

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 85
травень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН М.О. Багатоосновні кислоти в розчинах: чи можлива інверсія констант ступінчастої дисоціації?	3
СЛІПКАНЬ А.В., КИТОВА Д.Є., ШТЕМЕНКО О.В. Термічні характеристики наночасток цирконій гідрофосфату, навантажених комплексними сполуками диренію(III)	46
МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Одержання і оптичні властивості нанокompозитів на основі рідких кристалів з біметалічними Au+Ag наночастинками типу сплаву	54
ПОГОРЕНКО Ю.В., НАГОРНИЙ А.А., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $RbF-PbF_2-SnF_2$	60
КОЧКОДАН О.Д., АНТРАПЦЕВА Н.М., ЖИЛА Р.С. Аналіз міжмолекулярних взаємодій у змішаних адсорбційних шарах поверхнево-активних речовин	69

Содержание

Физическая химия

МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН Н.О. Многоосновные кислоты в растворах: возможна ли инверсия констант ступенчатой диссоциации?	3
СЛИПКАНЬ А.В., КИТОВА Д.Е., ШТЕМЕНКО А.В. Термические характеристики наночастиц цирконий гидрофосфата, нагруженных комплексными соединениями дирения(III)	46
МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Получение и оптические свойства нанокompозитов на основе жидких кристаллов с биметаллическими Au+Ag наночастицами типа сплава	54
ПОГОРЕНКО Ю.В., НАГОРНЫЙ А.А., ПШЕНИЧНИЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез и электропроводность твердых растворов системы $RbF-PbF_2-SnF_2$	60
КОЧКОДАН О.Д., АНТРАПЦЕВА Н.М., ЖИЛА Р.С. Анализ межмолекулярных взаимодействий в смешанных адсорбционных слоях поверхностно-активных веществ	69

Contents

Physical Chemistry

MCHEDLOV-PETROSSYAN N.O. Polybasic acid in solution: is the inversion of the constants of stepwise dissociation possible ?	3
SLIPKAN A.V., KYTOVA D.E., SHTEMENKO A.V. Thermal characteristics of zirconium phosphate nanoparticles loaded with dirhenium(III) complexes	46
MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G. Synthesis and optical properties of nanocomposites based on liquid crystal with bimetallic Au+Ag nanoparticles of alloy type	54
POGORENKO Yu.V., NAGORNYI A.A., PSHENICHNY R.M., OMELCHUK A.O. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$	60
KOCHKODAN O.D., ANTRAPTSEVA N.M., Zhyla R.S. Analysis of intermolecular interactions in mixed adsorption layers of surfactants	69

Н. О. Мchedlov-Петросян *

МНОГООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ : ВОЗМОЖНА ЛИ ИНВЕРСИЯ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИИ?

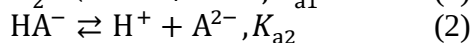
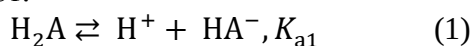
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4,
61022, Харьков, Украина

*e-mail: mchedlov@karazin.ua

Рассмотрен вопрос о соотношении значений констант ступенчатой диссоциации кислот в растворах. Особое внимание уделено проблеме близких констант диссоциации и возможности инверсии констант (например $K_{a1} < K_{a2}$ для равновесий $H_2A \rightleftharpoons HA^- \rightleftharpoons A^{2-}$). Обсуждены отдельные случаи инверсии. В частности, подобные соотношения наблюдаются в ряду порфириновых, флуоресцеиновых и фталеиновых соединений. Показано, что такое необычное соотношение констант может быть обусловлено целым рядом факторов, из которых наиболее действенными являются таутомерные перегруппировки в истинных растворах и избирательное связывание различных равновесных форм в растворах организованных, то есть в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ, суспензиях липосом фосфолипидов и подобных им системах.

Ключевые слова: многоосновные кислоты, диссоциация в растворах, соотношение между константами, статистический и электростатический фактор, таутомерия, организованные растворы, инверсия констант ступенчатой диссоциации.

ВВЕДЕНИЕ. Среди различных проблем, связанных с диссоциацией электролитов, особняком стоит вопрос о соотношении значений констант ступенчатой диссоциации в растворах многоосновных кислот, или, по крайней мере, констант K_{a1} и K_{a2} двухосновных кислот.



В символе K_a нижний индекс «а» обозначает acidity, то есть кислотность, $pK_a \equiv -\log K_a$. Аналогично – для монокатионных и дикатионных кислот: $H_2A^+ \rightleftharpoons HA \rightleftharpoons A^-$ и $H_2A^{2+} \rightleftharpoons HA^+ \rightleftharpoons A$, соответственно (ионы водорода для краткости опущены). Само понятие pK_a , как и pH , имеет смысл лишь для тех растворителей, где возможно существование свободных сольватированных ионов, когда относительная диэлектрическая проницаемость достаточно высока. Что же касается

малополярных сред, таких, например, как бензол или толуол, то в них кислотно-основные превращения происходят по механизму комплексообразования и нами здесь практически не рассматриваются.

Обычно считается само собой разумеющимся, что $K_{a1} \gg K_{a2}$ (иначе говоря, $pK_{a1} < pK_{a2}$), и многочисленные опытные данные это подтверждают. Но может ли двухосновная кислота быть более сильной по второй ступени, чем по первой? (Последнее соотношение, $pK_{a1} > pK_{a2}$, есть случай так называемой инверсии констант ступенчатой диссоциации). Очевидно, важно выяснить, существует ли какой-либо предел сближению констант ступенчатой диссоциации, и возможно ли чтобы значение pK_{a1} совпадало со значением pK_{a2} или даже превосходило его. Для этого следует во-первых, собрать разрозненные в литературе случаи сильного сближе-

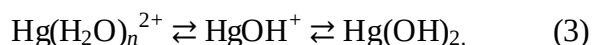
© Н.О. Мchedlov-Петросян, 2019

ния, совпадения и тем более инверсии упомянутых констант. Во-вторых, необходимо рассмотреть существующие на сегодня теории и подходы, объясняющие соотношение констант K_{a1} и K_{a2} двухосновных кислот.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ: СООТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ. Для неорганических кислот приближённые теоретические оценки разности $pK_{a2} - pK_{a1}$ в водных растворах были сделаны уже давно на основании электростатических представлений Косселя и Ходакова [1]. Далее, известное правило Полинга о различии констант для соседних ступеней диссоциации на 5 логарифмических единиц хорошо иллюстрируется на примере диссоциации фосфорной кислоты в воде ($pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.32$). Но эта закономерность выполняется далеко не всегда. Так, в работе Доминго и соавторов [2] для кислоты $H_4[Fe(CN)_6]$ в водных растворах $HClO_4$ с использованием функции кислотности были найдены следующие значения: $pK_{a1} = -2.54$, $pK_{a2} = -1.08$, $pK_{a3} = 0.02$, $pK_{a4} = 4.19$. С другой стороны, Цай [3] оценивает разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ для двухосновных неорганических кислот H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po ориентировочно равной 10, хотя сами константы очень сильно увеличиваются в этом ряду. Косяков и Харкер предложили способ расчета K_a кислородных кислот, исходя из их строения [4], а Хилл дал метод оценки неизвестного значения константы диссоциации симметричных неорганических кислородсодержащих кислот, если известны две и более константы диссоциации той же кислоты [5].

Вообще, поскольку молекулы неорганических кислот невелики, то резонно предположить значительную роль электростатического фактора. Например, наличие одного отрицательного заряда в ионе HA^- должно затруднять отщепление следующего протона с образованием дианиона A^{2-} . Но даже для неорганических кислот имеются примеры сильного сближения или даже совпадения констант ступенчатой диссоциации. Так, для

раствора H_4SiO_4 в литературе имеются такие значения: $pK_{a1} = pK_{a2} = 11.7$; $pK_{a3} = pK_{a4} = 12.0$ [6] (см. также работу [7]). Перечисленные случаи относятся к водным растворам. Более того, имеется пример инверсии констант ступенчатой диссоциации для равновесия диссоциации гидратированного иона ртути (II):



Соответствующие значения $pK_{a1} = 3.70 \pm 0.07$ и $pK_{a2} = 2.60 \pm 0.09$ были определены в водной перхлоратной среде при ионной силе 0.5 М [8].

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ: СЛУЧАИ РАВЕНСТВА ИЛИ ИНВЕРСИИ КОНСТАНТ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ. В 1964 году Никольский и Пальчевский утверждали: «Случаи, когда константы диссоциации двух протоногенных групп имели одинаковые значения, неизвестны» [9]. И действительно, в то время надёжных примеров, подтверждающих противоположное мнение, было мало, да и сейчас они немногочисленны. Но может создаться впечатление, будто бы инверсия констант ступенчатой диссоциации противоречит фундаментальным законам химии.

В качестве опубликованных случаев инверсии констант диссоциации можно назвать *n*-дигидроксиглутакондианил (схема 1) [10] и ион диазония в щелочной среде [11, 12], а также комплексы глюконовой кислоты с РЗЭ [13] и упомянутый выше аквакомплекс ртути (II) [8]. При этом в случае иона диазония речь идёт о присоединении одного и двух ионов HO^- : $ArN_2^+ \rightleftharpoons ArN_2OH \rightleftharpoons ArN_2O^-$.

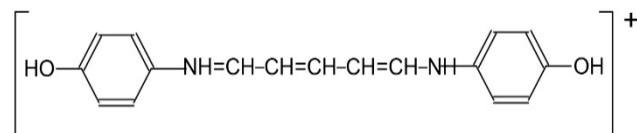


Схема 1. Катион *n*-дигидроксиглутакондианила.

Далее, Хибберт и Ханте [14, 15] сообщали, что при диссоциации двухзарядного

катиона мезо-тетрафенилпорфирина H_4A^{2+} (схема 2) в ДМСО с небольшими (от 2 до 20 % об.) добавками воды наблюдается непосредственный переход в нейтральную форму H_2A , а однозарядный катион H_3A^+ не появляется в концентрациях, достаточных для экспериментального обнаружения, и константы диссоциации не удаётся найти отдельно. (Для единообразия описания данных различных авторов мы обозначаем двухзарядный катион как четырёхосновную кислоту, а не как двухосновную, как это было в оригинальной публикации.) Например, в 90 %-ном ДМСО этими авторами при помощи спектрофотометрического метода определено значение $pK_{a1} + pK_{a2} = 3.89$.

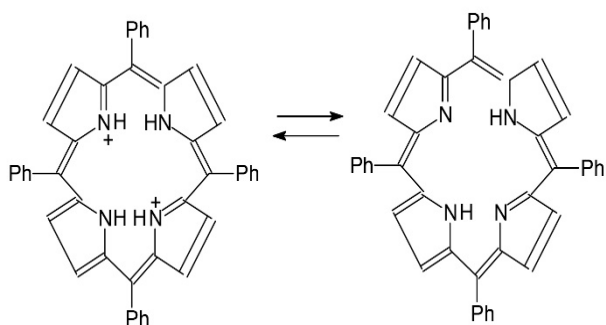


Схема 2. Двухзарядный катион (H_4A^{2+}) и нейтральная форма (H_2A) мезо-тетрафенилпорфирина.

С другой стороны, ещё ранее Аронов [16] в нитробензольных растворах получил значения $pK_{a1} = 3.85$ и $pK_{a2} = 4.38$. Бейкер и др. [17] для мезо-тетрапиридилпорфирина в водных растворах также не обнаружили инверсии: $pK_{a1} < 1$, $pK_{a2} = 1.4$ (ионная сила 0.2 М) и $pK_{a1} = 0.9$, $pK_{a2} = 2.2$ (ионная сила 2.0 М). Хотя и в этих случаях значения констант довольно близки. Хэмбрайт и Флейшер [18] для α , β , γ , δ – тетра(4-N-метилпиридил) порфирина в водном растворе не смогли разделить две константы и определили при помощи спектрофотометрического метода суммарное значение $pK_{a1} + pK_{a2} = 2.2$. Березиным с сотрудниками была обнаружена инверсия констант диссоциации нейтральной формы тетра(*трет*-бутил) фталоцианина в ДМСО с

превращением в моно- и дианион: $pK_{a3} = 12.48$, $pK_{a4} = 11.75$ [19], а Стрейтвизер и Свенсон сообщили, что в циклогексиламин для цезиевых солей 9,9'-бифлуоренила константы по первой и второй ступени примерно равны [20]. Сообщалось об «одновременной» диссоциации для комплексов меди (II) с *N*-Д-глюконилглицином [21] в воде и *n*-трет-бутилкаликс[*n*]аренов (второй, третий и четвёртый протоны) в тетрагидрофуране [22]. Впрочем, последний растворитель, как и циклогексиламин, относится к малополярным, и характер равновесий может быть дополнительно осложнён ионной ассоциацией.

Но не являются ли эти результаты следствием ошибок, обусловленных трудностями экспериментального определения таких близких значений констант? Действительно, расчёты значений pK_{a1} и pK_{a2} по данным потенциометрии или спектрофотометрии при значительном различии констант ступенчатой диссоциации специальных комментариев не требуют. Но если значения констант близки, то необходим совокупный расчёт сразу нескольких неизвестных параметров. Доля двухосновной кислоты, существующая при данном значении рН ($\equiv -\log a_{H^+}$) в виде HA^- , рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{HA^-} = \frac{100\%}{(K_{a1})^{-1} a_{H^+} + 1 + K_{a2} (a_{H^+})^{-1}} \quad (4)$$

Например, если сообщается, что $pK_{a1} = pK_{a2}$, то это означает, что ни при каком значении рН доля формы HA^- от общей концентрации кислоты не превышает 33 %. Не следует ли объяснить упомянутые выше случаи инверсии констант недостаточно корректной обработкой экспериментальных данных? В некоторых случаях такое подозрение, по видимому, оправдывается [23, 24]. Иногда измерения осложняются кинетикой протонных превращений; например, для порфиринов [14, 15] и diaзониевых соединений [25, 26].

Бесцветный катион индикатора 5-пири-

динийглутакондиальдегида, исследованный Шварценбахом [27], при повышении pH медленно превращается в желтую нейтральную форму, которая сразу переходит в красный анион: в этом случае опять-таки удастся определить лишь произведение констант, или сумму $pK_{a1} + pK_{a2}$.

Несколько случаев сближения и инверсии констант описаны для систем, в которых промежуточная форма (моноанион или монокатион) претерпевает внутриионную перегруппировку [28–31]. Например, в работе Тейлора с сотрудниками [28] при превращении катионов 2-имино-2Н-пиридо[1,2-*b*][1, 2, 4]тиадиазола и 2-имино-2Н-пиридо[1,2-*b*][1, 2, 4]оксадиазола в соответствующие анионы в воде и 80 %-ном водном метаноле наблюдалась инверсия констант диссоциации. В последнем случае $pK_{a1} = 7.77 \pm 0.16$, $pK_{a2} = 6.60 \pm 0.14$. Эти значения были получены обработкой данных потенциометрического титрования; из уравнения (4), следует, что выход промежуточной формы в растворе составляет всего 6.5%. Поэтому для валидации результатов желательно было бы располагать исходными данными титрования.

Михелони с соавторами [32] тоже использовали потенциометрическое титрование со стеклянным электродом в цепи с переносом и определили значения констант протонирования трёх тетра-аза-циклотетрадеканов. Для одного из соединений найденная константа присоединения четвёртого протона была в 6.4 раза выше константы присоединения третьего протона к уже дважды протонированному основанию.

Хегерти и Брюс [30, 31] при исследовании кинетики и равновесий гидролиза оксазина нашли значения $pK_{a1} = 10.61$ и $pK_{a2} = 9.21$ для превращения H_2A в HA^- и далее в A^{2-} соответственно схеме 3. Однако зависимость оптической плотности от pH использованная для расчётов, представляет собой монотонную кривую сигмоидного типа, причём интервал изменений охватывает более двух единиц pH. Поэтому, несмотря на то,

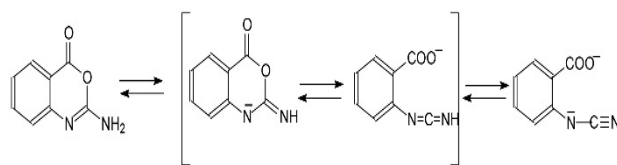


Схема 3. Инверсия констант диссоциации 2-амино-4,5-бензо-6-оксо-1,3-оксазина с изомеризацией моноаниона по Хегерти и Брюсу: $pK_{a1} = 10.61$ и $pK_{a2} = 9.21$ [30].

что такие значения констант равновесия позволяют объяснить колоколообразную зависимость константы скорости гидролиза от кислотности раствора, полной уверенности в правильности этих значений констант диссоциации нет.

Получается, что однозначный ответ на вопрос, может ли двухосновная кислота быть более сильной по второй ступени, чем по первой, дать непросто. Данные на этот счёт, имеющиеся в литературе, разрознены и противоречивы. Показателен следующий пример. В 1993 году Озеки с соавторами опубликовали результаты определения констант диссоциации фенолфталейна в водных растворах на основании хеометрического анализа спектрофотометрических данных: $pK_{a1} = 10.1$, $pK_{a2} = 9.3$ [33].

В то же время другая группа японских авторов сочла эти значения необоснованными (unreasonable) на том основании, что значение K_{a1} должно быть всегда выше, чем K_{a2} [34]. В частном случае фенолфталейна в воде по нашим данным термодинамические значения pK_{a1} и pK_{a2} при 25°C равны 8.97 ± 0.08 и 9.73 ± 0.10 соответственно [35]. Хюниг и Шенк [36] описали синтезированный ими индикатор с обращённым порядком диссоциации – гомофенолфталейн, лактон которого представляет собой шестичленный цикл. Однако вывод о том, что $K_{a1} < K_{a2}$, сделан на основании косвенных оценок; критика этой работы была дана нами ранее [35].

С другой стороны, Кувабара с соавторами сообщили, что в разбавленном (10^{-6} М) растворе фенолфталейна, модифицированно-

го посредством ковалентного связывания с β -циклодекстрином (схема 4), pK_{a1} и pK_{a2} составляют 9.75 и 9.05, а при повышении концентрации до 10^{-4} М первое значение возрастает резко: $pK_{a1} = 11.16$, $pK_{a2} = 8.93$ [37].

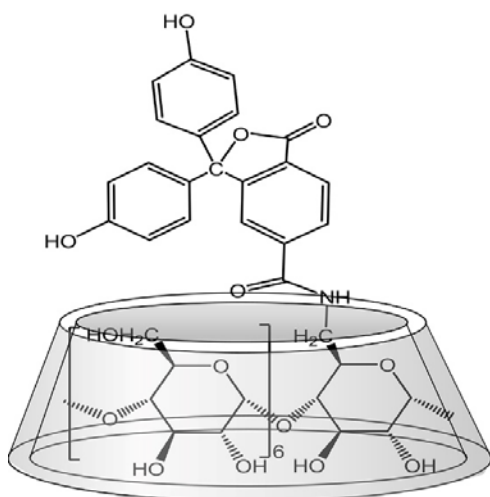


Схема 4. Молекула фенолфталейна, модифицированного β -циклодекстрином [37]

Для немодифицированного индикатора в таких же условиях те же авторы приводят значения $pK_{a1} = 9.22$, $pK_{a2} = 9.51$ [37]. Следует также учитывать возможность кислотной диссоциации группы OH β -циклодекстрина в щелочной среде [38, 39].

Если для незамещенного фенолфталейна в водном растворе инверсии констант, по видимому, все же нет, то для тимолфталейна при ионной силе 0.2 М (KCl), в присутствии 8 % этанола значения следующие: $pK_{a1} = 10.12 \pm 0.08$ и $pK_{a2} = 9.75 \pm 0.08$ [40]. Как обычно, в случае красителей и индикаторов, в перечисленных работах использовался спектрофотометрический метод определения констант диссоциации.

Ещё более заметно проявляется сближение двух констант диссоциации в случае некоторых флуоресцеиновых красителей. Так, в системе вода–ДМСО значения pK_{a1} и pK_{a2} флуоресцеина постепенно сближаются по мере увеличения доли органического растворителя (рис. 1) [41].

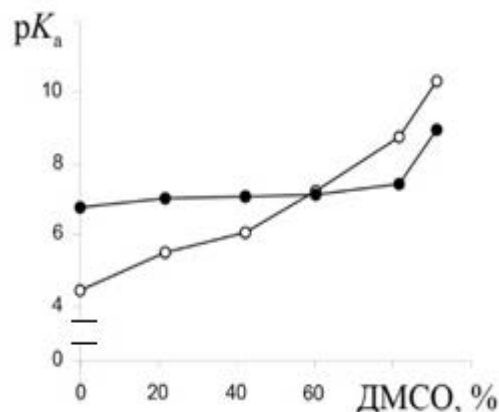


Рис. 1. Зависимость термодинамических значений pK_{a1} (полые кружки) и pK_{a2} (сплошные кружки) флуоресцеина от состава смешанного растворителя вода–ДМСО [41].

Эти результаты получены при помощи спектрофотометрического метода. Практическое совпадение значений pK_{a1} и pK_{a2} флуоресцеина в 60 %-м водном ДМСО наблюдалось и в ходе потенциометрического титрования другими авторами [42], что может служить хотя бы качественным подтверждением наших данных. Та же картина наблюдается и в системе вода–ацетон [43].

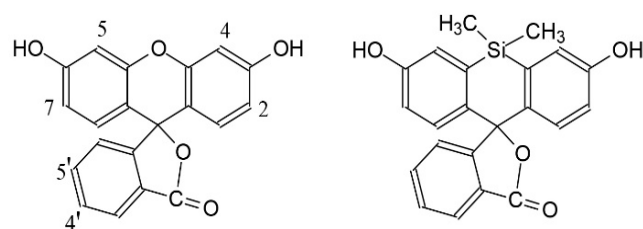


Схема 5. Молекулы флуоресцеина (а) и его кремниевого аналога (б) в лактонной форме.

Имеются и другие примеры сближения значений констант K_{a1} и pK_{a2} для флуоресцеина [44, 45]. Недавно Хирабаяши и соавторы [46] сообщили об инверсии кремниевого аналога флуоресцеина в воде; по спектрофотометрическим данным: $pK_{a1} = 8.2$, $pK_{a2} = 7.9$; по данным капиллярного зонного электрофореза: $pK_{a1} = 8.4$, $pK_{a2} = 7.9$. Для флуоресцеина в воде: $pK_{a1} = 4.45$, $pK_{a2} = 6.80$ [41, 43–45]. Оба соединения представлены на схеме 5 в виде лактонов — преобладающих,

но не единственных молекулярных структур красителей данного класса.

На рис.2 представлено процентное содержание форм H_2A , HA^- и A^{2-} для 2,7-дихлорфлуоресцеина в тройной системе растворителей бензол–этанол–вода (BEW), где интерпретация спектральных данных привела к значениям $pK_{a1} = 9.23 \pm 0.08$ и $pK_{a2} = 8.22 \pm 0.08$ [47]. Очевидно, что даже при оптимальном значении $pa_{H^+}^*$ выход формы HA^- в растворе не превышает 14 % от общей концентрации красителя, как это следует из уравнения (4).

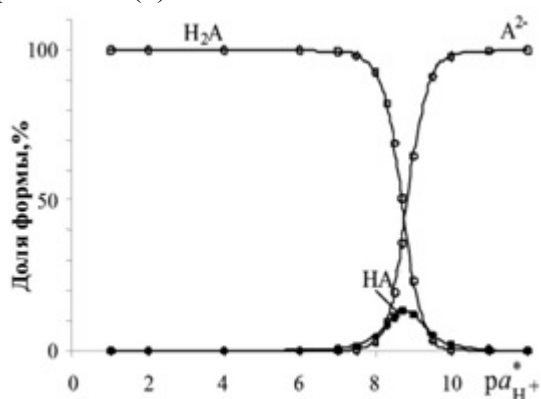


Рис. 2. Зависимость долей молекулярной H_2A , моноанионной HA^- и дианионной A^{2-} 2,7-дихлорфлуоресцеина от кислотности раствора в смешанном растворителе BEW (массовое соотношение бензол : этанол : вода = 47 : 47 : 6), ионная сила 0.002 M, 25 °C [47].

При этом сближение констант не является единичным; в табл. 1 собраны значения констант диссоциации данной двухосновной кислоты в различных растворителях и мицеллярных средах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Тенденция к существенному сближению значений K_{a1} и K_{a2} прослеживается отчетливо (здесь, как и во всей статье, мы не указываем температуры опытов; как правило, результаты получены при стандартной (25°C) либо при комнатной температуре). Таким образом, для органических кислот склонных к таутомерным перегруппировкам, каковыми являются фталеиновые и флуоресцеиновые индикаторные красители, инверсия или, по крайней мере, существенное сближение значений pK_{a1} и pK_{a2} показаны достаточно надёжно.

Поэтому логично перейти к описанным в литературе количественным закономерностям, регулирующим соотношение констант ступенчатой диссоциации органических кислот. Но, поскольку речь идёт о двухосновных кислотах, и диссоциация разных функциональных групп может в общем случае приводить к образованию анионов различного строения, необходимо вначале рассмотреть детальную (с учётом возможной таутомерии) схему протолитических равновесий, хотя бы для простейшего случая.

ДЕТАЛЬНАЯ СХЕМА РАВНОВЕСИЙ И МИКРОКОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ.

Наличие нескольких (как минимум, двух) ионизирующихся групп автоматически приводит к существованию продуктов ионизации в виде равновесной смеси таутомеров. Поэтому брутто-схеме диссоциации многоосновной кислоты, например H_2A , соответствует детальная схема равновесий, в которой так называемые микроконстанты, k , соответствуют частным равновесиям (схема 6).

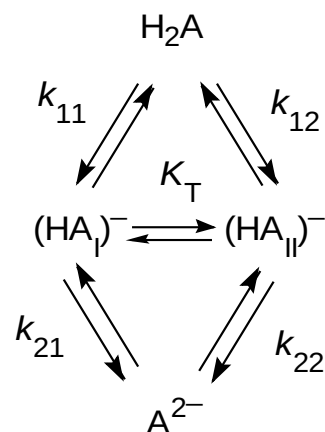


Схема 6. Диссоциация двухосновной кислоты

Отсюда нетрудно вывести соотношения (5) и (6):

$$K_{a1} = k_{11} + k_{12} \quad (5)$$

$$K_{a2}^{-1} = k_{12}^{-1} + k_{22}^{-1} \quad (6)$$

Т а б л и ц а 1

Значения показателей констант диссоциации 2,7-дихлорфлуоресцеина и разности ($pK_{a2} - pK_{a1}$) в различных средах^{1,2}

Растворитель,	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{a2} - pK_{a1}$
Вода [48]	4.00±0.10	5.19±0.06	1.19
52 % этанола [47]	5.67±0.08	6.35±0.05	0.68
91 % этанола [49]	7.51±0.05	7.52±0.05	0.01
64% 1,4-диоксана [50]	8.05±0.03	8.24±0.12	0.19
Метанол [51]	9.6±0.2	9.8±0.2	0.2
33 % ацетона [48]	6.03±0.04	6.40±0.04	0.37
52 % ацетона [48]	7.0±0.1	7.8±0.2	0.8
73 % ацетона [48]	8.6±0.2	8.4±0.1	-0.2
90 % ацетона [52]	10.3±0.1	10.4±0.1,	0.1
91 % ДМСО [53]	7.70±0.04	7.77±0.03	0.07
ДМФА ³ , 0.013 М воды, 0.04 М метанола, 1.5 % об. бензола [44]	10.4±0.2	13.2±0.1	2.8
Обращённая микроэмульсия на основе аэрозоля ОТ в <i>n</i> -октане, число гидратации $W = 20$, ионная сила водной фазы 0.05 М [54]	6.00±0.10 ⁴	7.17±0.10 ⁴	1.17
Прямая микроэмульсия бензол- <i>n</i> -пентанол-цетилтриметиламмоний хлорид, ионная сила 1.00 KCl. [55]	5.21±0.05 ⁴	5.12±0.05 ⁴	-0.09
Мицеллы <i>N</i> -цетилпиридиний хлорида, ионная сила 0.05 М [56]	3.58±0.08 ⁴	3.70±0.12 ⁴	0.12
Мицеллы цетилтриметиламмоний хлорида, ионная сила 4.00 М [57]	5.50±0.034	5.79±0.05 ⁴	0.29
Мицеллы неионного ПАВ нонилфенола-12, ионная сила 0.05 М [58]	6.08±0.084	5.54±0.07 ⁴	-0.54
Бензол-этанол-вода (47: 47:6 по массе), ионная сила 0.002 М [47]	9.23±0.08	8.22±0.08	-1.01

П р и м е ч а н и я. ¹Все значения получены при помощи спектрофотометрического метода; ²термодинамические значения, если специально не указано; ³*N,N*-диметилформамид; ⁴в организованных растворах – мицеллярных растворах ПАВ и микроэмульсиях – определяются так называемые кажущиеся (apparent) константы.

Здесь k_{11} , k_{12} , k_{21} и k_{22} – константы соответствующих частных равновесий, или микроконстанты, K_T – константа таутомерного равновесия, которую можно выразить через микроконстанты:

$$K_T = \frac{[HA_{II}^-]}{[HA_I^-]} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad (7)$$

(коэффициенты активности приняты ради упрощения равными единице).

Подобные соотношения были выведены и проанализированы уже в самых ранних работах [59–63]. Причём двухосновная кислота может быть, например, катионной ($H_2A^+ \rightleftharpoons HA \rightleftharpoons A^-$); соотношения констант и микроконстант диссоциации от этого не изменяются.

Особенно подробно исследована проблема состояния в водных растворах аминокислот, существующих в виде катиона, в целом незаряженной формы и аниона [62–65]. Так, в случае алифатических аминокислот, например, глицина, доминирующей незаряженной формой в водном растворе является так называемый цвиттер-ион $^+H_3N-CH_2-COO^-$, а значения pK_{a0} и pK_{a1} равны соответственно 2.35 и 9.78 [66]. Причиной является соотношение соответствующих значений pK : аммониевая группа диссоциирует гораздо слабее, чем карбоксильная. В то же время для ароматических аминокислот доли цвиттерионного и молекулярного таутомеров могут быть соизмеримыми [66–74], что обусловлено гораздо меньшей основностью аминогруппы ароматического кольца по сравнению с алифатическими аминосоединениями. Это с неизбежностью ведёт к возникновению в растворах равновесных смесей таутомеров при близких значениях pK , что имеет место, например, в случае цистеина, содержащего помимо amino- и карбоксильной группы ещё и группу SH.

В литературе накоплена обширная информация о микроконстантах диссоциации разнообразных органических соединений [75–78]. Подобные данные имеются не толь-

ко для аминокислот, но и для аминароновых кислот [69], для карбоксильных производных пиридина [79], нитропроизводных триазола [80], гидроксипроизводных урацила [81], лимонной кислоты [82], производных цистеина [83], цефалоспорины [84], аминозамещённых амидов оксиминоуксусной кислоты [85], дигидроксибензилпропионовой кислоты и дигидроксибензилаланина [86], дигидроксибензилмасляной и дигидроксибензойной кислот [87], метилмеркаптопиперидина [88], производных 9-акридинтиона [89], антрахиноновой кислоты и её производных [90], 8-оксогуанина [91] и для многих других соединений.

Но нужно иметь в виду, что схема 6 относится к числу наиболее простых. Если возможно существование нескольких таутомеров как нейтральной, так и моноанионной и дианионной форм, то соотношения типа (4), (5) резко усложняются. Так, для красителей ряда фталеинов и сульфопфталеинов подобный подход был реализован ещё в начале прошлого столетия [92]. Далее схема равновесий этих и родственных им соединений рассматривалась Шварценбахом [93–95]. Можно привести примеры развития этих исследований для фталеинов [35–40]; схема 7, более сложная, чем схема 6, иллюстрирует разнообразные структуры таутомеров фенолфталеина. В случае сульфопфталеинов введение в их молекулы нитрогрупп создаёт дополнительные осложнения при исследовании соответствующих равновесий [96, 97].

Анализ протолитических равновесий в растворителях различной природы в терминах микроконстант выполнен и для флуоресцеиновых красителей [44, 45, 98]. Детальная схема протолитических равновесий флуоресцеина существенно усложняется при введении в арильный цикл аминогруппы; способность последней к присоединению протона не только прибавляет ещё одну ступень кислотно-основного равновесия, но и резко увеличивает число теоретически возможных таутомеров катиона, нейтральной

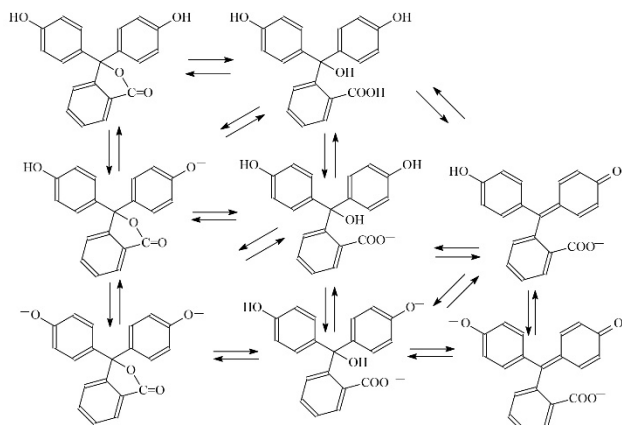


Схема 7. Детальная схема протолитических равновесий фталеинов; превращение в катион в сильнокислой среде и в трёхзарядный анион – в сильнощелочной – не показано.

