

УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННОГО ДИМЕРНОГО ПАВ И НАНОЧАСТИЦ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОННЫМ ДИМЕРНЫМ ПАВ, НА КИСЛОТНУЮ ИОНИЗАЦИЮ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫХ ИНДИКАТОРОВ

Е. В. Пушкаревская, Т. Г. Бейник, Н. А. Водолазкая

Изучено влияние мицеллярных растворов димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16) и наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем этого ПАВ, на кислотно-основное равновесие ряда сульфоталеиновых индикаторов. Обнаружено дифференцирующее действие изученных лиофильных дисперсий по отношению к кислотной ионизации сульфоталеинов, выраженное в большей степени, чем в мицеллах катионного ПАВ с одной углеводородной цепочкой.

Ключевые слова: кислотно-основное равновесие, сульфоталеиновый индикатор, мицелла димерного ПАВ, наночастица кремнезема, покрытая бислоем димерного ПАВ, «кажущаяся» константа ионизации, дифференцирующее действие.

Хорошо известно, что идеальными зондами для исследования сольватационных свойств организованных растворов являются индикаторные красители [1-6], спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительно реагируют на локальное окружение.

К настоящему времени имеется множество работ, посвященных изучению протолитических равновесий органических электролитов, в частности индикаторов, в мицеллярных растворах обычных ПАВ разных типов [4] и в других типах организованных сред [5]. Однако данные о таких исследованиях в лиофильных дисперсиях, содержащих мицеллы димерных ПАВ или наночастицы пирогенного кремнезема, поверхность которых покрыта бислоем этого ПАВ, в литературе практически отсутствуют.

Димерные ПАВ (Gemini surfactants) представляют собой поверхностно-активные вещества, имеющие две углеводородные цепочки и две полярные головные группы, которые связаны между собой спейсерной группой [1,2,7-10]. По сравнению с ПАВ, содержащими одну углеводородную цепочку, димерные аналоги обладают рядом специфических свойств: низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры Крафта, высокой поверхностной активностью и сольбилизирующей способностью, многообразием образующихся по форме агрегатов [1,2,7,9,10]. Одной из наиболее изученных, с точки зрения физико-химических свойств, групп димерных ПАВ являются бис-четвертичные аммониевые соли [2,3,7].

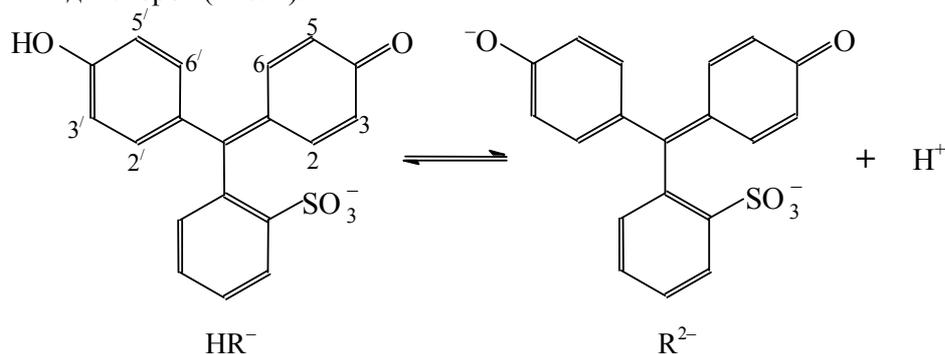
Дисперсный нанопористый аморфный нанокремнезем благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам широко используется в различных отраслях промышленности [11-13], в том числе входит в фармакопии многих стран мира в качестве вспомогательного вещества в производстве лекарственных препаратов [14-16]. Расширение сфер использования нанокремнезема приводит к потребности целенаправленного изменения свойств его поверхности посредством различных видов модифицирования [5,17-19], в частности, различными ПАВ. Поверхность наночастиц кремнезема, полученных в результате обжига некоторых веществ (например, тетраоксида кремния), представлена смесью силанольных ($-\text{SiOH}$) и силоксановых ($-\text{Si-O-Si-}$) групп в результате чего достаточно гидрофобна [20]. Поэтому актуальным вопросом при использовании такого рода частиц является модификация их поверхности посредством коллоидных ПАВ [21-23].

