

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

**КАМНЄВА НІКА МИКОЛАЇВНА**

УДК 661.185.232+ 544.773.422 + 544.354.081.7:54-432

**ОСОБЛИВОСТІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ  
НА ПОВЕРХНІ КАТІОННИХ НАНОЧАСТИНОК  
У ГІДРОФІЛЬНИХ ТА ГІДРОФОБНИХ ДИСПЕРСІЯХ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

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

НАУКОВИЙ  
КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук, професор  
**Мchedlov-Петросян Микола Отарович**  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
завідувач кафедри фізичної хімії

ОФІЦІЙНІ  
ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор,  
член-кореспондент НАН України  
**Іщенко Олександр Олександрович,**  
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ  
завідувач відділу кольору та будови органічних сполук

кандидат хімічних наук, доцент  
**Малишева Марія Львівна**  
Київський національний університет  
імені Т.Г. Шевченка, м. Київ  
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться « 24 » березня 2016 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-79).

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

Автореферат розісланий «08» лютого 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

О.В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

Нанорозмірні дисперсні системи мають сьогодні надзвичайно велике значення для передових технологій, біомедичних досліджень, хімічного аналізу і для вирішення безлічі фундаментальних і прикладних проблем. Зокрема, широко розповсюджене використання так званих організованих розчинів – міцелярних розчинів ПАР, мікроемульсій, а також рідиннофазних супрамолекулярних систем – як альтернатива водним і особливо неводним розчинникам. Тому природно, що такі середовища, які використовуються при синтезі твердих наночастинок, у каталітичних дослідженнях, для моделювання біомембран тощо, є предметом детальних досліджень. Не буде перебільшенням сказати, що розчинам колоїдних ПАР і рідинним ліофільним дисперсним системам присвячено останніми роками значно більше публікацій, ніж, наприклад, таким традиційним ліофобним дисперсним системам, як золі металів і їх сполук.

Одним з найважливіших аспектів в дослідженні властивостей ліофільних дисперсних систем є з'ясування характеру їх впливу на проходження протолітичних процесів. Зв'язування міцелярною псевдофазою різних розчинених субстратів і модифікація їх властивостей, що відбувається при цьому, вплив електричного потенціалу йонних міцел на розподіл іонів, у тому числі йонів гідрогену, відтворює цілий комплекс властивостей систем, що обговорюються. При цьому незамінним інструментом дослідження виявилися барвники, зокрема, кислотно-основні і сольватохромні індикатори, оскільки високі коефіцієнти молярного поглинання дозволяють працювати з дуже малими їх концентраціями, зводячи тим самим до мінімуму викривлення властивостей досліджуваної системи.

Останніми роками на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна проводилися систематичні дослідження, присвячені тим або іншим типам організованих розчинів. Тому представляється актуальним завдання порівняльного вивчення різних ступенів модифікації міцелярної псевдофаз певного типу, наприклад, на основі катіонної ПАР, з використанням ідентичної методики, а саме: варіювання природи протиіону, введення неіонної добавки (органічного розчинника, що обмежено змішується з водою і тому вступає в міцели ПАР) та перехід від ПАР з одним вуглеводневим радикалом до «двоххвостих» ПАР. У всіх випадках йдеться про межі поділу «позитивно заряджена поверхня наночастинок/вода». Іншим варіантом виникнення такої межі поділу фаз є внутрішня поверхня обернених мікроемульсій на основі катіонних ПАР. Нарешті, цікаво розширити область досліджень, включивши в неї також і поверхню наночастинок у ліофобних дисперсних системах, хоча перешкоди, що виникають при цьому, очевидні – перш за все, йдеться про коагуляцію ліофобних (гідрофобних) систем під дією електролітів, що спричиняє труднощі при використанні буферних розчинів для регулювання значень рН. Потенційно придатну для вирішення подібного завдання систему можна шукати, наприклад, серед нановуглецевих систем, поверхня частинок яких не володіє настільки потужним силовим полем, як наночастинки металів. Мова може йти про гідрозолі детонаційних нанодіамантів, що інтенсивно досліджуються і вживаються в даний час як в технології і техніці, так і в медицині.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетної теми «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі», № держреєстрації 0112U008338.

**Мета дослідження:** виявити загальні риси і специфічні особливості протолітичних рівноваг на позитивно заряджених поверхнях наночастинок у водних міцелярних розчинах і обернених мікроемульсіях на основі катіонних ПАР різних типів, а також у гідрофобних дисперсних системах (на прикладі розчинів нанодіамантів).

Досягнення поставленої мети включало вирішення наступних завдань:

1. Вивчити можливість індикаторної оцінки поверхневих електричних потенціалів міцел катіонної ПАР у присутності гідрофобного протиіону.

2. Співставити значення  $pK_a^{app}$ , які було знайдено за допомогою методів спектрофотометрії та потенціометрії, у розчинах ПАР різних типів та для органічних кислот різної природи.

3. Визначити значення  $pK_a^{app}$  для серії індикаторних барвників у міцелярних розчинах катіонної ПАР цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) у присутності різних концентрацій 1-бутанолу та індиферентного електроліту (NaBr).

4. Вивчити вплив дволанцюгової («двохвостий») катіонної ПАР броміду ди-*n*-тетрадецилдиметиламонію (ДТДАБ) на поведінку кислотно-основних та сольватохромних індикаторів, а також дослідити наслідки впливу добавок ЦТАБ та солей на властивості агрегатів ДТДАБ.

5. Дослідити протолітичні рівноваги індикаторів в обернених мікроемульсіях на основі катіонних ПАР різних типів в індивідуальних та бінарних органічних розчинниках різної природи і вивчити можливість їх кількісної інтерпретації.

6. Охарактеризувати колоїдно-хімічні властивості водної дисперсії нанодіамантів та з'ясувати можливість вивчення електроповерхневих властивостей цих наночастинок шляхом вимірювання  $pK_a^{app}$  адсорбованих індикаторів.

**Об'єкт дослідження** – протолітичні рівноваги ряду індикаторних барвників у гідрофільних міцелярних середовищах катіонних ПАР, обернених мікроемульсіях на основі цих ПАР, а також у гідрофобних дисперсіях детонаційних нанодіамантів.

**Предмет дослідження** – вплив складу, природи міцелярних середовищ катіонних ПАР, водних дисперсій нанодіамантів на кислотно-основні характеристики індикаторних барвників.

**Методи дослідження** – потенціометричний (контроль pH,  $pNO_3$ ,  $pCl$ ), спектрофотометричний (отримання спектрів поглинання та спектральних характеристик спряжених форм індикаторів та дослідження колоїдних властивостей) та флуоресцентний, кондуктометрія і віскозиметрія, статичне та динамічне розсіювання світла (дані про розподіл частинок за розмірами та вимірювання  $\zeta$ -потенціалу частинок), просвічуюча електронна мікроскопія,

рентгенівська дифракція, ІЧ-спектроскопія, лазерна десорбція/іонізація, у тому числі матрично-активована (ЛДІ та МАЛДІ).

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Виходячи із залежності  $pK_a^{app}$  барвників від  $\log[Br_w^-]$ , підтверджено зниження ступеню зв'язування протиіонів змішаними міцелами ЦТАБ–1-бутанол у порівнянні з гомоміцелами ЦТАБ, яке раніше було виявлено іншими фізико-хімічними методами.
2. Показано, що для оцінки ступеню зв'язування протиіонів змішаними міцелами ЦТАБ–1-бутанол непридатні індикатори, що схильні до таутомерних перетворень.
3. Розвинуто підхід до визначення мольної частки неіонної ко-ПАР в області Штерна іонних міцел та константи розподілу ко-ПАР між міцелами та псевдофазою, який засновано на визначенні  $pK_a^{app}$  індикаторів.
4. Запропоновано використовувати високу реакційну здатність нітропохідних сульфолуоресцеїну з лугом для вивчення характеру обміну між нанокраплями води в обернених мікроемульсіях.
5. Індикаторний метод визначення поверхневого електричного потенціалу адаптовано до дослідження водної дисперсії нанодіамантів, з подальшим використанням результатів для опису агрегативної стійкості в термінах теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).
6. Концепція «періодичних колоїдних структур» Єфремова запропонована для інтерпретації залежності в'язкості та розмірів частинок від концентрації дисперсій нанодіамантів.

### **Практичне значення отриманих результатів:**

1. Показано, що використання катіонної ПАР Етонію дозволяє отримувати стабільні обернені мікроемульсії з високими значеннями чисел гідратації,  $W = 40-50$ , що є корисним для проведення різноманітних процесів у цих системах.
2. Дані про концентраційну залежність розмірів частинок у водних дисперсіях нанодіамантів, про старіння цих систем та відновлення їх стабільності за допомогою хлороводневої кислоти необхідні для раціонального використання гідрозолів нанодіамантів, у тому числі й для транспорту ліків.
3. Виявлений новий ефект – збільшення значення дзета-потенціалу агрегатів бромиду ди-*n*-тетрадецилдиметиламонію при збільшенні йонної сили розчину – дозволяє регулювати електроповерхневі властивості бішарів цих ПАР.
4. Різке зменшення розмірів агрегатів дволанцюгової катіонної ПАР у сумішах з ЦТАБ при досягненні певної концентрації останнього дозволяє регулювати ступінь дисперсності псевдофаз і таким чином керувати сольватаційними властивостями цього реакційного середовища.
5. Матеріали, пов'язані з розрахунком мольної частки та константи розподілу 1-бутанолу між водою та змішаними міцелами ЦТАБ – 1-бутанол, впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисципліни «Хімія тензидів та детергентів», що викладається студентам 5 курсу хімічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна.

