^{app}$ ^б
<i>n</i> -Децилфлуоресцеїн; $pK_{a1}^W = 6,31^B$	0/-	$8,96 \pm 0,04^{B,\Gamma,\Gamma}$	+2,65	$7,52 \pm 0,05$	+1,21	+1,44
<i>N, N'</i> -Ди- <i>n</i> -октадецилпродамін, $pK_{a0}^W = 3,24^\Gamma$	+/ \pm	$5,21 \pm 0,09^{B,\Gamma,\Gamma}$	+1,97	$4,77 \pm 0,02$	+1,53	+0,44
Бетаїн Райхардта, $pK_{a0}^W = 8,64^D$ [34, 115]	+/ \pm	$10,70 \pm 0,01$	+2,06	$9,69 \pm 0,02$	+1,05	+1,01
<i>n</i> -Децилфлуоресцеїн; $pK_{a0}^W = 2,94^B$	+/0	$5,17 \pm 0,01^{B,\Gamma,\Gamma}$	+2,23	$3,44 \pm 0,03$	+0,50	+1,73
Нейтральний червоний, $pK_{a0}^W = 6,5^e$	+/0	$9,21 \pm 0,01$	+2,71	$7,27 \pm 0,03$	+0,77	+1,94
Метилловий жовтий, $pK_{a0}^W = 3,25^e$	+/0	$4,81^B$	+1,56	$3,11 \pm 0,08$	-0,14	+1,70
Хінальдиновий червоний, $pK_{a,-1}^W = 2,63^B$	2+/ $+$	$3,19^B$	+0,56	$2,40 \pm 0,04$	-0,23	+0,79
Псевдоізоціанін, $pK_{a,-1}^W = 3,76 \pm 0,04$	2+/ $+$	$2,70^B$	-1,20	$2,46 \pm 0,05$	-1,44	+0,24
Пінаціанол, $pK_{a,-1}^W = 4,00^B$	2+/ $+$	$2,40^B$	-1,60	$2,15 \pm 0,02$	-1,85	+0,25

^a0,02 M NaДС; $I = 0,05$ M, 25 °C; ^б $\Delta \Delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(\text{NaДС}) - pK_a^{app}(\text{NaДС} + 0,80 \text{ M ROH})$; ^B [106]; ^Г $c(\text{NaДС}) = 0,01$ M; ^Г [91]; ^Д [34, 115]; ^е [116]; ^е [117, 118].

3.2 Властивості міцел NaДС та змішаних міцел NaДС – спирт у водних розчинах

Перш ніж розглянути розрахунок складу змішаних міцел, необхідно навести коротку характеристику індивідуальних та змішаних міцел на основі NaДС. Індикаторний метод з використанням молекулярних зондів є одним з традиційних фізико-хімічних методів дослідження міцел, за допомогою яких встановлюють їх структуру і властивості. В цьому підрозділі будуть розглянуті ті характеристики міцел NaДС, що визначені іншими фізико-хімічними методами, і є необхідними або для розрахунку за експериментальними даними при застосуванні індикаторного методу, або для порівняння результатів розрахунку за різними методами.

3.2.1 Змішані міцели NaДС – бутанол-1

Для індивідуальних міцел NaДС ступінь зв'язування протионів, число агрегації та критична концентрація міцелоутворення (ККМ) є параметрами, що мало відрізняються при визначенні різними методами у різних лабораторіях. Натомість вказані параметри для змішаних міцел є неоднозначними, як видно з аналізу літературних джерел.

Ступінь зв'язування протионів, β , міцелами NaДС у водному середовищі становить 0,63-0,79 [119-121], число агрегації – 60-69 [38, 119, 120, 122, 123], критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – 8×10^{-3} М [38, 119, 123, 124]. Радіус індивідуальних міцел NaДС становить 1,8 нм [125-128].

Параметри змішаних міцел NaДС – бутанол-1, наведені в літературних джерелах, зібрані в табл. 3.2. Бутанол-1 тут позначено як ROH, аббревіатура SANS позначає метод малокутового розсіяння нейтронів (small-angle neutron scattering). Символами $N_{\text{арр}}$ і $N_{\text{РОН}}$ позначено кількість молекул NaДС і спирту в міцелі, відповідно.

Значення ККМ для змішаних міцел NaДС – бутанол-1 залежить від концентрації бутанолу-1 і проходить через незначний мінімум при концентрації близько 0,5 моль/кг [119, 123, 129]. При такій же концентрації спирту число агрегації NaДС досягає постійного значення (23-28) [119, 123, 129, 130]. Крім того,

бутанол-1 виявляє при різних концентраціях неоднаковий вплив на структуру агрегатів, зокрема в присутності спирту розмір міцел може як зменшуватися, так і збільшуватися, залежно від концентрації. Дослідження розмірів змішаних міцел було проведено зокрема методом SANS Фортландом та співавторами [128]. В розчині 0,04 М NaДС при збільшенні концентрації бутанолу-1 до $c(\text{ROH}) = 0,1$ моль/кг міцели подовжуються (відношення довжини осей збільшується від 2,3 до 4,5). При збільшенні концентрації спирту від 0,1 до 0,4 моль/кг видовжені міцели руйнуються, і утворюються малі сферичні міцели (відношення довжини осей 1,8). При $c(\text{ROH}) > 0,5$ моль/кг міцели знову починають видовжуватися. При аналогічних змінах концентрації радіус міцели за меншою віссю (товщиною) монотонно зменшується незначною мірою (від 1,77 нм при відсутності бутанолу-1 до 1,33 при 0,9 моль/кг бутанолу-1). Слід зазначити, що у вказаному дослідженні іонну силу для всіх систем підтримували на рівні $I = 0,4$ М (NaCl) [128]. За обґрунтуванням авторів, добавка NaCl відповідної концентрації забезпечує екранування електростатичної взаємодії між міцелами. З іншого боку, така концентрація солі є достатньо низькою, щоб не викликати значного подовження міцел відносно своєї дещо еліпсоїдальної форми у водному середовищі (при $I = 0,1$ М, відношення довжини осей становить $\sim 1,8$). Збільшення розміру змішаних міцел NaДС – бутанол-1 при концентраціях спирту вищих, ніж 0,5 М, спостерігали також Алмгрен і Сваруп [126]. З іншого боку, при високих концентраціях NaДС (0,3 М, без добавок NaCl) збільшення концентрації бутанолу-1 до 1,3 М призводить до монотонного зменшення розмірів міцел і відношення довжини осей. В даному випадку, для індивідуальних міцел NaДС відношення довжини осей становило 1,49, а в присутності 0,8 М бутанолу-1 – 1,25 [131].

Завдяки проміжній довжині вуглеводневого радикала, бутанол-1 може виявляти властивості характерні як для гідрофільних (пропанол), так і гідрофобних спиртів [128]. При відносно високих концентраціях, близьких до розчинності у воді, бутанол-1 може проникати навіть до вуглеводневого ядра міцели. Це відбувається після «насичення» міцелярної поверхні, що відповідає максимальному видовженню міцел при 0,1 моль/кг бутанолу-1 [128]. Ймовірно, досягнення незмінного числа

агрегації та мінімального відношення довжини осей при 0,5 моль/кг відповідає початку насичення молекулами бутанолу-1 ядра міцели (при подальшому збільшенні концентрації бутанолу-1 міцела «розбухає» за рахунок молекул спирту).

Однак, крім розмірів змішаних міцел, важливим для подальших розрахунків, наведених в цій роботі, є експериментальний факт, що ОН-групи бутанолу-1 локалізуються на рівні головних груп аніонів NaДС, а вуглеводневий радикал молекул спирту направлений до ядра міцели, як було встановлено Хаврилаком і Марангоні [132].

Також в літературних джерелах містяться дані про електростатичні характеристики поверхні змішаних міцел, а саме вказуються ступінь зв'язування протиіонів, β' , та поверхнева густина заряду. Значення β' є меншим, ніж значення β для індивідуальних міцел NaДС, та досягає значення 0,44 [119-121, 130]. Згідно з роботою Алмгрена і Сварупа [126], поверхнева концентрація головних груп NaДС дорівнює 0,847 ел. зар. на nm^2 при об'ємній концентрації NaДС та бутанолу-1, відповідно, 0,0316 М і 0,764 М. Отже, площа поверхні міцели, що доводиться на одну головну групу ПАР, a , становить $1,18 \text{ nm}^2$. Шилова зі співавторами розраховували площу поверхні на одну головну групу NaДС, припускаючи, що молекули бутанолу-1 лише заміщують молекули води в сольватній оболонці іонних груп міцели: $a = 0,82 \text{ nm}^2$ при вмісті бутанолу-1 5 %(об.) [133]. Треба зробити акцент на тому, що a – це площа поверхні міцели, розділена на число заряджених гідрофільних груп в міцелі, тобто на число агрегації в змішаних міцелах. При цьому на площі a можуть знаходитись молекули бутанолу-1.

Для індивідуальних міцел NaДС площа поверхні міцели на одну головну групу ПАР складає від 0.591 nm^2 [126] до 0.628 nm^2 [133]. В цьому випадку, величина a відображає також площу, яку займає на поверхні мономер ПАР, s . Тим не менше, цю величину не слід ототожнювати з мінімальною площею поверхні, яку може займати молекула NaДС, адсорбована на поверхні розділу вода-повітря. Значення цієї мінімальної площі становить $0,30 \text{ nm}^2$ [134, 135] або навіть $0,20 \text{ nm}^2$ [136]. Різниця площі поверхні, яку займає мономер NaДС в міцелі та на поверхні розділу вода-повітря, зумовлена тим, що мономери на поверхні міцели розташовані

не щільно, що підтверджується методом молекулярно-динамічного моделювання. А саме, площа поверхні, яка припадає на один мономер NaДС і є доступною для молекул розчинника, складає $1,714 \text{ нм}^2$ [137].

3.2.2 Змішані міцели NaДС – пентанол-1

Аналогічно можна розглянути дисперсну систему вода – NaДС – пентанол-1, основні характеристики якої наведені в табл. 3.3. Фортленд та співавтори вказують на те, що пентанол-1 є більш гідрофобним спиртом, ніж бутанол-1, і солубілізується як приповерхневим шаром міцели, так і вуглеводневим ядром, особливо при концентраціях близьких до розчинності у воді [128]. З іншого боку, за вимірами ^1H ЯМР встановлено, що молекули пентанолу-1 солубілізуються близько до головних груп в міцелі [138]. Значення ККМ монотонно знижуються при додаванні пентанолу-1. Наприклад, $\text{ККМ} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ М}$ при концентрації пентанолу-1 $0,20 \text{ М}$ [139].

Радіус змішаних міцел NaДС – пентанол-1 при $c(\text{NaДС}) = 0,02 \text{ М}$ і $0,20 \text{ М}$ пентанолу-1 становить $1,7 \text{ нм}$ [125-127] як визначено за методом гасіння флуоресценції. Фортленд зі співавторами визначили також параметри асиметрії таких міцел методом малокутового розсіювання нейтронів. В розчині NaДС з концентрацією $0,04 \text{ моль/кг}$ при $I = 0,40 \text{ моль/кг}$ та добавкою $0,16 \text{ моль/кг}$ пентанолу-1 коротший радіус складає $1,46 \text{ нм}$, довший – $55,4 \text{ нм}$ [128]. Це означає, що змішані міцели NaДС – пентанол-1 видовжені і є еліпсоїдами чи стержнями. Відношення довжини осей є сталою величиною (~ 10) на відрізку концентрацій від $0,06$ до $0,13 \text{ моль/кг}$ пентанолу-1 і починає збільшуватися при $0,16 \text{ моль/кг}$ спирту, тобто при наближенні концентрації до розчинності пентанолу-1 у воді.

Значення β' у випадку добавок пентанолу-1 також є нижчими, ніж β в індивідуальних міцелах NaДС, зменшуючись до $0,53$ при $0,139 \text{ М}$ пентанолу-1 [121] чи до $0,47$ при $0,1 \text{ М}$ пентанолу-1 [140]. В $0,02 - 0,03 \text{ М}$ розчині NaДС при концентрації пентанолу-1 $0,20 \text{ М}$, кількість молекул ПАР та спирту, що входять до однієї міцели, становить 30 та 63 , відповідно [125-127]. Поверхнева концентрація головних груп ПАР дорівнює $0,810 \text{ ел. зар. /нм}^2$ ($0,02 \text{ М NaДС}$, $0,1895 \text{ М пентанолу-1}$), згідно з роботою Варела та співавторів [125], $a = 1,235 \text{ нм}^2$.

Параметри міцелоутворення та структура змішаних міцел NaДС – бутанол-1, наведені в літературних джерелах [33]

Пос.	Умови експерименту		Методи	β'	$N_{арр}$	$N_{РОН}$	r , нм	ККМ, мМ	a , нм ²
	c (NaДС)	c (РОН)							
[119]	0,05 М ($N_{арр}$)	0,11 М; 0,22 М; 0,55 М; 0,76 М; 0,87 М мольне відношення NaДС/РОН = 11,1–20	Електропров., гасіння флуоресценції, г.-р. хроматогр.	0,73; 0,67; 0,58; 0,55; 0,55 (0,79 – NaДС)	51; 45; 24; 22; 25	–	–	6,0; 5,4; 4,2; 5,0; 8,1	–
[120]	0 ÷ 0,1 М	мольне відношення NaДС/РОН = 1	Вимірювання електропровід.	0,58 (0,72 – NaДС)	–	–	–	–	–
[121]	0,03 – 0,1 М	0,219 М; 0,547 М	Потенціометрія	0,62; 0,44	–	–	–	4,7; 1,8	–
[123]	0,015 М	0,076 М; 0,218 М	Гасіння флуорес. пірену	–	49; 40	364; 635	–	6,3; 3,4	–
[124]		0,10; 0,22; 0,33 моль/кг	Вимірювання електропровід.	–	–	–	–	6,05; 4,33; 3,45 (ммоль/кг)	–
[126]	0,0316 М	0,764 М	Гасіння флуоресценції стаціонар. стану	–	31,1;	74,7;	1,71;	–	1,181;
	0,0330 М	0,326 М			40,7	41,4	1,68		0,871
[128]	0,04 моль/кг	0,8 моль/кг $I = 0,40$ моль/кг	Малокутове розсіяння нейтронів	–	–	–	1,3 (переріз); 3,75 (довжина)	–	–
[130]	0 ÷ 0,03 моль/кг	$c(РОН) = 0,037 –$ 0,875 моль/кг 0,081; 0,263 ; 0,525 ; 0,875 моль/кг	Вимірювання електропровід.	0,69; 0,62; 0,51; 0,50	46; 38; 25; 28	–	1,7; 1,6; 1,5; 1,4	6,4; 4,2; 3,3; 3,8 (ммоль/кг)	–
[133]	0 – 0,03 М	5 об.% (0,54 М)	Гасіння флуоресценції	–	25	–	1,28	2,5	0,82
[141]	0,2 М	0,2 М	Малокутове розсіяння нейтронів	–	62,8	32,4	–	–	–

Параметри міцелоутворення та структура змішаних міцел NaДС – пентанол-1, наведені в літературних джерелах [32]

Пос.	Умови експерименту		Методи	β'	$N_{\text{агр}}$	N_{ROH} (x_{ROH})	r , нм	ККМ, мМ	a , нм ²
	c (NaДС)	c (ROH)							
[120]	0 ÷ 0,1 М	мольне відношення NaДС/ROH = 1	Вимірювання електропровідності	0,55 (0,72 – NaДС)	–	–	–	–	–
[121]	0,03 – 0,1 М	0,046 М ; 0,139 М (1,5 % об.)	Потенціометрія	0,69 ; 0,53	–	–	–	6,5 ; 2,1	–
[125]	0,02 М	0,1895 М; 0,2714 М	Гасіння флуоресценції	–	31; 30	73 (0,70); 100 (0,77)	1,76; 1,86	–	1,235; 1,429
[126]	0,0336 М	0,1846 М	Гасіння флуоресценції стаціонарного стану	–	33,3	62,3 (0,65)	1,73	–	1,129
	0,0332 М	0,227 М			26,9	63,1 (0,70)	1,67	–	1,303
[127]	0,02 М	0,2 М, $I = 0,1$ М	Гасіння флуоресценції	–	27	52 (0,66)	1,63	–	–
	0,05 М	0,22 М, $I = 0,1$ М			49	66 (0,57)	1,89		
[128]	0,04 моль/кг	0,16 моль/кг $I = 0,40$ моль/кг	Малокутове розсіяння нейтронів	–	–	–	1,46 (переріз), 55,4 (довжина)	–	–
[139]		0,20 М	розрахунок	–	–	–	–	1,6	–
[140]	0,02 М (β)	0,1 М	Вимір. мембранного потенціалу	0,47 (0,68 – NaДС)	–	–	–	3,0	–
[141]	0,2 М	1,92 об. % (0,178 М)	Малокутове розсіяння нейтронів	–	62,1	37,1 (0,37)	–	–	–
[142]	0,2 М	0,2 М	Спектроскопія часу життя позитронів до анігіляції	–	40	–	1,46	–	–

3.3 Розрахунок складу міцел в дисперсній системі вода – NaДС – бутанол-1 – NaCl

Дослідження колоїдної системи на основі NaДС з добавкою спирту здійснювали за наступною схемою, що раніше була успішно застосована до дослідження міцел катіонних ПАР [143]:

$$\Psi_{\text{(експ.)}} \quad (\text{рівняння Ошими-Хілі-Вайта}) \rightarrow q_s \rightarrow s_- \rightarrow x_{\text{ROH}}$$

$$\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$$

$$\beta \qquad \qquad \qquad \beta', s_{\text{ROH}}$$

Тут Ψ – поверхневий електростатичний потенціал в області локалізації молекули індикатора (як правило, в шарі Штерна), q_s – поверхнева густина заряду в індивідуальних міцелах ПАР, β – ступінь зв'язування протиіонів індивідуальними міцелами ПАР, s_- – елементарна площа поверхні міцели, яка припадає на одну головну групу ПАР, β' – ступінь зв'язування протиіонів міцелами ПАР, що містять певну кількість молекул спирту (змішані міцели); s_{ROH} – елементарна площа, яку займає молекула спирту, x_{ROH} – мольна частка спирту на поверхні міцели.

N, N'-Ди-*n*-октадецилпролами́н був обраний як молекулярний зонд для визначення електростатичного поверхневого потенціалу, оскільки наявність двох довгих вуглеводневих радикалів, ймовірно, забезпечує фіксацію барвника в шарі Штерна, незалежно від типу міцел [90, 91, 143, 144]. Для розрахунків за рівнянням (1.32) за значення pK_a^i було обрано pK_a^{app} для *N, N'*-Ди-*n*-октадецилпролами́ну в міцелах неіонної ПАР, що дорівнює 4,23 (усереднене значення pK_a^{app} в колоїдних розчинах Твін 80, Тритон X 100, Бридж 35) [34, 91]. Було виявлено, що бутанол-1 як ко-ПАР знижує електростатичний поверхневий потенціал за абсолютною величиною до –31,9 мВ, порівняно зі значенням потенціалу індивідуальних міцел NaДС: –58,0 мВ (0,01 М NaДС, [91]). Слід підкреслити, що значення Ψ , одержані індикаторним методом, виявляються в 1,53 – 1,75 разів вищими, ніж відповідні значення ζ -потенціалу (табл. 3.4). Іонна сила, I_{total} , вказана в табл. 3.4, обчислена з урахуванням дисоціації міцел за рівнянням (3.2):

$$I_{\text{total}} = I_{\text{salt}} + \text{ККМ} + (1 - \beta) \times (c_{\text{NaY}} - \text{ККМ}), \quad (3.2)$$

де I_{salt} – іонна сила сольового фону, що створюється компонентами буферної системи та NaCl, ККМ – критична концентрація міцелоутворення при іонній силі I_{salt} , β – ступінь зв'язування протиіонів, c_{NaY} – аналітична концентрація NaДС. Внесок безпосередньо самих міцел, як заряджених частинок, не враховувався, оскільки міцели є колоїдними частинками, які вже не можна вважати точковими зарядами, однак формальний внесок у іонну силу частинок з зарядом, що дорівнює сумарному заряду міцели, становить лише декілька процентів від загальної іонної сили, розрахованої на підставі рівняння (3.2). Значення ККМ при ненульовій іонній силі розраховували за рівнянням (3.3) [145]:

$$\log \text{ККМ} = -3,50 - 0,67 \times \log c(\text{Na}^+), \quad (3.3)$$

де $c(\text{Na}^+)$ – аналітична концентрація іонів Na^+ в буферному розчині, без врахування протиіонів, що утворюються при дисоціації міцел. Для змішаних міцел, одержане таким чином значення ККМ було помножене на 0,70, відповідно до експериментальних даних з визначення ККМ при різних добавках спирту [119]. Ступінь зв'язування протиіонів для індивідуальних міцел NaДС, що використаний для розрахунків за формулою (3.2), був знайдений за залежністю pK_a^{app} для *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну від $\log [\text{Na}_w^+]$: $\beta = 0,89 \pm 0,05$ [91]. Варто підкреслити, що значення β дещо відрізняються для різних індикаторів [34]. Тим не менше, в даному випадку, вплив цих змін на кінцевий результат розрахунку за формулою (3.2) є несуттєвим, тому ступінь зв'язування протиіонів для змішаних міцел був визначений за залежністю pK_a^{app} від $\log [\text{Na}_w^+]$ для іншого індикатора, нейтрального червоного.

Як було показано в пункті 1.2.3, ступінь зв'язування протиіонів міцелярною поверхнею можна прирівняти похідній – $\partial (pK_a^{\text{app}}) / \partial \log [\text{Na}_w^+]$ (рівн. (1.57) – (1.58)).

**Характеристики поверхні індивідуальних міцел NaДС
та змішаних міцел NaДС – бутанол-1**

	сферична модель		циліндрична модель	
	0,02 М NaДС	0,02 М NaДС + 0,80 М бутанол-1	0,02 М NaДС	0,02 М NaДС + 0,80 М бутанол-1
I_{total} , М	0,054	0,063	0,054	0,063
Ψ , мВ	-58,0	-31,9	-58,0	-31,9
ζ , мВ	-33,0	-20,8	-33,0	-20,8
q_s , ел. зар. /нм ²	0,352	0,189	0,288	0,154
β	0,713	0,391	0,713	0,391
s_{-} , нм ²	0,815	–	0,996	–
s'_{-} , нм ²	–	3,22	–	3,95
x_{ROH}	–	0,920	–	0,934

В табл. 3.5 представлені значення pK_a^{app} при різних іонних силах (в діапазоні від 0,02 до 0,05 М) для індикатора нейтрального червоного, вибраного нами для оцінки ступеня зв'язування протиіонів індивідуальними та змішаними міцелами. Особливістю поведінки нейтрального червоного в індивідуальному міцелярному розчині NaДС була залежність значень pK_a^{app} від обраної буферної системи. Так, використання боратного буферу для підтримання рН призводило до розмитості ізобестичної точки, особливо при високих іонних силах (0,35 – 0,50 М). У випадку гліцинатного буферу значення pK_a^{app} збільшувалися (в межах 0,15 од. pK_a) при підвищенні концентрації гліцину у цвіттер-іонній формі (рис. Б1-Б2 у додатку Б). Використання карбонатно-гідрокарбонатного буферу для дослідження індивідуальних міцел виявилось найбільш вдалим. Приклад спектрів поглинання нейтрального червоного в індивідуальних міцелах NaДС з використанням карбонатно-гідрокарбонатного буферу подано на рис. 3.7. У випадку змішаних міцел pK_a^{app} є нижчими у всьому діапазоні іонних сил, що уможливило використання фосфатного буферного розчину. Різниця між значеннями pK_a^{app} при $I = 0,50$ та $0,05$ М становить 0,68 для індивідуальних міцел NaДС та 0,36 для

змішаних міцел NaДС – бутанол-1. На рис. 3.8 показані залежності світлопоглинання нейтрального червоного від рН при різних іонних силах.

Таблиця 3.5

Значення pK_{a0}^{app} для нейтрального червоного в міцелярних розчинах NaДС без добавок та з добавками бутанолу-1

0,02 М NaДС			0,02 М NaДС + 0,80 М бутанол-1		
I_{salt}, M	$[Na_w^+], M$	pK_{a0}^{app}	I_{salt}, M	$[Na_w^+], M$	pK_{a0}^{app}
			0,02	0,031	$7,37 \pm 0,03$
0,03	0,038	$9,35 \pm 0,03$	0,05	0,059	$7,27 \pm 0,03$
0,05	0,054	$9,21 \pm 0,01$	0,10	0,11	$7,18 \pm 0,03$
0,15	0,15	$8,91 \pm 0,05$	0,20	0,21	$7,05 \pm 0,02$
0,35	0,36	$8,63 \pm 0,02$	0,35	0,36	$6,94 \pm 0,04$
0,50	0,50	$8,53 \pm 0,03$	0,50	0,51	$6,91 \pm 0,03$

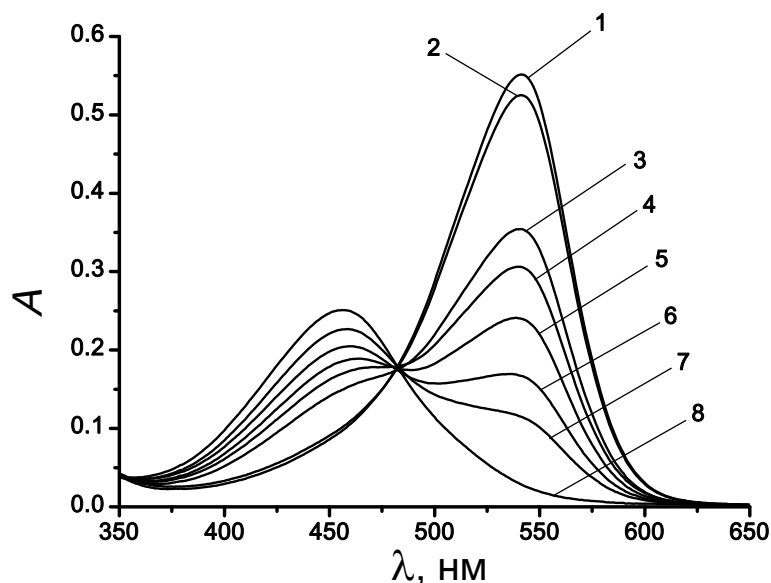


Рис. 3.7 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в 0,02 М розчині NaДС, $I = 0,05 M$; рН = 7,0 (1), 7,67 (2), 8,99 (3), 9,15 (4), 9,37 (5), 9,66 (6), 9,93 (7), 12,0 (8); протонувана форма HV^+ : $\lambda_{max} = 541$ нм, рН = 7,0 (1); депротонувана форма В: $\lambda_{max} = 456$ нм, рН = 12,0 (8); 3-7 – карбонатно-гідрокарбонатний буфер, 2 – фосфатний буфер.

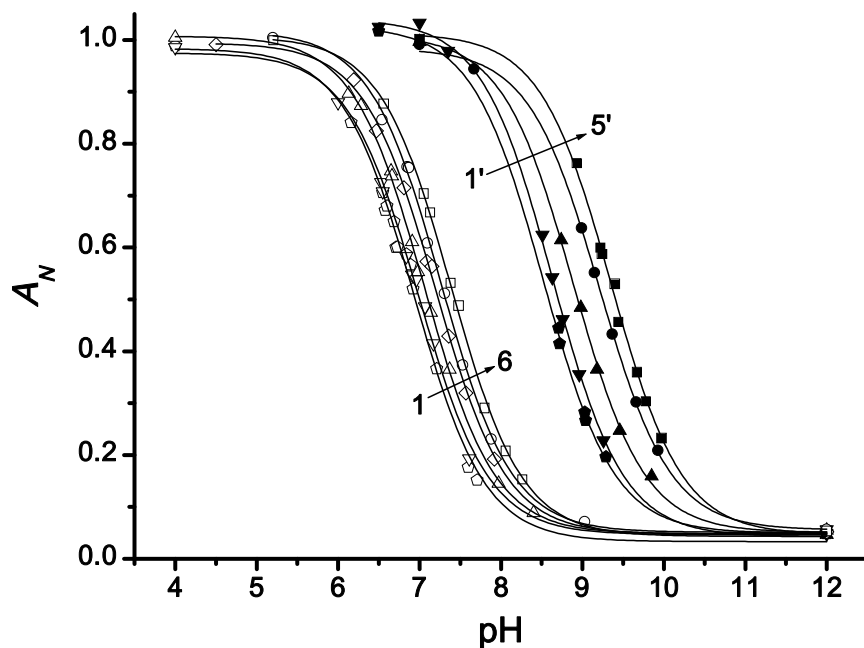


Рис. 3.8 Залежність нормалізованих значень світлопоглинання нейтрального червоного, A_N , від рН в розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,03$ М (крива 5') – 0,5 М (крива 1') (заповнені фігури), $A_N = A \times 1,80$; з добавкою 0,80 М бутанолу-1, $I = 0,02$ М (крива 6) – 0,5 М (крива 1) (пусті фігури), $A_N = A \times 2,76$.

Для розрахунку β , як в індивідуальних, так і в змішаних міцелах, за рівнянням (1.58), використовувався ітераційний метод, оскільки необхідно знайти рівноважну концентрацію протионів з урахуванням дисоціації міцел [146, 147]. Отже, перш за все, була побудована залежність pK_a^{app} від $c(Na^+)$, аналітичної концентрації іонів натрію в буферному розчині з добавкою NaCl. Нахил отриманої лінійної залежності було прийнято за приблизне значення β . За рівнянням (3.3) було знайдено ККМ, при кожній концентрації іонів натрію. Рівноважна концентрація протионів була знайдена за рівнянням, подібним до рівняння (3.2):

$$[Na_w^+] = c(Na^+) + \text{ККМ} + (1 - \beta) \times (c_{NaY} - \text{ККМ}), \quad (3.4)$$

Для розрахунку за цим рівнянням спочатку було використане знайдене раніше орієнтовне значення β , а після визначення $[Na_w^+]$ і побудови залежності pK_a^{app} від $\log [Na_w^+]$, проведено повторний розрахунок $[Na_w^+]$ з використанням нового,

уточненого значення β . Таким чином ітераційна процедура була повторена двічі. Одержані в результаті залежності pK_{a0}^{app} від $\log [Na_w^+]$ представлені на рис. 3.9.

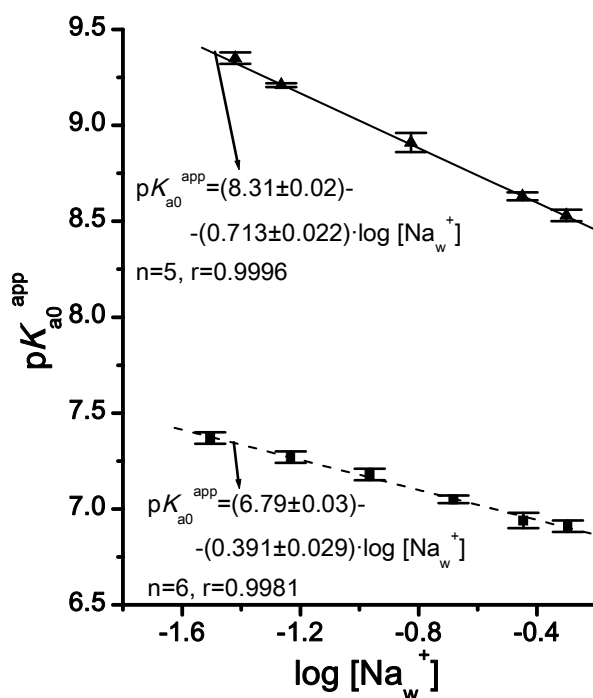


Рис. 3.9 Залежність pK_{a0}^{app} для нейтрального червоного в індивідуальних міцелах NaDC (трикутники) та змішаних міцелах NaDC – бутанол-1 (квадрати) від логарифму рівноважної концентрації іонів Na^+ в об'ємній фазі.

Отже, $\beta = 0,71 \pm 0,02$ для індивідуальних міцел NaDC і $\beta' = 0,39 \pm 0,03$ для змішаних міцел NaDC – бутанол-1. Варто зауважити, що для індивідуальних міцел NaDC з використанням натрій-селективного скляного електроду одержано значення $\beta = 0,65$ [148, 149]. Ступінь зв'язування протиіонів може бути також визначений за допомогою потенціометричних вимірювань з додецилсульфат-селективним електродом [121]: за цим методом, $\beta = 0,74$, $\beta' = 0,44$ (c (бутанол-1) = 0,55 М). Таким чином, дані потенціометричних вимірювань є близькими до значень, які одержані нами індикаторним методом.

Тим не менше, значення β , одержані різними методами, відрізняються, оскільки поняття зв'язаних протиіонів відрізняється при застосуванні різних фізико-хімічних підходів [127]. Так, при використанні методу електропровідності,

зв'язаними виявляються всі іони, що знаходяться в об'ємі між поверхнею міцели і електрокінетичною площиною, в той час як метод, заснований на використанні рН-індикаторів, враховує тільки іони шару Штерна (при умові, що індикатор знаходиться в шарі Штерна); очевидно, що їх кількість виявляється меншою, що, відповідно, зумовлює нижчі значення β . Крім того, результати, одержані методом електропровідності, сильно залежать від методики обробки експериментальних даних. Наприклад, значення $\beta = 0,79$ і $\beta' = 0,55$ (c (бутанол-1) = 0,874 М) одержані за рівнянням Еванса, однак за методом нахилів на основі тих самих експериментальних даних $\beta = 0,60$ і $\beta' = 0,10$ [119]. Обробка експериментальних даних з використанням моделі змішаних електролітів приводить до $\beta' = 0,50$ при концентрації бутанолу-1 0,875 моль кг⁻¹.

Подальші розрахунки, представлені в даній роботі, проведені на основі значень ступеня зв'язування протиіонів, одержаних індикаторним методом, оскільки однією з задач дисертаційного дослідження було застосування індикаторного методу для оцінки складу змішаних міцел на основі НаДС.

Використовуючи значення електростатичного поверхневого потенціалу, нами була розрахована поверхнева густина заряду в індивідуальних, q_s , та змішаних, q_s' , міцелах на основі НаДС. Для цього була застосована формула Ошими – Хілі – Вайта, в двох варіантах: для сферичних та циліндричних колоїдних частинок з радіусом r [150]. Згідно з даними, опублікованими в літературі, міцели НаДС при низьких концентраціях ПАР та відносно низьких іонних силах (до 0,4 моль кг⁻¹) мають сферичну або дещо еліпсоїдальну форму (при 0,4 моль кг⁻¹ відношення довшого діаметру міцели до коротшого – параметр асиметрії – становить 2,3) [128]. Змішані міцели НаДС – бутанол-1 вважаються еліпсоїдальними [128]. Тим не менше, розрахунок q_s та q_s' ми проводили і за сферичною, і за циліндричною моделлю, з метою виявлення можливостей індикаторного методу розрахунку цих величин. Рівняння Ошими – Хілі – Вайта можна представити в наступній формі:

$$q_s(\text{spherical}) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa RT}{F} \sinh(Y/2) \left(1 + \frac{2}{\kappa r \cosh^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\cosh(Y/4)]}{(\kappa r)^2 \sinh^2(Y/2)} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

$$q_s(\text{cylindrical}) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa RT}{F} \sinh(Y/2) \left(1 + \left(\frac{K_1^2(\kappa r)}{K_0^2(\kappa r)} - 1 \right) \frac{1}{\cosh^2(Y/4)} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

де $Y = \Psi F / RT$, F – число Фарадея, κ – обернена дебаївська довжина, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф м⁻¹, $\varepsilon = 78,4$ при $T = 298,15$ К, $K_n(x)$ – модифікована функція Бесселя другого роду порядку n (рівн. (3.6 а)):

$$K_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} e^{-x} \left(1 + \frac{4n^2 - 1}{8x} \left(1 + \frac{4n^2 - 3^2}{2 \times 8x} \left(1 + \frac{4n^2 - 5^2}{3 \times 8x} (1 + \dots) \right) \right) \right), \quad (3.6a)$$

Було прийнято, що радіус міцел $r = 2$ нм, оскільки розмір як індивідуальних, так і змішаних міцел подібний [127, 128, 151] (додаток Б, рис. Б3). За розрахунками, які представлено в табл. 3.4, очевидно, що поверхнева густина заряду знижується в присутності бутанолу-1. Це вказує на те, що молекули бутанолу-1 розташовується на поверхні міцели, в усякому разі частково. Для індивідуальних міцел НаДС, поверхнева густина заряду пов'язана зі ступенем зв'язування протиіонів рівнянням (3.7):

$$q_s = (1 - \beta) / s_-, \quad (3.7)$$

де s_- – елементарна площа поверхні міцели, яка припадає на одну головну групу ПАР. За цим рівнянням, $s_- = 0,815$ та $0,996$ нм² на одну заряджену групу, відповідно до сферичної і циліндричної моделі.

Одержані значення вимагають більш детального обговорення, оскільки виявляються значно вищими, у порівнянні з мінімальною площею, що припадає на один алкілсульфатний аніон на поверхні розділу вода – повітря: $0,20 - 0,30$ нм² [135, 136]. Наші значення відповідають моделі міцели, згідно з якою деяка частина міцелярної поверхні не містить іонних груп: навпаки, на поверхні знаходяться фрагменти вуглеводневого радикала. Дана модель узгоджується з концепцією «нещільності» міцелярної поверхні, яка прийнята на основі значень площі міцелярної поверхні, доступної для взаємодії з розчинником: за молекулярно-

динамічними розрахунками така площа складає 1,7 – 1,9 нм² на один мономер ПАР [137]. Ця величина значно перевищує мінімальну площу, яку займає алкілсульфатний аніон, що вказує на наявність значного «рельєфу» на поверхні міцели.

Тим не менше, слід пам'ятати, що експериментально знайдене значення β залежить від вибору індикатора. Наприклад, використовуючи $\beta = 0,92 \pm 0,07$, одержане за допомогою хінальдинового червоного [34], значення $s_- = 0,227$ нм², що виявляється навіть нижчим, ніж мінімальна площа, яку може займати алкілсульфатний аніон. Значення β , одержані за допомогою індикаторів *n*-децилеозину, гексаметокси червоного, метилового жовтого, родаміну Б, хінальдинового червоного та *N*, *N'*-ди-*n*-октадецилродаміну, знаходяться в межах від 0,71 (нейтральний червоний) до 0,92 (хінальдиновий червоний) [34]. Відповідні значення s_- : від 0,227 до 0,815 нм². Оскільки, вище значення s_- узгоджується з результатами молекулярно-динамічного моделювання [137], саме воно було використане для подальших розрахунків.

Ймовірно, гідроксильні групи молекул бутанолу-1 направлені до водної фази [132, 152]. В такому випадку, рівняння (3.7) можна записати для змішаних міцел NaДС – бутанол-1, вводячи поверхневі мольні частки ПАР та спирту, x_- та x_{ROH} , відповідно:

$$q'_s = \frac{(1 - \beta')x_-}{s_-x_- + s_{\text{ROH}}x_{\text{ROH}}}, \quad (3.8)$$

де s_{ROH} – елементарна площа, яку займає молекула спирту, $s_{\text{ROH}} = 0,21$ нм² [153]. Запис формули в такому вигляді є дещо формалізованим, оскільки припускається, що площа s_- є незмінною при переході до змішаних міцел. Однак, перетворивши рівняння (3.8) до рівняння (3.9) можна експериментально розрахувати мольну частку спирту на поверхні міцели:

$$x_{\text{ROH}} = \frac{q'_s s_- + \beta' - 1}{q'_s s_- - q'_s s_{\text{ROH}} + \beta' - 1}. \quad (3.9)$$

Підставивши в рівняння (3.9) розраховані вище величини (див. табл. 3.4), були знайдені значення мольної частки бутанолу-1 0,920 та 0,934, відповідно, за сферичною та циліндричною моделлю. Порівнюючи одержані значення з наведеними в літературі, слід звернути увагу на те, що наші значення є доволі високими. Так, Алмгрен і Сваруп [126] визначили мольну частку бутанолу-1 на рівні 0,70 ($c(\text{NaДС}) = 0,0316 \text{ M}$, $c(\text{бутанол-1}) = 0,764 \text{ M}$), Варела зі співавторами [125] – 0,76 ($c(\text{NaДС}) = 0,02 \text{ M}$, $c(\text{бутанол-1}) = 0,9849 \text{ M}$), Ньюман і Сена [123] – 0,94 ($c(\text{NaДС}) = 0,015 \text{ M}$, $c(\text{бутанол-1}) = 0,218 \text{ M}$). Використовуючи розраховане значення x_{ROH} та прийнявши число агрегації NaДС в змішаних міцелах рівним 23 [119], можна розрахувати, що одна змішана міцела містить 265 – 325 молекул бутанолу-1. Прийнявши циліндричну (еліпсоїдальну) модель змішаних міцел, площа поверхні такої міцели становить 91 nm^2 . На основі даних про розміри змішаних міцел, представлених Форландом зі співавторами [128], та прийнявши дископодібну форму міцели, можна розрахувати площу її поверхні, яка виявляється близькою до встановленої нами (подвоєна площа основи циліндра: $2 \times 3,14 \times 3,8^2 = 91 \text{ nm}^2$).

Щоб уникнути формалізму рівняння (3.8), можна застосувати інший метод розрахунку x_{ROH} , який також є прийнятним, коли локалізація молекул бутанолу-1 в міцелі невизначена. Поверхневу густину заряду в змішаних міцелах можна представити за допомогою рівняння (3.10):

$$q'_s = \frac{1 - \beta'}{s'_-}, \quad (3.10)$$

де s'_- – площа міцелярної поверхні, що припадає на одну головну групу ПАР в змішаних міцелах. Таким чином, площа, на якій знаходяться молекули бутанолу-1, включена в значення s'_- :

$$s'_- = s_- + \frac{N_{\text{ROH}}}{N_{\text{NaY}}} \times s_{\text{ROH}}, \quad (3.11)$$

де N_{NaY} і N_{ROH} – кількість молекул NaДС та бутанолу-1 в одній змішаній міцелі. Отже, за рівнянням (3.10), $s'_- = 3,22$ та $3,95 \text{ nm}^2$ за сферичною та циліндричною

моделлю, відповідно. Приймаючи, що s_- дорівнює мінімальній площі, що займає алкілсульфатний іон, $0,30 \text{ нм}^2$, відношення $N_{\text{ROH}}/N_{\text{NaDS}}$ склало 14 ($x_{\text{ROH}} = 0,933$) за сферичною моделлю та 17 ($x_{\text{ROH}} = 0,944$) за циліндричною моделлю. Таким чином, обидва варіанти розрахунку приводять до близьких значень мольної частки бутанолу-1 на поверхні міцели. Підставляючи в рівняння (3.11) значення s_- та N_{ROH} , розраховані за рівняннями (3.7) та (3.9), значення s'_- становлять $3,23$ та $3,96 \text{ нм}^2$ за сферичною та циліндричною моделлю, відповідно. На одну сульфатну групу припадає 12 – 14 молекул бутанолу-1.

Крім того, для пояснення практично однакового розміру індивідуальних та змішаних міцел можна використати наступну модель. Ймовірно, молекули бутанолу-1 розташовуються на поверхні міцели на тих ділянках, які утворилися внаслідок зменшення числа агрегації до 23. Тоді, число молекул бутанолу-1 становить: $(60 - 23) \times 0,815 \text{ нм}^2 / 0,21 \text{ нм}^2 = 144$ і $x_{\text{ROH}} = 0,86$. Таке значення мольної частки є дещо нижчим, ніж за попередніми розрахунками, але все одно свідчить про високий вміст спирту в міцелі.

Розраховане значення мольної частки спирту на поверхні міцели дозволяє за рівняннями (3.12) та (3.13) розрахувати рівноважні концентрації бутанолу-1 в міцелярній («m») та водній («w») фазах, виражені в молях на літр усього розчину:

$$[\text{ROH}_m]_t = \frac{x_{\text{ROH}}}{1 - x_{\text{ROH}}} (c_{\text{NaY}} - \text{ККМ}), \quad (3.12)$$

$$[\text{ROH}_w]_t = c(\text{ROH}) - [\text{ROH}_m]_t. \quad (3.13)$$

Тут, ККМ – це ККМ NaДС при $I = 0,05 \text{ М}$ та з урахуванням впливу бутанолу-1 (ККМ = $1,645 \times 10^{-3} \text{ М}$). Відповідно до сферичної моделі, $[\text{ROH}_m]_t = 0,210 \text{ М}$, $[\text{ROH}_w]_t = 0,590 \text{ М}$, згідно циліндричної – $[\text{ROH}_m]_t = 0,258 \text{ М}$, $[\text{ROH}_w]_t = 0,542 \text{ М}$.

3.3.1 Розподіл бутанолу-1 між водною та мицелярною (NaДС – спирт)

фазами

Окремо слід розглянути кількісні характеристики розподілу бутанолу-1 між водною та мицелярною фазами. Щоб описати розподіл спирту, використовують, зокрема, константу рівноваги розподілу спирту (за роботою Геттінса та співавторів [119, 143, 154]), K :

$$K = \frac{[\text{ROH}_m]_t}{[\text{ROH}_w]_t \times ([\text{ROH}_m]_t + c_{\text{NaY}} - \text{KKM})} = \frac{x_{\text{ROH}}}{[\text{ROH}_w]_t}, \quad (3.14)$$

де $[\text{ROH}_m]_t$ – рівноважна концентрація спирту в мицелах, виражена в молях на 1 л розчину (індекс t – «total»); $[\text{ROH}_w]_t$ – рівноважна концентрація спирту у водній фазі; c_{NaY} – аналітична концентрація NaДС; x_{ROH} – мольна частка спирту в мицелі. Якщо прийняти, що молекули спирту розташовані на поверхні мицели, то x_{ROH} є поверхневою мольною часткою.

Також розподіл спирту можна представити за допомогою коефіцієнту розподілу, K_x , концентраційного коефіцієнту розподілу, K_r , та частки спирту в мицелярній псевдофазі, p :

$$K_x = \frac{x_{\text{ROH}}}{x_{\text{ROH}_{\text{water}}}}; \quad x_{\text{ROH}_{\text{water}}} = \frac{[\text{ROH}_w]_t}{55,6 \text{ моль/л (H}_2\text{O)}}; \quad (3.15)$$

$$K_r = \frac{[\text{ROH}_m]}{[\text{ROH}_w]_t}, \quad (3.16)$$

де $[\text{ROH}_m]$ – рівноважна концентрація спирту в мицелах, виражена в молях на 1 л псевдофази (а не усього розчину);

$$p = \frac{[\text{ROH}_m]_t}{c(\text{ROH})_t}. \quad (3.17)$$

Вибір параметра, за допомогою якого характеризують розподіл спирту, обумовлений, головним чином, експериментальним методом, що вибраний для вивчення складу міцелярної і водної фази. Результати, одержані в даній роботі індикаторним методом, представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Характеристика розподілу бутанолу-1 між водною фазою та міцелярною псевдофазою (НаДС – бутанол-1)

	Сферична модель		Циліндрична модель	
	Оцінка за s_-	Оцінка за s'_-	Оцінка за s_-	Оцінка за s'_-
K, M^{-1}	1,56	1,71	1,72	1,92
K_x	87	95	96	107
K_r	36	47	48	63
K', M^{-1}	19	26	26	34
p	0,26	0,32	0,32	0,39

Параметри розподілу бутанолу-1, що опубліковані в літературі, представлені в табл. 3.7. Манабе та Кода [155] теоретично оцінили також параметри залежності K_x від мольних часток мономерно розчиненої ПАР (що відповідають ККМ) та спирту у водній (об'ємній) фазі. За цією залежністю встановлено, зокрема, що ККМ залежить лише від складу міцел, $x_{\text{РОН}}$, і не залежить від довжини вуглеводневого ланцюга молекул спирту.

Таким чином, індикаторний метод оцінки розподілу бутанолу-1 дозволяє одержати результати, що узгоджуються з параметрами розподілу, встановленими більш прямими інструментальними методами. Втім, слід зазначити, що високі значення $x_{\text{РОН}}$ свідчать про принципові зміни в структурі міцел НаДС при солюбілізації бутанолу-1. Фактично, невелика кількість молекул ПАР утримує значну кількість молекул бутанолу-1, скріплюючи молекули спирту в один агрегат.

Параметри розподілу бутанолу-1 між водною та міцелярною фазами

Посилан.	c (NaДС)	c (РОН)	Метод	Параметр розподілу
[119]	0,05 М	< 0,9 М	розчинність бутанолу-1, ГРХ	$K = 1,08 \text{ М}^{-1}$
[156, 157]	0,02 – 0,1 М (LiДС)	> 1 М		$K_x = 42,2$ ($K = 0,8 \text{ М}^{-1}$)
[124]		0,33 моль/кг	залежність ККМ від складу системи	$K_x = 89$
[158]		$x_{\text{РОН}}=0,5$	розрахунок (підхід оптимального розміру міцел)	$K_x = 116$
[159-161]	0,04 М		ГХ	$K_x = 300$
[162]	0,08 – 0,35 М	0,02695 М	калориметрія (визначення т/д функцій переносу бутанолу-1 між фазами)	$K_r = 37 \pm 2$
[128]	0,04 моль/кг $I = 0,4$ моль/кг	0,5 моль/кг	виміри коефіцієнтів самодифузії, SANS	$p = 0,15 - 0,20$
[163]	0,24 М	0,06 М		$p = 0,44 \pm 0,06$ ($K_r = 13 \pm 4$)
[123]	0,015 М	$\leq 0,218$ М	гасіння флуоресценції	$K = 4,7 \text{ М}^{-1}$
[126]	0,0316 М	0,764 М		$K = 1,01 \text{ М}^{-1}$
дисер. дослідж.	0,02 М	0,8 М	розрахунковий з використанням індикаторів	$K = 1,7 \pm 0,2 \text{ М}^{-1}$ $K_x = 96 \pm 13$ $K_r = 49 \pm 17$ $p = 0,32 \pm 0,08$

3.4 Розрахунок складу міцел в дисперсній системі вода – NaДС – пентанол-1 – NaCl

За методикою, описаною в попередньому підрозділі, була вивчена також міцелярна дисперсія на основі NaДС з добавками дещо більш гідрофобного спирту – пентанолу-1. Для дослідження були використані такі ж індикатори – N, N' -ди- n -октадецилродамін та нейтральний червоний. Спектри світлопоглинання N, N' -ди- n -октадецилродаміну в розчині, що містить змішані міцели NaДС – пентанол-1, представлені на рис. 3.10. Значення pK_a^{app} в такій системі становило $4,89 \pm 0,03$.