Ранее [24] нами были исследованы кислотно-основные равновесия некоторых сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ. Ключевой характеристикой индикатора в организованных растворах является определяемая спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН так называемая «кажущаяся» константа ионизации, K_a^a [4,5]:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{\sum [HR^z]}{\sum [R^{z-1}]} \quad (1)$$

где значение pH_w относится к непрерывной водной фазе, а равновесные концентрации сопряженных форм индикатора $[HR^z]$ и $[R^{z-1}]$ отнесены к общему объему раствора. Знак суммы означает, что при данном подходе учитываются равновесные концентрации как связанных, так и не связанных псевдофазой форм индикатора.

В настоящей работе нами было использовано димерное бис-четвертичное аммониевое ПАВ ($Br^-, C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+-(CH_2)_4-^+N(CH_3)_2C_{16}H_{33}, Br^-$, 16-4-16) [24], аналогичное по структуре «мономерному» ПАВ цетилтриметиламмоний бромиду, а также наночастицы пирогенного кремнезема, покрытые бислоем этого ПАВ, для изучения влияния лиофильных дисперсий, содержащих частицы такого рода, на спектральные и кислотно-основные свойства ряда сульфоталеиновых индикаторов (Рис. 1).



Индикатор	2,2'	3,3'	5,5'	6,6'
Феноловый красный (ФК)	H	H	H	H
Бромфеноловый синий (БФС)	H	Br	Br	H
Бромкрезоловый зеленый (БКЗ)	CH ₃	Br	Br	H
Бромтимоловый синий (БТС)	H	CH(CH ₃) ₂	Br	CH ₃
<i>o</i> -Крезоловый красный (<i>o</i> -КК)	H	H	CH ₃	H
Тимоловый синий (ТС)	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
Бромфеноловый красный (БФК)	H	Br	H	H
Бромкрезоловый пурпурный (БКП)	H	Br	CH ₃	H

Рисунок 1. Структурные формулы сульфоталеиновых индикаторов и схема их ионизации.

Экспериментальная часть

Использовали димерное ПАВ (16-4-16), которое ранее было синтезировано в нашей лаборатории [24]. Значение ККМ, предварительно определенное нами кондуктометрическим методом, составляет $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л [24].

Пирогенный кремнезем «Асил-300» с массовой долей диоксида кремния 99.9% в пересчете на прокаленное вещество и удельной поверхностью $328 \text{ м}^2/\text{г}$, который был любезно предоставлен нам д.х.н., профессором В. А. Тёртых.

Сульфоталеиновые индикаторы (Шосткинский завод химреактивов) использовались без дополнительной очистки.

Хлорид натрия, фосфорная, уксусная и хлороводородная кислоты были квалификации ХЧ; тетраборат натрия перекристаллизовывали из воды при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$, затем сушили на воздухе.

Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO₂. Значения pH варьировали при помощи боратных, фосфатных и ацетатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Ионная сила, *I*, в мицеллярных растворах ПАВ составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора или HCl). В растворах, содержащих частицы кремнезема, покрытые бислоем димерного ПАВ, *I* = 0.03 М [5]. Кислотность варьировали от pH = 12 до 1 М HCl, при pH < 1.3 ионная сила превышала значение 0.05 М.

Известно, что растворы димерных ПАВ при высоких концентрациях электролитов или увеличении концентрации самого ПАВ склонны к мицеллярным перестройкам [11]. Так, в нашем случае при концентрации 1 М HCl растворы ПАВ (1·10⁻⁴ М) становились очень вязкими и появлялся белый осадок, вероятно, вследствие полиморфных превращений. Следует отметить, что растворы, содержащие наночастицы кремнезема, модифицированные димерным катионным ПАВ, устойчивы как при достаточно низких, так и при высоких значениях pH.

В ходе исследования было найдено оптимальное соотношение концентрации наночастиц пирогенного кремнезема (радиус частицы SiO₂ составляет примерно 4 нм) и димерного ПАВ, при котором на поверхности наночастиц формируется бислоем молекул димерного ПАВ и не образуются мицеллы ПАВ в объемной фазе. Это соотношение составляет 0.01 г SiO₂ на 3·10⁻⁵ молей димерного ПАВ в литре раствора.

Исходную суспензию кремнезема готовили с концентрацией 0.25 г/л при обработке ультразвуком в течение 20 минут. При приготовлении рабочих растворов для исследования протолитических равновесий индикаторов в суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных димерным ПАВ, строго соблюдался порядок добавления компонентов. Так, в первую очередь смешивались суспензия кремнезема и раствор ПАВ. После тщательного перемешивания и по истечении 20 минут в раствор вводились буферные компоненты и, наконец, раствор красителя.