**Особистий внесок автора** полягає в аналізі літературних джерел, визначенні констант іонізації індикаторних барвників у міцелярних розчинах катіонних ПАР з різними модифікаторами, а також в обернених мікроемульсіях на основі цих ПАР; порівнянні та оцінці двох методів – потенціометрії та спектрофотометрії – для характеристики протолітичних рівноваг в організованих розчинах на прикладі індикаторних барвників та лікарської речовини (алендренової кислоти); математичному моделюванні та обробці отриманих результатів; визначенні порогів швидкої коагуляції методом спектрофотометричного титрування, оцінці розмірів методом динамічного розсіювання світла та розрахунку поверхневого потенціалу колоїдних частинок. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. М. О. Мchedловим-Петросяном.

Автор висловлює подяку н. с. С. В. Шеховцову за синтез метилфлуоресцеїну, сульфолуоресцеїну, динітро-, тетранітросульфолуоресцеїну, геміні-ПАР 16-4-16 та дитетрадецилдиметиламоній броміду, професору Ейджі Озаві (Інститут NanoCarbon Research, Японія) за надання колоїдних розчинів нанодіамантів та плідне обговорення їх властивостей, члену-кореспонденту НАНУ В.І. Кальченку за надання препарату Етонію, професору Х. Райхардту (Філіппс-університет м. Марбурга, Німеччина) за надання препаратів бетаїнових барвників, О.О. Коростелевій (Фармстандарт-Біолік, Харків) за вимірювання методом статичного розсіювання світла, А.І. Мариніну (Національний університет харчових технологій, Київ) за вимірювання методом динамічного розсіювання світла, кандидату фіз.-мат. наук, доценту кафедри фізичних технологій О.П. Кришталю (університет ім. В. Н. Каразіна, Харків) за вимірювання методом просвічуючої електронної мікроскопії, с.н.с. кафедри фізичної хімії (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) С. Т. Гозі за вимірювання в'язкості та електричної провідності розчинів нанодіамантів, к.х.н. Д.Ю.Філатову та к.х.н. Д.С.Софронову, співробітнику ДНУ НТК НАНУ «Інститут монокристалів», Харків за вимірювання ІЧ-спектрів нанодіамантів, д.х.н. А. Ю. Кулікову за надання препаратів алкілсульфонатів натрію, професору П. Кіннунену, університет Аальто, Еспоо, Фінляндія, за надання можливості вимірювання розподілу частинок за розмірами, д.х.н., професору Л. П. Логіновій та д.х.н., професору Ю. В. Холіну за корисне обговорення результатів потенціометричних досліджень, к.х.н. Т. Ю. Громовому (Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАНУ) за вимірювання методами ЛДІ та МАЛДІ, к.х.н. В.І.Алексєєвій (Інститут органічних напівпродуктів та барвників, Москва, Росія) за надання препаратів децилфлуоресцеїну та діоктадецилпродаміну, д.х.н., проф. Н.О.Водолазкій за корисне обговорення властивостей міцелярних розчинів ПАР, студентам А.Ю.Харченко, О.С.Биковій, А.В.Сунденко та В.В.Ткаченку за участь у проведенні експериментів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися на наукових конференціях та симпозіумах: II, V, VI, VII Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2010, 2013, 2014, 2015), XI Всеукраїнській конференції молодих учених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014), XV Всеукраїнській науковій конференції

студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2014), XVIII, XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014), II Всеросійській (XVII) молодіжній науковій конференції «Молодежь и наука на Севере» (Сиктивкар, 2013), VI Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2013), I Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта, Секція: Актуальні питання наукового та практичного матеріалознавства» (Полтава, 2014), 6<sup>й</sup> Міжнародній конференції «Physics of liquid matter: modern problems» (PLM MP) (Київ, 2014), III Всеросійському симпозиумі (з міжнародною участю) по поверхнево-активним речовинам «ПАВ–2015» (Санкт-Петербург, 2015), VII Українському з'їзді з електрохімії за участю закордонних учених в межах програми «Наука заради миру та безпеки» «УЕЗ–2015 (Харків, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей, з них 4 в журналах, що реєструються в міжнародній базі Scopus («Journal of Molecular Liquids», «Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects», «Physical Chemistry Chemical Physics», «Український фізичний журнал») та в «Українському хімічному журналі» - 1 стаття, в «Доповідях Національної Академії наук України» – 1 стаття, у «Віснику ХНУ ім. В. Н. Каразіна» – 4 статті, а також дві глави в монографіях у видавництвах NovaPublisher, Springer і тези 16 доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури з 291 джерела, списку авторських публікацій за темою дисертації та додатків на 35 сторінках, робота містить 27 таблиць, 89 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 299 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У першому розділі** розглянуто основні типи ліофільних дисперсних систем, літературні дані про протолітичні рівноваги в них, а також дана стисла інформація про водні розчини детонаційних нанодіамантів.

**Другий розділ** містить інформацію про використані матеріали та реагенти, а також про методики проведення експерименту.

**Третій розділ присвячено** дослідженню впливу різних модифікуючих добавок на властивості міцел ЦТАБ як реакційного середовища. За допомогою кислотно-основних індикаторів бромфенолового синього (рис. 1а) та *N,N'*-ди-*n*-октадецилродаміну, які зв'язуються міцелярною псевдофазою (рис. 1б), досліджено зміни, що відбуваються у міцелях катіонної ПАР унаслідок модифікації їх гідрофобним протиіоном та обмежено розчинним у воді спиртом. Показано, що зміни у будові міцел ЦТАБ, що мають місце при додаванні йонів тозилату, викликають зниження потенціалу шару Штерна  $\psi$  принаймні на 50–70 мВ.

Змішані міцели ЦТАБ-1-бутанол мають по відношенню до кислотно-основних рівноваг ряду індикаторних барвників (рис. 1) у цілому настільки ж виражену диференціюючу дію, як і міцели індивідуальної ПАР, про що свідчать значення показників уявних констант іонізації,  $pK_a^{app}$  (рівн. (1), табл. 1):

$$pK_a^{app} = pK_a^i - \frac{\psi F}{RT \ln 10}, \quad (1)$$

де  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газова стала,  $T$  – абсолютна температура.

Нахили залежностей  $pK_a^{app}$  від логарифму концентрації бромід-йонів знижуються при додаванні 1-бутанолу (рис. 2), що дозволило оцінити ступінь зв'язування протиіонів,  $\beta$ , яка прирівнюється значенню  $\partial(pK_a^{app}) / \partial \log[Br_w^-]_T$ .

Зниження  $\beta$  від  $0,76 \pm 0,02$  у гомоміцелах ЦТАБ до  $0,40 \pm 0,01$  за наявності  $0,80$  моль/л 1-бутанолу знаходиться у згоді з літературними даними, що одержані за допомогою бромід-селективних електродів. Водночас, на прикладі індикаторного барвника метилфлуоресцеїну (рис. 1д) показано, що сполуки, здатні до таутомерних перетворень, не можуть бути застосованими для кількісної оцінки  $\beta$  внаслідок можливого впливу солі на положення таутомерної рівноваги.

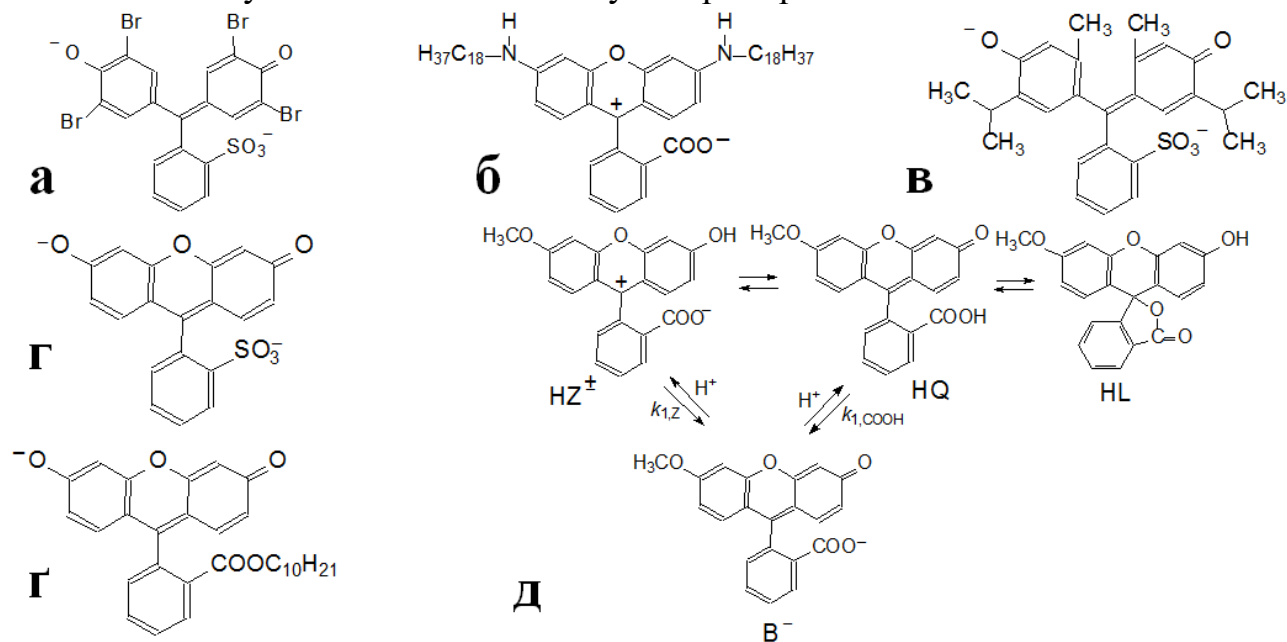


Рис. 1 Структурні формули барвників: а – дианіону бромфенолового синього, б –  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродаміну, в – дианіону тимолового синього, г – дианіону сульфолуоресцеїну, Г – моноаніону  $n$ -децилфлуоресцеїну, д – схема іонізації та таутомерних рівноваг метилфлуоресцеїну.