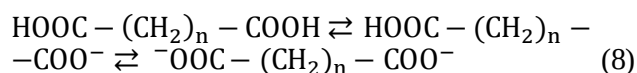
формы и аниона. Определению констант диссоциации и анализу таутомерного состава сопряжённых форм 4'- и 5'-аминофлуоресцеинов в водных и водно-этанольных растворах посвящено специальное спектрофотометрическое исследование [99]. Но даже введение в молекулу флуоресцеина заместителей, непосредственно не участвующих в присоединении или отдаче протона, может кардинально изменить характер равновесий. Это относится, в частности, к 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеину и другим нитрофлуоресцеинам [100–103].

В то же время как микроконстанты диссоциации, так и константы таутомерного равновесия могут быть определены, строго говоря, лишь при условии экстратермодинамических допущений, хотя последние вполне обоснованы в случае значительного различия кислотности (основности) таутомеров. Обычными приемами являются этерификация кислотных групп или/и анализ электронных спектров поглощения для приближенной оценки долей таутомеров.

Подытоживая рассмотренные выше данные, можно констатировать, что в литературе всё же есть примеры сильного сближения значений K_{a1} и K_{a2} и даже инверсии $K_{a1} < K_{a2}$. Между тем имеются работы, в которых развита теория, объясняющая и предсказы-

вающая соотношение между указанными константами для некоторых простых случаев. Рассмотрим такие подходы ниже.

ПОПЫТКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ СООТНОШЕНИЯ K_{a1} И K_{a2} . ДИКАРБОКСИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ. Анализ соотношения значений pK_{a1} и pK_{a2} ступенчатой диссоциации органических кислот удобно начать с рассмотрения алифатических дикарбоксильных кислот $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ в терминах схемы 6. Представленное ниже уравнение описывает диссоциацию идентичных функциональных групп:



Прежде всего, здесь необходимо принять во внимание статистический фактор. Так, если две одинаковые бесконечно удалённые друг от друга кислотные группы диссоциируют независимо и $k_{11} = k_{12} = k_{21} = k_{22} = k$, то справедливы соотношения:

$$pk = pK_{a1} + \log 2 = pK_{a1} + 0.301; \quad (9)$$

$$pK_{a2} - pK_{a1} = \log 4 = 0.602. \quad (10)$$

Таким образом, если необходимо оценить влияние заместителя COOH на константу диссоциации карбоксильной группы в 4-карбоксибензойной кислоте, то значение pK_{a1} этой кислоты необходимо увеличить на 0.301.

Далее, очевидно, что наличие отрицательного заряда на анионе должно в общем случае препятствовать отщеплению второго протона с образованием еще одного отрицательного заряда, так как трудно себе представить в реальных молекулах полную независимость двух ионизирующихся групп. Это было подмечено давно [104–106], и ранние представления Бьеррума [105] были развиты Вестхаймером, Кирквудом, Хиллом, Тэнфордом и другими исследователями [62, 107–112].

Детальное рассмотрение данной проблемы имеется в книге Верещагина [113].

Влияние заряженной группы на отщеп-

ление оставшегося лабильного протона в ионе HA^- можно предсказать количественно. Ориентировочную оценку электростатического вклада достаточно удаленной заряженной группы, δpK_a , в значение pK_a не сопряженной с ней диссоциирующей группы даёт уравнение, которое справедливо будет называть уравнением Бьеррума – Кирквуда – Вестхаймера:

$$\delta pK_a = \frac{e^2 N_A}{2.302RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \frac{1}{\epsilon_{\text{eff}} r}, \quad (11)$$

здесь ϵ_{eff} – эффективное значение относительной диэлектрической проницаемости в области силовых линий электрического поля заряженной группы, проходящих как через остальную часть молекулы, так и через прилегающие молекулы растворителя, r – расстояние между заряженной и диссоциирующей группами. Таким образом, можно ожидать зависимости величины δpK_a от свойств растворителя [114–116].

Имеющиеся в литературе очень точные значения показателей констант диссоциации дикарбоксильных кислот [117] позволяют проверить соотношения (10) и (11). Из данных, представленных в табл. 2, видно, как по мере удаления карбоксильных групп друг от друга разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ действительно приближается к 0.60:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = \log 4 + \delta pK_a \quad (12)$$

Т а б л и ц а 2

Термодинамические значения констант диссоциации дикарбоксильных кислот $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ в воде при 25 °C [117]

n	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{a2} - pK_{a1}$
0	1.271	4.266	2.995
1	2.826	5.696	2.870
2	4.207	5.635	1.428
3	4.344	5.420	1.076
4	4.418	5.412	0.994
5	4.484	5.424	0.940
6	4.512	5.404	0.892

При этом статистический фактор создаёт предел ($pK_{a2} - pK_{a1} = 0.60$), ниже которого в данном случае разность показателей констант диссоциации быть не может.

Иногда структура сложной молекулы такова, что расчётным путём не удаётся разделить значения констант диссоциации двух карбоксильных групп. Например, для комплекса рутения, представленного на схеме 8, при помощи спектрофотометрического метода в воде при 25 °C определена только сумма $pK_{a1} + pK_{a2} = 5.50 \pm 0.05$ [118].

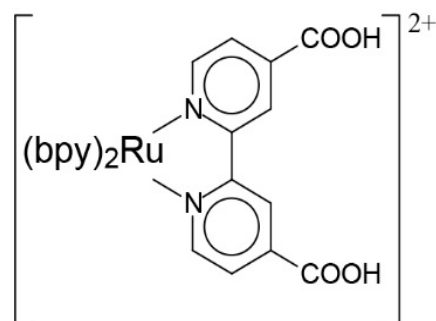


Схема 8. Комплекс $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(2,2'\text{-bpy-4,4'-(COOH)})$: дикарбоновая катионная кислота [118].

Параллельно с развитием этих представлений в работах Кирквуда, Вестхаймера и других авторов [119–121] формировался современный взгляд относительно влияния на значения pK_a заместителей в общем случае, а не только групп, несущих заряд. При этом вместо отсутствующего заряда заместителя вводится в рассмотрение его дипольный момент [122]. Таким образом, исследование влияния заряда ионизированной группы на отщепление протона от другой группы может рассматриваться как предпосылка для $\rho\sigma$ -анализа влияния заместителей в ароматическом кольце, введённого Гамметом [122].

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ РАССМОТРЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ. Наряду с успешным для большинства кислот объяснением значений ($pK_{a2} - pK_{a1}$) наблюдаются и аномалии. Особенно глубоко эта проблема рассмотрена в литературе для некоторых карбоксильных кислот и их производ-

водных. Причём, в противоположность инверсии констант, здесь речь идёт о сильном расхождении значений pK_{a1} и pK_{a2} . Так, в водном растворе для диэтилмалоновой кислоты разность показателей констант диссоциации оказывается равной 5.08, а для малеиновой 4.42. По сравнению с данными табл. 2 это очень высокие значения. Дальнейшие исследования выявили, что в такой дополнительной стабилизации аниона HA^- , приводящей к росту разности $pK_{a2} - pK_{a1}$ дикарбоксильных кислот, существенную роль играют внутримолекулярные водородные связи [111, 123–129]. Известно также, что на кислотно-основные свойства соединений оказывают влияние и конформационные изменения [130]. Другой пример: разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ для *m*- и *n*-карбоксибензойных кислот составляет 1.00 и 0.90 соответственно, в то время как для *орто*-производного – 2.46. Общеизвестным примером влияния внутримолекулярной водородной связи является аномально высокое значение pK_{a2} салициловой кислоты даже в водном растворе: стабилизация однозарядного аниона за счёт связи $OOC^- - HO$ резко (на два порядка) ослабляет кислотную силу фенольной группы.

Естественно, ситуация усложняется при наличии нескольких заряженных групп, особенно если эти заряды противоположны по знаку [131]. Тэнфорд приложил теорию Кирквуда к кислотно-основным равновесиям протеинов, рассматривая модель многоосновной кислоты в форме непроницаемой сферы [132, 133]. Ряд работ был посвящён развитию представлений Хилла, Кирквуда и Вестхаймера для титрования полиэлектролитов [134, 135].

Что касается влияния растворителя, то, исходя из уравнения (11), можно предположить, что при переходе от воды к менее полярным растворителям по мере снижения значения ε_{eff} будет увеличиваться значение δpK_a [136]. В частности, это было надёжно подтверждено для случая дикарбоксильных кислот в этаноле [137].

Значения констант диссоциации малоновой, янтарной и диметилмалоновой кислот в ДМФА были определены Ролетто и Жилларом [138]. Разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ составила 13.0, 9.5 и 13.2 соответственно. В воде и этаноле эти значения заметно ниже; так, для малоновой кислоты они равны 2.84 и 4.94 в этих двух гидроксилсодержащих растворителях.

Одной из возможных причин такого дифференцирования кислотности по первой и второй ступеням является слабая сольватация в растворителях, не являющихся донорами водородных связей (по Бордуэллу, НДВС-растворителях) карбоксилатных ионов, несущих локализованные заряды. Но уже упоминавшаяся выше роль внутримолекулярных водородных связей в НДВС-растворителях, очевидно, возрастает по сравнению с ситуацией в воде и спиртах.

Эффект увеличения разности $pK_{a2} - pK_{a1}$ в полярных НДВС-растворителях был давно известен химикам-аналитикам [139]: в таких растворителях внутримолекулярные водородные связи в моноанионах только усиливаются, особенно в растворителях протонных, молекулы которых не могут быть сильными акцепторами водородной связи с группой $COOH$. Кольтгоф и Чантуни детально исследовали влияние растворителя на соотношение значений первой и второй констант диссоциации дикарбоксильных кислот [139–141]. В частности, они сопоставили значения констант диссоциации дикарбоксильных кислот в метаноле, ацетонитриле и ДМСО. Разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ существенно возрастает по сравнению со значением в воде; так, для янтарной кислоты она составляет 1.43 в воде, 2.4 в метаноле, 7.2 в ДМСО и 11.4 в ацетонитриле [141].

В упомянутых работах Кольтгофа и Чантуни были определены значения константы равновесия K' между двумя структурами моноаниона HA^- , а именно: образовавшим и не образовавшим внутримолекулярную водородную связь. С использованием формулы

Вестхаймера–Бенфи [123]:

$$K' = \frac{[\overline{\text{HA}}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_{a1}}{2K_a(\text{HE})} - 1 \quad (13)$$

где $K_a(\text{HE})$ – константа диссоциации метилового эфира данной кислоты, были оценены значения $\log K'$ в метаноле, 2-пропаноле, *трет*-бутаноле, ДМСО и ацетонитриле.

Они составили для малеиновой кислоты соответственно 2.1, 3.4, 4.8, 4.5 и 6.8, для малоновой 1.0, 1.34, 2.5, 2.76 и 4.4, и т.д. [141].

В другой работе [139] Кольтгоф и Чантуни провели ещё более тонкое исследование. Так, для моноанионов винных кислот рассмотрены пять возможных структур иона HA^- с внутримолекулярными водородными связями. Речь идёт об Н-связи COO^- с COOH , с OH и с обеими группами. В двух последних случаях вводятся ещё константы K^* и K'^* оцениваются с использованием констант диссоциации соответствующих эфиров. В случае сильных внутримолекулярных Н-связей в моноанионе разность $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$ увеличивается в НДВС-растворителях по сравнению с водой очень сильно. Так, для *мезо*-винной кислоты $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} = 1.6$ в воде и 9.6 в ацетонитриле, причём в последнем $\log(K' + K'^*)$ достигает значения 4.8, максимального в ряду исследованных дикарбоксильных кислот.

Впоследствии ещё более высокие значения искомой разности были получены в ДМСО методом ЯМР – спектроскопии для двух других дикарбоксильных кислот – 3,4-фурандикарбоксильной и 2,3-бицикло[1.2.2]гептадиендикарбоксильной [142]:

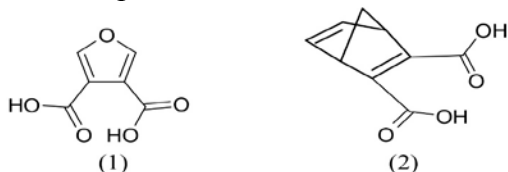


Схема 9. 3,4-Фурандикарбоксильная (1) и 2,3-бицикло[1.2.2]гептадиендикарбоксильная

кислоты.

В то время как в водном растворе для этих кислот значения разности $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$ равны 6.40 и 6.45 соответственно, в ДМСО они возрастают до 15.0 и 16.6 [142].

Эти примеры иллюстрируют увеличение разности $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$ для дикарбоксильных кислот. Но для двухосновных кислот другого химического строения влияние растворителя может свестись и к сближению констант ступенчатой диссоциации. Например, если первая константа диссоциации кислоты отвечает карбоксильной группе, а вторая – гидроксильной, то электростатический фактор и природа функциональной группы будут оказывать противоположное друг другу влияние. Сила карбоксильных кислот снижается при переходе от воды к неводным средам более заметно, чем фенолов, но фактор, описываемый уравнением (11), будет увеличивать $\text{p}K_{a2}$. В общем случае, в зависимости от природы диссоциирующих групп возможно не только увеличение, но и уменьшение разности $\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}$ при переходе от воды к неводным растворителям. Однако большинство описанных в литературе случаев инверсии имеют несколько иную причину.

Интересные закономерности в соотношении ступенчатых констант диссоциации наблюдаются для серии каликсааренов общей формулы:

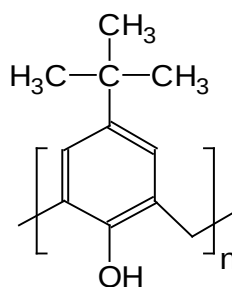


Схема 10. Молекулярная структура каликс[*n*]арена

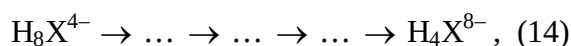
Уже давно было отмечено, что в соединении с $n = 4$ первый протон отщепляется чрезвычайно легко [22]. (Автор выражает благодарность академику НАН Украины В.И. Кальченко и доктору химических наук В.И. Бойко, обратившим его внимание на данный эффект.)

Первое значение $\text{p}K_a$ оказывается аномально низким. Это особенность цикли-

ческого соединения особенно заметна в сравнении с линейным аналогом – подандом. Считается, что образующийся однозарядный анион стабилизируется прочными внутримолекулярными Н-связями внутри узкого обода, на котором фиксированы остальные группы ОН, что подчёркивается эффектом повышения pK_a при последовательном метилировании групп ОН [22, 143]. В ацетонитриле для соединения с $n = 4$: $pK_{a1} = 19.06$, $pK_{a2} > 33$, при $n = 6$: $pK_{a1} = 15.59$, $pK_{a2} = 23.85$, $pK_{a3} > 33$, а при $n = 8$: $pK_{a1} = 17.20$, $pK_{a2} = 20.32$, $pK_{a3} > 33$ [144]. Между тем, для фенола в том же растворителе $pK_a \approx 27$ [145]. Ещё раньше потенциометрическое титрование *n*-трет-бутилкаликс[8]арена в бензонитриле гидроксидом тетраметиламмония позволило получить следующие оценки показателей констант диссоциации: $pK_{a1} = 17.42$, $pK_{a2} = 20.01$, $pK_{a3} = 27.0$ и $pK_{a4} = 30.4$ [146].

Роль внутримолекулярных водородных связей, стабилизирующих анион, образующийся при отщеплении первого протона, подчёркивается тем, что для линейных ареновых аналогов – подандов – подобной завышенной кислотности по первой ступени не наблюдается. В случае водорастворимых каликсаренов, содержащих группы SO_3^- , описаны сходные эффекты [143]: $pK_{a1} = 3.3$, $pK_{a2} = 12.3$, $pK_{a3} = 12.9$ и $pK_{a4} = 13.6$.

Сложный характер носят равновесия в водных и водно-органических растворах сульфатоалкилкаликс[4]резорцинаренов, подробно исследованных Амировым, Мустафиной и соавторами [147, 148]. Так, в водных растворах тетранатриевой соли сульфатометилкаликс[4]резорцинарена четыре значения pK_a , отвечающие ступенчатой диссоциации:



Найдены при помощи потенциометрического метода равными: 9.0 ± 0.08 , 9.3 ± 0.10 , 10.8 ± 0.30 и 10.6 ± 0.10 . Этот каликсарен в воде агрегирует при концентрациях свыше 0.004 моль/л, в то время как сульфатоамилка-

ликс[4]резорцинарен образует агрегаты даже в более разбавленных растворах. В этих и других работах авторов [147–149] определены константы диссоциации этих и подобных им каликсаренов также и в мицеллярных растворах неионных ПАВ, где каликсарены, связанные мицеллами, существуют в мономерной форме, причём как в мицеллярных, так и в водных растворах имеют место и более сложные протолитические равновесия, отчасти напоминающее гомоассоциацию.

Водорастворимые (чаще всего, содержащие ионные группы) каликсарены склонны образовывать в водных растворах агрегаты типа мицелл ионных ПАВ [150–160]. В частности, это было подтверждено и в работах автора настоящей статьи с сотрудниками [161–168]. Таким образом, мы подошли к рассмотрению кислотной диссоциации в коллоидных системах.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ КАК МНОГООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ: СПЕКТР ЗНАЧЕНИЙ pK_a . Особая группа многоосновных кислот (или оснований) возникает в некоторых гетерогенных системах, в том числе и в виде наноразмерных коллоидных объектов. В то время как в молекулах каликсаренов, представленных на схеме 10, на одном ободе собрано до восьми групп ОН, в макромолекулах полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты) ионизирующихся групп могут быть сотни. То же самое можно сказать о поверхности высокодисперсных кремнезёмов, содержащих огромное количество силанольных групп, о дендримерах с кислотными или основными терминальными группами, и т.д. Все такие системы представляют интерес с точки зрения соотношения значений pK_a .

Кислотно-основные свойства водорастворимых полиэлектролитов издавна исследовались с помощью рН-потенциометрического титрования [132, 134, 135, 169].

Используется в этом случае уравнение Гендерсона–Гассельбаха.

$$pK_a = pH + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} = pK_a^0 - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (15)$$

здесь α – степень диссоциации (степень оттитрованности) поликислоты; Ψ – электростатический потенциал поверхности клубка полиэлектролита относительно водной фазы при данном значении α ; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Характерной особенностью таких поликислот является зависимость экспериментально определяемого («кажущегося», apparent) значения pK_a от α .

Значение pK_a^0 , характеризующее кислотность индивидуальной группы, определяется либо экстраполяцией к $\alpha \rightarrow 0$, либо экранированием поверхностного заряда высокой концентрацией индифферентного электролита, например, 1 М NaCl.

Очевидно, что возникновение отрицательного заряда на поверхности клубка полиэлектролита вследствие кислотной диссоциации будет препятствовать диссоциации следующих кислотных групп, а появление заряда положительного – дальнейшему протонированию полиоснования. Это согласуется с уравнением (11). Указанные зависимости pK_a от α могут быть выражены очень сильно. Например, для карбоксиметилцеллюлозы в воде при увеличении α от 0.3 до 0.9 значение pK_a возрастает примерно на одну единицу [170].

Еще заметнее могут быть эффекты при титровании кремнезёмных систем: при нейтрализации геля SiO_2 раствором гидроксида кальция на фоне 0.1 М перхлората кальция значения pK_a силанольных групп по мере увеличения степени оттитрованности до 0.75 возрастают примерно на 2.5 единицы [171]. Вообще, зависимости такого рода многократно наблюдались как для диспергированных зёрен твердых ионитов, так и для суспензий модифицированных кремнезёмов [172–175].

В некоторых случаях при таком подходе обнаруживаются группы кислот, различающиеся по силе. Так, при потенциомет-

ческом титровании фульвокислоты в воде выявлены две группы центров: с pK_a 3.5 ± 0.2 и 6.3 ± 0.2 [176]. В этих случаях возникают проблемы взаимного влияния ионизирующихся групп, типичные для титрования многоосновных кислот [177, 178], и речь идет уже не об индивидуальных значениях констант диссоциации, а о «спектре» значений pK_a , то есть о распределении активных центров по значениям pK_a [179]. «Спектры» значений pK_a получены также на твердой поверхности различных оксидных материалов, минералов и катализаторов [179–182]. Например, для оценки распределения $F(K)$ констант протонирования основных центров ксерогелей кремнезёма, модифицированных анилином [175], была использована следующая зависимость:

$$\alpha([H^+]) = \int_0^{\infty} \theta^{local}([H^+], K) F(K) dK, \quad (16)$$

здесь $\alpha([H^+])$ – степень протонирования основных центров (изменяется от 0 до 1), $\theta^{local}([H^+], K)$ – локальная изотерма связывания протонов; K – константа протонирования.

Из более новых поликислотных систем можно назвать водные растворы детонационных наноалмазов, декорированных карбоксильными группами: как электрокинетический потенциал [183], так и флуоресценция в видимой и ближней ИК-области [184] отчётливо зависят от pH на широком интервале кислотности.

Особую группу образуют мицеллы, возникающие при самопроизвольной ассоциации мономерных поверхностно-активных кислот (оснований) в воде. В этом случае многоосновной кислотой является сама мицелла ПАВ, будучи при этом своеобразной комплексной частицей, находящейся в динамическом равновесии с мономерами ПАВ. Протолитическое поведение таких систем во многом напоминает титрование полиэлектролитов (или полиамфолитов) [169]. Электростатическое отталкивание одноименно

заряженных групп и возможное образование водородных связей будут вносить свой вклад в среднее значение pK_a . Это справедливо как для мицелл длинноцепочечных хлоридов алкиламмониев и алкилкарбоксилатов натрия [185], так и для бислоев подобных соединений [186] и их монослоев на границе раздела фаз вода/воздух [187].

В литературе описано титрование мицелл таких амфолитов, как оксид диметилдодecilамина и ему подобных [188–190], *N*-додecilиминодипропионовой кислоты [191], смешанных мицелл оксида алкилдиметиламина и олеата натрия [192], других pH-чувствительных смешанных мицелл ПАВ [193], полиэлектролитных мультислоев [194] и дендримеров с концевыми карбоксильными группами [195]. Перечень подобных сложных систем при необходимости может быть продолжен.

Детальный термодинамический анализ кислотно-основного титрования поверхностно-активных мицеллообразующих соединений дан Маедой [196, 197]. Распределение значений (спектр) констант кислотной диссоциации индикаторных красителей возможно в плёнках Ленгмюра–Блоджетт [198] и в желатиновых плёнках [199], а также для индикаторов, иммобилизованных на стеклянных подложках [200] либо ковалентно связанных с углеродными нанотрубками [201].

Но во всех рассмотренных выше коллоидных объектах – многоосновных кислотах – имеет место не инверсия, не сближение, а расхождение констант диссоциации одинаковых групп из-за электростатического фактора, предсказанного уравнениями (11) и (13) и подобными им. Сверх того, в мицеллах поверхностно-активных кислот и оснований возможна ассоциация образовавшихся ионов с соседними молекулами за счёт водородных связей, по типу $A^- \cdots HA$, что также затрудняет диссоциацию остающихся протонов. Аналогично на поверхности для модифицированных кремнезёмов возможно образование так называемых арочных структур.

СЛУЧАИ ИНВЕРСИИ В ИСТИННЫХ РАСТВОРАХ: $pK_{a1} > pK_{a2}$ Вернемся теперь к некоторым из упомянутых в начале статьи случаям инверсии констант, исследованным особенно подробно

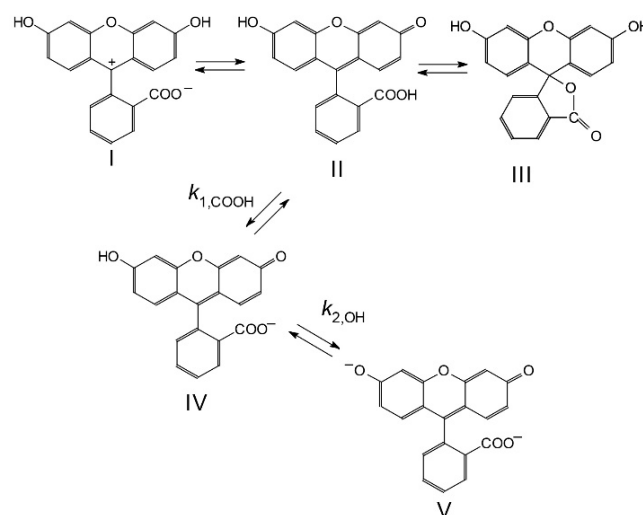


Схема 11. Протолитические равновесия флуоресцеина.

Речь пойдёт, в частности, о диссоциации флуоресцеина по первой и второй ступени (рис. 1). Схема 11 отражает с некоторыми упрощениями протолитические равновесия флуоресцеина в растворах.

При переходе от воды к органическим растворителям происходит сдвиг положения таутомерного равновесия от цвиттер-иона I (существующего практически только в водных растворах) и хиноида II к бесцветному лактону III. Разность показателей констант с учетом детальной схемы равновесий будет выглядеть следующим образом:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = pk_{2,OH} - pk_{1,COOH} + \log \alpha_{II}, \quad (17)$$

здесь α_{II} – доля хиноидного таутомера II в равновесной смеси с общей стехиометрической формулой H_2A . Моноанион HA^- флуоресцеина существует в растворах в виде структуры IV. Таким образом, значение pK_{a2} соответствует диссоциации гидроксильной группы ($k_{2,OH}$ на схеме 11). Константы диссоциации таких групп уменьшаются при пере

ходе от воды к органическим растворителям групп, к которым относится и $k_{1,\text{COOH}}$. В то же время положение таутомерного равновесия нейтральной формы с ростом содержания ДМСО либо ацетона в смешанном растворителе заметно смещается вправо (II $\rightarrow$ III). В итоге значения K_{a1} и K_{a2} постепенно сближаются, вплоть до инверсии [41, 43, 45] (рис. 1). В системах вода–этанол и вода–1,4-диоксан наблюдаются те же тенденции, но до инверсии дело не доходит [45].

Дифференцирование кислотности гидроксильной и карбоксильной групп приводит даже к тому, что в ДМСО и в других чистых НДВС-растворителях появляется небольшая фракция моноаниона HA^- с ионизированной фенольной группой O^- и с неионизированной группой COOH [202–204]. Но это уже не изменяет эффект инверсии констант.

Сдвиг положения таутомерного равновесия нейтральной формы, H_2A , играет решающую роль и в случае кислотно-основного поведения 2,7-дихлорфлуоресцеина в растворах (табл. 1, рис. 2). Причём наличие двух атомов галогена в ксантеновой части молекулы усиливает кислотность группы OH ; в неводных средах K_{a2} уже соответствует диссоциации группы COOH . В случае диссоциации красителя в смеси BEW, растворителе с достаточно низкой относительной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r = 12.8$) [47], свой вклад в инверсию констант при ионной силе 0.002 М вносит более резкое снижение pK_{a2} по отношению к термодинамическому значению, в соответствии с теорией Дебая–Хюккеля. Весьма вероятно, что ионная ассоциация двухзарядных ионов A^{2-} с катионами буферной смеси также дополнительно усиливает диссоциацию HA^- , смещая равновесие в сторону двухзарядного аниона.

Таким образом, мы имеем целое семейство систем краситель + растворитель, для которых можно наблюдать инверсию констант ступенчатой диссоциации.

Для красителей данного типа верным признаком вероятной инверсии констант яв-

не так резко, как константы карбоксильных является переход в электронных спектрах от A^{2-} к H_2A при варьировании pH. «Исчезновение» промежуточной формы HA^- говорит о её незначительном выходе в растворе даже при pH 0.5 ($pK_{a1} + pK_{a2}$). Но в этих случаях имеются области pH, где доля HA^- превышает долю молекул H_2A либо дианионов A^{2-} , и использование особенностей спектров равновесных форм в благоприятных случаях позволяет рассчитать обе константы. В неблагоприятных случаях приходится ограничиться расчётом лишь произведения двух констант или суммы $pK_{a1} + pK_{a2}$. Например, такое «исчезновение» формы HA^- имеет место для индикатора 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина в ДМСО [96, 97].

О подобной «неуловимости» моноанионов некоторых порфиринов сообщалось Березиным с сотрудниками: при протонировании в ацетонитриле удаётся зафиксировать лишь превращение H_2A непосредственно в H_4A^{2+} [205]. Это согласуется с упоминавшимися в начале настоящей статьи результатами [14, 15].

Сближение, практическое совпадение и даже инверсия значений констант ступенчатой диссоциации $\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{HA}^- \leftrightarrow \text{A}^{2-}$, отмечавшиеся для некоторых порфириновых соединений в ДМСО [19, 206, 207], в некоторых случаях зависит от температуры. Существенную роль играет как делокализация отрицательного заряда образующихся анионов по всей сопряженной системе [206], так и ассоциация этих анионов с катионами щелочных металлов [208, 209]. Впрочем, как уже было сказано выше, даже при полном совпадении значений k_{11} , k_{12} , k_{21} и k_{22} (схема 6) различие в значениях pK_{a1} и pK_{a2} за счёт статистического фактора сохраняется, поскольку спектрофотометрический и потенциометрический методы исследования позволяют непосредственно определять лишь брутто-константы, а не микроконстанты диссоциации. Вероятно, метод ЯМР наряду с определением значений брутто-констант, K_a [210,

211], может, вообще говоря, дать больше информации о микроконстантах [210, 212, 213].

Пример флуоресцеиновых красителей показывает роль таутомерии нейтральной формы, H_2A , в сближении констант ступенчатой диссоциации. Что касается аналогичного влияния сдвига положения таутомерного равновесия формы HA^- , то в этом случае иллюстрацией являются упоминавшиеся выше превращения 2-амино-4,5-бензо-6-оксо-1,3-оксазина (схема 3) [30] и 2-имино-2Н-пиридо [1,2-*b*][1, 2, 4] оксадиазола (схема 12) [28].

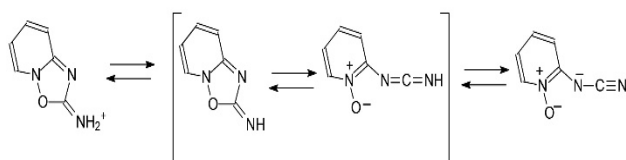


Схема 12. Протолитические равновесия в растворах 2-имино-2Н-пиридо [1,2-*b*][1, 2, 4] оксадиазола [28].

В сущности, такое размыкание устойчивого внутримолекулярного цикла на стадии перехода от H_2A^+ к HA по своим последствиям аналогично раскрытию лактонного цикла молекулярной формы флуоресцеина при переходе от H_2A к HA^- .

Заканчивая рассмотрение факторов, способствующих сближению констант ступенчатого протолитического равновесия в истинных растворах, следует отметить, что причины сближения значений констант могут быть самые разные. Например, недавно было установлено, что необычное сближение первых двух констант присоединения протона к молекуле криптанда «С24» (схема 13) связано с включением молекулы воды в полость макроцикла [214], что подтверждено данными кристаллографического анализа, позволившего выявить структуру $[H_2O @ H_3C_{24}](C_6H_2N_3O_7)_3 \cdot 3H_2O$.

В общем случае благоприятные условия для сближения и даже инверсии констант ступенчатой диссоциации создаёт дополнительная стабилизация форм H_2A и A^{2-} (увели-

чение pK_{a1} и уменьшение pK_{a2} , соответственно), а также дестабилизация формы HA^- . Эти условия могут быть созданы не только в водных и неводных растворах, но и в уже упоминавшихся выше растворах организованных. Последний термин был использован Хартли ещё в 1949 году применительно к структурам, возникающим в растворах мыл – коллоидных ПАВ [215]. Позднее развёрнутое определение организованным растворам дал Шинода [216], отнеся к ним мицеллярные растворы ПАВ, лиотропные жидкие кристаллы, дисперсии везикул, микроэмульсии и некоторые другие системы. Этот подход получил распространение [217] и в дальнейшем был развит Штыковым [218, 219] и другими авторами. Иногда наряду с лиофильными дисперсными системами к организованным растворам относят и растворы макроциклических реагентов, таких как каликсарены, циклодекстрины и т.п.

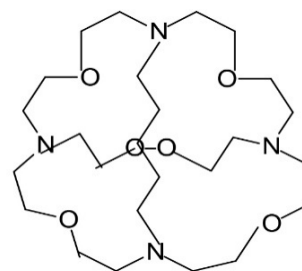


Схема 13. Криптант С24 [214].

ИНВЕРСИЯ КОНСТАНТ В ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ. В табл. 1 уже был представлен пример инверсии констант диссоциации 2,7-дихлорфлуоресцеина в мицеллах неионного ПАВ нонилфенола-12. Все три равновесные формы красителя, H_2A , HA^- и A^{2-} связаны псевдофазой, и спектральные эффекты в целом напоминают таковые в системе BEW.