Повна характеристика поверхні змішаних міцел представлена в табл. 3.8. Залежність значень pK_a^{app} нейтрального червоного від логарифму іонної сили розчину та приклади спектрів світлопоглинання наведені у додатку Б (рис. Б4, Б5, табл. Б1). За розрахунками площ s_- та s'_- , встановлено, що на одну сульфатну групу припадає 6–7 молекул пентанолу-1. Схематично фрагмент міцелярної поверхні, відповідно до проведених розрахунків, показано на рис. 3.11. Параметри розподілу пентанолу-1 між водною та міцелярною фазами представлені в табл. 3.9.

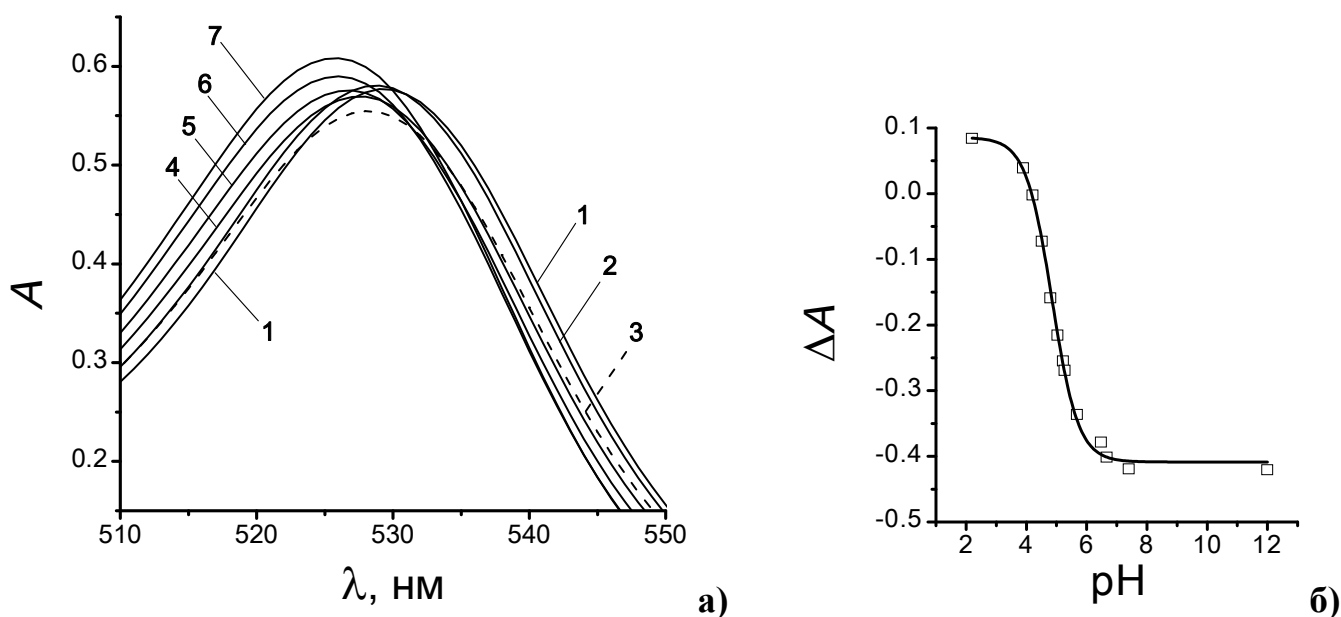


Рис. 3.10 Спектри поглинання N, N' -ди- n -октадецилродаміну у розчині 0,02 М NaДС та 0,20 М пентанолу-1; $I = 0,05$ М; рН = 2,2 (1), 4,21 (2), 4,52 (3), 4,80 (4), 5,27 (5), 6,48 (6), 7,4 (7); протонувана форма NB^+ : $\lambda_{\text{max}} = 529$ нм, рН = 2,2 (1); депротонувана форма B^\pm : $\lambda_{\text{max}} = 526$ нм, рН = 7,4 (7) (а). Залежність лінійної комбінації світлопоглинання від рН розчину для N, N' -ди- n -октадецилродаміну у розчині 0,02 М NaДС, $I = 0,05$ М (NaCl та буферна система), 0,20 М пентанолу-1; $\Delta A = A(535 \text{ нм}) + A(540 \text{ нм}) + A(545 \text{ нм}) - A(510 \text{ нм}) - A(515 \text{ нм}) - A(520 \text{ нм})$ (б).

**Характеристика поверхні індивідуальних міцел NaДС
та змішаних міцел NaДС – пентанол-1**

	сферична модель		циліндрична модель	
	0,02 М NaДС	0,02 М NaДС + 0,20 М пентанол-1	0,02 М NaДС	0,02 М NaДС + 0,20 М пентанол-1
$I, \text{М}$	0,054	0,060	0,054	0,060
$\Psi, \text{мВ}$	-58,0	-39,0	-58,0	-39,0
$q_s, \text{ел. зар. /нм}^2$	0,352	0,231	0,288	0,189
β	0,713	0,516	0,713	0,516
$s_-, \text{нм}^2$	0,815	–	0,996	–
$s'_-, \text{нм}^2$	–	2,10	–	2,56
x_{ROH}	–	0,857	–	0,880

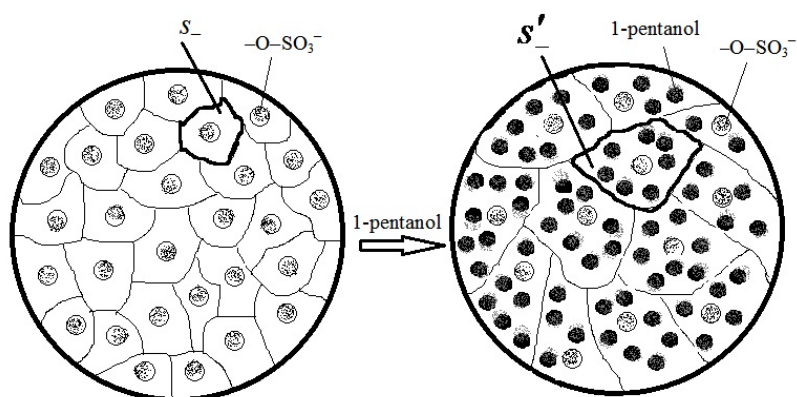


Рис. 3.11 Схематичне представлення фрагменту міцелярної поверхні у випадку індивідуальних міцел NaДС (зліва) та змішаних міцел NaДС – пентанол-1 (справа). Схема представляє розрахунки, проведені в даній роботі.

Характеристика розподілу пентанолу-1 між водною фазою та міцелярною псевдофазою (NaДС – пентанол-1)

	Сферична модель	Циліндрична модель
$[\text{ROH}_m]_f$	0,117 М	0,143 М
$[\text{ROH}_w]_f$	0,083 М	0,057 М
$K, \text{М}^{-1}$	10,32	15,39
K_x	570	860
K_r	140	250
p	0,59	0,72

Розподіл пентанолу-1 між водною та мицелярною фазами також добре вивчений різними методами. Результати вимірювань, представлені в літературі, зібрано в табл. 3.10. За різними методами оцінки розподілу пентанолу-1, значення K варіюються від $3,5 \text{ M}^{-1}$ до $13,0 \text{ M}^{-1}$ [157-160, 162-164], причому вищі значення константи рівноваги розподілу спостерігаються в системах з меншим вмістом спирту (невелика кількість малорозчинного у воді спирту добре поглинається псевдофазою). Слід підкреслити, що константи рівноваги розподілу пентанолу-1 дещо вищі, ніж відповідні константи для бутанолу-1, що пов'язано з довшим вуглеводневим радикалом пентанолу-1.

Таблиця 3.10

Параметри розподілу пентанолу-1 між водною та мицелярною фазами

Посил.	c (NaДС)	c (РОН)	Метод	Параметр розподілу
[128]	0,04 моль/кг $I = 0,4$ моль/кг	0,16 моль/кг	виміри коефіцієнтів самодифузії, SANS	$p = 0,35 - 0,40$
[165]	0,066 % (мас.)	0,027 % (мас.)		$p = 0,75$
[159]	0,04 М		ГХ	$K_x = 722$
[157]	0,02 – 0,1 М (LiДС)	$> 0,3$ М	розчинність бутанолу-1, ГРХ	$K_x = 212$ ($K = 3,8 \text{ M}^{-1}$)
[164]	0 – 0,05 М			$K_x = 190$
[164]	0 – 0,05 М 0,2069 М NaCl			$K_x = 220$
[162]	0,07 – 0,46 М	0,03 М	калориметрія (визначення т/д функцій переносу пентанолу-1 між фазами)	$K_r = 87 \pm 4$
[158]		$x_{\text{РОН}} = 0,55$	розрахунок (підхід оптимального розміру міцел)	$K_x = 304$

Додатково треба обговорити вибір нейтрального червоного як індикатора для оцінки ступеня зв'язування протионів у випадку мицелярного розчину NaДС з добавками пентанолу-1. А саме, якщо використати значення β , одержане за допомогою визначення pK_a^{app} гексаметокси червоного [34], рівноважні концентрації спирту, за сферичною моделлю, становитимуть, $[\text{РОН}_m]_f = 0,186 \text{ M}$, $[\text{РОН}_w]_f = 0,014$

$M, K = 67 \text{ M}^{-1}$. За циліндричною моделлю приходимо до неймовірного результату: $[\text{RON}_m]_f = 0,228 \text{ M}$ (при аналітичній концентрації пентанолу-1 $0,20 \text{ M}$). Це значення не має фізичного змісту і фактично означає, що весь введений в розчин пентанол-1 солюбілізується міцелами. Проти цього твердження свідчать літературні дані (див. табл. 3.10). Крім того, значення $s_- = 0,454 - 0,556 \text{ nm}^2$ (одержані з використанням гексаметокси червоного) виявляються суттєво нижчими, ніж наведені в літературі [126, 133], тому значення K , отримані з індикатором гексаметокси червоним, можуть виявитися недостовірними.

Висновки до розділу 3

1. Вивчені протолітичні рівноваги індикаторних барвників N, N' -ди- n -октадецилпродаміну, n -децилфлуоресцеїну, сольватохромного бетаїнового індикатору Райхардта, нейтрального червоного, метилового жовтого, хінальдинового червоного, псевдоізоціаніну та пінаціанолу в дисперсній системі вода – NaДС – бутанол-1, $0,80 \text{ M} - \text{NaCl}$. Як і індивідуальні міцели NaДС, змішані міцели NaДС – бутанол-1 виявляють сильний диференціюючий вплив на кислотну силу барвників. Значення ефектів середовища, $pK_a^{\text{app}} - pK_a^{\text{w}}$, варіюються від $+2,71$ до $-1,60$ в міцелах NaДС та від $+1,53$ до $-1,85$ в змішаних агрегатах ПАР – спирт. В цілому, введення бутанолу-1 в міцели NaДС призводить до збільшення кислотної сили барвників, причому pK_a^{app} зменшуються на $0,24 - 1,94$ од. pK_a .

2. За методом Геттінса були розраховані константи рівноваги, K , для процесів розподілу бутанолу-1 і пентанолу-1 між об'ємною та міцелярною (NaДС – спирт) фазами. Визначено, що для дисперсної системи вода – NaДС – бутанол-1, $0,80 \text{ M} - \text{NaCl}$ $K = 1,56 - 1,72 \text{ M}^{-1}$, для системи вода – NaДС – пентанол-1, $0,20 \text{ M} - \text{NaCl}$ $K = 10,3 - 15,4 \text{ M}^{-1}$. Визначення необхідних характеристик систем проводили за допомогою індикаторів N, N' -ди- n -октадецилпродаміну (електростатичний потенціал) та нейтрального червоного (ступінь зв'язування протионів). Розраховані значення константи рівноваги розподілу є близькими до значень, наведених в літературі, знайдених прямими інструментальними методами. В свою чергу, це вказує на

достовірність проміжних експериментальних (β , Ψ) і розрахункових величин (x_{ROH} , q_s), які використовувалися для розрахунку констант розподілу.

3. Індикаторним методом знайдено, що мольна частка спирту, x_{ROH} , в змішаних міцелах NaДС – спирт становить у випадку бутанолу-1 – 0,934, у випадку пентанолу-1 – 0,880. Ці значення є приблизно в 1,3 рази вищими, ніж вказані в літературі мольні частки, визначені іншими методами, що може бути пов'язано зі специфікою індикаторного методу, а саме з проникненням індикаторних зондів в міцелу.

4. Високі значення x_{ROH} вказують на суттєві зміни в структурі міцел при введенні спиртів: на кожен молекулу ПАР припадає 14 молекул бутанолу-1 або 7 молекул пентанолу-1. Такі зміни узгоджуються з вимірюваннями методом динамічного розсіювання світла – розміри міцел при введенні спиртів суттєво не змінюються.

5. В роботі розвинуто підхід до вивчення складу змішаних міцел ПАР-спирт індикаторним методом. За нахилом залежності pK_a^{app} нейтрального червоного від $c(\text{Na}^+)$, $\beta = -\partial(pK_a^{\text{app}})/\partial \log[\text{Na}_w^+]$, визначено, що в індивідуальних міцелах NaДС ступінь зв'язування протиіонів становить $\beta = 0,71 \pm 0,02$, в змішаних міцелах NaДС – 0,80 М бутанол-1: $\beta' = 0,39 \pm 0,03$, в змішаних міцелах NaДС – 0,20 М пентанол-1: $\beta' = 0,52 \pm 0,03$. Зменшення ступеня зв'язування при введенні спиртів зумовлено зміною структури міцел і зменшенням поверхневої густини заряду за рахунок нейтральних молекул спиртів.

6. Електростатичний потенціал шару Штерна, Ψ , знижується за абсолютною величиною на 26 мВ у випадку введення бутанолу-1, і на 19 мВ у випадку добавок пентанолу-1, порівняно з потенціалом індивідуальних міцел NaДС, що знайдено з використанням N , N' -ди- n -октадецилпропаміну як індикаторного зонду.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [32, 33, 144, 146, 147].

РОЗДІЛ 4

КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА КАТІОННИХ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІ (4-СТИРЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ)

4.1 Загальна характеристика полііонів полі (4-стиренсульфонату натрію) у водних розчинах

Концентровані (з концентрацією більшою ніж 0,04 М, див. пункт 1.1.1) розчини полі (4-стиренсульфонату натрію) (NaПСС) є забарвленими, оскільки розсіювання на макромолекулах стає суттєвим. Структурна формула NaПСС та спектри світлопоглинання розчину NaПСС при різних концентраціях представлені на рис. 4.1. В тому випадку, коли світлопоглинання розчину барвника стає порівняним з величиною світлопоглинання розчину NaПСС, спектрофотометричні вимірювання проводилися відносно розчинів порівняння, що містили NaПСС.

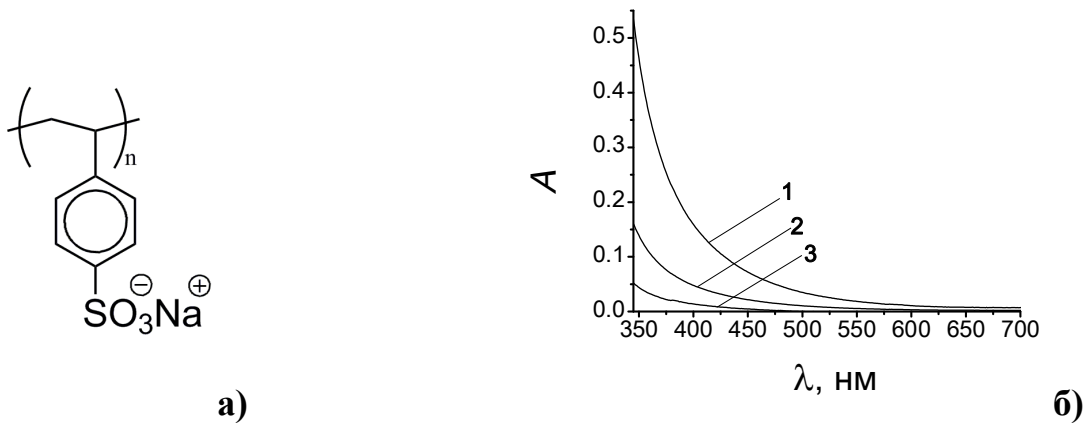


Рис. 4.1 Структурна формула NaПСС (а); спектри світлопоглинання розчину NaПСС при різних концентраціях поліелектроліту: 1 – $c(\text{NaПСС}) = 0,05 \text{ М}$, 2 – $0,015 \text{ М}$, 3 – $0,005 \text{ М}$, система порівняння – дистильована вода, довжина кювети становила 1 см [85] (б).

Більш детально розсіювання світла на полііонах NaПСС у водних розчинах, зокрема в присутності солей хлориду натрію, іодиду тетрабутиламонію, броміду тетраетиламонію, а також бутанолу-1, вивчалось методом динамічного розсіювання світла. Одержані значення розмірів (діаметр еквівалентної сфери) і коефіцієнтів дифузії представлено в табл. 4.1.

Насамперед розглянемо систему вода – NaПСС – NaCl. Слід зазначити, що обробка результатів методом аналізу кумулянтів (результатами якого є Z-середні значення коефіцієнтів дифузії та розмірів частинок) в більшості випадків має низьку якість, тому для оцінки розмірів частинок ми використовували розподіли розмірів частинок за інтенсивністю, об'ємом та числом частинок. При високій концентрації поліелектроліту (та високій іонній силі), розмір полііонів виявляється дещо нижчим (за числом частинок). Розподіли розмірів частинок в різних умовах представлено на рис. 4.2 та в додатку В (рис. В1, В2).

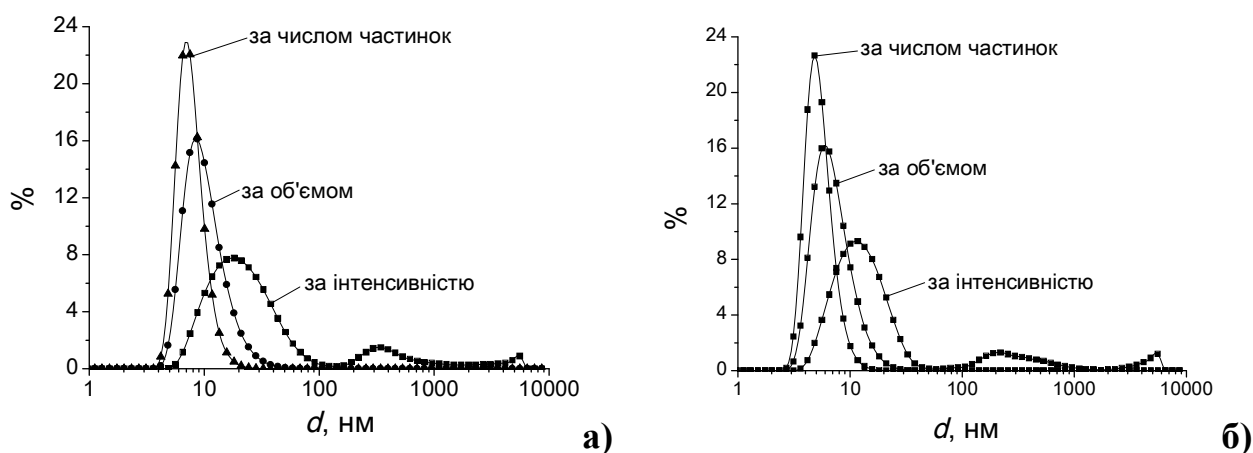


Рис. 4.2 Розподіл розмірів полііонів за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в розчині NaПСС з концентрацією 0,001 М в присутності 0,05 М NaCl (а); в розчині NaПСС з концентрацією 0,07 М в присутності 1,0 М NaCl (б).

Отже, в розчині NaПСС присутні частинки розміром близько десятка нанометрів, з невеликою домішкою частинок зі значно більшим діаметром. Ці крупні частинки можуть бути або агрегатами полііонів [11], або домішками поліелектроліту з вищою молекулярною масою. Однак, в присутності 0,02 М іодиду тетрабутиламонію частинок з розміром 200 – 300 нм не спостерігається (рис. 4.3). Це вказує на те, що частинки з таким розміром в інших системах на основі NaПСС є агрегатами полііонів, які розпадаються при адсорбції гідрофобних тетрабутиламонієвих катіонів на поверхні поліелектроліту.

Розміри (d , нм) полііонів NaПСС у водних розчинах в присутності іонних та неіонних добавок; результати аналізу кумулянтів (гідродинамічний діаметр, $d_{Z\text{-ave}}$, та коефіцієнт дифузії, D) вказані тільки у випадку високої якості такої обробки експериментальних даних [73]

$c(\text{NaПСС}), \text{M}$	$c(\text{NaCl}), \text{M}$	$d_{\text{Інтенсивність}}$	$d_{\text{Об'єм}}$	$d_{\text{Число частинок}}$	$d_{Z\text{-ave}}$	$D \times 10^7, \text{cm}^2/\text{c}$
0.001	0	30 ± 6	$5,2 \pm 1,2$	$3,7 \pm 0,9$	–	–
	0,001	27 ± 4	9 ± 3	$5,3 \pm 1,5$	20,0	2,5
	0,01	23 ± 4	12 ± 3	$7,1 \pm 1,7$	20,7	2,4
	0,05	$19,1 \pm 1,8$	$11,9 \pm 1,7$	$7,9 \pm 0,9$	$20,5 \pm 0,1$	$2,39 \pm 0,01$
	0,20	$16,6 \pm 2,1$	$9,5 \pm 1,0$	$7,1 \pm 1,0$	–	–
	2	$12,2 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,8$	$7,4 \pm 1,1$	–	–
0.003 + 0.8 M бутанол-1	0,013	$27,5 \pm 0,98$	19 ± 4	$8,3 \pm 1,4$	–	–
	0,045	$27,5 \pm 2,7$	$19,1 \pm 3,5$	$10,1 \pm 1,5$	$27,3 \pm 2,0$	$1,80 \pm 0,12$
	0,05	26 ± 3	$18,5 \pm 2,6$	$10,2 \pm 1,4$	$25,5 \pm 1,2$	$1,92 \pm 0,09$
	0,20	$24,2 \pm 1,7$	$19,8 \pm 2,3$	$10,5 \pm 1,0$	$25,5 \pm 1,5$	$1,90 \pm 0,11$
0.001	0,02 (But_4N^+)	$24,1 \pm 0,8$	$15,9 \pm 1,6$	$9,0 \pm 1,0$	$20,4 \pm 0,5$	$2,42 \pm 0,06$
0.001	0,02 (Et_4N^+)	$34,7 \pm 1,5$	28 ± 5	$7,9 \pm 1,0$	$37,0 \pm 1,0$	$1,33 \pm 0,04$
0,07	1	$13,4 \pm 0,6$	$8,2 \pm 0,7$	$5,5 \pm 1,8$	$14,2 \pm 0,4$	$3,13 \pm 0,09$
0,00049	0,001	–	–	–	$23,4^l$	$2,07^l$
	0,15	–	–	–	$27,6^l$	$1,76^l$
0,0025	0,001	–	–	–	$13,8^l$	$3,53^l$

^l – за посиланням [26].

Адамчик зі співавторами [26] також одержали значення гідродинамічного діаметру методом динамічного розсіювання світла (див. табл. 1.1), які є близькими до значень, одержаних в даній роботі (Z-середні значення коефіцієнтів дифузії та розмірів частинок, або розмір частинок за розподілом за інтенсивністю). У згаданій статті використовувалися виключно дані аналізу кумулянтів, що обмежує використання одержаних Адамчиком та співавторами даних для порівняння. Тим не менше, чисельне моделювання, проведене Адамчиком та співавторами [26], приводить до наступного висновку: гідродинамічний діаметр має становити 21,4 нм для циліндричної форми полііона, 24,6 нм – для напів-кола, 32,6 – для кола (тороїда). Таким чином, згідно з їхніми ж експериментальними даними, полііони мають конформацію стержня при низьких іонних силах і згортаються до конформації «підкови» при підвищенні іонної сили.

З іншого боку, Павлов зі співавторами [25, 166] визначив внутрішню в'язкість розчинів NaПСС з різними молекулярними масами. Використовуючи залежність гідродинамічного об'єму від молекулярної маси, було знайдено, що макромолекули NaПСС можуть мати будь-яку з відомих для полімерів рівноважну жорсткість. Так в розчині без добавок солі, жорсткість полііонів NaПСС відповідає дуже жорстким лінійним полісахаридним структурам, а при додаванні 4,17 М NaCl полііони NaПСС є подібним до глобулярних білків [166].

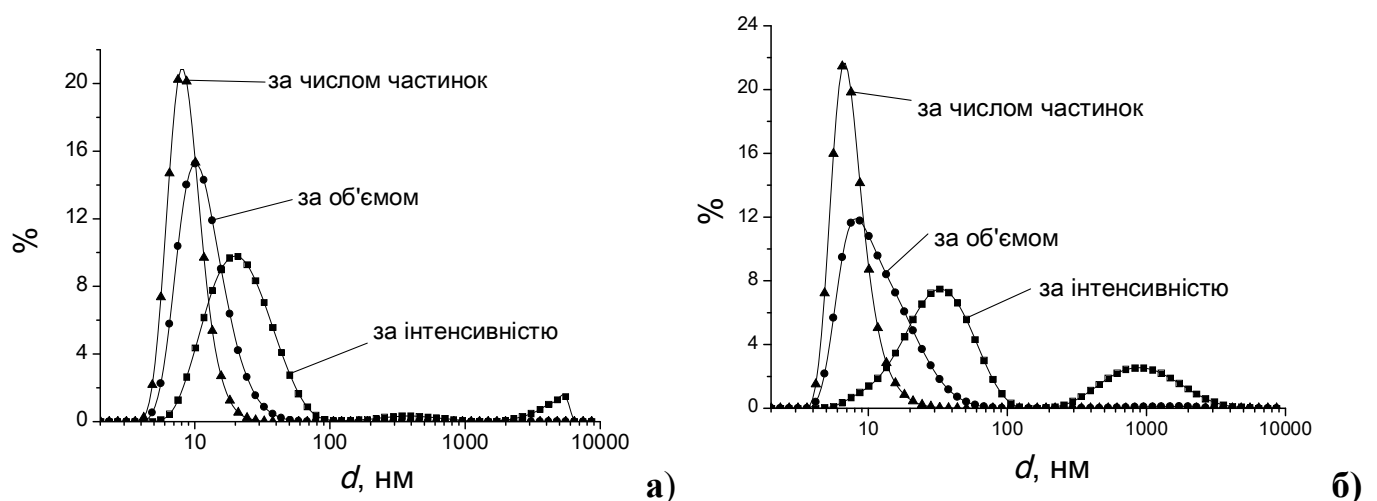


Рис. 4.3 Розподіл розмірів полііонів за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в розчині NaПСС з концентрацією 0,001 М з добавкою 0,02 М But₄NI (а) та 0,02 М Et₄NBr (б) [97].

Таким чином, застосування методу динамічного розсіювання світла обмежене несферичністю частинок, що, зокрема, може приводити до уявної полідисперсності. З іншого боку, як було показано в першому розділі, цей метод широко застосовується для визначення коефіцієнтів дифузії полііонів у водних розчинах [25-28]. Тому важливо розглядати дані, наведені в табл. 4.1, не як абсолютні величини, а з огляду на зміни, що спричинені варіюванням тих чи інших концентраційних умов. На рис. 4.4 представлено залежності розмірів полііонів від концентрації солі, визначені за допомогою розподілів за інтенсивністю та за числом частинок. З огляду на розподіли за числом частинок при іонній силі, що перевищує 0,003 М, розмір полііонів залишається постійним. За розподілами за інтенсивністю розмір полііонів трохи зменшується при збільшенні іонної сили, при чому напівширина розподілів також зменшується при переході до високих іонних сил. Таку різницю в залежностях розміру полііонів від іонної сили можна пояснити несферичністю полііонів, а також взаємодією між полііонами. Більш витягнута макромолекула рухається повільніше, тому розмір за інтенсивністю при малих іонних силах є відносно великим. Згортання макромолекули приводить до прискорення їх руху, розмір зменшується. Щодо розподілу за числом частинок, то можна припустити, що середній розмір збільшується з підвищенням іонної сили, оскільки форма полііону стає більш сферичною, а отже середній розмір (за довжиною та шириною) підвищується. Однак, перерахунок розподілу за інтенсивністю на розподіл за числом частинок може викликати появу артефактів, оскільки для правильного перерахунку необхідно насамперед, щоб частинки були сферичними.

Згортання макромолекул і відповідне зменшення їх розмірів підтверджується також вимірами в'язкості розчину NaПСС з концентрацією 0,001 М. У розчині без добавки солі в'язкість розчину $\eta = 9,288 \times 10^{-4}$ Па с, при концентрації хлориду натрію 0,0005 М $\eta = 9,194 \times 10^{-4}$ Па с. Подальше збільшення концентрації солі до 0,001 М та 0,01 М викликає зменшення в'язкості до $9,131 \times 10^{-4}$ Па с та $9,005 \times 10^{-4}$ Па с, відповідно. При концентрації NaCl 0,1 М $\eta = 9,026 \times 10^{-4}$ Па с, що трохи перевищує значення при 0,01 М NaCl. Це може бути пов'язано з використанням в розрахунках густини води ($997,048 \text{ кг/м}^3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$), без врахування змін густини за

рахунок розчинення солі та поліелектроліту. Однак загальна тенденція до зменшення в'язкості розчину при підвищенні концентрації вказує на те, що полііони стають більш сферичними, що збільшує швидкість їх дифузії.

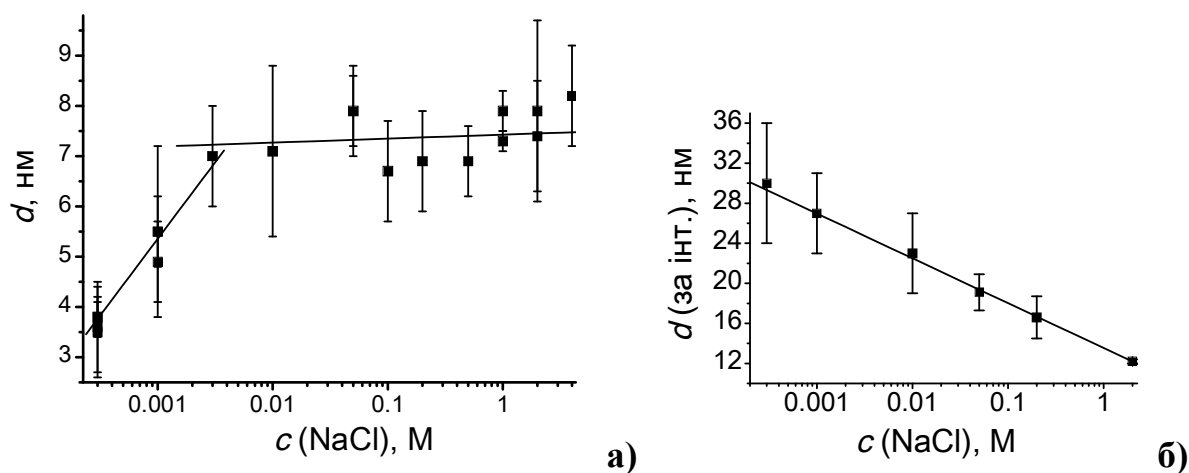


Рис. 4.4 Залежність розміру полііонів від концентрації NaCl, c (NaПСС) = 0,001 М: за числом частинок (а) та за інтенсивністю розсіювання (б).

Додавання тетра-*n*-алкіламонієвих солей приводить до деяких змін в стані полііонів (рис. 4.3). Якість результатів аналізу кумулянтів є в цьому випадку значно вищою, ніж в присутності NaCl. Розміри полііонів (за числом частинок) в присутності тетра-*n*-алкіламонієвих солей є близькими до тих, що спостерігаються у випадку NaCl, однак з розподілу за інтенсивністю полііонів в системі вода – NaПСС – Et₄NBr виникає, що розмір полііонів дещо збільшується. Такі зміни в розподілах за розмірами вказують на сильну адсорбцію тетра-*n*-алкіламонієвих іонів полііонами. Можливо, це відбувається аналогічно до процесів у міцелярних системах, в яких параметри селективності But₄N⁺ та Et₄N⁺ становлять 125±5 та 22±3, відповідно (параметр селективності Na⁺ дорівнює 1) [167].

Вплив бутанолу-1 на розподіл полііонів NaПСС за розмірами не є чітко вираженим (додаток В, рис. В2). Розміри частинок є дещо вищими у присутності бутанолу-1, як за інтенсивністю, так і за числом частинок. Однак, в таких системах якість результатів аналізу кумулянтів є високою, що може вказувати на більш

сферичну конформацію полііону. Очевидно також, що має місце взаємодія між полііонами та молекулами спирту.

Важливою характеристикою полііонів, як і міцел, є електрокінетичний потенціал, або ζ -потенціал, за змінами якого можна оцінювати зміни поверхневого потенціалу. В даному дослідженні ζ -потенціал визначали методом динамічного розсіювання світла за допомогою приладу Zetasizer ZS Nano Malvern Instruments. Для обчислень ζ -потенціалу, було використане рівняння Генрі з використанням наближення, запропонованого Ошиною [168]. Рівняння (4.1) та (4.2) були використані для обчислень:

$$\zeta = u_e \frac{3\eta}{2\varepsilon_w \varepsilon_0} \times f^{-1}, \quad (4.1)$$

де u_e – електрофоретична рухливість, η – в'язкість середовища, ε_w – відносна діелектрична проникність води, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$. Функцію f розраховували за рівнянням:

$$f = 1 + 0,5 \times \left[1 + \frac{2,5}{kr(1 + 2 \exp(-kr))} \right]^{-3}, \quad (4.2)$$

де k – обернена дебаївська довжина, r – радіус полііона, що був визначений для кожного випадку окремо методом динамічного розсіювання світла як радіус еквівалентної сфери. За концентраційними умовами експерименту в дисертаційному дослідженні значення функції f є близьким до одиниці.

Отже, у розчинах з концентраціями 0,001 М, 0,01 М і 0,1 М NaПСС ζ -потенціал становить -44 ± 4 , -36 ± 6 і -20 ± 2 мВ, відповідно. В розчині, що містить 0,001 М NaПСС та 0,002 М NaCl, $\zeta = -28 \pm 3$ мВ. Підвищення концентрації солі до 0,01 М і вище унеможливило вимірювання ζ -потенціалу через осадження поліелектроліту під час вимірювання. Проте, при збільшенні концентрації NaПСС до 0,01 М та 0,01 М NaCl $\zeta = -26 \pm 2$ мВ. У розчині NaДС концентрації 0,02 М в присутності 0,01 М NaCl ζ -потенціал міцел становить -92 ± 4 мВ. Таким чином, ймовірно, поверхневий потенціал полііонів також значно нижчий (за абсолютною

величиною), ніж поверхневий потенціал міцел ПАР, про що можна судити за змінами електрокінетичного потенціалу.

Прийнятим критерієм полярності різних середовищ, включаючи колоїдну псевдофазу, є параметр полярності Райхардта $E_T(30)$ [$=28591/\lambda_{\max}$, нм] та нормалізований параметр полярності Райхардта E_T^N , які розраховують за спектральними характеристиками стандартного сольватохромного індикатору Райхардта, 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)-2,6-дифеніл феноляту [34, 169]:

$$E_T^N = 0,03086 \times E_T(30) - 0,9475. \quad (4.3)$$

Ньюман зі співавторами [88] визначили, що $E_T(30) = 59,3$ ($E_T^N = 0,882$) і $E_T(30) = 58,7$ ккал/моль ($E_T^N = 0,864$) в розчинах з концентраціями NaПСС 0,03 та 0,1 М, відповідно. В даному дослідженні ми також оцінили вказані параметри при концентраціях NaПСС 0,002 М та 0,01 М. Значення $E_T(30)$ склали, відповідно, 59,9 ккал/моль та 58,3 ккал/моль. Нормалізовані параметри полярності становили 0,901 та 0,852, відповідно. В додатку В (табл. В2) наведені довжини хвиль максимумів поглинання бетаїну Райхардта у вказаних системах. Значення E_T^N в середовищі розчину NaПСС виявляються дещо вищими, ніж у випадку міцел NaДС, в яких $E_T^N = 0,828$. Це означає, що мікрооточення бетаїну Райхардта є більш гідратованим у випадку псевдофази NaПСС.

4.2 Зв'язування індикаторних барвників з полііонами NaПСС

Значення pK_a^{app} індикаторних барвників розраховували за рівн. (1.28), оскільки цей підхід вже був застосований до гідрофільних дисперсій на основі поліелектролітів [87, 92]. Приймається, що кислотно-основна пара $H_iV^z/H_{i-1}V^{z-1}$ має поліелектролітне мікрооточення [92], натомість активність іонів водню визначається в водній фазі, а не на поверхні колоїдних частинок. Крім того, абсолютне значення ефекту середовища, яке можна розрахувати за формулою (1.31), дорівнює «білковій помилці» визначення рН в присутності природніх розчинних

поліелектролітів, наприклад, білка овальбуміну, що була описана ще в першій половині ХХ століття [170, 171]. Розглянемо цей підхід детальніше. Значення рН розчину, одержане спектрофотометричним методом, pH_x , можна знайти за рівн. (4.4), використовуючи відоме значення pK_a^w та індикаторне відношення (відношення концентрації протоненованої форми до депротоненованої):

$$pH_x = pK_a^w - \log \frac{[H_i B^Z]_t}{[H_{i-1} B^{Z-1}]_t} \quad (4.4)$$

Рівн. (4.4) є «оберненим» до рівн. (1.28), оскільки в даному випадку pH_x виявляється уявною величиною рН (аналогічно до pK_a^{app}): pK_a^w характеризує барвник в водному середовищі, тоді як відношення концентрації протоненованої форми до депротоненованої визначається спектрофотометрично в колоїдній фазі, де і перебуває індикатор. Тому можна записати рівн. (4.5), підставивши значення pH_w з рівн. (1.28):

$$pH_x - pH_w = \Delta pH = pK_a^w - pK_a^{app}, \quad (4.5)$$

де ΔpH – «білкова помилка». Слід звернути увагу, що pH_x не є значенням кислотності на поверхні колоїдних частинок в загальному випадку. pH_x дорівнює рН поверхні, pH_s , тільки в тому, якщо вплив поліелектроліту як неводного середовища, що виражається коефіцієнтами активності переносу з води у псевдофазу, є незначним порівняно з електростатичним впливом полііонів, що показано за допомогою рівн. (4.6) та (4.7) [34]:

$$pH_x - pH_w = -\log \frac{{}^w \gamma_B^{non-aq}}{{}^w \gamma_{HB}^{non-aq}} + \frac{\Psi F}{2,303 \times RT}, \quad (4.6)$$

$$pH_s - pH_w = \log {}^w \gamma_{H^+}^{non-aq} + \frac{\Psi F}{2,303 \times RT}, \quad (4.7)$$

де ${}^w \gamma_i^{non-aq}$ – коефіцієнти активності переносу з води у псевдофазу (неводне середовище) для іона i .

Індикаторні барвники, значення pK_a^{app} яких визначали в даній роботі в дисперсній системі на основі NaПСС, були різного зарядного типу та хімічної структури. В загальному випадку вибір катіонних барвників обумовлений значним впливом на їх кислотну силу дисперсних систем, псевдофаза яких складається з негативно заряджених частинок, зокрема міцелярних розчинів аніонних ПАР, що описано в розділі 3. Очевидно, що позитивний заряд іонів барвника приводить до зв'язування з протилежно зарядженим полімерним ланцюгом. З іншого боку, всі вивчені барвники були розчинними у воді. Водонерозчинні барвники з довгими гідрофобними вуглеводневими радикалами було неможливо використати в нашому дослідженні, оскільки солюбілізації колоїдними частинками, як це відбувається у випадку міцел ПАР [33, 34, 127], не спостерігається в розчині NaПСС. Нерозчинність гідрофобних хромофорних реагентів у розчині поліелектроліту, очевидно, зумовлена відсутністю вуглеводневого ядра у частинок дисперсної фази. Подібні ефекти спостерігаються для поліелектролітних щіток, де гідрофобне полістиренове ядро виявляється недоступним для іонів та молекул індикатора [172].

Таким чином, у розчині NaПСС були вивчені протолітичні рівноваги індикаторів з типом заряду $+/0$: нейтрального червоного та метилового жовтого. Схема їх іонізації була показана на рис. 3.1 **а), б)**. Також були досліджені три дикатіонні барвники (тип заряду $2+/+$), протолітичні властивості яких в міцелярному середовищі також були описані в попередньому розділі (див. рис. 3.1 **д-є**). Оскільки використання родамінового барвника *N, N'*-ди-*n*-октадецилродаміну виявилось неможливим у гідрофільній дисперсії NaПСС, для оцінки впливу псевдофази на барвники з типом заряду $+/\pm$ було обрано добре розчинний у воді родамін Б (див. нижче). Схема його іонізації представлена на рис. 4.5. Також були досліджені протолітичні рівноваги моно-катіонного індикатора акридинового оранжевого (рис. 4.6), оскільки для нього $pK_a^w = 10,4$ [116], тобто є найвищим зі значень pK_a^w для використаних індикаторів.

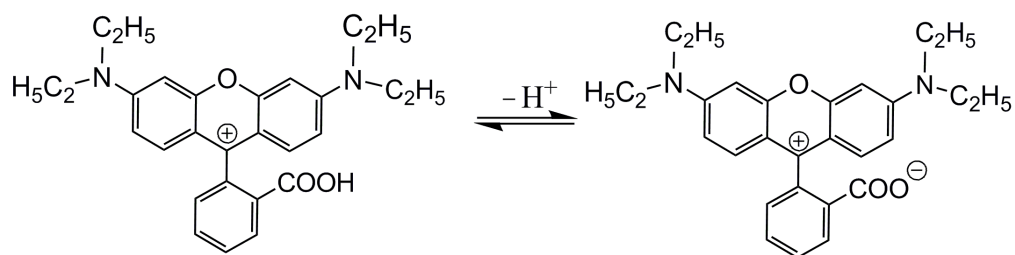


Рис. 4.5 Схема іонізації родаміну Б.

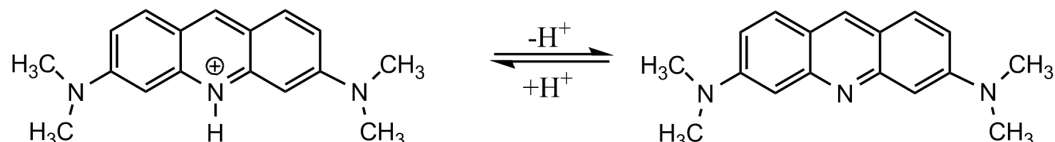


Рис. 4.6 Схема іонізації акридинового оранжевого.

4.2.1 Метахромазія як інструмент підтвердження зв'язування барвників з полііоном та як фактор, що ускладнює визначення pK_a^{app}

Центральною задачею дисертаційної роботи було визначення показників уявних констант іонізації індикаторних барвників, які вказані вище, в підрозділі 4.2, що є зв'язаними з полііонами NaПСС, та порівняння одержаних pK_a^{app} з відповідними значеннями у міцелярному середовищі NaДС, які було представлено у попередньому розділі. Ефекти середовища у міцелярній дисперсній системі були визначені при таких концентраційних умовах, які унеможливають присутність більш, ніж однієї молекули індикатора в міцелі, тобто індикатор виявляється ізольованим. Отже, у середовищі розчину NaПСС було проведено варіювання відношення концентрації поліелектроліту до концентрації барвника, $P : D$, з метою визначення концентраційних умов, що забезпечували б ізоляцію молекул барвника один від одної. Збільшення $P : D$ до значного перевищення концентрації поліелектроліту над концентрацією барвника (наприклад, до $P : D = 100$, при чому концентрація мономерів поліелектроліту є в 100 разів вищою, ніж концентрація барвника) не обов'язково приводить до достатньої відстані між іонами барвника на полііоні, оскільки для полііонів характерне явище кооперативної агрегації барвника – на полімерному ланцюгу зв'язуються області скупчення молекул барвника.

Агрегація молекул хромофорних реагентів (стекінг) зумовлює виникнення явища метакромазії – появи нової смуги у спектрі світлопоглинання, відмінної від смуги поглинання індикатора у мономерній формі. Метахроматичний ефект виникає внаслідок агрегування молекул барвника завдяки взаємодії з біополімерами чи синтетичними поліелектролітами, а також при концентруванні розчину [52, 75, 78, 79].

Таким чином, вивчення змін у спектрах світлопоглинання з огляду на виникнення нових смуг має значення для встановлення зв'язування барвника, а також для виключення димерів та більш складних агрегатів з подальшого дослідження кислотно-основних властивостей хромофорних реагентів.

Метахроматичні зміни в спектрах світлопоглинання спостерігалися для протонованої форми нейтрального червоного і акридинового оранжевого та депротонованої форми псевдоізоціаніну та пінаціанолу, тобто для моно-катіонних форм індикаторів. Спектри світлопоглинання розчинів, в яких при фіксованих невеликих значеннях $P : D$ (1-5) утворюються агрегати (J-, H-, димери), показано на рис. 4.7 – 4.10. Слід зазначити, що виникнення J-агрегатів псевдоізоціаніну спостерігалось раніше в розчинах аніонних ПАР при домашельярних концентраціях [173]. Вивчення характерних змін у спектрах світлопоглинання дозволяє вивчити стехіометрію комплексу поліелектроліт – барвник [44, 45, 48, 52, 55-57, 59] та обрати умови визначення pK_a^{app} . Покажемо це на прикладі моно-катіонних барвників нейтрального червоного та акридинового оранжевого. При зростанні концентрації поліелектроліту до значення $P : D$, близького до одиниці, відбувається поступовий короткохвильовий зсув довжини хвилі максимуму світлопоглинання і зменшення інтенсивності світлопоглинання. Такі зміни і зумовлені утворенням димерів у випадку акридинового оранжевого та більш високомолекулярних агрегатів у випадку нейтрального червоного [75, 78]. Подальше збільшення концентрації поліелектроліту зумовлює відновлення спектру мономерної форми барвника, однак максимум світлопоглинання у цьому випадку є відмінним від того, що спостерігається для розчину барвника у воді. Таким чином, надлишок мономерів поліелектроліту приводить до деагрегації молекул барвника, які тим не менше

залишаються зв'язаними (асоційованими) полііоном. Стехіометрія метахроматичного комплексу поліелектроліт – барвник була визначена за допомогою значень світлопоглинання при довжинах хвиль, що відповідають максимальним змінам світлопоглинання, тобто для нейтрального червоного при 530 нм, для акридинового червоного при 490 нм [55]. Кількість мономерів поліелектроліту, що доводиться на одну молекулу барвника, було знайдено з залежності коефіцієнту молярного світлопоглинання від $P : D$, шляхом екстраполяції двох лінійних ділянок залежності (рис. 4.11). Для обох барвників стехіометрія комплексу поліелектроліт – барвник виявилася близькою до 1 : 1, що відповідає відносно жорстким і витягнутим макромолекулам [55]. Для псевдоізоціаніну та пінаціанолу ситуація є подібною, метахроматичні смуги світлопоглинання відповідають J- та H-агрегатам, які розпадаються при високих $P : D$.

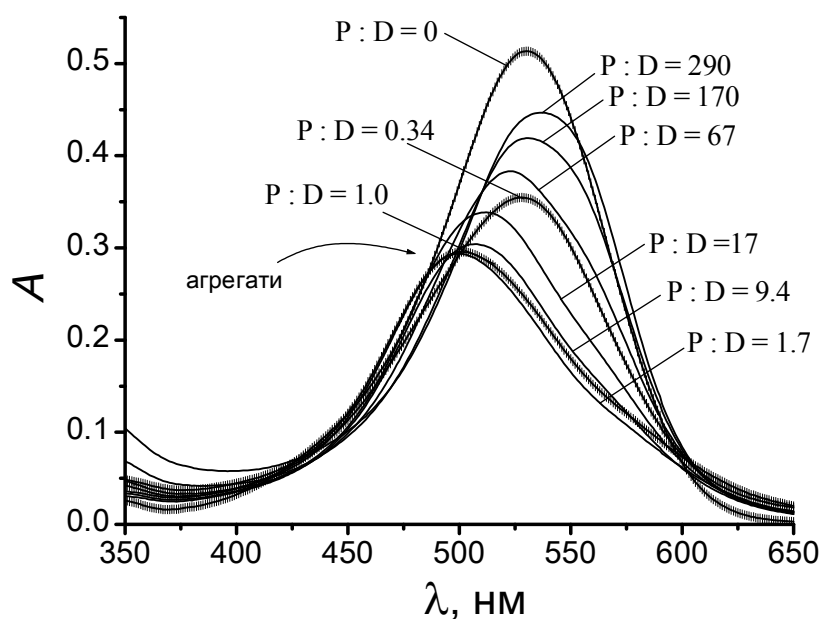


Рис. 4.7 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в середовищі розчину NaPCC при різних значеннях $P : D$ при рН 2,0 (катіонна форма барвника); c (барвник) = $2,98 \times 10^{-5}$ М; при $P : D = 0$ $\lambda_{max} = 530$ нм. Основною смугою спектру світлопоглинання при $P : D = 1,0$ і $1,7$ є смуга агрегатів (димерів), при $P : D = 290$ – смуга світлопоглинання мономерів.