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании (25.0±0.1 °С).

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis Varian Cary 50 и Hitachi U-2000 в кварцевых кюветках с длиной поглощающего слоя 1 см и с точностью 1 нм при температуре 25 °С. Исходные растворы красителей готовили в воде; их концентрация в рабочих растворах была порядка 10⁻⁵ М.

Значения pH определяли при 25 °С с помощью pH-метра Professional Meter PP-20 фирмы Sartorius (градуировка стеклянного электрода была произведена с помощью стандартных буферных растворов 1.68, 4.01, 6.86, 9.18).

Результаты и обсуждение

Значение pK_a^a , характеризующее равновесие ионизации сульфоталеиновых красителей в лиофильных дисперсиях, рассчитывали по уравнению [5,24]:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{A_{R^{2-}} - A}{A - A_{HR^-}}, \quad (2)$$

где *A* – поглощение красителя при соответствующем значении pH; *A*_{R²⁻}, *A*_{HR⁻} – значения *A* при полном превращении красителя в форму R²⁻ и HR⁻ соответственно.

В таблицах 1 и 2 приведены значения pK_a^a и λ_{max} изученных красителей в мицеллах димерного ПАВ (16-4-16) и в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ.

На рис. 2 представлены спектры поглощения сопряженных форм бромкрезолового пурпурного и тимолового синего в мицеллах димерного ПАВ и в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ. Гипсохромное смещение полосы поглощения моноаниона и батохромный сдвиг дианиона сульфоталеинов являются характерными при переходе от воды к неводному окружению, в том числе для мицеллярных растворов катионных ПАВ [4]. Во всех случаях положения максимумов спектров поглощения сопряженных форм сульфоталеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ практически совпадают с величинами, полученными для мицеллярных систем обычных катионных ПАВ [4].

Таблица 1. Значения pK_a^a и λ_{\max} сульфопфталеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.05$ М, 25°C

Индикатор	pK_a^a (ΔpK_a^a) ^a	ΔpK_a^a , ЦТАБ ^б , 0.05 М КВr [4]	λ_{\max} , нм ($\Delta\lambda_{\max}$) ^a	
			HR ⁻	R ²⁻
ТС	9.28±0.06 (0.08)	-0.15	438 (0)	604 (7)
БТС [24]	6.88±0.05 (-0.42)	-0.35	417 (-18)	627 (11)
о-КК	7.89±0.03 (-0.57)	-0.94 ^б	423 (-10)	585 (13)
ФК [24]	7.29±0.03 (-0.71)	-0.92 ^б	423 (-7)	572 (14)
БФК	5.13±0.06 (-0.83)	—	439 (-8)	586 (14)
БКП	5.33±0.05 (-1.07)	-1.32 ^б	415 (-15)	600 (12)
БКЗ [24]	3.59±0.01 (-1.31)	-0.84	423 (-21)	628 (11)
БФС [24]	2.19±0.06 (-2.01)	-1.37	427 (-11)	604 (13)

^a $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$; $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$ (в мицеллах ПАВ) – λ_{\max} (в воде). ^б ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид. ^в в системе ЦПХ (цетилпиридиний хлорид), 0.05 М КСl.

Таблица 2. Значения pK_a^a и λ_{\max} сульфопфталеиновых индикаторов в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ, $I = 0.03$ М (NaCl + компоненты буферного раствора), 25°C

Индикатор	pK_a^a (ΔpK_a^a) ^a	ΔpK_a^a , 0.28 г/л SiO ₂ + $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ ^б [5, 25, 26]	λ_{\max} , нм ($\Delta\lambda_{\max}$) ^б	
			HR ⁻	R ²⁻
ТС	9.1±0.1 (-0.23) ^г	-0.35	438 (0)	597 (0)
БТС	7.05±0.04 (-0.25)	-0.79	415 (-21)	625 (9)
о-КК	7.73±0.01 (-0.70)	—	433 (0)	585 (13)
ФК	7.18±0.08 (-0.82)	-0.66	430 (0)	573 (15)
БФК	4.98±0.08 (-0.98)	—	439 (-8)	590 (18)
БКП	5.21±0.06 (-1.19)	-1.30	415 (-15)	600 (12)
БКЗ	3.56±0.09 (-1.34)	-1.51	424 (-20)	628 (11)
БФС	2.50±0.09 (-1.70)	-1.82	426 (-12)	605 (14)

^a $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$; ^б частицы SiO₂ получены с помощью синтеза Штобера, диаметр наночастиц 85 нм; ^в $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$ (в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ) – λ_{\max} (в воде); ^г система с «дрейфом» величин pK_a^a в серии растворов с переменными значениями pH.