Таблиця 1

Вплив іонної сили,  $I$ , (NaBr) та 1-бутанолу на уявні константи іонізації барвників у міцелярних системах на основі ЦТАБ,  $25^\circ\text{C}$

Індикаторний барвник	$\delta pK_a^{app}$ 1		$\delta pK_a^{app}$ 2	
	$I = 0,05$ моль/л	$I = 0,40$ моль/л	без бутанолу	$c(1\text{-бутанолу}) = 0,80$ моль/л
$N,N'$ -Ди- $n$ -октадецилпродамін	0,56	–	0,79 <sup>3</sup>	–
Бромфеноловий синій	0,49	0,29	0,72	0,52
$n$ -Децилфлуоресцеїн	0,54	0,37	0,70	0,53
Сульфолуоресцеїн	0,18	–0,18	0,74	0,38
Тимоловий синій	0,07	–0,27	0,81	0,47
Метилфлуоресцеїн	0,34	–0,82	1,45	0,29

<sup>1</sup>  $\delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(c(1\text{-бутанолу}) = 0,80 \text{ моль/л}) - pK_a^{app}(\text{без бутанолу})$ .

<sup>2</sup>  $\delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(I = 0,40 \text{ моль/л}) - pK_a^{app}(I = 0,05 \text{ моль/л})$ .

<sup>3</sup> Літературні дані для системи HBr + KBr.



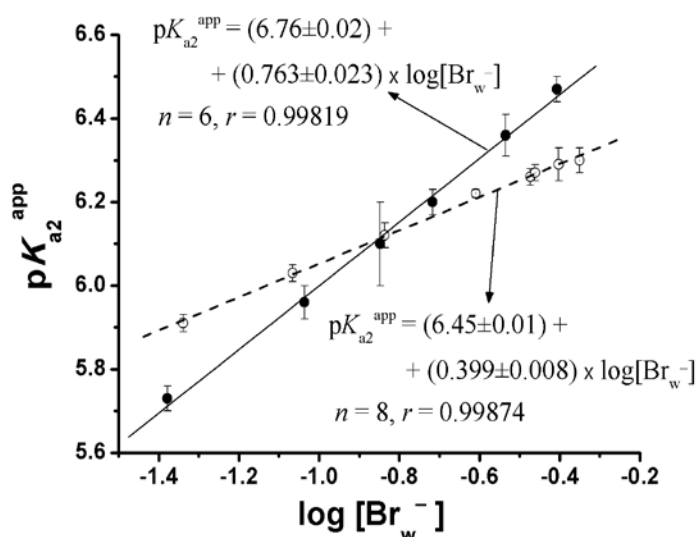


Рис. 2 Залежність значень  $pK_a^{app}$  для сульфлуоресцеїну в чистих розчинах ЦТАБ (заштриховані кружки) та у змішаних розчинах ЦТАБ + 1-бутанол (порожні кружки) від логарифму концентрацій  $Br^-$  в об'ємній (безперервній) фазі.

водою та змішаними міцелами ЦТАБ – 1-бутанол.

Застосування значень  $\psi$  шару Штерна, визначених за допомогою індикаторного барвника  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродаміну, разом зі значеннями  $\beta$  дозволило оцінити поверхневу густину заряду, а потім і мольну частку спирту у змішаних міцелах ЦТАБ–1-бутанол,  $x_{ROH}$ , з використанням рівняння Ошими–Хілі–Уайта для сферичних (рівн. (2)) та циліндричних частинок, де  $Y = \psi F/RT$ ,  $\kappa$  – зворотна дебаївська довжина, та  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $\epsilon = 78,4$  при  $T = 298,15$  К. Величина  $q_s$  розраховується з використанням параметру  $\alpha (= 1 - \beta)$  та молекулярної площинки,  $s_i$ , йонної ПАР:  $q_s = \alpha/s_i$ . Із значення  $x_{ROH}$  (рівн. (3)) оцінили константу розподілу 1-бутанолу між

$$q_s (\text{сферич.}) = \frac{2\epsilon\epsilon_0\kappa RT}{F} \sinh(Y/2) \left( 1 + \frac{2}{\kappa r \cosh^2(Y/4)} + \frac{8 \ln [\cosh(Y/4)]}{(\kappa r)^2 \sinh^2(Y/2)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$x_{ROH} = \frac{q_s s_{\oplus} - (1 - \beta)}{q_s (s_{\oplus} - s_{ROH}) - (1 - \beta)} \quad (3)$$

Визначена нами константа добре узгоджується з літературними даними, одержаними як незалежними термодинамічними, так і кінетичними методами. Це дозволяє стверджувати, що припущення, покладені нами в основу розрахунків  $\beta$  і  $\psi$ , є у достатній мірі обґрунтованими, а результати мають самоузгоджений характер.

**В четвертому розділі** розглянуті особливості кислотно-основних рівноваг в агрегатах дволанцюгової ПАР. Катіонні ПАР бромід  $N,N$ -дитетрадецил- $N,N$ -диметиламонію (ДТДАБ) та Етоній у воді утворюють колоїдні частинки досить великого розміру: агрегати у формі бішарів та везикул (рис. 3). Нами показано, що частинки цих полідисперсних систем здатні до зв'язування сульфоталейнових індикаторів, аналогічно звичайним міцелам одноланцюгових катіонних ПАР. Незважаючи на принципову різницю як форми, так і розміру міцелярних структур, уявні константи простих одноступінчатих індикаторів у вищезгаданих системах збігаються з відповідними параметрами рівноваг у розчинах ЦТАБ за тієї ж йонної сили.

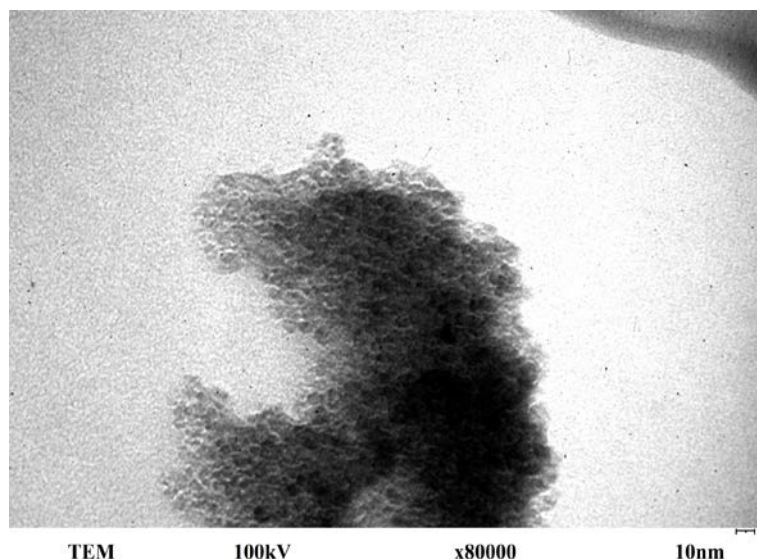
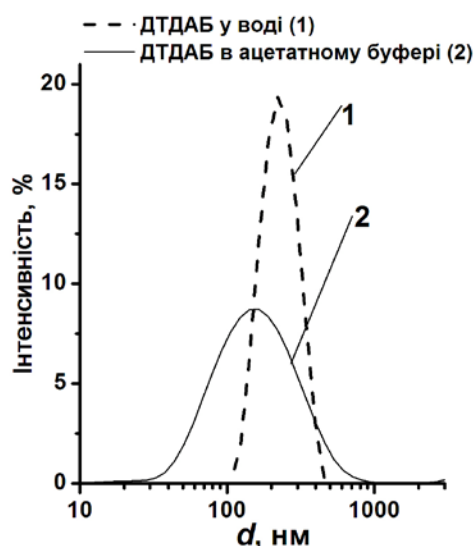


Рис. 3 Ліворуч: розподіл за розмірами ДТДАБ у  $5 \times 10^{-4}$  моль/л водному розчині без (1) та з ацетатним буфером (2), по даним динамічного розсіювання світла (ДРС); праворуч: типова мікрофотографія висушеного зразка  $5 \times 10^{-4}$  моль/л водного розчину ДТДАБ.

Міцелярні фази як ДТДАБ, так і Етонію, здійснюють диференціюючий вплив на кислотну іонізацію індикаторів (табл. 2).

Більш чіткою виявляється специфічність дволанцюгової ПАР у випадку метилфлуоресцеїну, який є здатним до таутомерних перетворень (рис. 1д).