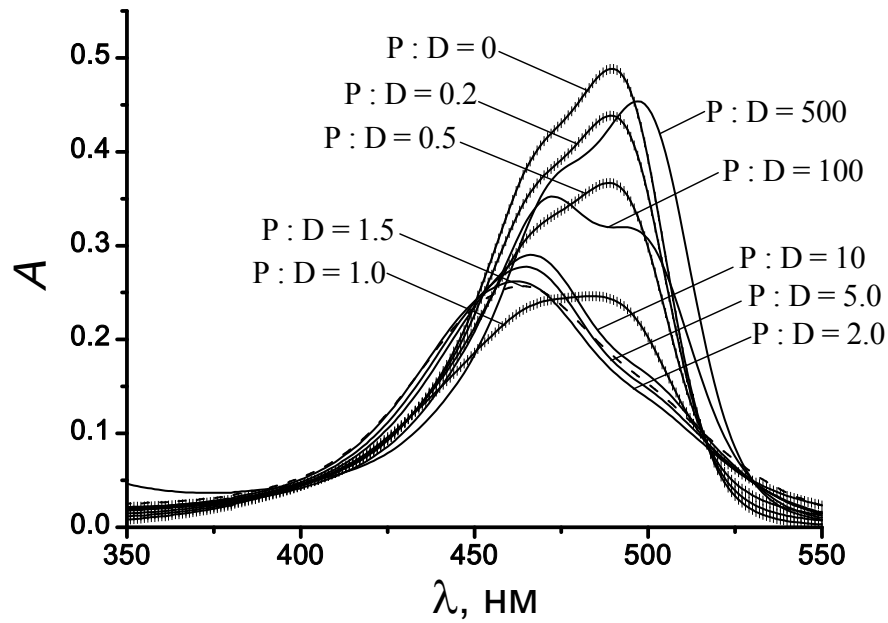


Рис. 4.8 Спектри світлопоглинання акридинового оранжевого в середовищі розчину NaPCC при різних значеннях P : D при рН 7,0 (катіонна форма барвника), c (барвник) = $9,5 \times 10^{-6}$ М, при P : D = 0 λ_{\max} = 490 нм.

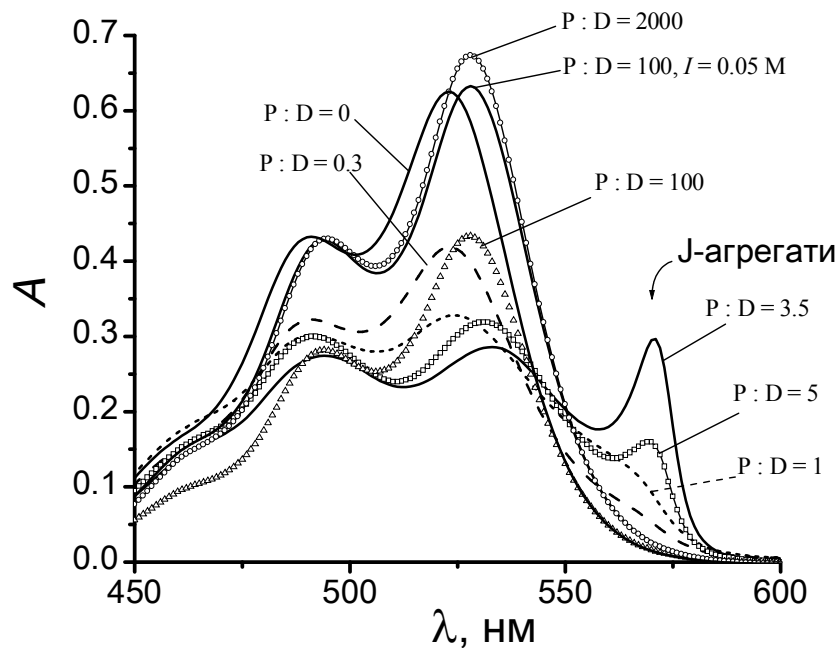


Рис. 4.9 Спектри світлопоглинання псевдоізоціаніну в середовищі розчину NaPCC при різних значеннях P : D при рН 7,0 (катіонна форма барвника); c (барвник) = $9,6 \times 10^{-6}$ М.

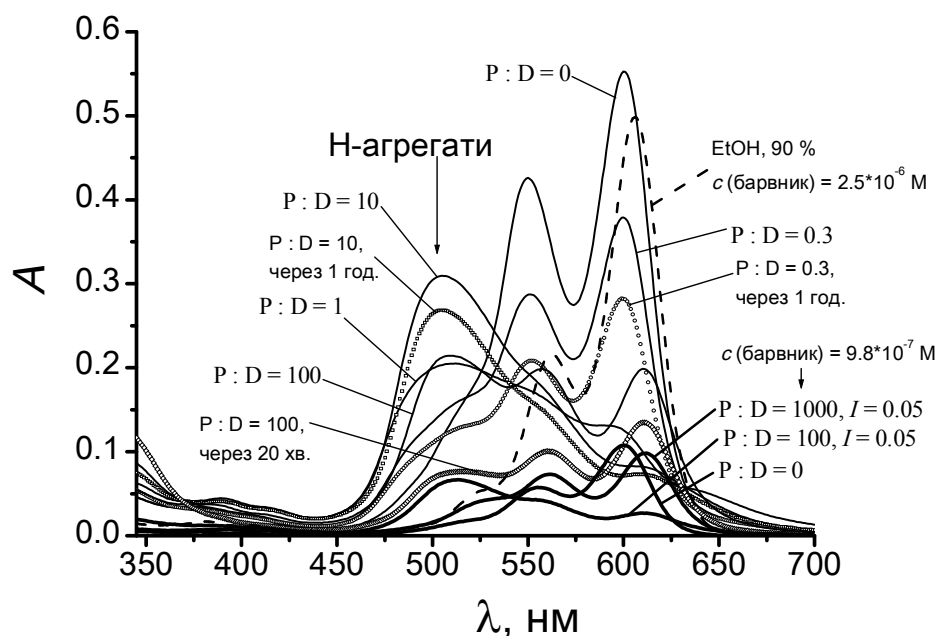


Рис. 4.10 Спектри світлопоглинання пінаціанолу в середовищі розчину NaPCC при різних значеннях $P : D$ при рН 2,0 (катіонна форма барвника); c (барвник) = $6,1 \times 10^{-6}$ М, якщо не вказано інакше.

Для метилового жовтого поява нових смуг світлопоглинання не характерна (рис. 4.12), однак повністю виключати взаємодію між молекулами барвника не можна, оскільки при низьких значеннях $P : D$ кількість мономерів поліелектроліту є порівняною з концентрацією барвника.

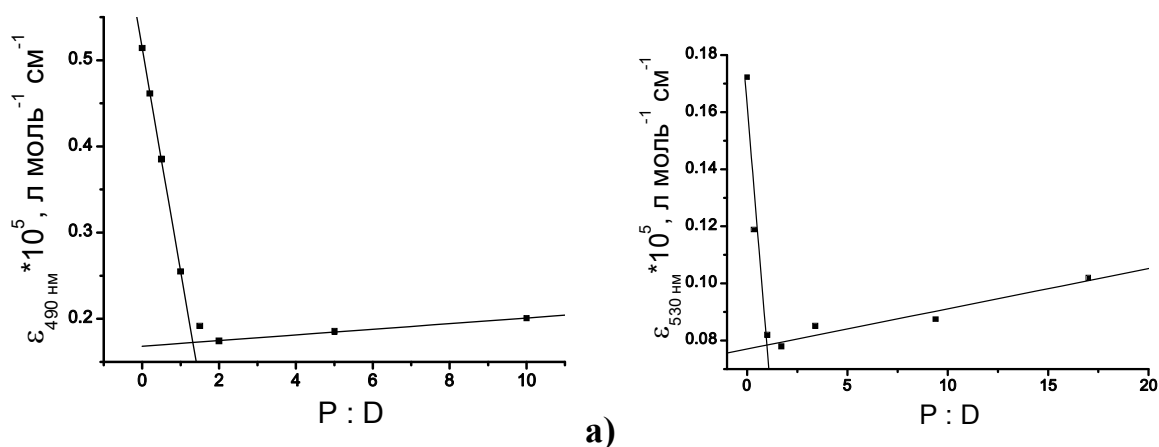


Рис. 4.11 Визначення стехіометрії асоціатів NaPCC – акридиновий оранжевий (а) та NaPCC – нейтральний червоний (б), ϵ – коефіцієнт молярного світлопоглинання.

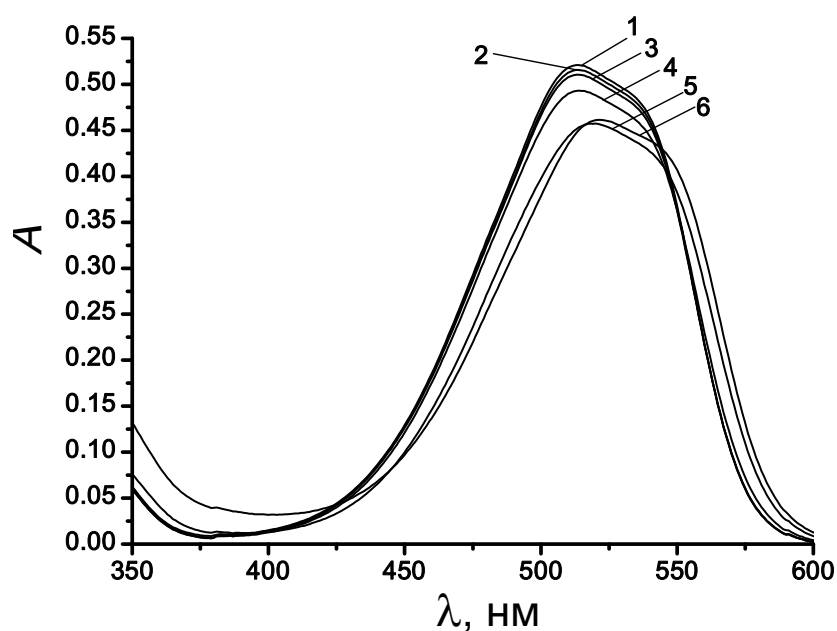


Рис. 4.12 Спектри світлопоглинання метилового жовтого в середовищі розчину NaPCC при різних P : D при рН 1,3; c (барвник) = $1,78 \times 10^{-5}$ М; λ_{\max} при P : D = 0 становить 514 нм; 1 – P : D = 0, 2 – P : D = 0,1, 3 – P : D = 1,0, 4 – P : D = 10, 5 – P : D = 100, 6 – P : D = 490.

Особливості спектрів світлопоглинання родаміну Б необхідно розглянути більш детально. Зокрема, Морено-Вілослава зі співавторами вивчали зв'язування родаміну Б полііонами NaPCC з такою ж молекулярною масою, як і у даному дисертаційному дослідженні, застосовуючи методи діафільтрації, видимої та ЯМР спектроскопії [174]. Згідно з даними, одержаними методом діафільтрації, при рН 2,0 (катіонна форма родаміну Б) високий ступінь зв'язування спостерігається навіть при P : D = 2. Однак, при рН 7,0 (цвіттер-іонна форма індикатора) частка оборотно зв'язаного барвника збільшується при підвищенні P : D від 2 до 20. За даними ЯМР-спектроскопії при концентрації родаміну Б 1×10^{-3} М, P : D від 0,5 до 20 та рН 7,0 запропоновано ймовірне розташування молекули барвника відносно поліелектролітного ланцюга: стекінг відбувається за рахунок взаємодії між електронодефіцитним бензольним кільцем родаміну Б (edge) та електронодонорним бензенсульфонатним кільцем NaPCC (face). Слід зазначити, що ЯМР-спектри родаміну Б є незмінними при P : D = 10 і більше [174]. Згідно з вимірюваннями флуоресценції, проведеними Морено-Вілослава зі співавторами, флуоресценція

родаміну Б гаситься при $P : D = 10 - 20$. Більш виражене гасіння флуоресценції спостерігається при рН 2,0. Але збільшення $P : D$ до 100 і вище зумовлює відновлення інтенсивності флуоресценції. Це вказує на те, що гасіння флуоресценції пов'язане не так зі зв'язуванням барвника, як з утворенням його агрегатів, особливо агрегатів катіонів родаміну Б [89, 174, 175]. Гасіння флуоресценції родаміну Б у середовищі розчину NaПСС було описано також Хайенгінгом зі співавторами для цвіттер-іонної форми [176]. Втім, ці автори пов'язують таку поведінку родаміну Б виникненням його димерів.

Зв'язування цвіттер-іонної форми родаміну Б було підтверджено Морено-Вілограда за допомогою порівняння результатів діафільтрації і ЯМР-спектроскопії для розчинів NaПСС та полі (вінілсульфонату натрію). У випадку поліелектроліту без ароматичних кілець, утримування родаміну Б при рН 4,5 було значно нижчим, ніж у випадку NaПСС. Крім того, ЯМР-спектри родаміну Б не змінюються при рН 7,5 при введенні в розчин полі (вінілсульфонату натрію) ($P : D = 10$) [175].

Згідно з роботою Холіна та співавторів [177] максимум світлопоглинання родаміну Б у формі димерів цвіттер-іонів відповідає довжині хвилі 524 нм, у формі димерів катіонів – 526 – 527 нм, в той час як для цвіттер-іонів у мономерній формі довжина хвилі максимуму поглинання становить 554 нм, для катіонів у мономерній формі – 559 нм. З огляду на детальне дослідження спектрів родаміну Б, наведене в літературі, ми виміряли спектри світлопоглинання катіонної та цвіттер-іонної форми родаміну Б в розчинах NaПСС при різних концентраціях поліелектроліту (рис. 4.13). Спектри, наведені на рис. 4.13, не свідчать про наявність димерів, хоча деякий зсув довжини хвилі максимуму поглинання і значне зменшення інтенсивності світлопоглинання при $P : D = 10$ чітко вказують на взаємодії між іонами барвника на поверхні полііона. Слід зазначити, що при $P : D = 1000$ у розчинах без підтримання сольового фону довжини хвиль максимумів поглинання практично співпадають при рН 2,0 і рН 7,0 (567 нм та 565 нм, відповідно). Підвищення іонної сили до 0,05 М викликає зсув смуги світлопоглинання цвіттер-іонної форми в область менших довжин хвиль ($\lambda_{\max} = 559 - 560$ нм), хоча смуга поглинання катіонної форми

залишається практично незмінною. Це дозволяє припустити, що локалізація цвіттер-іонної форми родаміну Б у псевдофазі NaПСС залежить від іонної сили.

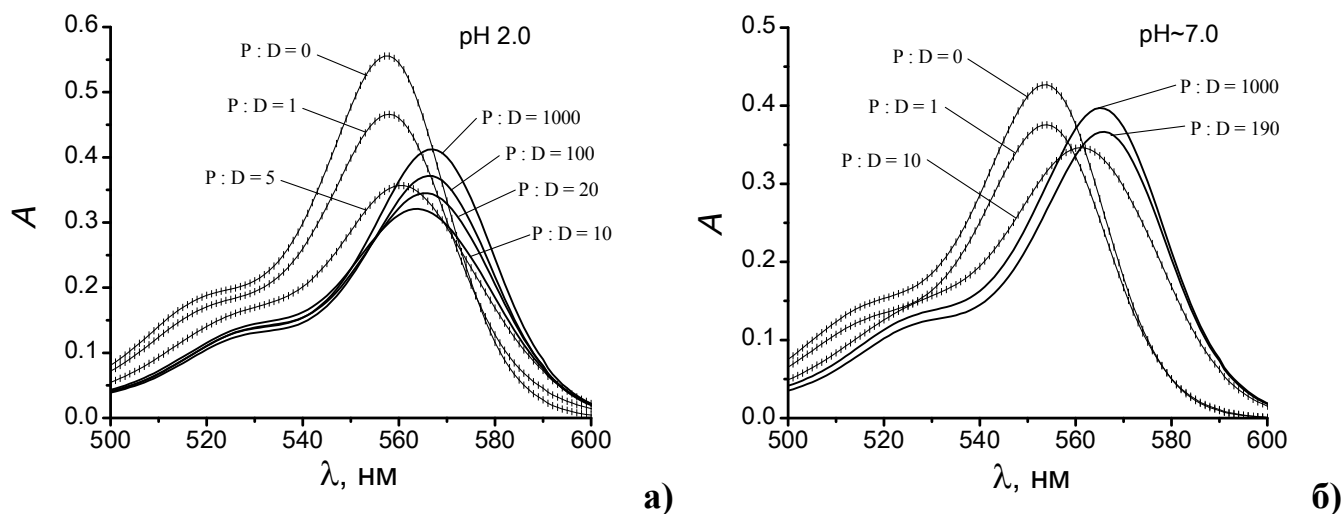


Рис. 4.13 Спектри світлопоглинання родаміну Б в середовищі розчину NaПСС при різних $P : D$ при $pH \sim 2,0$ (катіонна форма), c (барвник) = $4,1 \times 10^{-6}$ М (а); при $pH \sim 7,0$ (цвіттер-іонна форма), c (барвник) = $3,9 \times 10^{-6}$ М (б).

Зміни у спектрах світлопоглинання при варіюванні $P : D$ також спостерігалися для ди-катіонного барвника хінальдинового червоного. При низьких $P : D$ в діапазоні 0,3 – 10, максимум світлопоглинання знаходиться при дещо меншій довжині хвилі, ніж у воді, і відповідні значення світлопоглинання нижчі. При підвищенні $P : D$ до 2000, максимум світлопоглинання зазнає батохромного зсуву, і значення світлопоглинання знову підвищується (рис. 4.14). Така поведінка хінальдинового червоного, зв'язаного з полііонами, є подібною до поведінки описаних вище барвників і вказує на утворення агрегатів хінальдинового червоного при низьких $P : D$, зумовлене взаємодією з полііоном.

Отже, метахроматичний ефект дозволяє підтвердити взаємодію барвників з поліелектролітом, але для визначення pK_a^{app} барвник має знаходитися у розчині (у псевдофазі) у мономерній формі, оскільки агрегування барвника значно ускладнює інтерпретацію ефектів середовища. Щоб уникнути агрегації барвника при зв'язуванні з полііоном, значення $P : D$ мають бути достатньо високими та підібраними окремо для кожного барвника. Так, відповідне значення $P : D$ для

метилового жовтого, нейтрального червоного, акридинового оранжевого, псевдоізоціаніну і родаміну Б становило ≥ 100 , однак вивчення протолітичних рівноваг пінаціанолу та хінальдинового червоного можливе лише при $P : D = 2000$.

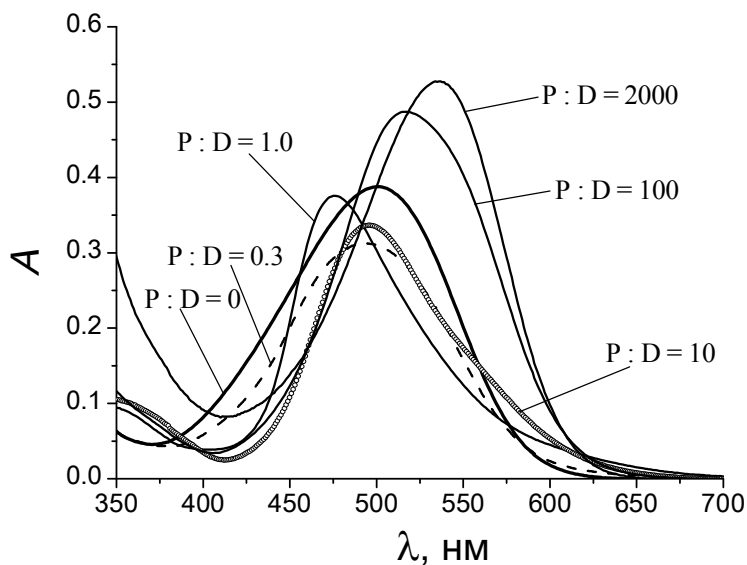


Рис. 4.14 Спектри світлопоглинання хінальдинового червоного в середовищі розчину NaPSS при різних $P : D$ при $pH \sim 7,0$ (катіонна форма), c (барвник) = $1,25 \times 10^{-5}$ M.

4.2.2 Загальна характеристика змін протолітичних властивостей індикаторних барвників у розчині NaPSS в залежності від співвідношення мономерної концентрації поліелектроліту та концентрації барвника

Насамперед слід розглянути деякі особливості спектрів світлопоглинання досліджених барвників при різних pH. При визначенні pK_a^{app} нейтрального червоного використовували боратний та фосфатний буферні розчини. Характерні спектри світлопоглинання цього барвника представлені на рис. 4.15 – 4.16. При низьких співвідношеннях мономерної концентрації поліелектроліту та концентрації барвника, $P : D$, ізобестична точка є нечіткою, крім того зміна її положення («розмитість») є закономірною («за часовою стрілкою», тобто по колу). Це явище може бути проявом метахромазії, оскільки, відповідно до даних з пункту 4.2.1, при $P : D \sim 50$ смуга поглинання ще не є індивідуальною, а відображає присутність деякої частки молекул барвника у вигляді агрегатів.

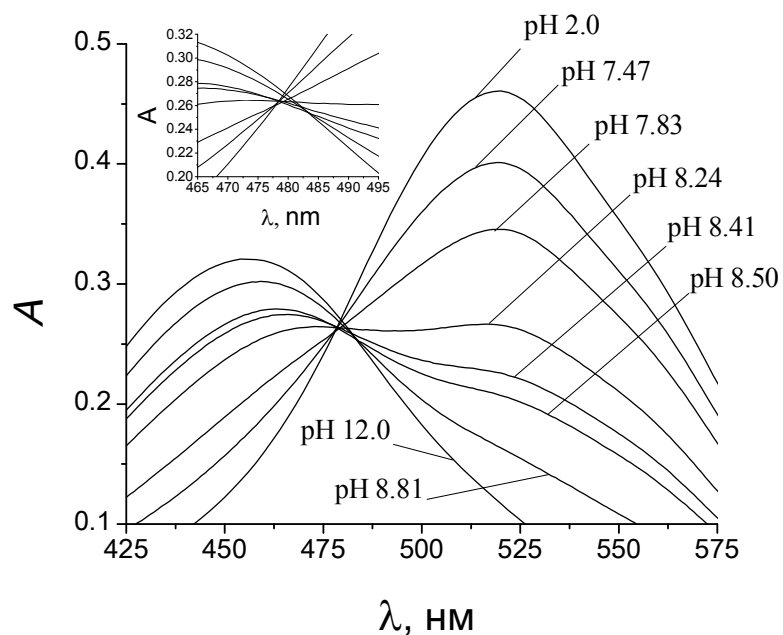


Рис. 4.15 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного, $I = 0,05 \text{ M}$ (NaCl), $P : D = 50$, c (барвник) $= 3,6 \times 10^{-5} \text{ M}$; боратна буферна система, за винятком розчинів з pH 12,0 та 2,0 (розчини NaOH та HCl, відповідно); вставка: маштабоване предсталення ізобестичної точки спектрів поглинання при даних умовах.

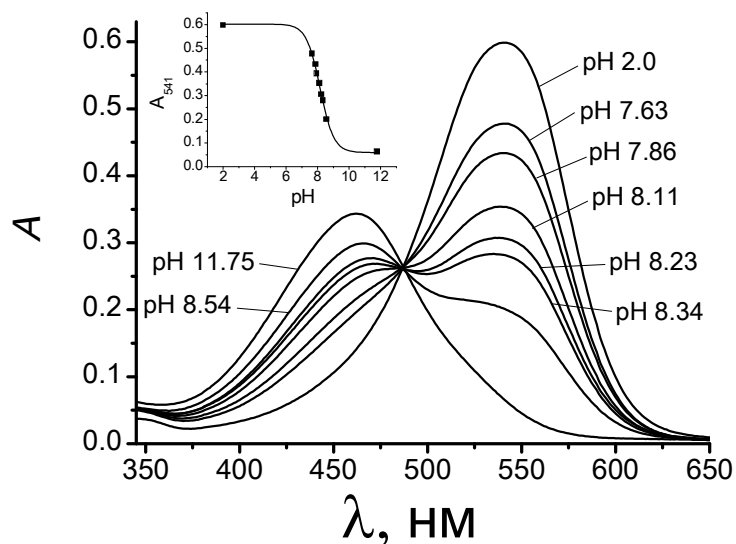


Рис. 4.16 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного, $I = 0,05 \text{ M}$ (NaCl), $P : D = 500$, c (барвник) $= 3,6 \text{ M} \times 10^{-5}$, боратна буферна система, окрім розчинів з pH 2,0 і 11,75 (розчини HCl і NaOH, відповідно); вставка: залежність світлопоглинання, A , при довжині хвилі 541 нм від pH.

При високих значеннях $P : D$, наприклад при $P : D = 500$, спостерігається більш чітка ізобестична точка. Слід зазначити, що вивчення кислотно-основних рівноваг нейтрального червоного у воді утруднено, зокрема повідомляється про розмитість ізобестичної точки і залежність значень pK_a^w від рН [116, 178]. Таку кислотно-основну поведінку раніше пояснювали тим, що протонування нейтрального червоного відбувається за двома стадіями з переходом однієї таутомерної структури в іншу з різними константами рівноваги кожної стадії [78, 178]. Однак положення таутомерної рівноваги барвників не залежить від значення рН, тому наведене пояснення є неправдоподібним. З іншого боку, зі збільшенням концентрації барвника зменшується коефіцієнт молярного поглинання протонованої форми нейтрального червоного і відбувається гіпсохромний зсув довжини хвилі максимуму поглинання. Це явище пов'язане з утворенням агрегатів (димерів, тетраметрів та інших) нейтрального червоного. Зокрема, Драмонд зі співавторами [116] пов'язують розмитість ізобестичної точки з рН-залежною агрегацією нейтрального червоного, виходячи зі спостереження чіткої ізобестичної точки і постійного значення pK_a^w в сумішах 1,4-діоксан – вода та міцелярних розчинах, для яких процеси агрегації є нехарактерними. Значення pK_a^w , визначене непрямим методом, становить 6,5 [116]. Розрахунки за спектрофотометричними даними, проведені ДелАнтон зі співавторами [78], приводять до $pK_a^w = 6,0$ при концентрації нейтрального червоного 0,004 М та $pK_a^w = 6,7$ при концентрації 2×10^{-5} М. Окрім того, Нікольський зі співавторами [179] підтверджують існування протонованої форми нейтрального червоного у вигляді димерів та тетраметрів методом окисного потенціалу. В цьому випадку, $pK_a^w = 6,5 \pm 0,1$ при концентрації барвника 1×10^{-5} М і $pK_a^w = 6,7 \pm 0,1$ при концентрації 2×10^{-4} М [179]. Таким чином, значення одержані Нікольським і Драмондом добре узгоджуються між собою, що вказує на те, що саме асоціація молекул нейтрального червоного у воді призводить до проблем визначення pK_a^w .

Для спектрів поглинання метилового жовтого ізобестична точка також є дещо розмитою, однак це явище в даному випадку може спостерігатися і при

високих $P : D$ (~ 2000 , додаток Г, рис. Г1), що вказує на певні процеси взаємодії між барвником та поліелектролітом, відмінні від метахромазії (рис. 4.17, рис. Г2, Г3 в додатку Г).

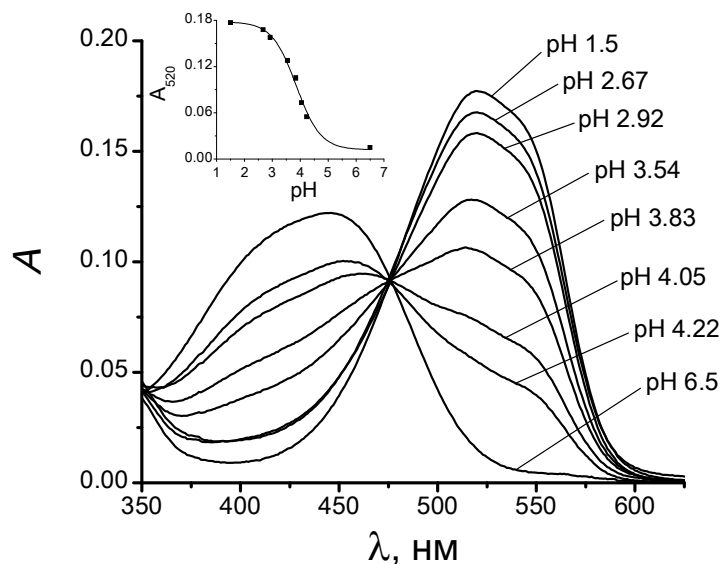


Рис. 4.17 Спектри світлопоглинання метилового жовтого, $I = 0,05$ М (NaCl), $P : D = 300$, c (барвник) = $5,9 \times 10^{-6}$ М, ацетатний буферний розчин, за винятком розчину з рН 2,67 і 2,92 (розчин HCl) і рН 6,5 (фосфатний буферний розчин); вставка: залежність світлопоглинання при довжині хвилі 520 нм від рН.

На рис. 4.18 представлена схема кислотно-основної та таутомерної рівноваги метилового жовтого [180, 181]. Таварах зі співавторами встановили, що у воді світлопоглинання депротонованої форми при рН 9,0 зменшується з часом (зміна кольору відбувається від інтенсивно-жовтого до блідо-жовтого кольору) і досягає постійного значення через 45 хвилин після додавання NaOH [180]. Таварах пояснює ці ефекти у воді агрегацією молекул барвника у депротонованій формі.

Знебарвлення розчину, що містить депротоновану форму, спостерігається також і в розчині NaПСС, особливо при низьких іонних силах. Залежність процесу знебарвлення у розчині поліелектроліту від іонної сили може вказувати або на те, що причиною знебарвлення не є агрегація (оскільки депротонована форма є нейтральною), або на те, що агрегація барвника, зв'язаного з поліелектролітом, є в свою чергу, залежною від стану полііона при різних іонних силах. В першому

випадку, іншими причинами знебарвлення можуть бути випадіння барвника в осад (при умові незв'язування депротонованої форми), оскільки він є малорозчинним у лужному середовищі, або адсорбція на стінках посуду.

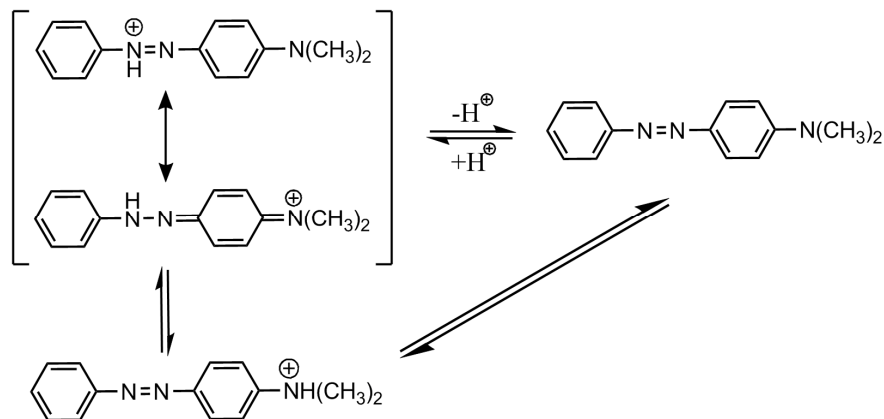


Рис. 4.18 Детальна схема іонізації метилового жовтого у водних розчинах.

У зв'язку зі знебарвленням розчину метилового жовтого при додаванні луку, приготування робочих розчинів здійснювали за допомогою ацетатних та фосфатних буферних розчинів, при чому першим обов'язково вводився кислотний компонент буферу, а потім – розчин NaOH. При іонній силі 0,05 М це дозволяло одержувати стабільні в часі спектри проміжних форм і відносно повільне зменшення світлопоглинання депротонованої форми, завдяки чому їх спектри можна виміряти. Однак зниження іонної сили до 0,01 М зумовлює практично миттєве часткове знебарвлення розчинів депротонованої форми при рН 7,8 або 6,5, незалежно від порядку додавання компонентів фосфатного буферного розчину. При іонній силі 0,01 М та Р : D = 1 знебарвлення відбувається навіть при рН 4,0, незважаючи на те, що такий розчин містить суміш протонованої і депротонованої форми. Ці спостереження вказують на те, що депротонована форма барвника є зв'язаною з поліелектролітом і саме стан полііона у розчині (поверхневий потенціал, конформаційні зміни зі зміною концентрації) впливають на агрегацію барвника і відповідні зміни спектру. Приклади спектрів світлопоглинання при іонній силі 0,01 М представлені на рис. 4.19.

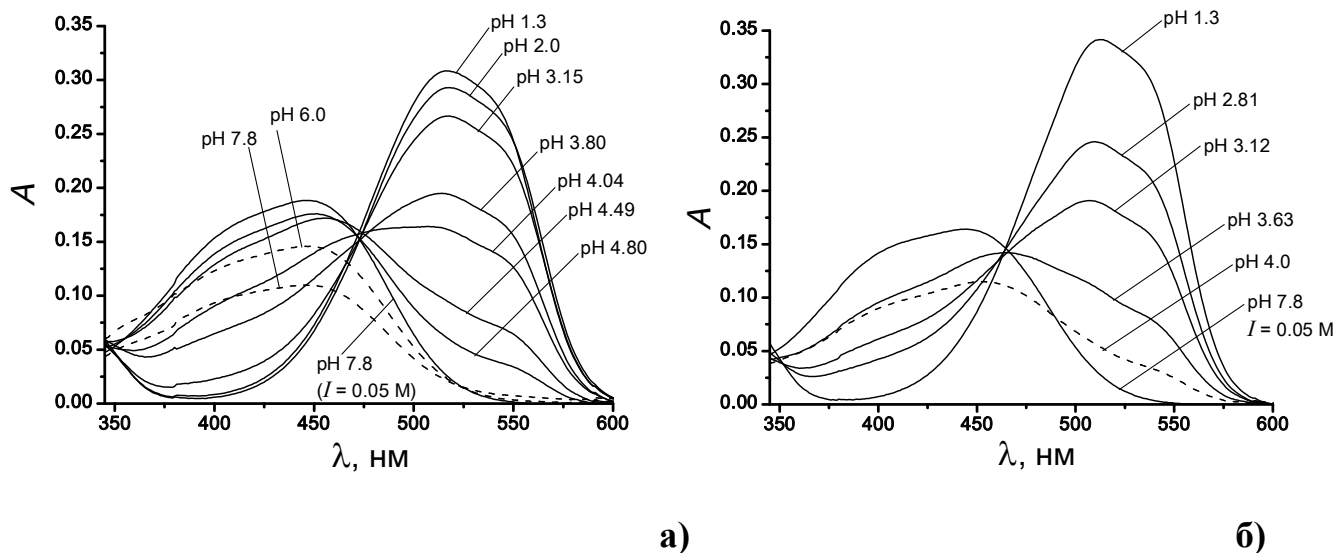


Рис. 4.19 Спектри світлопоглинання метилового жовтого при $P : D = 60$ і $I = 0,01$ М (а); спектри світлопоглинання метилового жовтого при $P : D = 1$ і $I = 0,01$ М (б); c (барвник) = $1,13 \times 10^{-5}$ М; ацетатний буферний розчин, крім розчинів з $pH < 3,5$ (розчини HCl) і розчинів з $pH > 6,0$ (фосфатні буферні розчини).

При низьких рН монопротонована форма є сумішшю азонієвого та амонієвого таутомерів у визначеному діапазоні концентрацій HCl (для води цей діапазон становить від 0,032 до 0,46 М [180]). У воді азонієвий таутомер має максимум світлопоглинання при довжині хвилі 518 нм, амонієвий таутомер – при 316 нм [180]. В розчині NaПСС відношення концентрацій двох таутомерів відрізняється від того, яке спостерігається у воді. На спектрах світлопоглинання у видимій області це відображається наступним чином. Відношення світлопоглинання протонованої форми метилового жовтого при 516 нм до світлопоглинання депротонованої форми при 445 нм є меншим, порівняно з таким відношенням у воді [180]. Це свідчить про зменшення частки азонієвого таутомеру в присутності поліелектроліту.

Ізобестична точка спектрів родаміну Б також є нечіткою, що зумовлено, окрім можливої агрегації молекул барвника, близькими спектрами світлопоглинання його протонованої і депротонованої форм (рис. 4.20). Для розрахунку pK_a^{app} використовували лінійну комбінацію значень світлопоглинання, ΔA , замість A . Подібний метод розрахунку вже застосовувався раніше для вивчення протолітичних

рівноваг родаміну Б [182] та N, N' -ди- n -октадецилпродаміну [90]. Для розрахунку лінійної комбінації використовували значення світлопоглинання при шести довжинах хвилі, а саме три довжини хвилі були обрані на лівій гілці спектру депротонованої форми через рівні інтервали, $[\lambda_{\max}(\text{B}) - 10 \text{ нм}]$, і три довжини хвилі на правій гілці спектру протонованої форми, $[\lambda_{\max}(\text{HB}^+) + 10 \text{ нм}]$. Лінійну комбінацію можна представити наступним чином: $\Delta A = A_{\text{B}(\lambda_1)} + A_{\text{B}(\lambda_2)} + A_{\text{B}(\lambda_3)} - A_{\text{HB}(\lambda_1)} - A_{\text{HB}(\lambda_2)} - A_{\text{HB}(\lambda_3)}$. Приклад вибору довжин хвилі представлено на рис. 4.20. Очевидно, що при інших $P : D$, вибір довжин хвилі буде відрізнятися від наведеного.

Для спектрів світлопоглинання ди-катіонного барвника хінальдинового червоного, ізобестична точка є чіткою як при відносно низьких, так і при високих $P : D$ (рис. 4.21). На рис. 4.21 представлена залежність від рН спектрів світлопоглинання при $P : D = 100$ та 2000 для порівняння. Особливістю поведінки хінальдинового червоного є те, що при $P : D = 100$ спектри поглинання є асиметричними, що призводить до залежності pK_a^{app} від рН. При $P : D = 2000$ спектри світлопоглинання симетричні, pK_a^{app} не змінюється з рН. Асиметричність є більш вираженою при $P : D = 1$ (див. пункт 4.2.1), а отже пов'язана з взаємодією молекул барвника між собою. На рис. 4.22 представлено залежність величин світлопоглинання розчину хінальдинового червоного від рН при різних співвідношеннях $P : D$, за якою видно, що теоретична залежність $A(\text{pH})$ краще описує експериментальні точки при $P : D = 2000$, ніж при $P : D = 100$.

Приклад спектрів світлопоглинання пінаціанолу показаний на рис. 4.23, при $P : D = 2000$, оскільки при нижчих $P : D$ спостерігається сильна агрегація барвника, що унеможлиблює визначення pK_a^{app} в таких умовах.

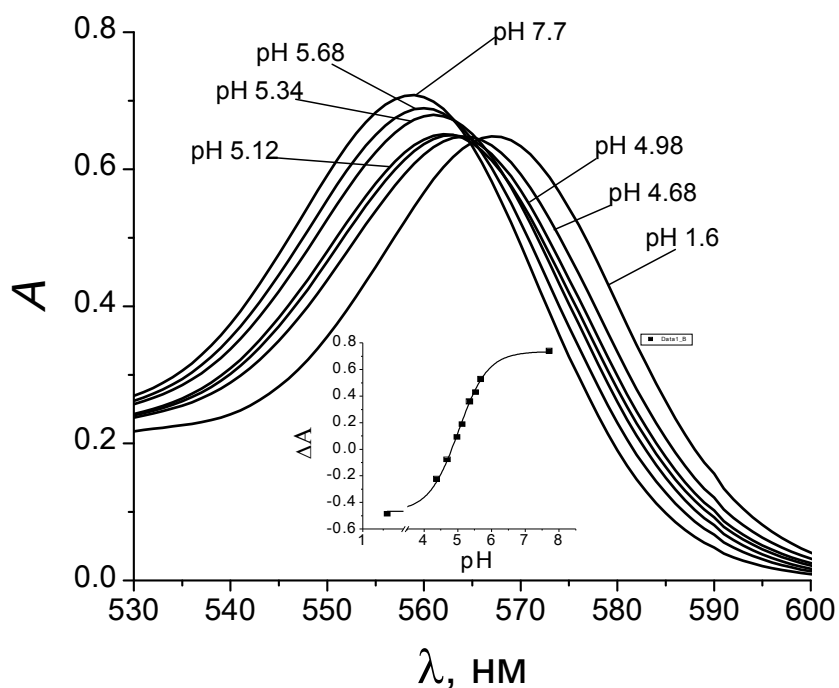


Рис. 4.20 Спектри світлопоглинання родаміну Б, $I = 0,05 \text{ M (NaCl)}$, $P : D = 300$, c (барвник) $= 5,74 \times 10^{-6} \text{ M}$, ацетатний буферний розчин, крім розчину з рН 1,6 і рН 7,7 (розчин HCl і фосфатний буферний розчин, відповідно); вставка: залежність ΔA від рН, $\Delta A = A_{545} + A_{550} + A_{555} - A_{570} - A_{575} - A_{580}$.

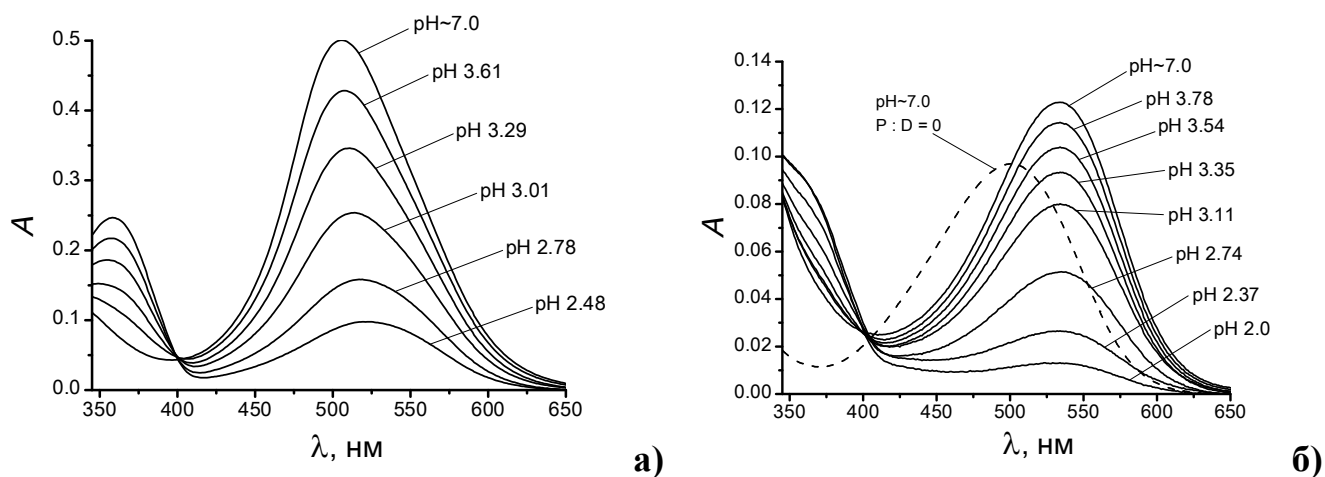


Рис. 4.21 Спектри світлопоглинання хінальдинового червоного при $P : D = 100$, c (барвник) $= 1,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ (а) та при $P : D = 2000$, c (барвника) $= 3,08 \times 10^{-6} \text{ M}$ (б); $I = 0,50 \text{ M (NaCl)}$, всі розчини містили HCl , крім розчину з рН 7,0.

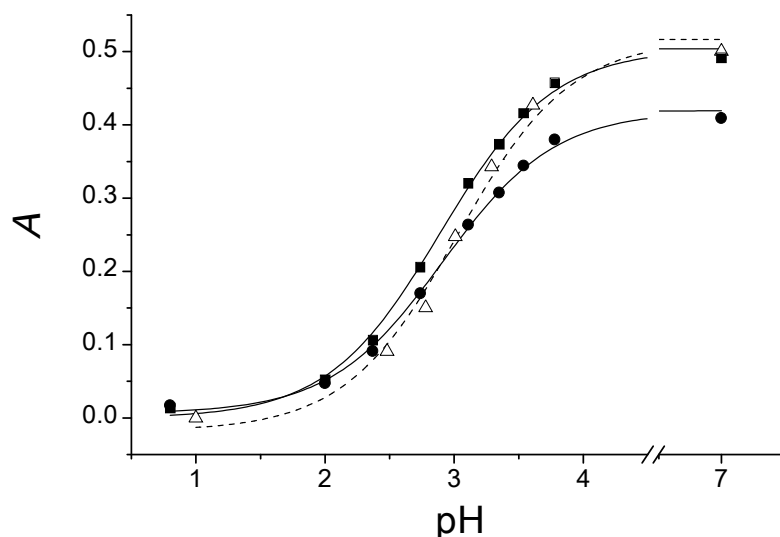


Рис. 4.22 Залежність світлопоглинання розчину хінальдинового червоного від рН при $I = 0,50 \text{ M}$ та різних співвідношеннях $P : D$ і довжинах хвиль: $P : D = 100, 505 \text{ nm}$ – трикутники; $P : D = 2000, 505 \text{ nm}$ – кружки; $P : D = 2000, 534 \text{ nm}$ – квадрати.

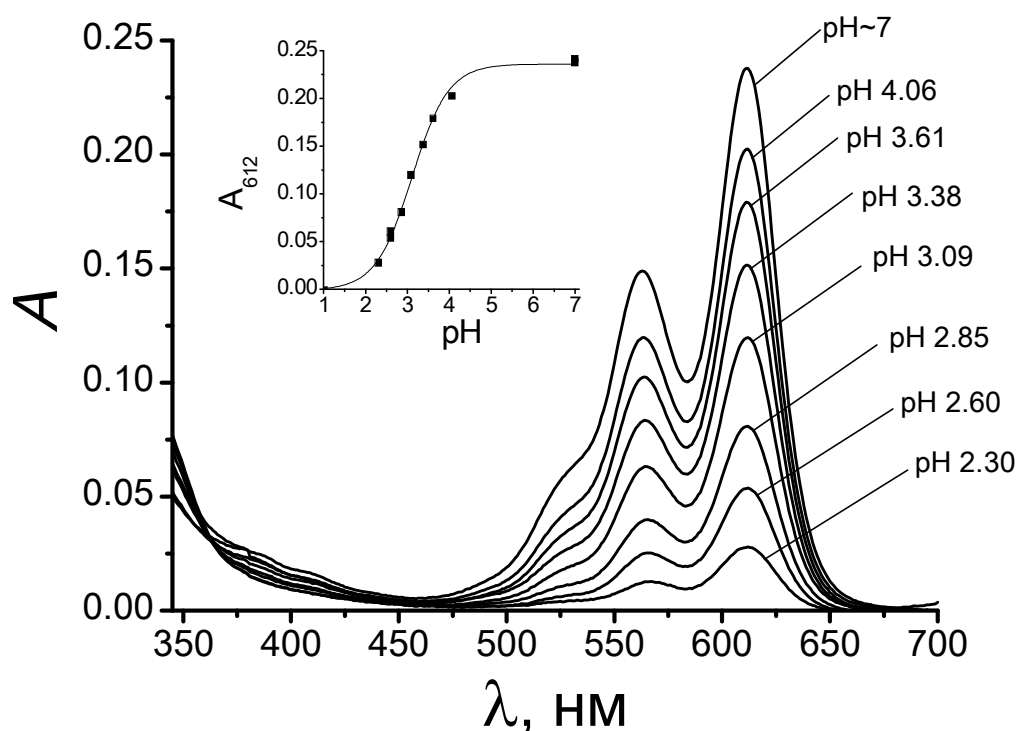


Рис. 4.23 Спектри світлопоглинання пінаціанолу при $P : D = 2000, I = 0,05 \text{ M}$ (NaCl), c (барвник) $= 1,96 \times 10^{-6} \text{ M}$; всі розчини містили HCl , крім розчину з рН 7,0; вставка: залежність світлопоглинання пінаціанолу при довжині хвилі 612 нм від рН.

Таблиця 4.2

Показники уявних констант іонізації барвників в розчині NaПСС при $I = 0,05$ М, якщо не зазначено інакше (в дужках) [98, 183-192]

Р : D = Барвник	pK_a^{app}									
	1	10	60	100	200	300	500	700	1000	2000
Нейтральний червоний, +/- $pK_{a0}^w = 6,50$	7,57±0,15	–	7,96±0,08	8,10±0,08	–	–	8,15±0,07	–	8,19±0,05	–
Метилловий жовтий, +/- $pK_{a0}^w = 3,25$	3,15±0,03 (0,01 М) 3,25±0,04	3,41±0,05	3,97±0,06 (0,01 М) 3,63±0,05	–	–	3,86±0,07	4,02±0,08	4,22±0,03	4,16±0,05	
Родамін Б, +/- $pK_{a0}^w = 3,22$	3,59±0,05	4,13±0,09	4,65±0,11 ¹	4,84±0,12	4,99±0,06	5,00±0,04	5,09±0,06	5,00±0,07	–	
Родамін Б, +/- ($I = 0,50$ М)	–	–	3,90±0,07 ¹	4,16±0,03	–	4,35±0,02	4,42±0,03	–	–	

¹ P : D = 50.