Однако интересно отметить, что в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ, для моноаниона ФК, ТС и о-КК, а в случае ТС и для дианиона, не наблюдается изменения положения λ_{\max} по сравнению с водным раствором (табл. 2). Возможно, это объясняется тем, что с повышением pH степень диссоциации силанольных групп на поверхности частиц кремнезема увеличивается; считается, что они полностью диссоциируют при pH = 6–7 [5, 19]. Именно для этих трех сульфопфталеинов значения pK_a^a находятся в этой об-

ласти pH и выше, соответственно форма моноаниона этих красителей будет преобладать в диапазоне pH = 6 и ниже. Следовательно, дополнительный отрицательный заряд, возникающий на поверхности наночастиц кремнезема в обозначенной области pH, препятствует связыванию моноаниона, а в случае ТС, у которого $pK_a^a = 9.1$, и дианиона. Исключением в этом случае является самый гидрофобный в ряду изученных сульфоталеиновых индикаторов – БТС, моно- и дианион которого связываются модифицированными димерным ПАВ наночастицами кремнезема за счет гидрофобных взаимодействий.

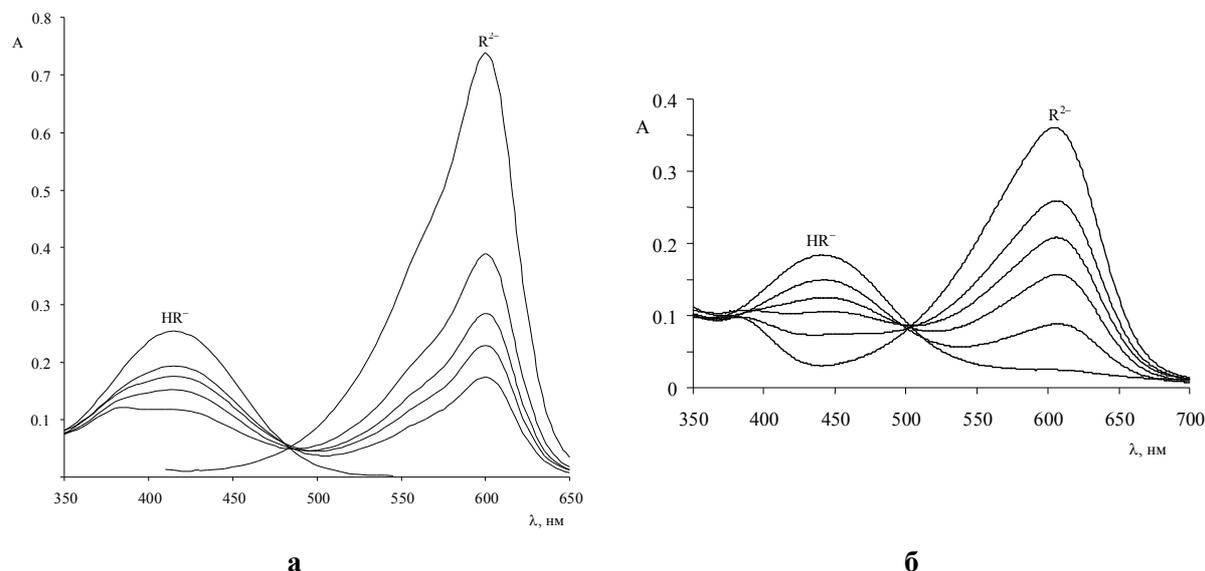


Рисунок 2. Спектры поглощения бромкрезолового пурпурного (а) в мицеллах димерного ПАВ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.05$ М и тимолового синего (б) в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного ПАВ, $I = 0.03$ М; 25°C

Хорошо известно, что мицеллярные растворы катионных ПАВ проявляют значительное дифференцирующее действие, по своему действию напоминающее действие смесей воды с диполярными апротонными растворителями [4]. Дифференцирующее действие мицелл катионных ПАВ по отношению к ионизации сульфоталеинов, весьма сходно с действием ДМСО, ацетонитрила, ацетона и их смесей с водой [4]. Одним из критериев оценки дифференцирующего действия среды принята зависимость значений pK_a реагентов в исследуемой системе от их значений pK_a^w в воде [4, 27]:

$$pK_a = a \times pK_a^w + b. \quad (3)$$

Как правило, в случае отсутствия дифференцирующего действия наклон зависимости (3) близок к единице, а в дифференцирующих растворителях $a > 1$ [4].