Таблиця 2

**Показники уявних констант іонізації індикаторних барвників у  $5,0 \times 10^{-4}$  моль/л розчинах ДТДАБ при 25 °С; йонній силі  $I = 0,01$  моль/л (NaBr + буфер або HBr)**

Індикаторний барвник	$pK_a^w$	$pK_a^{app}$ у міцелярному розчині ДТДАБ	$\Delta pK_a^{app}$		
			ДТДАБ	ЦТАБ	Геміні-ПАР 16-4-16 <sup>1</sup>
Бромфеноловий синій	4,20	$2,39 \pm 0,08$	-1,81	-1,94 <sup>2</sup>	-1,89 <sup>3</sup>
Бромкрезоловий зелений	4,90	$3,55 \pm 0,06$	-1,35	-1,43 <sup>2</sup>	— <sup>3</sup>
Бромкрезоловий пурпуровий	6,30	$4,75 \pm 0,07$	-1,55	—	—
Тимоловий синій	9,20	$8,90 \pm 0,06$	-0,30	-0,30 <sup>2</sup>	-0,33
Сульфофлуоресцеїн	6,76	$4,91 \pm 0,04$	-1,85	-1,50 <sup>4</sup>	—
Метилфлуоресцеїн <sup>5</sup>	4,73	$6,11 \pm 0,14$	+1,38	+0,34 <sup>4</sup>	+0,83
Дихлорбетаїн	4,76 <sup>6</sup>	$4,85 \pm 0,04$ <sup>7</sup>	+0,09	— <sup>8</sup>	—

<sup>1</sup> Концентрація ПАР  $5,0 \times 10^{-4}$  моль/л.

<sup>2</sup> Концентрація ПАР 0,003 моль/л.

<sup>3</sup> При концентрації ПАР  $1 \times 10^{-4}$  моль/л та  $I = 0,05$  моль/л (KCl), значення  $\Delta pK_a^{app}$  для бромфенолового синього та бромкрезолового зеленого дорівнюють -2,01 та -1,31.

<sup>4</sup> Визначено в 0,01 моль/л розчині ЦТАБ при  $I = 0,05$  моль/л (NaBr + буфер) та перераховано для  $I = 0,01$  моль/л, використовуючи нахил  $\partial(pK_a^{app}) / \partial \log[Br^-]_T = 0,76$ .

<sup>5</sup> 3,8 об. % етанолу в усіх робочих розчинах.

<sup>6</sup> Літературні дані.

<sup>7</sup> 3,8 об. % етанолу.

<sup>8</sup> У 0,01 моль/л розчинах *N*-цетилпіридинію при  $I = 0,05$  моль/л (NaCl)  $\Delta pK_a^{app} = -1,01$ .

Наші результати підтверджують дані Міллера та співавторів про виражений характерний вплив ацетатних іонів на розмір та заряд колоїдних частинок ДТДАБ; дзета-потенціал у чистій воді +64 мВ збільшується приблизно на 30 мВ при додаванні 0,01 моль/л ацетатного буферного розчину. Нами показано, що цей вплив має більш загальний характер: зростання йонної сили за рахунок введення у розчин хлориду або бромиду натрію (0,005–0,01 моль/л) також призводить до збільшення значення  $\zeta$ , а не до зниження, як того можна було б очікувати, виходячи з уявлень теорії ПЕШ. Вірогідно, що ключову роль грає зміна структури агрегатів під впливом солей.

У той час як молекули стандартного сольватохромного бетаїнового барвника Райхардта (рис. 4) розміщуються поза псевдофазою ДТДАБ або в області сильно гідратованої периферії, вдається, виходячи з положення максимуму смуги поглинання цього барвника в суміші ДТДАБ з ЦТАБ, зареєструвати розпад везикул при досягненні відповідної частки однохвостого амфіфілу; у цілому зсув смуги поглинання складає біля 70 нм.

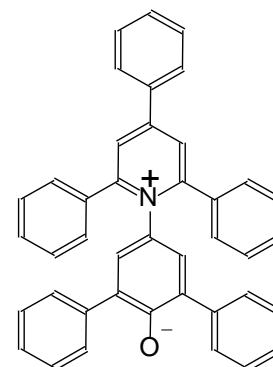


Рис. 4 Структурна формула цвітер-іону стандартного бетаїну Райхардта

Спектральні властивості індикатору *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну у середовищі ДТДАБ відрізняються від таких у мицелярних розчинах одноланцюгової ПАР, що також можна пояснити його розміщенням поза бішарами ДТДАБ, зокрема, у вигляді гомоміцел барвника.

**У п'ятому розділі** співставлено спектрофотометричний та потенціометричний методи визначення констант дисоціації в мицелярних розчинах ПАР.

Оскільки спектрофотометричне визначення  $pK_a^{app}$  звичайно проводиться при досить низьких (приблизно  $10^{-5}$  моль/л) концентраціях індикаторів, видавалось важливим у рамках даного дослідження порівняти відповідні значення з результатами, одержаними методом потенціометричного титрування зі скляним електродом у колі з переносом, при концентраціях на два порядки вище. Саме таке дослідження було проведено на прикладі флуоресцеїну, сульфолуоресцеїну та метилфлуоресцеїну у 50 мас. % водному етанолі та у мицелярних розчинах ЦТАБ. Співставлення різниці у значеннях дисперсій дозволяє стверджувати, що результати визначення  $pK_a$  методом спектрофотометрії та потенціометрії можна розглядати як одну генеральну сукупність не тільки у випадку водно-органічних розчинників, а й у мицелярних розчинах ПАР.

**У шостому розділі** розглянуто специфіку рівноваг в обернених мікроемульсіях на основі катіонних ПАР різних типів. Загалом за допомогою індикаторних барвників досліджено дванадцять колоїдних систем.

Судячи за даними ДРС, розміри нанокрапель у обернених системах на основі Етонію, ДТДАБ, ЦТАБ та геміні-ПАР лежать у діапазоні від 3 до 12 нм (рис. 5), причому коефіцієнт полідисперсності варіює від 0,3 до 0,6 (присутність 0,01 моль/л NaOH у диспергованій воді може інколи знизити розмір навіть на 2 нм). Розмір частинок збільшується паралельно зі зростанням *W*. Найбільших значень *W* (40–50) вдалося одержати в разі Етонію, який виявився ефективним сольобілізатором води у хлороформі.

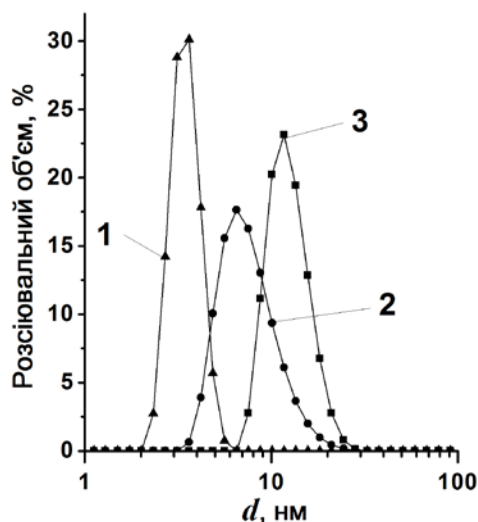


Рис. 5 Розподіл частинок обернених мікроемульсій за даними методу ДРС у системах: 1 – вода – ЦТАБ – хлороформ ( $W = 5$ ), 2 – вода – ДТДАБ – циклогексан ( $W = 10$ ), 3 – вода – Етоній – хлороформ ( $W = 40$ )

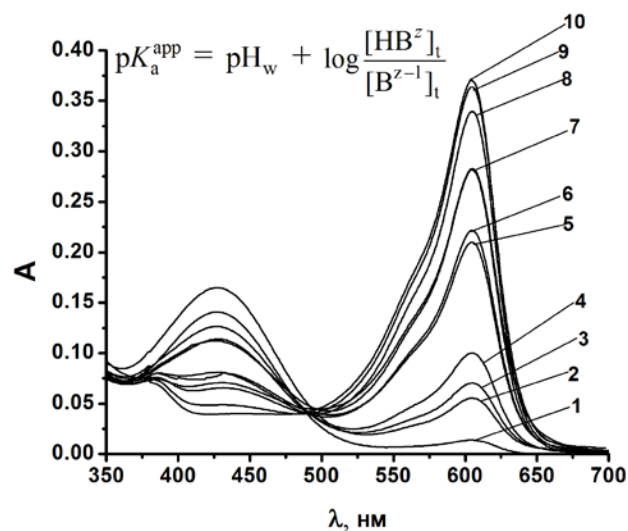


Рис. 6 Спектри поглинання різних форм бромфенолового синього в оберненій мікроемульсії,  $W = 40$ , 1 – при pH 1,67; 2 – 2,34; 3 – 2,35; 4 – 2,38; 5 – 3,14; 6 – 3,80; 7 – 3,97; 8 – 4,55; 9 – 9,0; 10 – 12,3; йонна сила водної фази: 0,05 моль/л (NaBr + буфер)

Нами виявлено, що при використанні хлороформу як безперервної фази можливим стає вилучення реагентів, у тому числі аніону метилоранжу, з водних крапель у вигляді іонних асоціатів. В інших системах гіпсохромний зсув смуги поглинання зазначеного сольватохромного барвника становить 46–51 нм по відношенню до спектру у воді (рис. 7), як у прямих міцелах катіонних ПАР. Оцінка полярності дисперсної фази в системі вода – ДТДАБ – *n*-октан за допомогою

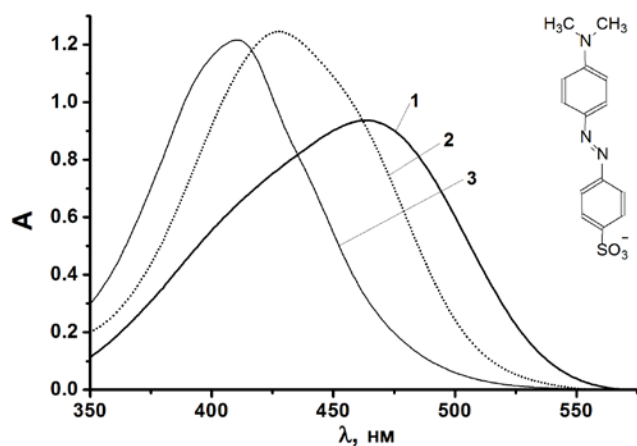


Рис. 7 Спектри поглинання метилоранжу: 1 – у воді, pH 12,  $\lambda_{\max} = 462$  нм, та в обернених мікроемульсіях при pH 12 водної нанокраплі: 2 – вода-геміні-ПАР 16-4-16-хлороформ ( $\lambda_{\max} = 428$  нм,  $W = 10$ ), 3 – вода-ДТДАБ-циклогексан ( $\lambda_{\max} = 411$  нм,  $W = 10$ ).