Но в организованных растворах возможен ещё и особый вид инверсии констант ступенчатой кислотно-основной диссоциации. Речь идёт об избирательном связывании псевдофазой нейтральной формы H_2A , при полном или значительном отсутствии связы-

вания анионных форм, остающихся, таким примером такого характера равновесий является поведение двухосновной кислоты: индикатора тимолфталейна ($H_2A \rightleftharpoons HA^- \rightleftharpoons A^{2-}$) в суспензии липосом фосфолипидов и в мицеллярных растворах анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия и неионного нонилфенола-12 [220–222]. Данные, собранные в табл. 3, показывают принципиальное различие в соотношении констант ступенчатой диссоциации в суспензии липосом (использовалась смесь фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина в соотношении 18:1) и мицеллярных растворах анионного ПАВ, с одной стороны, и растворах катионного и неионного ПАВ – с другой.

Таблица 3
Значения pK_a ступенчатой диссоциации тимолфталейна в различных средах, ($I = 0.05$ М, 25 °С [220–222])

Среда	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{a1} + pK_{a2}$
Вода (8 % C_2H_5OH)	9.8	9.6	19.4 ± 0.1
Липосомы фосфолипидов, $9 \cdot 10^{-4}$ М	≈ 13	≈ 10	23.2 ± 0.2
Додецилсульфат натрия, 0.01 М	≈ 12	≈ 10	22.1 ± 0.1
Нонилфенол-12, 0.02 М	11.59 ± 0.04	11.90 ± 0.07	23.5 ± 0.1
Цетилтриметиламмоний бромид, 0.01 М	9.22 ± 0.08	10.26 ± 0.11	19.5 ± 0.2

Значения pK_a определены при помощи спектрофотометрического метода; в случае мицелл ПАВ и липосом они относятся к категории кажущихся (см. примечание к табл.1). Как обычно в спектрофотометрических исследованиях, в рассматриваемых системах концентрация индикаторного красителя была порядка 10^{-5} М. Нейтральная форма тимолфталейна существует в растворах в виде бесцветного лактона, в случае моноанионной формы также преобладает лактон (схема 7). Интенсивно поглощает свет

образом, в объёмной (водной) фазе. Ярким лишь синий дианион A^{2-} .

В электронных спектрах поглощения наблюдается переход от нейтральной формы к дианионной, при этом отдельное определение обеих констант невозможно, и приходится ограничиться определением суммы $pK_{a1} + pK_{a2}$ (табл. 3). В мицеллярных растворах катионного и неионного ПАВ удаётся определить эти константы отдельно.

Интервал перехода окраски индикатора по сравнению с водой в липосомах уменьшается почти до 0.5 ед. рН соответственно (рис. 3). Такой аномально узкий интервал перехода окраски индикатора также является указанием на необычное соотношение значений констант ступенчатой диссоциации.

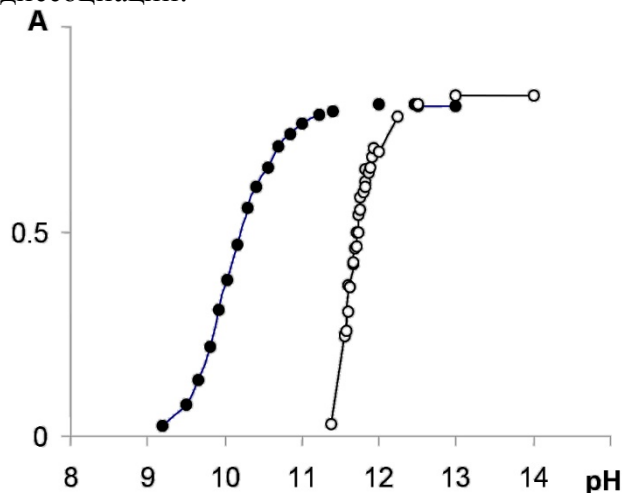


Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов тимолфталейна при 595 нм от pH. Сплошные и полые кружки – водный раствор с 8 % этанола, ионная сила 0.20 М, и суспензия фосфолипидов (0.0009 М), ионная сила 0.05 М соответственно.

Нейтральная форма индикатора связывается псевдофазой во всех случаях, что подтверждается стабильностью растворов формы H_2A в присутствии мицелл и липосом (тимолфталейн не выпадает в осадок), в то время как в чистой воде при $pH < 9$ растворимость нейтральной формы индикатора резко снижается.

Далее, мицеллами анионного ПАВ (табл. 3) связывается практически только нейтральная форма. С помощью диализа суспензии фосфолипидов было доказано, что дианион тимолфталейна A^{2-} липосомами не связывается [206]. При этом, если связывается только одна нейтральная форма, то возрастает значение pK_{a1} , а значение pK_{a2} остается таким, как в воде. Принимая это значение равным ≈ 10 , из суммы $pK_{a1} + pK_{a2}$ получаем $pK_{a1} \approx 13$ и 12 в суспензии липосом и в мицеллярном растворе анионного ПАВ, соответственно. Тогда неудивительно, что промежуточная форма HA^- , существующая в случае тимолфталейна преимущественно в виде бесцветного лактонного таутомера, «неуловима» при спектрофотометрическом исследовании, ведь при указанном соотношении констант ее максимальный выход в растворе будет составлять 2–5 % от общей концентрации.

Мицеллами катионного ПАВ связывается не только молекулярная форма индикатора, но также одно- и двухзарядный анионы. В результате значение pK_{a1} заметно ниже pK_{a2} (табл. 3).

Избирательное связывание нейтральной формы индикатора может рассматриваться как модель избирательной сольватации в водно-органических растворителях.

В упомянутой в начале настоящей статьи работе [37] инверсия констант диссоциации фенолфталейна, ковалентно связанного с полостью циклодекстрина, имеет, по-видимому, ту же причину. Действительно, для флуоресцеина, нековалентно связанного с β -циклодекстрином, $pK_{a1} = 5.08 \pm 0.03$ и $pK_{a2} = 6.35 \pm 0.02$ (при ионной силе 0.05 М, 0.0086 М β -циклодекстрина) [223]. Разность составляет 1.35, а в воде для термодинамических констант $pK_{a2} - pK_{a1} = 6.80 - 4.45 = 2.35$. И здесь причиной является стабилизация лактонного таутомера молекулярной формы флуоресцеина. Подобных же эффектов можно ожидать и для растворов кукурбитурилов.

ВЫВОДЫ. Для констант ступенчатой

диссоциации кислот H_2A в большинстве случаев выполняется соотношение $pK_{a1} < pK_{a2}$. Для небольших молекул неорганических кислот существенную роль при этом играет электростатический фактор: возникновение заряда препятствует дальнейшей ионизации с образованием нового заряда того же знака. Для органических кислот три фактора в общем случае способствуют указанному выше соотношению: электростатический фактор, внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие однозарядный анион, а также статистический фактор, который четко выражен в случае кислот с одинаковыми функциональными группами.

Очевидно, что благоприятные условия для сближения и даже инверсии констант ступенчатой диссоциации создаёт дополнительная стабилизация форм H_2A и A^{2-} (увеличение pK_{a1} и уменьшение pK_{a2} соответственно), а также дестабилизация формы HA^- .

Существует большое разнообразие дисперсных систем, являющихся в растворах поликислотами или полиоснованиями благодаря наличию большого количества соответствующих функциональных групп. Сюда относятся полиэлектролиты, мицеллы функциональных ПАВ, функционализированные и нефункционализированные кремнезёмные частицы, другие оксидные системы и многие другие объекты. Однако во всех этих системах, как и в случае каликсаренов с кислотными группами, расположенными на одном ободе, электростатические эффекты, внутримолекулярные водородные связи и статистический фактор работают в направлении увеличения различий в значениях констант ступенчатой диссоциации.

В истинных растворах, как стало понятным, в частности, на примере флуоресцеиновых соединений, наиболее кардинальным фактором являются таутомерные перегруппировки. Так, в органических средах, особенно в НДВС-растворителях, нейтральная форма H_2A очень стабильна благодаря доминированию устойчивого (термодинами

чески выгодного) лактонного таутомера, явне о термодинамических, а о смешанных или концентрационных константах диссоциации, особенно в органических средах, то вспомогательными факторами могут служить как ассоциация с противоположно заряженными ионами, так и влияние ионной силы на значения ионных коэффициентов активности способны сблизить значения pK_{a1} и pK_{a2} , поскольку можно ожидать, что оба эти эффекта в большей мере должны стабилизировать ион A^{2-} . Сильная делокализация заряда в симметричном ионе A^{2-} и сольватация такого иона полярными НДВС-растворителями по типу диполь-дипольного взаимодействия также способствует сближению значений констант, судя по данным Березина с сотрудниками для соединений порфиринового ряда.

Избирательное связывание различных равновесных форм многоосновных кислот, в частности, нейтральных форм фенолфталеина и тимолфталеина, псевдофазой мицелл ПАВ либо липосомами фосфолипидов, вызывает отчетливую инверсию кажущихся констант диссоциации, хотя в этом случае речь идет о межфазном равновесии.

Автор выражает благодарность кандидату химических наук Д.В. Самойлову за обсуждение проблем, связанных с константами диссоциации органических кислот в растворах.

БАГАТООСНОВНІ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ: ЧИ МОЖЛИВА ІНВЕРСІЯ КОНСТАНТ СТУПІНЧАТОЇ ДИСОЦІАЦІЇ?

М. О. Мчедлов-Петросян

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна

*e-mail: mchedlov@karazin.ua

Розглянуто питання співвідношення значень констант ступінчастої дисоціації кислот у розчинах. Особливу увагу приділено проблемі близьких констант дисоціації і можливості інверсії констант, наприклад, $K_{a1} < K_{a2}$ (або $pK_{a1} > pK_{a2}$)

ляючогося слабкої кислотою. Если речь идет для рівноваг $H_2A \rightleftharpoons HA^- \rightleftharpoons A^{2-}$, $H_2A^+ \rightleftharpoons HA \rightleftharpoons A^-$ або $H_2A^{2+} \rightleftharpoons HA^+ \rightleftharpoons A$. Послідовно розглянуто рівноваги неорганічних та органічних кислот. Обговорено окремі випадки інверсії констант. Зокрема, такі співвідношення інколи спостерігаються в ряду флуоресцеїнових та фталеїнових сполук, а також для порфіринів. В останньому випадку, як і в деяких інших, кислотно-основні реакції перебігають відносно повільно.

Представлено огляд існуючих в літературі підходів до оцінки співвідношення K_{a1} та K_{a2} , які враховують детальну схему рівноваг, мікроконстанти дисоціації, статистичний та електростатичний чинники, а також роль внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Показано різноманіття факторів, які сприяють додатковій стабілізації форм H_2A (або H_2A^+ чи H_2A^{2+}) та A^{2-} (або A^- чи A) та дестабілізації форми HA^- (або HA чи HA^+), у тому числі сольові ефекти та іонна асоціація з протиіонами. Розглянуто особливості багатоступінчатих протолітичних рівноваг у розчинах макроциклічних сполук (каліксаренів, порфіринів, криптантів). Своєрідним типом багатоосновних кислот є дисперсні системи (поліелектроліти, міцели функціоналізованих ПАВ, моношари, силікати та модифіковані силікати, інші оксиди, наноалмази, декоровані карбоксильними групами). В цьому випадку внаслідок впливу іонізованих функціональних груп на неіонізовані спостерігається «спектр» pK_a .

Показано, що незвичайне співвідношення констант $K_{a1} < K_{a2}$ може бути обумовлено цілою низкою факторів, з яких найбільш суттєвими є тавтомерні перегруповування в істинних розчинах і вибіркове зв'язування різних рівноважних форм у розчинах організованих, тобто в міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин, суспензіях ліпосом фосфоліпідів і подібних їм системах.

К л ю ч о в і с л о в а: багатоосновні кислоти, дисоціація в розчинах, співвідношення між константами, статистичний фактор, електростатичний фактор, тавтомерія, організовані розчини, інверсія констант ступінчастої дисоціації.

POLYPROTIC ACIDS IN SOLUTION: IS THE INVERSION OF THE CONSTANTS OF STEPWISE DISSOCIATION POSSIBLE?

N. O. Mchedlov-Petrosyan
V. N. Karazin Kharkov National University, Svoboda
sq. 4, 61022, Kharkov, Ukraine
*e-mail: mchedlov@karazin.ua

The paper is devoted to the problem of the ratio of the constants of stepwise dissociation of polyprotic acids in solution. Special attention is paid to the problem of close dissociation constants and in particular to the possibility of the inversion of constants, for example, $K_{a1} < K_{a2}$ (or $pK_{a1} > pK_{a2}$) for equilibria $H_2A \rightleftharpoons HA^- \rightleftharpoons A^{2-}$, $H_2A^+ \rightleftharpoons HA \rightleftharpoons A^-$ or $H_2A^{2+} \rightleftharpoons HA^+ \rightleftharpoons A$. Equilibria of inorganic and organic acids are successively considered. Some cases of inversion are considered. In particular, such relations are sometimes observed for fluorescein and phthalein compounds, and for porphyrins. In the last case, as well as in some other systems the acid-base reactions proceed relatively slow.

An overview of approaches to estimation of the K_{a1}/K_{a2} ratio is presented. Namely, these approaches use the concepts of the detailed equilibrium scheme, dissociation microconstants, statistical and electrostatic factors, and the influence of intramolecular hydrogen bonds. The variety of reasons for additional stabilization of the forms H_2A (or H_2A^+ , or H_2A^{2+}) and A^{2-} (or A^- , or A) and destabilization of the form HA^- (or HA , or HA^+) is regarded, including salt effects and ionic association. Peculiarities of stepwise protolytic equilibria of macrocyclic compounds, such as calixarenes, porphyrins, and cryptands, are considered. Dispersed systems such as polyelectrolytes, micelles of functionalized surfactants, monolayers, silica and modified silica, other oxides, nanodiamonds decorated by carboxylic groups, represent a peculiar type of polyprotic acids. In this case, a "spectrum" of pK_a values appears because of influence of ionized functional groups on the properties of un-dissociated ones.

It was demonstrated that such unusual ratio of constants, $K_{a1} < K_{a2}$, may be caused by a set of factors, among which most important are (i) the tautomerism in true solutions and (ii) selective binding of different equilibrium forms in organized solutions, i.e., in micellar solutions of surfactants, suspensions of phospholipid liposomes, and related systems.

Key words: polyprotic acids, dissociation in solution, relation between the constants, statis-

tical factor, electrostatic factor, tautomerism, organized solutions, inversion of the constants of stepwise dissociation.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ходаков Ю.В.* Элементы электростатической химии. –М.; Л.: Госхимтехиздат ОНТИ, 1934.
2. *Domingo P.L., Garcia B., Leal J.M.* Acid-base behaviour of the ferrocyanide ion in perchloric acid media potentiometric and spectrophotometric study // *Can. J. Chem.* -1987. -**65**, № 3. -P. 583–589.
3. *Цай Ш.* Уравнение для расчета силы водородных кислот // *Хуасюэ Тунбао.* -1983. -№ 2. -С. 15–16.
4. *Kossiakoff A., Harker D.* The Calculation of the Ionization Constants of Inorganic Oxygen Acids from their Structures // *J. Amer. Chem. Soc.* -1938. -**60**, № 9. -P. 2047–2055.
5. *Hill T.L.* A Simple Approximate Relation between Successive Dissociation Constants of Symmetrical Inorganic Oxygen Acids // *Ibid.* -1943. -**65**, № 8. -P. 1564–1566.
6. *Greenberg S.A.* Thermodynamic Functions for the Solution of Silica in Water // *J. Phys. Chem.* -1957. -**61**, № 2. -P. 196–197.
7. *Svensson I.L., Sjöberg S., Ohman L.-O.* Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* -1986. -**82**, № 12. -P. 3635–3646.
8. *Heitanen S., Sillen L.G.* Studies of the hydrolysis of metal ions. II. The hydrolysis of the Mercury (II) ion Hg^{2+} // *Acta Chem. Scand.* -1952. -**6**. -P. 747–758.
9. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В.* / В: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. –Л.: Химия, 1964.
10. *Schwarzenbach G., Sulzberger R.* Zwei Protonen in einem Schritt // *Helv. Chim. Acta.* -1943. -**26**, № 2. -S. 453–459.
11. *Wittwer C., Zollinger H.* Der Zustand von Diazoverbindungen bei verschiedenem pH. Azokupplungen in stark alkalischem Medium // *Helv. Chim. Acta.* -1954. -**37**, № 7. -S. 1954–1968.
12. *Цоллингер Г.Л.* Химия красителей. –Л.: ГНТИ хим. лит. 1960.

13. Костромина Н.А., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А. Расчет констант равновесия в системе РЗЭ–глюконовая кислота по данным рН-метрического титрования // Вестн. ХГУ. -1989. -№ 340; Химия и термодин. коорд. соединений. -С. 62–65.
14. Hibbert F., Hunte K.P.P. Rates of Proton Transfer for *meso*-Tetraphenylporphyrin in 90% Dimethyl Sulphoxide–Water (v/v) // Chem. Commun. -1975. -P. 728–729.
15. Hibbert F., Hunte K.P.P. Kinetic and Equilibrium Studies of the Protonation of *meso*-Tetraphenylporphyrin in Dimethyl Sulphoxide–Water // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1977. -P. 1624–1628.
16. Aronoff S. Perchloric acid titrations of porphyrins in nitrobenzene // J. Phys. Chem. -1958. -**62**. -P. 428–431.
17. Baker H., Hambright P., Wagner L. Metal Ion Porphyrin Interactions. II. Evidence for the Nonexistence of Sitting Atop Complexes in Aqueous Solution // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 18. -P. 5942–5946.
18. Hambright P., Fleischer E. B. The Acid-Base Equilibria, Kinetics of Copper Ion Incorporation, and Acid-Catalyzed Zinc Ion Displacement from the Water- Soluble Porphyrin α , β , γ , δ -Tetra(4-N-methylpyridyl)porphine// Inorg. Chem. -1970. -**9**, № 7. P. -1757–1761.
19. Карасев В.В., Шейнин В.Б., Березин Б.Д. Исследование кислотной ионизации тетра(трет-бутил) фталоцианина в ДМСО // Тез. докл. V Всес. конф. по коорд. и физич. химии порфиринов. -Иваново, 1988. -С.136.
20. Streitwieser A., Swanson J.T. Carbon acidity. 64. First and second acidity constants for some indenyl and fluorenyl hydrocarbons: Coulombic effects in ion triplets. // J. Amer. Chem. Soc. -1983. -**105**, № 8. -P. 2502–2503.
21. Gyurcsik B., Gajda T., Nagy L., Burger K. Equilibrium and structural studies on proton and copper(II) complexes of N-D-gluconylglycine // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1992. -№ 19. -P. 2787–2792.
22. Araki K., Iwamoto K., Shinkai S., Matsuda T. “ pK_a ” of Calixarenes and Analogs in Nonaqueous Solvents // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1990. -**63**, № 12. -P. 3480–3485.
23. Walter R.I. Simultaneous Dissociation of Two Protons. The Acid–Base Equilibria of Porphyrins // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 15. -P. 3860–3862.
24. Scott J.J. The Acid–Base Equilibria of Porphyrins. Nonsimultaneous Dissociation of Two Protons Upheld // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 2. -P. 325–326.
25. Lewis E.S., Hanson M.P. The Reaction of Diazonium Salts with Nucleophiles. XII. Equilibria, Rates, and mechanisms in the Acidification of *anti*-Diazotates // J. Amer. Chem. Soc. -1967. -**89**, № 24. -P. 6268–6272.
26. Machackova O., Sterra V. Rate and equilibrium constants of the system diazonium ion, *syn*-, *anti*-diazohydroxide, *syn*-, *anti*-diazotate // Coll. Czech. Chem. Comm. -1973. -**37**, № 10. -P. 3313–3327.
27. Schwarzenbach G. Ein Indikator mit bemerkenswerten Eigenschaften // Helv. Chim. Acta -1943. -**26**, № 2. -S. 418–424.
28. Clarkson R., Dowell R.I., Taylor P.J. The reversible cation-anion isomerisation of 2-imino-2H-pyrido [1,2-b][1, 2, 4] thia(oxa)diazole hydrobromide // Tetrahedron Letters -1982. -**23**, № 4. -P.485–488.
29. Bowie R. A., Edwards P. N., Nicholson S. et al. Covalent Hydrates as Intermediates in Heterocyclic Rearrangements. Part 32 The Alkali-catalysed Transformations of 1,5-Diamino-1H-s-triazolo [1,5-c] quinazolinium Bromide // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II -1979. -P. 1708–1714.
30. Hegarty A.F., Bruice T.C. Acyl Transfer Reactions from and to the Ureido Functional Group. I. The Mechanisms of Hydrolysis of an O-Acylisourea (2-Amino-4,5-benzo-6-oxo-1,3-oxazine) // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -**92**, № 22. -P. 6561–6567.
31. Hegarty A.F., Bruice T.C. Acyl Transfer Reactions from and to the Ureido Functional Group. II. The Mechanisms of Aminolysis of an O-Acylisourea (2-Amino-4,5-benzo-6-oxo-1,3-oxazine) // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -**92**, № 22. -P. 6568–6574.
32. Micheloni M., Sabatini A., Paoletti P. Solution Chemistry of Macrocycles. Part I. Basicity Constants of 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetra-azacyclopentadecane, and

- 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclo-tetradecane // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. - 1978. -P. 828–830.
33. Ozeki T., Morikawa H., Kihara H. Estimation of the preferential tautomer structure of the phenolphthalein in solution by a chemometrical analysis of its UV/visible absorption spectra // Bunseki Kagaku. -1993. -**42**. -P. 887–894.
34. Tamura Z., Abe S., Ito K., Maeda M. Spectrophotometric Analysis of the Relationship between Dissociation and Coloration, and of the Structural Formulas of Phenolphthalein in Aqueous Solution // Analyt. Sci. -1996. -**12**, № 6. -P. 927–930.
35. Мchedlov-Петросян Н.О., Романенко А.В., Никитина Л.Е. Кисотно-основные равновесия в водных растворах фенолфталеина // Журн. аналит. химии. - 1984. -**39**, № 8. -С. 1395–1403.
36. Hünig S., Schenk G. Zweiprotische Säuren mit inverser pK-Folge. I. Homophenolphthalein // Chem. Ber. -1979. -**112**. -S. 1226–1232.
37. Kuwabara T., Takamura M., Matsushita A. et al. Phenolphthalein-Modified β -Cyclodextrin as a Molecule-Responsive Colorless-to-Color Change Indicator // J. Org. Chem. -1998. -**63**, № 24. -P. 8729–8735.
38. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry // Chem. Rev. -1998. - **98**, № 5. -P. 1743–1754.
39. Gaidamauskas E., Norkus E., Butkus E., Crans D.C., Grincienė G. Deprotonation of β -cyclodextrin in alkaline solutions // Carbohydr. Res. -2009. -**344**, № 2. -P. 250–254.
40. Мchedlov-Петросян Н.О. Кислотные свойства и строение фталеиновых индикаторов в растворах // Журн. аналит. химии. -1986. -**41**, № 10. -С. 1771–1779.
41. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salinas Mayorga R. Extraordinary character of the solvent influence on protolytic equilibria: inversion of the fluorescein ionization constants in H₂O-DMSO mixture // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1992. - **88**. -P. 3025–3032.
42. Фролов В.Ю., Бабашов М.А., Кудрявцев С.Г. Потенциометрическое исследование кислотно-основных равновесий флуоресцеина в водно-изопропанольных растворах // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 11. -С. 2970–2974.
43. Мchedlov-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф., Никитина Л.Е. О схеме ионизации флуоресцеина и эозина в растворе // Докл. АН СССР. -1985. -**283**, № 3. -С. 670–673.
44. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kukhtik V.I., Bezugliy V.D. Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthene and sulfonaphthalein dyes in *N,N*-dimethylformamide and other solvents // J. Phys. Org. Chem. -2003. -**16**, № 7. -P. 380–397.
45. Мchedlov-Петросян Н.О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? // Вестник ХНУ. Сер. хим. -2004. № 11(34). -С. 221–312.
46. Hirabayashi K., Hanaoka K., Takayanagi T. et al. Analysis of chemical equilibrium of Si-substituted fluorescein and its application to develop a scaffold for red fluorescent probes // Anal. Chem. -2015. -**87**. P. 9061–9069.
47. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salamanova N.V., Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., Borodenko V.I. A dibasic acid with reversed order of the stepwise ionization constants: 2,7-dichloro-fluorescein in the ternary solvent mixture benzene–ethanol–water // J. Phys. Org. Chem. - 2006. -**19**, № 6. -P. 365–375.
48. Mchedlov-Petrossyan N.O., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L. Ionization and tautomerism of chloro-derivatives of fluorescein in water and in aqueous acetone // Dyes Pigments. -1992. -**18**. - P.179–198.
49. Мchedlov-Петросян Н.О., Кухтик В.И., Егорова С.И. Протолитические равновесия галогенопроизводных флуоресцеина в водно-органических системах // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 10. -С. 1677–1687.
50. Мchedlov-Петросян Н.О., Черная Т.А., Переверзев А.Ю. Ионизация и таутомерия оксиксантеновых красителей в водно-диоксановых смесях // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**, № 4. -С. 598–602.
51. Мchedlov-Петросян Н. О., Васецкая Л.В. Ионизация и таутомерия ксантеновых красителей в метаноле // Журн. общ. химии -1989. - **59**, № 3. -С. 691–703.
52. Mtschedlov-Petrossjan N.O., Arias Kordowa E., Schapowalow S.A., Rappoport I.V., Egorowa S.I. Zur Frage der Struktur der einwertiger

- Fluoresceinfarbstoffanionen // Z. Chem. -1990. -**30**, № 12. -S.442–443.
53. Мchedlov-Петросян Н.О., Салинас Майорга Р., Суков Ю.Н. Ионизация и таутомерия ксантеновых красителей в смесях воды с диметилсульфоксидом // Журн. общей химии - 1991. -**61**, № 1. -С. 225–233.
54. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Salamanova N.V. et al. Molecular spectroscopy studies of solvent properties of dispersed 'water pools': Fluorescein and 2,7-dichlorofluorescein in reversed AOT-based microemulsions // J. Mol. Liquids. -2010. -**157**. -P. 105–112.
55. Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., Salamanova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Spectroscopic study of acid-base ionization and tautomerism of fluorescein dyes in direct microemulsions at high bulk ionic strength // Ibid. -2009. -**145**, № 3. -P. 188–196.
56. Мchedlov-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей // Журн. общ. химии. -1990. -**60**, № 4. -С. 900–911.
57. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kleshchevnikova V.N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1994. -**90**, № 4. -P. 629–640.
58. Мchedlov-Петросян Н. О., Рубцов М. И., Лукацкая Л. Л. Ионизация и таутомерия галогенпроизводных флуоресцеина в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 1. -С. 69–75.
59. Wegscheider R. Über die Affinitätsconstanten der merbasischen Säuren und der Estersäuren // Monatsh. Chem. -1895. -**16**. -P. 153–158.
60. Wegscheider R. Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren // Ibid. -1902. -**23**. -P. 287–316.
61. Adams E.Q. Relations Between the Constants of Dibasic Acids and of Amphoteric Electorolytes // J. Amer. Chem. Soc. -1916. -**38**, № 8. -P. 1503–1510.
62. Hill T.L. Microscopic Equilibria in Ampholytes // Ibid. -1943. -**65**, № 11. -P. 2119–2121.
63. Ebert L. Zur Abschätzung der Zwitterionenmenge in Ampholytlösungen // Z. physik. Chem. -1926. -**121**. -P. 385–397.
64. Edsall J.T., Blanchard M.H. The Activity Ratio of Zwitterions and Uncharged Molecules in Ampholyte Solutions. The Dissociation Constants of Amino Acid Esters // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -**55**, № 6. -P. 2337–2353.
65. Kirkwood J.G. Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions // J. Chem. Phys. -1934. -**2**, № 7. -P. 351–361.
66. Bodner G.M. Assigning the pKa's of polyprotic acids // J. Chem. Educ. -1986. -**63**, № 3. -P. 246.
67. Willi A.V., Meier W. Die Hammett'schen σ -Werte der Gruppen $-NH_2$ und $-NH_3^+$. Zwitterionen-Bildungsgleichgewichte in Lösungen aromatischer Aminosäuren // Helv. Chim. Acta -1956. -**39**, № 1. -P. 318–322.
68. Robinson R.A., Biggs A.I. The ionization constants of *p*-Aminobenzoic Acid in Aqueous solution at 25 °C // Austr. J. Chem. -1957. -**10**, № 2. -P. 128–134.
69. Bryson A., Matthews R. Acid-Base Relationships and Tautomeric Equilibria in *m*-Aminobenzoic Acid, 3-Amino-1-naphthoic Acid, and 4-Amino-2-naphthoic Acid // Ibid. - 1961. -**14**, № 2. -P. 237–249.
70. Christensen J.J., Wrathall D.P., Izatt R.M., Tolman D.O. Thermodynamics of proton dissociation in dilute aqueous solution. IX. pK , ΔH° , and ΔS° values for proton ionization from *o*-, *m*-, and *p*-aminobenzoic acids and their methyl esters at 25 ° // J. Phys. Chem. -1967. - **71**, № 9. - P. 3001–3006.
71. Laufer D.A., Gelb R.I., Schwartz L.M. Carbon-13 NMR determination of acid-base tautomerization equilibria // J. Org. Chem. - 1984. -**49**, № 4. -P. 691–696.
72. Niazi M.S.K., Mollin J. Dissociation Constants of Some Amino Acid and Pyridinecarboxylic Acids in Ethanol-H₂O Mixtures // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1987. -**60**, № 7. -P. 2605–2610.
73. Schulman S.G., Rosenberg L.S., Sturgeon R.J. Sturgeon R.J. Spectroscopic approach to

- estimation of microequilibrium constants of prototropic reactions of aminobenzoic acids // J. Pharm. Sci. -1978. -**67**, № 3. -P. 334–337.
74. Van de Graaf B., Hoefnagel A.J., Wepster B.M. Substituent effects. 7. Microscopic dissociation constants of 4-amino- and 4-(dimethylamino)benzoic acid // J. Org. Chem. -1981. -**46**, № 4. -P. 653–657.
75. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.: Химия, 1964.
76. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
77. Кууск А., Файнголд С. Исследование протолитической таутомеризации органических амфолитов. I. Расчет концентрации ионных форм и изoeлектрических диапазонов аминокислот на основе макроконстант кислотной диссоциации // Изв. АН Эстонской ССР. Химия. -1984. -**33**, № 1. -С. 28–38.
78. Зайонц В.И. Об условиях существования цвиттер-ионов // Журн. орган. химии. -1978. -**14**, № 2. -P. 402–409.
79. Green R.W., Tong H.K. The Constitution of the Pyridine Monocarboxylic Acids in their Isoelectric Forms // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -**78**, № 19. -P. 4896–4900.
80. Багал Л.И., Певзнер М.С. Гетероциклические нитросоединения. IV. Кислотно-основные свойства нитропроизводных 1,2,3-триазола // Химия гетероцикл. соединений. -1970. -№ 4. -С. 558–562.
81. Poulter C.D., Frederick G.D. Uracil and its 4-hydroxy-1(H) and 2-hydroxy-3(H) protomers. pKa's and equilibrium constants. // Tetrahedron Lett. -1975. -**16**, № 26. -P. 2171–2174.
82. Pearce K., Creamer L. The complete ionization scheme for citric acid // Austr. J. Chem. -1975. -**28**, № 11. -P. 2409–2415.
83. Grafius M.A., Neilands J.B. Apparent Dissociation Constants of Cysteine Derivatives // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 12. -P. 3389–3390.
84. Streng W.H., Huber H.E., Deyoung J.L., Zoglio M.A. Ionization constants of cephalosporin zwitterionic compounds // J. Pharm. Sci. -1976. -**65**, № 7. -P. 1034–1038.
85. Сомин И.Н., Беспалов А.Я., Кузнецов С.Г. Кислотно-основные свойства и таутомерия аминозамещенных амидов оксиминоуксусной кислоты в водном растворе // Журн. орган. химии. -1977. -**13**, № 5. -С. 910–918.
86. Ishimitsu T., Hirose S., Sakurai H. Microscopic acid dissociation constants of 3,4-dihydroxyphenylpropionic acid and related compounds, and 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) // Talanta -1977. -**24**, № 9. -P. 555–560.
87. Ishimitsu T., Hirose S., Sakurai H. Microscopic Acid Dissociation Constants of 3,4-Dihydroxyphenylbutyric Acid and 3,4-Dihydroxybenzoic Acid // Chem. Pharm. Bull. -1979. -**27**, № 1. -P. 247–251.
88. Barrera H., Bayon J.C., Gonzalez-Duarte P., et al. Macroscopic and microscopic ionization constants of the thiol and amine groups in 1-methyl-4-mercaptopyperidine // Talanta. -1983. -**30**, № 7. -P. 537–542.
89. Куранов П.Б., Мартыновский А.А., Ключев Н.А. и др. Таутомерия и кислотно-основные свойства 9-акридинтиона и его замещенных // Изв. Тимирязевской с/х акад. -1984. -№ 6. -С. 165–168.
90. Zapala L., Woźnicka E., Kalembkiewicz J. Tautomeric and Microscopic Protonation Equilibria of Anthranilic Acid and Its Derivatives // J. Solution Chem. -2014. -**43**, № 6. -P. 1167–1183.
91. Jang Y.H., Goddard W.A., Noyes K.T., et al. First Principles Calculations of the Tautomers and pKa Values of 8-Oxoguanine: Implications for Mutagenicity and Repair // Chem. Res. Toxicol. -2002. -**15**, № 8. -P. 1023–1035.
92. Birge R.T., Acree S.F. On the Quinone-Phenolate Theory of Indicators. A Spectrophotometric Method For Measuring the Concentrations of the Quinoidal and Lactoidal Salts and the Equilibrium and Affinity Constants of the Phenolphthaleins and Phenolsulfonphthaleins // J. Amer. Chem. Soc. -1919. -**41**, № 7. -P. 1031–1050.
93. Schwarzenbach G., Ott G.H., Hagger O. Molekulare Resonanzsysteme II. Herstellung und Eigenschaften substituierter Anilin-sulfonphthaleine // Helv. Chim. Acta. -1937. -**20**, № 1. -S. 498–513.