На рис. 3 приведена зависимость значений pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ от pK_a^w в воде. Как видно из полученной зависимости коэффициент $a = 1.34$, что демонстрирует дифференцирование кислотной силы индикаторов в мицеллярной среде катионного димерного ПАВ.

Как видно из данных таблицы 1 и 2, как мицеллярные растворы димерного ПАВ, так и суспензия наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем этого ПАВ, проявляют аналогичное мицеллярным растворам катионных ПАВ и суспензии ($\text{SiO}_2 + 3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ) влияние на кислотную ионизацию сульфоталеиновых индикаторов. Этот факт подтверждает и корреляция значений ΔpK_a^a сульфоталеинов в мицеллах димерного катионного ПАВ и мономерного катионного ПАВ (ЦПХ), которая дает зависимость с угловым коэффициентом, практически равным единице (рис. 4).

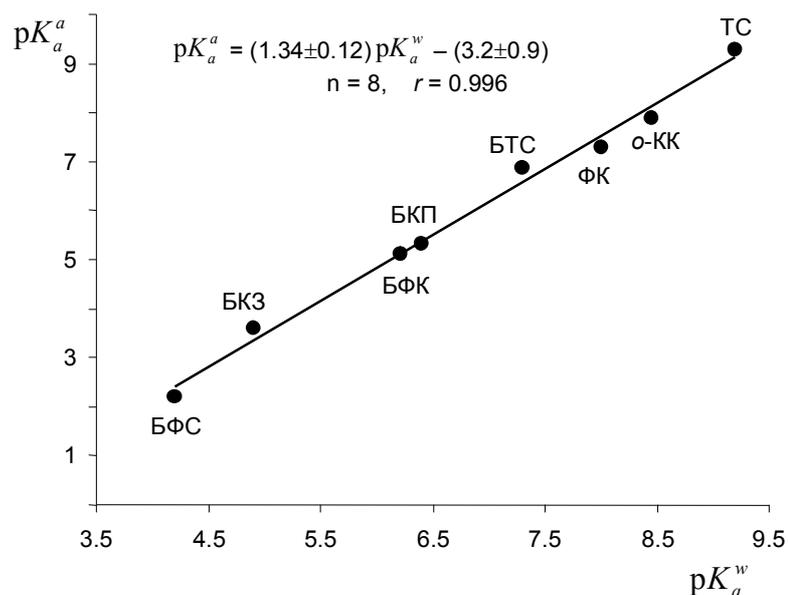


Рисунок 3. Зависимость значений pK_a^a сульфоталениновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ ($1 \cdot 10^{-4}$ М) от pK_a^w , $I = 0.05$ М, 25°C

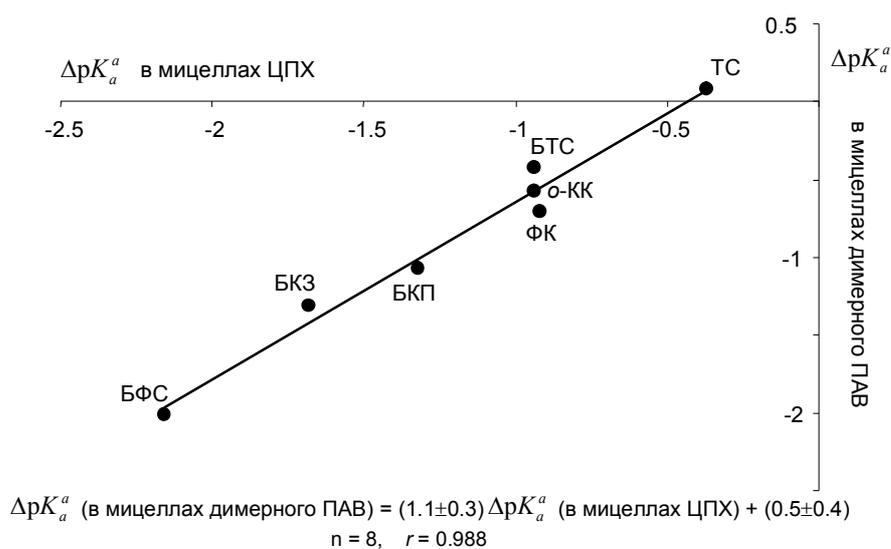


Рисунок 4. Зависимость значений ΔpK_a^a сульфоталениновых индикаторов в мицеллах димерного катионного ПАВ от ΔpK_a^a в мицеллах мономерного катионного ПАВ (ЦПХ), $I = 0.05$ М, 25°C