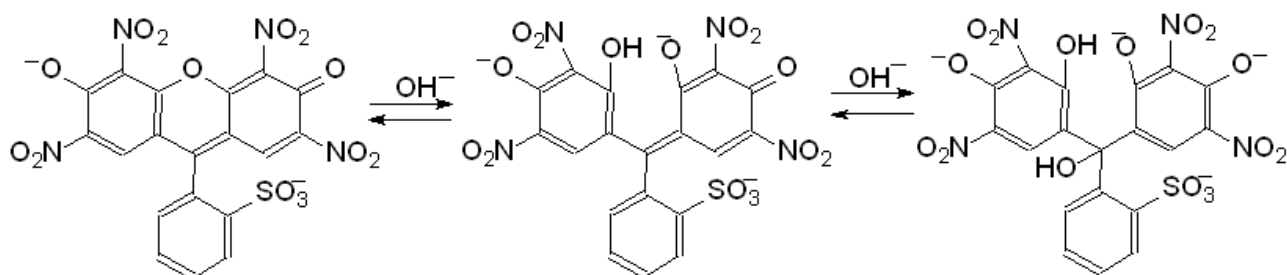
стандартного барвника Райхардта привела до значення  $E_T^N = 0,642$  ( $\lambda_{\max} = 555$  нм), що приблизно відповідає полярності області Штерна прямих міцел катіонних ПАР.

Проблема неповної фіксації індикаторних барвників та компонентів буферних сумішей нанодисперсною водою набуває значення здебільшого в системах з ко-ПАР (вода – катіонна ПАР – 1-бутанол (або 1-октанол) – неполярний розчинник). Інтерпретація одержаних за допомогою спектрофотометричного методу значень  $pK_a^{\text{app}}$ , що проведена з урахуванням даної обставини, дозволяє запропонувати раціональне тлумачення результатів, одержаних у розчинах HCl та HBr. Значно складніша інтерпретація поведінки у разі використання буферних розчинів.

Водночас аналогія зі впливом міцелярної псевдофази на значення рН буферів у водних розчинах катіонних ПАР дозволяє досягнути напівкількісної узгодженості результатів, одержаних у буферних системах різної хімічної природи.

У цілому, з урахуванням ефекту концентрування йонів гідрогену у середині нанокраплі, можна вважати доведеним, що значення  $pK_a^{app}$  в обернених мікроемульсіях на основі катіонних ПАР знижуються порівняно до значень  $pK_a^w$ , як у прямих міцелах ПАР.

Використання вперше синтезованих оранжевих барвників 4,5-динітро- і 2,4,5,7-тетранітросульфофлуоресцеїну, які мають підвищену чутливість до іонів  $OH^-$ :



дозволило поширити уявлення щодо швидкості обміну між водними нанокраплями в обернених мікроемульсіях на основі різних катіонних ПАР.

**Сьомий розділ** присвячено колоїдно-хімічним властивостям гідрозолей детонаційних нанодіамантів та особливості перебігу кислотно-основних процесів на їх поверхні. Розмір первинних частинок вихідного 5 %-ного золю становив  $2,8 \pm 0,6$  нм (рис. 8). При послідовному розведенні до 0,01 % спостерігалось

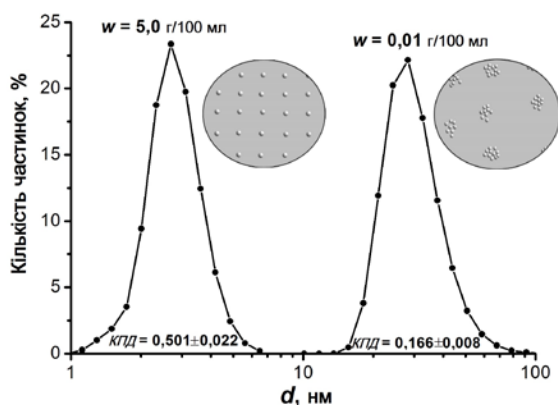


Рис. 8 Розподіл за розмірами методом ДРС гідрозолів 5,0 % та 0,01 % нанодіамантів та схематичне зображення частинок у розчині

зростання розмірів частинок у 10 разів, за даними ДРС та ТЕМ. З урахуванням високої в'язкості вихідного гідрозолу нами запропоновано інтерпретацію концентраційної залежності розмірів у термінах так званих періодичних колоїдних структур (за І. Ф. Єфремовим), або колоїдних кристалів, що утворюються у концентрованих розчинах завдяки балансу сил притягіння та відштовхування.<sup>1</sup>

Згідно з позитивним знаком зета-потенціалу агрегатів ( $\zeta = +(43-62)$  мВ), на них легко адсорбуються аніонні барвники, про що свідчать батохромні зсуви смуг поглинання від 6 до 23 нм для одинадцяти вивчених сполук. На відміну від вираженого батохромного зсуву максимуму смуги поглинання стандартного бетаїну Райхардта та гіпсохромного зсуву у випадку метилоранжу, які мають місце в міцелярних розчинах ЦТАБ, у гідрозолі нанодіамантів не спостерігалось значних спектральних ефектів.

<sup>1</sup> Нещодавно наш підхід набув підтримки інших авторів: Osawa, E. Novel features of nanoscience compared to physics and chemistry / Укр. фіз. журн. - 2015. - Vol. 60, N. 9. - p. 938-943.



Для метилфлуоресцеїну, який є здатним до таутомерних перетворень, у присутності нанодіамантів значення  $pK_a^{app}$  знижується у порівнянні з водним розчином, на відміну від впливу міцелярного середовища ПАР, де  $\Delta pK_a^{app} > 0$ .

Значення порогів швидкої коагуляції (ПШК), одержані за допомогою спектрофотометрії та ДРС для 0,13–0,19 %-ного гідрозолу (рис. 9), узгоджуються з класичним правилом Шульце–Гарді; загалом було досліджено 15 електролітів. Але для вихідного золь після приблизно одного року спостерігалось старіння зі збільшенням розміру частинок та зниженням ПШК. Завдяки додаванню до вихідного гідрозолу необхідної кількості HCl вдалося відновити його і одержати початкові ПШК.

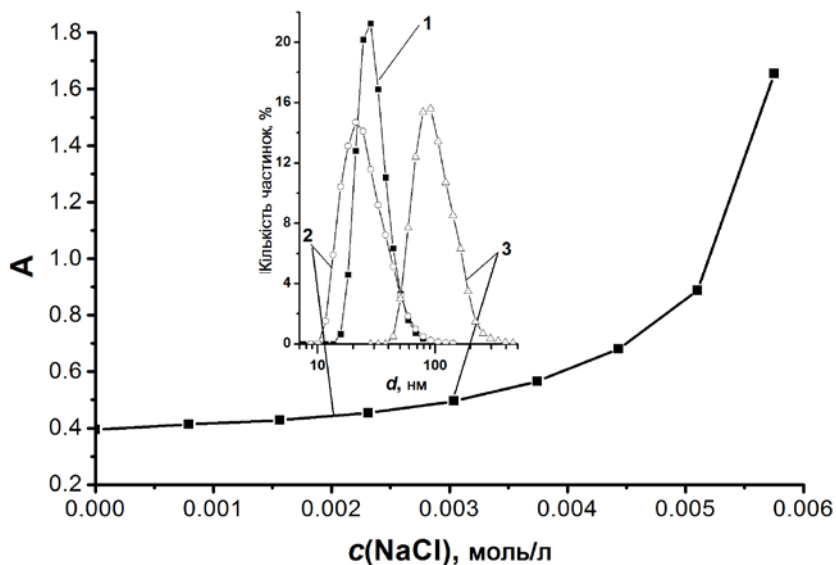


Рис. 9 Крива спектрофотометричного титрування гідрозолу нанодіамантів з вихідною концентрацією  $w = 0,19$  % розчином NaCl при 525 нм у кюветі з  $l = 1$  см. Вставка: розподіл частинок за розмірами по даним динамічного розсіювання світла 1 – вихідного 0,19 %-ного гідрозолу, 2 – 0,13 %-ного розчину з 2,0 ммоль/л NaCl, 3 – 3,0 ммоль/л NaCl.

Надзвичайно високе значення ПШК, 5,7 ммоль/л, для HCl дає можливість використовувати кислотно-основні індикатори в розведених розчинах HCl у вузькому діапазоні рН від 3,0 до 4,0 для визначення поверхневого електричного потенціалу,  $\psi$  (рівн. (4)). Для цього одержали  $pK_a^{app}$  для бромфенолового синього, бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурового, метилфлуоресцеїну та сульфолуоресцеїну в 0,024 %-ному гідрозолі (приклад наведено на рис. 10).

$$\psi, \text{ мВ} = 59,16 (pK_a^i - pK_a^{app}) \quad (4)$$

Показник внутрішньої константи  $pK_a^i$  прирівнювали до відповідних значень  $pK_a^w$  у воді, оскільки спектри сольватохромних барвників вказали на гідрофільну поверхню частинок. Середні значення потенціалу поступово зменшуються від +176 мВ у 0,1 ммоль/л HCl до +111 мВ у 1,0 ммоль/л HCl, що узгоджується з ефектом екранування поверхневого заряду.