94. Schwarzenbach G., Brandenberger M. Molekulare Resonanzsysteme V. Einige neue Phthaleine // *Helv. Chim. Acta.* -1937. - **20**, № 1. -S. 1253–1260.
95. Schwarzenbach G., Hagger O. Molekulare Resonanzsysteme VI. Die Farberscheinung bei den Phthaleinen // *Ibid.* -1937. -**20**. -N. 1. - S. 1591–1600.
96. Mchedlov-Petrosyan N.O., Roshchyna K.V., Shekhovtsov S.V. et al. Revisiting Tetranitro Phenolsulfonephthalein // *Color. Technol.* - 2015. -**131**. -P. 236–244.
97. Mchedlov-Petrosyan N.O., Laguta A.N., Shekhovtsov S.V. et al. Dinitrophenolsulfonephthalein: An acid-base indicator dye with unusual properties // *Ibid.* -2017. -**133**. -P. 135–144.
98. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., et al. Medium Effects on the Prototropic Equilibria of Fluorescein Fluoro Derivatives in True and Organized Solution // *J. Phys. Chem., B.* -2010. -**114**, № 13. -P. 4551–4564.
99. Mchedlov-Petrosyan N.O., Cheipesh T.A., Vodolazkaya N.A. Acid-base dissociation and tautomerism of two aminofluorescein dyes in solution // *J. Mol. Liquids.* -2017. -**225**. -P. 696–705.
100. Самойлов Д.В., Мчедлов-Петросян Н.О., Мартынова В.П., Ельцов А.В. Протолитические равновесия нитропроизводных флуоресцеина // *Журн. общ. химии.* -2000. -**70**, № 8. -С. 1343–1357.
101. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Мартынова В.П., Самойлов Д.В., Ельцов А.В. Протолитические свойства тиофлуоресцеина и его производных // *Ibid.* - 2002. -**72**, № 5. -С. 839–847.
102. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Surov Yu.N., Samoylov D.V. 2,4,5,7-Tetranitrofluorescein in solutions: novel type of tautomerism in hydroxyxanthene series as detected by various spectral methods // *Spectrochim. Acta. Part A.* -2005. -**61**, № 11-12. -P. 2747–2760.
103. Mchedlov-Petrosyan N.O., Steinbach K., Vodolazkaya N.A. et al. The molecular structure of anionic species of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein as studied by ESI, NMR, and X-ray techniques // *Color. Technol.* -2018. -**134**, № 5. -P. 390–399.
104. Ostwald W. Über mehrbasische Säuren // *Z. phys. Chem.* -1892. -**9**. -S. 553–562.
105. Bjerrum N. Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen // *Ibid.* - 1923. -**106**. -S. 219–242.
106. Schwarzenbach G. Der Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure // *Z. phys. Chem.* -1936. -**176**. -S. 133–153.
107. Kirkwood J.G., Westheimer F.H. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. I // *J. Chem. Phys.* -1938. -**6**, № 9. -P. 506–512.
108. Westheimer F.H., Kirkwood J.G. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. II // *Ibid.* -1938. -**6**, № 9. -P. 513–517.
109. Westheimer F.H., Shookhoff M.W. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. III // *J. Amer. Chem. Soc.* -1939. -**61**, № 3. -P. 555–560.
110. Hill T.L. Free Energies and Dissociation Constants of Microscopic Ions // *J. Phys. Chem.* - 1944. -**48**, № 3. -P. 101–111.
111. Peek H.M., Hill T.L. Electrostatic Interactions in Aliphatic Dicarboxylic Acids and the Kirkwood-Westheimer Theory 1 // *J. Amer. Chem. Soc.* -1951. -**73**, № 11. -P. 5304–5307.
112. Tanford C. The Location of Electrostatic Charges in Kirkwood's Model of Organic Ions // *Ibid.* -1957. -**79**, № 20. -P. 5348–5352.
113. Верецагин А.Н. Индуктивный эффект. – М.: Наука, 1987.
114. Wynne-Jones W.F.K., Rushbrooke G.S. A criticism of the Kirkwood-Westheimer theory of acid strength in the light of existing experimental data for the dissociation constants of dibasic acids // *Trans. Faraday Soc.* -1944. -**40**. -P. 99–109.
115. Westheimer F.H., Kirkwood J.G. The electrostatic influence of substituents on the dissociation constants of organic acids. A reply to

- Wynne-Jones and Rushbrooke // *Ibid.* -1947. -**43**. -P. 77–87.
116. Kalfus K., Friedl Z., Exner O. Electrostatic effects on ionization equilibria: solvent dependence // *Coll. Czech. Chem. Comm.* -1984. -**49**, № 1. -P. 179–189.
117. Christensen J.J., Wrathall D.P., Izatt R.M. et al. Thermodynamics of Proton Ionization in Dilute Aqueous Solution. VII. ΔH° and ΔS° Values for Proton Ionization from Carboxylic Acids at 25°. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1967. -**89**, № 2. -P. 213–222.
118. Giordano P., Bock C. R., Wrighton M.S. et al. Excited State Proton Transfer of a metal Complex: Determination of the Acid Dissociation Constant for Metal-to-Ligand Charge Transfer State of a Ruthenium(II) Complex // *Ibid.* -1977. -**99**, № 9. -P. 3187–3189.
119. Gane R., Ingold C.K. Electrometric titration curves of dibasic acids. Part IV. Corrections for interionic effects and for solvent electrostriction. First and second dissociation constants of some *N*-paraffin $\alpha\omega$ -dicarboxylic acids, alkyl- and dialkyl-malonic acids, *s*-di- and -tetra-alkylsuccinic acids, β -alkyl- and $\beta\beta$ -dialkyl-glutaric acids, and cyclic 1 : 1-di-acetic acids. Remarks on the configurations and molecular dimensions of these acids in dilute aqueous solution. // *J. Chem. Soc.* -1931. -P. 2153–2169.
120. Eucken A. Gesetzmässigkeiten für die Veränderlichkeit der Affinitätskonstanten substituierter organischer Säuren // *Angew. Chem.* -1932. -**45**, № 10. -P. 203–208.
121. Dippy J.F.J. The Dissociation Constants of Monocarboxylic Acids; their Measurement and their Significance in Theoretical Organic Chemistry // *Chem. Rev.* -1939. -**25**, № 2. -P. 151–211.
122. Hammett L.P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives // *J. Amer. Chem. Soc.* -1937. -**59**, № 1. -P. 96–103.
123. Westheimer F.H., Benfey O.T. The Quantitative Evaluation of the Effect of Hydrogen Bonding on the Strength of Dibasic Acids // *Ibid.* -1956. -**78**, № 20. -P. 5309–5311.
124. Levy M., Magoulas J.P. Effect of Urea on Hydrogen Bonding in Some Dicarboxylic Acids // *Ibid.* -1962. -**84**, № 8. -P. 1345–1349.
125. Glasoe P.K., Ebersson L. Deuterium Isotope Effect in the Ionization of Substituted Succinic Acids in Water and in Deuterium Oxide // *J. Phys. Chem.* -1964. -**68**, № 6. -P. 1560–1562.
126. Glasoe P.K., Hutchison J.R. Deuterium Isotope Effect in the Ionization of Substituted Malonic Acids in Water and in Deuterium Oxide // *Ibid.* -1964. -**68**, № 6. -P. 1562–1563.
127. Barcza L. A hidrogénkötésről IX // *A Kémia Tanítása* -1988. -**27**, № 5. -P. 129–133.
128. Morawetz H., Choi L.S. Ionization equilibria in dicarboxylic acids undergoing conformational transitions // *J. Phys. Chem.* -1986. -**90**, № 17. -P. 4119–4121.
129. Morawetz H. A new look at the ionization equilibrium of dicarboxylic acids // *Gazz. Chim. Ital.* -1986. -**116**, № 12. -P. 693–695.
130. Кабачник М.И., Мастрюкова Т.А. $\rho\sigma$ -Анализ СН-кислотности кетонных форм кетоенолов // *Журн. общ. химии.* -1985. -**55**, № 4. -С. 713–720.
131. Hoefnagel A.J., Wepster B.M. Substituent effects. 9. Two charged groups. Remarks on the Eucken/Kirkwood-Westheimer model and the reversed-field effect // *J. Org. Chem.* -1982. -**47**, № 12. -P. 2318–2323.
132. Tanford C., Kirkwood J.G. Theory of Protein Titration Curves. I. General Equations for Impenetrable Spheres // *J. Amer. Chem. Soc.* -1957. -**79**, № 20. -P. 5333–5339.
133. Tanford C. Theory of Protein Titration Curves. II. Calculations for Simple Models at Low Ionic Strength // *Ibid.* -1957. -**79**, № 20. -P. 5340–5347.
134. Lifson S., Kaufman B., Lifson H. Neighbor Interactions and Symmetric Properties of Polyelectrolytes // *J. Chem. Phys.* -1957. -**27**, № 6. -P. 1356–1362.
135. Bak K. Titration curves of polyacids // *Acta Chem. Scand.* -1962. -**16**, № 1. -P. 229–239.
136. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -Харьков: ХГУ, 1959. -С. 671–673, 881–882.
137. Григорьева А.А., Стивак Л.Л. Константы ионизации ряда двухосновных карбоновых

- кислот в этиловом спирте // Журн. физ. химии. -1970. -**44**, № 2. -С. 440–444.
138. Roletto E., Juillard J. Acids in dimethylformamide. III. Ionic equilibria of dicarboxylic acids // J. Solution Chem. -1974. -**3**, № 2. -P. 127–138.
 139. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Intramolecular hydrogen bonding involving hydroxyl groups in mono- and dianions of diprotic acids in acetonitrile and dimethyl sulfoxide // J. Amer. Chem. Soc. -1976. -**98**, № 17. -P. 5063–5068.
 140. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Titration in dipolar aprotic solvents of diprotic acids as monoprotic acids // Anal. Chem. -1975. -**47**, № 12. -P. 1921–1926.
 141. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Titration of diprotic acids in alcohols and intramolecular hydrogen bonding in monoanions with emphasis on isopropanol and tert-butanol // Ibid. -1978. -**50**, № 11. -P. 1440–1446.
 142. Choi P.J., Petterson K.A., Roberts J.D. Ionization equilibria of dicarboxylic acids in dimethyl sulfoxide as studied by NMR // J. Phys. Org. Chem. -2002. -**15**, № 5. -P. 278–286.
 143. Pochini A., Ungaro R., Andreetti G. Calixarenes revisited Ed. C. D. Gutsche. – RSC, 1998.
 144. Cunningham I.D., Woolfall M. Ionization equilibria of dicarboxylic acids in dimethyl sulfoxide as studied by NMR // J. Org. Chem. -2005. -**70**, № 23. -P. 9248–9256.
 145. Izutsu K. / Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. - Oxford: IUPAC, Blackwell Scientific Publ, 1990.
 146. De Namor A.F.D., Blackett P.M., Pardo M.T.G. et al. From molecules to electrolytes. Electrochemical and thermodynamic aspects of the interaction of phenol and resorcinol based calixarenes with amines // Pure Appl. Chem. -1993. -**65**, № 3. -P. 415–422.
 147. Mustafina A.R., Amirov R.R., Elistratova Y.G. et al. Solubility, Acid–Base and Complexation Properties of Calix[4]resorcinarene in Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // Colloid J. -2002. -**64**, № 6. -P. 734–739.
 148. Amirov R.R., Nugaeva Z.T., Mustafina A.R. et al. Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatomethylcalix[4]resorcinarenes in aqueous solutions // Colloids Surfaces A. -2004. -**240**, № 1–3. -P. 35–43.
 149. Mustafina A., Elistratova J., Burilov A., Knyazeva I., Zairov R., Amirov R., Solovieva S., Konovalov A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents // Talanta -2006. -**68**, № 3. -P. 863–868.
 150. Arimura T., Kawabata H., Matsuda T. et al. New water-soluble host calixarenes bearing chiral substituents // J. Org. Chem. -1991. -**56**, № 1. -P. 301–306.
 151. Bagnacani V., Franceschi V., Fantuzzi L. et al. Lower Rim Guanidinocalix[4]arenes: Macrocyclic Nonviral Vectors for Cell Transfection // Bioconjug. Chem. -2012. -**23**, № 5. -P. 993–1002.
 152. Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. Self-assembly of tetracationic amphiphiles bearing a calix[4]arene core. Correlation between the core structure and the aggregation properties // J.Chem.Soc., Perkin Trans. II -1995, № 4. -P. 679–683.
 153. Rehm M., Frank M., Schatz J. Water-soluble calixarenes—self-aggregation and complexation of noncharged aromatic guests in buffered aqueous solution // Tetrahedr. Lett. -2009. -**50**, № 1. -P. 93–96.
 154. Morozova J.E., Kazakova E.K., Gubanov E.P. et al. Aggregation and Adsorption Properties of Tetramethylsulfonatoresorcinarenes and their Associates with Nonionogenic Guest Molecules in Aqueous Solutions // J. Inclus. Phenom. Macrocycl. Chem. -2006. -**55**, № 1. -P. 173.
 155. Morozova J.E., Kazakova E.K., Mironova D.A. et al. Investigation of Tetramethylene-sulfonated Calix[4]resorcinarene Interactions with Azo Dyes in Aqueous Solution // J. Phys. Chem., B. -2010. -**114**, № 41. -P. 13152–13158.
 156. Basilio N., Garcia-Rio L., Martín-Pastor M. Calixarene-Based Surfactants: Evidence of Structural Reorganization upon Micellization // Langmuir. -2012. -**28**, № 5. -P. 2404–2414.

157. Basílio N., Garcia-Rio L. Calixarene-Based Surfactants: Conformational-Dependent Solvation Shells for the Alkyl Chains // *ChemPhysChem*. -2012. -**13**, № 9. -P. 2368–2376.
158. Jäger C.M., Hirsch A., Schade B. et al. Self-Assembly of Structurally Persistent Micelles Is Controlled by Specific-Ion Effects and Hydrophobic Guests // *Langmuir*. -2010. -**26**, № 13. -P. 10460–10466.
159. Rodik R.V., Klymchenko A.S., Jain N. et al. Virus-Sized DNA Nanoparticles for Gene Delivery Based on Micelles of Cationic Calixarenes // *Chemistry – A European J.* -2011. -**17**, № 20. -P. 5526–5538.
160. Ukhatskaya E.V., Kurkov S.V., Matthews S.E. et al. Evaluation of a cationic calix[4]arene: Solubilization and self-aggregation ability // *Int. J. Pharm.* -2010. -**402**, № 1–2. -P. 10–19.
161. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vilkova L.N., Vodolazkaya N.A. et al. The Nature of Aqueous Solutions of a Cationic Calix[4]arene: A Comparative Study of Dye–Calixarene and Dye–Surfactant Interactions // *Sensors*. -2006. -**6**, № 8. -P. 962–977.
162. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Vilkova L.N. et al. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions // *J. Mol. Liquids*. -2009. -**145**, № 3. -P. 197–203.
163. Мchedlov-Петросян Н.О., Богданова Л.Н., Родик Р.В. и др. Агрегация катионных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов // *Доп. НАН України*. -2010. -№ 3. -С. 148–153.
164. Мchedlov-Петросян Н.О. Свойства заряженных агрегатов молекул-рецепторов в растворах // *Вопросы химии и хим. технол.* -2011. -№ 4 (2). -С. 82–84.
165. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Rodik R.V. et al. Colloidal Nature of Cationic Calix[6]arene Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem. C*. -2012. -**116**, № 18. -P. 10245–10259.
166. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Bogdanova L.N. et al. The Influence of Aggregates of Calixarenes and Dendrimers on Protolytic Equilibria of Dyes in Aqueous Solution. In: *From Molecules to Functional Architecture. Supramolecular Interactions* Ed. V. I. Rybachenko. -Donetsk: East Publ. House, 2012. -P. 49–69.
167. Чейнеш Т.А., Мchedlov-Петросян Н.О., Загорулько Е.С. и др. Влияние наноразмерных агрегатов катионного каликс [6]арена на протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей в водном растворе // *Доп. НАН України*. -2013. -№ 12. -С. 131–138.
168. Cheipesh T.A., Zagorulko E.S., Mchedlov-Petrosyan N.O. et al. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes // *J. Mol. Liquids*. -2014. -**193**. -P. 232–238.
169. Tanford C. The Electrostatic Free Energy of Globular Protein Ions in Aqueous Salt Solution // *J. Phys. Chem.* -1955. -**59**, № 8. -P. 788–793.
170. Koetz J., Kosmella S., Polyelectrolytes and Nanoparticles. –Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007.
171. Strazhesko D. N., Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.C. Mechanism of cation exchange on silica gels // *J. Chromatogr.* -1974. -**102**. -P. 191–195.
172. Borkovec M., Jönsson B., Koper G.M. Ionization Processes and Proton Binding in Polyprotic Systems: Small Molecules, Proteins, Interfaces, and Polyelectrolytes. / *Surface and Colloid Science* Ed. E. Matijević - Springer US, 2001. -**16**. -P. 99–339.
173. Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М., Подпружникова Е.В. Специфика определения констант ионизации ионитов // *Журн. физ. химии*. -1990. -**64**, № 12. -С. 3316–3321.
174. Холин Ю.В. / Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. -Харьков: Фолио, 2000.
175. Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S. et al. A mathematical simulation of H⁺ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // *J. Colloid. Interface Sci.* -2005. -**284**, № 2. -P. 424–431.

176. *Leuenberger B., Schindler P.W.* Application of integral pk spectrometry to the titration curve of fulvic acid // *Anal. Chem.* -1986. -**58**, № 7. - P. 1471–1474.
177. *Dixon H.B., Clarke S.D., Smith G.A., Carne T.K.* The origin of multiply sigmoid curves of pH-dependence. The partitioning of groups among titration pK values // *Biochem. J.* -1991. -**278**, № 1. -P. 279–284.
178. *Asuero A.G., Michałowski T.* Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications // *Crit. Rev. Anal. Chem.* -2011. - **41**, № 2. -P. 151–187.
179. *Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Ryazanov M.A.* Study of the acid-base properties of mineral soil horizons using pK spectroscopy // *Euras. Soil Sci.* -2007. -**40**, № 11. -P. 1169–1174.
180. *Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A.* Acid-base properties of the active sites of the surface of a skeletal nickel and promoted skeletal nickel catalyst // *Russ. J. Phys. Chem. A.* -2010. -**84**, № 3. -P. 395–399.
181. *Рязанов М.А.* Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов // *Изв. Коми научн. центра УрО РАН.* -2011. -№ 2(6). -С. 25–29.
182. *Khristenko I.V., Panteleimonov A.V., Iliashenko R. Yu. Et al.* Heterogeneous polarity and surface acidity of silica-organic materials with fixed 1-n-propyl-3-methylimidazolium chloride as probed by solvatochromic and fluorescent dyes // *Colloids Surf. A.* -2018. -**538**. 280–286.
183. *Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M. et al.* Colloidal stability of modified nanodiamond particles // *Diamond Relat. Mat.* -2009. -**18**. -P. 620–626.
184. *Reineck P., Lau D.W.M., Wilson E.R. et al.* Colloidal stability of modified nanodiamond particles // *Nature : Sci. Rep.* -2018. -**8**. Art. Numb. 2478.
185. *Seim J., Sillén L.G., Ulfvarson U.* Can Micelles be Treated as Ideal Mixtures of Ions and Neutral Molecules? // *Acta Chem. Scand.* -1956. -**10**. -P. 683–686.
186. *Morrow B.H., Koenig P.H., Shen J.K.* Atomistic simulations of pH-dependent self-assembly of micelle and bilayer from fatty acids // *J. Chem. Phys.* -2012. -**137**, № 19. -P. 194902.
187. *Kanicky J.R., Poniatowski A.F., Mehta N.R., Shah D.O.* Cooperativity among Molecules at Interfaces in Relation to Various Technological Processes: Effect of Chain Length on the pKa of Fatty Acid Salt Solutions // *Langmuir.* -2000. - **16**, № 1. -P. 172–177.
188. *Tokiwa F., Ohki K.* Potentiometric Titration of a Nonionic-Cationic Surfactant in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem.* -1966. -**70**, № 11. -P. 3437–3441.
189. *Mille M.* Effect of nearest-neighbor interactions on surface titrations // *J. Colloid Interface Sci.* -1981. -**81**, № 1. -P. 169–179.
190. *Yamashita Y., Hoffmann H., Maeda H., Li, Ballauff M.* Aggregation and Phase Behavior of a Double-Chain Surfactant, N-Dodecyl-N-octyl-N-methylamine Oxide, as a Function of the Protonation Degree // *Langmuir.* -2006. -**23**, № 3. - P. 1073–1080.
191. *Tokiwa F., Ohki K.* Potentiometric titration of amphoteric surfactants in micellar solutions // *J. Phys. Chem.* -1967. -**71**, № 6. -P. 1824–1829.
192. *Tanaka S., Kawasaki H., Maeda H.* Acid soap formation of oleic acid and cationic complex formation in the alkyl dimethylamine oxide/sodium oleate equimolar mixtures // *Colloid Polymer Sci.* -2004. -**282**, № 5. -P. 468–475.
193. *Goldsipe A., Blankschtein D.* Titration of Mixed Micelles Containing a pH-Sensitive Surfactant and Conventional (pH-Insensitive) Surfactants: A Regular Solution Theory Modeling Approach // *Langmuir.* -2006. -**22**, № 24. -P. 9894–9904.
194. *Rmaile H.H., Schlenoff J.B.* “Internal pKa's” in Polyelectrolyte Multilayers: Coupling Protons and Salt // *Ibid.* -2002. -**18**, № 22. -P. 8263–8265.
195. *Huang Q.R., Dubin P.L., Moorefield C.N., Newkome G.R.* Counterion Binding on Charged Spheres: Effect of pH and Ionic Strength on the Mobility of Carboxyl-Terminated Dendrimers // *J. Phys. Chem. B.* -2000. -**104**, № 5. -P. 898–904.

196. Maeda H. A thermodynamic analysis of the hydrogen ion titration of micelles // J. Colloid Interface Sci. -2003. -**263**. -P. 277–287.
197. Maeda H. Thermodynamic aspects of micelles. In: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage Ed. D. Bradburn, J. Bittinger. -N.Y.: Nova Publ, 2013. Ch. 3. -P. 127–178.
198. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A. et al. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of monolayers of polyamic acid // J. Brazil. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 4. -P. 655–666.
199. Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films // Ibid. -2011. -**22**, № 5. -P. 855–864.
200. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic behavior of acid-base indicators after immobilization on glass supports // Appl. Spectrosc. -1991. -**45**, № 9. -P. 1508–1515.
201. Ghini G., Trono C., Giannetti A. et al. Carbon nanotubes modified with fluorescein derivatives for pH nanosensing // Sensors Actuators B: Chemical. -2013. -№ 179. -P. 163–169.
202. Мchedlov-Петросьян Н.О., Саламанова Н.В., Водолазкая Н.А. Первое экспериментальное доказательство существования в растворах однозарядного аниона флуоресцеина с неионизированной карбоксильной и ионизированной гидроксильной группами // Доп. НАН України. -2006. -№ 12. -С. 138–145.
203. Мchedlov-Петросьян Н.О., Саламанова Н.В., Водолазкая Н.А. Двухосновные органические кислоты с $pK_{a1} \approx pK_{a2}$: флуоресцеин в тернарном смешанном растворителе бензол – этанол – вода // Доп. НАН України. -2006. -№ 11. -С. 140–147.
204. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Salamanova N.V. et al. In Search for the "Phenolate" Monoanion of Fluorescein in Solution // Chem. Lett. -2010. -**39**, № 1. -P. 30–31.
205. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. Основные свойства пара-замещённых тетрафенилпорфиринов в ацетонитриле // Изв. Вузов СССР. Химия и хим. технология. - 1988. -**31**. № 11. - С. 36–39.
206. Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Стужин П.А., Телегин Ф.Ю. Кислотная ионизация тетраазапорфина в диметилсульфоксиде // Журн. орган. химии. -1985. -**21**, № 7. -С. 1571–1576.
207. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. Кислотные свойства бензодиамилоксильных и тиадиазольных производных порфиразаина в системе $H_2L-(K[2.2.2])OH-DMCO$ // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 8. -С. 1419–1424.
208. Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. Кислотная ионизация мезо-тетрафенилпорфирина в диметилсульфоксиде // Журн. орган. химии. -1984. -**20**, № 10. -P. 2192–2197.
209. Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. Кислотная ионизация тетрафенилпорфирина в диметилсульфоксиде // Там же. - 1984. -**20**, № 10. -P. 2224–2230.
210. Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. Guidelines for NMR measurements for determination of high and low pKa values // Pure Appl. Chem. -2006. -**78**, N. 3. - P. 663–675.
211. Трунова О.К. Біологічно активні комплекси етилендіаміндіянарної кислоти з 3-D металами. (Синтез, будова, властивості): автореф. дис ... докт. хім. наук. -Київ, 2012.
212. Asleson G.L., Frank C.W. The pH dependence of carbon-13 nuclear magnetic resonance shifts of tetracycline. Microscopic dissociation constants // J. Amer. Chem. Soc. -1976. -**98**, № 16. -P. 4745–4749.
213. Luptak A., Ferre-D'Amare A.R., Zhou K. et al. Measurement of the Active-Site Cytosine in a Genomic Hepatitis Delta Virus Ribozyme // Ibid. -2001. -**123**, № 35. -P. 8447–8452.
214. Graf E., Harrowfield J., Kintzinger J.-P. et al. Protonation of a Spherical Macrocyclic Tetramine: Water Inclusion, Allosteric Effect, and Cooperativity // ChemPlusChem. -2018. -**83**. -P. 1–8.
215. Hartley G. S. Organised structures in soap solutions // Nature. -1949. -№ 4150. -P. 767–768.
216. Shinoda K. The significance and characteristics of organized solutions // J. Phys. Chem. - 1985. -**89**, № 11. -P. 2429–2431.

217. *Organized Solutions. Surfactants in Science and Technology* Ed. S. E. Friberg, B. Lindman. -N.Y.: Marcel Dekker, 1992.
218. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах. Основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018–1028.
219. Штыков С. Н. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. -2009. - № 7. -С. 12–20.
220. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. - Харьков: Изд-во ХНУ, 2004.
221. Исаенко Ю.В., Водолазкая Н.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора // Вестн. ХНУ. -2006. -№ 14 (37). -С. 206–208.
222. Водолазкая Н.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах. -Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2014.
223. Bogdanova L.N., Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Lebed A.V. The influence of β -cyclodextrin on acid–base and tautomeric equilibrium of fluorescein dyes in aqueous solution // Carbohydr. Res. -2010. -**345**, № 13. -P. 1882–1890.
5. Hill T.L. A Simple Approximate Relation between Successive Dissociation Constants of Symmetrical Inorganic Oxygen Acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. **65**(8): 1564.
6. Greenberg S.A. Thermodynamic Functions for the Solution of Silica in Water. *J. Phys. Chem.* 1957. **61**(2): 196.
7. Svensson I.L., Sjöberg S., Ohman L.-O. Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1986. **82**(12): 3635.
8. Heitanen S., Sillen L.G. Studies of the hydrolysis of metal ions. II. The hydrolysis of the Mercury (II) ion Hg^{2+} . *Acta Chem. Scand.* 1952. **6**: 747.
9. Nikolskiy B.P., Palchevskiy V.V. In: Spectroscopic methods in chemistry of complex compounds. (Leningrad: Khimiya, 1964) [in Russian]
10. Schwarzenbach G., Sulzberger R. Zwei Protonen in einem Schritt. *Helv. Chim. Acta.* 1943. **26**(2): 453.
11. Wittwer C., Zollinger H. Der Zustand von Diazoverbindungen bei verschiedenem pH. Azokupplungen in stark alkalischem Medium. *Helv. Chim. Acta.* 1954. **37**(7): 1954.
12. Zollinger H.L. Chemistry of dyes. (Leningrad: GNTI Khimicheskoi literatury, 1960). [in Russian]
13. Kostromina N.A., Bugaevskiy A.A., Kholin Yu.V., Merniy S.A. Calculation of the equilibrium constants in the system Rare Earth Elements – gluconic acid based on the pH-metric titration data. *V. N. Karazin Kharkov University Bull.* 1989. (340). *Khimiya i termodynamika koord. soed.*: 62. [in Russian]
14. Hibbert F., Hunte K.P.P. Rates of Proton Transfer for *meso*-Tetraphenylporphyrin in 90% Dimethyl Sulphoxide–Water (v/v). *Chem. Commun.* 1975. 728.
15. Hibbert F., Hunte K.P.P. Kinetic and Equilibrium Studies of the Protonation of *meso*-Tetraphenylporphyrin in Dimethyl Sulphoxide–Water. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1977: 1624.
16. Aronoff S. Perchloric acid titrations of porphyrins in nitrobenzene. *J. Phys. Chem.* 1958. **62**: 428.

REFERENCES

1. Khodakov Yu.V. Elements of electrostatic chemistry. (Moscow, Leningrad: Goskhimisdat ONTI, 1934). [in Russian]
2. Domingo P.L., Garcia B., Leal J.M. Acid–base behaviour of the ferrocyanide ion in perchloric acid media potentiometric and spectrophotometric study. *Can. J. Chem.* 1987. **65**(3): 583.
3. Tsai Sh. Equation for calculation of the strength of hydrogen acids. *Huasue Tunbao.* 1983. (2): 15. [translation from Chinese into Russian]
4. Kossiakoff A., Harker D. The Calculation of the Ionization Constants of Inorganic Oxygen Acids from their Structures. *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. **60**(9): 2047.