Таблиця 4.3

Ефекти середовища для моно-катионних барвників у гідрофільній дисперсній системі на основі NaПСС при $I = 0,05$ М та їх порівняння з міцелярними ефектами середовища

Барвник	pK_{a0}^w	ΔpK_a^{app}		$\Delta\Delta pK_a^{app}$ $\Delta\Delta pK_a^{app} = \Delta pK_a^{app}(\text{NaДС}) - \Delta pK_a^{app}(\text{NaПСС})$
		P : D = 1000	0,02 М NaДС	
Нейтральний червоний, +/-0	6,50	+1,69	+2,71	+1,02
Метилловий жовтий, +/-0	3,25	+0,97	+1,56	+0,59
Родамін Б, +/-±	3,22	+1,78	+2,10 ¹	+0,32
Акридиновий оранжевий, +/-0	10,40	+1,26	+2,00 ²	+0,74

¹ За посиланням [34], ² За посиланнями [116] та [193].

Таблиця 4.4

Показники уявних констант іонізації ди-катионних (2+/-) барвників у гідрофільній дисперсній системі на основі NaПСС [194, 195]

Барвник	$pK_{a,-1}^w$	I, М	P : D = 100		P : D = 2000		0,02 М NaДС
			pK_a^{app}	ΔpK_a^{app}	pK_a^{app}	ΔpK_a^{app}	ΔpK_a^{app}
Хінальдиновий червоний	2,63	0,05	3,52±0,07	+0,89	3,56±0,09	+0,93	+0,56
Псевдоізоціанін	3,76	0,01	4,01±0,07	+0,25	3,90±0,08 ¹	+0,14	–
		0,05	3,56±0,03	–0,20	3,47±0,03 ¹	–0,29	–1,20
Пінаціанол	4,00	0,05	≈2,5	≈–1,5	3,14±0,06	–0,86	–1,60

¹ P : D = 1000.

Одержані значення pK_a^{app} барвників при різних співвідношеннях P : D представлені в табл. 4.2 – 4.4. Обговорення ефектів середовища у дисперсній системі NaПСС доцільно провести, виходячи з відомого теоретичного підходу до

проблеми зв'язування барвників міцелярною псевдофазою і їх властивостей. Відповідно до цього підходу, значення pK_a^{app} можуть бути представлені рівнянням ХМФФ (1.32) [34, 196]. Значення pK_a^w для барвників, які досліджувалися, наведені в табл. 4.2 – 4.4, а також в третьому розділі.

Отже, при будь-якій концентрації NaПСС, значення pK_a^{app} для моно-катионних барвників нейтрального червоного, метилового жовтого і родаміну Б збільшується порівняно з pK_a^w . Для міцелярних розчинів аніонних ПАР така поведінка цих барвників є характерною [116, 181, 197] і, очевидно, вплив міцелярного середовища визначається останнім членом рівняння (1.32). Проте, для систем на основі NaДС зсуви pK_a^{app} є більш вираженими, що показано в табл. 4.3. Результати визначення pK_a^{app} в колоїдних розчинах NaПСС та NaДС дозволяють зробити висновки про внутрішні властивості полііонів NaПСС як певного середовища, в якому можуть відбуватися хімічні реакції.

За рівнянням (1.33), ефект середовища, ΔpK_a^{app} , має дві складові – сольватаційну і електростатичну. ζ -Потенціал полііонів NaПСС є значно нижчим (за абсолютною величиною), ніж ζ -потенціал міцел NaДС (в розчині 0,01 М NaCl різниця ζ -потенціалів досягає 66 мВ). Очікувана різниця між відповідними значеннями Ψ може бути навіть більшою. Отже, електростатична складова очевидно є більш вираженою у випадку міцел NaДС. Різниця в значеннях ζ -потенціалу і, відповідно, поверхневого потенціалу для колоїдних систем NaПСС і NaДС може бути зумовлена різницею або в поверхневій густині заряду (іонних груп), або в ступені зв'язування протиіонів в компактному поверхневому шарі. Вирішення цього питання обговорюється нижче, в підрозділі 4.4.

Сольватаційні ефекти (що виражаються за допомогою коефіцієнтів активності переносу відповідних форм барвника з води у псевдофазу) для кислотно-основної пари з зарядним типом $+/0$ спричинюють, як правило, деяке зниження pK_a^{app} , що можна чітко простежити у випадку неіонних міцел, для яких $\Psi = 0$ [34, 116, 181]. Звідси можна зробити висновок, що електростатична складова переважає над

сольватаційною складовою для барвників нейтрального червоного і метилового жовтого як у випадку міцелярної системи на основі NaДС, так і у випадку колоїдного розчину NaПСС. Сольватаційний внесок у pK_a^{app} у випадку типу заряду $+/\pm$, який має родамін Б, є позитивним [90, 182], що, ймовірно, зумовлює найбільший ефект середовища у дисперсії на основі NaПСС саме у випадку родаміну Б, а також один з найбільших ефектів середовища у міцелярному розчині NaДС.

Необхідно зазначити, що рівняння (1.32) та (1.50) застосовні лише у випадку практично повного зв'язування кислотно-основної пари індикатора з псевдофазою. Дані, що відповідають умові повного зв'язування, представлені в табл. 4.3. Оцінка повноти зв'язування проводилася, зокрема, за допомогою побудови залежностей pK_a^{app} від P : D: у випадку повного зв'язування на залежностях спостерігається плато (рис. 4.24).

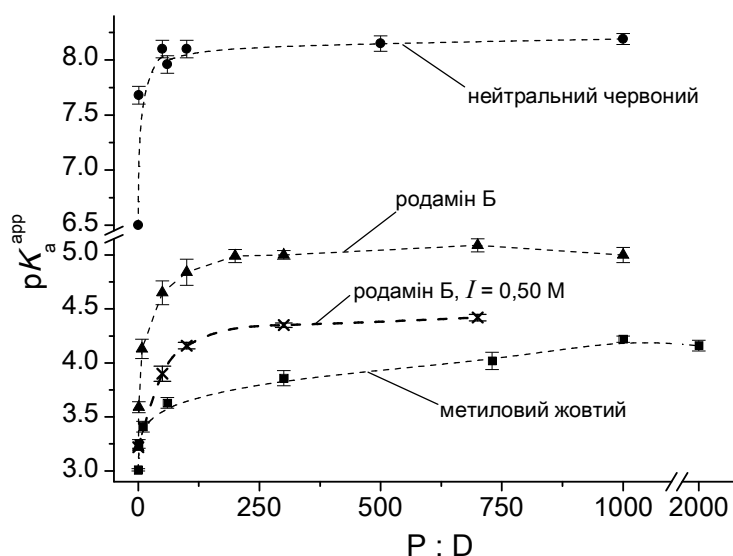


Рис. 4.24 Залежність значень pK_a^{app} для моно-катіонних барвників від P : D при $I = 0,05$ М (якщо не вказано інакше). Діапазон концентрацій метилового жовтого: $(0,60 - 1,1) \times 10^{-5}$ М; нейтрального червоного: $(2,8 - 3,6) \times 10^{-5}$, але при P : D = 1000: $1,2 \times 10^{-5}$ М; родаміну Б: 6×10^{-5} М.

Розглянемо більш детально вплив поліелектролітного середовища на зсуви кислотно-основних рівноваг ди-катионних барвників. На перший погляд, зменшення значень pK_a^{app} порівняно з pK_a^w є незвичним, беручи до уваги негативний заряд клубків NaПСС. Більше того, ефекти середовища у колоїдному розчині NaПСС є вищими (менш негативними), ніж ефекти середовища у дисперсії NaДС, хоча для індикаторів псевдоізоціаніну та пінаціанолу ΔpK_a^{app} все ще залишаються негативними (див. табл. 4.3). Така поведінка пояснюється властивостями відношення ${}^w\gamma_B^m/{}^w\gamma_{HB}^m$ для кислотно-основної пари з типом заряду 2+/+ [33], як і у випадку міцелярних розчинів, що детально описано в підрозділі 3.1 за допомогою рівняння (1.32). Тим не менше, для усіх вивчених ди-катионних барвників ΔpK_a^{app} у дисперсії NaПСС виявляється менш негативним, що пов'язано з меншою перевагою сольватаційної складової над електростатичною у випадку розчину поліелектроліту, що вказує на вищу гідратованість мікрооточення полііонів порівняно з міцелами ПАР. Менш виражений неводний характер мікрооточення у випадку NaПСС узгоджується з відсутністю вуглеводневого ядра в поліелектролітному клубку і вищими значеннями нормалізованого параметра полярності E_T^N .

4.3 Проблема повноти зв'язування хромофорних реагентів полііонами NaПСС

Зв'язування ди-катионних індикаторних барвників забезпечується постійним позитивним зарядом іона індикатора у протонованій HB^{2+} чи депротонованій формі B^+ . Зв'язування моно-катионних барвників необхідно розглянути детальніше. Значення pK_a^{app} суттєво збільшується з підвищенням відношення P : D (див. табл. 4.2 та рис. 4.24). Різка зміна кислотної сили відбувається в діапазоні P : D = 1 – 100; при P : D > 100 на залежностях спостерігається плато. Залежності такого типу використовуються для оцінки зв'язування субстратів міцелами, однак використання їх для визначення повноти зв'язування барвників полііонами обмежене.

Насамперед, слід зазначити, що збільшення pK_a^{app} з підвищенням концентрації поліелектроліту відбувається подібним чином для всіх трьох вивчених монокатіонних барвників, хоча метахроматичні ефекти для метилового жовтого є менш вираженими, ніж для нейтрального червоного чи родаміну Б. Тим не менше, відкидати можливість впливу агрегування барвників на зміни протолітичних властивостей при низьких $P : D$ не можна, оскільки виникнення агрегатів нейтрального червоного при $P : D = 1$ та родаміну Б при $P : D = 10$ підтверджено в цій роботі і до того ж було добре відомо раніше, як описано в підрозділі 4.2.1. Агрегування молекул барвника спричинює підвищення його кислотної сили, навіть якщо агрегація відбувається просто за рахунок підвищення концентрації, а не є зумовленою впливом полііонів. Такий вплив на кислотну силу є цілком зрозумілим, оскільки катіони барвника, об'єднуючись у агрегати, створюють навколо себе електричне поле, внаслідок чого відщеплення протонів від кожної окремої молекули барвника полегшується, і, відповідно, кислотна сила підвищується. З іншого боку, пояснювати зміни pK_a^{app} на усьому інтервалі $P : D$ впливом агрегації чи деагрегації молекул барвника не можна, оскільки, хоча вид спектру світлопоглинання змінюється аж до $P : D = 1500$, значення pK_a^{app} стають постійними вже при $P : D$ близько 100. Крім того, сама зміна спектрів світлопоглинання в інтервалі $P : D = 100 - 1500$ не може бути пояснена виключно деагрегацією молекул барвника. Цілком можливою є також ситуація, коли при переході до більших $P : D$ на поліелектролітному ланцюжку залишаються області скупчення молекул індикатора, димери чи тримери, хоча більша частина молекул барвника знаходиться в ізольованому стані. В такому випадку, значення pK_a^{app} може виявлятися нечутливим до присутності деякої кількості агрегатів у колоїдній системі.

Однією з інших можливих причин зростання значень pK_a^{app} є збільшення зв'язування барвника з полііоном. Для зарядженої протонованої форми монокатіонних барвників, така ситуація можлива лише в тому випадку, якщо припустити, що, наприклад, при $P : D = 1$ не весь барвник зв'язаний полііонами, а лише деяка його частина, і агрегати барвника складаються з меншого числа молекул, ніж

ступінь полімеризації використаного поліелектроліту. Таке твердження виглядає цілком правдоподібним, оскільки полііон при будь-якій іонній силі вищій, ніж 0,001 M, не може перебувати у вигляді витягнутого стержня і набуває конформації поліелектролітного клубка. В результаті в усякому разі частина мономерів виявляються стерично недоступними для зв'язування катіонів індикатора. При збільшенні $P : D$, тобто при підвищенні концентрації поліелектроліту, на поліелектролітних клубках з'являється щоразу більше вакантних місць, що врешті-решт приводить до повного відокремлення молекул барвника одна від одної. Таким чином, очевидно, що при $P : D = 1$ не можна вважати протоновану форму повністю зв'язаною. Що стосується депротонованої форми індикатора, неповне її зв'язування можна розглянути за допомогою рівняння (4.8) [34]:

$$pK_a^{\text{app,c}} = pK_a^{\text{app}} + \log \frac{[B_w + B_p]}{[B_p]} + \log \frac{[HB_p]}{[HB_w + HB_p]}, \quad (4.8)$$

де $pK_a^{\text{app,c}}$ – показник уявної константи іонізації за умови повного зв'язування, індекси w і p означають водну та поліелектролітну фази відповідно. Розглянемо кількісні характеристики такого процесу на прикладі родаміну Б. Так, згідно з дослідженням Морено-Вілослава зі співавторами [174], катіонна форма індикатора є повністю зв'язаною (при $P : D = 10$, в даному випадку це не суперечить наведеним вище розмірковуванням, оскільки, хоча максимальний метахроматичний зсув дійсно спостерігається при такому $P : D$, це не означає, що весь індикатор не може виявитися зв'язаним, бо концентрація поліелектроліту на порядок перевищує концентрацію барвника, а отже вакантних місць для зв'язування вистачить), тому третій член правої частини рівн. (4.8) виявляється практично рівним нулю. Другий член змінюється від + 0,53 до + 0,08 при $P : D$ від 2 до 20, відповідно. Ці значення були розраховані з використанням константи зв'язування цвіттер-іонної форми родаміну Б (2,4 – 0,2) [174]. Наприклад, при $P : D = 10$, другий член правої частини рівн. (4.8) становить +0,17. Тоді, приблизно для $P : D = 8$, $pK_a^{\text{app,c}} = 4,13 + 0,17 = 4,30$, що є нижчим, ніж значення pK_a^{app} в межах плато ($pK_a^{\text{app}} = 5,0$). Таким чином,

неповне зв'язування депротонованої форми при низьких $P : D$ не може бути єдиною причиною зростання pK_a^{app} при збільшенні $P : D$.

Треба також розглянути здатність полііонів до зміни конформації у зв'язку зі зміною pK_a^{app} від $P : D$. При збільшенні концентрації NaПСС полііон набуває більш згорнутої конформації, що можна відстежити за змінами в'язкості розчинів поліелектролітів [198]. Відповідно поверхнева густина заряду і електричний потенціал в області локалізації барвника збільшуються, і одночасно мікрооточення полііону стає менш гідратованим, що може спричиняти зміни pK_a^{app} . Проте, таке пояснення можливе лише у випадку дуже низької іонної сили, оскільки при іонній силі вже на рівні 0,01 М форма полііону залишається практично постійною, що можна також підтвердити методом динамічного розсіювання світла.

З іншого боку, для родаміну Б при $P : D = 100$ та $I = 0,01$ М $pK_a^{app} = 4,97$, а збільшення концентрації родаміну Б втричі (до 6×10^{-6} М) приводить до значення $pK_a^{app} = 5,36$. Таким чином, pK_a^{app} значно залежить не тільки від $P : D$, а також від аналітичних концентрацій барвника та поліелектроліту, що в свою чергу може бути пов'язано як з метахроматичними ефектами, так і з повнотою зв'язування.

4.4 Залежність значень pK_a^{app} від концентрації фонового електроліту: сольові ефекти

Зв'язування протиіонів в розчинах поліелектролітів вивчалось протягом тривалого часу [199, 200]. Зокрема, Маннінг [15, 199] вказував, що ступінь зв'язування протиіонів не залежить від іонної сили розчину. Це робить можливим визначення ступеня зв'язування протиіонів індикаторним методом, який використовується для міцел ПАР та був детально описаний в третьому розділі.

Сольовий фон суттєво впливає як на стан полііонів (що було показано за допомогою вимірювань методом динамічного вимірювання світла), так і на стан барвника. Добре відомо, що конформація полііонів є більш компактною при вищій іонній силі. Електроліт, що підтримує сольовий фон, зменшує поверхневий електростатичний потенціал, Ψ , завдяки екрануванню поверхневого заряду. З

іншого боку, стан протолітичної рівноваги барвників є чутливим до поверхневого потенціалу. Більш того, ступінь зв'язування протиіонів може також змінюватися при змінах Ψ . Отже, важливим є вивчення кислотно-основних властивостей барвників, зв'язаних з полііонами, в залежності від концентрації низькомолекулярної солі. Одержані залежності значень pK_a^{app} від іонної сили розчину показано в табл. 4.5 та на рис. 4.25. Залежність значень pK_a^{app} нейтрального червоного від іонної сили в дисперсній системі на основі NaДС показано для порівняння. Слід зазначити, що в загальному випадку треба розглядати залежність pK_a^{app} від логарифму концентрації протиіонів, як це було зроблено у випадку міцелярного розчину NaДС (див. розділ 3). Однак, невелика концентрація поліелектроліту (до 0,006 М у випадку хінальдинового червоного) дозволяє нехтувати внеском протиіонів, що утворюються при дисоціації поліелектроліту (а точніше, внеском протиіонів, які залишилися несконденсованими після розчинення NaПСС у воді).

Вказані вище залежності є лінійними для нейтрального червоного, родаміну Б та хінальдинового червоного, в усякому разі при не дуже високих концентраціях солі. При високих концентраціях NaCl, залежності відхиляються від лінійності, при чому для родаміну Б та хінальдинового червоного це відбувається при $I = 0,50$ М, а для нейтрального червоного при $P : D = 60$ при $I = 1,0$ М. Відхилення можуть бути зумовлені «висолюванням» індикатора із псевдофази, що буде більш детально пояснено нижче.

Отже, лінійна ділянка залежностей pK_a^{app} від логарифму I може бути описана за допомогою рівнянь, що використовуються в міцелярних середовищах (див. рівн. 1.57). Таким чином, нахил залежностей, b , практично, є дуже близьким до ступеня зв'язування протиіонів, β :

$$\beta = -\frac{\partial pK_a^{app}}{\partial I}. \quad (4.9)$$

Слід підкреслити, що в рівнянні (4.9) замість рівноважної концентрації іонів натрію використано іонну силу, оскільки концентрація протиіонів є близькою до іонної сили для даних концентраційних умов. Згідно з рівнянням (4.9), значення β становить 0,59 – 0,72, в залежності від обраного барвника (табл. 4.6). Ці значення є подібними до ступеня зв'язування протиіонів міцелами NaДС ($\sim 0,7$) [33].

Подібність β для полііонів та міцел ПАР означає, що менш негативний поверхневий потенціал і нижча поверхнева густина заряду полііонів зумовлені радше менш компактною структурою поліелектролітних клубків порівняно з міцелами ПАР, а не вищим ступенем зв'язування протиіонів.

Значення β , одержане Баумгартнером зі співавторами [87] (див. перший розділ), практично дорівнює значенню, знайденому в цій роботі для нейтрального червоного при $P : D = 100$. Слід відзначити, що у згаданій статті молекулярна маса полімера перевищувала масу нашого полімеру у сім разів. Близькість значень β вказує на подібність мікрооточення полііонів в області локалізації барвника незалежно від довжини макромолекули. Проте, для NaПСС, що вивчався Баумгартнером зі співавторами [87], постійність значень pK_a^{app} досягається вже при $P : D \geq 2$, що може бути пояснено підвищеним зв'язуванням барвника з поліелектролітом у випадку полімеру більшої молекулярної маси.

Іонні сили, вищі ніж 0,50 М, зазвичай викликають значні зміни в колоїдних системах. Наприклад, міцели ПАР видовжуються при високих концентраціях солі. Тим не менше, навіть при 4,0 М NaCl розчин NaПСС є стабільною системою без ознак коагуляції, хоча структурні зміни полііонів можливі.

Таблиця 4.5

Значення pK_a^{app} при різних іонній силах в гідрофільній дисперсій системі на основі NaПСС

I, М	Псевдоізоціанін P : D = 100	Родамін Б P : D = 100	Нейтральний червоний		Хінальдиновий червоний	
			P : D = 60	P : D = 100	P : D = 100	P : D = 2000
0,001	4,86±0,04	–	–	–	–	–
0,01	4,01±0,07 (3,90±0,08) ¹	5,36±0,08	8,39±0,05	8,62±0,06	4,11±0,15	4,12±0,05
0,02	3,84±0,06	5,11±0,07	–	8,45±0,04	–	3,83±0,03
0,03	3,70±0,03	–	–	–	–	–
0,05	3,56±0,03 (3,47±0,03) ¹	4,84±0,12	7,96±0,08	8,10±0,08	3,52±0,07	3,56±0,09
0,10	3,46±0,06 (3,28±0,05) ¹	4,62±0,07	–	7,91±0,03	–	–
0,15	3,48±0,08	–	–	–	–	3,19±0,04
0,20	3,42±0,05	4,40±0,07	7,64±0,13	–	–	–
0,50	3,77±0,02	4,16±0,03	–	7,50±0,05	3,02±0,16	2,87±0,05
1,0	4,09±0,07 (3,26±0,05) ¹	4,07±0,03	7,22±0,07	–	–	2,74±0,03
4,0	4,35±0,08	3,96±0,03 ²	7,11±0,12	–	–	2,71±0,09

¹ P : D = 1000;

² I = 2,00 М.

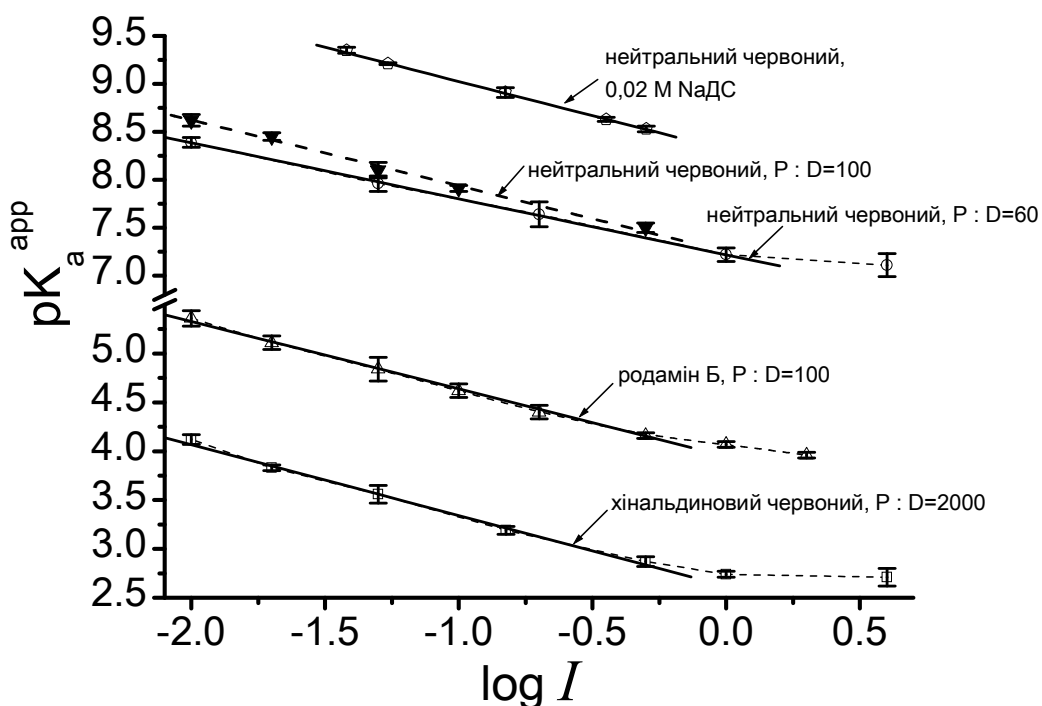


Рис. 4.25 Залежності значень pK_a^{app} від іонної сили в середовищі розчину NaPCC [147].

Таблиця 4.6

Параметри лінійної апроксимації залежностей pK_a^{app} від $\log I$: $pK_a^{app} = A - b \times \log I$;

тут n – кількість значень pK_a^{app} , що використовувалися для апроксимації

Барвник	P : D or c (NaDC)	A	b	n	R ²	I, M
Нейтральний червоний	60	7,22±0,06	0,58±0,04	4	0,999	0,03–1,00
	100	7,25±0,05	0,69±0,04	5	0,996	0,01–0,50
	0,02 M NaDC ¹	8,31±0,02	0,71±0,02	5	0,999	0,03–0,50
	6 ²	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 M NaDC ³	4,21±0,07	0,83±0,09	5	0,998	0,01–0,50
Хінальдиновий червоний	2000	2,62±0,05	0,72±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 за посиланням [33];

² обчислено за даними з посилання [87];

³ за посиланням [182].

Хоча всі вищезгадані залежності відхиляються від лінійності при іонних силах, вищих ніж 0,50 М, залежність для псевдоізоціаніну при $P : D = 100$ є більш складною (рис. 4.26). До іонної сили 0,1 М значення pK_a^{app} знижуються з підвищенням іонної сили, нахил залежності становить $0,79 \pm 0,02$. Однак, при $I = 0,1 - 0,2$ М на залежності спостерігається мінімум. Подальше підвищення іонної сили зумовлює зростання значень pK_a^{app} . Ймовірно, це можна пояснити витісненням барвника у водну фазу, що зумовлено екрануванням поверхневого потенціалу, зменшенням значень Ψ (за абсолютною величиною) і послабленням електростатичної взаємодії між катіоном барвника та полііоном. Також не можна виключати витіснення барвника у водну фазу за рахунок обміну з іонами Na^+ .

Термодинамічне значення константи іонізації псевдоізоціаніну становить $pK_{a,-1}^w = 3,76$, однак при високих іонних силах показник константи іонізації підвищується для кислотно-основної пари з типом заряду $2+/+$ згідно з рівнянням Дебая-Хюккеля. Це можна продемонструвати наступними рівняннями (4.10 – 4.12). В нашому дослідженні, якщо індикатор переходить у водну фазу, ми одержуємо деяку експериментальну величину показника константи іонізації pK_a^{exp} (див. рівн. 4.10). Якщо іонізацію барвника (в водній фазі) представити за допомогою коефіцієнтів активності (див. рівн. 4.11), можна вивести рівняння, що пов'язує pK_a^{exp} з іонною силою розчину (див. рівн. 4.12, для зарядного типу $2+/+$):

$$pK_a^{exp} = pH_w + \log \frac{[HB]}{[B]} \quad (4.10)$$

$$pK_a = pH_w + \log \frac{a_{HB}}{a_B} = pH_w + \log \frac{[HB]}{[B]} + \log \frac{f_{HB}}{f_B} \quad (4.11)$$

$$pK_a^{exp} = pK_a + 3 \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (4.12)$$

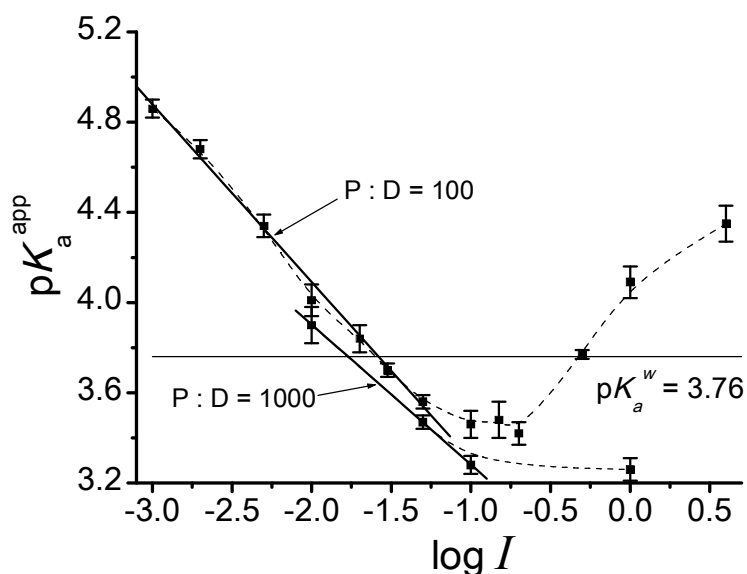


Рис. 4.26 Залежність значень pK_a^{app} для псевдоізоціаніну від $\log I$ при $P : D = 100$ та $P : D = 1000$. Параметри лінійної апроксимації представлені в табл. 4.6.

З іншого боку, якщо припустити, що ди-катион псевдоізоціаніну залишається у псевдофазі навіть при високих іонних силах, а моно-катион переходить до водної фази, то збільшення pK_a^{app} буде очевидним. Відсутність вираженого мінімуму для інших барвників можна пояснити меншим ступенем їх гідратації у воді.

При $P : D = 1000$ мінімуму на залежності pK_a^{app} псевдоізоціаніну від $\log I$ не спостерігається, оскільки в цьому випадку розподіл барвника, очевидно, зміщується до псевдофази, внаслідок збільшення кількості активних адсорбційних центрів в клубках поліелектролітів.

4.5 Вплив іонних та неіонних добавок до розчину NaПСС на кислотну силу нейтрального червоного

При підтримуванні іонної сили в розчині NaПСС іодидом тетра-*n*-бутиламонію на рівні 0,02 М та бромідом тетраетиламонію на рівні 0,05 М значення pK_a^{app} виявляються нижчими на 0,5 – 0,8 од. pK_a порівняно зі значеннями, одержаними з використанням лише NaCl (табл. 4.7). Подібні ефекти впливу тетраалкіламонієвих солей на значення pK_a^{app} спостерігалися в міцелярних розчинах

NaДС [34, 167]. Наприклад, pK_a^{app} метилового жовтого в розчині NaДС з концентрацією ПАР 0,02 М та добавкою 0,05 М тетрабутиламонію дорівнює 1,61, хоча заміна тетрабутиламонієвої солі на NaCl приводить до набагато вищого значення: 4,81 од. pK_a . Також параметри селективності при адсорбції іонів для тетраалкіламонієвих іонів набагато перевищують параметр селективності натрію (But_4N^+ : 125 ± 5 , Et_4N^+ : 22 ± 3 , Na^+ : 1) [167]. За цими спостереженнями можна зробити висновок, що тетраалкіламонієві катіони суттєво змінюють структуру міцел. Сильна адсорбція протиіонів у цьому випадку може призводити до нейтралізації поверхневого заряду [34]. Ймовірно, схожі ефекти мають спостерігатися і у випадку поліелектролітних клубків. Крім того, специфічна адсорбція органічних протиіонів може викликати конформаційні зміни полііонів. Фактично, сильна взаємодія між полііонами і катіонами тетраалкіламонію, що супроводжується змінами в структурі полііонів, може бути підтверджена збільшенням розчинності жиророзчинних барвників в таких розчинах порівняно з індивідуальними водними розчинами NaПСС чи тетраалкіламонієвих солей.

Ми вивчали вплив тетра-*n*-алкіламонієвих солей при $P : D = 100$ (концентрація NaПСС становила 0,003 М) з точки зору виявлення сольових ефектів на pK_a^{app} нейтрального червоного. Значення pK_a^{app} в системі вода – NaПСС – тетра-*n*-алкіламонієва сіль представлені в табл. 4.7. Приклад спектрів світлопоглинання в розчині, що містить бромід тетраетиламонію, показано на рис. 4.27. Експериментально було виявлено, що свіжоприготований вихідний розчин броміду тетраетиламонію приводить до дещо нижчих значень pK_a^{app} . Ці значення зазначені в табл. 4.7, але вони не використовувалися для подальшого обговорення через їх несистематичний характер.

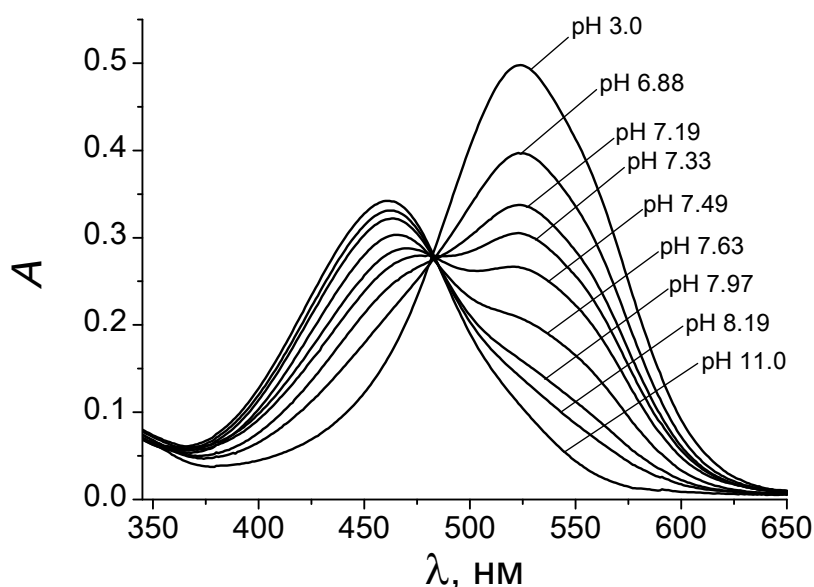


Рис. 4.27 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в системі вода – NaPCC – Et₄NBr при $I = 0,10$ M, $c(\text{Et}_4\text{NBr}) = 0,08 - 0,09$ M; $c(\text{барвник}) = 3,48 \times 10^{-5}$ M; використовувався фосфатний буферний розчин крім розчинів з рН 3,0 (розчин HCl), рН 11,0 (розчин NaOH) і з рН 7,6 – 8,2 (боратний буферний розчин).

Таблиця 4.7

Показники уявних констант іонізації нейтрального червоного в колоїдному водному розчині на основі NaPCC

I, M	NaCl ¹	Et ₄ NBr, боратний буфер	Et ₄ NBr, фосфатний буфер
0,01	8,62 ± 0,06 (боратний буфер)	8,24 ± 0,12 7,93 ± 0,04 ²	–
0,02	8,45 ± 0,04 (боратний буфер)	7,90 ± 0,07	–
0,03	–	–	7,86 ± 0,04
0,05	8,10 ± 0,08 (фосфатний буфер)	7,38 ± 0,07	7,66 ± 0,04 7,50 ± 0,04 ²
0,10	7,91 ± 0,03 (боратний буфер)	7,16 ± 0,02	7,34 ± 0,02
0,50	7,50 ± 0,03 (фосфатний + боратний буфер)	–	–

¹ – за посиланням [73];

² – свіжоприготований вихідний розчин броміду тетраетиламонію.

Ми використовували боратний і фосфатний буферні розчини для підтримання кислотності розчину. Слід також зазначити, що концентрація тетра-*n*-алкіламонієвої солі не дорівнювала іонній силі через використання буферних розчинів (протиіон: Na⁺). Значення pK_a^{app} , одержані за допомогою боратного буферного розчину, виявилися в усіх випадках дещо нижчими, ніж ті, які були одержані з використанням фосфатного буферу. Так, в присутності But₄NI $pK_a^{app} = 7,69 \pm 0,04$ при використанні боратного буферу та $7,89 \pm 0,07$ у випадку фосфатного буферу при $I = 0,02$ М, що відповідає концентрації But₄NI 0,01 М. Зменшення pK_a^{app} порівняно з pK_a^{app} в системі без добавок тетраалкіламонієвих солей є значним навіть при низьких концентраціях солі. Через низьку розчинність But₄NI у воді ми аналізували зв'язування протиіонів, використовуючи бромід тетраетиламонію.

На рис. 4.28 одержані значення pK_a^{app} представлені окремо для кожної буферної системи. В системі вода – NaПСС – NaCl – Na₂B₄O₇ залежність pK_a^{app} від $\log I$ є лінійною і характеризується нахилом 0,67. Таким чином, вважаємо, згідно з рівняннями (1.57–1.58), що ступінь зв'язування протиіонів в такій системі становить 0,67. В системі вода – NaПСС – Et₄NBr – Na⁺ залежність також є достатньо лінійною, однак β становить близько 1,0. Таке високе значення ступеня зв'язування протиіонів вказує на те, що асоціація тетраетиламонієвих катіонів з сульфо-групами поліелектроліту є практично повною. Очевидно, специфічна адсорбція тетраалкіламонієвих катіонів приводить до більш компактного розташування ланок поліелектролітного ланцюга, що було підтверджено підвищенням якості обробки результатів вимірювань розмірів полііонів методом динамічного розсіювання світла.

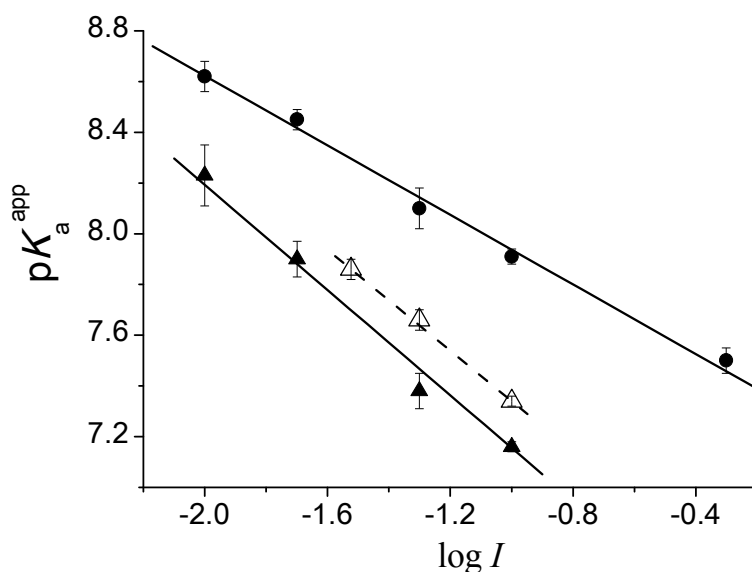


Рис. 4.28 Залежність значень pK_a^{app} від логарифму іонної сили розчину (Et_4NBr або NaCl) в колоїдних водних розчинах на основі NaПСС . Лінійну апроксимацію залежностей можна представити за допомогою рівнянь:

кружки (NaCl): $pK_a^{\text{app}} = (7,25 \pm 0,05) - (0,69 \pm 0,04) \times \log I$, $n = 5$, $R^2 = 0,9962$;
заповнені трикутники (Et_4NBr , боратний буфер): $pK_a^{\text{app}} = (6,12 \pm 0,09) - (1,04 \pm 0,08) \times \log I$, $n = 4$, $R^2 = 0,9949$;
порожні трикутники (Et_4NBr , фосфатний буфер): $pK_a^{\text{app}} = (6,33 \pm 0,09) - (1,01 \pm 0,08) \times \log I$, $n = 3$.

Крім іонних добавок, в даному дослідженні було визначено вплив бутанолу-1 на іонізацію нейтрального червоного в середовищі розчину NaПСС в присутності хлориду натрію. Насамперед треба зазначити, що $pK_a^{\text{app}} = 7,27 \pm 0,04$ при $P : D = 100$, $I = 0,05 \text{ M}$ та в присутності $0,80 \text{ M}$ бутанолу-1. Таким чином, бутанол-1 збільшує кислотну силу нейтрального червоного, адсорбованого на поверхні полііонів, на $0,8$ од. pK_a . Подібні ефекти впливу бутанолу-1 спостерігалися в системі вода – NaДС – бутанол-1 – NaCl та детально описані в розділі 3. Отже, значний вплив на кислотну силу нейтрального червоного свідчить про те, що бутанол-1 викликає зміни мікрооточення полііонів, яке, ймовірно, стає менш гідратованим. Зокрема, сольватаційна складова рівняння (1.32) стає більш від'ємною, завдяки зменшенню ефективної відносної діелектричної проникності псевдофази поліелектроліту (рівн.

(1.50)). Приклад спектрів світлопоглинання нейтрального червоного в присутності бутанолу-1 показано на рис. 4.29.

В третьому розділі детально описано, як введення бутанолу-1 впливає на ступінь зв'язування протионів міцелами NaДС. Аналогічне дослідження було проведено в колоїдній системі на основі NaПСС з добавкою 0,8 М бутанолу-1.

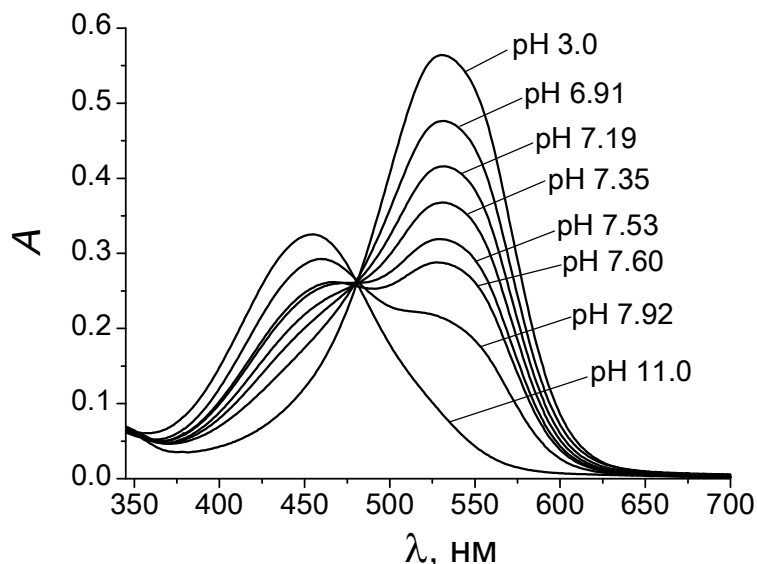


Рис. 4.29 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в системі вода – NaПСС – бутанол-1 – NaCl при $I = 0,04$ М; c (барвник) = $3,44 \times 10^{-5}$ М; фосфатні буферні розчини, за винятком розчину з рН 3,0 (розчин HCl) та розчину з рН 11,0 (розчин NaOH), c (бутанол-1) = 0,8 М.

Залежність значень pK_a^{app} нейтрального червоного від логарифму іонної сили в системі вода – NaПСС – бутанол-1 – NaCl представлено на рис. 4.30 та в табл. 4.8. Було виявлено, що ця залежність не є лінійною в діапазоні іонних сил 0,01 – 0,20 М NaCl. Розглянемо більш детально ділянки залежності I – III (відповідно до рис. 4.30). При іонних силах до 0,04 М введення бутанолу-1 значно знижує pK_a^{app} порівняно зі значенням для системи вода – NaПСС – NaCl. Незважаючи на це, нахил залежності (0,58) є близьким до того, що спостерігається в системі без бутанолу-1. При іонних силах 0,04 – 0,05 М спостерігається додаткове різке зниження значень pK_a^{app} (ділянка II). При подальшому збільшенні іонної сили, на залежності знову можна виділити лінійну ділянку, нахил якої становить вже 0,44, що значно нижче, ніж

значення нахилу прямої у системі без бутанолу-1. В міцелярному розчині NaДС така ж концентрація бутанолу-1 викликає зниження ступеня зв'язування протиіонів (нахилу) до 0,39 порівняно зі значенням цього параметру в розчинах без бутанолу-1 – 0,71. Апроксимація всієї залежності однією прямою призводить до низького значення $R^2 = 0,979$ та завищеного значення нахилу (порівняно зі значенням β в аналогічній системі без добавок бутанолу-1).

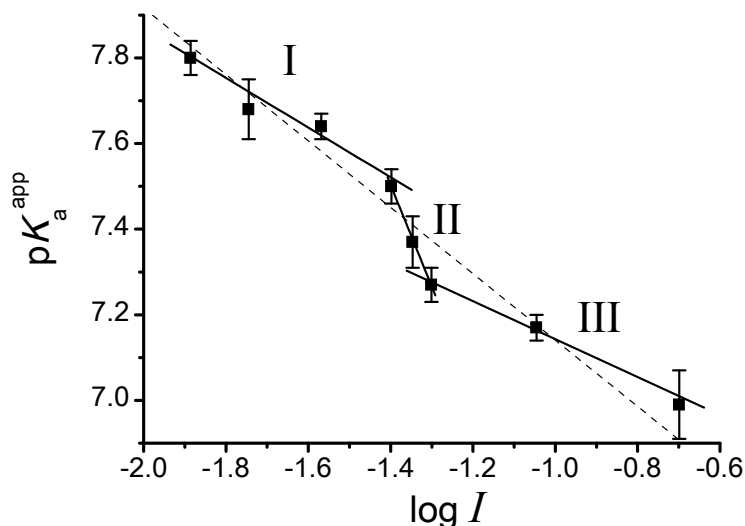


Рис. 4.30 Залежність значень pK_a^{app} нейтрального червоного від $\log I$ (NaCl) в системі на основі NaПСС з добавкою 0,80 М бутанолу-1. Параметри лінійної апроксимації на ділянках залежності:

$$\text{I: } pK_a^{app} = (6,71 \pm 0,18) - (0,58 \pm 0,11) \times \log I, \quad N = 4, R^2 = 0,981;$$

$$\text{II: } pK_a^{app} = (4,18 \pm 0,79) - (2,4 \pm 0,6) \times \log I, \quad N = 3, R^2 = 0,9995;$$

$$\text{III: } pK_a^{app} = (6,70 \pm 0,15) - (0,44 \pm 0,14) \times \log I, \quad N = 3, R^2 = 0,994.$$

Апроксимація всієї залежності однією прямою:

$$pK_a^{app} = (6,37 \pm 0,07) - (0,78 \pm 0,05) \times \log I, \quad N = 10, R^2 = 0,979 \text{ (пунктирна лінія).}$$

Отже, якщо прийняти повне зв'язування нейтрального червоного клубками поліелектроліту, різке зменшення pK_a^{app} в діапазоні іонних сил 0,04 – 0,05 М викликане додатковим проникненням бутанолу-1 в макромолекулярні клубки і зниженням ефективної густини заряду на поверхні полііонів. В свою чергу,

додаткове проникнення (або специфічна адсорбція) можуть бути викликаними зменшенням розчинності бутанолу-1 з підвищенням іонної сили. Тобто відбувається висолювання бутанолу-1 з водної фази до псевдофази поліелектроліту. З іншого боку, бутанол-1 викликає зниження діелектричної проникності розчину. Наприклад, згідно з роботою Бухме і Щелер [201], додавання метанолу приводить до зменшення частки заряду (тобто збільшення ступеня зв'язування) на полііонах NaПСС. У нашому дослідженні спостерігається зворотний ефект, що підтверджує проникнення бутанолу-1 в клубки та його вплив як неіонного компонента полііонів.

Витіснення нейтрального червоного у водну фазу при підвищенні іонної сили також може приводити до зменшення значень pK_a^{app} . Проте останнє припущення є малоімовірним, оскільки перенесення нейтрального червоного до водної фази спричинило би зсув смуги світлопоглинання до значень λ_{max} , які спостерігаються у воді. Ми ж навпаки спостерігаємо, що при низьких іонних силах, до 0,04 М, $\lambda_{max} = 530$ нм (як у водному розчині), однак при $I = 0,20$ М $\lambda_{max} = 534$ нм. В системі ж вода – NaПСС – NaCl в усьому діапазоні іонних сил $\lambda_{max} = 525 \pm 1$ нм. Слід зазначити, що рівність значення λ_{max} при низькій іонній силі в системі, що містить бутанол-1, та значення λ_{max} у водному розчині є співпадінням, і не вказує на однаковий стан молекул барвника в цих випадках. Таке співпадіння зумовлене залежністю спектру світлопоглинання нейтрального червоного від концентрації NaПСС, яка в свою чергу залежить від добавок до системи вода – NaПСС. Так, в розчині без добавок солей, збільшення $P : D$ від 10 до 1500 викликає збільшення λ_{max} від 507 нм до 540 нм в індивідуальному розчині NaПСС. Тому при деякому значенні $P : D$, яке буде різним для розчинів різного складу, λ_{max} повинно дорівнювати 530 нм, хоча спектр такого розчину не буде спектром світлопоглинання нейтрального червоного у воді.

Показники уявних констант іонізації нейтрального червоного в колоїдній системі на основі NaПСС в присутності 0,80 М бутанолу-1; іонна сила підтримувалася за допомогою NaCl; для підтримки кислотності середовища використовували фосфатний буферний розчин

I, M	pK_a^{app}
0,013	$7,80 \pm 0,04$
0,018	$7,68 \pm 0,07$
0,027	$7,64 \pm 0,03$
0,040	$7,50 \pm 0,04$
0,045	$7,37 \pm 0,06$
0,05	$7,27 \pm 0,04$
0,09	$7,17 \pm 0,06$
0,20	$6,99 \pm 0,08$

4.6 Оцінка значень pK_a^{app} родамінових барвників методом флуоресцентної спектроскопії

Значення pK_a^{app} родамінових барвників **1**, **2**, **3** [104], представлених на рис. 4.31, та родаміну Б (див. рис. 4.1) одержували в тому числі методом флуоресцентної спектроскопії. Вихідний розчин родаміну **3** готували у водно-етанольній суміші. Порядок змішування компонентів при приготуванні робочих розчинів для визначення pK_a^{app} був наступним: 1) буферна система; 2) низькомолекулярний електроліт, що підтримує іонну силу; 3) аліквота барвника; 4) аліквота поліелектроліту. Додавання аліквоти барвника в першу чергу (в порожню колбу) призводило до адсорбції частини барвника на склі, що викликало похибки при вимірюванні спектрів флуоресценції та світлопоглинання. В міцелярних розчинах NaДС кислотна сила всіх вказаних родамінових барвників близька: для родаміну Б $pK_a^{app} = 5,32 \pm 0,03$, для родаміну **1** $pK_a^{app} = 5,10 \pm 0,10$, для родаміну **2** $pK_a^{app} = 5,49 \pm 0,03$, для родаміну **3** $pK_a^{app} = 5,34 \pm 0,07$ [104].