Вплив довголанцюгових аніонів ПАР не узгоджуються з кількісним критерієм Дюкло–Траубе, що може свідчити про поруватість вторинних агрегатів. Значення ПШК для неорганічних аніонів відповідає ліотропному ряду, а незвичайно сильний вплив гідрофільного аніону  $\text{OH}^-$  дає підстави вважати, що позитивний заряд агрегатів має кислотну природу.

Виходячи з цього, найбільш вірогідно, що на поверхні частинок знаходяться протоновані аміно, етерні та піронові групи, а також іони гідроксонію, що адсорбовані на електронегативних гранях поверхні.

Слід відзначити, що зазвичай такі барвники локалізуються в області Штерна на межі поділу фаз. Виходячи з цього, значення  $\psi$  мають бути вищими у порівнянні з електрокінетичним потенціалом. Виявляється, що при рівних йонних силах розчинів співвідношення  $\psi / \zeta$  варіює від 2,58 до 2,84. Цей факт можна пояснити як тим, що мікрооточення барвників відображає локальні електричні потенціали неоднорідної поверхні, так і тим, що значення  $\psi$  відповідають скоріше потенціалу внутрішньої поверхні Гельмгольца,  $\psi_o$ , ніж зовнішньої поверхні,  $\psi_d$ .

Одержані значення  $\Psi$  було далі використано для вирішення проблеми коректного опису агрегативної стійкості в термінах теорії ДЛФО. На рис. 11 співставлено криві Гамакера, розраховані з використанням як вимірних значень  $\zeta$ , так і «індикаторних» значень  $\psi$ , замість  $\psi_d$  у рівнянні Духіна–Дерягіна–Семеніхіна.<sup>2</sup>

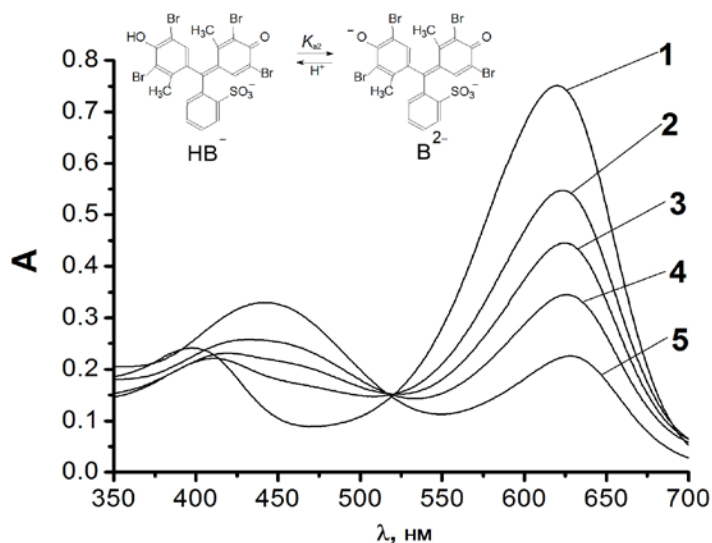


Рис. 10 Спектри поглинання індикатора бромкрезолового зеленого при різних рН у 0,024 % гідрозолі нанодіамантів: 1 – спектр форми  $B^{2-}$  без добавок HCl, рН = 6,2; 2 – при рН = 3,78, 3 – 3,59, 4 – 3,39, 5 – 3,04.

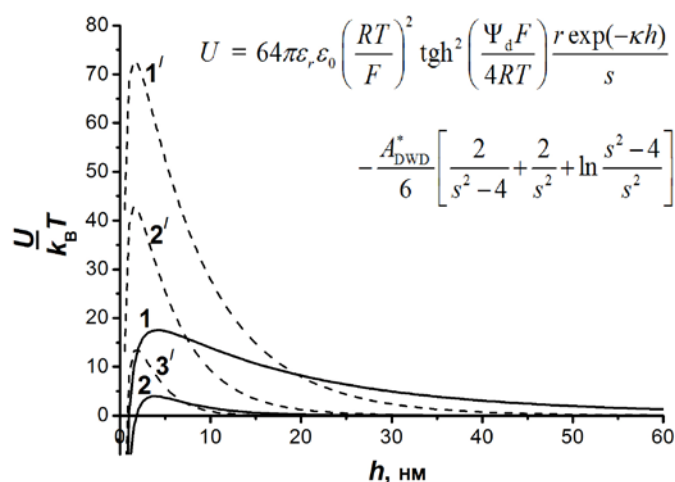


Рис. 11 Приклади діаграм Гамакера розведеного гідрозоля нанодіамантів, де:  $s = 2 + h/r$ , значення  $A_{DWD}^* = 1,19 \times 10^{-19}$  Дж та радіус агрегату  $r = 15$  нм.

Розрахунок провели, використовуючи  $\psi_d = \zeta$  при йонних силах: 1 – 0,1 ммоль/л; 2 – 3,0 ммоль/л NaCl, зі значенням  $\zeta = +43,3$  та  $+33,2$  мВ, відповідно, та «індикаторне значення»  $\psi$  замість  $\psi_d$ , при йонних силах 1' – 1,0 ммоль/л; 2' – 3,0 ммоль/л; та 3' – 10,0 ммоль/л, використовуючи  $\psi = +111$  мВ при  $\kappa = 0,104$  нм<sup>-1</sup> у рівнянні (2) для розрахунку поверхневої густини заряду сферичних частинок, потім використовуючи значення  $\psi$  для інших концентрацій NaCl.

Стає зрозумілим, що, як це й прийнято більшістю сучасних авторів, зокрема, Ліклеми,<sup>3</sup> в рівняннях теорії ДЛФО використання параметру  $\zeta$  є досить надійним.

<sup>2</sup> Духин, С. С.; Дерягин, Б. В.; Семенихин, Н. М. / Доклады АН СССР. - 1970. - Т. 192, - с. 357-360.

<sup>3</sup> Lyklema, J. Coagulation by simple multivalent counterions / Coll. Surf. A: Phys.chem. Engineering Aspects. - 2014. - Vol. 460. - p. 468-472.

## ВИСНОВКИ

На прикладі протолітичних рівноваг сульфоталейнових та ксантенових індикаторних барвників на поверхні міцел катіонних ПАР виявлені особливості впливу найближчого оточення групи, що іонізується, насамперед – поверхневої густини заряду, наявності неіонної ко-ПАР або гідрофобного протиіону. Розширено можливості індикаторної оцінки потенціалу шару Штерна,  $\psi$ , у тому числі й на поверхні твердих частинок – на прикладі нанодіамантів. Виявлені специфічні особливості даної гідрофобної дисперсії.

1. Дослідження змішаних міцел ЦТАБ–1-бутанол за допомогою індикаторних барвників дозволяє на основі аналізу функції  $\partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T$  визначити зменшення ступеню зв'язування протиіонів від  $\beta = 0,76$  у гомоміцелах до 0,40 у системі з 0,80 моль/л 1-бутанолу, а також оцінити зміни поверхневої густини заряду міцел та значення константи розподілу 1-бутанолу між водою та змішаними міцелами, яка співпала з літературними даними, отриманими іншими фізико-хімічними методами.

2. Незважаючи на принципову відмінність агрегатів дволанцюгових ПАР бромиду ди-*n*-тетрадецилдиметиламонію та Етонію за розмірами та формою від малих сферичних міцел ЦТАБ та подібних катіонних ПАР, уявні константи іонізації локалізованих на їхній поверхні одноступінчатих індикаторів при однаковій йонній силі співпадають.

3. Результати потенціометричного визначення  $pK_a^{app}$  флуоресцеїнів у міцелярному середовищі катіонної ПАР узгоджуються з даними, отриманими спектрофотометричним методом з використанням менших на 1,5–2 порядки концентрацій барвників.

4. Поведінка барвників, що здатні до таутомерних перетворень, та сольватохромних індикаторів, у колоїдних розчинах нанодіамантів принципово відрізняється від такої у міцелярних розчинах таких традиційних ПАР, як ЦТАБ. При цьому барвники першого типу недоцільно використовувати для оцінки ступеню зв'язування протиіонів у змішаних міцелах катіонної ПАР з нейонною, а індикатор Райхардта та родамін, що гідрофобізований довгими вуглеводневими ланцюгами, виявились непридатними для тестування везикул дволанцюгової ПАР (ДТДАБ).

5. Дані для індикаторних барвників, що локалізовані у нанорозмірних краплях обернених мікроемульсій восьми різних типів на основі катіонних ПАР, у цілому узгоджуються з традиційною схемою протолітичної рівноваги. Зниження значень  $pK_a^{app}$  на одиницю та більше при йонній силі водної фази 0,05 моль/л узгоджується з електричним потенціалом увігнутої зарядженої поверхні. Проте кількісний опис у термінах констант іонізації вдається, головним чином, в області низьких значень рН нанодисперсної води; відгук індикаторів на варіювання кислотності за допомогою ацетатних, фосфатних, боратних та ТРІС буферних системах виявляється складнішим.

6. Позитивний заряд поверхні використаних в даній роботі частинок нанодіамантів [ $\zeta = +(40-60)$  мВ], що полегшує адсорбцію аніонних барвників, має кислотну природу, це не заважає роботі з кислотно-основними індикаторами в діапазоні рН 3–4, в умовах агрегативної стійкості гідрозолей. Знайдені за



стандартною методикою з використанням  $pK_a^{app}$  барвників у розчинах HCl значення  $\psi$  у 2–2,5 рази перевищують значення  $\zeta$ , що відповідає принципам колоїдної хімії.