17. Baker H., Hambright P., Wagner L. Metal Ion Porphyrin Interactions. II. Evidence for the Nonexistence of Sitting Atop Complexes in Aqueous Solution. *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. **95**(18): 5942.
18. Hambright P., Fleischer E. B. The Acid-Base Equilibria, Kinetics of Copper Ion Incorporation, and Acid-Catalyzed Zinc Ion Displacement from the Water-Soluble Porphyrin α , β , γ , δ -Tetra(4-N-methylpyridyl)porphine. *Inorg. Chem.* 1970. **9**(7): 1757.
19. Karasev V.V., Sheinin V.B., Berezin B.D. Study of acidic ionization of tetra(tert-butyl)phthalocyanine in DMSO. *Dokl. V Vses. Konf. Koord. Phys. Khim. Porphirin. Ivanovo.* 1988. [in Russian]
20. Streitwieser A., Swanson J.T. Carbon acidity. 64. First and second acidity constants for some indenyl and fluorenyl hydrocarbons: Coulombic effects in ion triplets. *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. **105**(8): 2502.
21. Gyurcsik B., Gajda T., Nagy L., Burger K. Equilibrium and structural studies on proton and copper(II) complexes of N-D-gluconylglycine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992. (19): 2787.
22. Araki K., Iwamoto K., Shinkai S., Matsuda T. "pK_a" of Calixarenes and Analogs in Nonaqueous Solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. **63**(12): 3480.
23. Walter R.I. Simultaneous Dissociation of Two Protons. The Acid-Base Equilibria of Porphyrins. *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. **75**(15): 3860.
24. Scott J.J. The Acid-Base Equilibria of Porphyrins. Nonsimultaneous Dissociation of Two Protons Upheld. *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. **77**(2): 325.
25. Lewis E.S., Hanson M.P. The Reaction of Diazonium Salts with Nucleophiles. XII. Equilibria, Rates, and mechanisms in the Acidification of *anti*-Diazotates. *J. Amer. Chem. Soc.* 1967. **89**(24): 6268.
26. Machackova O., Sterra V. Rate and equilibrium constants of the system diazonium ion, *syn*-, *anti*-diazohydroxide, *syn*-, *anti*-diazotate. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1973. **37**(10): 3313.
27. Schwarzenbach G. Ein Indikator mit bemerkenswerten Eigenschaften. *Helv. Chim. Acta* 1943. **26**(2): 418.
28. Clarkson R., Dowell R.I., Taylor P.J. The reversible cation-anion isomerisation of 2-imino-2H-pyrido [1,2-b][1, 2, 4] thia(oxa)diazole hydrobromide. *Tetrahedron Letters* 1982. **23**(4): 485.
29. Bowie R. A., Edwards P. N., Nicholson S., Taylor P. J., Thomson D.A. Covalent Hydrates as Intermediates in Heterocyclic Rearrangements. Part 32 The Alkali-catalysed Transformations of 1,5-Diamino-1H-s-triazolo [1,5-c] quinazolinium Bromide. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1979. 1708.
30. Hegarty A.F., Bruice T.C. Acyl Transfer Reactions from and to the Ureido Functional Group. I. The Mechanisms of Hydrolysis of an O-Acylisourea (2-Amino-4,5-benzo-6-oxo-1,3-oxazine). *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. **92**(22): 6561.
31. Hegarty A.F., Bruice T.C. Acyl Transfer Reactions from and to the Ureido Functional Group. II. The Mechanisms of Aminolysis of an O-Acylisourea (2-Amino-4,5-benzo-6-oxo-1,3-oxazine). *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. **92**(22): 6568.
32. Micheloni M., Sabatini A., Paoletti P. Solution Chemistry of Macrocycles. Part I. Basicity Constants of 1,4,8,11-Tetra-azacyclotetradecane, 1,4,8,12-Tetra-azacyclopentadecane, and 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1978. 828
33. Ozeki T., Morikawa H., Kihara H. Estimation of the preferential tautomer structure of the phenolphthalein in solution by a chemometrical analysis of its UV/visible absorption spectra. *Bunseki Kagaku.* 1993. **42**: 887.
34. Tamura Z., Abe S., Ito K., Maeda M. Spectrophotometric Analysis of the Relationship between Dissociation and Coloration, and of the Structural Formulas of Phenolphthalein in Aqueous Solution. *Analyt. Sci.* 1996. **12**(6): 927.
35. Mchedlov-Petrosyan N.O., Romanenko A.V., Nikishina L.E. Acid-base equilibria in aqueous phenolphthalein solution. *Zhurn. Analyt. Khim.* 1984. **39**(8): 1395. [in Russian]

36. Hünig S., Schenk G. Zweiprotische Säuren mit inverser pK-Folge. I. Homophenolphthalein. *Chem. Ber.* 1979. **112**: 1226.
37. Kuwabara T., Takamura M., Matsushita A., Ikeda H., Nakamura A., Ueno A., Toda F. Phenolphthalein-Modified β -Cyclodextrin as a Molecule-Responsive Colorless-to-Color Change Indicator. *J. Org. Chem.* 1998. **63**(24): 8729.
38. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
39. Gaidamauskas E., Norkus E., Butkus E., Crans D.C., Grincienė G. Deprotonation of β -cyclodextrin in alkaline solutions. *Carbohydr. Res.* 2009. **344**(2): 250.
40. Mchedlov-Petrosyan N.O. Acidic properties and structure of phthalein indicators in solution. *Zhurn. Analyt. Khim.* 1986. **41**(10): 1771. [in Russian]
41. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R. Extraordinary character of the solvent influence on protolytic equilibria: inversion of the fluorescein ionization constants in H₂O-DMSO mixture. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992. **88**: 3025.
42. Frolov V.Yu., Babashov M.A., Kudryavtsev S.G. Potentiometric study of acid-base equilibria of fluorescein in water-iso-propanol solutions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1992. **66**(11): 2970. [in Russian]
43. Mchedlov-Petrosyan N.O., Mindrina V.F., Nikishina L.E. About the ionization scheme of fluorescein and eosin in solution. *Doklady AN SSSR.* 1985. **283**(3): 670. [in Russian]
44. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtik V.I., Bezugliy V.D. Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthene and sulfonephthalein dyes in N,N-dimethylformamide and other solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2003. **16**(7): 380.
45. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fluorescein dyes in solutions: well studied solutions? *V. N. Karazin Kharkov University Bull. Ser. Chem.* 2004. (11(34): 221. [in Russian]
46. Hirabayashi K., Hanaoka K., Takayanagi T., Toki Y., Egawa T., Kamiya M., Komatsu T., Ueno T., Terai T., Yoshida K., Uchiyama M., Nagano T., Urano Y. Analysis of chemical equilibrium of Si-substituted fluorescein and its application to develop a scaffold for red fluorescent probes. *Anal. Chem.* 2015. **87**: 9061.
47. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salamanova N.V., Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., Borodenko V.I. A dibasic acid with reversed order of the stepwise ionization constants: 2,7-dichlorofluorescein in the ternary solvent mixture benzene-ethanol-water. *J. Phys. Org. Chem.* 2006. **19**(6): 365.
48. Mchedlov-Petrosyan N.O., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L. Ionization and tautomerism of chloro-derivatives of fluorescein in water and in aqueous acetone. *Dyes Pigments* 1992. **18**: 179.
49. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtik V.I., Egorova S. I. Protolytic Equilibria of Fluorescein Halo Derivatives in Aqueous-Organic Systems. *Russ. J. General Chem.* 2006. **76**(10): 1607.
50. Mchedlov-Petrosyan N.O., Chernaya T.A., Pereverzev A.Yu. Ionization and tautomerism of oxyxanthene dyes in water-dioxane mixtures. *Zhurn. Analyt. Khim.* 1992. **47**(4): 598. [in Russian]
51. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vasetskaya L.V. Ionization and tautomerism of xanthenes dyes in methanol. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1989. **59**(3): 691. [in Russian]
52. Mtschedlov-Petrosjan N.O., Arias Kordowa E., Schapowalow S.A., Rappoport I.V., Egorova S.I. Zur Frage der Struktur der einwertiger Fluoresceinfarbstoffanionen. *Z. Chem.* 1990. **30**(12): 442.
53. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R., Surov Yu. N. Ionization and tautomerism of xanthenes dyes in mixtures of water with dimethylsulfoxide. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1991. **61**(1): 225. [in Russian]
54. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Salamanova N.V., Surov Yu.N., Doroshenko A.O. Molecular spectroscopy studies of solvent properties of dispersed 'water pools': Fluorescein and 2,7-dichlorofluorescein in reversed AOT-based microemulsions. *J. Mol. Liquids.* 2010. **157**: 105.
55. Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., Salamanova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Spectroscopic

- study of acid-base ionization and tautomerism of fluorescein dyes in direct microemulsions at high bulk ionic strength. *J. Mol. Liquids*. 2009. **145**(3): 188.
56. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kleshchevnikova V.N. The influence of a cationic surfactant on the protolytic properties of triphenylmethane dyes. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1990. **60**(4): 900. [in Russian]
 57. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kleshchevnikova V.N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. **90**(4): 629.
 58. Mchedlov-Petrossyan N.O., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L. Ionization and tautomerism of halo derivatives of fluorescein in micellar solutions of nonionic surfactants. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1990. **56**(1): 69. [in Russian]
 59. Wegscheider R. Über die Affinitätsconstanten der merbasischen Säuren und der Estersäuren. *Monatsh. Chem.* 1895. **16**: 153.
 60. Wegscheider R. Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. *Monatsh. Chem.* 1902. **23**: 287.
 61. Adams E.Q. Relations Between the Constants of Dibasic Acids and of Amphoteric Electrolutes. *J. Amer. Chem. Soc.* 1916. **38**(8): 1503.
 62. Hill T.L. Microscopic Equilibria in Ampholytes. *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. **65**(11): 2119.
 63. Ebert L. Zur Abschätzung der Zwitterionenmenge in Ampholytlösungen. *Z. physik. Chem.* 1926. **121**: 385.
 64. Edsall J.T., Blanchard M.H. The Activity Ratio of Zwitterions and Uncharged Molecules in Ampholyte Solutions. The Dissociation Constants of Amino Acid Esters. *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. **55**(6): 2337.
 65. Kirkwood J.G. Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *J. Chem. Phys.* 1934. **2**(7): 351.
 66. Bodner G.M. Assigning the pKa's of polyprotic acids. *J. Chem. Educ.* 1986. **63**(3): 246.
 67. Willi A.V., Meier W. Die Hammett'schen σ -Werte der Gruppen $-NH_2$ und $-NH_3^+$. Zwitterionen-Bildungsgleichgewichte in Lösungen aromatischer Aminosäuren. *Helv. Chim. Acta*. 1956. **39**(1): 318.
 68. Robinson R.A., Biggs A.I. The ionization constants of *p*-Aminobenzoic Acid in Aqueous solution at 25 °C. *Austr. J. Chem.* 1957. **10**(2): 128.
 69. Bryson A., Matthews R. Acid-Base Relationships and Tautomeric Equilibria in *m*-Aminobenzoic Acid, 3-Amino-1-naphthoic Acid, and 4-Amino-2-naphthoic Acid. *Austr. J. Chem.* 1961. **14**(2): 237.
 70. Christensen J.J., Wrathall D.P., Izatt R.M., Tolman D.O. Thermodynamics of proton dissociation in dilute aqueous solution. IX. pK, ΔH° , and ΔS° values for proton ionization from *o*-, *m*-, and *p*-aminobenzoic acids and their methyl esters at 25 °. *J. Phys. Chem.* 1967. **71**(9): 3001.
 71. Laufer D.A., Gelb R.I., Schwartz L.M. Carbon-13 NMR determination of acid-base tautomerization equilibria. *J. Org. Chem.* 1984. **49**(4): 691.
 72. Niazi M.S.K., Mollin J. Dissociation Constants of Some Amino Acid and Pyridinecarboxylic Acids in Ethanol-H₂O Mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. **60**(7): 2605.
 73. Schulman S.G., Rosenberg L.S., Sturgeon R.J. Sturgeon R.J. Spectroscopic approach to estimation of microequilibrium constants of prototropic reactions of aminobenzoic acids. *J. Pharm. Sci.* 1978. **67**(3): 334.
 74. Van de Graaf B., Hoefnagel A.J., Wepster B.M. Substituent effects. 7. Microscopic dissociation constants of 4-amino- and 4-(dimethylamino)benzoic acid. *J. Org. Chem.* 1981. **46**(4): 653.
 75. Albert A., Serjeant E.P. The determination of ionization constants. (Moscow: Khimiya, 1964). [in Russian]
 76. Bershtein I.Ya., Kaminskiy Yu.L. Spectrophotometric analysis in organic chemistry. (Lenin-grad: Khimiya, 1975).
 77. Kuusk A., Faingold S. Study of protolytic tautomerization of organic ampholytes. I. Calculation of the concentrations of ionic forms and isoelectrical ranges of aminoacids basing

- on the macroconstants of acidic dissociation. *Izv. AN Eston. SSR. Khimiya*. 1984. **33**(1): 28. [in Russian]
78. Zayonts V.I. On conditions of existence of zwitter-ions. *Zhurn. Organ. Khim.* 1978. **14**(2): 402. [in Russian]
79. Green R.W., Tong H.K. The Constitution of the Pyridine Monocarboxylic Acids in their Isoelectric Forms. *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. **78**(19): 4896.
80. Bagal L.I., Pevzner M.S. Heterocyclic nitrocompounds. IV. Acid-base properties of 1,2,3-triazole. *Khim. Geterocycl. Soed.* 1970. (4): 558.
81. Poulter C.D., Frederick G.D. Uracil and its 4-hydroxy-1(H) and 2-hydroxy-3(H) protomers. pKa's and equilibrium constants. *Tetrahedron Lett.* 1975. **16**(26): 2171.
82. Pearce K., Creamer L. The complete ionization scheme for citric acid. *Austr. J. Chem.* 1975. **28**(11): 2409.
83. Grafius M.A., Neilands J.B. Apparent Dissociation Constants of Cysteine Derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. **77**(12): 3389.
84. Streng W.H., Huber H.E., Deyoung J.L., Zoglio M.A. Ionization constants of cephalosporin zwitterionic compounds. *J. Pharm. Sci.* 1976. **65**(7): 1034.
85. Somin I.N., Bespalov A.Ya., Kuznetsov S.G. Acid-base properties and tautomerism of aminosubstituted amides of the oximinoacetic acid in aqueous solution. *Zhurn. Organ. Khim.* 1977. **13**(5): 910.
86. Ishimitsu T., Hirose S., Sakurai H. Microscopic acid dissociation constants of 3,4-dihydroxyphenylpropionic acid and related compounds, and 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA). *Talanta*. 1977. **24**(9): 555.
87. Ishimitsu T., Hirose S., Sakurai H. Microscopic Acid Dissociation Constants of 3,4-Dihydroxyphenylbutyric Acid and 3,4-Dihydroxybenzoic Acid. *Chem. Pharm. Bull.* 1979. **27**(1): 247.
88. Barrera H., Bayon J.C., Gonzalez-Duarte P., Sola J., Vives J. Macroscopic and microscopic ionization constants of the thiol and amine groups in 1-methyl-4-mercaptopyperidine. *Talanta*. 1983. **30**(7): 537.
89. Kurapov P.B., Martynovskiy A.A., Kluev N.A., Panasenko A.I., Grandberg I.I., Karandashova L.A. Tautomerism and acid-base properties of 9-acridyntione and its derivatives. *Izv. Timiryazev Selkhoz. Acad.* 1984. (6): 165. [in Russian]
90. Zapala L., Woźnicka E., Kalembkiewicz J. Tautomeric and Microscopic Protonation Equilibria of Anthranilic Acid and Its Derivatives. *J. Solution Chem.* 2014. **43**(6): 1167.
91. Jang Y.H., Goddard W.A., Noyes K.T., Sowers L.C., Hwang S., Chung D.S. First Principles Calculations of the Tautomers and pKa Values of 8-Oxoguanine: Implications for Mutagenicity and Repair. *Chem. Res. Toxicol.* 2002. **15**(8): 1023.
92. Birge R.T., Acree S.F. On the Quinone-Phenolate Theory of Indicators. A Spectrophotometric Method For Measuring the Concentrations of the Quinoidal and Lactoidal Salts and the Equilibrium and Affinity Constants of the Phenolphthaleins and Phenolsulfonphthaleins. *J. Amer. Chem. Soc.* 1919. **41**(7): 1031.
93. Schwarzenbach G., Ott G.H., Hagger O. Moleculare Resonanzsysteme II. Herstellung und Eigenschaften substituierter Anilin-sulfonphthaleine. *Helv. Chim. Acta* 1937. **20**: 498.
94. Schwarzenbach G., Brandenberger M. Moleculare Resonanzsysteme V. Einige neue Phthaleine. *Helv. Chim. Acta* 1937. **20**(1): 1253.
95. Schwarzenbach G., Hagger O. Moleculare Resonanzsysteme VI. Die Farberscheinung bei den Phthaleinen. *Helv. Chim. Acta*. 1937. **20**(1): 1591.
96. Mchedlov-Petrosyan N.O., Roshchyna K.V., Shekhovtsov S.V., Eltsov S.V., Zozulia O.S., Omelchenko I.V., Shishkin O.V. Revisiting Tetranitro Phenolsulfonephthalein. *Color. Technol.* 2015. **131**(1): 236.
97. Mchedlov-Petrosyan N.O., Laguta A.N., Shekhovtsov S.V., Eltsov S.V., Cheipesh T.A., Omelchenko I.V., Shishkin O.V. Dinitrophenolsulfonephthalein: An acid-base indicator dye with unusual properties. *Color. Technol.* 2017. **133**: 135.
98. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Gurina Y.A., Sun W.-C., Gee K.R. Medium Effects on the Prototropic Equilibria of Fluoresce

- in Fluoro Derivatives in True and Organized Solution. *J. Phys. Chem. B*. 2010. **114**(13): 4551.
99. Mchedlov-Petrosyan N.O., Cheipesh T.A., Vodolazkaya N.A. Acid-base dissociation and tautomerism of two aminofluorescein dyes in solution. *J. Mol. Liquids*. 2017. **225**: 696.
 100. Samoilov D. V., Mchedlov-Petrosyan N. O., Martynova V. P., El'tsov A. V. Protolytic Equilibria of Fluorescein Nitro Derivatives. *Russ. J. General Chem.* 2000. **70**(8): 1259.
 101. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Martynova V. P., Samoilov D. V., El'tsov A. V. Protolytic Properties of Thiofluorescein and Its Derivatives. *J. General Chem.* 2002. **72**(5): 785.
 102. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Surov Yu.N., Samoylov D.V. 2,4,5,7-Tetranitrofluorescein in solutions: novel type of tautomerism in hydroxyxanthene series as detected by various spectral methods. *Spectrochim. Acta. Part A* 2005. **61**(11-12): 2747.
 103. Mchedlov-Petrosyan N.O., Steinbach K., Vodolazkaya N.A., Samoylov D.V., Shekhovtsov S.V., Omelchenko I.V., Shishkin O.V. The molecular structure of anionic species of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein as studied by ESI, NMR, and X-ray techniques. *Color. Technol.* 2018. **134**(5): 390.
 104. Ostwald W. Über mehrbasische Säuren. *Z. phys. Chem.* 1892. **9**: 553.
 105. Bjerrum N. Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen. *Z. phys. Chem.* 1923. **106**: 219.
 106. Schwarzenbach G. Der Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure. *Z. phys. Chem.* 1936. **176**: 133.
 107. Kirkwood J.G., Westheimer F.H. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. I. *J. Chem. Phys.* 1938. **6**(9): 506.
 108. Westheimer F.H., Kirkwood J.G. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. II. *J. Chem. Phys.* 1938. **6**(9): 513.
 109. Westheimer F.H., Shookhoff M.W. The Electrostatic Influence of Substituents on the Dissociation Constants of Organic Acids. III. *J. Amer. Chem. Soc.* 1939. **61**(3): 555.
 110. Hill T.L. Free Energies and Dissociation Constants of Microscopic Ions. *J. Phys. Chem.* 1944. **48**(3): 101.
 111. Peek H.M., Hill T.L. Electrostatic Interactions in Aliphatic Dicarboxylic Acids and the Kirkwood-Westheimer Theory 1. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. **73**(1): 5304.
 112. Tanford C. The Location of Electrostatic Charges in Kirkwood's Model of Organic Ions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**(20): 5348.
 113. Vereshchagin A.N. Inductive effect. (Moscow: Nauka, 1987).
 114. Wynne-Jones W.F.K., Rushbrooke G.S. A criticism of the Kirkwood-Westheimer theory of acid strength in the light of existing experimental data for the dissociation constants of dibasic acids. *Trans. Faraday Soc.* 1944. **40**: 99.
 115. Westheimer F.H., Kirkwood J.G. The electrostatic influence of substituents on the dissociation constants of organic acids. A reply to Wynne-Jones and Rushbrooke. *Trans. Faraday Soc.* 1947. **43**: 77.
 116. Kalfus K., Friedl Z., Exner O. Electrostatic effects on ionization equilibria: solvent dependence. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1984. **49**(1): 179.
 117. Christensen J.J., Wrathall D.P., Izatt R.M., Tolman D.O. Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen L.D. Thermodynamics of Proton Ionization in Dilute Aqueous Solution. VII. ΔH° and ΔS° Values for Proton Ionization from Carboxylic Acids at 25 °C. *J. Amer. Chem. Soc.* 1967. **89**(2): 213.
 118. Giordano P., Bock C. R., Wrighton M.S., Interrante L.V., Williams R.F.X. Excited State Proton Transfer of a metal Complex: Determination of the Acid Dissociation Constant for Metal-to-Ligand Charge Transfer State of a Ruthenium(II) Complex. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99**(9): 3187.
 119. Gane R., Ingold C.K. Electrometric titration curves of dibasic acids. Part IV. Corrections for interionic effects and for solvent electrostriction. First and second dissociation constants

- of some *N*-paraffin $\alpha\omega$ -dicarboxylic acids, alkyl- and dialkyl-malonic acids, s-di- and -tetra-alkylsuccinic acids, β -alkyl- and $\beta\beta$ -dialkyl-glutaric acids, and cyclic 1 : 1-di-acetic acids. Remarks on the configurations and molecular dimensions of these acids in dilute aqueous solution. *J. Chem. Soc.* 1931. 2153.
120. Eucken A. Gesetzmässigkeiten für die Veränderlichkeit der Affinitätskonstanten substituierter organischer Säuren. *Angew. Chem.* 1932. **45**(10): 203.
 121. Dippy J.F.J. The Dissociation Constants of Monocarboxylic Acids; their Measurement and their Significance in Theoretical Organic Chemistry. *Chem. Rev.* 1939. **25**(2): 151.
 122. Hammett L.P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.* 1937. **59**(1): 96.
 123. Westheimer F.H., Benfey O.T. The Quantitative Evaluation of the Effect of Hydrogen Bonding on the Strength of Dibasic Acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. **78**(2): 5309.
 124. Levy M., Magoulas J.P. Effect of Urea on Hydrogen Bonding in Some Dicarboxylic Acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. **84**(8): 1345.
 125. Glasoe P.K., Ebersson L. Deuterium Isotope Effect in the Ionization of Substituted Succinic Acids in Water and in Deuterium Oxide. *J. Phys. Chem.* 1964. **68**: 1560.
 126. Glasoe P.K., Hutchison J.R. Deuterium Isotope Effect in the Ionization of Substituted Malonic Acids in Water and in Deuterium Oxide. *J. Phys. Chem.* 1964. **68**(6): 1562.
 127. Barcza L. A hidrogénkötésről IX A *Kémia Tanítása*. 1988. **27** (5): 129.
 128. Morawetz H., Choi L.S. Ionization equilibria in dicarboxylic acids undergoing conformational transitions. *J. Phys. Chem.* 1986. **90**(17): 4119.
 129. Morawetz H. A new look at the ionization equilibrium of dicarboxylic acids. *Gazz. Chim. Ital.* 1986. **116**(12): 693.
 130. Kabachnik M.I., Mastryukova T.A. $\rho\sigma$ -Analysis of the CH-acidity of ketonic forms of ketoenoles. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1985. **55**(4): 713. [in Russian]
 131. Hoefnagel A.J., Wepster B.M. Substituent effects. 9. Two charged groups. Remarks on the Eucken/Kirkwood-Westheimer model and the reversed-field effect. *J. Org. Chem.* 1982. **47**(12): 2318.
 132. Tanford C., Kirkwood J.G. Theory of Protein Titration Curves. I. General Equations for Impenetrable Spheres. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**(20): 5333.
 133. Tanford C. Theory of Protein Titration Curves. II. Calculations for Simple Models at Low Ionic Strength. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**(20): 5340.
 134. Lifson S., Kaufman B., Lifson H. Neighbor Interactions and Symmetric Properties of Polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.* 1957. **27**(6): 1356.
 135. Bak K. Titration curves of polyacids. *Acta Chem. Scand.* 1962. **16**(1): 229.
 136. Izmailov N.A. Electrochemistry of solutions. (Kharkov: Kharkov University Press, 1959). [in Russian]
 137. Grigoryeva A.A., Spivak L.L. Ionization constants of a set of dibasic carbon acids in ethyl alcohol. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1970. **44**(2): 440. [in Russian]
 138. Roletto E., Juillard J. Acids in dimethylformamide. III. Ionic equilibria of dicarboxylic acids. *J. Solution Chem.* 1974. **3**(2): 127.
 139. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Intramolecular hydrogen bonding involving hydroxyl groups in mono- and dianions of diprotic acids in acetonitrile and dimethyl sulfoxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. **98**(17): 5063.
 140. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Titration in dipolar aprotic solvents of diprotic acids as monoprotic acids. *Anal. Chem.* 1975. **47**(12): 1921.
 141. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. Titration of diprotic acids in alcohols and intramolecular hydrogen bonding in monoanions with emphasis on isopropanol and tert-butanol. *Anal. Chem.* 1978. **50**(11): 1440.
 142. Choi P.J., Petterson K.A., Roberts J.D. Ionization equilibria of dicarboxylic acids in dimethyl sulfoxide as studied by NMR. *J. Phys. Org. Chem.* 2002. **15**(5): 278.

143. Pochini A., Ungaro R., Andreotti G. Calixarenes revisited. Ed. C. D. Gutsche. (RSC, 1998).
144. Cunningham I.D., Woolfall M. Ionization equilibria of dicarboxylic acids in dimethyl sulfoxide as studied by NMR. *J. Org. Chem.* 2005. **70**(23): 9248.
145. Izutsu K. Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. (Oxford: IUPAC, Blackwell Scientific Publications, 1990).
146. De Namor A.F.D., Blackett P.M., Pardo M.T.G., Tanaka D.A.P., Velarde F.J.S., Cabaleiro M.C. From molecules to electrolytes. Electrochemical and thermodynamic aspects of the interaction of phenol and resorcinol based calixarenes with amines. *Pure Appl. Chem.* 1993. **65**(3): 415
147. Mustafina A.R., Amirov R.R., Elistratova Y.G., Skripacheva V.V., Nugaeva Z.T., Kazakova E.K. Solubility, Acid-Base and Complexation Properties of Calix[4]resorcinarene in Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants. *Colloid J.* 2002. **64**(6): 734.
148. Amirov R.R., Nugaeva Z.T., Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Morozov V.I., Kazakova E.K., Habicher W.D., Konovalov A.I. Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatomethylcalix[4]resorcinarenes in aqueous solutions // *Colloids Surfaces A.* 2004. **240**(1–3): 35.
149. Mustafina A., Elistratova J., Burilov A., Knyazeva I., Zairov R., Amirov R., Solovieva S., Konovalov A. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. *Talanta.* 2006. **68**(3): 863.
150. Arimura T., Kawabata H., Matsuda T., Muramatsu T., Satoh H., Fujio K., Manabe O., Shinkai S. New water-soluble host calixarenes bearing chiral substituents. *J. Org. Chem.* 1991. **56**(1): 301.
151. Bagnacani V., Franceschi V., Fantuzzi L., Casnati A., Donofrio G., Sansone F., Ungaro R. Lower Rim Guanidinocalix[4]arenes: Macrocyclic Nonviral Vectors for Cell Transfection. *Bioconjug. Chem.* 2012. **23**(5): 993.
152. Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. Self-assembly of tetracationic amphiphiles bearing a calix[4]arene core. Correlation between the core structure and the aggregation properties. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1995. (4): 679.
153. Rehm M., Frank M., Schatz J. Water-soluble calixarenes—self-aggregation and complexation of noncharged aromatic guests in buffered aqueous solution. *Tetrahedr. Lett.* 2009. **50**(1): 93.
154. Morozova J.E., Kazakova E.K., Gubanov E.P., Makarova N.A., Archipov V.P., Timoshina T.V., Idijatullin Z.S., Habicher W.D., Konovalov A.I. Aggregation and Adsorption Properties of Tetramethylsulfonatesorcinarenes and their Associates with Nonionogenic Guest Molecules in Aqueous Solutions. *J. Inclus. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2006. **55**(1): 173.
155. Morozova J.E., Kazakova E.K., Mironova D.A., Shalaeva Y.V., Syakaev V.V., Makarova N.A., Konovalov A.I. Investigation of Tetramethylenesulfonated Calix[4]resorcinarene Interactions with Azo Dyes in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B.* 2010. **114**(41): 13152.
156. Basílio N., Garcia-Rio L., Martín-Pastor M. Calixarene-Based Surfactants: Evidence of Structural Reorganization upon Micellization. *Langmuir.* 2012. **28**(5): 2404.
157. Basílio N., Garcia-Rio L. Calixarene-Based Surfactants: Conformational-Dependent Solvation Shells for the Alkyl Chains. *ChemPhysChem.* 2012. **13**(9): 2368.
158. Jäger C.M., Hirsch A., Schade B., Ludwig K., Böttcher C., Clark T. Self-Assembly of Structurally Persistent Micelles Is Controlled by Specific-Ion Effects and Hydrophobic Guests. *Langmuir.* 2010. **26**(13): 10460.
159. Rodik R.V., Klymchenko A.S., Jain N., Miroshnichenko S.I., Richert L., Kalchenko V.I., Mély Y. Virus-Sized DNA Nanoparticles for Gene Delivery Based on Micelles of Cationic Calixarenes. *Chemistry.* 2011. **17**(20): 5526.
160. Ukhatskaya E.V., Kurkov S.V., Matthews S.E., El Fagui A., Amiel C., Dalmas F., Loftsson T. Evaluation of a cationic calix[4]arene: Solubilization and self-

- aggregation ability. *Int. J. Pharm.* 2010. **402**(1–2): 10.
161. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vilkoval L.N., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G., Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. The Nature of Aqueous Solutions of a Cationic Calix[4]arene: A Comparative Study of Dye–Calixarene and Dye–Surfactant Interactions. *Sensors*. 2006. **6**(8): 962.
162. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Vilkoval L.N., Soboleva O.Y., Kutuzova L.V., Rodik R.V., Mirosnichenko S.I., Drapaylo A.B. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions. *J. Mol. Liquids*. 2009. **145**(3): 197.
163. Mchedlov-Petrosyan N.O., Bogdanova L.N., Rodik P.V., Vodolazkaya N.A., Kutuzova L.V., Kalchenko V.I. Aggregation of cationic calixarenes in aqueous solution and the influence of the aggregates on the acid-base equilibria of indicators. *Reports National Acad. Sci. Ukraine*. 2010. (3): 148. [in Russian]
164. Mchedlov-Petrosyan N.O. Properties of the charged aggregates of receptor molecules in solution. *Voprosy khimiyi khim. technol.* 2011. (4(2)): 82. [in Russian]
165. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Rodik R.V., Bogdanova L.N., Cheipesh T.A., Soboleva O.Y., Kryshchal A.P., Kutuzova L.V., Kalchenko V.I. Colloidal Nature of Cationic Calix[6]arene Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**(18): 10245
166. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Bogdanova L.N., Rodik R.V., Kalchenko V.I. The Influence of Aggregates of Calixarenes and Dendrimers on Protolytic Equilibria of Dyes in Aqueous Solution. In: *From Molecules to Functional Architecture. Supramolecular Interactions*. Ed. V.I. Rybachenko. (Donetsk: East Publisher House, 2012).
167. Cheipesh T.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Zagorulko E.S., Rodik R.V., Kalchenko V.I. The influence of nanosized aggregates of cationic calix[6]arene on the protolytic equilibrium of fluorescein dyes in aqueous solution. *Reports National Acad. Sci. Ukraine*. 2013. (12): 131. [in Russian]
168. Cheipesh T.A., Zagorulko E.S., Mchedlov-Petrosyan N.O., Rodik R.V., Kalchenko V.I. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes // *J. Mol. Liquids*. 2014. -**193**: 232.
169. Tanford C. The Electrostatic Free Energy of Globular Protein Ions in Aqueous Salt Solution. *J. Phys. Chem.* 1955. **59**(8): 788.
170. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. (Berlin - Heidelberg - New York: Springer, 2007).
171. Strazhesko D. N., Strelko V.V., Belyakov V. N., Rubanik S. C. Mechanism of cation exchange on silica gels. *J. Chromatogr.* 1974. **102**: 191.
172. Borkovec M., Jönsson B., Koper G.M. Ionization Processes and Proton Binding in Polyprotic Systems: Small Molecules, Proteins, Interfaces, and Polyelectrolytes. / *Surface and Colloid Science*. Ed. E. Matijević. (Springer US, 2001). **16**: 99.
173. Khoroshevskiy Y.M, Zarechenskiy V.M., Podpruzhnikova E.V. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1990. **64**(12): 3316. [in Russian]
174. Kholin Yu.V. Qualitative physico-chemical analysis of complex formation in solution and on the surface of chemically modified silica. (Kharkov: Folio, 2000). [in Russian]
175. Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y.V., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. A mathematical simulation of H⁺ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **284**(2): 424.
176. Leuenberger B., Schindler P.W. Application of integral pk spectrometry to the titration curve of fulvic acid. *Anal. Chem.* 1986. **58**(7): 1471.
177. Dixon H.B., Clarke S.D., Smith G.A., Carne T.K. The origin of multiply sigmoid curves of pH-dependence. The partitioning of groups among titration pK values. *Biochem. J.* 1991. **278**(1): 279.
178. Asuero A.G., Michałowski T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-Base Systems and Its Analytical Implications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2011. **41**(2): 151.
179. Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Ryazanov M.A. Study of the acid-base proper

- ties of mineral soil horizons using pK spectroscopy. *Euras. Soil Sci.* 2007. **40**(11): 1169.
180. Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A. Acid-base properties of the active sites of the surface of a skeletal nickel and promoted skeletal nickel catalyst. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2010. **84**(3): 395.
181. Ryazanov M.A. Acid-base properties of the surface of oxide materials. *Izv. Komi Nauchn. Zentr. UrO RAN*. 2011. (2(6): 25. [in Russian]
182. Khristenko I.V., Panteleimonov A.V., Iliashenko R. Yu., Doroshenko A.O., Ivanov V.V., Tkachenko O.S., Benvenuti E.V., Kholin Yu. V. Heterogeneous polarity and surface acidity of silica-organic materials with fixed 1-*n*-propyl-3-methylimidazolium chloride as probed by solvatochromic and fluorescent dyes. *Colloids Surf. A* 2018. **538**: 280.
183. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. Colloidal stability of modified nanodiamond particles. *Diamond Relat. Mat.* 2009. **18**: 620.
184. Reineck P., Lau D.W.M., Wilson E.R., Nunn N., Shenderova O.A., Gibson B.C. Colloidal stability of modified nanodiamond particles. *Nature : Sci. Rep.* 2018. **8**. Art. Numb. 2478.
185. Seim J., Sillén L.G., Ulfvarson U. Can Micelles be Treated as Ideal Mixtures of Ions and Neutral Molecules? *Acta Chem. Scand.* 1956. **10**: 683.
186. Morrow B.H., Koenig P.H., Shen J.K. Atomistic simulations of pH-dependent self-assembly of micelle and bilayer from fatty acids. *J. Chem. Phys.* 2012. **137**(19): 194902.
187. Kanicky J.R., Poniatowski A.F., Mehta N.R., Shah D.O. Cooperativity among Molecules at Interfaces in Relation to Various Technological Processes: Effect of Chain Length on the pKa of Fatty Acid Salt Solutions. *Langmuir*. 2000. **16**(1): 172.
188. Tokiwa F., Ohki K. Potentiometric Titration of a Nonionic-Cationic Surfactant in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* 1966. **70**(11): 3437.
189. Mille M. Effect of nearest-neighbor interactions on surface titrations. *J. Colloid Interface Sci.* 1981. **81**(1): 169.
190. Yamashita Y., Hoffmann H., Maeda H., Li, Ballauff M. Aggregation and Phase Behavior of a Double-Chain Surfactant, *N*-Dodecyl-*N*-octyl-*N*-methylamine Oxide, as a Function of the Protonation Degree. *Langmuir*. 2006. **23**(3): 1073.
191. Tokiwa F., Ohki K. Potentiometric titration of amphoteric surfactants in micellar solutions. *J. Phys. Chem.* 1967. **71**(6): 1824.
192. Tanaka S., Kawasaki H., Maeda H. Acid soap formation of oleic acid and catanionic complex formation in the alkyl dimethylamine oxide/sodium oleate equimolar mixtures. *Colloid Polymer Sci.* 2004. **282**(5): 468.
193. Goldsipe A., Blankschtein D. Titration of Mixed Micelles Containing a pH-Sensitive Surfactant and Conventional (pH-Insensitive) Surfactants: A Regular Solution Theory Modeling Approach. *Langmuir*. 2006. **22**(24): 9894.
194. Rmaile H.H., Schlenoff J.B. "Internal pKa's" in Polyelectrolyte Multilayers: Coupling Protons and Salt. *Langmuir*. 2002. **18**(22): 8263.
195. Huang Q.R., Dubin P.L., Moorefield C.N., Newkome G.R. Counterion Binding on Charged Spheres: Effect of pH and Ionic Strength on the Mobility of Carboxyl-Terminated Dendrimers. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**(5): 898.
196. Maeda H. A thermodynamic analysis of the hydrogen ion titration of micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. **263**: 277.
197. Maeda H. Thermodynamic aspects of micelles. In: *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*. Ed. D. Bradburn, J. Bittinger, (N. Y.: Nova Publishers, 2013). Chapter 3: 127.
198. Bezkravnaya O. N., Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Savvin Yu.N., Tolmachev A. V. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of monolayers of polyamic acid. *J. Brazil. Chem. Soc.* 2006. **17**(4): 655.
199. Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films. *J. Brazil. Chem. Soc.* 2011. **22**(5): 855.
200. Bacci M., Baldini F., Bracci S. Spectroscopic behavior of acid-base indicators after immobilization on glass supports. *Appl. Spectrosc.* 1991. **45**(9): 1508.