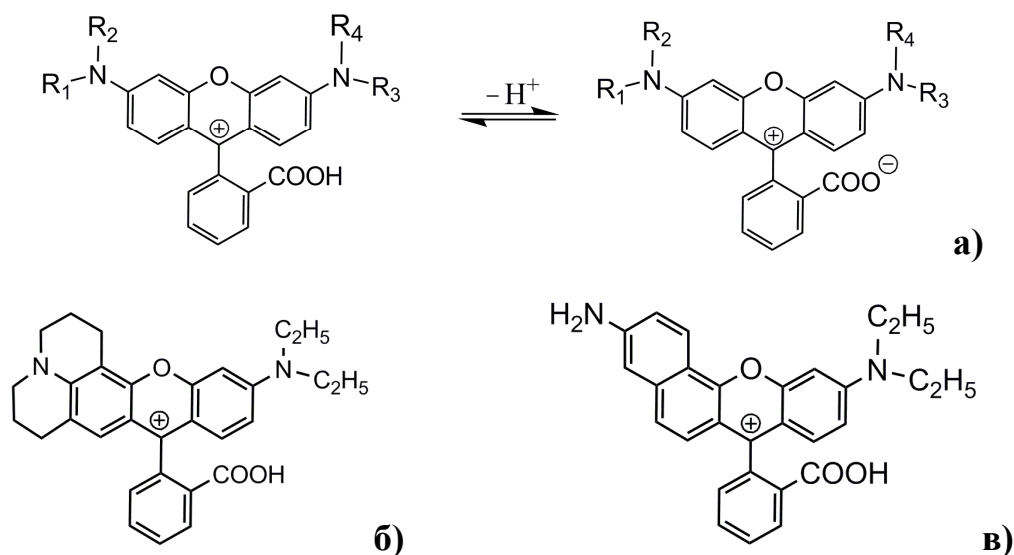


Рис. 4.31 Схема кислотно-основної іонізації несиметричного родаміну **1** ($R_3, R_4 - C_2H_5, R_1, R_2 - H$) (**a**), структурні формули протонованої форми несиметричних родамінових барвників **2** (**б**) і **3** (**в**).

Розгляд змін pK_a^{app} в розчині NaПСС розпочнемо з родаміну **2**. Барвник розчинний у воді, однак концентрований вихідний розчин потребує фільтрування перед використанням. На рис. 4.32 представлено спектри флуоресценції родаміну **2**, $P : D = 600, I = 0,05$ М. Довжина хвилі збудження – 510 нм. Для розрахунку pK_a^{app} в цій системі за спектрами світлопоглинання використовували лінійну комбінацію величин світлопоглинання, як вказано на рис. 4.33. На рис. 4.34 – 4.37 представлені спектри світлопоглинання та флуоресценції родаміну **1** та родаміну Б.

Спектри флуоресценції та світлопоглинання родаміну **3** представлені на рис. 4.38 та 4.39. Через сильне зменшення інтенсивності флуоресценції барвника у депротонованій формі при рН 8,0, необхідне для розрахунку pK_a^{app} значення інтенсивності було одержане з теоретичної обробки залежності інтенсивності флуоресценції від рН (рис. 4.38 **б**).

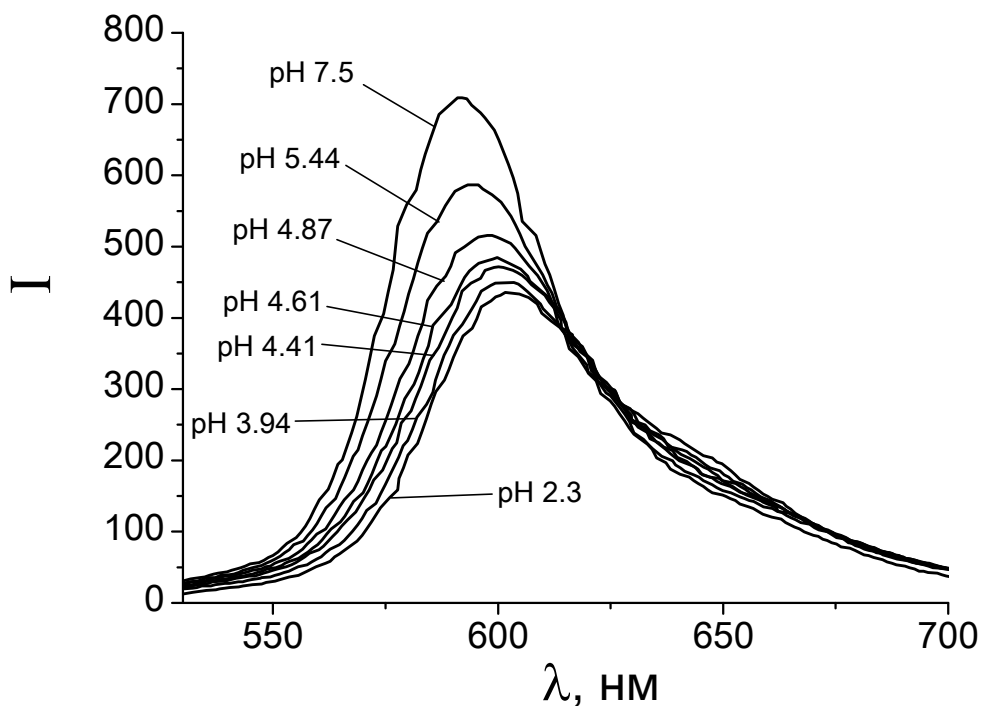


Рис. 4.32 Спектри флуоресценції родаміну **2**, $P : D = 600$, $I = 0,05$ M; довжина хвилі збудження – 510 nm, $pK_a^{app} = 5,15 \pm 0,10$ (за аналітичною довжиною хвилі 592 nm), $pK_a^{app} = 5,00 \pm 0,10$ (за аналітичною довжиною хвилі 582 nm).

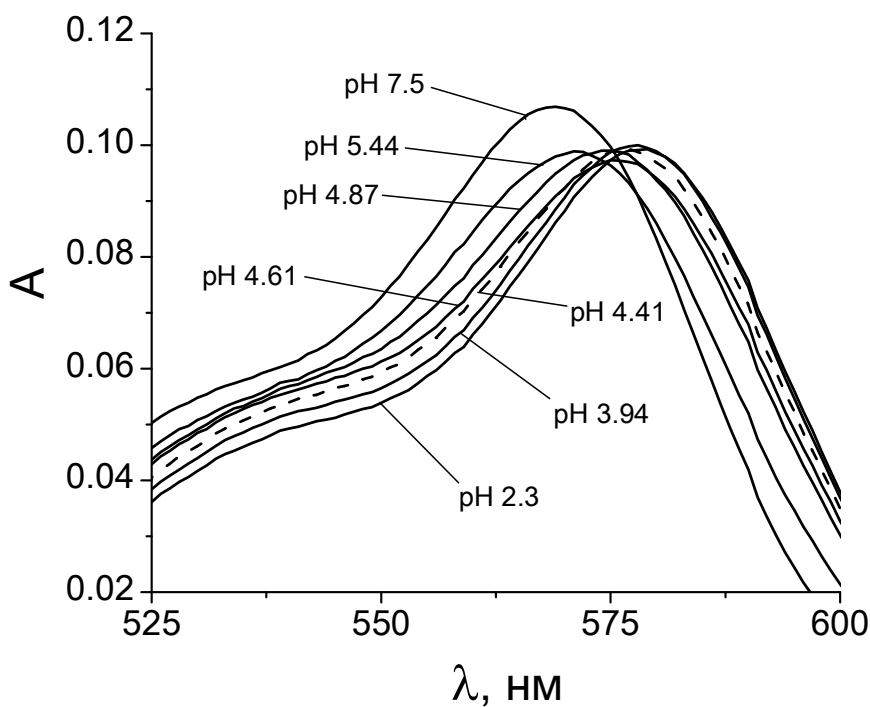


Рис. 4.33 Спектри світлопоглинання родаміну **2**, $P : D = 600$, $I = 0,05$ M; $pK_a^{app} = 5,09 \pm 0,03$ ($\Delta A = A_{555} + A_{560} + A_{565} - A_{580} - A_{585} - A_{590}$).

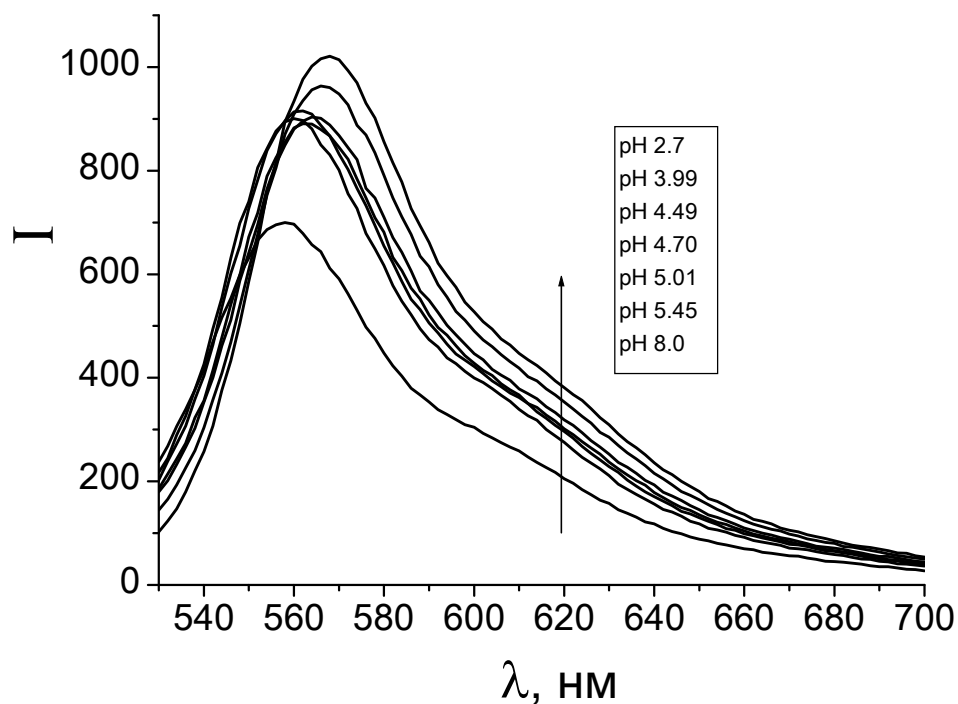


Рис. 4.34 Спектри флуоресценції родаміну **1**, $P : D = 600$, $I = 0,05$ M; довжина хвилі збудження – 510 нм, $pK_a^{app} = 4,8 \pm 0,2$ (за аналітичною довжиною хвилі 580 нм).

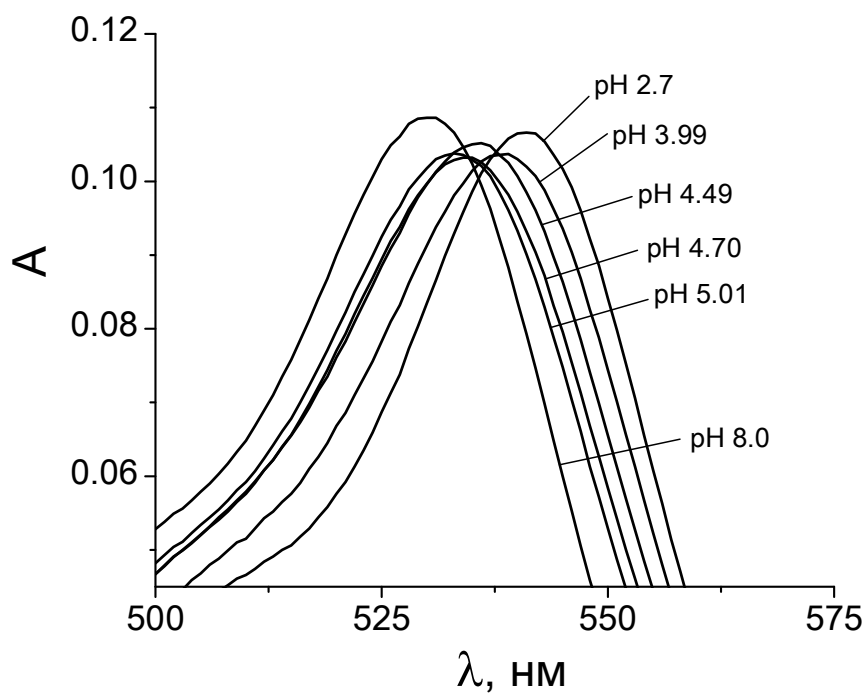


Рис. 4.35 Спектри світлопоглинання родаміну **1**, $P : D = 600$, $I = 0,05$ M; $pK_a^{app} = 4,70 \pm 0,09$ ($\Delta A = A_{520} + A_{525} + A_{530} - A_{540} - A_{545} - A_{550}$).

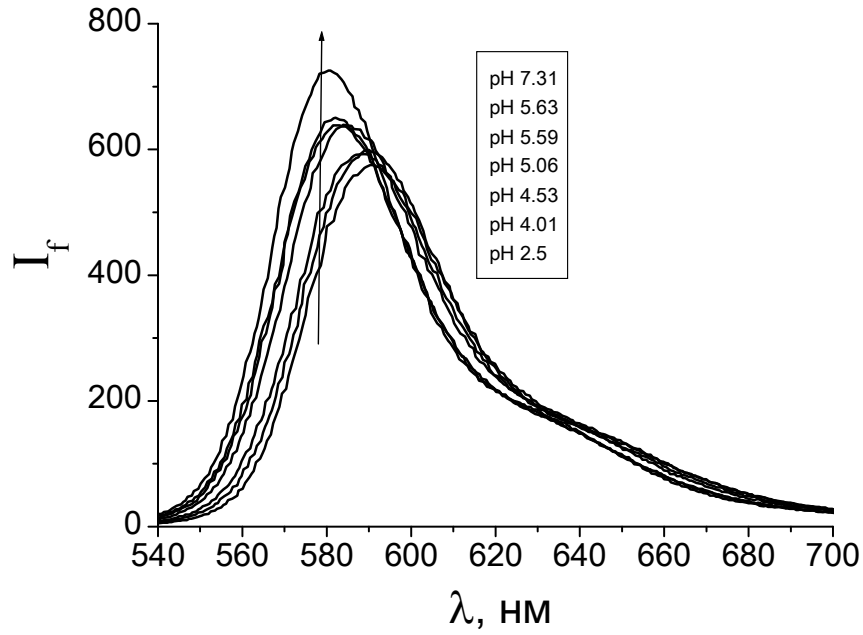


Рис. 4.36 Спектри флуоресценції родаміну Б, $P : D = 600$, $I = 0,05$ М; довжина хвилі збудження – 525 нм, $pK_a^{app} = 5,0 \pm 0,2$ (за аналітичною довжиною хвилі 577 нм).

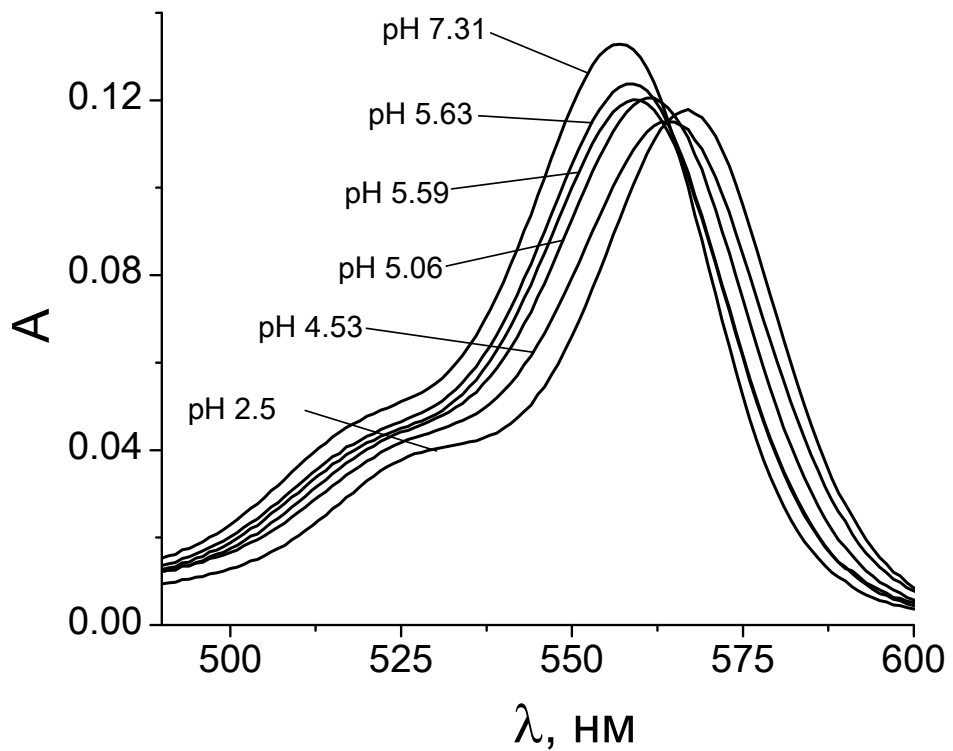
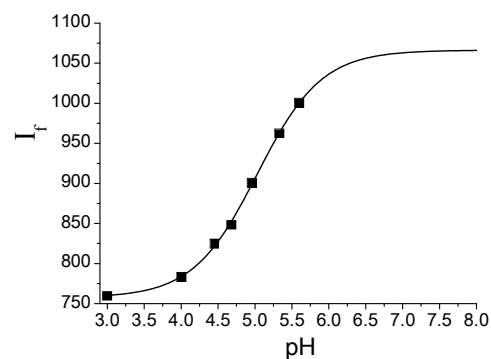
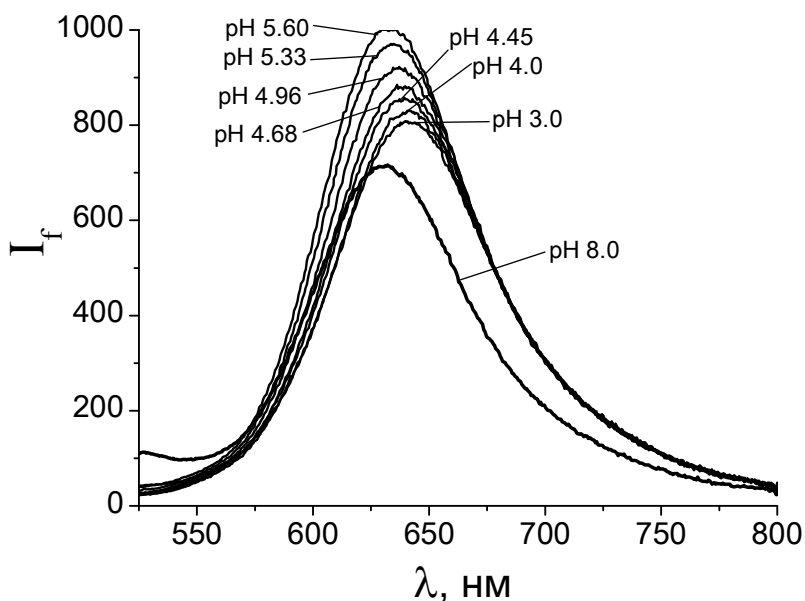


Рис. 4.37 Спектри світлопоглинання родаміну Б, $P : D = 600$, $I = 0,05$ М; $pK_a^{app} = 5,07 \pm 0,08$ ($\Delta A = A_{545} + A_{550} + A_{555} - A_{570} - A_{575} - A_{580}$).

Показники уявних констант іонізації родамінових барвників при $P : D = 600$, $I = 0,05$ М, одержані методами флуоресцентної та адсорбційної спектроскопії

барвник	pK_a^{app} (НаДС)	pK_a^{app} (НаПСС)		
		флуоресценція	адсорб. спек.	діап. рН
родамін 2	$5,49 \pm 0,03$	$5,15 \pm 0,10$ (592 нм) $5,00 \pm 0,10$ (582 нм)	$5,09 \pm 0,03$	3,94 – 5,44
родамін 1	$5,10 \pm 0,10$	$4,8 \pm 0,2$ (580 нм)	$4,70 \pm 0,09$	3,99 – 5,01
родамін Б	$5,32 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,2$ (577 нм)	$5,07 \pm 0,08$	4,01 – 5,63
родамін 3	$5,34 \pm 0,07$	$5,02 \pm 0,02$ (530 нм)	$5,26 \pm 0,06$	4,45 – 5,60
родамін Б $P : D = 100$	$5,32 \pm 0,03$	$4,40 \pm 0,10$ (580 нм)	$4,84 \pm 0,12$	–



а)

б)

Рис. 4.38 Спектри флуоресценції родаміну 3, $P : D = 600$, $I = 0,05$ М; довжина хвилі збудження – 510 нм, $pK_a^{app} = 5,02 \pm 0,02$ (за аналітичною довжиною хвилі 530 нм) (а); експериментальна залежність інтенсивності флуоресценції від рН (точки) та теоретична крива, що описує дану залежність (суцільна лінія) (б).

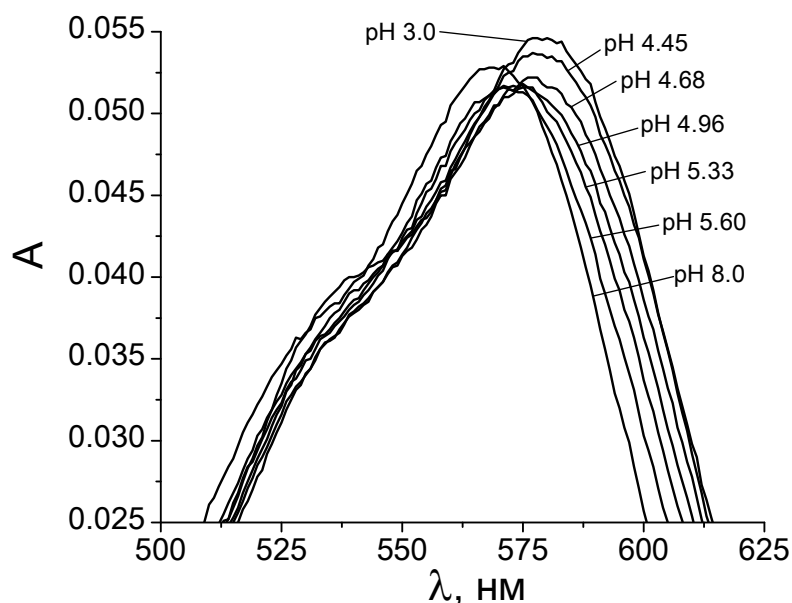


Рис. 4.39 Спектри світлопоглинання родаміну **3**, $P : D = 600$, $I = 0,05$ M; $pK_a^{app} = 5,26 \pm 0,06$ ($\Delta A = A_{555} + A_{560} + A_{565} - A_{580} - A_{585} - A_{590}$).

Для всіх досліджених родамінових барвників pK_a^{app} , одержані методами флуоресцентної та адсорбційної спектроскопії, є близькими, а також трохи нижчими, ніж відповідні значення pK_a^{app} в мицелярних розчинах NaДС (табл. 4.10) [104]. Різниця між значеннями pK_a^{app} родамінових барвників в розчинах NaДС та NaПСС не перевищує 0,5 од. pK_a .

Таким чином, методом флуоресценції не вдалося одержати значення pK_a^{app} з точністю, вищою, ніж у випадку використання спектрофотометричного методу, оскільки спектри світлопоглинання при різних рН також недостатньо відрізнялися між собою. Однак для родамінів **2** і **3** використання флуоресцентного методу для знаходження pK_a^{app} є перспективним з огляду на можливість визначення β при низьких концентраціях барвника (і поліелектроліту), оскільки флуоресцентний метод дозволяє використовувати менші концентрації хромофорного реагенту (або створювати вищі значення $P : D$). Також флуоресцентний метод може виявитися необхідним при дослідженні впливу концентрації індикаторного барвника на протолітичні рівноваги у колоїдних системах на основі поліелектролітів.

Висновки до розділу 4

1. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що розмір полііона вивченого поліелектроліту NaПСС з $M_w = 70\,000$ г/моль (ефективний діаметр сферичної «частинки», яка має той самий коефіцієнт дифузії, що й макромолекула) становить близько 8 нм згідно з розподілом за числом частинок. Гідродинамічний діаметр становить близько 20 нм (Z -середнє значення).

2. Гідрофобні водонерозчинні індикаторні барвники не солюбілізуються полііонами NaПСС. Однак розчинні у воді протилежно заряджені барвники зв'язуються (фіксуються) полііонами. Зокрема, були досліджені індикаторні барвники нейтральний червоний, акридиновий оранжевий, метиловий жовтий, псевдоізоціанін, пінаціанол, хінальдиновий червоний та родамін Б. Висновок про зв'язування водорозчинних барвників зроблено на основі характеру залежностей pK_a^{app} від $P : D$ та спостереженні метахромазії.

3. Спектри світлопоглинання протонованої форми нейтрального червоного і акридинового оранжевого та депротонованої форми ди-катіонних барвників сильно залежать від значення $P : D$ внаслідок взаємодії між молекулами барвника. Для метилового жовтого значна зміна спектрів світлопоглинання при варіюванні $P : D$ не характерна. Зміна спектрів за довжиною хвилі та інтенсивністю максимуму світлопоглинання при зміні $P : D$ є проявом явища метахромазії. Особливо значні зміни спостерігаються для $P : D$, близьких до 1. У зв'язку з цим, було обґрунтовано, що для дослідження кислотно-основних рівноваг хромофорних реагентів необхідно, щоб концентрація поліелектроліту значно перевищувала концентрацію барвника ($P : D \geq 100$).

4. Для всіх наведених в пункті 2 індикаторних барвників показано, що їх кислотна сила значно змінюється у розчині NaПСС порівняно з водним розчином. Зміни уявних констант іонізації якісно є аналогічними до змін в міцелярному середовищі NaДС, однак менш вираженими. Для нейтрального червоного, акридинового оранжевого, метилового жовтого, хінальдинового червоного та родаміну Б значення pK_a^{app} в розчині NaПСС вищі, ніж відповідні значення pK_a^w .

Для псевдоізоціаніну та пінаціанолу спостерігається зниження pK_a^{app} , що є аналогічним до їх поведінки в міцелярному розчині.

5. Одержані значення pK_a^{app} характеризують вплив поліелектролітної дисперсної системи на протолітичні властивості барвників в цілому. Вирішальним фактором, що і зумовлює зсуви значень pK_a^{app} , є вплив негативного потенціалу полііонів на кислотно-основні властивості барвників. Метахроматичні ефекти зумовлюють більш складні закономірності змін pK_a^{app} в розчинах NaПСС порівняно з міцелярними розчинами.

5. Аналіз зсувів pK_a^{app} моно- та ди-катионних барвників вказує на, що менш негативний поверхневий потенціал і відсутність вуглеводневого ядра у випадку дисперсної системи на основі NaПСС є основними причинами різниці властивостей барвників у водних колоїдних системах на основі NaПСС та NaДС.

6. За сольовими ефектами, тобто змінами pK_a^{app} з іонною силою, в розчинах поліелектроліту NaПСС, розраховано ступінь зв'язування протиіонів полііонами, β . За сольовими ефектами чотирьох індикаторних барвників $\beta = 0,58 - 0,79$. Ці значення ступеня зв'язування є близькими до значень, одержаних в розчинах NaДС. Ймовірно, менш негативний поверхневий потенціал (менша поверхнева густина заряду) зумовлений менш компактною структурою поліелектролітного клубка порівняно з міцелюю, а не вищими значеннями β .

7. Високі концентрації NaCl (до 4 М) не призводять до коагуляції розчину NaПСС, однак витісняють барвник в об'ємну фазу колоїдного розчину, за рахунок екранування поверхневого заряду і послаблення взаємодії між барвником та полііоном.

8. Вивчено вплив тетра-*n*-алкіламонієвих солей на протолітичні властивості нейтрального червоного в дисперсній системі на основі NaПСС. Катіони тетраетиламонію та тетра-*n*-бутиламонію виявляють сильніший вплив як на властивості барвника, так і на структуру NaПСС, порівняно з катіонами натрію, ймовірно за рахунок специфічної адсорбції. Нахил залежності pK_a^{app} нейтрального червоного від логарифму іонної сили в присутності броміду тетраетиламонію

близький до 1, що вказує на дуже високий ступінь зв'язування протиіонів (однак не 100 %-й, оскільки електростатичний потенціал полііона все ж зберігається).

9. Знайдено, що залежність pK_a^{app} нейтрального червоного від логарифму іонної сили розчину (NaCl) в дисперсній системі на основі NaПСС в присутності 0,80 М бутанолу-1 не є лінійною на ділянці 0,01 – 0,20 М. При іонній силі 0,04 – 0,05 М нахил залежності стрибкоподібно змінюється від 0,58 до 0,44. Для системи вода – NaДС – бутанол-1 – NaCl аналогічна залежність лінійна і має нахил 0,39 (без добавок бутанолу-1: 0,71). Це вказує на те, що у випадку поліелектролітного клубка відчутне проникнення бутанолу-1 відбувається лише при підвищенні іонної сили (висолювання з водної фази у псевдофазу).

10. Протолітичні властивості родамінових барвників були вивчені також методом флуоресцентної спектроскопії, що дозволяє використовувати нижчі концентрації хромофорних реагентів. Показано, що при $P : D = 600$ та $I = 0,05$ М, значення pK_a^{app} , отримані методами флуоресцентної та адсорбційної спектроскопії, добре узгоджуються між собою.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [73, 85, 97, 98, 147, 183-192, 194, 195].

РОЗДІЛ 5

ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ ХРОМОФОРНИХ РЕАГЕНТІВ У ІНШИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМАХ

5.1 Розчини катіонних поліелектролітів

Розчини катіонних поліелектролітів, зокрема полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду), мають антибактеріальні властивості, тому вивчення поверхневих характеристик колоїдних частинок в таких розчинах, зокрема ζ -потенціалу, може бути корисним для вивчення взаємодій полііон-бактерія [202]. З іншого боку, в даній роботі вивчення катіонних поліелектролітів та їх взаємодії з аніонними барвниками представлено з огляду на необхідність виявлення особливостей системи, «симетричної» за зарядом до системи катіонний барвник – NaПСС. Крім того, для дослідження катіонних поліелектролітів було обрано рН-залежні препарати, з метою встановлення їх впливу на протолітичні рівноваги.

Оскільки обрані для дослідження поліелектроліти, полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлорид) (ПГМГ) та полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлорид) (ПДЕГ) (рис. 5.1) є рН-залежними, для уникнення впливу зміни поверхневого потенціалу та конформації полііонів на pK_a^{app} кислотно-основна реакція індикатора має відбуватися в області рН протонізації імінних фрагментів полііону [93].

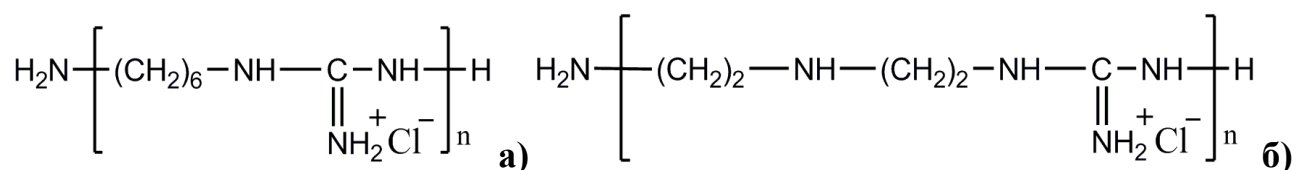


Рис. 5.1 Структурні формули ПГМГ (а) та ПДЕГ (б).

Для розчинів катіонних поліелектролітів, як і для аніонних, характерно також явище метахромазії [58], тому необхідно контролювати параметр Р : D для усіх обраних барвників. Насамперед було вивчено спектральні характеристики та протолітичні рівноваги метилового оранжевого (рис. 5.2 б). На рис. 5.3 показано, що при низьких Р : D, а для ПДЕГ навіть при Р : D = 100, спостерігається спектр

агрегатів метилового оранжевого, тому pK_a^{app} були визначені при $P : D = 500$ у випадку ПГМГ та $P : D = 1000$ у випадку ПДЕГ. Порівняно зі значенням $pK_a^w = 3,70$, у колоїдному розчині ПГМГ $pK_a^{app} = 2,91 \pm 0,03$, у розчині ПДЕГ $pK_a^{app} = 3,19 \pm 0,05$. Відповідні спектри світлопоглинання представлені на рис. 5.4.

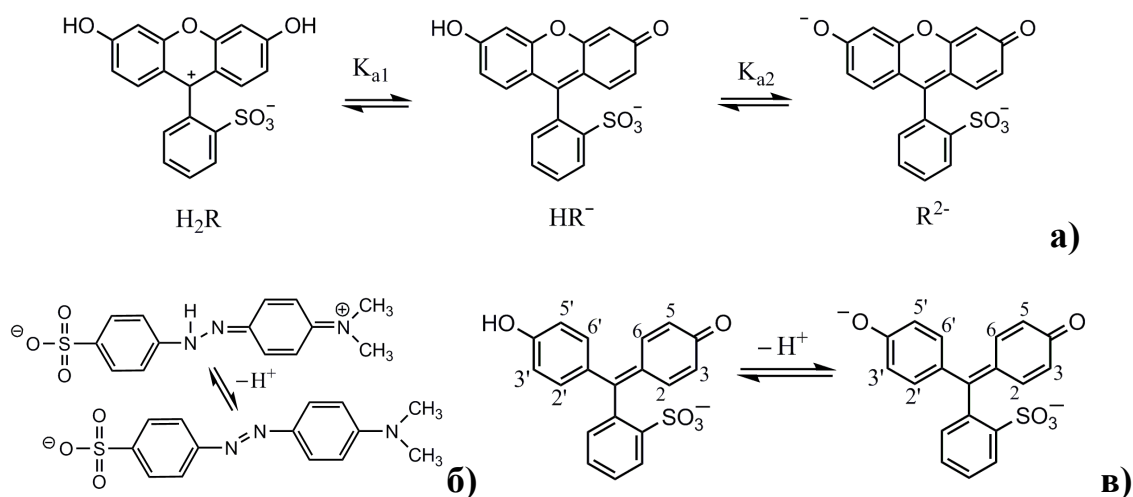


Рис. 5.2 Схеми кислотно-основної іонізації сульфофлуоресцеїну (а), метилового оранжевого (б) та сульфофталеїнів: бромфеноловий синій – 3,3',5,5'-тетрабром; бромкрезоловий зелений – 2,2'-диметил-3,3',5,5'-тетрабром; бромкрезоловий пурпурний – 3,3'-диметил-5,5'-дибромсульфофталеїн (в).

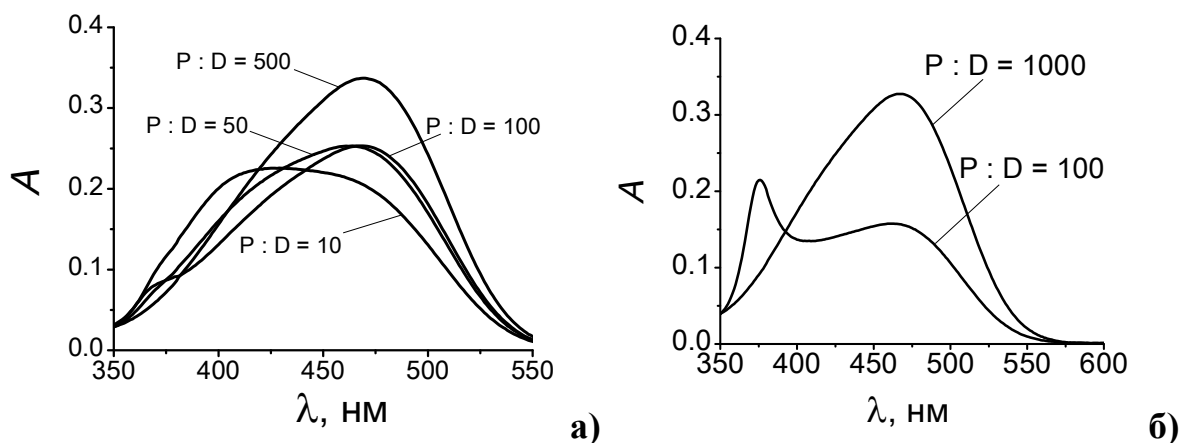


Рис. 5.3 Спектри світлопоглинання метилового оранжевого при різних значеннях $P : D$ у розчинах ПГМГ (а) та ПДЕГ (б), c (барвник) = $1,45 \times 10^{-5}$ М.

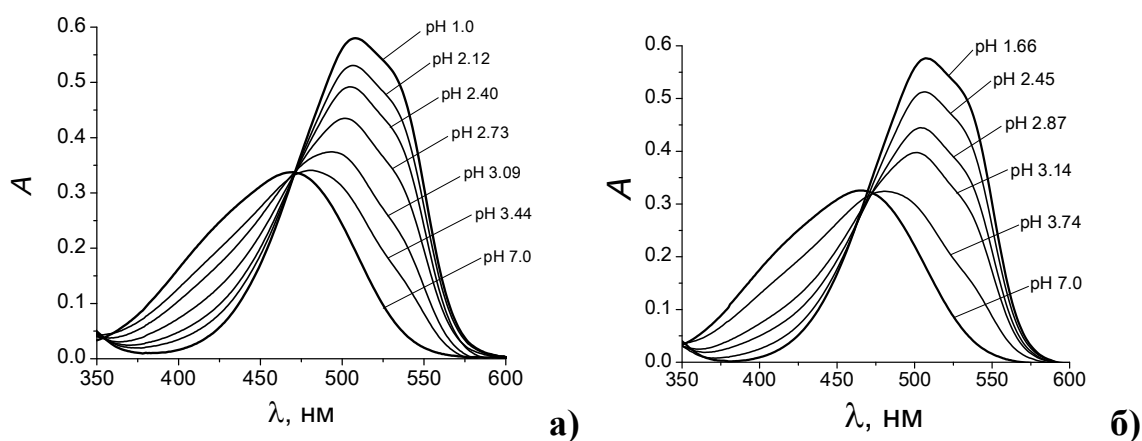


Рис. 5.4 Спектри світлопоглинання метилового оранжевого в розчині ПГМГ при $P : D = 500$ (а) та в розчині ПДЕГ при $P : D = 1000$ (б), $I = 0,05$ М, c (барвник) = $1,45 \times 10^{-5}$ М.

Метилловий оранжевий відноситься до сольватохромних індикаторів. Значної зміни довжини хвилі максимуму поглинання в розчинах ПГМГ і ПДЕГ, порівняно з водним середовищем, не відбувається (у воді – $\lambda_{\max} = 463$ нм, в розчині ПГМГ – 469 нм, в розчині ПДЕГ – 466,5 нм). Протолітичні властивості метилового оранжевого не дуже суттєво змінюються при введенні в розчини ПГМГ та ПДЕГ, що може бути в тому числі пов'язано з типом заряду $\pm/-$, а також з неповним зв'язуванням цвіттер-іонної форми індикатора. Для перевірки впливу типу заряду на ефекти середовища, що спостерігаються в розчинах катіонних поліелектролітів, було використано сульфофлуоресцеїн, іонізація якого відбувається за двома ступенями (див. рис. 5.2 а): відбувається перехід цвіттер-іонної форми спочатку в аніонну, а потім в ди-аніонну. Спектри світлопоглинання сульфофлуоресцеїну представлено на рис. 5.5. Встановлено, що $pK_{a1}^{\text{app}} = 3,00 \pm 0,08$ ($pK_{a1}^{\text{W}} = 3,10$), $pK_{a2}^{\text{app}} = 5,77 \pm 0,09$ ($pK_{a2}^{\text{W}} = 6,76$), тобто ефект середовища у випадку іонізації аніона є дійсно суттєвішим ($-0,99$ од. pK_a) у порівнянні з ефектом середовища при іонізації цвіттер-іона ($-0,1$ од. pK_a). Проте слід зазначити, що pK_{a1}^{app} та pK_{a2}^{app} відрізняються менш ніж на 4 од. pK_a , тобто дві протолітичні реакції перекриваються, тому розраховані значення pK_a^{app} можуть містити деяку похибку за рахунок неможливості

точного визначення спектру світлопоглинання аніонної форми. Перекривання рівноваг показано також за допомогою залежності світлопоглинання при аналітичних довжинах хвиль від рН, що представлена в додатку Г (рис. Г1).

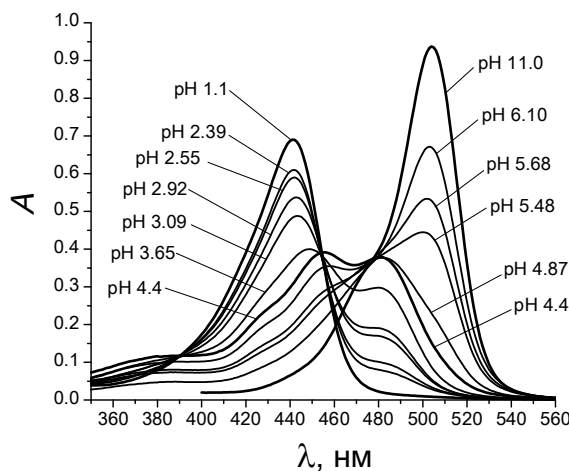


Рис. 5.5 Спектри світлопоглинання сульфопфталеїну в розчині ПГМГ при $P : D = 100$, $I = 0,05$ М, c (барвник) = $1,39 \times 10^{-5}$ М.

Отже, дисперсні системи на основі катіонних поліелектролітів ПГМГ та ПДЕГ сильніше впливають на хромофорні реагенти з типом заряду $-/2-$. Тому для подальшого дослідження були обрані сульфопфталеїнові барвники (див. рис. 5.2 в).

Для індикатора бромфенолового синього спостерігаються яскраво виражені метакроматичні ефекти, представлені на рис. 5.6. При низьких $P : D$ молекули барвника об'єднуються в агрегати, що приводить до суттєвої зміни спектру світлопоглинання. В розчині ПГМГ при $P : D = 1$ спостерігається виникнення дрібнодисперсного осаду, що виникає внаслідок агрегування молекул індикатора. Крім того, в розчинах обох поліелектролітів незалежно від $P : D$ спостерігається виникнення незначної кількості плівкоподібного осаду на стінках колби, що ймовірно пов'язано з властивостями даного препарату барвника (старіння розчину, низький ступінь чистоти препарату), оскільки використання свіжоприготованого концентрованого розчину барвника дозволяє уникнути такого осаду.

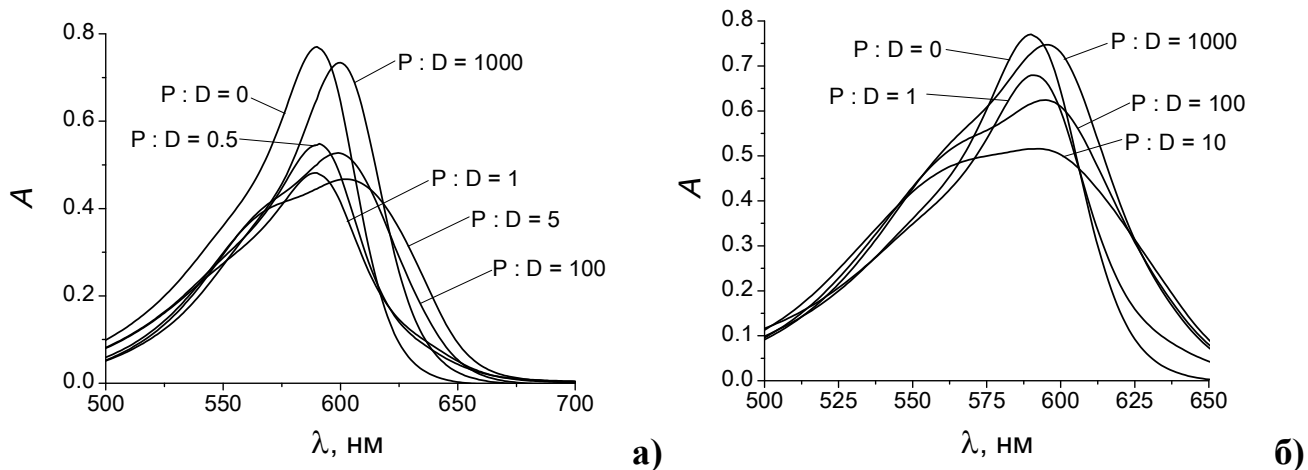


Рис. 5.6 Спектри світлопоглинання бромфенолового синього при різних значеннях $P : D$: в розчині ПГМГ (а), в розчині ПДЕГ (б), c (барвник) = 1×10^{-5} М.

Визначення pK_a^{app} бромфенолового синього також було ускладнене процесами коагуляції. На рис. 5.7 представлено спектри світлопоглинання розчинів бромфенолового синього при різних рН та $P : D = 100$ і 1000 . Варто зазначити, що створення лужного середовища у випадку ПДЕГ призводить до повного витіснення барвника із псевдофази, що відповідає депротонізації полііона і втрати ним позитивного заряду.

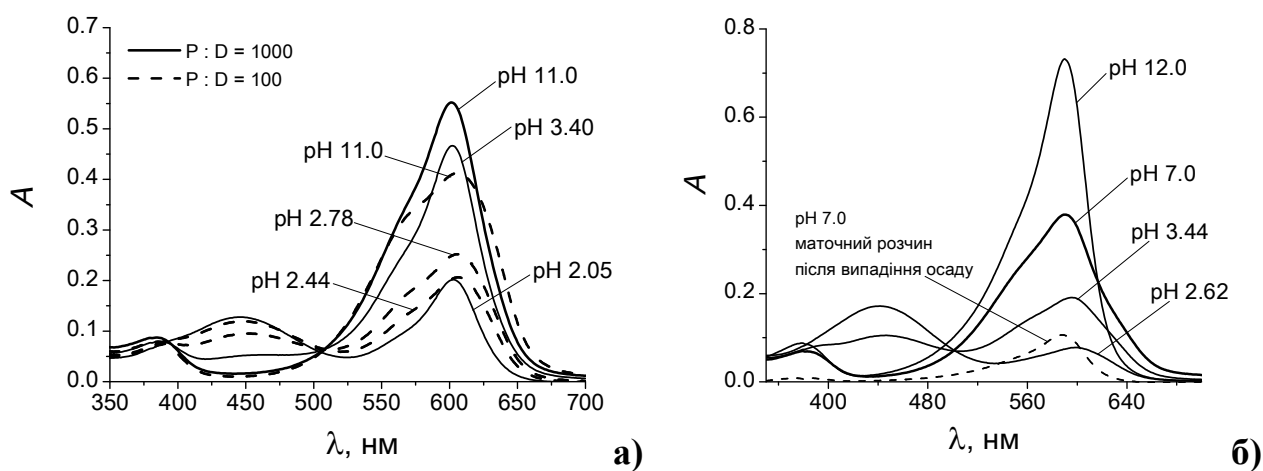


Рис. 5.7 Спектри світлопоглинання бромфенолового синього в розчині ПГМГ (а) ПДЕГ, $P : D = 100$ (б), $I = 0,05$ М, c (барвник) = 1×10^{-5} М.

Бромкрезоловий пурпурний також утворює агрегати при низьких $P : D$, однак при $P : D = 150$ вдається визначити pK_a^{app} у дисперсній системі на основі ПГМГ. Полііони ПДЕГ не можуть утримати барвник у зв'язаному стані, ймовірно, через те, що перехід протонованої форми в депротоновану відбувається в області рН, де починається депротонізація поліелектроліту. Про це свідчить сильна зміна значень pK_a^{app} з рН ($pK_a^{app} = 5,98 - 6,33$): при вищих рН значення pK_a^{app} практично дорівнює pK_a^w . Ефект середовища максимальний у випадку бромкрезолового зеленого, $-1,93$, хоча значення pK_a^{app} сильно залежать від рН, що може бути викликане певними змінами структури полііону ($pK_a^{app} = 2,74 - 3,18$ при рН = 2,39 – 3.95). Відповідні спектри світлопоглинання бромкрезолового зеленого та бромкрезолового пурпурного представлені в додатку Г (рис. Г2, Г3, Г4). Одержані значення pK_a^{app} представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Показники уявних констант іонізації аніонних барвників в дисперсних системах на основі катіонних поліелектролітів [100, 101]

Індикаторний барвник	pK_a^w	pK_a^{app} , $P : D = 150, I = 0,05 \text{ M}$	
		ПГМГ	ПДЕГ
сульфофлуоресцеїн	6,76	$5,77 \pm 0,09^I$	–
бромкрезоловий пурпурний	6,30	$4,88 \pm 0,08$	$6,19 \pm 0,16$
бромфеноловий синій	4,20	2,5	3,3
бромкрезоловий зелений	4,90	$2,97 \pm 0,18$	–

^I – $P : D = 100$

Дане дослідження катіонних поліелектролітів дозволяє стверджувати, що дисперсні середовища на основі як аніонних, так і катіонних поліелектролітів впливають на протолітичні рівноваги індикаторних барвників відповідно до правил Хартлі. Катіонні поліелектроліти здійснюють сильний вплив на аніонні індикатори, аніонні поліелектроліти – на катіонні індикатори. Це, зокрема, пов'язано із високим (найчастіше практично повним) зв'язуванням молекул індикаторів в таких випадках.

Крім цього, в присутності позитивно заряджених частинок значення pK_a^{app} знижуються порівняно з pK_a^w , а в присутності негативно заряджених – підвищуються.

Також катіонний поліелектроліт ПГМГ було використано для вивчення системи NaПСС – катіонний поліелектроліт – NaДС. Після добавки до розчину аніонного поліелектроліту розчину ПГМГ відбувалася коагуляція розчину через взаємодію між поліаніонами та полікатіонами. Однак добавка розчину NaДС достатньої концентрації (0,02 М) приводила до пептизації утвореного осаду. Виміри розмірів частинок пептизованого розчину методом динамічного розсіювання світла представлено на рис. 5.7 а). На рис. 5.7 б) показані спектри світлопоглинання нейтрального червоного в такому розчині. Значення pK_a^{app} було оцінене за спектрами світлопоглинання, представленими на рис. 5.7 б). Воно становило близько 8,70, що є близьким до значення pK_a^{app} нейтрального червоного у міцелярному розчині NaДС, що свідчить про наявність міцел у змішаній системі NaПСС – ПГМГ – NaДС, в якій вплив поліелектролітів, ймовірно, є другорядним.