7. Коагуляція гідрозолей нанодіамантів 11 неорганічними та 6 органічними електролітами відбувається у згоді з правилом Шульце–Гарді та ліотропними рядами, при обмеженій застосовності правила Дюкло–Траубе. Аналіз експериментальних даних про пороги коагуляції у термінах діаграми Гамакера підтверджує сучасні уявлення Ліклеми та інших авторів про допустимість використання значення  $\zeta$  у рівняннях теорії ДЛФО.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Acid-Base Equilibrium in Aqueous Micellar Solutions of Surfactants / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, **N. N. Kamneva** // Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage (Series: Chemistry Research and Applications: Biochemistry Research Trends)/ edited by D. Bradburn and T. Bittinger. - Nova Science Pub Inc, New York, 2013. – p.1-72.

*Здобувачем розглянуті протолітичні рівноваги у мицелах катіонних ПАВ.*

2. Colloidal solution of 3nm bucky diamond: primary particles of detonation nanodiamond / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, E. Ōsawa, A.I. Marynin, S.T. Goga, V.V. Tkachenko, A.P. Kryshthal // Physics of Liquid Matter: Modern Problems / edited by N. I. Lebovka and L. A. Bulavin. – Springer Proceedings in Physics, Switzerland, 2015. – p. 199-217.

*Здобувачем проведено дослідження колоїдних властивостей гідрозолей нанодіамантів та визначення поверхневих електричних потенціалів.*

3. Характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот / Л.П. Логинова, А.П. Бойченко, М.Н. Галат, К.Н.К. Нгуен, **Н.Н. Камнева**, В.В. Варченко // Вісник Харківського національного університету. – 2010. - Вип. 18(41) Хімія, № 895. — С. 47-55.

*Здобувачем проведено потенціометричне визначення ККМ та ступеню зв'язування протіонів розчину ДСН у присутності оцтової та трифтороцтової кислот з додецилсульфат-селективним електродом.*

4. Кислотно-основные свойства и комплексообразование алендроновой кислоты в водно-этанольной среде и ультрамикрорегетерогенной мицеллярной среде Бридж 35 / **Н.Н. Камнева**, А.П. Бойченко, В.В. Иванов, В.В. Марков, Л.П. Логинова // Український хімічний журнал. – 2012. – Т. 78, N 2. – С. 74-80.

*Здобувачем проведено потенціометричне дослідження протолітичних рівноваг алендронові кислоти у мицелярному та водно-спиртовому середовищі, квантово-хімічні розрахунки.*

5. Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, A. Yu. Kharchenko, N.A. Vodolazkaya, V.I. Alekseeva // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2013. – Issue 22 (45), N. 1085. – p. 67-77.

*Здобувачем виконано частину спектрофотометричного дослідження ди-н-октадецилпродаміну для подальшого розрахунку поверхневого електричного потенціалу.*

6. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes / **N.N. Kamneva**, A.Yu. Kharchenko, O.S. Bykova, A.V. Sundenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan // Journal of Molecular Liquids – 2014. – Vol. 199. – p. 376-384.

*Здобувачем проведено спектрофотометричне визначення показників уявних констант рівноваг сульфифлуоресцеїну у мицелярному середовищі ЦТАБ та змішаних розчинах ЦТАБ–1-бутанол та розрахунок константи розподілу 1-бутанолу між водою та псевдофазою.*

7. **Камнева Н. Н.** Этоний – эффективный солюбилизатор воды в органическом растворителе / **Н. Н. Камнева**, Н. О. Мчедлов-Петросян, В. И. Кальченко // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 11. – С. 127–131.

*Здобувачем досліджено протолітичні властивості серії індикаторних барвників в обернених мікроемульсіях на основі катіонної ПАР Етонію.*

8. **Камнева Н. Н.** Влияние мицеллярной среды Этония на спектральные и протолитические свойства ряда индикаторных красителей / **Н.Н. Камнева**, О.С. Быкова // Вісник Харківського національного університету. – 2014. - Вип. 23(46) Хімія, № 1123. — С. 39-46.

*Здобувачем проведено частину спектрофотометричного дослідження та інтерпретовано вплив мицел на кислотно-основні рівноваги.*

9. New orange dyes: nitroderivatives of sulfonefluorescein / S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, T. Yu. Gromovoy // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2014. – Issue 24 (47), N. 1136. – p. 7-18.

*Здобувачем виконано спектрофотометричне визначення показників констант рівноваг динітро- та тетранітросульфифлуоресцеїну у воді та обернених мікроемульсіях на основі катіонних ПАР.*

10. The influence of the micellar pseudophase of the double-chained cationic surfactant di-*n*-tetradecyldimethylammonium bromide on the absorption spectra and protolytic equilibrium of indicator dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, A. Yu. Kharchenko, S. V. Shekhovtsov, A. I. Marynin, A.P. Kryshthal // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2015. – Vol. 476. – p. 57-67.

*Здобувачем проведено вимірювання розміру колоїдних частинок та зета-потенціалу та частину спектрофотометричних досліджень мицелярних розчинів дитетрадецилдиметиламоній броміду.*

11. Colloidal Properties and Behaviors of 3nm Primary Particles of Detonation Nanodiamond in Aqueous Media / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, A. I. Marynin, A.P. Kryshthal, E. Osawa // Physical Chemistry Chemical Physics – 2015. – Vol. 17, N. 24. – p. 16186-16203.

*Здобувачем проведено експериментальне дослідження колоїдних властивостей гідрозолей нанодіамантів за допомогою спектрофотометрії, потенціометрії та методу динамічного розсіювання світла.*

12. Mchedlov-Petrosyan N. O. The properties of 3nm-sized detonation diamond from the point of view of colloid science / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, A. P. Kryshchal, A.I. Marynin, V.B. Zakharevich, V.V. Tkachenko // Укр. фіз. журн. – 2015. – Т. 60, № 9. – с. 936-941.

*Здобувачем проведено частину досліджень методом спектрофотометрії та динамічного розсіювання світла, проведено розрахунки та визначено порогові коагуляції.*

13. Влияние органических модификаторов на характеристики мицеллообразования катионного и анионного ПАВ / **Н.Н. Камнева**, В.В. Варченко, К.Н.К. Нгуен, М.Н. Галат, А.Ю. Куликов, А.П. Бойченко, Л.П. Логинова // Друга Всеукр. наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні каразінські читання - 2010» (ХКЧ'10), 19–22 квітня 2010 року: тези доповідей — Харків: «Оперативна поліграфія», — 2010. — С. 69-70.

14. Быкова О.С. Протолитические свойства бромфенолового синего и тимолового синего в мицеллярной среде катионного ПАВ с добавками бутанола-1 / О.С. Быкова, А.В. Сунденко, **Н.Н. Камнева** // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2013" (ХКЧ'13), 22–25 квітня 2013 року: тези доповідей — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2013. — С. 220-221.

15. Харченко А.Ю. Влияние добавок бутанола-1 на протолитические равновесия индикатора н-децилфлуоресцеина в мицеллярной среде цетилтриметиламмоний бромид / А.Ю. Харченко, **Н.М. Камнева** // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2013" (ХКЧ'13), 22–25 квітня 2013 року: тези доповідей — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2013. — С. 288-289.

16. **Камнева Н.Н.** Влияние мицеллярной среды катионного поверхностно-активного вещества на константы диссоциации алендроновой кислоты / **Н.Н. Камнева**, Е.О. Гаврюкова, А.П. Бойченко // Материалы док. II Всерос. (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (в 2-х томах). Т. II. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 22-26 апреля 2013 г.). – Сыктывкар (Коми научный центр УрО РАН), 2013. – С. 22-23.

17. **Камнева Н.Н.** Протолитические равновесия индикаторных красителей в обращенных микроэмульсиях на основе катионного ПАВ / **Н.Н. Камнева**, Н.О. Мchedlov-Petrosyan // Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали VI Міжнар. конф. / Відп. ред. О.М. Шендрик; Донецьк, 9-12 вересня 2013 р. – Донецьк, 2013. – с. 183.

18. **Камнева Н.Н.** Свойства молекулярных проб в обращенных микроэмульсиях на основе катионных поверхностно-активных веществ / **Н.Н. Камнева**, Н.О. Мchedlov-Petrosyan // Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта, Секція: Актуальні питання наукового та практичного матеріалознавства : Матеріали I Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. (м. Полтава, 26–27 лют. 2014 р.). – Полтава : ПУЕТ, 2014. – с. 83-85.

19. Харченко А.Ю. Влияние мицеллярной среды дитетрадецилдиметиламмоний бромид на протолитические равновесия красителя бромфенолового синего / А.Ю. Харченко, **Н.М. Камнева**, С.В. Шеховцов // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р., Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2014. — с. 28.

20. Быкова О. С. Влияние мицеллярной среды этония на протолитические равновесия бромфенолового синего / О. С. Быкова, **Н. Н. Камнева** // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014.– С. 214.

21. Харченко А. Ю. Молекулярні зонди як інструмент дослідження ультрамікрогетерогенного міцелярного середовища на основі дитетрадецилдиметиламоній броміду / А.Ю. Харченко, **Н.М. Камнева**, С.В. Шеховцов // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014.– С. 287.

22. **Камнева Н. Н.** Протолитические равновесия бромфенолового синего в обращенных микроэмульсиях на основе этония / **Н.Н. Камнева** // XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», присвячена 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка, 21-23 травня: тези доп. – Київ, 2014 – с. 77.