201. Ghini G., Trono C., Giannetti A., Puleo G.L., Luconi L., Amadou J., Giambastiani G., Baldini F. Carbon nanotubes modified with fluorescein derivatives for pH nanosensing. *Sensors Actuators B: Chemical*. 2013. (179): 163.
202. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salamanova N.V., Vodolaskaya N.A. First experimental proof of the existence in solution of single-charged anion of fluorescein with un-ionized carboxylic and ionized hydroxylic groups. *Reports National Acad. Sci. Ukraine*. 2006. (12): 138. [in Russian]
203. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salamanova N.V., Vodolaskaya N.A. Dibasic organic acids with $pK_{a1} \approx pK_{a2}$: fluorescein on ternary solvent benzene-ethanol-water. *Reports National Acad. Sci. Ukraine*. 2006. (11): 140. [in Russian]
204. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Salamanova N.V., Roshal A.D., Filatov D.Y. In Search for the "Phenolate" Monoanion of Fluorescein in Solution. *Chem. Lett*. 2010. **39**(1): 30.
205. Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. Basic properties of *para*-substituted tetraphenylporphyrins in acetonitrile. *Izv. Vusov SSSR. Khimiya Khim. Tekhnol*. 1988. **31**(11): 36. [in Russian]
206. Sheinin V.B., Berezin B.D., Stuzhin P.A., Telegin F.Yu. Acidic ionization of tetraazaporphin in dimethylsulfoxide. *Zhurn. Organ. Khim*. 1985. **21**(7): 1571. [in Russian]
207. Sheinin V.B., Ivanova Yu.B. The acid properties of benzodiamyloxyl and thiadiazole porphyrine derivatives in the $H_2L-(K[2.2.2])OH-DMSO$ system. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2007. **81**(8): 1250.
208. Sheinin V.B., Andrianov V.G., Berezin B.D. Acidic ionization of *meso*-tetraphenylporphyrins in dimethylsulfoxide. *Zhurn. Organ. Khim*. 1984. **20**(10): 2192. [in Russian]
209. Sheinin V.B., Andrianov V.G., Berezin B.D. Acidic ionization of tetraphenylporphyrin in dimethylsulfoxide. *Zhurn. Organ. Khim*. 1984. **20**(10): 2224. [in Russian]
210. Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. Guidelines for NMR measurements for determination of high and low pK_a values. *Pure Appl. Chem*. 2006. **78**(3): 663.
211. Trunova O.K. Ph.D. (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012) [in Ukrainian].
212. Asleson G.L., Frank C.W. The pH dependence of carbon-13 nuclear magnetic resonance shifts of tetracycline. Microscopic dissociation constants. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. **98**(16): 4745.
213. Luptak A., Ferre-D'Amare A.R., Zhou K., Zilm K.W., Doudna J.A. Direct pK_a Measurement of the Active-Site Cytosine in a Genomic Hepatitis Delta Virus Ribozyme. *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. **123**(35): 8447.
214. Graf E., Harrowfield J., Kintzinger J.-P., Lehn J.-M., Le Moigne J., Rissanen K. Protonation of a Spherical Macrocyclic Tetramine: Water Inclusion, Allosteric Effect, and Cooperativity. *ChemPlusChem* 2018. **83**: 1.
215. Hartley G. S. Organised structures in soap solutions. *Nature*. 1949. (4150): 767.
216. Shinoda K. The significance and characteristics of organized solutions. *J. Phys. Chem*. 1985. **89**(11): 2429.
217. Organized Solutions. Surfactants in Science and Technology. Ed. S. E. Friberg, B. Lindman. (N.Y.: Marcel Dekker, 1992).
218. Shtykov S.N. Chemical Analysis in Nanoreactors: Main Concepts and Applications. *J. Analyt. Chem*. 2002. **57**(10): 1018.
219. Shtykov S.N. Organized media – the world of liquid nanosystems. *Priroda*. 2009. (7): 12. [in Russian]
220. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions. Kharkov: V.N. Karazin Kharkov University Press 2004. [in Russian]
221. Isaenko Yu.V., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. Inversion of the stepwise dissociation constants of thymolphthalein as a result of selective binding of the neutral form. *Kharkov University Bull*. 2006. (14 (37): 206. [in Russian]
222. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. Acid-base equilibria of indicator dyes in

organized solutions. Kharkov: V.N. Karazin Kharkov University Press, 2014. [in Russian]

223. Bogdanova L.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Lebed A.V. The influence of β -cyclodextrin on acid-base and tautomeric equilibrium of fluorescein dyes in

aqueous solution. *Carbohydr. Res.* 2010. **345**(13): 1882.

Received 05.06.2019

А.В.Сліпкань*, Д.Є.Китова, О.В.Штеменко

ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНІЙ ГІДРОФОСФАТУ, НАВАНТАЖЕНИХ КОМПЛЕКСНИМИ СПОЛУКАМИ ДИРЕНІЮ(III)

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

*e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

За допомогою методів диференційного термічного аналізу та ізотермічних витримок досліджено термічні перетворення продуктів інтеркаляції кластерних сполук диренію(III) усіх структурних типів у міжшаровий простір цирконій гідрофосфату. На термограмах зразків спостерігали два основних ендотермічних ефекти, перший з яких відповідає відщепленню кристалізаційної води цирконій гідрофосфату, а другий – термічним перетворенням комплексних сполук диренію(III). Втрати маси, яка відповідає термічним перетворенням комплексних сполук диренію(III), в отриманих наночастках складала 6,15–11,24 та 12,30–29,90 % для мольних співвідношень речовина:цирконій гідрофосфат 1:30 та 1:5 відповідно, що узгоджується із запропонованим механізмом термічного розкладу наночасток.

Ключові слова: сполуки диренію(III), наночастки, цирконій гідрофосфат, диференційний термічний аналіз, ізотермічні витримки.

ВСТУП. Дослідження процесів, що відбуваються при нагріванні твердих продуктів взаємодії неорганічної матриці та біологічно активної речовини, є одним із найбільш інформативних методів аналізу. За допомогою методу термічних перетворень можна дослідити відсоток включення активної речовини, міцність утворених зв'язків та особливості процесу руйнування речовини, що аналізують.

У даній роботі описано процес термічного розкладу наночасток цирконій гідрофосфату, навантажених комплексними сполуками диренію(III) усіх структурних типів [1]. Слід відмітити, що кожен із складових нової фази (комплексна сполука диренію(III) та цирконій гідрофосфат) має характерний діапазон температур, в яких відбуваються специфічні перетворення. У попередніх роботах було розглянуто процес інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) всіх структурних

типів та досліджено деякі фізико-хімічні властивості утворених продуктів [2–5]. Показано, що в результаті процесу інтеркаляції комплексна сполука диренію(III) координується до наночасток цирконій гідрофосфату через фосфатні групи, що визначає специфіку термічних перетворень утворених продуктів.

Мета роботи – дослідити термічні характеристики наночасток цирконій гідрофосфату, навантажених представниками комплексних сполук диренію(III) всіх структурних типів та визначити втрати маси, що відповідають відщепленню складових сполук ренію при термічній обробці наночасток.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. $Zr(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – цирконій гідрофосфат (θ -ZrP) синтезовано за методикою [6]. Отриманий осад білого кольору фільтрували та промивали дистильованою водою. Вихідні комплексні сполуки диренію

(III) з пропіонатним лігандом одержано за наступними методиками :

цис - $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ [7],

транс- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4$ [8],

$\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{Cl}_3$ [8],

$\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$ [7].

Для синтезу цільових наночастинок до розчину комплексної сполуки з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ М додавали необхідну кількість ZrP у мольному співвідношенні Re(III):ZrP 1:5 та 1:30. Розчин, в якому проходив процес інтер-каляції, перемішували на магнітній мішалці протягом 5 діб при кімнатній температурі. Отримані наночастки фільтрували, багаторазово промивали дистильованою водою та сушили у муфельній шафі за температури 80°C [2–5].

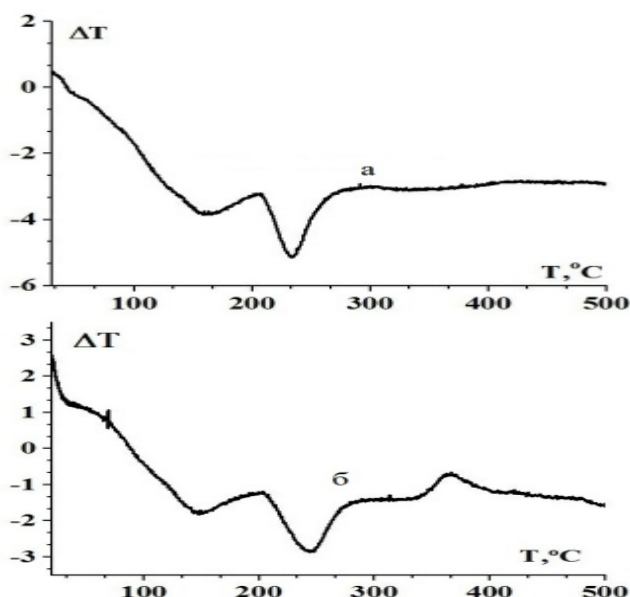


Рис. 1. Термограми зразків:

а – цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}:\text{ZrP}=1:30$;

б – цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}:\text{ZrP}=1:5$.

Термічні перетворення продуктів інтер-каляції досліджували методом ДТА THERMO-SCAN-2 (НПО «Аналитприбор», м.С.-Пб). Швидкість розгортки $10^\circ/\text{хв}$, відкрита кварцева кювета, $d=5\text{мм}$. Еталон – Al_2O_3 .

Втрату маси продуктів інтер-каляції в результаті термічних перетворень було визначено методом ізотермічних витримок. Для

цього кварцовий реактор для ізотермічних витримок [8] нагрівали в інтервалі досліджуваного екстремума температур у струмені N_2 , кваліфікації ос.ч.

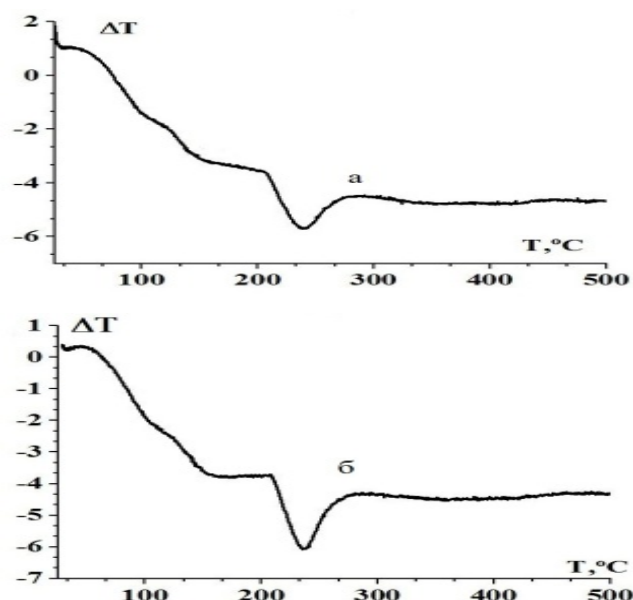


Рис. 2 Термограми зразків:

а – транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4:\text{ZrP}=1:30$;

б – транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4:\text{ZrP}=1:5$

Кількісну реакцію на почверний зв'язок Re-Re здійснювали за допомогою нагрівання в концентрованій HCl [9]. Наявність іона $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ визначали спектрофотометрично [10]. У результаті термічних досліджень продуктів інтеркаляції комплексних сполук диренію (III) усіх структурних типів у міжшаровому просторі ZrP у мольних співвідношеннях Re(III):ZrP 1:5 та 1:30 у діапазоні температур $40\text{--}500^\circ\text{C}$ спостерігали два основних енергетичних ефекти (рис. 1–4), які супроводжувалися втратами маси.

Перший ендотермічний ефект за температури $50\text{--}150^\circ\text{C}$ відповідає відщепленню кристалізаційної води ZrP, другий ($250\text{--}280^\circ\text{C}$) – термічним перетворенням інтеркальованих комплексних сполук диренію(II) [11]. Для прикладу, у цис - $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}:\text{ZrP}$ 1:5 та 1:30 перший фазовий перехід пов'язаний із втратою води кристалічного цирконій гідрофосфату [12] при 120°C ,

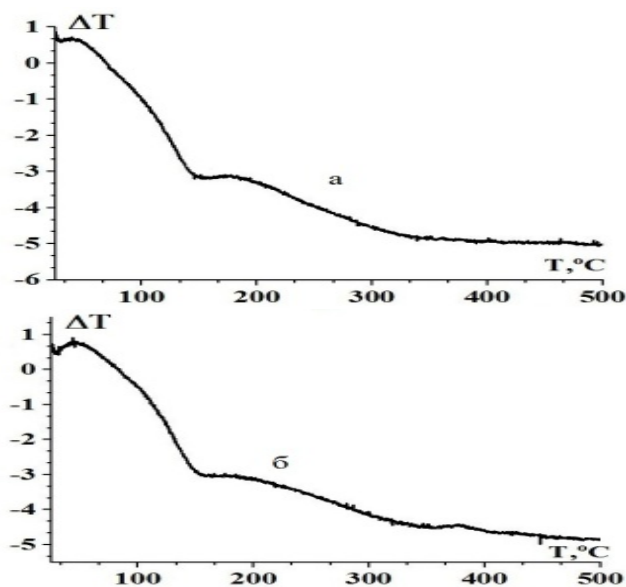


Рис. 3 Термограми зразків:
а – $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3\text{:ZrP}=1\text{:}30$;
б – $\text{Re}_2(\text{RCOO})_3\text{Cl}_3\text{:ZrP}=1\text{:}5$

що відповідає 8,87 % втрати маси (за даними ізотермічної витримки зразка в атмосфері азоту). Згідно із спектроскопічними дослідженнями процесу інтеркаляції [3], продуктом взаємодії цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ з наночастками цирконій гідрофосфату є комплексна сполука диренію(III) цис-структурного типу з фосфатними групами в аксіальних положеннях. Другий фазовий перехід відбувається у діапазоні температур 250–280 °C за рахунок дегідратації фосфатних груп, що скоординовані в аксіальному положенні комплексної сполуки диренію(III) з утворенням пірофосфатів [13]. Цей процес призводить до втрати маси у 29,9 % для мольного співвідношення 1:5 та 10,9 % – для мольного співвідношення 1:30 (за даними ізотермічних витримок зразків).

Екзотермічний ефект для продукту інтеркаляції у мольному співвідношенні 1:5 (рис.1, б) свідчить про згорання залишків комплексної сполуки, що координується на поверхні наночастинок, оскільки її більше, ніж у зразку 1:30.

Для продуктів інтеркаляції транс-тетрахлориди- μ -карбоксилатів диренію(III) обох мольних співвідношень втрата маси у діапа-

зоні температур 100–150 °C за даними ізотермічних досліджень склала 8,87 %, що відповідає відщепленню кристалізаційної води цирконій гідро фосфату.

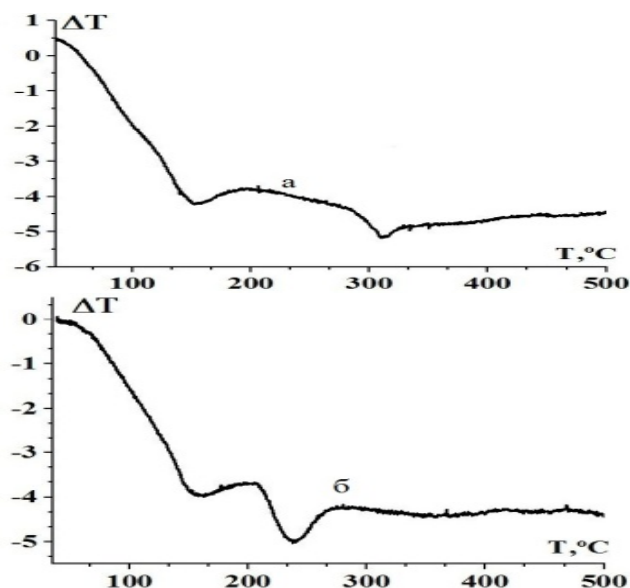


Рис.4 Термограми зразків:
а – $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2\text{:ZrP}=1\text{:}30$;
б – $\text{Re}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}_2\text{:ZrP}=1\text{:}5$

Подібна картина другого ендоефекту у діапазоні температур 250–280 °C спостерігається і для продуктів інтеркаляції цис-тетрахлориди- μ -карбоксилатів диренію(III), але з більшим відсотком включення комплексної сполуки. Така картина пояснюється тим, що у результаті інтеркаляції системи транс- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4/\text{ZrP}$ продуктом взаємодії з матрицею буде також цис-тетрахлориди- μ -карбоксилат диренію(III) з фосфатними групами в аксіальних положеннях [2], як і у випадку інтеркаляції представників карбоксилатів диренію(III) цис-структурного типу. Тому друга втрата маси для цього зразку відбувається у діапазоні температур 250–280 °C. За результатами ізотермічних витримок, вона склала 11,11 % для мольного співвідношення 1:30 та 15,17 % для мольного співвідношення 1:5. Термічні дослідження продуктів інтеркаляції трихлоротри- μ -карбоксилатів диренію(III) у діапазоні температур 90–150 °C свідчать про відщеплення кристаліза-

ційної води ZrP. Втрати маси при ізотермічних витримках у діапазоні вказаних температур склали 9,80% для обох мольних співвідношень.

Другий ендотермічний ефект для продукту інтеркаляції трихлоротри- μ -карбоксилатів, на відміну від продуктів інтеркаляції інших структурних типів карбоксилатів диренію(III), дуже незначний. Втрати маси у діапазоні температур 200–350°C склали 6,15% для мольного співвідношення 1:30 та 12,30% для мольного співвідношення 1:5.

Судячи з термограми (рис.3), у результаті нагрівання трихлоротри- μ -карбоксилатів продукт інтеркаляції зазнає повільної деструкції з утворенням продуктів окиснення комплексної сполуки диренію(III), що обумовле-

но складною полімерною будовою комплексної сполуки [14].

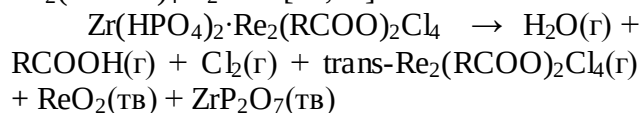
За результатами ізотермічних витримок наночастинок, навантажених дихлоротетра- μ -карбоксилатами диренію(III) втрата маси у діапазоні температур 100-150°C склали 8,7% для продуктів інтеркаляції обох мольних співвідношень. Другий енергетичний ефект при температурі 250–300 °C відповідає утворенню продукту термічної деструкції сполуки диренію(III) за рахунок дегідратації фосфатних груп цирконій гідрофосфату, скоординованих до кластерного фрагменту Re-Re [13]. Результати ізотермічних витримок у цьому діапазоні температур показали втрати маси 11,24% для мольного співвідношення 1:30 та 27,3% для мольного співвідношення 1:5.

Т а б л и ц я 1

Втрати мас, що відповідають термічним перетворенням комплексних сполук диренію(III) в отриманих зразках у порівнянні із загальним відсотком включення комплексних сполук диренію(III) у наночастинок

Продукт інтеркаляції	Re/ZrP=1/30		Re/ZrP=1/5	
	Втрати маси, %	Відсоток включення, %	Втрати маси, %	Відсоток включення, %
cis-Re ₂ (RCOO) ₂ Cl ₄ ·2ДМСО / ZrP	10,90	12,90	29,90	37,00
trans Re ₂ (RCOO) ₂ Cl ₄ / ZrP	11,11	12,10	15,17	25,50
Re ₂ (RCOO) ₃ Cl ₃ / ZrP	6,15	10,20	12,30	29,90
Re ₂ (RCOO) ₄ Cl ₂ / ZrP	11,24	12,20	27,30	35,30

За даними термічних перетворень продуктів інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) можна спрогнозувати схему реакції розкладу, що відбувається у зразку при термічній обробці на прикладі Re₂(RCOO)₄Cl₂/ZrP [11,12]:



Відсоток включення комплексних сполук диренію(III) у міжшаровому просторі цирконій гідрофосфату було визначено за допомогою кількісного [9] аналізу на почверний зв'язок Re-Re. Було встановлено, що втрати маси, що відповідають деструкції комплексу диренію(III) при термічних перетвореннях продуктів інтеркаляції дещо менші за отримані дані.

У табл.1 наведено втрати мас, що відповідають термічній деструкції комплексних сполук диренію(III) при термічних перетвореннях продуктів інтеркаляції у діапазоні температур 250-300 °С у порівнянні із загальним відсотком включення комплексних сполук диренію(III) у наночастках.

Отримані данні свідчать про те, що у результаті термічних перетворень продуктів інтеркаляції комплексні сполуки диренію(III) зазнають термічної деструкції із утворення нелеткої форми сполуки ренію, такої як ReO_2 . Повному згоранню сполуки перешкоджає розташування її між шарами цирконій гідрофосфату, який залишається незмінним у діапазоні температур, у якому було проведено дослідження. Різниця поведінки продуктів інтеркаляції із різним мольним співвідношенням речовина/цирконій гідрофосфат простежується у різниці втрати маси, що характерна для термічної деструкції комплексної сполуки. Так, для мольного співвідношення 1/30 втрата маси у діапазоні температур 250-300°C склала 6-11%, що близько до значень відсотку включення. Для мольного співвідношення 1/5 різниця між втратами мас у діапазоні температур 250-300 °С та відсотком включення комплексної сполуки більша і становить близько 10 %. Така особливість вказує на те, що у продукті інтеркаляції із мольним співвідношенням 1/30 комплексна сполука у більшій мірі координується на поверхні наночасток та зазнає майже повного згорання у вказаному діапазоні температур. У продукті інтеркаляції із мольним співвідношенням 1/5 комплексна сполука у більшій мірі розташована між шарами цирконій гідрофосфату, тому термічної деструкції їй зазнавати складніше.

ВИСНОВКИ. Особливості термічних перетворень продуктів інтеркаляції комплексних сполук диренію(III) обумовлені будовою утворених продуктів. Втрата маси, що відповідає термічним перетворенням сполук диренію(III), становить 6–11 % та 12–39% для мольних співвідношень речовина/ZrP

1/30 та 1/5 відповідно. Слід відмітити, що в результаті термічної обробки галогенокарбоксилати ренію(III) утворюють летку форму комплексної сполуки диренію(III) транс-конфігурації не в повній мірі – частина ренію залишається в зразку, але у вигляді ReO_2 . Тому втрату маси, характерну для виділення леткої сполуки диренію(III) транс-конфігурації, не можна назвати відсотком включення комплексної сполуки диренію(III) у наночастках цирконій гідрофосфату.

ВДЯЧНІСТЬ. Висловлюємо вдячність професору кафедри неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ І.Л. Коваленку за співпрацю і плідне обговорення результатів диференційного термічного аналізу.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЦИРКОНИЙ ГИДРОФОСФАТА, НАГРУЖЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ДИРЕНИЯ(III)

А.В. Слипкань*, Д.Е. Китова, А.В. Штеменко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
просп. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005

* e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

С помощью методов дифференциального термического анализа и изотермических выдержек исследованы термические превращения продуктов интеркаляции кластерных соединений дирения(III) всех структурных типов в межслоевое пространство цирконий гидрофосфата. На термограммах образцов наблюдали два основных эндотермических эффекта, первый из которых соответствует отщеплению кристаллизационной воды цирконий гидрофосфата, а второй – термическим преобразованиям комплексных соединений дирения(III). Потеря массы, соответствующая термическому преобразованию комплексных соединений дирения(III) в полученных наночастицах, составила 6,15–11,24 и 12,30–29,90 % для мольных соотношений вещество:цирконий гидрофосфат 1:30 и 1:5 соответственно, что полностью согласуется с предложенным механизмом термического разложения наночастиц.

К л ю ч е в ы е с л о в а : соединения дирения(III), наночастицы, цирконий гидрофосфат, дифференциальный термический анализ, изотермические выдержки.

THERMAL CHARACTERISTICS OF ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES LOADED WITH DIRHENIUM(III) COMPLEXES

A.V. Slipkan* , D.E. Kytova, A.V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, c. Dnipro, 49005, Ukraine
*e-mail: n.kolesova1993@gmail.com

Using the method of differential thermal analysis and the method of isothermal effects, we investigated the thermal transformations of the intercalation products of representatives of dirhenium(III) complexes of all structural types into the interlayer space of zirconium phosphate. Each of the samples was heated in the temperature range from 40 to 500 °C. On the obtained thermograms of the samples, two main endothermic effects were observed, the first of which corresponds to the separation of water of crystallization from zirconium phosphate, and the second to the thermal transformations of dirhenium(III) complexes. The first weight loss for all intercalation products was 8.87–9.80%, that is, the percentage of water in the post samples was the same. The weight loss corresponding to the thermal transformation of dirhenium(III) complexes in the obtained nanoparticles was 6.15–11.24 and 12.30–29.90 % for molar ratios of the substance / zirconium phosphate, respectively, 1:30 and 1:5, which fully consistent with the proposed mechanism for the thermal decomposition of nanoparticles.

As a result of research, it was determined that rhenium is not released from nanoparticles to the fullest extent when heated to 500 °C, which indicates the formation of nonvolatile products, such as ReO_2 . In addition, for some products of intercalation, such as trichlorotri- μ -carboxylates dirhenium(III), the weight loss is small compared with other representatives of nanoparticles, which is due to the difficult conversion of the complex compound as a result of the polymer structure of the complex. Thermal decomposition of phosphate ligands also prevents the complete elimination of the rhenium(III) compound due to the hydration of phosphate groups, which are coordinated in the axial position of the complex compound with the formation of pyrophosphates.

Thus, the features of the behavior of samples during thermal studies are due to the structure of the complex compound formed in the interlayer space of zirconium phosphate during the intercalation process.

К е у w o r d s : dirhenium(III) complexes, nanoparticles, zirconium phosphate, differential thermal analysis, isothermal extracts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Голиченко А.А., Штеменко А.В., Кожура О.В. Новые методы синтеза изомерных галогенокарбоксилатов дирения(III) // Вопросы химии и хим. технол. – 2001. – № 6. – С. 14–16.
2. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату як форма упаковки для $\text{trans-Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4$ // Там само. -2016. -3, № 107. -С. 21–25.
3. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Дослідження процесів інтеркаляції біадерних галогенокарбоксилатів ренію(III) *cis*-конфігурації у шаруваті наночастки цирконій гідрофосфату // Там само. -2016. -5-6, №109. –С. 20–25.
4. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Наночастки цирконій гідрофосфату як форма упаковки для дигалогенотетра- μ -карбоксилатів диренію(III) // Укр. хим. журн. -2017. -83, № 7-8. -С. 35–41.
5. Сліпкань А.В., Китова Д.Є., Штеменко О.В. Наночастки цирконій гідрофосфату, навантажені трихлоротри- μ -карбоксилатами диренію(III). // Вопросы химии и хим. технол. - 2018. -№ 2. -С. 39–45.
6. Marti A.A., Colon J.L. Direct ion exchange of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) into an α -zirconium phosphate framework // Inorganic Chemistry. -2003. -9, № 42. -P. 2830–2832.
7. Штеменко А.В., Котельникова А.С. Образование биядерных галогенкарбоксилатных соединений рения с четверной связью металл-металл // Изв. Академии наук СССР. Сер. хим. -1980. -№ 11. -С. 2630–2632.
8. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. и др. Тетрагалогендиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // Журнал

- неорган. химии. -1981. - **26**, № 1. -С. 111–114.
9. Штеменко О.В., Бовикін Б.О., Кожура О.В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 11. -С. 35–38.
 10. Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D. Octachloro- and octabromoditechnetate(III) and their rhenium(III) congeners // Inorg. Chem. - 2008. -**47**, № 6. -P. 1991–1999.
 11. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Шрам В.П. и др. Термическое разложение биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // Журн. неорган. химии. -1985. -**30**, №12. -С.3085–3089.
 12. Mosby B.M., Diaz A., Bakhmutov V., Clearfield A. Surface functionalization of zirconium phosphate nanoplatelets for the design of polymer fillers// ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2014. -**№ 6**. -P. 585–592.
 13. Столяренко В.Г., Курячая Е.В., Штеменко А.В. Дифосфаты дирения(III). Синтез и спектральные характеристики // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №3. – С. 30–33.
 14. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Строение кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$ // Координац. химия. -1980. -**6**, №6. -С.963–966.
 15. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Nanoparticles of zirconium phosphate form of packaging for dihalohenotetra- μ -carboxylates dirhenium(III). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83**(7-8): 35. [in Ukrainian].
 16. Slipkan A.V., Kytova D.E., Shtemenko A.V. Nanoparticles of zirconium phosphate, loaded with trichlorotri- μ -carboxylates dirhenium(III). *Questions of chemistry and chemical technology*. 2018. **2**: 39. [in Ukrainian].
 17. Marti A.A., Colon J.L. Direct ion exchange of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) into an α -zirconium phosphate framework. *Inorganic Chemistry*. 2003. **9**(42): 2830.
 18. Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S. The formation of binuclear halohenocarboxylates dirhenium(III) compounds with a metal-to-metal quadruple bond. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemical series*. 1980. **11**: 2630. [in Russian].
 19. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotelnikova A.S., Lebedev V.G., Kazimov O.I., Alieva A.I. Tetrahalohenodiacetates complexes of Re_2^{6+} trans-configurations. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1981. **26**(1): 111. [in Russian].
 20. Shtemenko A.V., Bovikin B.O., Kozhura O.V. Synthesis of binuclear clusters of rhenium(III) with amino acids. *Ukrainian Chemistry Journal*. 1997. **63**(11): 35. [in Ukrainian].
 21. Poineau F., Sattelberger A.P., Conradson S.D. Octachloro- and octabromoditechnetate(III) and their rhenium(III) congeners. *Inorganic Chemistry*. 2008. **47**(6): 1991.
 22. Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Shram V.P. Thermal decomposition of binuclear halocarboxylates rhenium(III). *Journal of Inorganic Chemistry*. 1985. **30**(12): 3085. [in Russian].
 23. Mosby B.M., Diaz A., Bakhmutov V., Clearfield A. Surface functionalization of zirconium phosphate nanoplatelets for the design of polymer fillers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**: 585.