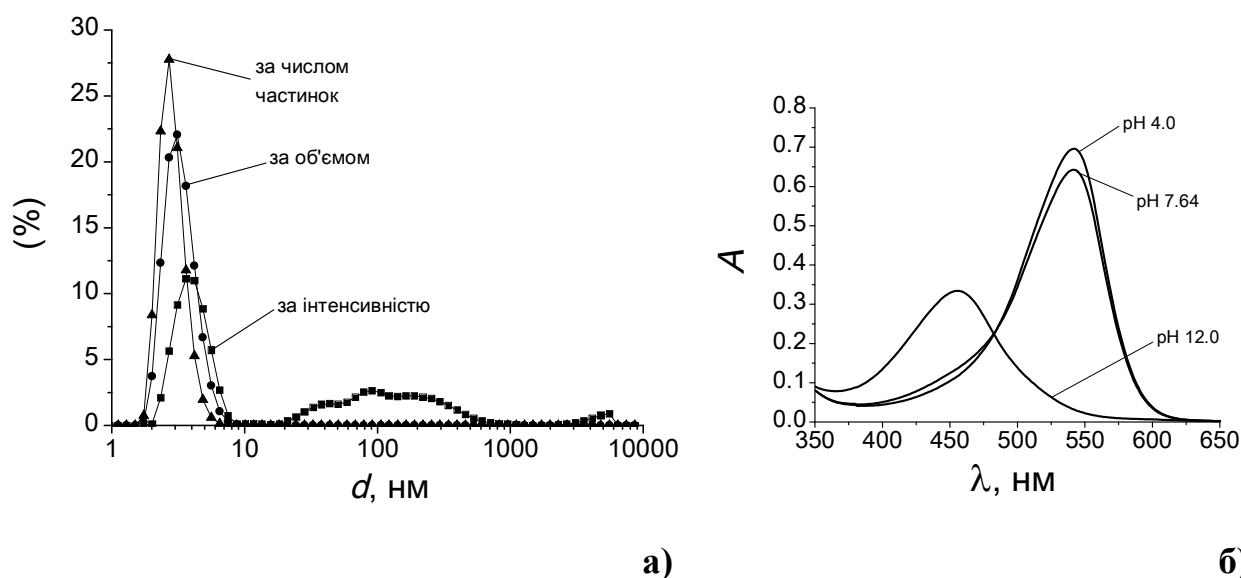


Рис. 5.7 Розподіл за розмірами частинок дисперсної фази в системі NaПСС – ПГМГ – NaДС. Аналітичні концентрації становили: c (NaПСС) = 0,0047 М, c (ПГМГ) = 0,005 М, c (NaДС) = 0,02 М (а); спектри світлопоглинання нейтрального червоного в системі NaПСС – ПГМГ – NaДС при $I = 0,05$ М, Р (NaПСС) : D ~ 150, c (NaПСС) = c (ПГМГ) = 0,005 М, c (NaДС) = 0,02 М (б).

5.2 Водні дисперсії фулеренів

Для поширення закономірностей, виявлених у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів, досліджувалися також гідрофобні дисперсії фулерену C_{60} , приготовані двома методами: 1) методом диспергування за методикою Дегучі [107, 203], як описано в другому розділі; 2) методом заміни розчинника (толуолу). Властивості системи, одержаної диспергуванням за методикою Дегучі [103, 204], залежать від величини взятої наважки вихідного препарату фулерену C_{60} . Крім того, концентрація псевдофази виявляється дуже малою. На рис. 5.8 показано розподіл за розмірами частинок фулерену C_{60} у випадку розведення концентрованої дисперсії 1 : 10, одержаної з наважки 3,0 мг (відповідна аліквота NaДС становила 2,1 мл). Z -середній розмір частинок складає 144 ± 3 нм, розмір за розподілом по інтенсивності: 173 ± 9 нм. Для дисперсії, приготованої з наважки 5,5 мг, Z -середній розмір частинок складає 164 ± 11 нм, а розмір за розподілом по інтенсивності: 154 ± 13 нм. В додатку Д (рис. Д1) представлено спектри світлопоглинання різних дисперсій фулерену C_{60} , приготованих за однаковою методикою і з використанням розчину NaДС однакової концентрації (0,04 М) за період з листопада 2016 року по серпень 2017 року. Відсутність повторюваності результатів вказує на нестабільність методики і сильний вплив різних факторів на характеристики системи (зокрема, такими факторами можуть бути різна наважка фулерену; використання нового фільтру з діаметром пор 0,45 мкм чи такого, що вже був використаний для фільтрування; використання чистої агатової ступки для розтирання, чи такої, що вже використовувалася для попереднього розтирання). Для деяких з приготованих дисперсій спостерігалось виникнення агрегатів псевдоізоціаніну, що свідчить про низьку концентрацію псевдофази в цілому. На рис. 5.9 представлено залежність спектрів світлопоглинання псевдоізоціаніну від концентрації фулерену C_{60} .

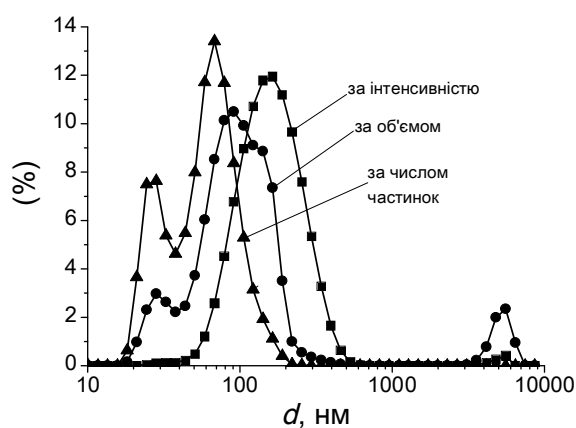


Рис. 5.8 Розподіл за розмірами частинок C_{60} , $c(\text{NaDC}) = 0,004 \text{ M}$.

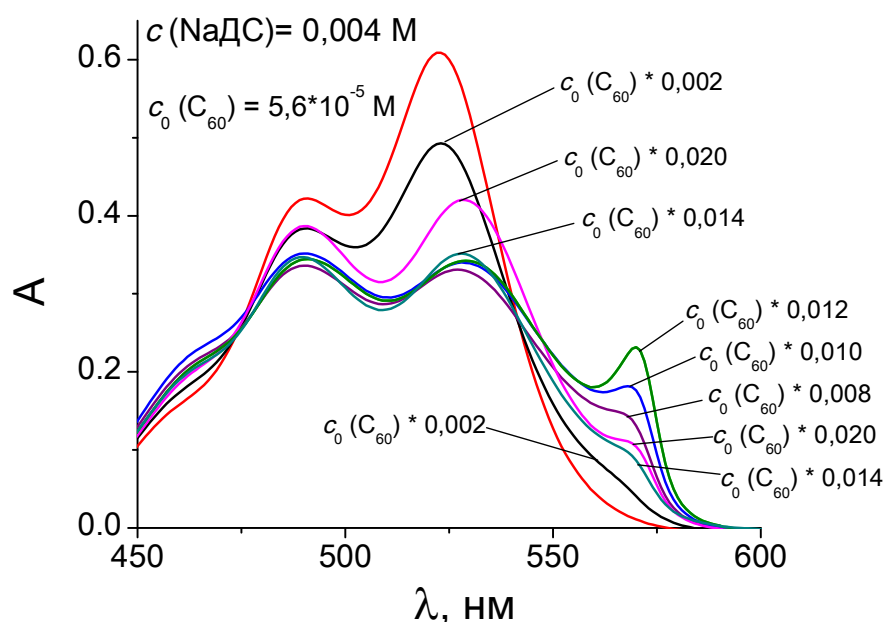


Рис. 5.9 Спектри світлопоглинання псевдоізоціаніну при різних концентраціях фулерену C_{60} , $c(\text{NaDC}) = 0,004 \text{ M}$. Концентрація C_{60} представлена у вигляді добутку концентрації концентрованого розчину фулерену на величину розведення цього розчину. Робоча концентрація барвника становила $5,7 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Використовуючи спектри світлопоглинання розчинів C_{60} , представлені в додатку Д, та коефіцієнт молярного поглинання, що вказаний в роботі Дегучі [203], можна кількісно оцінити концентрацію C_{60} . Коефіцієнт молярного поглинання залежить від розмірів частинок, що виникають у розчині. Укрупнення частинок (від 40 нм до 235 нм) приводить до зменшення коефіцієнту молярного поглинання (від

125 000 $M^{-1}cm^{-1}$ до 50 000 $M^{-1}cm^{-1}$). Використовуючи значення 50 000 $M^{-1}cm^{-1}$ та значення світлопоглинання при довжині хвилі 260 нм, отримаємо $c(C_{60}) = 5,6 \times 10^{-5}$ М або 0,04 г/л для дисперсії, приготованої з наважки 3 мг (тобто аналітична концентрація фулерену у випадку наважки 3 мг мала б становити 1,4 г/л). Отже, виникнення агрегатів псевдоізоціаніну та розрахована низька концентрація фулерену вказує на те, що дана дисперсія не може бути застосована для вивчення зміни рівноваг хромофорних реагентів. Насправді, кислотно-основні властивості індикаторів або не зазнають суттєвого впливу псевдофази у розчинах фулеренів (нейтральний червоний, родамін Б), або ж їх вивчення ускладнене взаємодією молекул індикатора між собою, як це відбувається у випадку псевдоізоціаніну (J-агрегати). Гідрофобні барвники *n*-децилеозин та *n*-децилфлуоресцеїн у водних розчинах, а також у розчинах фулеренів, ймовірно, адсорбуються на поверхні бульбашок повітря, що підтверджується спостереженням за методом розсіювання світла частинок діаметром близько 100 нм (додаток Е, рис. Е1, Е2) у таких розчинах. Кислотно-основні властивості цих індикаторів у водних розчинах є подібними до протолітичних властивостей на межі розділу вода – повітря, що додатково вказує на адсорбцію на бульбашках повітря [39]. Отже, псевдофаза розчинів фулерену та фулерену не може впливати на pK_a *n*-децилеозину та *n*-децилфлуоресцеїну.

Водна дисперсія фулерену C_{60} , одержана методом заміни розчинника (толуолу), за вимірюваннями методом динамічного розсіювання світла є перспективною у дослідженні хромофорних реагентів. На рис. 5.10 представлено розподіл частинок за розмірами. *Z*-середнє значення розміру частинок становить $d = 77,5 \pm 0,5$ нм, за розподілом за інтенсивністю: 90 ± 1 нм, ζ -потенціал становить $-22,2 \pm 0,9$ мВ. Вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів в такій гідрофобній дисперсії фулерену C_{60} може бути ускладнене процесами коагуляції розчину при добавках барвників. Зокрема відомо, що нейтральний червоний має дуже низький поріг коагуляції: $2,8 \times 10^{-5}$ М [205].

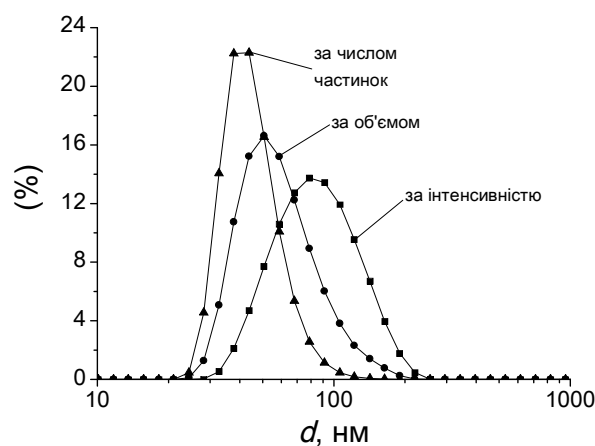


Рис. 5.10 Розподіл за розмірами частинок C₆₀, дисперсія одержана методом заміни розчинника.

Використання концентрацій нейтрального червоного, менших за поріг коагуляції, теж не дозволяє визначити протолітичні властивості цього барвників в колоїдному розчині фулерену. Як показано на рис. ДЗ в додатку Д, спектри порівняння при рН 7 (іонна сила 0) та рН 8 (фосфатний буфер, іонна сила 0,005 М), що містять тільки фулерен, практично співпадають. Однак введення нейтрального червоного при рН 8,0 приводить до значного зростання світлопоглинання при довжині хвилі 400 нм, що означає коагуляцію у даній системі.

Крім того, концентрація фулерену у дисперсії, одержаній методом заміни розчинника, також виявляється недостатньою для суттєвої зміни протолітичних властивостей хромофорних реагентів. В свою чергу неможливість одержання розчинів фулерену з високою концентрацією дисперсної фази зумовлена низькою розчинністю C₆₀ у воді: $1,3 \times 10^{-11}$ г/л [206]. Тому, для подальшого дослідження нами було обрано фулереноли – гідроксильовані похідні C₆₀, добре розчинні у воді. Характеристика колоїдних розчинів C₆₀, представлена в даному підрозділі, є важливою для порівняння властивостей частинок фулеренів та фулеренолів.

5.3 Водні дисперсії фулеренолів

Останнім часом фулереноли інтенсивно досліджуються, зокрема з огляду на їх біомедичне значення [206-210]. Тим не менше, для безпосереднього використання в медицині фулереноли у розчинах вивчені недостатньо, хоча б тому, що гідроксильні

групи на поверхні можуть впливати на кислотно-основні властивості інших речовин, зокрема тих, що входять до складу живих організмів. Розчинність фулеренолів у воді є дуже високою: для препарату, який вивчався в даному дослідженні, $C_{60}OH_{(18-22)}$, вона становить близько 250 г/л [206]. Внаслідок цього фулереноли легко формують гідрофобну колоїдну систему шляхом поступового розчинення препарату у воді, на відміну від дисперсії фулеренів. У розчині фулереноли знаходяться у вигляді агрегатів окремих молекул $C_{60}OH_x$, що виникають, в тому числі, можливо, і завдяки утворенню водневих зв'язків між гідроксильними групами фулеренолів [207]. Розміри агрегатів залежать від аналітичної концентрації фулеренолів у розчині, а також від кількості гідроксильних груп на поверхні фулеренолу і умов синтезу конкретного препарату [206, 211, 212].

Тому, перш за все, було визначено розподіл частинок за розміром колоїдної фази розчину препарату фулеренолу $C_{60}OH_{(18-22)}$ методом динамічного розсіювання світла. На рис. 5.11 а) показано розподіл розмірів за інтенсивністю, за об'ємом та за числом частинок при $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,065$ г/л. Розподіл за інтенсивністю сильно відрізняється від розподілу за числом частинок. Тим не менше, висока якість аналізу за методом кумулянтів свідчить про достовірність вимірів, і приводить до значення діаметру 207 ± 16 нм (за Z-середнім значенням коефіцієнту дифузії). При цьому за інтенсивністю діаметр складає 262 ± 20 нм, а за числом частинок 36 ± 7 нм. Коефіцієнт полідисперсності $PdI = 0,49 \pm 0,09$. Підвищення концентрації фулеренолу в 10 разів приводить до певної модифікації розподілу частинок за розмірами: діаметр за інтенсивністю становить 232 ± 21 нм, за числом частинок – 50 ± 19 , $PdI = 0,43 \pm 0,03$. Z-Середнє значення діаметру становить 173 ± 5 нм. Слід зазначити, що згідно з рекомендаціями до використання програмного забезпечення Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments, для частинок з діаметром 10 – 100 нм мінімальна рекомендована концентрація для вимірів становить 0,1 мг/мл = 0,1 г/л, а для частинок с діаметром 100 – 1000 нм – 0,01 г/л. Тому вимірювання розмірів частинок в розчині з концентрацією 0,0065 г/л має незадовільну якість (рис. 5.12 а). В цьому випадку, $PdI = 0,51 \pm 0,09$, діаметр за інтенсивністю – 279 ± 33 нм, за числом частинок – 57 ± 23 нм. Таким чином, нам не вдалося виявити залежності

розміру агрегатів фулерену від концентрації дисперсії. За вимірними розподілами можна припустити, що в розчині присутні частинки, що містять різну кількість молекул $C_{60}OH_{(18-22)}$. Крім того, великі частинки, можливо є агрегатами компактних кластерів, між якими є прошарки структурованої води. Підвищення іонної сили розчину до 0,005 М приводить до покращення якості вимірювань, однак не зменшує різницю між розподілом за інтенсивністю та за числом частинок (рис. 5.12 б): $PdI = 0,41 \pm 0,06$, діаметр за інтенсивністю – 199 ± 15 нм, за числом частинок – 33 ± 10 нм, Z-середнє значення діаметру становить 169 ± 7 нм.

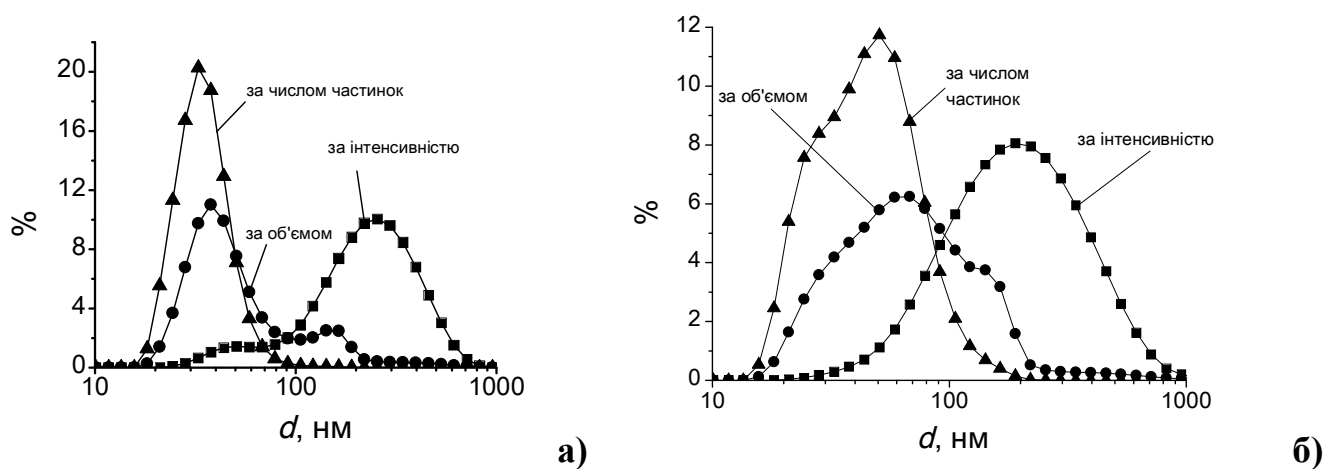


Рис. 5.11 Розподіл колоїдних частинок фулерену за розмірами, концентрація $C_{60}OH_{(18-22)}$: 0,065 г/л (а), 0,65 г/л (б). рН ~ 7, без підтримання іонної сили.

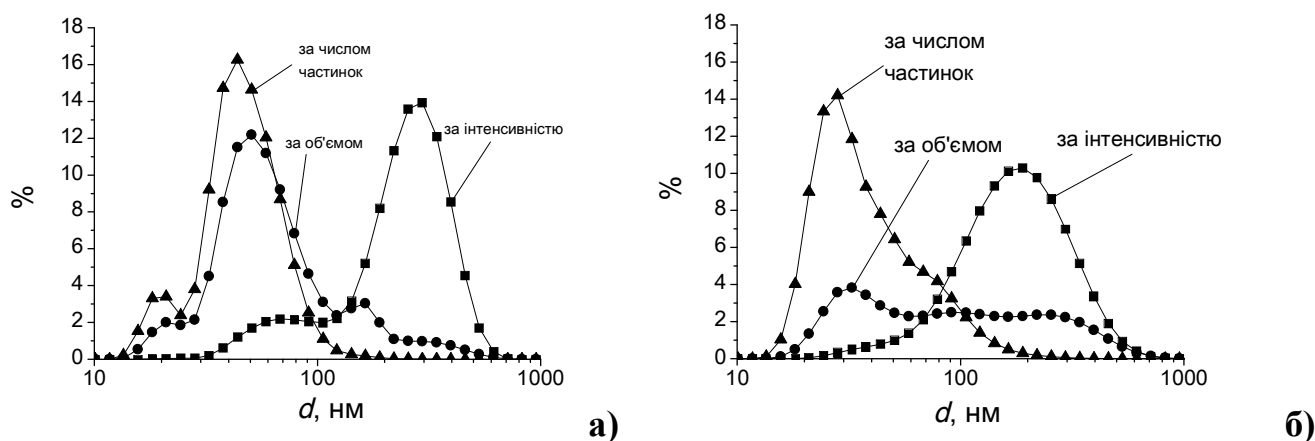


Рис. 5.12 Розподіл колоїдних частинок фулерену за розмірами, концентрація $C_{60}OH_{(18-22)}$: 0,0065 г/л, рН ~ 7, без підтримання іонної сили (а), 0,013 г/л, рН 7,0 (фосфатний буферний розчин), $I = 0,005$ М (б).

Опираючись на виміри діаметру, будемо вважати, що розмір частинок фулерену у розчині становить близько 200 нм, що означає, що у випадку визначення електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу) параметр f буде близьким до 1,5, тому рівняння (4.1) спрощується до рівняння Смолуховського (див. розділ 4). Отже, ми оцінили ζ -потенціал агрегатів при концентрації $C_{60}OH_{(18-22)}$ 0,013 г/л та іонній силі 0,005 М при різних рН. Всі значення ζ -потенціалу, вказані в табл. 5.2, є від'ємними, що узгоджується з негативним потенціалом поверхні немодифікованого фулерену C_{60} , а також наявності на поверхні здатних до іонізації гідроксильних груп. Дана залежність, як показано на рис. 5.13 а), може бути описана сигмоїдальною функцією виду:

$$\zeta = \frac{\zeta_{pH11} + \zeta_{pH3} \times 10^{pk-pH}}{10^{pk-pH} + 1}, \quad (5.1)$$

де ζ_{pH11} – ζ -потенціал при повній депротонізації ОН груп, ζ_{pH3} – ζ -потенціал частинок у випадку неіонізованих груп ОН, pk – показник деякої константи, що характеризує іонізацію поверхневих груп фулерену. Визначено, що $\zeta_{pH11} = -26,5 \pm 0,6$ мВ, $\zeta_{pH3} = -13,6 \pm 0,4$ мВ, $pk = 8,9 \pm 0,1$, в діапазоні рН від 6 до 11 відбувається іонізація гідроксильних груп, що і приводить до збільшення заряду поверхні. Вказана функція була застосована лише з метою орієнтовного визначення граничних значень потенціалів та різкого переходу до вищих значень потенціалу поверхні. Для визначення більш точних параметрів іонізації поверхневих гідроксильних груп застосовують метод pK_a -спектрів [96, 99, 213-215], що дозволяє врахувати взаємний вплив груп, що поступово іонізуються. На рис. 5.13 показано також приклад розподілу ζ -потенціалу при рН 9,07.

**Залежність ζ -потенціалу агрегатів фулеренолу від рН
при $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,013$ г/л та $I = 0,005$ М**

рН	ζ -потенціал, мВ	рН	ζ -потенціал, мВ
2,3	$-13,7 \pm 1,2$	<i>продовження</i>	
3,0	$-11,6 \pm 1,2$	8,69	$-18,9 \pm 2,1$
4,0	$-12,9 \pm 0,8$	9,07	$-21,0 \pm 1,4$
4,27	$-12,5 \pm 1,9$	9,5	$-22,8 \pm 0,7$
6,07	$-12,4 \pm 1,8$	9,62	$-25,9 \pm 1,0$
6,1	$-13,6 \pm 0,8$	9,91	$-27,1 \pm 2,0$
6,97	$-15,5 \pm 1,6$	10,05	$-25,3 \pm 1,2$
6,99	$-15,9 \pm 1,0$	10,1	$-25,9 \pm 1,0$
7,34	$-15,1 \pm 1,0$	11,0	$-25,4 \pm 1,1$
8,40	$-16,4 \pm 1,8$	11,3	$-26,5 \pm 1,9$

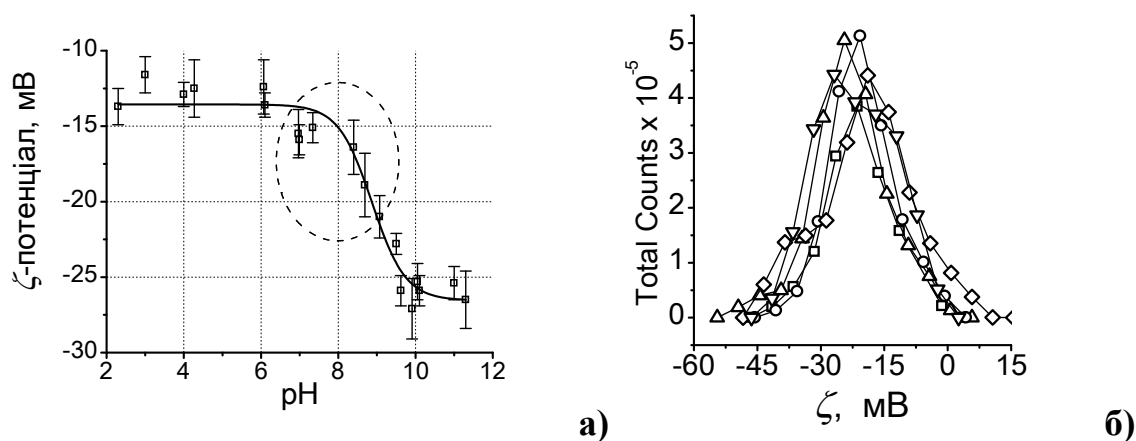


Рис. 5.13 Залежність ζ -потенціалу агрегатів фулеренолу від рН при $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,013$ г/л та $I = 0,005$ М; пунктирним кругом позначено область рН, що відповідає переходу протонованої форми нейтрального червоного в депротоновану (а), приклад розподілу ζ -потенціалу при рН 9,07 (5 вимірів) (б).

Враховуючи негативний потенціал агрегатів, виявлених у розчині фулеренолу, можна припустити, що дисперсія $C_{60}OH_{(18-22)}$ впливає на кислотно-основні властивості хромофорних реагентів. Для аналізу цього впливу був обраний індикатор нейтральний червоний, оскільки його взаємодії з колоїдними частинками добре вивчені у випадку гідрофільних дисперсій на основі аніонних ПАР та

поліелектролітів [33, 73], а також цей індикатор широко використовується для біологічних досліджень [216-218]. Крім того, значення pK_a^w нейтрального червоного (6,5) відповідає ділянці різкої зміни потенціалу поверхні агрегатів фулерену, що допоможе виявити відповідність між змінами pK_a^{app} та зміною поверхневого потенціалу.

На рис. 5.14 а) показано спектри поглинання нейтрального червоного при $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,013$ г/л та $I = 0,005$ М. Розчини фулерену є трохи забарвленими (спектр світлопоглинання розчину фулерену показано в додатку Д, рис. Д2), тому спектри, показані на рис. 5.14 були отримані проти розчину порівняння, що містив фулеренол. При рН 11,0 спостерігається спектр депротонованої форми, при рН 5,8 – спектр протонованої. Проте, при подальшому зменшенні рН до 2,7, спектр розчину, що містить індикатор виключно у протонованій формі, не залишається незмінним, що свідчить про зміну стану молекули нейтрального червоного на поверхні фулерену. На рис. 5.14 б) показано, як змінюється довжина хвилі максимуму поглинання, λ_{max} , зі зменшенням рН. В діапазоні рН від 6 до 2,5 λ_{max} змінюється від 504 нм до значення, близького до значення λ_{max} у воді (530 нм).

Таким чином, ми припускаємо, що при збільшенні кислотності розчину, барвник витісняється з поверхні фулерену (псевдофази) у об'ємну водну фазу. З огляду на незмінність ζ -потенціалу в діапазоні рН від 2 до 6, очевидно, що витіснення барвника не може бути спричинене змінами електрокінетичного потенціалу (хоча їх відсутність не виключає зміни електростатичного потенціалу поверхні). У зв'язку з цим необхідно також вказати, що розчини фулеренолів є здатними до коагуляції, особливо в кислому середовищі. Тому, вивчення цієї колоїдної системи проводилося при $pH \geq 2,8$ і відносно низькій іонній силі $I = 0,005$ М. Витіснення барвника, таким чином, може бути пов'язане, зокрема, зі збільшенням розчинності нейтрального червоного у воді при зменшенні рН, а також процесами укрупнення частинок, з яких починається коагуляція. Навіть для вказаних вище концентраційних умов, необхідно було дотримуватися чіткого порядку змішування компонентів розчину, оскільки локальне пересичення розчину відносно порогу коагуляції при приготуванні розчину також викликало коагуляцію.

Порядок змішування компонентів був наступним: концентрований розчин фулерену, дистильована вода, концентрований розчин барвника, буферний розчин, концентрований розчин хлориду натрію.

Показники уявних констант іонізації нейтрального червоного визначали при різних концентраціях фулерену у розчині, щоб вивчити вплив псевдофаз на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів. Відповідні спектри поглинання показані на рис. 5.14 – 5.15. Значний вплив псевдофазі спостерігається лише при концентрації фулерену, вищій ніж 0,01 г/л, хоча деякі зміни в спектрах світлопоглинання спостерігаються і при нижчих концентраціях. Значення pK_a^{app} представлені в табл. 5.3 та на рис. 5.16. У зв'язку з залежністю спектру протонованої форми від рН було застосовано три методи розрахунку pK_a^{app} : 1) за аналітичну довжину хвилі обрано λ_{max} протонованої форми: 500 – 530 нм (вибір відповідного спектру здійснювали за допомогою порівняльного аналізу спектрів з різними рН); 2) за аналітичну довжину хвилі обрано λ_{max} депротонованої форми: 440 – 450 нм; 3) для розрахунку за рівн. (1.28) величину світлопоглинання замінили на лінійну комбінацію A , як це представлено за допомогою рівн. (5.2):

$$\Delta A = (A_{\lambda_{max,R} -5} + A_{\lambda_{max,R} -15} + A_{\lambda_{max,R} -25}) - (A_{\lambda_{max,HR} +5} + A_{\lambda_{max,HR} +15} + A_{\lambda_{max,HR} +25}) \quad (5.2)$$

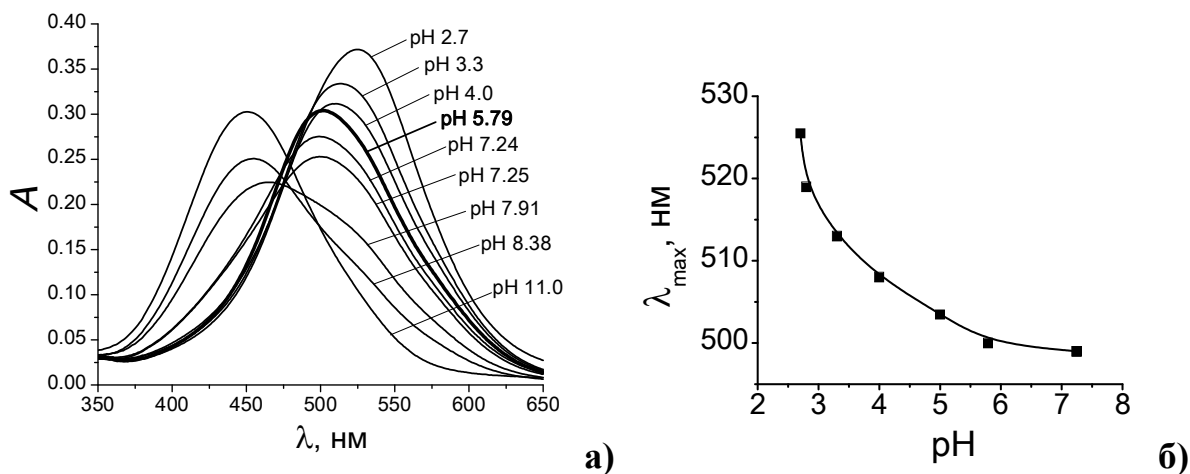
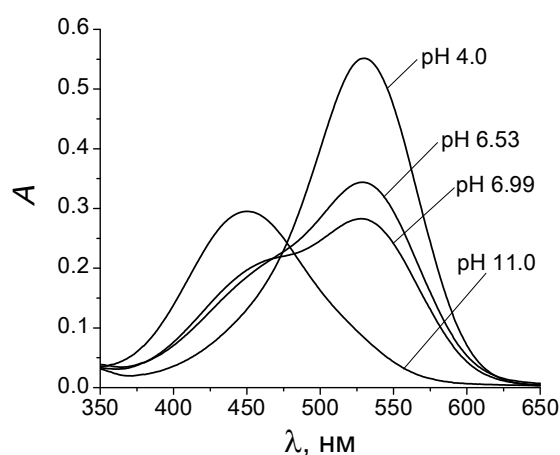


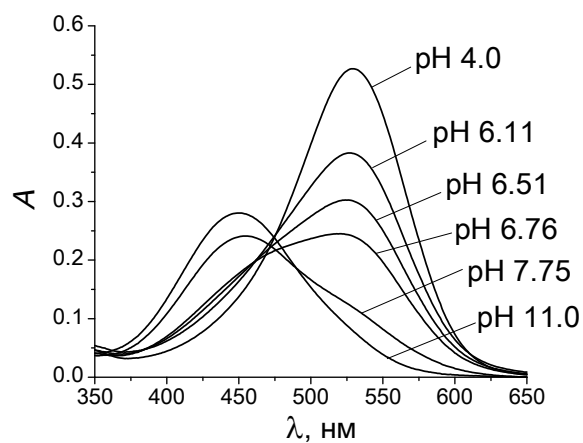
Рис. 5.14 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного при $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,013$ г/л та $I = 0,005$ М (дані спектри одержано відносно розчину фулерену без додавання барвника) (а); залежність довжини хвилі максимуму поглинання, λ_{max} , від рН розчину (б).

Показники уявних констант іонізації нейтрального червоного при різних концентраціях фулеренолу у розчині

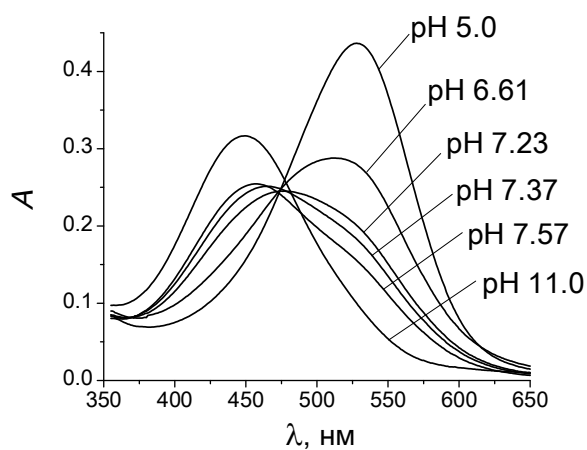
$c(C_{60}OH_{(18-22)})$, Г/Л	pK_a^{app} (λ , нм)	pK_a^{app} (λ , нм)	pK_a^{app} за ΔA
0	6,6 (530)	6,8 (450)	6,7
0,0013	6,6 \pm 0,2 (530)	7,1 (450)	6,7 \pm 0,3
0,0033	6,87 \pm 0,04 (528)	7,36 \pm 0,12 (450)	7,1 \pm 0,3
0,013	7,6 (504)	7,87 \pm 0,17 (450)	7,8 \pm 0,1
0,025	7,7 \pm 0,08 (510)	7,98 \pm 0,11 (440)	7,93 \pm 0,07



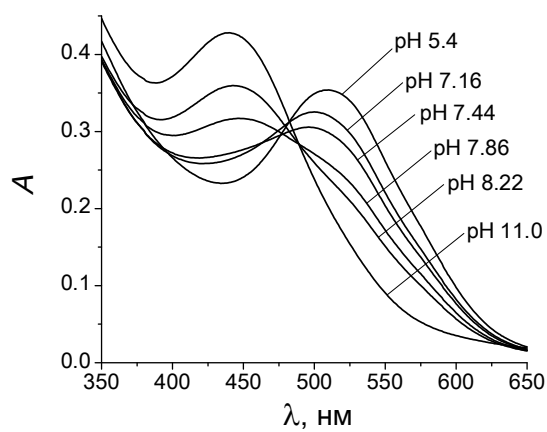
а)



б)



в)



г)

Рис 5.15 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного при $I = 0,005$ М та $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0$ г/л (а); 0,0013 г/л (б); 0,0033 г/л (в); 0,025 г/л (г). Система порівняння для представлених спектрів – дистильована вода.

Таким чином, незалежно від методу розрахунку, при концентрації $C_{60}(\text{OH})_{18-22} > 0,01$ г/л спостерігається значне зниження кислотної сили нейтрального червоного: $\Delta pK_a^{\text{app}} = +1,3 - +1,4$. Втім характер іонізації барвника ускладнюється тим, що для діапазону рН, у якому відбувається кислотно-основна реакція, характерна зміна ζ -потенціалу частинок фулерену. Наприклад, при $c(C_{60}\text{OH}_{(18-22)}) = 0,013$ г/л та $I = 0,005$ М значення pK_a^{app} залежать від рН: розрахунок за аналітичною довжиною хвилі 450 нм приводить до збільшення значень pK_a^{app} при збільшенні рН (і потенціалу). З іншого боку, якщо за аналітичну довжину хвилі прийняти 504 нм, це приведе до оберненого ходу показника константи іонізації, що може бути пов'язано з залежністю спектру протонованої форми від рН.

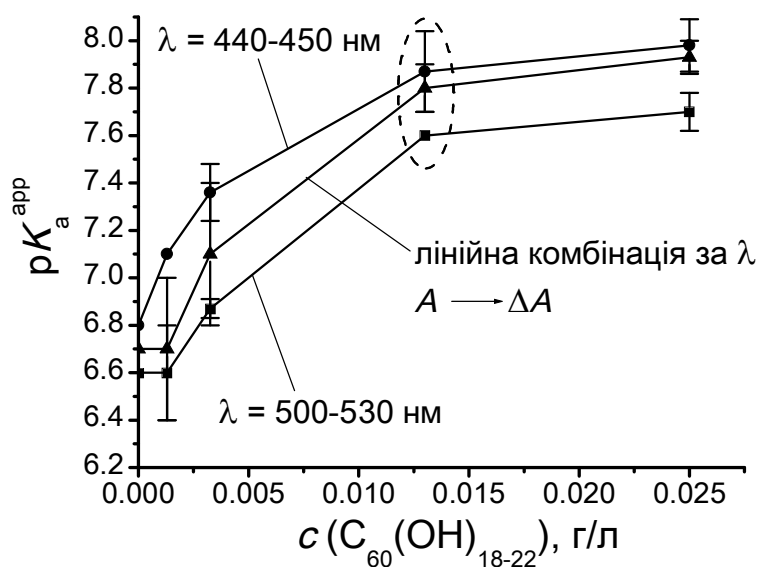


Рис. 5.16 Залежність pK_a^{app} від концентрації $C_{60}(\text{OH})_{18-22}$ при $I = 0,005$ М; пунктирним кругом позначено значення pK_a^{app} системи, для якої вимірювався ζ -потенціал агрегатів фулерену (див. рис. 5.13 а) [102].

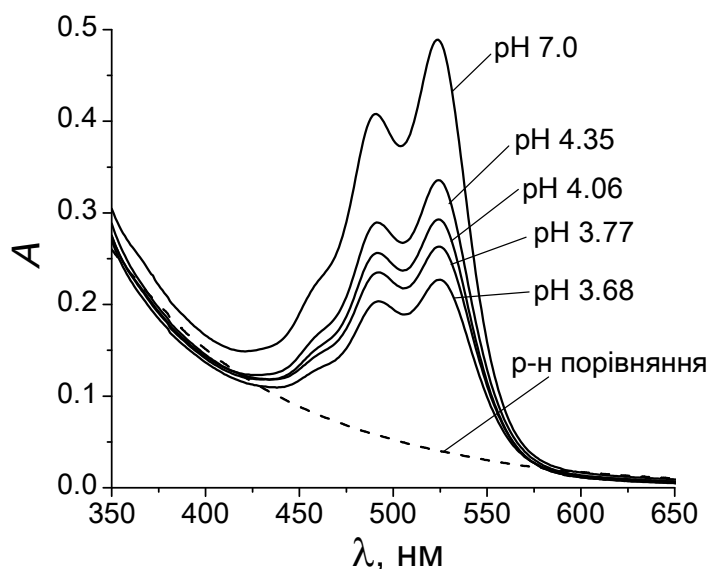


Рис. 5.17 Спектри світлопоглинання розчинів псевдоізоціаніну при $c(\text{C}_{60}\text{OH}_{(18-22)}) = 0,015$ г/л та $I = 0,005$ М, для створення необхідного рН використовували ацетатні буферні розчини. Спектр порівняння є спектром світлопоглинання розчину без добавок барвника при $I = 0,005$ М та рН~7.

Вивчення впливу псевдофази фулерену було також проведено з використанням ди-катіонного барвника псевдоізоціаніну. Ми припускаємо, що цей барвник повністю зв'язаний поверхнею агрегатів фулерену через постійний позитивний заряд. Спектри світлопоглинання псевдоізоціаніну при різних рН показані на рис. 5.17, встановлено, що $pK_a^{\text{app}} = 3,9 \pm 0,2$.

Визначене значення pK_a^{app} псевдоізоціаніну практично дорівнює pK_a^{w} , що ймовірно пов'язано з особливостями зміни протолітичних властивостей ди-катіонних барвників в гідрофільних колоїдних розчинах, зумовленими типом заряду. Однак, не можна виключати повне незв'язування барвника поверхнею, що може бути пояснено високою гідратованістю його у воді (див. залежність pK_a^{app} псевдоізоціаніну від логарифму іонної сили в розчині NaПСС, рис. 4.26). З іншого боку, на поверхні агрегатів фулерену не спостерігається утворення J-агрегатів, як це відбувалося у випадку дисперсії фулерену, що в свою чергу, може бути пов'язано як з незв'язуванням барвника, так і з достатньо високою концентрацією агрегатів фулерену, що унеможливорює агрегування барвника.

Висновки до розділу 5

1. Протолітичні властивості бромфенолового синього, бромкрезолового зеленого та бромкрезолового пурпурного, а також сульфофлуоресцеїну та метилового оранжевого в розчинах катіонних поліелектролітів ПГМГ і ПДЕГ можливо фіксувати при $P : D \geq 100$. Необхідне значення $P : D$ було обране на підставі дослідження метахроматичних ефектів, тобто спостереження значної зміни спектру світлопоглинання при зміні $P : D$.

2. Присутність ПГМГ зумовлює значне зниження pK_a^{app} сульфофталеїнових барвників та сульфофлуоресцеїну (іонізація за другим ступенем) у водному розчині. У випадку метилового оранжевого та дипротонованої форми сульфофлуоресцеїну (тип заряду $\pm/-$) ефект менший. Для бромфенолового синього отримати достовірне значення pK_a^{app} не вдається через утворення осаду навіть при високих $P : D$. Зокрема, встановлено, що значення pK_a^{app} бромкрезолового пурпурного складає $4,88 \pm 0,08$ (у воді $pK_a^w = 6,30$), метилового оранжевого: $2,91 \pm 0,03$ ($pK_a^w = 3,70$).

3. ПДЕГ у водних розчинах менше впливає на протолітичні властивості барвників, ніж ПГМГ. Для бромкрезолового пурпурного $pK_a^{app} = 6,19 \pm 0,16$. При цьому значення pK_a^{app} залежать від рН розчину, що зумовлено рН-залежністю ПДЕГ в області рН близько 5,5–7,5 од. pK_a .

4. Одержані дисперсії фулерену C_{60} за методикою Дегучі, стабілізовані 0,04 М NaДС. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що розміри агрегатів складають в такому розчині близько 150 нм (за розподілом частинок по інтенсивності розсіяного світла). Однак концентрація псевдофази є невеликою ($\sim 10^{12}$ колоїдних частинок / л), що призводить до відсутності відчутного впливу на протолітичні рівноваги нейтрального червоного та псевдоізоціаніну в колоїдному розчині фулерену C_{60} . Навпаки, невелика концентрація псевдофази викликає утворення J-агрегатів псевдоізоціаніну на поверхні колоїдних частинок.

5. На відміну від розчинів фулерену C_{60} , колоїдний розчин фулерену $C_{60}(OH)_{18-22}$ легко утворюється у дистильованій воді без додаткової стабілізації. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що ζ -потенціал частинок (за

Смолуховським) коливається від $-26,5 \pm 0,6$ мВ при рН 11,0 до $-13,6 \pm 0,4$ мВ при рН 3,0 (іонна сила 0,005 М, $c(C_{60}(\text{OH})_{18-22}) = 0,013$ г/л). Колоїдна система на основі фулерену є рН-залежною.

6. Вивчені протолітичні властивості нейтрального червоного в розчинах фулерену $C_{60}(\text{OH})_{18-22}$. При концентрації $C_{60}(\text{OH})_{18-22}$ 0,013 г/л, $pK_a^{\text{app}} = 7,93 \pm 0,07$. Крім того, при даній концентрації фулерену спектр протонованої форми залежить від значення рН, зі зниженням рН зміщуючись до значення λ_{max} , характерного для водних розчинів. При зменшенні концентрації фулерену до 0,0013 г/л, $pK_a^{\text{app}} = 6,7 \pm 0,3$, значення λ_{max} для спектру протонованої форми співпадає зі значенням у воді. Отже, встановлено, що колоїдний розчин фулерену сильно впливає на протолітичні рівноваги нейтрального червоного при концентрації псевдофази $> 0,01$ г/л.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [100-103, 204]

ВИСНОВКИ

В результаті систематичного дослідження методами спектрофото- та флуорометрії, рН-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 полііонів 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 полііонами виникає явище метахромазії.

2. Взаємодія з полііонами 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-катионних барвників та від $-0,86$ до +0,93 од. pK_a для ди-катионних барвників при іонній силі 0,05 М.

3. Аналіз ефектів середовища, ΔpK_a^{app} , для моно- і ди-катионних 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 полііонів, 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- n -октадецилпродаміну, 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 ($\sim 0,7$). З іншого боку, поверхневий потенціал полііонів 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 0,02 М розчині NaДС, відповідно, при іонній силі 0,01 М (NaCl). Ймовірно, відмінність потенціалів при рівності β зумовлена менш компактною структурою полііону порівняно з міцелою, а отже густина поверхневого заряду у випадку полііонів 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 рН розчину, що узгоджується з даними про рН-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 концентрацією частинок псевдофази у розчині. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що ζ -потенціал колоїдних частинок фулерену $C_{60}(OH)_{18-22}$ є негативним та зменшується від $-13,6 \pm 0,4$ мВ до $-26,5 \pm 0,6$ мВ в діапазоні рН від 6 до 10. В дисперсії фулерену значення ΔpK_a^{app} для нейтрального червоного досягають постійного значення $+1,3$ од. pK_a при концентрації $> 0,01$ г/л.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1971.
2. Cottet, H.; Gareil, P.; Theodoly, O.; Williams, C. E. A semi-empirical approach to the modeling of the electrophoretic mobility in free solution: application to polystyrenesulfonates of various sulfonation rates. *Electrophoresis*. **2000**, *21*, 3529-3540.
3. Ise, N. Polyelectrolyte 'Catalysis' in Ionic Reactions. In *Polyelectrolytes and their Applications*, Springer Netherlands: 1975; pp. 71-96.
4. Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; John Wiley & Sons, Inc.: Department of Chemical Engineering, Chemistry, and Materials Science, Polytechnic University, Brooklyn, New York, 2002.
5. Семчиков, Ю. Д. *Высокомолекулярные соединения*; Academia: Москва, 2005.
6. Fixman, M. The flexibility of polyelectrolyte molecules. *The Journal of Chemical Physics*. **1982**, *76* (12), 6346-6353.
7. Odijk, T.; Mandel, M. The influence of chain-flexibility on the colligative properties of polyelectrolyte solutions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. **1978**, *93* (1), 298-306.
8. Ha, B. Y.; Thirumalai, D. Electrostatic Persistence Length of a Polyelectrolyte Chain. *Macromolecules*. **1995**, *28* (2), 577-581.
9. Dobrynin, A. V. Electrostatic Persistence Length of Semiflexible and Flexible Polyelectrolytes. *Macromolecules*. **2005**, *38* (22), 9304-9314.
10. Odijk, T. Polyelectrolytes near the rod limit. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. **1977**, *15* (3), 477-483.
11. Drifford, M.; Belloni, L.; Dalbiez, J. P.; Chattopadhyay, A. K. Light scattering of micellar and polyelectrolyte solutions: influence of added salt. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1985**, *105* (2), 587-604.
12. Wang, L.; Yu, H. Chain conformation of linear polyelectrolyte in salt solutions: sodium poly(styrenesulfonate) in potassium chloride and sodium chloride. *Macromolecules*. **1988**, *21* (12), 3498-3501.