23. Mchedlov-Petrosyan N.O. Colloidal properties and behaviors of 3nm primary particles of detonation nanodiamond in aqueous media / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, E. Ōsawa // 6<sup>th</sup> International Conference “Physics of liquid matter: modern problems” (PLM MP), May 23-27. – Kyiv, 2014 – p. 171.

24. Влияние мицеллярной среды дитетрадецилдиметиламмоний бромида и Этония на протолитические равновесия индикаторов / **Н. Н. Камнева**, О.С. Быкова, А.Ю. Харченко, С.В. Шеховцов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – с. 126.

25. Concentration-dependent colloidal properties of nanodiamond in aqueous media / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **N. N. Kamneva**, A. I. Marinin, E. Ōsawa // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – с. 241.

26. Ткаченко В. В. Коллоидные свойства гидрозолей наноалмазов и их взаимодействие с органическими красителями / В. В. Ткаченко, **Н. Н. Камнева** // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15), 20–22 квітня 2015 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015.– С. 181–182.

27. **Камнева Н. Н.** Потенциометрическое определение кажущихся констант диссоциации органических кислот в водных растворах бромида цетилтриметиламмония / **Н. Н. Камнева** // III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам «ПАВ–2015» г. Санкт-Петербург, 29 июня – 01 июля 2015 года: тезисы докладов. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 2015. – С. 94–95.

28. **Камнева Н. Н.** Коллоидные свойства и поверхностный электрический потенциал агрегатов наноалмазов в водном растворе / **Н. Н. Камнева**, В.В. Ткаченко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХП», 21–25 вересня 2015. – с. 51–52.

## АНОТАЦІЯ

**Камнева Н. М. Особливості протолітичних рівноваг на поверхні катіонних наночастинок у гідрофільних та гідрофобних дисперсіях. – Рукопис.**

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

Дисертацію присвячено встановленню особливостей протолітичних рівноваг в шарі Штерна міцел катіонних ПАР різних типів (одно- та дволанцюгових, з добавками 1-бутанолу, тощо), в обернених мікроемульсіях на основі цих ПАР, а також на позитивно заряджених поверхнях частинок гідрофобного гідрозолу нанодіамантів. Досліджувалися сульфоталеїнові та ксантонові індикатори, а також сольватохромні барвники. Значення показників уявних констант іонізації,  $pK_a^{app}$ , свідчать про схожу диференціюючу дію усіх систем на основі катіонних ПАР, при цьому значення констант, одержаних за допомогою спектрофотометричного та потенціометричного методів, узгоджуються задовільно.

Розроблено підхід до оцінки константи розподілу ко-ПАР (на прикладі 1-бутанолу) між водою та псевдофазою міцел, який ґрунтується на використанні кислотно-основних індикаторів.

Дослідження протолітичних рівноваг індикаторів у дванадцяти обернених мікроемульсіях на основі чотирьох катіонних ПАР, двох ко-ПАР (1-бутанол та 1-октанол) та чотирьох малополярних безперервних фаз (*n*-гексан, циклогексан, *n*-октан і хлороформ), з використанням як НВг і НСІ, так і буферних сумішей в нанокраплях води дозволило після врахування низки ускладнюючих факторів виявити подібність значень  $pK_a^{app}$  у цих системах і в прямих міцелах даних ПАР.

Вивчено агрегативну стійкість гідрозолу нанодіамантів по відношенню до електролітів, концентраційну залежність розмірів агрегатів інтерпретовано за допомогою концепції періодичних колоїдних структур, а значення  $pK_a^{app}$  аніонних індикаторних барвників, що адсорбовані на поверхні колоїдних частинок, використані для оцінки  $\Psi$  цієї поверхні.

**Ключові слова:** катіонні ПАР, міцели, обернені мікроемульсії, кислотно-основні індикатори, спектрофотометрія, потенціометрія, уявні константи іонізації, електричний потенціал поверхні, гідрозоль нанодіамантів, коагуляція.

## АННОТАЦИЯ

**Камнева Н. Н. Особенности протолитических равновесий на поверхности катионных наночастиц в гидрофильных и гидрофобных дисперсиях. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук за специальностью 02.00.04. – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена выявлению особенностей протолитических равновесий в слое Штерна мицелл катионных ПАВ различных типов, в обращенных микроэмульсиях на основе этих ПАВ, а также на положительно заряженных поверхностях частиц

гидрофобного золя наноалмазов. Исследование проведено на примере равновесий сульфоталеиновых и ксантеновых красителей, с привлечением сольватохромных индикаторов. Судя по значениям показателей т.н. кажущихся констант ионизации индикаторов,  $pK_a^{app}$ , как мицеллы цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в присутствии 1-бутанола, так и бислой ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромида, Этония и обращенные микроэмульсии на основе различных катионных ПАВ оказывают сходное дифференцирующее действие по отношению к кислотной силе реагентов на катионной поверхности. Выявлено необычное влияние фоновых солей на бислой двухцепочечного ПАВ: повышение зета-потенциала вместо обычного его снижения.

С использованием *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроамина в качестве поверхностного индикатора показано, что модификация мицелл ЦТАБ при помощи иона тозилата снижает значение потенциала слоя Штерна  $\psi$  на 50–70 мВ. Применение того же красителя в системе ЦТАБ – 1-бутанол в сочетании с индикаторной оценкой степени связывания противоионов  $\beta$  позволило с использованием уравнения Ошиму – Хили – Уайта оценить мольную долю спирта на поверхности мицелл. Оцененная отсюда константа распределения 1-бутанола между водой и псевдофазой смешанных мицелл находится в согласии со значениями, полученными в литературе термодинамическими и кинетическими методами.

Исследование протолитических равновесий индикаторов в двенадцати обращенных микроэмульсиях на основе четырех катионных ПАВ, двух ко-ПАВ (1-бутанол и 1-октанол) и четырех малополярных непрерывных фаз (*n*-гексан, циклогексан, *n*-октан и хлороформ), как с использованием HBr и HCl, так и буферных смесей в нанокляпях воды позволило после учета ряда осложняющих факторов выявить сходство значений  $pK_a^{app}$  в этих системах и в прямых мицеллах данных ПАВ.

На примере флуоресцеина, его простого метилового эфира и сульфифлуоресцеина проведено сравнение кажущихся констант ионизации в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ, полученных методами потенциометрии и спектрофотометрии. Показано, что, несмотря на различие концентраций красителей в двух методах на два-три порядка, полученные значения констант согласуются удовлетворительно.

Оценке поверхностных свойств агрегатов наноалмазов в водной среде предшествовало исследование агрегативной устойчивости: определены пороги коагуляции неорганическими электролитами и анионными ПАВ, а аномально сильное коагулирующее действие щелочи указало на кислотный характер положительного заряда поверхности. Концентрационную зависимость размеров агрегатов и вязкости растворов удалось объяснить с привлечением концепции периодических коллоидных структур. Данные о кажущихся константах ионизации серии анионных индикаторных красителей, адсорбированных поверхностью наночастиц, позволили оценить значения  $\psi$ , характеризующие в данном случае скорее внутреннюю поверхность Гельмгольца. Эти значения, в сочетании с данными об агрегативной устойчивости гидрозоля, подтверждают правомерность использования значений зета-потенциала в формулах теории ДЛФО.

**Ключевые слова:** катионные ПАВ, мицеллы, обращенные микроэмульсии, кислотно-основные индикаторы, спектрофотометрия, потенциометрия, кажущиеся константы ионизации, электрический потенциал поверхности, гидрозоль наноалмазов, коагуляция.

## SUMMARY

**Kamneva N. N. The peculiarities of the protolytic equilibria on the surface of the cationic nanoparticles in hydrophilic and hydrophobic dispersions. – Manuscript.**

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

The dissertation is devoted to the elucidation of the peculiarities of the protolytic equilibria in the Stern layer of the micelles of cationic surfactants of different types (one- and two-tailed, with addition of 1-butanol, etc.), in reversed micelles of these surfactants, as well as on the positively charged surface of the colloidal particles of nanodiamonds. The sulfonephthalein and xanthene indicators and solvatochromic dyes have been studied in these systems. The indices of the apparent ionization constants,  $pK_a^{app}$ , give evidence for the similar differentiating influence of all the systems based on the cationic surfactants. The values of the ionization constants, determined using the spectrophotometric and potentiometric methods, satisfactorily agree.

The approach based on the application of the acid-base indicators has been developed for determination of the constant of the co-surfactant distribution between water and micelles, using 1-butanol as example.

The protolytic equilibria in twelve reversed microemulsions based on four cationic surfactants, two co-surfactants (1-butanol and 1-octanol), and four low-polar solvents (*n*-hexane, cyclohexane, *n*-octane, and chloroform) have been studied using both HBr (or HCl) solutions and buffer mixtures in aqueous nanodroplets. After taking into account some impeding factors, the similarity of the  $pK_a^{app}$  values of the indicators in these systems and in the direct micelles of the same surfactants have been revealed.

The stability of nanodiamond hydrosol against electrolytes has been studied, and the dependence of the size of aggregates on concentration of the sol has been explained in the terms of periodic colloidal structures. The  $pK_a^{app}$  values of a set of anionic indicator dyes adsorbed on the surface of the colloidal particles have been used for estimation of the  $\psi$  values of the above-mentioned surface.

**Key words:** cationic surfactants, micelles, reversed microemulsions, acid-base indicators, spectrophotometry, potentiometry, apparent ionization constants, electrical surface potential, nanodiamond hydrosol, coagulation.