REFERENCES

13. Stolyarenko V.G., Kuryachaya E.V., Shtemenko A.V. Diphosphates dirhenium(III). Synthesis and spectral characteristics. *Questions of chemistry and chemical technology*. 2004. **3**: 30. [in Russian].
14. Kozmin P.A., Surazhsкая M.D., Larina T.B. The crystal structure of the compound $\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{HCOO})_3$. *Coordination Chemistry*. 1980. **6**(6): 963. [in Russian].
Надійшла 25.04.2019

УДК 54.057 : 546.56(-022.532) : 54.142.6 : 547.21: 54-38 : 546.48

doi: 10.33609/0041-6045.85.5.2019.54-59

Т.А. Мирна*, Г.Г. Яремчук

ОДЕРЖАННЯ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З БІМЕТАЛІЧНИМИ Au + Ag НАНОЧАСТИНКАМИ ТИПУ СПЛАВУ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлено результати досліджень синтезу та оптичних властивостей мезоморфних композитів на основі рідкокристалічної каприлатної матриці з біметалічними наночастинками Au+Ag. Встановлено, що, варіюючи склад реакційної суміші та тривалість синтезу, можна одержувати композити з наночастинками типу біметалічних гомогенних або градієнтних сплавів. Методами електронної спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що наночастинки в даній матриці мають здебільшого сферичну форму з середнім діаметром 15 нм. Показана можливість тонкого керування положенням максимуму поверхневого плазмонного резонансу біметалічних наночастинок у рідкокристалічній матриці в широкому оптичному діапазоні від 425 до 580 нм.

К л ю ч о в і с л о в а: рідкокристалічна матриця, наноккомпозити, наночастинки благородних металів, поверхневий плазмонний резонанс.

ВСТУП. Наночастинкам благородних металів (срібла і золота) притаманні унікальні оптичні властивості – вони поглинають у видимій області електромагнітного спектра та інтенсивно забарвлюють композиційні матеріали завдяки так званому поверхневому плазмонному резонансу (ППР). Наноккомпозити з цими металічними наночастинками активно вивчаються в якості потенційних компонентів для нових оптичних і електронних пристроїв [1].

Складні бінарні наночастинки благородних металів золота і срібла викликають значний науковий інтерес завдяки їхнім покращеним оптичним і нелінійно-оптичним властивостям у порівнянні з оптичними властивостями монометалічних наночастинок. Наночастинки типу біметалічних сплавів, так і типу ядро–оболонка мають цікаві електронні і структурні характеристики, а

тому знаходять дедалі ширше застосування в наноелектронних пристроях, в оптичному маркуванні, зокрема, для адресації різних оптичних каналів у видимій області спектру. На даний час особливий науковий і практичний інтерес до дослідження біметалічних наночастинок обумовлений насамперед тим, що вони характеризуються здатністю до налаштування на різні оптичні смуги поглинання у видимій області спектра [2,3]. Шляхом варіювання кількісного співвідношення срібла та золота в бінарних наночастинках металів можна керувати положенням максимуму смуги ППР. Створення наноккомпозитів з наночастинками типу біметалічних сплавів або ядро–оболонка забезпечує широкий спектр можливостей для підбору оптимальних характеристик для матеріалів визначених сфер застосування. У даній роботі проведено дослідження, яке ставило за мету одер-

© Т.А. Мирна*, Г.Г. Яремчук, 2019

жати складні мета-лічні наночастинки благородних металів Au+Ag у вигляді біметалічних сплавів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез біметалічних наночастинок здійснювали безпосередньо в рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію в атмосфері аргону і температурному інтервалі існування мезофази шляхом одночасного хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук, тетрахлорауратної кислоти ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (х.ч., Aldrich) та нітрату срібла AgNO_3 (х.ч., Aldrich) відповідно. В цих умовах у ролі відновника виступає каприлат-аніон. Загальна кількість наночастинок складала 4 % мол., але змінювалося їх мольне співвідношення $x\text{Ag} + (4-x)\text{Au}$ % мол. Тривалість синтезу варіювали від 1 до 5 годин. Було встановлено, що 5 годин є оптимальним для завершення реакції відновлення. Про це свідчила відсутність змін у спектрах плазмонного поглинання розплавів.

Як було встановлено раніше, температура синтезу для наночастинок золота в рідкокристалічній матриці каприлату кадмію складає 120 [4], а для наночастинок срібла – 150°C[5], тому для синтезу складних наночастинок було вибрано температуру 150 °C. За вищих температур мезоморфний розплав каприлату кадмію переходить в ізотропну фазу, яка не дозволяє отримувати наночастинки з вузьким розподілом за розміром. При утворенні наночастинок реакційна суміш змінювала колір від фіолетового до коричневого залежно від концентраційного спів відношення Ag:Au. Швидке охолодження розплаву до кімнатної температури призводило до утворення забарвлених склоподібних мезоморфних наноконкомпозитів з загальним вмістом наночастинок ~ 4 % мол., які характеризуються високою стабільністю. Їх оптичні характеристики не змінюються протягом тривалого проміжку часу.

Одержані зразки досліджено методом електронної спектроскопії. Електронні спек-

три поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, використовуючи кварцові кювети товщиною 30 мкм. Морфологію наночастинок встановлено за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа JEM 100CXII ($U=100$ кВ).

Проведено вивчення впливу тривалості синтезу (3 та 5 годин) та мольного співвідношення Ag:Au на спектральну поведінку бінарних наночастинок Ag+Au (рис.1,2).

Синтез бінарних металевих наночастинок поділяється на 2 етапи: нуклеація і дифузія [6]. Час нуклеації наночастинок золота менший від часу нуклеації наночастинок срібла, відповідно, час дифузії, навпаки. Тому структура наночастинок Ag+Au залежить від швидкості як нуклеації, так і дифузії. Якщо швидкість дифузії між Ag і Au вища від швидкості їхньої нуклеації, тоді отримується гомогенний сплав Ag+Au. В протилежному випадку отримується градієнтний сплав.

Оцінка спектрів поглинання (рис.1,2) дозволяє стверджувати про утворення біметалічних наночастинок, а не суміші окремих наночастинок. За даними роботи [1], спектри поглинання свідчать, що розмір біметалічних наночастинок змінюється в діапазоні від 10 до 25 нм.

На рис.1 подано спектри поглинання наноконкомпозитів, тривалість синтезу яких складала 3 години. Спектри поглинання характеризуються наявністю одного максимуму ППР, який займає проміжне положення по відношенню до максимумів ППР для монometалічних наночастинок. Наноконкомпозити, які містять індивідуальні наночастинки срібла і золота, характеризуються максимумами ППР при $\lambda \approx 425$ і 560 нм відповідно.

На рис. 2 подано експериментальну залежність положення максимумів ППР від зміни мольної концентрації Au-іонів. Характер зміщення кривої залежності максимумів смуги поглинання (рис.2) для одержаних зразків дозволяє стверджувати про формування гетеронаночастинок типу металічний сплав

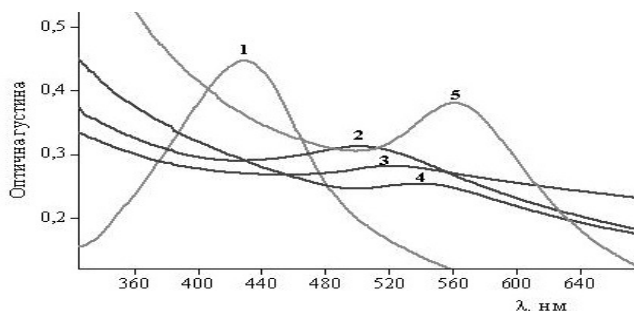


Рис. 1. Електронні спектри поглинання рідкокристалічних нанокомпозитів на основі каприлату кадмію з біметалічними наночас-тинками Ag+Au, одержаних при 150 °С, у залежності від співвідношення мольних часток Ag+Au, 1,5 – з індивідуальними наночастинками Ag і Au відповідно; 2 – 3:1; 3 – 1:1; 4 – 1:3.

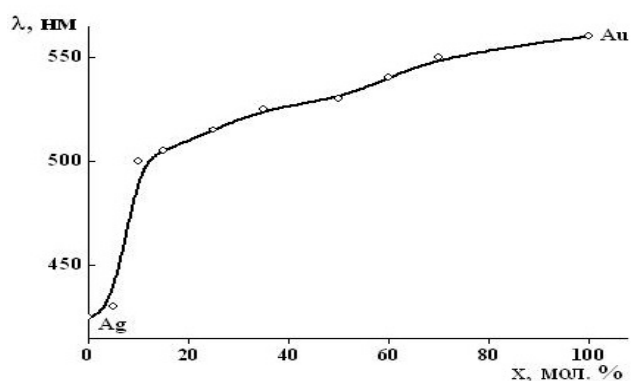


Рис. 2. Положення максимумів ППР рідкокристалічних нанокомпозитів на основі каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Au+Ag, в залежності від їх складу, x – мольна концентрація Au-йонів. Тривалість синтезу 3 години.

переважно гомогенного складу [2]. На рис. 3, а подано спектри поглинання нанокомпозитів із біметалічними наночастинками, вміст срібла в яких був більший, ніж золота, а на рис. 3, б – меншим, ніж золота.

Як видно з рис. 3, спектри поглинання нанокомпозитів із біметалічними наночастинками Au+Ag характеризуються наявністю або одного, або двох розмитих максимумів ППР. Два максимуми ППР на спектрах поглинання (рис.3) належать нанокомпозитам із наночастинками Au+Ag, вміст срібла в яких був більший, ніж золота.

Формування різномісних металічних

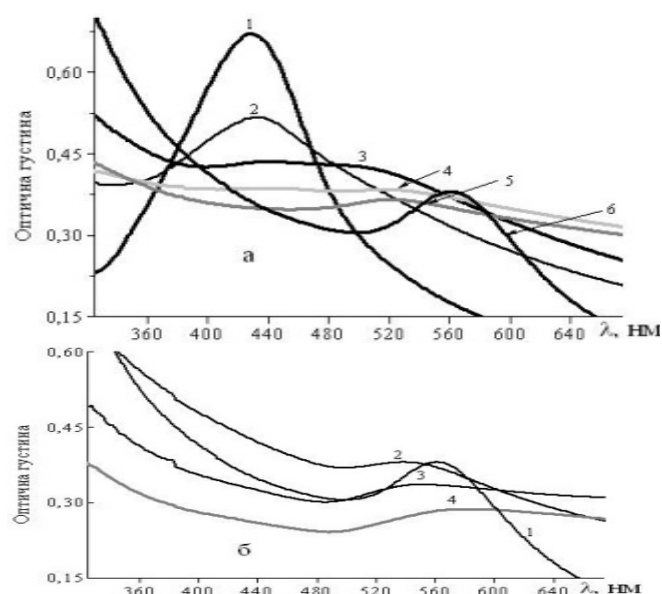


Рис. 3. Електронні спектри поглинання рідкокристалічних нанокомпозитів каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Ag+Au, одержаних протягом 5 годин при 150 °С, у залежності від співвідношення мольних часток Ag:Au; а: 1 – Ag; 2 – 19:1; 3 – 9:1; 4 – 3:1; 5 – 1:1; 6 – Au; б: 1 – Au; 2 – 1 : 1,5; 3 – 1 : 2; 4 – 1:3.

наночастинок, ймовірно, зумовлено як різною рухливістю йонів благородних металів у рідкокристалічній матриці, так і різною швидкістю перегрупування металів у новій сформованій гетеронаночастинці. Такі перегрупування залежать від тривалості синтезу. Так, збільшення часу синтезу з 3 до 5 годин для нанокомпозиту складу Ag:Au = 3:1 призводить до зміни положення максимуму поглинання із 500 нм (рис. 1, крива 2) до подвійного 444, 522 нм (рис. 3, а, крива 4) відповідно. Для зразка складу Ag:Au = 1:3 спостерігається червоний зсув відносно смуги ППР наночастинок золота ($\lambda=560$ нм) із 540 (рис. 1, крива 3) до 580 нм (рис. 3, б), крива 4) при зміні тривалості синтезу від 3 до 5 годин. Таку поведінку можна пояснити [6, 7] формуванням градієнтних сплавів у випадку однакової чи більшої частки срібла, а у випадку зразка Ag:Au = 1:3 – формуванням сплаву з оболонкою з наночастинок золота і ядра Ag/Au внаслідок швидкої нуклеації на-

ночастинок металів та повільної дифузії атомів золота на поверхню бінарної наночастинки під час тривалої термічної дії.

Порівняння спектрів поглинання нанокompозитів, отриманих при синтезі протягом 3 і 5 годин (рис.1, 3) дозволяє стверджувати, що зі зростанням часу синтезу найбільш помітно змінюється положення максимумів ППР для нанокompозитів із біметалічними наночастинками, в яких міститься більше іонів срібла відносно іонів золота при складах $\text{Ag} : \text{Au} > 1$. Це може значити, що швидкість дифузії між Ag і Au більш повільна, ніж нуклеація (формування) самих мононаночастинок, що, згідно із роботами [6,7], має призводити до формування градієнтних (нерівноважних) сплавів.

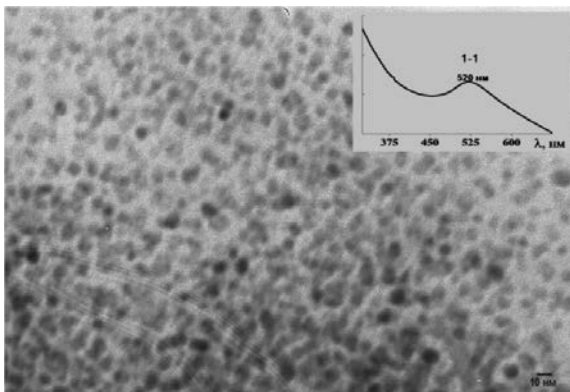


Рис. 4. ПЕМ мікрофотографія мезоморфного нанокompозиту каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Au+Ag. На вставці зображено спектр ППР цього нанокompозиту.

Методом електронної просвічуючої мікроскопії проведено оцінку розміру біметалічних наночастинок Au+Ag у нанокompозитах на основі каприлату кадмію.

На рис. 4 і 5 представлено ПЕМ мікрофотографію та діаграму розподілу наночастинок Au+Ag за розмірами для складу з співвідношенням мольних часток $\text{Ag}:\text{Au} = 1:1$, тривалість синтезу – 3 години.

Як видно з мікрофотографії (рис. 4) та діаграми розподілу (рис. 5), біметалічні гетеронаночастинки рівномірно розподіляю-

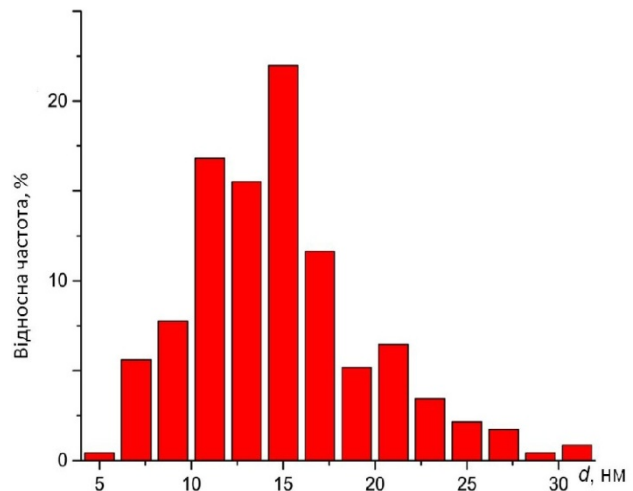


Рис. 5. Діаграма розподілу біметалічних наночастинок Au+Ag за розмірами на основі ПЕМ мікрофотографії мезоморфного нанокompозиту каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Au+Ag.

ться по матриці і мають здебільшого сферичну форму з середнім діаметром 15 нм.

ВИСНОВКИ. Таким чином, шляхом одночасного хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук, варіюючи склад реакційної суміші та тривалість синтезу, можна одержувати композити з наночастинками типу біметалічних гомогенних або градієнтних сплавів.

Проведене дослідження показало, що використовуючи йонні рідкокристалічні розплави на основі каприлату кадмію, можна одержувати оптичні склоподібні композити зі складними наночастинками металів Au+Ag типу сплаву, які характеризуються вираженим плазмонним резонансом. Встановлено, що в залежності від складу реакційної суміші та тривалості процесу хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук можна одержувати біметалічні наночастинки Au+Ag зі структурою як гомогенних, так і градієнтних сплавів.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ СБИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ Au + Ag НАНОЧАСТИЦАМИ ТИПА СПЛАВА

Т.А. Мирная*, Г.Г. Яремчук

*Институт общей и неорганической химии им.
В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142,
Украина*

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлены результаты по синтезу и оптическим свойствам мезоморфных композитов на основе жидкокристаллической каприлатной матрицы с биметаллическими наночастицами Au + Ag. Установлено, что, варьируя состав реакционной смеси и продолжительность синтеза, можно получать композиты с наночастицами типа биметаллических гомогенных или градиентных сплавов. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы в данной матрице имеют в основном сферическую форму со средним диаметром 15 нм. Показана возможность тонкого регулирования положением максимума поверхностного плазмонного резонанса биметаллических наночастиц в жидкокристаллической матрице в широком оптическом диапазоне от 425 до 580 нм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: жидкокристаллическая матрица, нанокompозиты, наночастицы благородных металлов, поверхностный плазмонный резонанс.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON LIQUID CRYSTAL WITH BIMETALLIC Au + Ag NANOPARTICLES OF ALLOY TYPE.

T.A. Mirnaya*, G.G. Yaremchuk

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

In this work, we have carried out a research which aimed to obtain complex nanoparticles of noble metals Au + Ag in the form of bimetallic alloys. Bimetallic nanoparticles were synthesized directly in a liquid-crystalline cadmium caprylate

melt in an argon atmosphere in the temperature range of mesophase existence by the simultaneous chemical reduction of cations of gold (Au^{3+}) and silver (Ag^+) from their compounds, tetrachloroaurate acid ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 3\text{H}_2\text{O}$) and silver nitrate AgNO_3 respectively.

The effect of synthesis duration (3 and 5 hours) on the spectral behavior of binary nanoparticles have been studied. It has been shown that when the synthesis duration is 3 h, mainly homogeneous bimetallic alloys are obtained, and when it is 5 h, both homogeneous and gradient alloys can be obtained. The absorption spectra of homogeneous alloys are characterized by the presence of one surface plasmon resonance (SPR) peak, which occupies an intermediate position relative to the SPR peaks for monometallic nanoparticles, i.e. between 425 and 560 nm. When forming heterogeneous alloys, which are formed in the molar ratio range where the amount of silver ions predominates, the absorption spectra exhibit two SPR peaks which relate to nanoparticles with different metallic silver content. The formation of metallic nanoparticles containing different metals may be due both to the different mobility of noble metals ions in the liquid crystal matrix and to the different rate of rearrangement of metals in the new formed heteronanoparticle.

It has been found by electron spectroscopy and transmission electron microscopy that the nanoparticles in this matrix have mostly a spherical shape with a mean diameter of 15 nm. The possibility of the fine control of the position of SPR peak of bimetallic nanoparticles in a liquid crystal matrix over a wide optical range of 422–580 nm is shown.

K e y w o r d s: liquid-crystalline matrix, nanocomposites, nanoparticles of noble metals, surface plasmon resonance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ventura M. G., Parola A.J., Paris de Matos A. Influence of heat treatment on the color of Au and Ag glasses produced by the sol-gel pathway // J. Non-Crystalline Solids. – 2011. – 357. – P. 1342–1349.
2. Csapo E., Oszko A., Varga E. et al. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)-shell(Au) nanoparticles // Colloids

- Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects. – 2012. –415. – P. 281–287.
3. Knauer A., Thete A., Romanus H. et al. Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis // Chem. Eng. J. – 2011. – **166**. – P.1164–1169
 4. Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Г., Волков С.В. Жидкокристаллические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами золота // Теорет. и эксперимент. химия. – 2014. – **50**, №3. – С. 159–162.
 5. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Леонова Н.А. и др. Оптические жидкокристаллические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами серебра // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – **12**, №1. – С.161–167.
 6. Sun L., Luan W., Shan Y., Tu Sh. One-step synthesis of monodisperse Au - Ag alloy nanoparticles in a microreaction system // Chem. Eng. J. – 2012. – **189** – **190**. – P. 451–455.
 7. Yuetian Ji, Shengchun Y., Shengwu G. et al. Bimetallic Au/Ag nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2010. – **372**. – P.204–209.
 2. Csapo E., Oszko A., Varga E., Juhász Á., Buzás N., Kőrösi L., Majzik A., Dékány I. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)–shell(Au) nanoparticles. *Colloids Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects*. 2012.415:281.
 3. Knauer A., Thete A., Romanus H., Csaki A., Fritzsche W., Kohler J. M. Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 2011. **166**. 1164.
 4. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Leonova N. A., Asaula V.N., Volkov S.V. Optical liquid-crystalline composites based on cadmium caprylate with silver nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2014. **12**(1): 161.
 5. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Yaremchuk G.G., Volkov S.V. Synthesis and optical properties of liquid-crystalline composites based on cadmium caprylate with gold nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(3): 159.
 6. Sun L., Luan W., Shan Y., Tu Sh. One-step synthesis of monodisperse Au - Ag alloy nanoparticles in a microreaction system. *Chemical Engineering Journal*. 2012. **189**– **190**: 451.
 7. Yuetian Ji, Shengchun Y., Shengwu G., Xiaoping S., Bingjun D., Zhimao Y. Bimetallic Au/Ag nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. **372**: 204.

REFERENCES

Надійшла 04.06.2019

Ю.В. Погоренко^{1*}, А.А.Нагорний², Р.М. Пшеничний³, А.О.Омельчук¹

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп.Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40000, Україна

* e-mail: pogorenkojulija@gmail.com

Встановлено, що в системі $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$), ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$. Заміщення частини йонів свинцю йонами рубідію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$ та $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області мають зразки при $x \geq 0,15$. Характер залежності величин енергії активації від концентрації гетеровалентного замісника та її значення вказують на те, що провідність отриманих зразків зростає зі збільшенням вакансій фторид-іонів у структурі твердого розчину.

К л ю ч о в і с л о в а: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, нестехіометричні фториди, електропровідність.

ВСТУП. Привабливі перспективи створення нових хімічних джерел струму з покращеними експлуатаційними характеристиками відкривають електрохімічні системи, в яких перенос заряду між електродами реалізують за допомогою твердих уніполярних фторид – іонних провідників. Зазвичай електродні матеріали в таких системах створюють також на основі фторидів металів, що здатні зворотно змінювати ступінь окиснення. Вони можуть працювати в широкому інтервалі температур, забезпечувати питому ємність вищу, ніж у деяких лігівних джерел струму, та високу безпеку при експлуатації [1–5].

Однією з необхідних умов практичного застосування твердотільних фторид-іонних батарей є підбір високопровідних електродних матеріалів з високою оборотною швидкістю переносу аніонів фтору через еле-

ктродний шар. Виконані дослідження [5–7] показали, що серед розмаїття фторид-провідних фаз привабливими в даному відношенні є складні фториди на основі фторидів свинцю та стануму, а саме тетрафлуоростанату PbSnF_4 , який не тільки має високу провідність ($\sigma_{573} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$), але і здатний утворювати нові фторидпровідні фази за рахунок введення в катіонну підгратку різних гетеровалентних замісників зі збереженням структури вихідної фази [8, 9]. Така заміна суттєво впливає на електропровідні властивості і дає можливість створювати нові більш ефективні фторид-провідні фази для використання в електро-хімічних пристроях різного функціонального призначення, зокрема джерелах струму. Станом на сьогоднішній день досить ретельно досліджено вплив на провідність PbSnF_4 заміщення частини катіонів свинцю тривалентними катіона-

© Ю.В. Погоренко, А.А.Нагорний, Р.М. Пшеничний, А.О.Омельчук, 2019

ми металів [10]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 % мол. йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$) у структурі PbSnF_4 електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним PbSnF_4 . Максимальну провідність мають зразки, що містять 10,0 – 15,0 % мол. LnF_3 [11, 12].

Заміщення частини йонів плюмбуму йонами калію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$ ($\sigma_{573}=0,13 \text{ См/см}$) [13].

Підвищенню електропровідності твердих електролітів сприяє збільшення концентрації дефектів та дислокацій у кристалічній ґратці, яке можна забезпечити введенням гетеровалентного замісника або відхиленням від стехіометричного складу [14]. Тому метою даного дослідження було визначення впливу заміщення частини йонів Pb^{2+} йонами Rb^+ на електропровідність і активаційні процеси йонної провідності у фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ зі структурою $\beta\text{-PbSnF}_4$, що кристалізується при співвідношенні вихідних сполук 43 % мол. PbF_2 – 57 % мол. SnF_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

РЕЗУЛЬТАТИ. Полікристалічні зразки в системі $x\text{RbF}-(0,86-x)\text{PbF}_2-1,14\text{SnF}_2$ при $0 < x \leq 0,3$ синтезували сплавленням попередньо висушених наважок вихідних реактивів RbF , PbF_2 і SnF_2 кваліфікації х.ч. в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та обробки дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell [15].

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двохелектродної схеми за допомогою електрохімічно-

го модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатору FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц з використанням двохелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами до зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298 – 773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання вкладу пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих же пресформах з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/s \cdot R,$$

де l – товщина циліндричного зразку; s – площа контакту; R – активний опір.

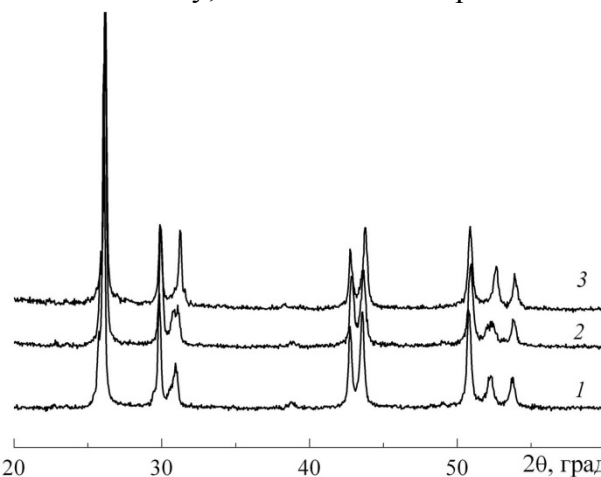


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15.

Методом РФА встановлено, що у системі $\text{PbF}_2 - \text{SnF}_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 43% мол. PbF_2 та 57% мол. SnF_2 утворюється однофазний твердий розчин зі структурою $\beta\text{-PbSnF}_4$, формулу якого можна представити як $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. При цьому електропровідність такої фази при $T \sim 293 \text{ К}$ на

порядок величини вища у порівнянні з β - PbSnF_4 . При частковому заміщенні йонів Pb^{2+} гетеровалентним йоном Rb^+ у концентраційному інтервалі $x=0,03\div 0,3$ отримані зразки $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, що мають кристалічну ґратку тетрагональної сингонії, ізоструктурну β - PbSnF_4 . Встановлено, що однофазні тверді розчини утворюються при введенні до 20% мол. RbF , а вище цього значення на рентгенівських дифрактограмах,

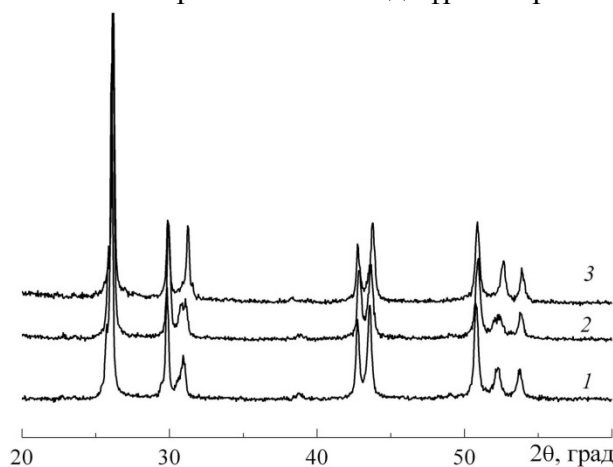


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15.

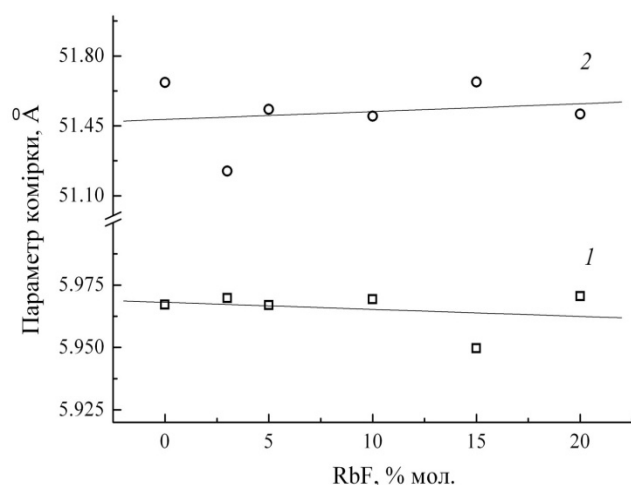


Рис. 2. Залежність параметрів a (1) і c (2) комірки кристалічної ґратки від вмісту RbF .

окрім основної структури, реєструються додаткові піки, які не відповідають рефлексам індивідуальних фторидів та можуть свідчити про утворення суміші твердих розчинів різного складу. Для однофазних твердих роз-

чинів розраховані параметри кристалічної ґратки (рис.2), що задовільно описуються правилом Вегарда [16].

При заміщенні катіонів плюмбуму йонами лужних металів M^+ в аніонній підґратці утворюються вакансії аніонів фтору:



де $\text{F}_{\text{F}}^{\times}$ і V_{F}' – концентрація теплових аніонних дефектів (позначення дефектів приведені в символах Крегера–Вінка [17]). Фторид-іонна провідність таких сполук має вакансійний механізм.

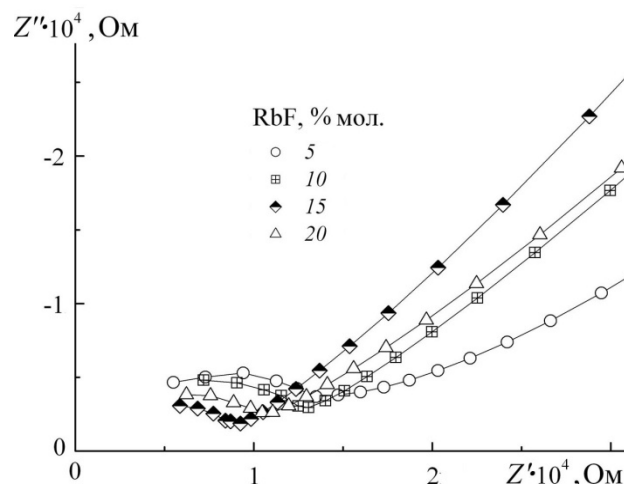


Рис. 3. Імпедансні діаграми зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при 300 К у координатах Найквіста.

На імпедансних діаграмах всіх досліджених зразків в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність (рис. 3), що свідчить про поляризацію межі розділу електроліт/блокуючий електрод [18].

Із підвищенням температури радіус деформованих півкіл зменшується (рис. 4), а самі вони зміщуються в область більш високих частот. За досить високих температур провідність зразка можна оцінити, аналізуючи залежність дійсної складової комплексної провідності від частоти в координатах Бode або мостовим методом при частотах, що виключають вплив блокуючих електродів і частотнозалежну складову імпедансу [18, 19].

Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для неупорядкованих йонпровідних електролітів з релаксаційними процесами, зумовленими структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду – аніонів фтору [20].

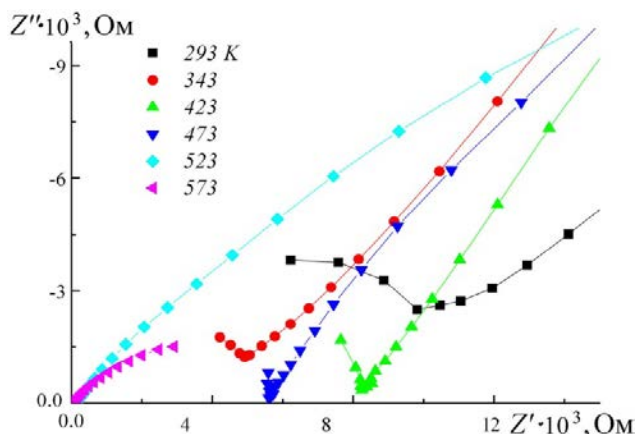


Рис. 4. Імпедансні діаграми твердого розчину $\text{Rb}_{0.2}\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ при різних температурах у координатах Найквіста.