13. Borochoy, N.; Eisenberg, H. Stiff (DNA) and Flexible (NaPSS) Polyelectrolyte Chain Expansion at Very Low Salt Concentration. *Macromolecules*. **1994**, *27* (6), 1440-1445.
14. Buhler, E.; Boué, F. Chain Persistence Length and Structure in Hyaluronan Solutions: Ionic Strength Dependence for a Model Semirigid Polyelectrolyte. *Macromolecules*. **2004**, *37* (4), 1600-1610.
15. Manning, G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions II. Self - diffusion of the small ions. *The Journal of Chemical Physics*. **1969**, *51* (3), 934-938.
16. Drifford, M.; Dalbiez, J.-P. Effect of salt on sodium polystyrene sulfonate measured by light scattering. *Biopolymers*. **1985**, *24* (8), 1501-1514.
17. Drifford, M.; Dalbiez, J. P. Light scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*. **1984**, *88* (22), 5368-5375.
18. Barrat, J. L.; Joanny, J. F. Persistence Length of Polyelectrolyte Chains. *EPL (Europhysics Letters)*. **1993**, *24* (5), 333-338.
19. Tricot, M. Comparison of experimental and theoretical persistence length of some polyelectrolytes at various ionic strengths. *Macromolecules*. **1984**, *17* (9), 1698-1704.
20. Le Bret, M. Electrostatic contribution to the persistence length of a polyelectrolyte. *The Journal of Chemical Physics*. **1982**, *76* (12), 6243-6255.
21. Borochoy, N.; Eisenberg, H.; Kam, Z. Dependence of DNA conformation on the concentration of salt. *Biopolymers*. **1981**, *20* (1), 231-235.
22. Zarudnaya, M.; Potyahaylo, A.; Hovorun, D.; Filonenko, G.; Talalaiev, O.; Kyryk, D.; Kovalenko, N.; Skorohod, I.; Salamanina, A.; Lozynska, M. Dependence of DNA persistence length on ionic conditions. *Biopolymers and Cell*. **2017**, *33* (2), 81-91.
23. Sedláč, M.; Amis, E. J. Dynamics of moderately concentrated salt-free polyelectrolyte solutions: Molecular weight dependence. *The Journal of Chemical Physics*. **1992**, *96* (1), 817-825.
24. Tscharnuter, W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006; pp. 1-15.

25. Pavlov, G. M.; Gubarev, A. S.; Gavrilova, I. I.; Panarin, E. F. Conformations of sodium poly(styrene-4-sulfonate) macromolecules in solutions with different ionic strengths. *Polymer Science Series A*. **2011**, *53* (11), 1003-1011.
26. Adamczyk, Z.; Zembala, M.; Warszyński, P.; Jachimska, B. Characterization of Polyelectrolyte Multilayers by the Streaming Potential Method. *Langmuir*. **2004**, *20* (24), 10517-10525.
27. Tanahatoo, J. J.; Kuil, M. E. Dynamic Light Scattering of a Flexible Highly Charged Polyelectrolyte in the Dilute Concentration Regime. *Macromolecules*. **1997**, *30* (20), 6102-6106.
28. Tanahatoo, J. J. Dynamic Light Scattering of Flexible Highly Charged Polyelectrolytes at Infinite Dilution. *The Journal of Physical Chemistry B*. **1997**, *101* (49), 10442-10445.
29. Sedlák, M. The ionic strength dependence of the structure and dynamics of polyelectrolyte solutions as seen by light scattering: The slow mode dilemma. *The Journal of Chemical Physics*. **1996**, *105* (22), 10123-10133.
30. Sedlak, M. Domain structure of polyelectrolyte solutions: is it real? *Macromolecules*. **1993**, *26* (5), 1158-1162.
31. Koetz, J. *Polyelectrolytes and nanoparticles*; Springer: Germany, 2007.
32. Kharchenko, A. Y. Composition of the sodium dodecylsulfate–1-pentanol mixed micelles as determined using acid-base indicators. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія*. **2016**, (27), 5-15.
33. Kharchenko, A. Y.; Kamneva, N. N.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. The properties and composition of the SDS – 1-butanol mixed micelles as determined via acid-base indicators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**, *507*, 243-254.
34. Mchedlov-Petrossyan, N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. *Pure and Applied Chemistry*. **2008**, *80* (7), 1459-1510.
35. El Seoud, O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria. *Advances in Colloid and Interface Science*. **1989**, *30* (Supplement C), 1-30.

36. Mukerjee, P.; Banerjee, K. A Study of the Surface pH of Micelles Using Solubilized Indicator Dyes. *The Journal of Physical Chemistry*. **1964**, *68* (12), 3567-3574.
37. Funasaki, N. Micellar effects on the kinetics and equilibrium of chemical reactions in salt solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. **1979**, *83* (15), 1998-2003.
38. Grieser, F.; Drummond, C. J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques. *The Journal of Physical Chemistry*. **1988**, *92* (20), 5580-5593.
39. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Kamneva, N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*, Bradburn, D.; Bittinger, J., Eds. Nova Science Publishers: N. Y., 2013; pp. 1-71.
40. Bates, R. G. Solute-solvent interactions and acid-base dissociation in mixed solvent systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1971**, *29* (1), 1-19.
41. Мчедлов-Петросян, Н.; Логинова, Л.; Клещевникова, В. Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл. *Журн. физ. химии*. **1993**, *67* (8), 1649-1653.
42. Bunton, C. A.; Savelli, G. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Gold, V.; Bethell, D., Eds. Academic Press: 1986; Vol. 22, pp. 213-309.
43. Romsted, L. S.; Zanette, D. Quantitative treatment of indicator equilibria in micellar solutions of sodium decyl phosphate and sodium lauryl sulfate. *The Journal of Physical Chemistry*. **1988**, *92* (16), 4690-4698.
44. Fradj, A. B.; Hamouda, S. B.; Ouni, H.; Lafi, R.; Gzara, L.; Hafiane, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly(acrylic acid) and poly(ammonium acrylate) assisted ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*. **2014**, *133*, 76-81.
45. Fradj, A. B.; Lafi, R.; Hamouda, S. B.; Gzara, L.; Hamzaoui, A. H.; Hafiane, A. Investigation on the interaction of Safranin T with anionic polyelectrolytes by

- spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**, *131*, 169-176.
46. Ben Fradj, A.; lafi, R.; Gzara, L.; Hamzaoui, A. H.; Hafiane, A. Spectrophotometric study of the interaction of toluidine blue with poly (ammonium acrylate). *Journal of Molecular Liquids*. **2014**, *194*, 110-114.
47. Nandini, R.; Vishalakshi, B. A comparative study of polyelectrolyte induced metachromasy. *Journal of Polymer Engineering*. **2011**, *31* (2-3), 191-197.
48. Nandini, R.; Vishalakshi, B. A study of interaction of cationic dyes with anionic polyelectrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2010**, *75* (1), 14-20.
49. Moreno-Villoslada, I.; Fuenzalida, J. P.; Tripailaf, G.; Araya-Hermosilla, R.; Pizarro, G. d. C.; Marambio, O. G.; Nishide, H. Comparative Study of the Self-Aggregation of Rhodamine 6G in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate), Poly(N-phenylmaleimide-co-acrylic acid), Poly(styrene-alt-maleic acid), and Poly(sodium acrylate). *The Journal of Physical Chemistry B*. **2010**, *114* (37), 11983-11992.
50. Mitra, A.; Nath, R. K.; Chakraborty, A. K. Interaction of bacterial acidic polysaccharide with cationic dyes. *Colloid and Polymer Science*. **1993**, *271* (11), 1042-1048.
51. Vitagliano, V. Interaction between Cationic Dyes and Polyelectrolytes. In *Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, Wyn-Jones, E., Ed. Springer: 1975; pp. 437-466.
52. Peyratout, C.; Donath, E.; Daehne, L. Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2001**, *142* (1), 51-57.
53. Gummow, B. D.; Roberts, G. A. F. Studies on chitosan-induced metachromasy, 1. Metachromatic behaviour of sodium 2'-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-4-sulfonate in the presence of chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*. **1985**, *186* (6), 1239-1244.
54. Quadrifoglio, F.; Crescenzi, V. The interaction of methyl orange and other azo-dyes with polyelectrolytes and with colloidal electrolytes in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1971**, *35* (3), 447-459.

55. Tan, J. S.; Schneider, R. L. Dye binding and its relation to polyelectrolyte conformation. *The Journal of Physical Chemistry*. **1975**, *79* (14), 1380-1386.
56. Shirai, M.; Nagatsuka, T.; Tanaka, M. Interaction between dyes and polyelectrolytes, 2. Structural effect of polyanions on the methylene blue binding. *Die Makromolekulare Chemie*. **1977**, *178* (1), 37-46.
57. Nath, R.; Dasgupta, S.; Ghosh, S.; Mitra, A.; Panda, A. Spectral Studies on the Binding Behavior of Cationic Dyes and Surfactants with Bacterial Polysaccharide of Klebsiella K43. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2010**, *31* (11), 1447-1455.
58. Vleugels, L. F. W.; Domańska, I.; Voets, I. K.; Tuinier, R. On the driving forces for complexation of methyl orange with polycations. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2017**, *491*, 141-150.
59. Ortona, O.; Vitagliano, V.; Sartorio, R.; Costantino, L. Spectrophotometric study of the interaction of poly(styrenesulfonic acid) with a metachromatic die in methanol. *The Journal of Physical Chemistry*. **1984**, *88* (15), 3244-3248.
60. Song, X.; Li, H.; Tong, W.; Gao, C. Fabrication of triple-labeled polyelectrolyte microcapsules for localized ratiometric pH sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2014**, *416*, 252-257.
61. Swati, M.; Nisha, N.; Srivastava, R. Nanoengineered Alginate Microspheres Comprising Multilayered Assemblies of Cresol Red and Polyelectrolytes for an Optical pH Sensor. *Journal of Bionanoscience*. **2007**, *1* (2), 90-95.
62. Kreft, O.; Javier, A. M.; Sukhorukov, G. B.; Parak, W. J. Polymer microcapsules as mobile local pH-sensors. *Journal of Materials Chemistry*. **2007**, *17* (42), 4471-4476.
63. Goicoechea, J.; Arregui, F. J.; Corres, J. M.; Matias, I. R. Study and Optimization of Self-Assembled Polymeric Multilayer Structures with Neutral Red for pH Sensing Applications. *Journal of Sensors*. **2008**, *2008*, 1-7.
64. Kazakova, L. I.; Shabarchina, L. I.; Anastasova, S.; Pavlov, A. M.; Vadgama, P.; Skirtach, A. G.; Sukhorukov, G. B. Chemosensors and biosensors based on polyelectrolyte microcapsules containing fluorescent dyes and enzymes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2013**, *405* (5), 1559-1568.

65. Tao, X.; Li, J.; Möhwald, H. Self-Assembly, Optical Behavior, and Permeability of a Novel Capsule Based on an Azo Dye and Polyelectrolytes. *Chemistry—A European Journal*. **2004**, *10* (14), 3397-3403.
66. Nicol, E.; Habib-Jiwan, J.-L.; Jonas, A. M. Polyelectrolyte Multilayers as Nanocontainers for Functional Hydrophilic Molecules. *Langmuir*. **2003**, *19* (15), 6178-6186.
67. Burke, S. E.; Barrett, C. J. pH-Dependent Loading and Release Behavior of Small Hydrophilic Molecules in Weak Polyelectrolyte Multilayer Films. *Macromolecules*. **2004**, *37* (14), 5375-5384.
68. Masadome, T. Determination of cationic polyelectrolytes using a photometric titration with crystal violet as a color indicator. *Talanta*. **2003**, *59* (4), 659-666.
69. Herrera-González, A. M.; Peláez-Cid, A. A.; Caldera-Villalobos, M. Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **2017**, *92* (7), 1488-1495.
70. Jia, Q.; Song, C.; Li, H.; Zhang, Z.; Liu, H.; Yu, Y.; Wang, T. Synthesis of strongly cationic hydrophobic polyquaternium flocculants to enhance removal of water-soluble dyes in wastewater. *Research on Chemical Intermediates*. **2017**, *43* (5), 3395-3413.
71. Sukhorukov, G.; Dähne, L.; Hartmann, J.; Donath, E.; Möhwald, H. Controlled precipitation of dyes into hollow polyelectrolyte capsules based on colloids and biocolloids. *Advanced Materials*. **2000**, *12* (2), 112-115.
72. Chang, Y.-P.; Ren, C.-L.; Yang, Q.; Zhang, Z.-Y.; Dong, L.-J.; Chen, X.-G.; Xue, D.-S. Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal. *Applied Surface Science*. **2011**, *257* (20), 8610-8616.
73. Kharchenko, A. Y.; Moskaeva, O. G.; Klochaniuk, O. R.; Marfunin, M. O.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2017**, *527*, 132-144.

74. Levine, A.; Schubert, M. Metachromasy of Thiazine Dyes Produced by Chondroitin Sulfate¹. *Journal of the American Chemical Society*. **1952**, 74 (1), 91-97.
75. Bradley, D. F.; Wolf, M. K. Aggregation of dyes bound to polyanions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **1959**, 45 (7), 944-952.
76. Pal, M. K.; Basu, S. Polyelectrolyte chromotropes in metachromacy. *Die Makromolekulare Chemie*. **1958**, 27 (1), 69-79.
77. Vleugels, L. F. W.; Ricois, S.; Voets, I. K.; Tuinier, R. Reversal of metachromasy revisited; displacement of Toluidine-blue from alginate by surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2017**, 529, 454-461.
78. Dell' Antone, P.; Colonna, R.; Azzone, G. F. The Membrane Structure Studied with Cationic Dyes. *European Journal of Biochemistry*. **1972**, 24 (3), 566-576.
79. Bergeron, J. A.; Singer, M. Metachromasy: An Experimental and Theoretical Reevaluation. *The Journal of Biophysical and Biochemical Cytology*. **1958**, 4 (4), 433-457.
80. Sukhishvili, S. A.; Kharlampieva, E.; Izumrudov, V. Where Polyelectrolyte Multilayers and Polyelectrolyte Complexes Meet. *Macromolecules*. **2006**, 39 (26), 8873-8881.
81. Cegnar, M.; Kerc, J. Self-assembled polyelectrolyte nanocomplexes of alginate, chitosan and ovalbumin. *Acta Chimica Slovenica*. **2010**, 57 (2), 431-441.
82. Peyratout, C. S.; Daehne, L. Tailor-made polyelectrolyte microcapsules: from multilayers to smart containers. *Angewandte Chemie International Edition*. **2004**, 43 (29), 3762-3783.
83. Haložan, D.; Déjugnat, C.; Brumen, M.; Sukhorukov, G. B. Entrapment of a Weak Polyanion and H⁺/Na⁺ Exchange in Confined Polyelectrolyte Microcapsules. *Journal of Chemical Information and Modeling*. **2005**, 45 (6), 1589-1592.
84. Horn, D.; Heuck, C.-C. Charge determination of proteins with polyelectrolyte titration. *Journal of Biological Chemistry*. **1983**, 258 (3), 1665-1670.

85. Kharchenko, A. Y.; Moskaeva, O. G. The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія*. **2016**, (26), 12-25.
86. Egawa, Y.; Hayashida, R.; Anzai, J.-i. Multilayered Assemblies Composed of Brilliant Yellow and Poly(allylamine) for an Optical pH Sensor. *Analytical Sciences*. **2006**, 22 (8), 1117-1119.
87. Baumgartner, E.; Fernandez-Prini, R.; Turyn, D. Change of apparent acidity constant of indicators in polyelectrolyte solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1974**, 70 (0), 1518-1526.
88. Neumann, M. G.; Pastre, I. A.; Chinelatto, A. M.; El Seoud, O. A. Effects of the structure of anionic polyelectrolytes on surface potentials of their aggregates in water. *Colloid and Polymer Science*. **1996**, 274 (5), 475-481.
89. Moreno-Villoslada, I.; Jofré, M.; Miranda, V.; González, R.; Sotelo, T.; Hess, S.; Rivas, B. L. pH Dependence of the Interaction between Rhodamine B and the Water-Soluble Poly(sodium 4-styrenesulfonate). *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, 110 (24), 11809-11812.
90. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Bezdrovnyaya, O. N.; Yakubovskaya, A. G.; Tolmachev, A. V.; Grigorovich, A. V. Fluorescent dye N,N'-dioctadecylrhodamine as a new interfacial acid-base indicator. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2008**, 69 (4), 1125-1129.
91. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Yakubovskaya, A. G.; Grigorovich, A. V.; Alekseeva, V. I.; Savvina, L. P. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: N,N'-di-n-octadecylrhodamine. *Journal of Physical Organic Chemistry*. **2007**, 20 (5), 332-344.
92. Morishima, Y.; Itoh, Y.; Nozakura, S.; Ohno, T.; Kato, S. Functional polyelectrolytes as novel media for light-induced electron transfer. *Macromolecules*. **1984**, 17 (11), 2264-2269.
93. Чмиленко, Т. С.; Чмиленко, Ф. О. *Аналитическая химия полиэлектролитов*; Изд-во ДНУ: Донецк, 2012.

94. Colonna, R.; Dell'Antone, P.; Azzone, G. F. Binding changes and apparent pKa shifts of bromthymol blue as tools for mitochondrial reactions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. **1972**, *151* (1), 295-303.
95. Walz, F. G.; Terenna, B.; Rolince, D. Equilibrium studies on neutral red–DNA binding. *Biopolymers*. **1975**, *14* (4), 825-837.
96. Bratskaya, S.; Golikov, A.; Lutsenko, T.; Nesterova, O.; Dudarchik, V. Charge characteristics of humic and fulvic acids: Comparative analysis by colloid titration and potentiometric titration with continuous pK-distribution function model. *Chemosphere*. **2008**, *73* (4), 557-563.
97. Kharchenko, A. Y.; Moskaeva, O. G. Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія*. **2017**, (28), 12-23.
98. Kharchenko, A. Y.; Moskaeva, O. G.; Kamneva, N. N. The nature of the poly (sodium styrenesulfonate) macromolecule microenvironment in aqueous solutions as studied by acid-base indicators as molecular probes. 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 2015, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2015**, p. 90.
99. Martinez, R. E.; Smith, D. S.; Kulczycki, E.; Ferris, F. G. Determination of Intrinsic Bacterial Surface Acidity Constants using a Donnan Shell Model and a Continuous pKa Distribution Method. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2002**, *253* (1), 130-139.
100. Ромах, М. А.; Харченко, А. Ю. Изменение кажущихся констант ионизации анионных красителей в средах полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 176.

101. Ромах, М. А.; Харченко, А. Ю. Влияние полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида на кислотную силу анионных красителей. *Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей*, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 185-186.
102. Kharchenko, A. Y.; Marfunin, M. O.; Semenov, K. N.; Charykov, N. A.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenol aqueous solutions as media for acid-base reactions: Neutral red as molecular probe. XV International Congress of Young Chemists 'YoungChem 2017', Lublin, Poland, Abstract book, 11-15 October 2017, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2017**, p. 92.
103. Клочанюк, О. Р.; Чейпеш, Т. А.; Харченко, А. Ю. Коллоидные растворы фуллерена C₆₀ в воде и их взаимодействие с катионными красителями. *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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 161.
104. Obukhova, E. N.; Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Patsenker, L. D.; Doroshenko, A. O.; Marynin, A. I.; Krasovitskii, V. M. Absorption, fluorescence, and acid-base equilibria of rhodamines in micellar media of sodium dodecyl sulfate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2017**, *170*, 138-144.
105. Сусленникова, В. М.; Киселева, Е. К. *Руководство по приготовлению титрованных растворов*; Химия: Ленинград, 1978.
106. Мчедлов-Петросян, Н. О. *Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах*; ХНУ им. В. Н. Каразіна: Kharkiv, 2004.
107. Deguchi, S.; Alargova, R. G.; Tsujii, K. Stable Dispersions of Fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in Water. Preparation and Characterization. *Langmuir*. **2001**, *17* (19), 6013-6017.
108. Marcilla, A.; Ruíz, F.; Olaya, M. M. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*. **1995**, *105* (1), 71-91.

109. Li, Z.; Tang, Y.; Liu, Y.; Li, Y. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*. **1995**, *103* (1), 143-153.
110. Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **1986**, *31* (1), 56-70.
111. Lianos, P.; Lang, J.; Zana, R. Fluorescence probe study of oil-in-water microemulsions. 2. Effect of the nature of alcohol, oil and surfactant on the surfactant aggregation number in the aggregates. *The Journal of Physical Chemistry*. **1982**, *86* (24), 4809-4814.
112. Oudshoorn, A.; Peters, M. C. F. M.; van der Wielen, L. A. M.; Straathof, A. J. J. Exploring the potential of recovering 1-butanol from aqueous solutions by liquid demixing upon addition of carbohydrates or salts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **2011**, *86* (5), 714-718.
113. Warr, G. G.; Evans, D. F. Spectroscopic determination of the effective dielectric constant of micelle-water interfaces between 15 and 85.degree.C. *Langmuir*. **1988**, *4* (1), 217-224.
114. Zachariasse, K. A.; Nguyen Van, P.; Kozankiewicz, B. Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium-N-phenolbetaine ET(30), a polarity probe for aqueous interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. **1981**, *85* (18), 2676-2683.
115. Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W. A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. **1986**, *81* (0), 95-106.
116. Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 3.-Azine derivatives. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1989**, *85* (3), 551-560.
117. Kolthoff, I. M.; Guss, L. S. Ionization Constants of Acid-Base Indicators in Methanol. *Journal of the American Chemical Society*. **1938**, *60* (10), 2516-2522.

118. Gonzalez, A. G.; Herrador, M. A.; Asuero, A. G. Acid-base behaviour of some substituted azo dyes in aqueous N,N-dimethylformamide mixtures. *Analytica Chimica Acta*. **1991**, *246* (2), 429-434.
119. Rubio, D. A. R.; Zanette, D.; Nome, F.; Bunton, C. A. Effect of 1-Butanol on Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate and on Fluorescence Quenching by Bromide Ion. *Langmuir*. **1994**, *10* (4), 1151-1154.
120. Bravo, C.; Leis, J. R.; Pena, M. E. Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry*. **1992**, *96* (4), 1957-1961.
121. Loginova, L. P.; Yakovleva, E. Y.; Galat, M. N.; Boichenko, A. P. Effect of aliphatic alcohols and aliphatic carboxylic acids on the critical micelle concentration and counter-ion binding degree of sodium dodecylsulfate. *Journal of Molecular Liquids*. **2009**, *145* (3), 177-181.
122. Turro, N. J.; Yekta, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society*. **1978**, *100* (18), 5951-5952.
123. Neumann, M. G.; de Sena, G. L. Photophysical characterization of mixed micelles of n-butanol/SDS and n-hexanol/SDS. A study at low alcohol concentrations. *Colloid and Polymer Science*. **1997**, *275* (7), 648-654.
124. Perez-Villar, V.; Mosquera, V.; Garcia, M.; Rey, C.; Attwood, D. Evaluation of solute distribution coefficients in solubilized systems. *Colloid and Polymer Science*. **1990**, *268* (10), 965-967.
125. Varela, A. S.; Macho, M. S.; González, A. G. The size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of n-alcohols as determined by fluorescence quenching measurements. *Colloid and Polymer Science*. **1995**, *273* (9), 876-880.
126. Almgren, M.; Swarup, S. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of additives i. alcohols and other polar compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1983**, *91* (1), 256-266.
127. Hartland, G. V.; Grieser, F.; White, L. R. Surface potential measurements in pentanol-sodium dodecyl sulphate micelles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1987**, *83* (3), 591-613.

128. Førland, G. M.; Samseth, J.; Gjerde, M. I.; Høiland, H.; Jensen, A. Ø.; Mortensen, K. Influence of Alcohol on the Behavior of Sodium Dodecylsulfate Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1998**, *203* (2), 328-334.
129. Singh, H. N.; Swarup, S. Effect of Monohydroxy Alcohols and Urea on the CMC of Surfactants. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1978**, *51* (5), 1534-1538.
130. Gunaseelan, K.; Ismail, K. Estimation of micellization parameters of sodium dodecyl sulfate in water+1-butanol using the mixed electrolyte model for molar conductance. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**, *258* (1), 110-115.
131. Putra, E. G. R.; Patriati, A. Structural and phase transition changes of sodium dodecyl sulfate micellar solution in alcohols probed by small-angle neutron scattering (SANS). *AIP Conference Proceedings*. **2015**, *1656* (1), 020001-1-020001-6.
132. Hawrylak, B. E.; Marangoni, D. G. *Canadian Journal of Chemistry*. **1999**, *77* (7), 1241-1244.
133. Shilova, S. V.; Falaleeva, T. S.; Zinurova, O. A.; Tret'yakova, A. Y.; Barabanov, V. P. Study of effect of butanol-1 on micellization of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions by fluorescence spectroscopy. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. **2014**, *57* (7), 70-73.
134. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Kolev, V. L.; Broze, G.; Mehreteab, A. Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 1. Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol. *Langmuir*. **2003**, *19* (12), 5004-5018.
135. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Denkov, N. D. Chemical physics of colloid systems and interfaces. In *Handbook of surface and colloid chemistry*, Birdi, K. S., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2009; pp. 199-377.
136. Mingins, J.; Taylor, J. A. G.; Owens, N. F.; Brooks, J. H. Surface Equation of State for Very Dilute Charged Monolayers at Aqueous Interfaces. In *Monolayers*, Goddard, E. D., Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1975; Vol. 144, pp. 28-43.
137. Roussel, G.; Michaux, C.; Perpète, E. A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. *Journal of Molecular Modeling*. **2014**, *20* (10), 1-8.

138. Dubey, N. Studies of Monohydric Alcohols in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions at T = (298.15 and 308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2010**, 55 (3), 1219-1226.
139. Johnson, I.; Olofsson, G.; Landgren, M.; Jonsson, B. Solubilization of pentanol in sodium dodecylsulphate micelles. Interpretation of calorimetric results using a theoretical model. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1989**, 85 (12), 4211-4225.
140. Jain, A. K.; Singh, R. P. B. Effect of alcohols on counterion association in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1981**, 81 (2), 536-539.
141. Caponetti, E.; Martino, D. C.; Floriano, M. A.; Triolo, R. Localization of n-Alcohols and Structural Effects in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir*. **1997**, 13 (13), 3277-3283.
142. Bockstahl, F.; Duplâtre, G. Effect of 1-Pentanol on Size and Shape of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles as Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2001**, 105 (1), 13-18.
143. Kamneva, N. N.; Kharchenko, A. Y.; Bykova, O. S.; Sundenko, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes. *Journal of Molecular Liquids*. **2014**, 199, 376-384.
144. Харченко, А. Ю. Застосування *N,N'*-диоктадецилпродаміну для визначення впливу ко-ПАР на поверхневий електричний потенціал міцел додецилсульфату натрію. Хімічні Каразінські читання - 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 20-22 квітня 2015 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 189.
145. Reshetnyak, E.; Chernysheva, O.; Nikitina, N.; Loginova, L.; Mchedlov-Petrosyan, N. Activity coefficients of alkyl sulfate and alkylsulfonate ions in aqueous and water-salt pre-micellar solutions. *Colloid Journal*. **2014**, 76 (3), 358-365.
146. Харченко, А. Ю. Вплив ко-ПАР бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів міцелами додецилсульфату натрію. VII Український з'їзд з електрохімії, Сучасні

проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць, 21-25 вересня 2015 року, НТУ "ХПІ", Харків, **2015**, с. 231.

147. Харченко, А. Ю. Використання індикаторного методу для визначення ступеня зв'язування протиіонів колоїдними частинками ліофільних дисперсних систем. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»: Тези доповідей, 21-23 листопада 2016 року, НУХТ, Київ, **2016**, с. 48-49.

148. Rathman, J. F.; Scamehorn, J. F. Counterion binding on mixed micelles. *The Journal of Physical Chemistry*. **1984**, 88 (24), 5807-5816.

149. Rathman, J. F.; Scamehorn, J. F. Counterion binding on mixed micelles: effect of surfactant structure. *Langmuir*. **1987**, 3 (3), 372-377.

150. Ohshima, H.; Healy, T. W.; White, L. R. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1982**, 90 (1), 17-26.

151. Almgren, M.; Swarup, S. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of additives. 2. Aromatic and saturated hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*. **1982**, 86 (21), 4212-4216.

152. Szajdzinska-Pietek, E.; Maldonado, R.; Kevan, L.; Jones, R. R. M. Effect of 1-butanol on the surface structure of ionic micelles and location of its solubilization site: Electron spin echo modulation study with α -doxylstearic acid spin probes. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1986**, 110 (2), 514-519.

153. Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A. The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: Theoretical vs. empirical approaches. *Colloid Journal*. **2012**, 74 (2), 172-185.

154. Gettins, J.; Hall, D.; Jobling, P. L.; Rassing, J. E.; Wyn-Jones, E. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. **1978**, 74 (0), 1957-1964.

155. Manabe, M.; Koda, M.; Shirahama, K. The effect of 1-alkanols on ionization of sodium dodecyl sulfate micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1980**, *77* (1), 189-194.
156. Zana, R. Aqueous surfactant-alcohol systems: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **1995**, *57*, 1-64.
157. Muto, Y.; Yoda, K.; Yoshida, N.; Esumi, K.; Meguro, K.; Binana-Limbele, W.; Zana, R. The effect of alcohols on the properties of aqueous solutions of hydrocarbon and fluorocarbon surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1989**, *130* (1), 165-175.
158. Rao, I. V.; Ruckenstein, E. On the validity of the optimum micelle size approach in the study of micellar solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1987**, *119* (1), 211-227.
159. Hayase, K.; Hayano, S. The Distribution of Higher Alcohols in Aqueous Micellar Solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1977**, *50* (1), 83-85.
160. Hayase, K.; Hayano, S.; Tsubota, H. Effects of temperature on the distribution of 1-alcohols in aqueous SDS micellar solutions and ISA (Interaction of Surfactant and Additive) Coefficients. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1984**, *101* (2), 336-343.
161. Hayase, K.; Hayano, S. Effect of alcohols on the critical micelle concentration decrease in the aqueous sodium dodecyl sulfate solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1978**, *63* (3), 446-451.
162. De Lisi, R.; Genova, C.; Liveri, V. T. Solute distribution in micellar solutions by a calorimetric method. Thermodynamics of transfer of n-butanol and n-pentanol from water to sodium dodecyl sulfate micelles at 25°C. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1983**, *95* (2), 428-434.
163. Stilbs, P. Fourier transform NMR pulsed-gradient spin—echo (FT-PGSE) self-diffusion measurements of solubilization equilibria in SDS solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1982**, *87* (2), 385-394.
164. Høiland, H.; Ljosland, E.; Backlund, S. Solubilization of alcohols and alkanes in aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1984**, *101* (2), 467-471.

165. Stilbs, P. Micellar breakdown by short-chain alcohols. A multicomponent FT-PGSE-NMR self-diffusion study. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1982**, *89* (2), 547-554.
166. Pavlov, G. M.; Okatova, O. V.; Gubarev, A. S.; Gavrilova, I. I.; Panarin, E. F. Strong Linear Polyelectrolytes in Solutions of Extreme Concentrations of One–One Valent Salt. Hydrodynamic Study. *Macromolecules*. **2014**, *47* (8), 2748-2758.
167. Mchedlov-Petrosyan, N.; Pulyaeva, A. The sodium/alkyl-ammonium ion exchange at the micellar surface of dodecyl sulfate micelles as studied with the help of pKa-probes. *Functional materials*. **1995**, *2*, 530-531.
168. Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**, *309* (2), 194-224.
169. Machado, V. G.; Stock, R. I.; Reichardt, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. *Chemical Reviews*. **2014**, *114* (20), 10429-10475.
170. Danielli, J. F. On the pH at the surface of ovalbumin molecules, and the protein error with indicators. *Biochemical Journal*. **1941**, *35* (4), 470-478.
171. Hartley, G. S. The effect of long-chain salts on indicators: the valence-type of indicators and the protein error. *Transactions of the Faraday Society*. **1934**, *30* (0), 444-450.
172. Vodolazkaya, N. A.; O., M.-P. N.; Bryleva, E. Y.; Biletskaya, S. V.; Schrunner, M.; Kutuzova, L. V.; Ballauff, M. The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid base and solvatochromic indicators. *Functional materials*. **2010**, *17* (4), 470-476.
173. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Shapovalov, S. A.; Koval, V. L.; Shakhverdov, T. A.; Bochkaryov, Y. A. The surfactant-induced formation of J- and H-aggregates in aqueous pseudoisocyanine solutions. *Dyes and Pigments*. **1992**, *19* (1), 33-40.
174. Moreno-Villoslada, I.; González, R.; Hess, S.; Rivas, B. L.; Shibue, T.; Nishide, H. Complex Formation between Rhodamine B and Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Studied by ¹H-NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, *110* (43), 21576-21581.

175. Moreno-Villoslada, I.; Jofré, M.; Miranda, V.; Chandía, P.; González, R.; Hess, S.; Rivas, B. L.; Elvira, C.; San Román, J.; Shibue, T.; Nishide, H. π -Stacking of rhodamine B onto water-soluble polymers containing aromatic groups. *Polymer*. **2006**, *47* (19), 6496-6500.
176. Xiangying, S.; Bin, L.; Ying, Z. Rhodamine B aggregation in self-assembled multilayers induced by polyelectrolyte and interfacial fluorescence recognition for DNA. *Talanta*. **2011**, *85* (2), 1187-1192.
177. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kholin, Y. V. Aggregation of Rhodamine B in Water. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2004**, *77* (3), 414-422.
178. Bartels, P. Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (II). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **1956**, *9* (1_2), 95-105.
179. Никольский, Б. П.; Пальчевский, В. В.; Пендин, А. А.; Якубов, Х. М. *Окредметрия*; Химия: Ленинград, 1975.
180. Tawarah, K. M.; Abu-Shamleh, H. M. A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions. *Dyes and Pigments*. **1991**, *16* (3), 241-251.
181. Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 4.-Azo indicators. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. **1989**, *85* (3), 561-578.
182. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Doroshenko, A. O. Ionic Equilibria of Fluorophores in Organized Solutions: The Influence of Micellar Microenvironment on Protolytic and Photophysical Properties of Rhodamine B. *Journal of Fluorescence*. **2003**, *13* (3), 235-248.
183. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Kharchenko, A. Y.; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. Similarities and differences between the poly (sodium 4-styrenesulfonate) coils and sodium n-dodecylsulfate micelles in water as studied using indicator dyes. Київська Конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017»: тези доповідей, 18-21 жовтня 2017 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, "Десна", **2017**, с. 48-49

184. Марфунин, Н. А.; Харченко, А. Ю. Протолитические свойства метилового желтого в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия) различных концентраций. . Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 173.
185. Марфунин, М. О.; Харченко, А. Ю. Вплив концентрації полі (4-стиренсульфонату натрію) на протолітичні властивості родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 167.
186. Марфунин, М. О.; Харченко, А. Ю. Порівняння зміни протолітичних властивостей родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах під дією полі (4-стиренсульфонату натрію). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 171-172.
187. Москаева, Е. Г.; Марфунин, Н. А.; Харченко, А. Ю. Протолитические свойства катионных красителей в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) как инструмент для оценки состояния макроионов. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 175.
188. Москаева, Е. Г.; Харченко, А. Ю. Зависимость кислотной силы нейтрального красного от концентрации фонового электролита в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2017**, с. 170.
189. Москаева, Е. Г.; Харченко, А. Ю. Влияние добавок бромиды тетраэтиламмония на протолитические свойства нейтрального красного в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): IX

Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 176-177.

190. Харченко, А. Ю. Використання індикатора родамину В для оцінки структури макроіонів полі(4-стиролсульфонату натрію) у водних розчинах. XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»: збірка тез доповідей, 18-20 травня 2016 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 146.

191. Kharchenko, A. Y.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. 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. 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 2016, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2016**, p. 599.

192. Kharchenko, A. Y.; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. The shift of acid-base equilibrium of a set of indicator dyes in the colloidal poly (sodium 4-styrenesulfonate) solutions. International Congress of Young Chemists, Częstochowa, Poland: Abstract book, 5-9 October 2016, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2016**, с. 82.

193. James, A. D.; Robinson, B. H.; White, N. C. Dynamics of small molecule-micelle interactions: Charge and pH effects on the kinetics of the interaction of dyes with micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1977**, 59 (2), 328-336.

194. Клочанюк, О. Р.; Харченко, А. Ю. Изучение влияния ионной силы на состояние макроионов поли (4-стиролсульфоната натрия) в водном растворе с помощью индикаторного зонда. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 166.

195. Харченко, А. Ю. Вплив полі (4-стиролсульфонату натрію) на протолітичні рівноваги поліметинових барвників у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2016**, с. 164.

196. Mchedlov-Petrosyan, N.; Kamneva, N.; Kharchenko, A. Y.; Vodolazkaya, N.; Alekseeva, V. Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations. *Вестник Харьковского национального университета*. **2013**, (1085), 67-77.

197. О., М.-П. Н.; Якубовская, А. Г.; Завада, О. А.; Водолазкая, Н. А.; Алексеева, В. И. Кислотно-основные равновесия родаминовых красителей в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ. *Вісник Харківського національного університету*. **2005**, 669 (13 (36)), 151-155.

198. Тенфорд, Ч. *Физическая химия полимеров: Пер. с англ*; Химия: Москва, 1965.

199. Manning, G. S. Counterion binding in polyelectrolyte theory. *Accounts of Chemical Research*. **1979**, 12 (12), 443-449.

200. Rivas, B. L.; Moreno-Villoslada, I. Binding of Cd²⁺ and Na⁺ Ions by Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Analyzed by Ultrafiltration and Its Relation with the Counterion Condensation Theory. *The Journal of Physical Chemistry B*. **1998**, 102 (36), 6994-6999.

201. Böhme, U.; Scheler, U. Counterion condensation and effective charge of poly(styrenesulfonate). *Advances in Colloid and Interface Science*. **2010**, 158 (1), 63-67.

202. Wojciechowski, K.; Klodzinska, E. Zeta potential study of biodegradable antimicrobial polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2015**, 483 (Supplement C), 204-208.

203. Deguchi, S.; Mukai, S.-a.; Yamazaki, T.; Tsudome, M.; Horikoshi, K. Nanoparticles of Fullerene C₆₀ from Engineering of Antiquity. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2010**, 114 (2), 849-856.

204. Клочанюк, О. Р.; Харченко, А. Ю. Влияние агрегатов фуллерена C₆₀ в водных растворах на кислотность и спектральные свойства одноосновных катионных красителей. Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 160-161.

205. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Klochkov, V. K.; Andrievsky, G. V.; Ishchenko, A. A. Interaction between colloidal particles of C₆₀ hydrosol and cationic dyes. *Chemical Physics Letters*. **2001**, *341* (3), 237-244.
206. Semenov, K. N.; Charykov, N. A.; Keskinov, V. N. Fullerenol Synthesis and Identification. Properties of the Fullerenol Water Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2011**, *56* (2), 230-239.
207. Grębowski, J.; Kaźmierska, P.; Krokosz, A. Fullerenol-właściwości i zastosowanie w naukach biomedycznych. *Advances in Hygiene & Experimental Medicine/Postepy Higieny i Medycyny Doswiadczalnej*. **2013**, *67*, 859-871.
208. Kokubo, K. Water-Soluble Single-Nano Carbon Particles: Fullerenol and Its Derivatives. In *The delivery of nanoparticles*, InTech: 2012; pp. 317-332.
209. Castro, E.; Garcia, A. H.; Zavala, G.; Echegoyen, L. Fullerenes in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*. **2017**, *5* (32), 6523-6535.
210. Rade, I.; Biljana, G.; Aleksandar, D.; Borut, S. Bioapplication and activity of fullerenol C₆₀(OH)₂₄. *African Journal of Biotechnology*. **2008**, *7* (25), 4940-4050.
211. Brant, J. A.; Labille, J.; Robichaud, C. O.; Wiesner, M. Fullerenol cluster formation in aqueous solutions: Implications for environmental release. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**, *314* (1), 281-288.
212. Assemi, S.; Tadjiki, S.; Donose, B. C.; Nguyen, A. V.; Miller, J. D. Aggregation of Fullerenol C₆₀(OH)₂₄ Nanoparticles as Revealed Using Flow Field-Flow Fractionation and Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. **2010**, *26* (20), 16063-16070.
213. Гармаш, А.; Воробьева, О.; Кудрявцев, А.; Данченко, Н. Потенциометрический анализ полиэлектролитов методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии. *Журн. аналит. химии*. **1998**, *53* (4), 411.
214. Гармаш, А.; Устимова, И.; Кудрявцев, А.; Воробьева, О.; Поленова, Т. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии. *Журн. аналит. химии*. **1998**, *53* (3), 241.
215. Borkovec, M.; Koper, G. J. M.; Piguet, C. Ion binding to polyelectrolytes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **2006**, *11* (5), 280-289.

216. Manente, S.; Pieri, S. D.; Iero, A.; Rigo, C.; Bragadin, M. A comparison between the responses of neutral red and acridine orange: Acridine orange should be preferential and alternative to neutral red as a dye for the monitoring of contaminants by means of biological sensors. *Analytical Biochemistry*. **2008**, 383 (2), 316-319.
217. Ausländer, W.; Junge, W. Neutral red, a rapid indicator for pH-changes in the inner phase of thylakoids. *FEBS Letters*. **1975**, 59 (2), 310-315.
218. LaManna, J. C. Intracellular pH determination by absorption spectrophotometry of neutral red. *Metabolic Brain Disease*. **1987**, 2 (3), 167-182.

ДОДАТОК А

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).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G. The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2016**, (26), 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. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2016**, (27), 5-15.

3. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G. Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: Хімія.* **2017**, (28), 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.**; Kamneva, N. N.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. The properties and composition of the SDS – 1-butanol mixed micelles as determined via acid-base indicators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **2016**, 507, 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. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G.; Klochaniuk, O. R.; Marfunin, M. O.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **2017**, 527, 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)*:

6. **Харченко, А. Ю.** Застосування *N,N'*-диоктадецилпродаміну для визначення впливу ко-ПАР на поверхневий електричний потенціал міцел додецилсульфату натрію. Хімічні Каразінські читання - 2015 (ХКЧ'2015): VII Всеукраїнська

наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 20-22 квітня 2015 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2015**, с. 189.

7. **Kharchenko, A. Yu.**; Moskaeva, O. G.; Kamneva, N. N. The nature of the poly (sodium styrenesulfonate) macromolecule microenvironment in aqueous solutions as studied by acid-base indicators as molecular probes. 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 2015, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2015**, p. 90.
8. **Харченко, А. Ю.** Вплив ко-ПАР бутанолу-1 на ступінь зв'язування протиіонів міцелами додецилсульфату натрію. VII Український з'їзд з електрохімії, Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць, 21-25 вересня 2015 року, НТУ "ХПІ", Харків, **2015**, с. 231.
9. **Харченко, А. Ю.** Вплив полі (4-стиролсульфонату натрію) на протолітичні рівноваги поліметинових барвників у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", **2016**, с. 164.
10. Клочанюк, О. Р.; **Харченко, А. Ю.** Изучение влияния ионной силы на состояние макроионов поли (4-стиролсульфоната натрия) в водном растворе с помощью индикаторного зонда. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 166.
11. Марфунин, Н. А.; **Харченко, А. Ю.** Протолитические свойства метилового желтого в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия) различных концентраций. . Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 173.

12. Москаева, Е. Г.; Марфунин, Н. А.; **Харченко, А. Ю.** Протолитические свойства катионных красителей в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) как инструмент для оценки состояния макроионов. Хімічні Каразінські читання - 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 175.
13. **Харченко, А. Ю.** Використання індикатора родаміну В для оцінки структури макроіонів полі(4-стиролсульфонату натрію) у водних розчинах. XVII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»: збірка тез доповідей, 18-20 травня 2016 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, **2016**, с. 146.
14. **Kharchenko, A. Yu.**; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. 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. 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 2016, Institute of Physics of NAS of Ukraine, Lviv: Eurosvit, **2016**, p. 599.
15. **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. The shift of acid-base equilibrium of a set of indicator dyes in the colloidal poly (sodium 4-styrenesulfonate) solutions. International Congress of Young Chemists, Częstochowa, Poland: Abstract book, 5-9 October 2016, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2016**, с. 82.
16. **Харченко, А. Ю.** Використання індикаторного методу для визначення ступеня зв'язування протиіонів колоїдними частинками ліофільних дисперсних систем. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»: Тези доповідей, 21-23 листопада 2016 року, НУХТ, Київ, **2016**, с. 48-49.
17. Ромаха, М. А.; **Харченко, А. Ю.** Изменение кажущихся констант ионизации анионных красителей в средах полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и

полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017, с. 176.

18. Марфунін, М. О.; **Харченко, А. Ю.** Вплив концентрації полі (4-стиренсульфонату натрію) на протолітичні властивості родаміну Б та метилового жовтого у водних розчинах. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017, с. 167.
19. Клочанюк, О. Р.; Чейпеш, Т. А.; **Харченко, А. Ю.** Коллоидные растворы фуллерена C_{60} в воде и их взаимодействие с катионными красителями. 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017, с. 161.
20. Москаева, Е. Г.; **Харченко, А. Ю.** Зависимость кислотной силы нейтрального красного от концентрации фонового электролита в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). 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, ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017, с. 170.
21. Ромаха, М. А.; **Харченко, А. Ю.** Влияние полигексаметиленгуанидин-гидрохлорида и полидиэтиленамингуанидин-гидрохлорида на кислотную силу анионных красителей. . Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2017, с. 185-186.

22. Марфунін, М. О.; **Харченко, А. Ю.** Порівняння зміни протолітичних властивостей родамину Б та метилового жовтого у водних розчинах під дією полі (4-стиренсульфонату натрію). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 171-172.
23. Клочанюк, О. Р.; **Харченко, А. Ю.** Влияние агрегатов фуллерена C₆₀ в водных растворах на кислотность и спектральные свойства одноосновных катионных красителей. Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 160-161.
24. Москаева, Е. Г.; **Харченко, А. Ю.** Влияние добавок бромиды тетраэтиламмония на протолитические свойства нейтрального красного в среде поли (4-стиролсульфоната натрия). Хімічні Каразінські читання - 2017 (ХКЧ'2017): ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 176-177.
25. **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Semenov, K. N.; Charykov, N. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Fullerenol aqueous solutions as media for acid-base reactions: Neutral red as molecular probe. XV International Congress of Young Chemists 'YoungChem 2017', Lublin, Poland, Abstract book, 11-15 October 2017, Warsaw University of Technology, Chemical Scientific Society "Flogiston", Warsaw, **2017**, p. 92.
26. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; **Kharchenko, A. Yu.**; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R.; Moskaeva, O. G. Similarities and differences between the poly (sodium 4-styrenesulfonate) coils and sodium n-dodecylsulfate micelles in water as studied using indicator dyes. Київська Конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017»: тези доповідей, 18-21 жовтня 2017 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, "Десна", **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.

ДОДАТОК Б

Спектри світлопоглинання барвників у гідрофільній дисперсії на основі NaДС,
а також залежність pK_a^{app} нейтрального червоного від іонної сили розчину

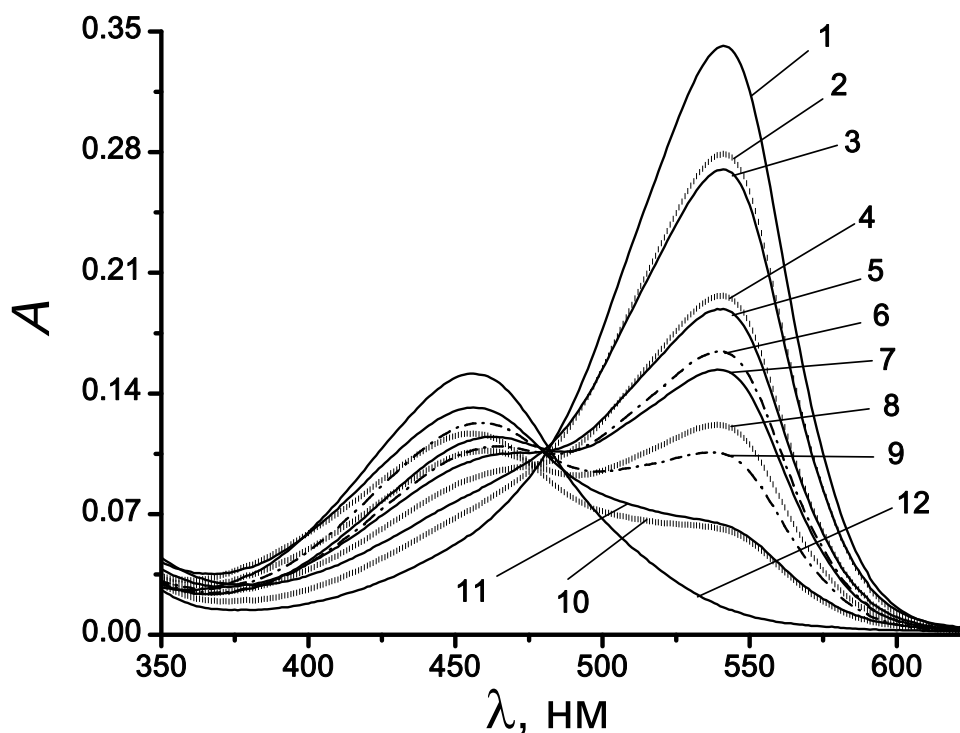


Рис. Б1 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в 0,02 М розчині NaДС та $I = 0,35$ М; рН = 6,5 (1), 7,84 (2), 8,05 (3), 8,38 (4), 8,48 (5), 8,67 (6), 8,71 (7), 8,80 (8), 8,98 (9), 9,24 (10), 9,25 (11), 12,0 (12); протонувана форма НВ⁺: $\lambda_{max} = 541$ нм, рН = 6,5 (1); депротонувана форма: $\lambda_{max} = 455,5$ нм, рН = 12,0 (12). 2, 4, 8, 10 – боратний буфер; 3, 5, 7, 11 – гліцинатний буфер; 6, 9 – карбонатний буфер.

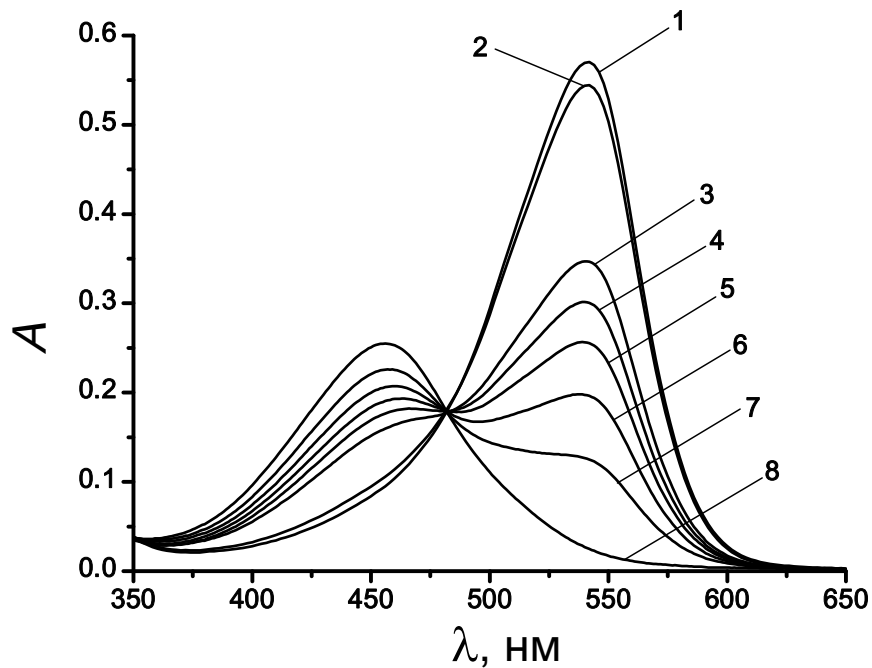


Рис. Б2 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в 0,02 М розчині NaДС та $I = 0,35$ М; рН = 6,5 (1), 7,35 (2), 8,51 (3), 8,63 (4), 8,76 (5), 8,96 (6), 9,26 (7), 12,0 (8); протонувана форма HВ^+ : $\lambda_{\text{max}} = 542$ нм, рН = 6,5 (1); депротонувана форма В: $\lambda_{\text{max}} = 456$ нм, рН = 12,0 (8); 1, 2 – фосфатний буфер, 3-7 – карбонатно-гідрокарбонатний буфер.

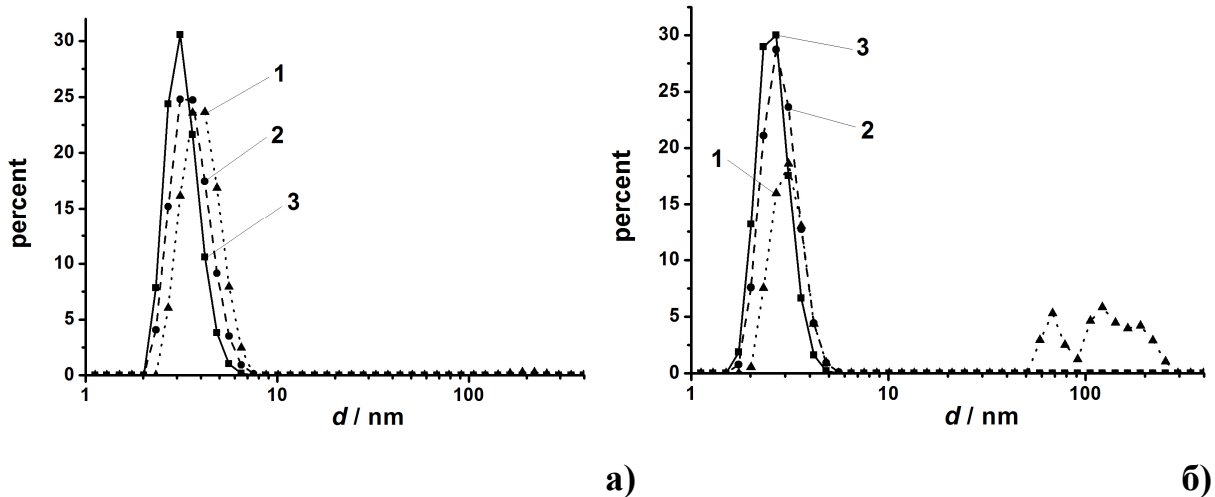


Рис. Б3 Розподіл за розмірами міцел NaДС (а) та змішаних міцел NaДС – бутанол-1 (б), $c(\text{NaДС}) = 0,02$ М, $c(\text{бутанол}) = 0,8$ М, 1– за інтенсивністю, 2 – за об'ємом, 3 – за числом частинок.

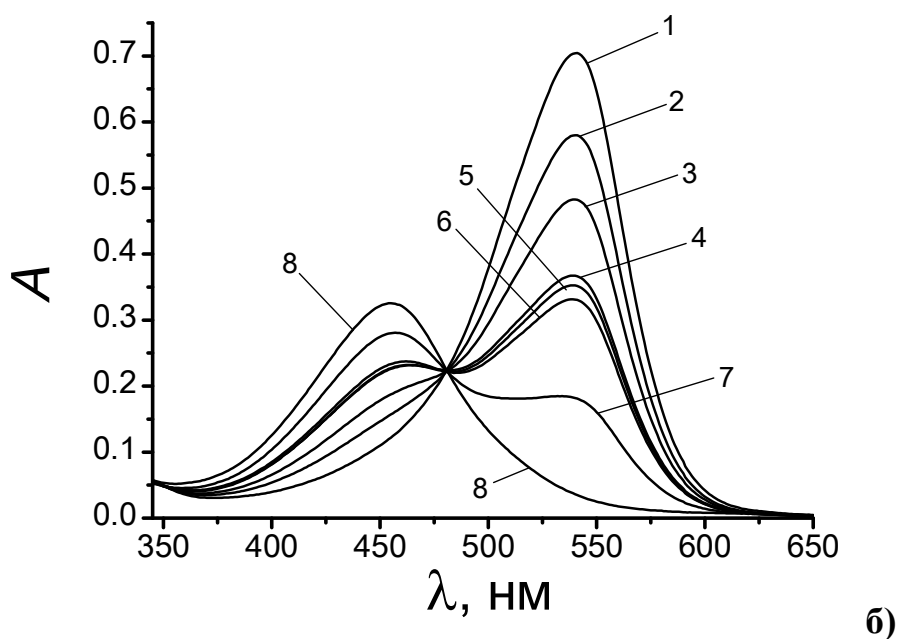
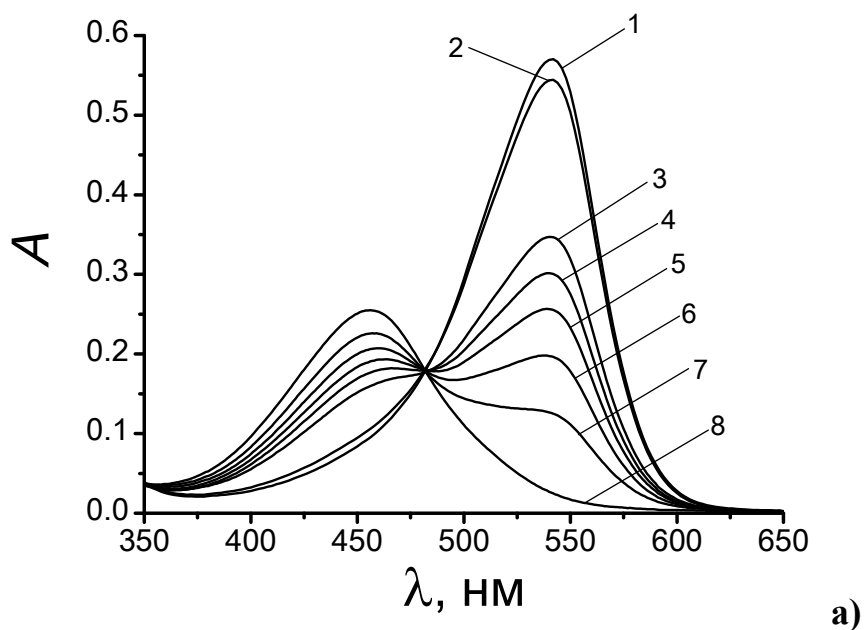


Рис. Б4 Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в розчині 0,02 М NaDC; $I = 0,35$ М; рН = 6,5 (1), 7,35 (2), 8,51 (3), 8,63 (4), 8,76 (5), 8,96 (6), 9,26 (7), 12,0 (8); протонувана форма HB^+ : $\lambda_{\text{max}} = 542$ нм, рН = 6,5 (1); депротонувана форма В: $\lambda_{\text{max}} = 456$ нм, рН = 12,0 (8) (а). Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в розчині 0,02 М NaDC з добавкою 0,20 М пентанолу-1; $I = 0,35$ М; рН = 4,0 (1), 6,80 (2), 7,17 (3), 7,48 (4), 7,52 (5), 7,55 (6), 8,02 (7), 12,0 (8); протонувана форма HB^+ : $\lambda_{\text{max}} = 540.5$ нм, рН = 4.0 (1); депротонувана форма В: $\lambda_{\text{max}} = 454.5$ нм, рН = 12,0 (8) (б).

Значення pK_{a0}^{app} нейтрального червоного в мицелярних розчинах НаДС без добавок та з добавками пентанолу-1

0,02 М НаДС			0,02 М НаДС + 0,20 М пентанол-1		
I, M (буфер + NaCl)	$[Na_w^+]$	pK_{a0}^{app}	I, M (буфер + NaCl)	$[Na_w^+]$	pK_{a0}^{app}
0,03	0,038	$9,35 \pm 0,03$	0,02	0,028	$8,04 \pm 0,04$
0,05	0,054	$9,21 \pm 0,01$	0,05	0,055	$7,89 \pm 0,03$
0,15	0,15	$8,91 \pm 0,05$	0,10	0,11	$7,74 \pm 0,02$
0,35	0,36	$8,63 \pm 0,02$	0,20	0,21	$7,60 \pm 0,01$
0,50	0,50	$8,53 \pm 0,03$	0,35	0,36	$7,46 \pm 0,02$

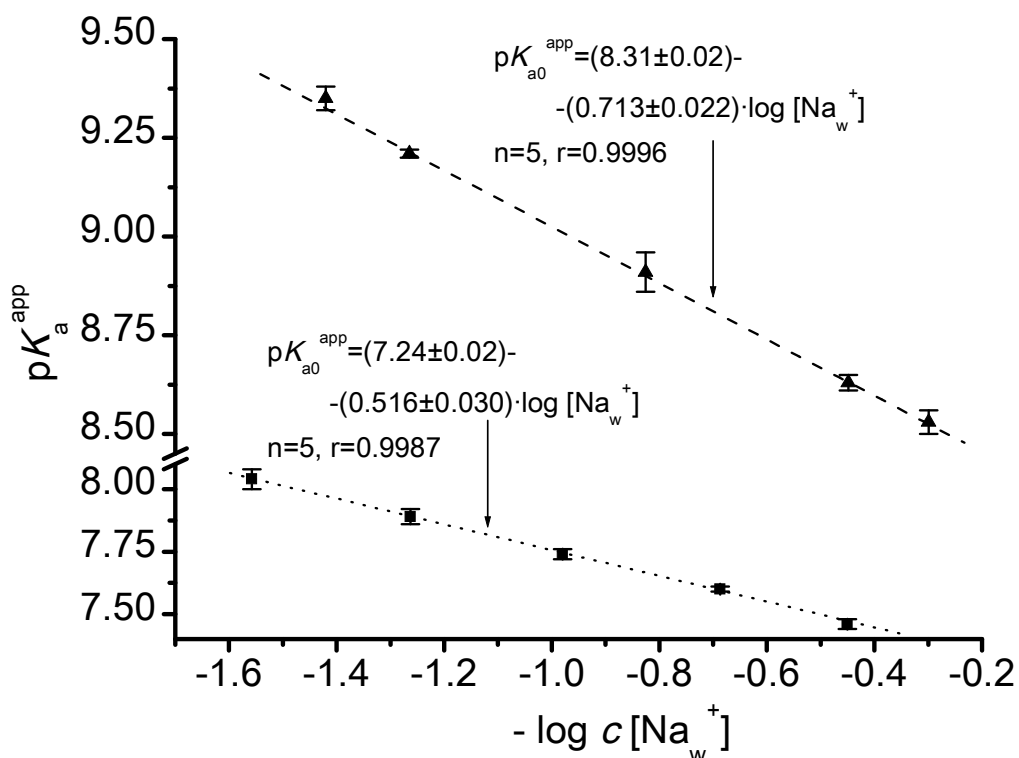


Рис. Б5 Залежність pK_{a0}^{app} нейтрального червоного в індивідуальних мицелах НаДС (трикутники) та змішаних мицелах НаДС – пентанол-1 (квадрати) від логарифму рівноважної концентрації іонів Na^+ в об'ємній фазі.

ДОДАТОК В

Характеристики хромофорних реагентів та полііонів у водних розчинах

Таблиця В1

Коефіцієнти молярного поглинання індикаторних барвників, що були використані для розрахунку їх точної концентрації

Барвник	λ_{max} , нм	Коефіцієнт молярного поглинання, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	посилання
Нейтральний червоний	530	$1,72 \times 10^4$	[B1]
Метилловий жовтий	514	$2,92 \times 10^4$	[B2]
Родамін Б	554	$10,8 \times 10^4$	[B3]
Хінальдиновий червоний	500	$3,1 \times 10^4$	[B4]
Пінаціанол	600	$11,0 \times 10^4$	[B5]
Псевдоізоціанін	523	$6,53 \times 10^4$	[B6]
Акридиновий оранжевий	470	$4,3 \times 10^4$	[B7]

[B1] S. P. Moulik, B. K. Paul, D. C. Mukherjee, Acid-Base Behavior of Neutral Red in Compartmentalized Liquids (Micelles and Microemulsions), *J. Colloid Interface Sci.* 161 (1993) 72-82.

[B2] 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.* – 2016. – Chemical series, Issue 26 (49). – P. 12-25.

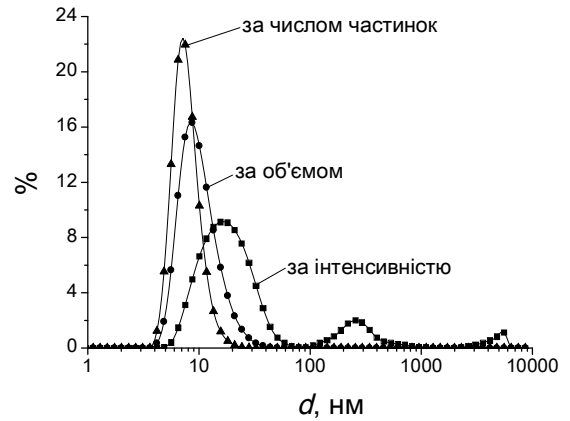
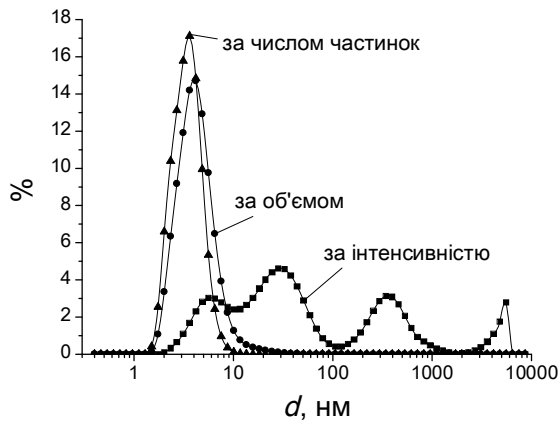
[B3] E. N. Obukhova, N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, L. D. Patsenker, A. O. Doroshenko, A. I. Marynin, B. M. Krasovitskii, Absorption, fluorescence, and acid-base equilibria of rhodamines in micellar media of sodium dodecyl sulfate, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 170 (2017) 138-144.

[B4] R. C. Merrill, R. W. Spencer, Spectral changes of some dyes in soluble silicate solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3683-3689.

[B5] S. i. J. Khouri, V. Buss, UV/Vis Spectral Study of the Self-aggregation of Pinacyanol Chloride in Ethanol–Water Solutions, *J. Solution Chem.* 39 (2010) 121-130.

[B6] M.-L. Horng, E. L. Quitevis, Visible Absorption Spectroscopy and Structure of Cyanine Dimers in Aqueous Solution: An Experiment for Physical Chemistry, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 637.

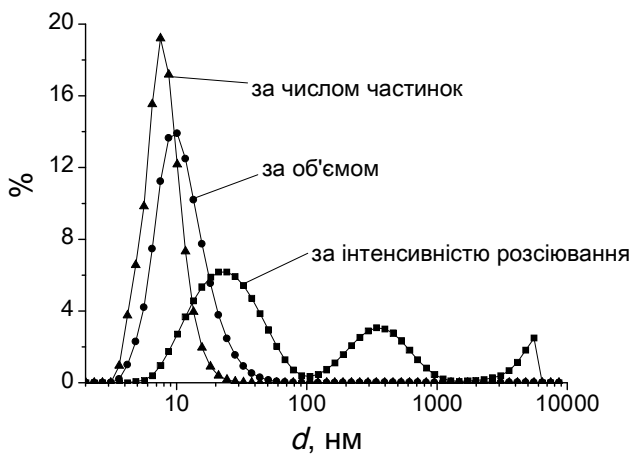
[B7] M. E. Lamm, D. M. Neville, The Dimer Spectrum of Acridine Orange Hydrochloride, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3872-3877.



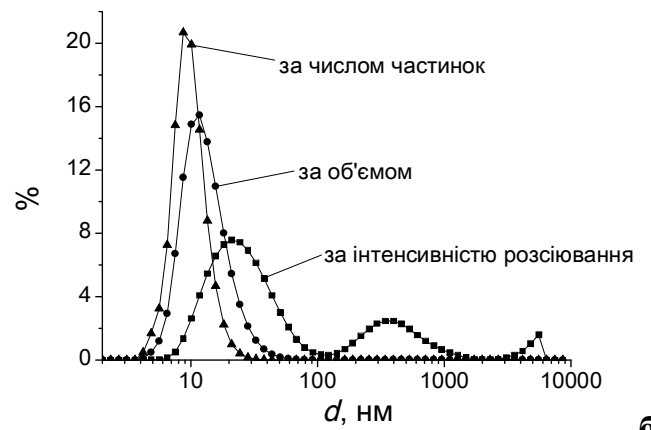
а)

б)

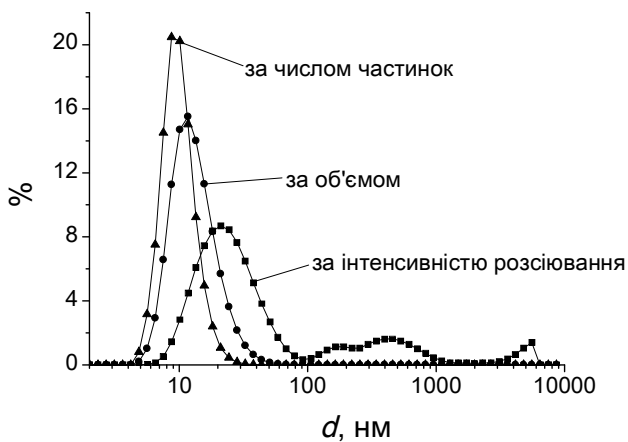
Рис. В1 Розподіл розмірів полііонів за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в розчині NaPSS з концентрацією 0,001 М без добавок NaCl (**а**); в присутності 0,05 М NaCl (**б**).



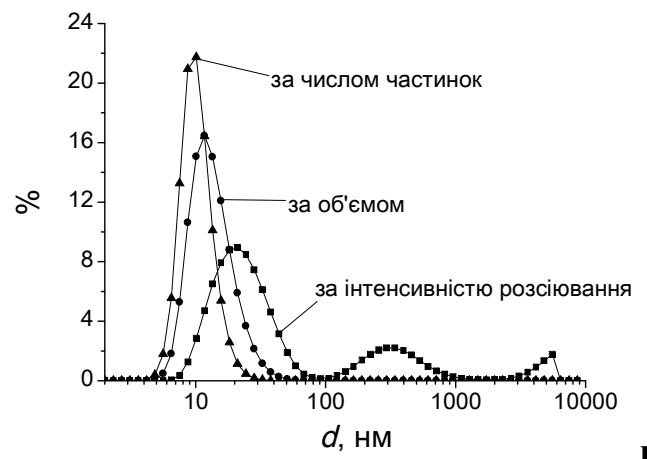
а)



б)



в)



г)

Рис. В2 Розподіл розмірів полііонів за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в розчині NaPSS з концентрацією 0,003 М в присутності 0,8 М бутанолу-1: (**а**) 0,01 М NaCl; (**б**) 0,045 М NaCl; (**в**) 0,05 М NaCl; (**г**) 0,20 М NaCl.

**Результати, одержані за допомогою бетаїну Райхардта:
значення λ_{\max} спектрів світлопоглинання і параметри полярності для
водних розчинів NaПСС and NaДС**

Система	H ₂ O, 0,01 М NaCl	0,002 М NaПСС, 0,01 М NaCl	0,01 М NaПСС, 0,01 М NaCl	0,01 М NaДС, 0,05 М NaCl
λ_{\max} , нм	453	477	490	497
$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max} -$ λ_{\max}^{water} , нм	0	24	37	44
$E_T(30)$, ккал/моль	63,1	59,9	58,3	57,5
E_T^N	1,000	0,901	0,852	0,828

ДОДАТОК Г

Спектри світлопоглинання хромофорних реагентів у гідрофільній дисперсній системі на основі NaПСС

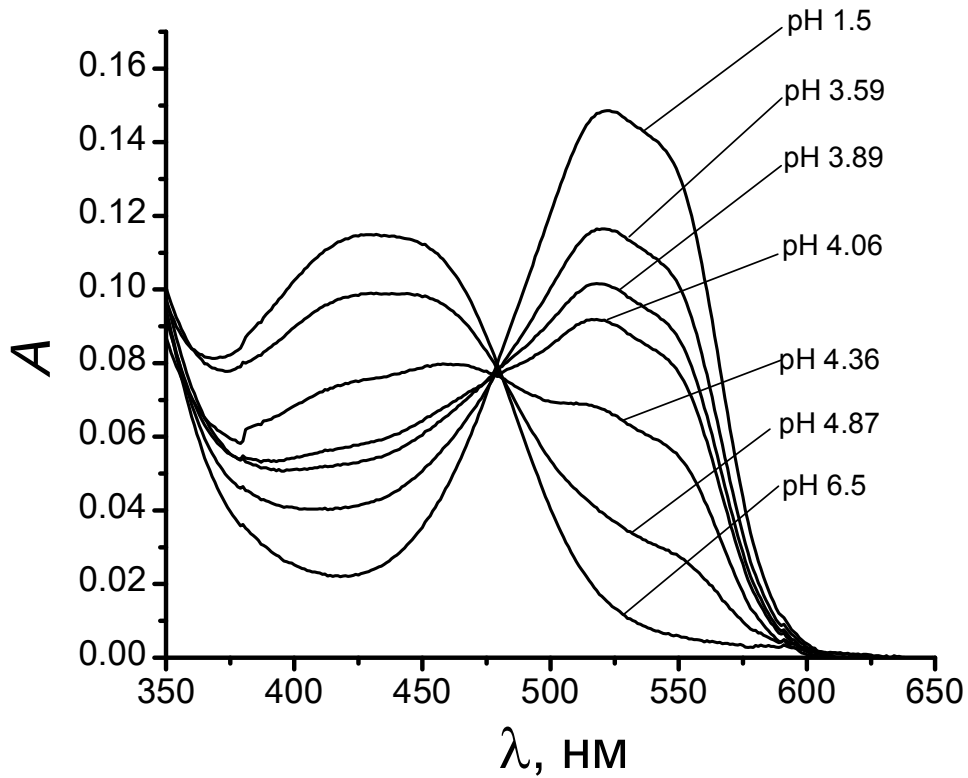


Рис. Г1 Спектри світлопоглинання метилового жовтого в присутності NaПСС при $P : D = 2000$ та $I = 0,05$ М (NaCl) c (барвник) $= 5,4 \times 10^{-6}$ М; pH 3,59 і pH 4,06: розчин HCl, pH 3,59 – 4,87: ацетатний буфер.

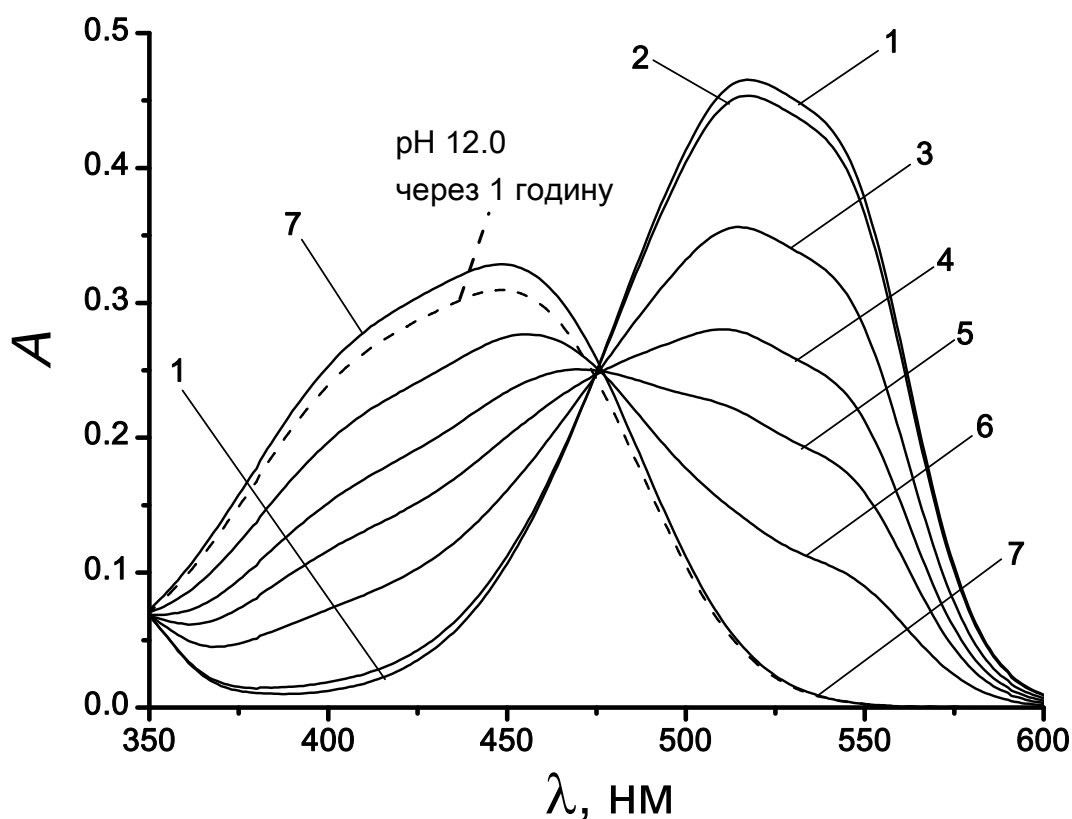


Рис. Г2 Спектри світлопоглинання метилового жовтого в присутності NaPSS при $P : D = 60$ та $I = 0.05$ M в присутності 1,6 M етанолу; c (барвник) = $1,78 \times 10^{-5}$ M; протонувана форма HR^+ : $\lambda_{\max} = 517$ нм, рН 1,3; депротонувана форма R: $\lambda_{\max} = 448,5$ нм, рН 12,0; розчин, що містить депротонувану форму є нестабільним, спостерігається випадіння осаду на наступний день після приготування розчину; 1 – рН 1,3, 2 – рН 2,0, 3 – рН 3,13, 4 – рН 3,48, 5 – рН 3,78, 6 – рН 4,07, 7 – рН 12,0.

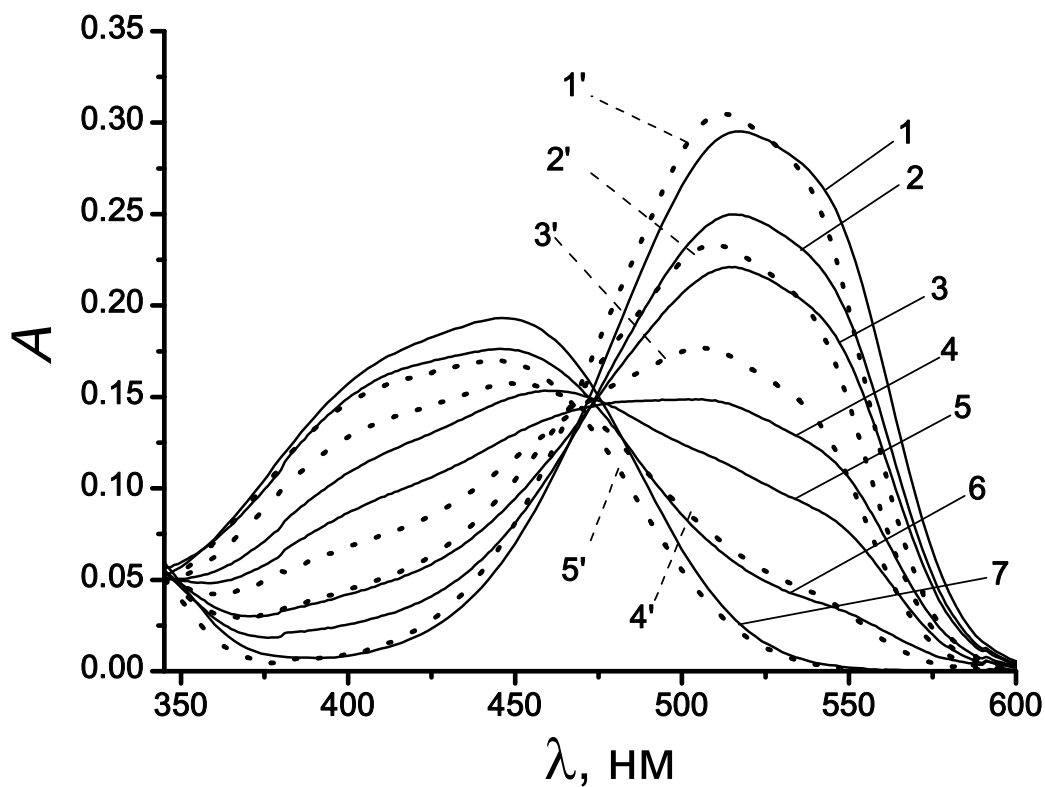


Рис. Г2 Спектри світлопоглинання метилового жовтого в присутності NaPSS при $P : D = 60$ (неперервні лінії) та $P : D = 1$ (пунктирні лінії) при $I = 0,05 \text{ M}$, c (барвник) $= 1,17 \times 10^{-5} \text{ M}$. При $P : D = 60$ протонувана форма HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$, рН 1,3, депротонувана форма R: $\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$, рН 7,8; 1 – рН 1,3, 2 – рН 2,86, 3 – рН 3,13, 4 – рН 3,80, 5 – рН 3,98, 6 – рН 4,55, 7 – рН $\sim 7,8$. При $P : D = 1$ HR : $\lambda_{\text{max}} = 512,5 \text{ nm}$, рН 1,3, R: $\lambda_{\text{max}} = 444,5 \text{ nm}$, рН 7,8; 1' – рН 1,3, 2' – рН 2,82, 3' – рН 3,18, 4' – рН 3,98, 5' – рН $\sim 7,8$.

ДОДАТОК Г

Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у розчинах катіонних поліелектролітів

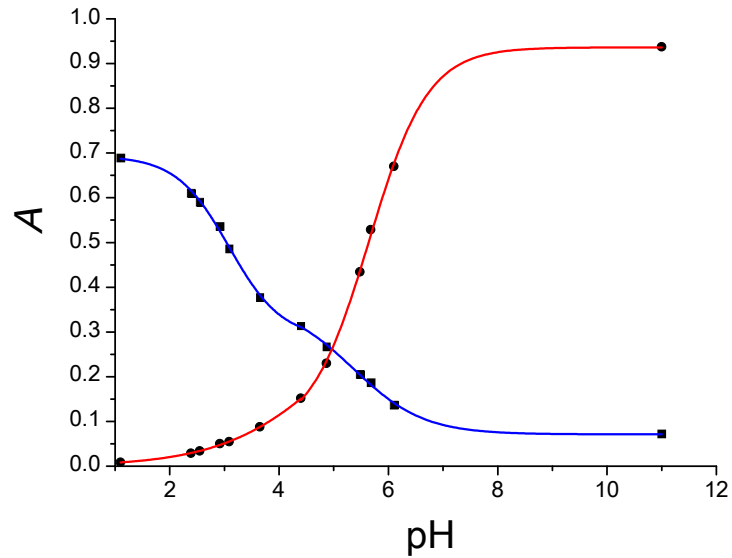


Рис. Г1 Залежність світлопоглинання сульфолфлуоресцеїну, введеного в гідрофільну дисперсію ПГМГ, від рН, $P : D = 100$, $I = 0,05$ М.

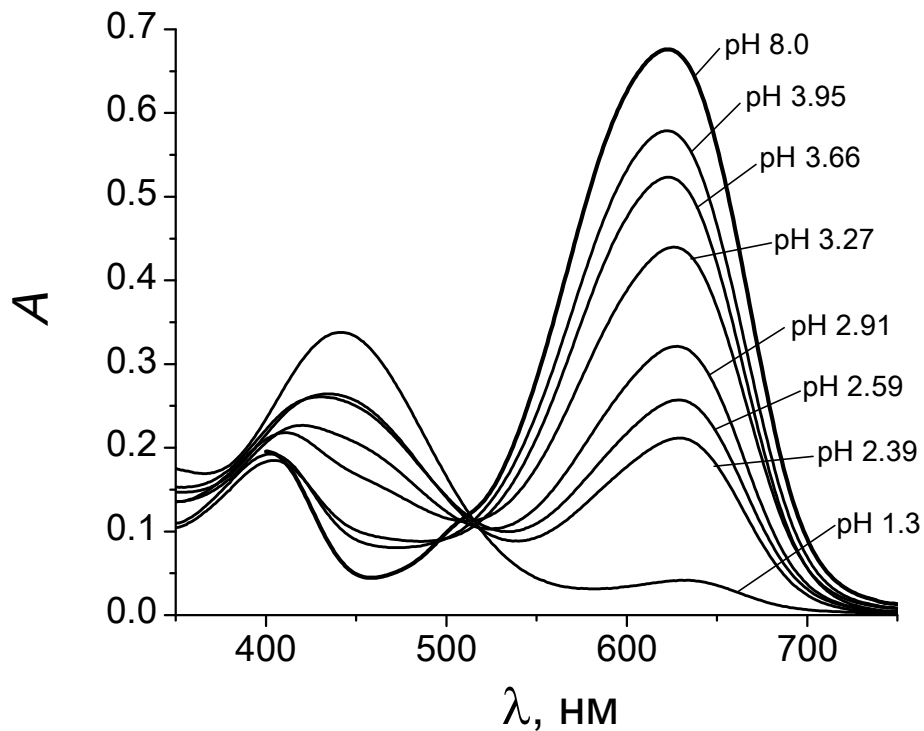


Рис. Г2 Спектри світлопоглинання бромкрезолового зеленого у гідрофільній дисперсії на основі ПГМГ при $P : D = 150$ та $I = 0,05$ М, c (барвник) = $1,7 \times 10^{-5}$ М.

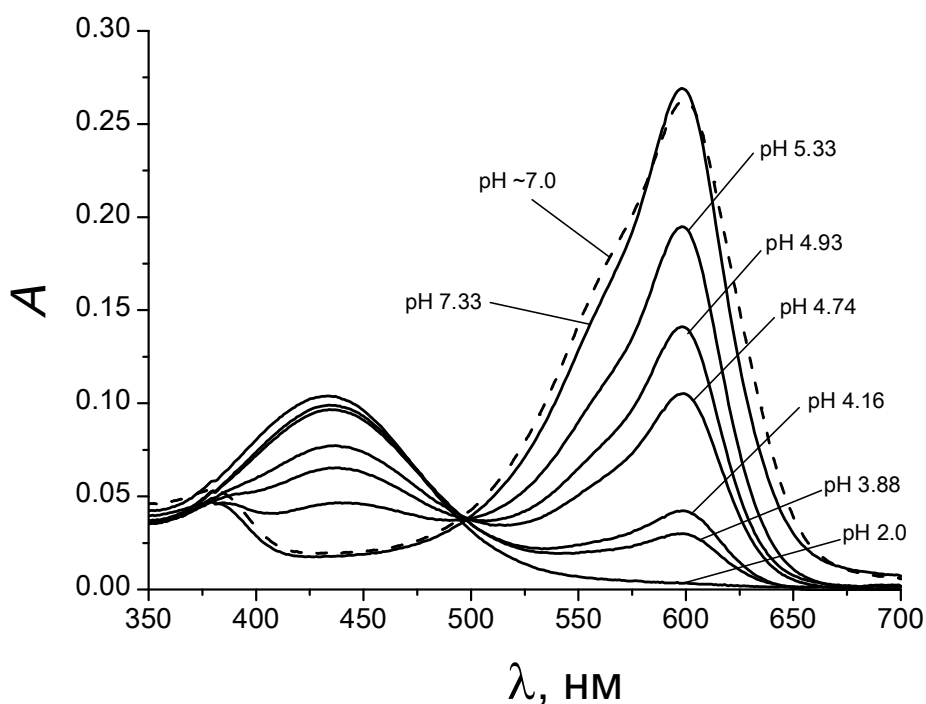


Рис. Г3 Спектри світлопоглинання бромкрезолового пурпурного у гідрофільній дисперсії на основі ПГМГ при $P : D = 140$ та $I = 0,05$ М, c (барвник) = 9×10^{-6} М.

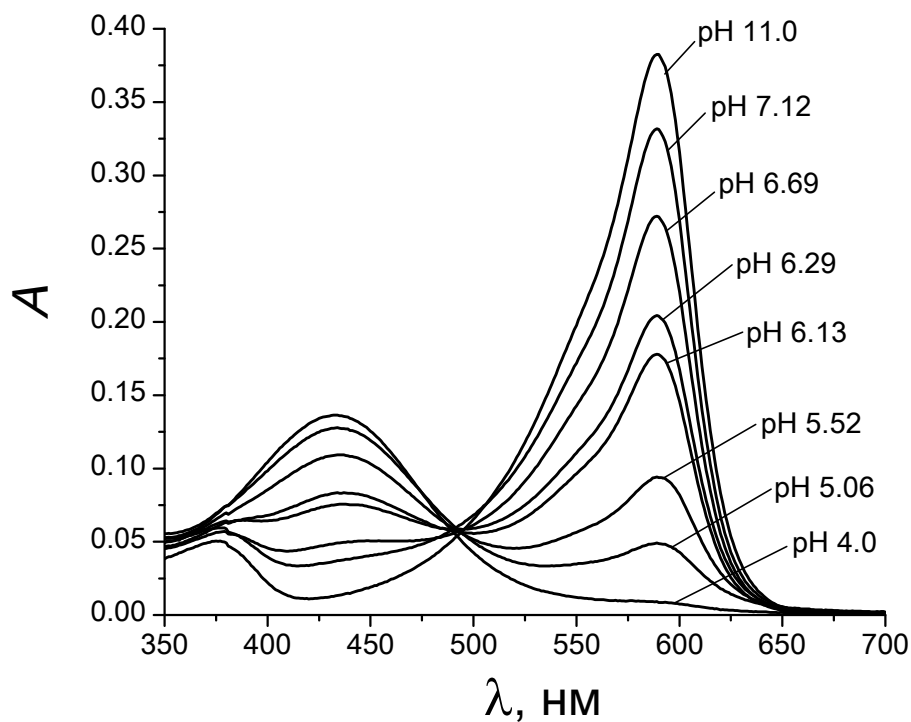


Рис. Г4 Спектри світлопоглинання бромкрезолового пурпурного у гідрофільній дисперсії на основі ПДЕГ при $P : D = 150$ та $I = 0,05$ М, c (барвник) = 9×10^{-6} М.

ДОДАТОК Д

Спектри світлопоглинання гідрофобних дисперсій фулерену C_{60} та фулеренолу $C_{60}OH_{(18-22)}$

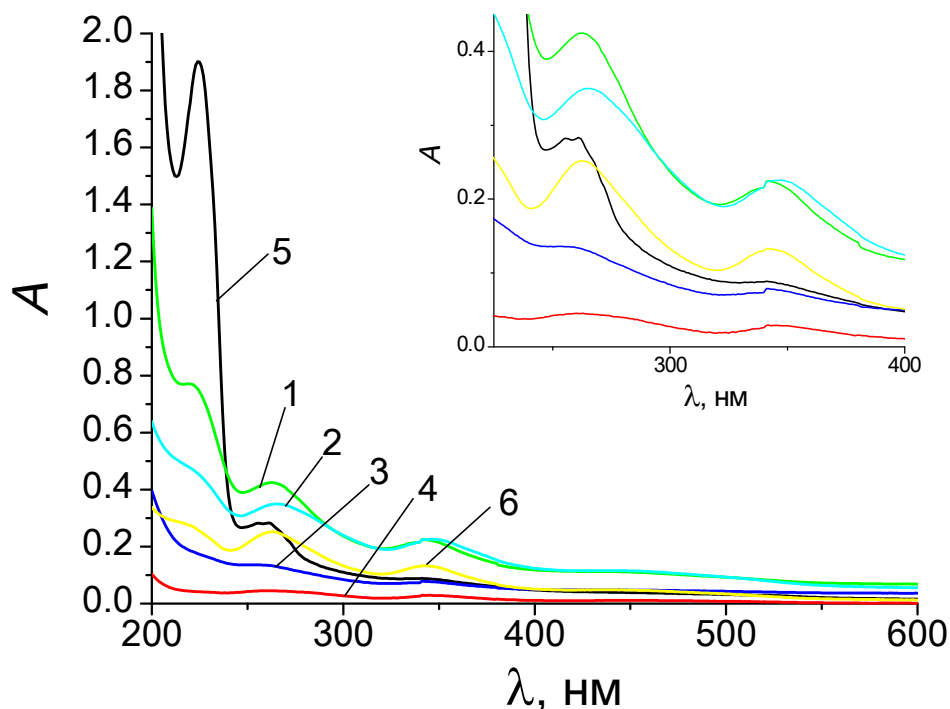


Рис. Д1 Спектри світлопоглинання дисперсій фулерену C_{60} , приготованих з різних наважок фулерену: **1** – 4,8 мг / 3,4 мл NaДС, **2** – 3,5 мг / 2,5 мл NaДС, **3** – 10,1 мг / 7,2 мл NaДС, **4** – 5,5 мг / 3,9 мл NaДС, **5** – 3,0 мг / 2,14 мл NaДС, **6** – 5,6 мг / 4,0 мл NaДС, розведення концентрованої дисперсії 1 : 10. Дисперсії **1** та **6** приготовані розтиранням фулерену у чистій агатовій ступці, очищеній за допомогою бензолу від залишків фулерену, що розтирався раніше.

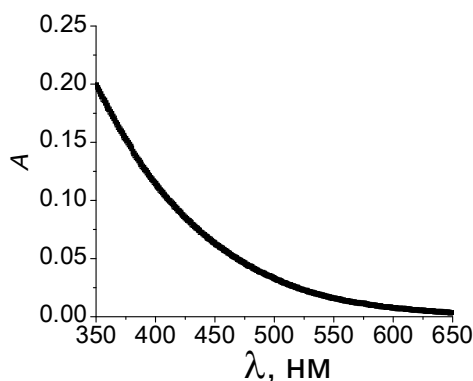


Рис. Д2 Спектр світлопоглинання фулеренолу, $c(C_{60}OH_{(18-22)}) = 0,013$ г/л, $I = 0,005$ М, рН = 8,0 (фосфатний буферний розчин).

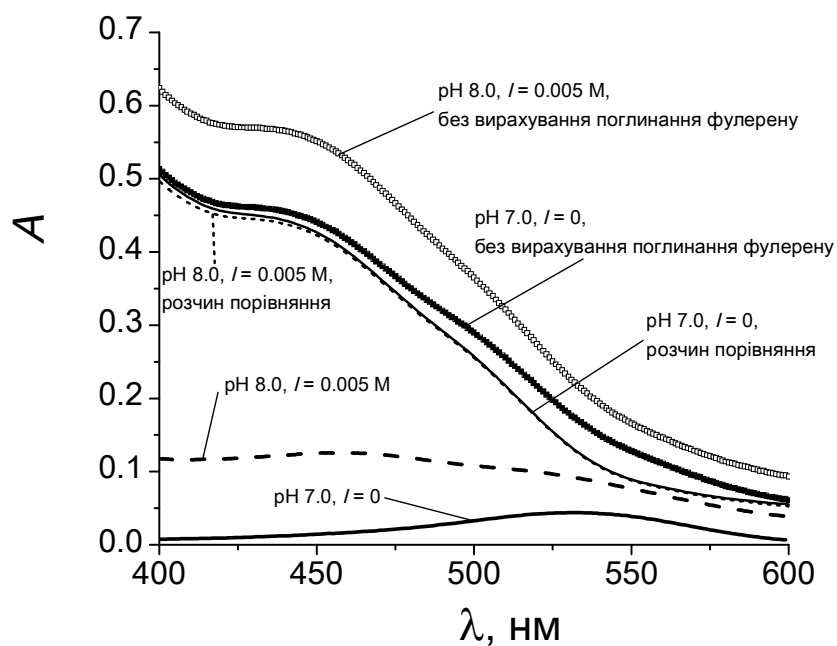


Рис. ДЗ Спектри світлопоглинання нейтрального червоного в колоїдному розчині фулерену C_{60} , а також спектри порівняння, що містять лише фулерен; c (нейтральний червоний) = $4,6 \times 10^{-6}$ М, c (C_{60}) = $2,6 \times 10^{-5}$ М.

ДОДАТОК Е

Вивчення водних розчинів *n*-децилфлуоресцеїну та *n*-децилеозину методом динамічного розсіювання світла

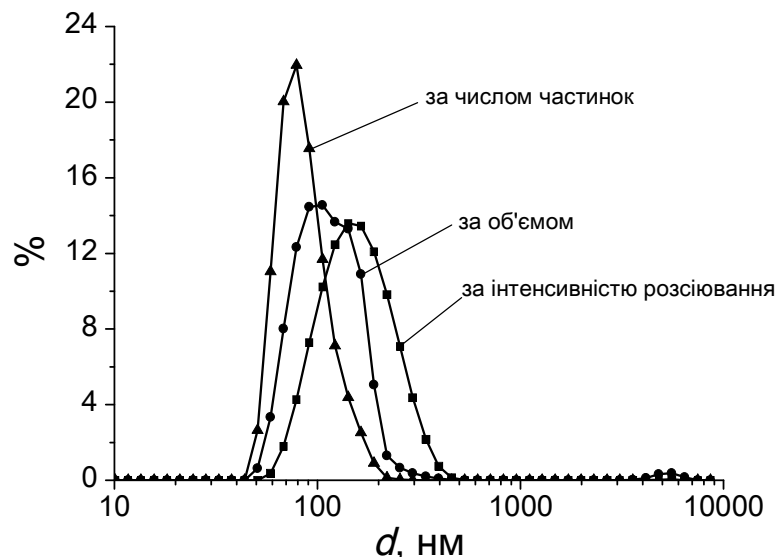


Рис. Е1 Розподіл розмірів частинок за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в водному розчині *n*-децилфлуоресцеїну з концентрацією 5×10^{-6} М, рН $\sim 11,0$, $I = 0,15$ М, показник заломлення $RI = 2,42$, $d_{Z-ave} = 142 \pm 3$ нм, $PdI = 0,16 \pm 0,02$.

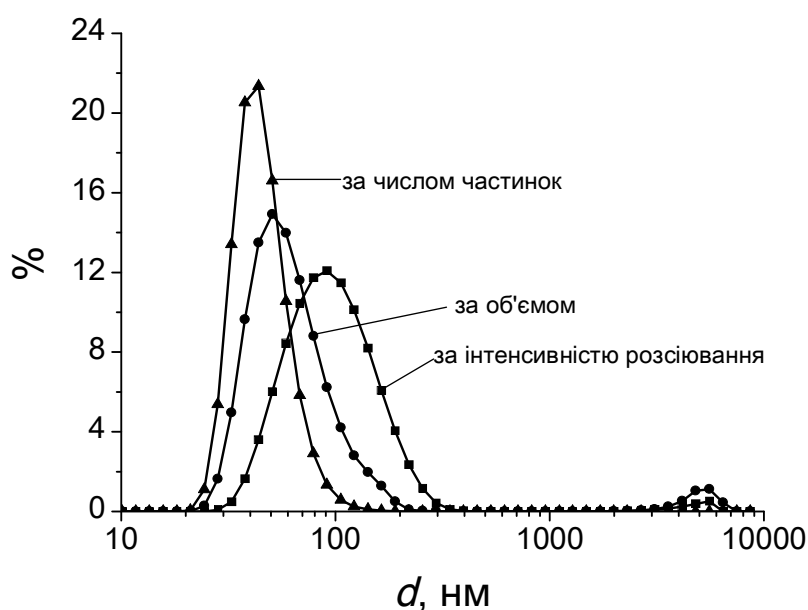


Рис. Е1 Розподіл розмірів частинок за інтенсивністю розсіювання, за об'ємом та за числом частинок в водному розчині *n*-децилеозину з концентрацією 5×10^{-6} М, рН $\sim 7,0$, $I \sim 0$, показник заломлення $RI = 2,42$, $d_{Z-ave} = 88 \pm 3$ нм, $PdI = 0,21 \pm 0,02$.