Форма отриманих імпедансних діаграм свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалів синтезованих фаз у їх загальну об'ємну провідність. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної провідності зразків при частотах f_m , що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Їх величина має порядок $(1,0\text{--}4,0) \cdot 10^{-11}$ Ф і значно менша, ніж ємність провідності поверхні кристалів $(10^{-9} - 10^{-7})$ Ф [20].

Залежності провідності досліджених зразків від частоти і температури в координатах Бode на прикладі твердого розчину $\text{Rb}_{0.2}\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ представлені на рис.5. В області низьких частот на отриманих залежностях реєструються ділянки, що характеризують вплив блокуючих електродів на величину вимірюваної провідності. Він обумовлений концентраційними змінами складу приелектродних шарів твердих розчинів і проявляється тим більшою мірою, чим вища температура та менша частота зовнішнього електричного поля.

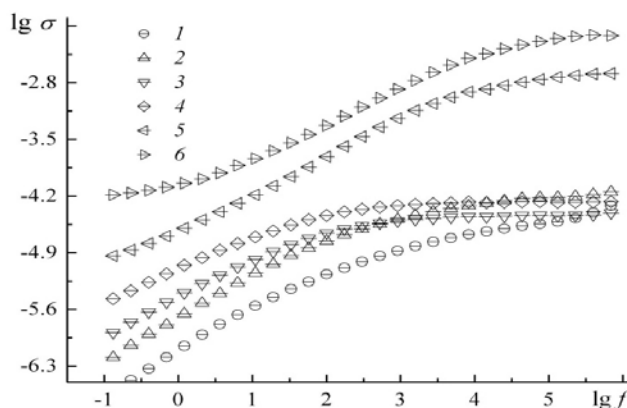


Рис.5. Залежність дійсної складової електропровідності твердого розчину $\text{Rb}_{0.2}\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ від частоти в логарифмічних координатах при різних температурах: 1 – 293; 2 – 343; 3 – 423; 4 – 473; 5 – 523; 6 – 573 К.

Середньостатистичний об'ємний провідності синтезованих зразків відповідає ділянці в області середніх частот. Зі збільшенням температури вона (як і півкола на рис.3) зміщується в область високих частот. Такі залежності провідності від частоти типові для переважної більшості йонних провідників [19, 20].

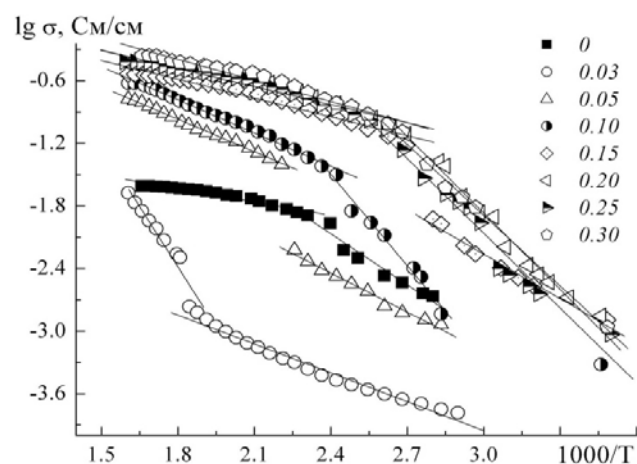


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4-x}$.

Температурні залежності електропровідності синтезованих сполук задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса–Френкеля, причому на залежності кожного зразка, в

тому числі і вихідного $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, у температурному інтервалі 380–420 К реєструється злам, притаманний більшості твердих електrolітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою (рис. 6) [5].

Незначне заміщення (до 3,0% мол.) йонів Pb^{2+} на Rb^+ при $T < 500\text{K}$ на порядок величини зменшує провідність отриманих зразків, при цьому характер її залежності від температури аналогічний температурній залежності провідності зразку $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис. 5). При заміщенні 5 % мол. йонів Pb^{2+} на Rb^+ фторид-іонна провідність при $T > 450\text{K}$ вища за провідність вихідного зразку $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, а при температурах, нижчих за 450 К, – на порядок величини менша. При заміщенні йонів свинцю на рубідій понад 10,0% мол. електропровідність в усьому температурному інтервалі зростає, досягаючи максимальних

значень при $x \geq 0,15$. Для зразків із $x \geq 0,2$ електропровідність практично не змінюється (таблиця 1).

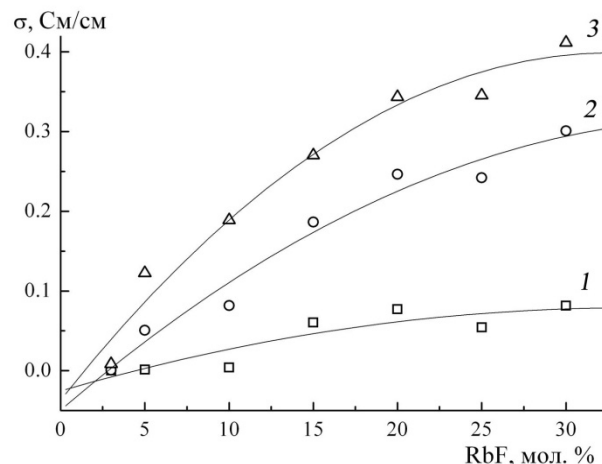


Рис. 7. Залежність електропровідності від вмісту RbF в твердих розчинах $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при різних температурах: 1 – 373; 2 – 473; 3 – 573 К.

Т а б л и ц я 1

Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$

Зразок	ΔE_a , eB	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0,36	4,19	$9,02 \cdot 10^{-4}$	373
	0,20	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$	0,28	9,06	$2,9 \cdot 10^{-3}$	373
	0,10	4,64	$2,41 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$	0,19	1,53	$2,22 \cdot 10^{-4}$	373
	0,43	4,49	$8,51 \cdot 10^{-3}$	573
$\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,81}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,95}$	0,28	3,57	$1,5 \cdot 10^{-3}$	373
	0,25	4,06	0,12	573
$\text{Rb}_{0,1}\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,9}$	0,61	8,51	$4,02 \cdot 10^{-3}$	373
	0,25	4,22	0,19	573
$\text{Rb}_{0,15}\text{Pb}_{0,71}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,85}$	0,31	4,94	$6,04 \cdot 10^{-2}$	373
	0,16	3,57	0,27	573
$\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$	0,51	8,32	$7,72 \cdot 10^{-2}$	373
	0,15	3,61	0,34	573

У загальному випадку заміщення частини йонів Pb^{2+} на Rb^+ призводить до зростання електропровідності зразків у всьому інтервалі температур (рис.7). Введення йонів рубідію у фторидпровідну фазу

$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ дозволило значно підвищити електропровідність.

Енергія активації провідності зі збільшенням вмісту RbF в низькотемпературній області в загальному випадку збільшується, а

при температурах вищих за 400 К обернено пропорційно зменшується. Найвище значення провідності і найменшу енергію активації має зразок $\text{Rb}_{0,3}\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,7}$ ($\sigma_{573} = 0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ).

ВИСНОВКИ. При заміщенні частини йонів плумбуму йонами рубідію у фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ зі структурою PbSnF_4 утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, де x знаходиться в інтервалі $0 < x \leq 0,2$, при цьому вихідна структура тетрафлуоростанату плумбуму не змінюється. При введенні йонів Rb^+ параметр a елементарної комірки збільшується від $5,967 \pm 0,001$ для $x=0$ до $5,970 \pm 0,001$ для $x=0,20$. Незначне заміщення (до 3,0 % мол.) йонів Pb^{2+} на Rb^+ при $T < 500\text{K}$ на порядок величини зменшує провідність отриманих зразків, при цьому характер її залежності від температури аналогічний температурній залежності провідності зразку $\beta\text{-PbSnF}_4$. При подальшому збільшенні вмісту RbF електропровідність зразків зростає у всьому температурному інтервалі, досягаючи максимальних значень при $x \geq 0,2$ ($\sigma_{573} = 0,34\text{--}0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ та $\sigma_{373} = (5,34\text{--}8,16) \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,48\text{--}0,51$ еВ).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$

Ю.В.Погоренко^{1*}, А.А.Нагорный²,
Р.Н.Пшеничный³, А.А.Омельчук¹

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

³Сумской государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40000, Украина

*e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Установлено, что в системе $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$),

изоструктурные $\beta\text{-PbSnF}_4$. Замещение части ионов свинца ионами рубидия способствует повышению электропроводности по сравнению с $\beta\text{-PbSnF}_4$ и $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. Самую высокую проводимость и наименьшую энергию активации проводимости в высокотемпературной области имеют образцы при $x \geq 0,15$. Характер зависимости величин энергии активации от концентрации гетеровалентного заместителя и ее значения указывают на то, что проводимость полученных образцов возрастает с увеличением вакансий фторид-ионов в структуре твердого раствора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, нестехиометрические фториды, электропроводность.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF THE SYSTEM $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$

Yu.V.Pohorenko^{1*}, A.A. Nagorny ², R.M. Pshenichny ³, A.O. Omel'chuk ¹

¹V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine

³Sumy State University, 2 Rimsky-Korsakov Str., Sumy, 40000, Ukraine

*e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

In the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ are formed solid solutions of the heterovalent substitution $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$) with structure of $\beta\text{-PbSnF}_4$. At $x > 0,2$ on the X-ray diffractograms, in addition to the basic structure, additional peaks are recorded that do not correspond to the reflexes of the individual fluorides and can indicate the formation of a mixture of solid solutions of different composition. For single-phase solid solutions, the calculated parameters of the crystal lattice are satisfactorily described by the Vegard rule. The introduction of ions of Rb^+ into the initial structure leads to an increase in the parameter a of the elementary cell

from 5.967 for $x = 0$ to 5.970 for $x = 0.20$. The replacement of a part of leads ions to rubium ions an increase in electrical conductivity compared with β -PbSnF₄ and Pb_{0.86}Sn_{1.14}F₄. Insignificant substitution (up to 3.0 mol%) of ions Pb²⁺ at Rb⁺ at $T < 500$ K per order of magnitude reduces the conductivity of the samples obtained, while the nature of its temperature dependence is similar to the temperature dependence of the conductivity of the sample β -PbSnF₄. By replacing 5 mol. % of ions with Pb²⁺ on Rb⁺, the fluoride ion conductivity at $T > 450$ K is higher than the conductivity of the initial sample Pb_{0.86}Sn_{1.14}F₄ and at temperatures below 450 K by an order of magnitude smaller. With further increase in the content of RbF the electrical conductivity of the samples increases throughout the temperature range, reaching the maximum values at $x \geq 0.15$ ($\sigma_{573} = 0.34$ – 0.41 S/cm, $E_a = 0.16$ eV and $\sigma_{373} = (5.34$ – $8.16) \cdot 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0.48$ – 0.51 eV, respectively). In the general case, the replacement of a part of the ions of Pb²⁺ with Rb⁺ to an increase in the electrical conductivity of the samples throughout the temperature range. The activation energy of conductivity with an increase in the content of RbF in the low-temperature region in the general case increases, and at temperatures above 400 K is inversely proportional decreasing. The nature of the dependence of the activation energy on the concentration of the heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the samples obtained increases with an increase in the vacancies of fluoride ions in the structure of the solid solutions.

Key words: solid fluoride conductive electrolytes, heterovalent substitution, non-stoichiometric fluorides, electrical conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S. et al. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // J. Fluorine Chem. – 2016. – **182**. – P. 76–90.
2. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries // Solid State Ionics. – 2015. – **272**. – P. 39–44.
3. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion.- Elsevier, 2015. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries // J. Phys. Chem. – 2013. – **117**. – P. 4943–4950.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 5. – С. 870–892.
6. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF₂ // Неорган. материалы. – 2004. – **40**, № 9. – С. 1128–1136.
7. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Там же. – 1997. – **33**, №1. – С.5–16.
8. Yoshikado Sh., Ito Y., Réau J.M. Fluoride ion conduction in Pb_{1-x}Sn_xF₂ solid solution system // Solid State Ionics.- 2002. – **154-155**. – P.503–509.
9. Вакуленко А.М., Укиев Е.А. Электропроводность твердого электролита PbSnF₄ // Электрохимия.- 1992. - **28**, №9. – С. 1257–1264.
10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. -1992.- **51**.- P. 53.
11. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Омельчук А.А., Трачевский В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1-x)PbF₂ – xYF₃ – SnF₂ // Электрохимия. – 2016. – **52**, № 4. – С. 427–437.
12. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевський В.В. Синтез та провідні властивості твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd) // Укр. хім. журн. – 2016. – **82**, №11. – С. 33–43.
13. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів K_xPb_{1-x}SnF_{4-x} та K_xPbSn_{1-x}F_{4-x} // Укр. хім. журн. – 2018. – **84**, №11. – С. 20–25.
14. The CRC handbook of solid state electrochemistry / Ed. by P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester.- CRC Press, Inc., 1997.
15. The Collaborative Computational Projects (CCPs). Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>.

16. Иванов-Шич А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела.. – С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2010.- Т. 2.
17. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // *Solid State Physics* / Eds. Seitz. F., Turnbull D. – New York: Academ. Press, 1956. –3. – P. 307–435.
18. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response // *Nature*. – 1977. –**267**. – P. 673–679.
19. Jonscher A.K. The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams // *Physica Status Solidi A*. – 1975. – **32**. – P. 665–676.
20. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1993. – **22**, 2. – P. 111–195.
8. Yoshikado Sh., Ito Y., Réau J.M. Fluoride ion conduction in $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154-155**: 503.
9. Vakulenko AM, Uksha E.A. Electrical conductivity of solid electrolyte $PbSnF_4$. *Soviet Electrochemistry*. 1992. **28** (9): 1257.
10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. *Solid State Ionics*. 1992. **51**: 53.
11. Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omel'chuk A. A., Trachevskii V. V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
12. Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omel'chuk A. O., Trachevskii V. V. Synthesis and conductivity properties of solid solutions $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (11): 33.

REFERENCES

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. **182**: 76.
2. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**: 39.
3. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. (Elsevier, 2015). ISBN: 978-0-12-800679-5.
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**: 4943.
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides-Solid electrolytes for electrochemical devices: A review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
6. Sorokin N.I. SnF_2 -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*. 2004. **40** (9): 989.
7. Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997. **33** (1): 1.
13. Pohorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Pavlenko T.V., Omel'chuk A.O. Synthesis and conductivity of solid solutions the $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ and $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84** (11): 20.
14. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Eds. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester. (CRC Press, Inc., 1997).
15. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. <http://www.ccp14.ac.uk>.
16. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. Solid state ionics. V.2. (St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University, 2010.[in Russian].
17. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics* . Eds. Seitz. F., Turnbull D. (New York: Academ. Press, 1956). 3: 307.
18. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response. *Nature*. 1977. **267**: 673.
19. Jonscher A.K. The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams. *Physica Status Solidi A*. 1975. **32**: 665.

Надійшло 12.06.19

20. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes.
Progress in Solid State Chemistry. 1993. **22** (2):
111.

O.D. Kochkodan*, N.M. Antraptseva, R.S. Zhyla

ANALYSIS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN MIXED ADSORPTION LAYERS OF SURFACTANTS

*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
15 Geroiv Oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine*

*e-mail: okochkodan@hotmail.com

The adsorption of the surfactants mixtures of different chemical nature such as Triton X-100 and sodium hexadecyl sulfate at the surface of graphitized carbon black was studied. Using the model of phase separation (the Rubi–Rosen approach), the composition of the mixed adsorption layers and parameters of interaction between the surfactant molecules in the adsorption layers were calculated. It was found that mixed adsorption layers are enriched with molecules of the non-ionic surfactant Triton X-100.

Key words: surfactant, adsorption, adsorption layer, graphitized carbon black.

INTRODUCTION. Adsorption of surfactants (SAS) at the phase boundary solution – solid is the subject of many studies, but most of the work in this area is devoted to the study of adsorption from single-component solutions [1–4]. The study of the behavior of mixed systems of surfactant is relevant from both scientific and applicative points of view. In many cases, the use of mixtures is more advantageous than the use of separate surfactants [5,6]. The use of mixtures of surfactants allows regulating of the disperse systems properties more effectively compared with the individual components that are part of the mixture. This is due to the change in the properties of the components in the mixture, for example, by increasing or decreasing adsorption at the interface of the phases. Thus, the wetting and modifying effect of solutions of binary mixtures on solids of different nature is significantly different from the effect of solutions of individual surfactants [7]. At the same time, there is a very limited number of studies related to the adsorption of surfactant mixtures, and these works were performed mainly on hydrophilic surfaces [8–10]. The analysis of literature data shows that there is

virtually no data on the adsorption of surfactant adsorption on carbonaceous sorbents, which are often used in practice, in particular in water treatment.

The purpose of the work was to study the adsorption of binary mixtures of surfactants of various chemical nature on the surface of non-porous hydrophobic carbon sorbent at different SAS ratio in mixtures.

EXPERIMENT AND DISCUSSION. Surfactants of anionic and nonionic type were used for studies. Non-ionic surfactant – oxyethylated octylphenol with the degree of oxyethylation $n=9-10$ Triton X-100 (TX-100) of the general formula $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n$, qualification "p.a.". Anionic surfactant – sodium hexadecyl sulfate ($n-C_{16}H_{25}SO_4Na$), qualification "p.a.". Substances were used without additional purification.

As a non-porous carbon sorbent, graphitized carbon black was used, the specific surface area of which, calculated by adsorption of argon by the BET method, was $105\text{ m}^2/\text{g}$.

Determination of the critical concentration of micelle formation (CCM) in the solutions of surfactant was carried out using a

tenenziometric method based on the dependence of the surface tension (σ) on the equilibrium concentration of surfactant (C). The CCM of the surfactant is defined as the concentration corresponding to the point of the break in the dependence $\sigma(\ln C)$.

Measurement of the surface tension was carried out by Wilhelm's method by balancing the platinum plate. The cleanliness of the plate was controlled by the surface tension of the bidistilled water ($\sigma=72.5 \text{ mJ/m}^2$). The accuracy of measurements at the results of 3–5 points was $\pm 0.5 \text{ mJ/m}^2$.

To obtain adsorption isotherms of solutions containing different initial concentrations of surfactants, they were shaken with constant sorbent sample weights on a special apparatus, which carries 6000 oscillations per hour. The volume of the solution was 0.025 dm^3 . After reaching the adsorption equilibrium, the solution and sorbents were separated by centrifugation. The equilibrium concentrations of TX-100 were determined by spectrophotometric method, sodium hexadecyl sulfate - by the two-phase titration method [11]. Measurement error did not exceed 1% and 4% respectively. Investigations of the adsorption kinetics have shown that the adsorption equilibrium in the aqueous solution of surfactant - sorbent is reached in 8 hours.

The value of specific adsorption was calculated by the ratio

$$a = \frac{C_o - C_e}{m} V, \quad (1)$$

where a is the adsorption value, mol/g ; V – volume of solution, dm^3 ; m – weight of sorbent, g ; C_o and C_e – initial and equilibrium concentrations of the surfactant solution, mol/dm^3 .

Fig. 1 shows adsorption isotherms for solutions of individual surfactants and their mixtures with different molar ratios of components in the initial solution. The molar fraction of non-ionic surfactant TX-100 in the mixture (α_{mx-100}) was 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8.

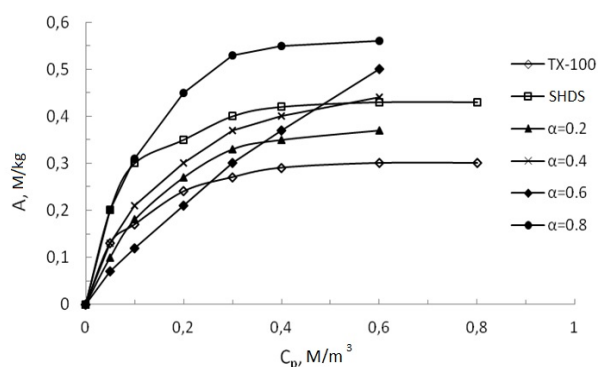


Fig. 1. Adsorption isotherms of TX100 and SHDS on the GC from solutions of individual SAS and mixed solutions with different molar fraction of TX-100 (α)

Fig. 1 shows adsorption isotherms for solutions of individual surfactants and their mixtures with different molar ratios of components in the initial solution. The molar fraction of non-ionic surfactant TX-100 in the mixture (α_{mx-100}) was 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8.

The adsorption isotherms of TX-100 and SHDS on the surface of the GC have a Langmuir form. As can be seen from Fig. 1, with a small content of TX-100 in the mixture ($\alpha_{TX-100} = 0.2$), the adsorption from binary solutions on the surface of the GC is small (0.35 mol/kg). With the growth of α_{TX-100} , the adsorption increases, probably due to the formation of mixed aggregates TX-100-SHDS. The greatest increase in adsorption of surfactant is observed at $\alpha_{TX-100} = 0.8$, when its value reaches 0.56 mol/kg . Previous studies have shown that the adsorption of surfactant on a hydrophobic surface occurs due to the nonspecific dispersion interaction between hydrocarbon radicals of surfactant molecules and the nonpolar surface of graphitized carbon [6].

For comparison with the experimental data, the values of the total surfactants adsorption on the GC were calculated with the assumption of additivity:

$$A_{\text{calc}} = \alpha_{TX-100} \cdot A_{TX-100} + (1 - \alpha_{TX-100}) \cdot A_{SHDS}, \quad (2)$$

where α_{TX-100} is the molar fraction of TX-100 in the mixture, A_{TX-100} and A_{SHDS} - adsorption values TX-100 and SHDS from individual solutions on GC.

Table 1 shows the experimental values of the total adsorption of surfactants on the GC and calculated by the formula (2). The results show that for all molar ratios of components in the mixture, except for $\alpha_{TX-100} = 0.2$, the values of total adsorption in systems TX-100-SHDS, obtained experimentally, are greater than the calculated values ($A_{exp} > A_{calc}$).

Thus, in mixed systems of surfactant with a high content of TX-100 ($\alpha_{TX-100} = 0.4, 0.6$ and 0.8) there is a synergistic effect, which manifests itself in increasing of the surfactant adsorption from the mixture in comparison with surfactant adsorption from individual solutions. The maximum deviation from the ideal was found in the binary solution of surfactants with the highest content of TX-100, when $\alpha_{TX-100} = 0.8$. Probably, in this case, surfactants are adsorbed on the GC both in the form of molecules and ions, and in the form of mixed aggregates.

Table 1.

Total adsorption of TX-100 and SHDS on the surface of GC from binary mixtures of different composition

α_{TX-100}	$A_{exp} \cdot 10^4, \text{M/g}$	$A_{calc} \cdot 10^4, \text{M/g}$
0	4.3	4.3
0.2	3.5	4.1
0.4	4.5	3.9
0.6	5.2	3.6
0.8	5.6	3.4
1.0	3.2	3.2

Experimentally from the data of adsorption isotherms, the concentrations that are necessary to achieve maximum adsorption of surfactants on the surface of the GC were found. The theoretical value of these values for the

ideal state of the system was calculated by the formula [5,12]:

$$1/C_{12} = \alpha_{TX-100}/C_{TX-100} + (1-\alpha_{TX-100})/C_{SHDS}, \quad (3)$$

where C_{TX-100} , C_{SHDS} i C_{12} – concentrations necessary to obtain maximum adsorption on the surface of the GC, determined by the adsorption isotherms of surfactants from individual and binary solutions, respectively; α_{TX-100} - molar fraction of TX-100 in volume of solution.

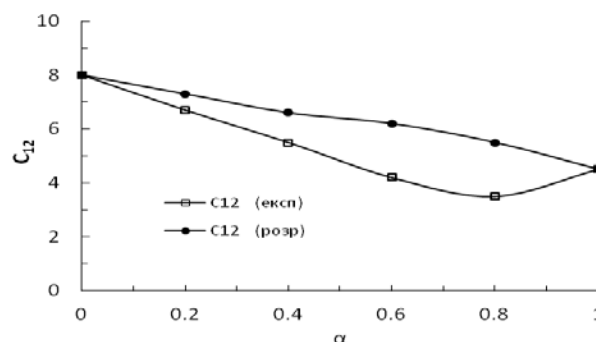


Fig. 2 Dependencies of concentration required to obtain maximum adsorption on the GC surface in the individual and mixed SAS solutions, on the molar fraction of TX-100 (α); calculated and experimental data.

From Fig. 2 it is evident that experimentally determined concentrations required to achieve maximum adsorption of surfactants from mixtures on the surface of the GC (C_{12}) are lower than those calculated for the ideal state of the system. The most negative deviation of these values is observed with $\alpha_{TX-100} = 0.8$. These data confirm the synergistic effect of TX-100 and SHDS mixtures during adsorption on GC. In order to calculate the composition of mixed adsorption layers of surfactant and parameters of intermolecular interaction, a phase separation model (Rubin-Rosen approach) was used [5, 12]. According to this model, the coefficient of intermolecular interaction in the adsorption layer β^s was estimated by the formula:

$$\beta^s = \frac{\ln \alpha_1 C_{12} / C_1^0 \chi_1}{(1 - \chi_1)^2} \quad (4)$$

where α_1 – molar part of SAS₁ in solution, χ_1 –

molar part of SAS₁ in adsorption layer, C_1^0 and C_{12} – molar concentration of SAS₁ solution and binary mixture with equal adsorption amount.

The composition of adsorption layer was calculated according to [5, 12]:

$$(\chi_1)^2 \ln\left(\frac{\alpha_i C_{12}}{C_1^0 \chi_1}\right) = (1 - \chi_1)^2 \ln\left(\frac{(1 - \alpha_i) C_{12}}{C_2^0 (1 - \chi_1)}\right) \chi \quad (5)$$

Thus, having determined experimentally the concentrations of the mixture and individual surfactants, at which a given adsorption value is reached, the composition of the mixed adsorption layer was calculated for a given adsorption value.

Table 2

Composition of mixed adsorption layers and interaction parameters between SAS molecules on the surface of GC ($A = 1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/g)

α_{TX-100}	χ	$-\beta^s$
0	-	-
0.2	0.55	3.1
0.4	0.67	5.3
0.6	0.75	8.4
0.8	0.80	9.5
1.0	-	-

The results of calculations show (Table 2) that the composition of the adsorption layer on the surface of the GC is significantly different from the ratio of surfactants in the solution. The value of the parameter χ indicates that the mixed adsorption layer on the surface of the GC is enriched with non-ionic surfactant molecules, even with a small its content in the solution ($\alpha_{TX-100} = 0.2$). With an increase in the TX-100 molar fraction in the binary solution from 0.2 to 0.8 its share in the adsorption layer increases in approximately 1.5 times. Negative values of the interaction parameters β^s indicate excessive attraction of the molecules and ions of the mixture components in the mixed adsorption layers. An increase in the absolute value of the parameter β^s with an increase in α_{TX-100} in the solution characterizes the enhancement of the

interactions between the components in the adsorption layer.

CONCLUSIONS. Thus, in the course of experiments carried out for mixed systems of SHDS-TX-100, the existence of a synergistic effect in relation to an increase in the adsorption of surfactants on the GC surface was established. It is found that mixed adsorption layers are enriched with molecules of the non-ionic surface active substance of the triton X-100.

АНАЛІЗ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ В ЗМІШАНИХ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРАХ ПОВЕРХНЕВО - АКТИВНИХ РЕЧОВИН

О.Д. Кочкодан, Н.М. Антрапцева, Р.С. Жила

Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв оборони, 15, Київ, 03041, Україна
e-mail: okochkodan@hotmail.com

Досліджено адсорбцію бінарних сумішей ПАР різної хімічної природи на поверхні непористого гідрофобного вуглецевого сорбенту при різному співвідношенні ПАР в сумішах. Використано ПАР аніонного та нейонного типу. Нейонна ПАР – оксиетильований октилфенол зі ступенем оксиетильовання $n=9-10$ тритон X-100, аніонна ПАР – натрій гексадецилсульфат. Як непористий вуглецевий сорбент використана графітована сажа.

Виміряно ізотерми адсорбції для розчинів індивідуальних ПАР та їх сумішей при різних мольних співвідношеннях компонентів у вихідному розчині. Мольна доля нейногенної ПАР тритону X-100 в сумішах (α_{TX-100}) складала 0.2, 0.4, 0.6 і 0.8. Ізотерми адсорбції тритону X-100 і гексадецилсульфату натрію на поверхні графітованої сажі мають Ленгмюрівську форму. В змішаних системах ПАР при підвищеному вмісті тритону X-100 ($\alpha_{TX-100}=0.4, 0.6$ і 0.8) виявлено синергетичний ефект, який проявляється в збільшенні величини адсорбції ПАР із суміші порівняно з адсорбцією ПАР із індивідуальних розчинів. Максимальне відхилення від ідеальності встановлено в бінарному розчині ПАР з найбільшим вмістом тритону X-100 ($\alpha_{TX-100} = 0.8$). Визначені експериментально концентрації, не-

обхідні для досягнення максимальної адсорбції ПАР із сумішей, мають менші значення, ніж розрахункові величини для ідеального стану системи.

Для розрахунку складу змішаних адсорбційних шарів ПАР і параметрів взаємодії в них використали модель фазового поділу (підхід Рубіна–Розена). Результати показують, що змішаний адсорбційний шар на поверхні графітованої сажі збагачений молекулами нейонної ПАР навіть при невеликому їх вмісті в розчині ($\alpha_{\text{TX-100}} = 0.2$). При збільшенні мольної частки тритону X-100 в бінарному розчині від 0,2 до 0,8 його частка в адсорбційному шарі зростає приблизно в 1,5 рази. Негативні значення параметрів взаємодії β^s вказують на надмірне притягування молекул та йонів компонентів сумішей у змішаних адсорбційних шарах. Збільшення абсолютної величини параметра β^s зі зростанням $\alpha_{\text{TX-100}}$ в розчині характеризує посилення взаємодій між компонентами в адсорбційному шарі.

К л ю ч о в і с л о в а: поверхнево-активна речовина, адсорбція, адсорбційний шар, графітована сажа.

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

О.Д. Кочкодаң Н.М. Антрапцева, Р.С. Жила

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, ул. Героев Оборони, 15, Киев, 03041, Украина

* e-mail: okochkodan@hotmail.com

Исследована адсорбция смесей поверхностно-активных веществ различной химической природы – тритона X-100 и гексадецилсульфата натрия – на поверхности графитированной сажи. С использованием модели фазового разделения (подход Рубина–Розена) рассчитаны состав смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия в них между молекулами поверхностно-активных веществ. Установлено, что смешанные адсорбционные слои обогащены

молекулами неионного поверхностно-активного вещества тритона X-100.

К л ю ч е в ы е с л о в а: поверхностно-активное вещество, адсорбция, адсорбционный слой, графитированная сажа.

REFERENCES

1. Eisermann C., Damm C., Winzer B., Peukert W. Stabilization of carbon black particles with cetyltrimethylammoniumbromide in aqueous media. *Powder Technology*. 2014. **253**: 338.
2. Krivova M., Grinshpana D., Hedin N. Adsorption of CnTABr surfactants on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. **436**: 62.
3. Hsieh A., Punckt C., Korcut S., Aksay I. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate on Functionalized Graphene Measured by Conductometric Titration. *J. Phys. Chem. B*. 2013. **117**: 7950.
4. Kochkodan O.D., Klimenko N.A., Karmazina T.V. Thermodynamic characteristics of adsorption of non-ionic surfactants onto acetylene carbon black and AG-3 activated carbon. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences*. 1996. **58**: 330.
5. Rosen M.J., Kunjappu J.M. *Surfactants and interfacial phenomena*. (Jon Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2012).
6. Zhang R., Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv. Coll. Interface Sci*. 2006. **123**: 213.
7. Bogdanova Y. H., Dolzhikova V.D., Summ B.D. *Vestn. Mosc. University. Chem*. 2000. **41**: 199. [in Russian].
8. Woods D. A., Petkov J., Bain C. D. Surfactant Adsorption Kinetics by Total Internal Reflection Raman Spectroscopy. 2. CTAB and Triton X-100 Mixtures on Silica. *J. Phys. Chem. B*. 2011. **115**: 7353.
9. Manko D., Zdziennicka A., Janczuk B. Surface tension of polytetrafluoroethylene and its wetting by aqueous solution of some surfactants and their mixtures. *Appl. Surface Sci*. 2011. **392**: 117.
10. Chang Z., Chen X., Peng Y. The adsorption

- behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*. 2018. **121**: 66.
11. Tsubouchi, M., Mitsushio, H., & Yamasaki, N. Determination of cationic surfactants by two-phase titration. *Analytical Chemistry*. 1981. **53**: 1957.
12. Milton J. Rosen, Qiong Zhou. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation. *Langmuir*. 2001. **17**: 3532.

Received 06.06.2019