Корреляционные уравнения, полученные из зависимостей значений pK_a^a и ΔpK_a^a сульфоталениновых индикаторов в суспензии наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем димерного катионного ПАВ, от pK_a^w в воде и ΔpK_a^a в мицеллах димерного ПАВ соответственно, демонстрируют ярко выраженное дифференцирующее действие суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных димерным катионным ПАВ: $pK_a^a = (1.25 \pm 0.12)pK_a^w - (2.6 \pm 1.0)$, $n = 8$, $r = 0.994$; и одинаковое дифференцирующее действие этой суспензии и мицелл димерного катионного ПАВ: $\Delta pK_a^a = (0.79 \pm 0.22)\Delta pK_a^a - (0.2 \pm 0.2)$, $n = 8$, $r = 0.960$.

Однако стоит отметить, что значения ΔpK_a^a сульфоталеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ в большинстве случаев превышают таковые для мицелл ЦТАБ, то есть связывание сопряженных форм сульфоталеинов мицеллами димерного ПАВ при концентрациях вблизи ККМ приводит к некоторому усилению ионизации моноаниона и смещению кислотно-основного равновесия в сторону дианионной формы. Такое влияние на значения pK_a^a объясняется наличием у димерной молекулы ПАВ второй положительно заряженной головной группы, которая дополнительно влияет на связывание анионов красителей, и, таким образом, наблюдается бóльший вклад электростатической составляющей в величины pK_a^a согласно общепринятой электростатической модели, описывающей протолитические равновесия в мицеллярных системах [4,5]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (4)$$

где pK_a^{ac} – значение pK_a^a в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой; pK_a^w – показатель термодинамической константы ионизации в водном растворе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер её сольватации; f_i^m – концентрационный коэффициент активности i -ой частицы; значения f_i^m обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i [4,5]; Ψ – электростатический потенциал в области локализации связанных ионов или молекул. Первые три слагаемых правой части уравнения (4) обозначают через pK_a^i (K_a^i – «внутренняя» («intrinsic») константа ионизации).

Таким образом, в данной работе изучено влияние мицеллярных растворов димерного бисчетвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16) и наночастиц пирогенного кремнезема, покрытых бислоем этого ПАВ, на кислотно-основные равновесия ряда сульфоталеиновых индикаторов. Обнаружено дифференцирующее действие изученных лиофильных дисперсий по отношению к кислотной ионизации сульфоталеинов, выраженное в бóльшей степени, чем в мицеллах катионного ПАВ с одной углеводородной цепочкой. Хотя эффекты среды в суспензии наночастиц, модифицированных мономерным или димерным катионными ПАВ, практически одинаковы, концентрация же димерного ПАВ в этом случае на порядок меньше ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Благодарности

Авторы выражают благодарность н.с. С. В. Шеховцову за синтез димерного катионного ПАВ, д.х.н., профессору В. А. Тёртых за предоставление пирогенного кремнезема, а также профессору Н. О. Мчедлову-Петросяну за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
2. Карпичев Е.А. // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С. 140-145.
3. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
4. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
5. Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.
6. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.

7. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
8. Trzebiecka B., Dworak A., Hawranke J., Kuliszewska E., Hordyjewicz-Baran Z. Micellization of Gemini surfactants in aqueous solutions // In: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage. – 2013. – N. Y.: Nova Publishers, 2013. – 321 p. (Chapter 4. – P. 179-226.)
9. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
10. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
11. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Voronin E.F., Pakhlov E.M. // Fundamental and Applied aspects of Chemically Modified Surfaces / Ed. J.P. Blitz, Ch.B. Little, Royal Society of Chemistry. – 1999. – P. 147-153.
12. Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. // Журн. Прикл. Химии. – 2001. – Т. 74, №12. – С. 1957-1961.
13. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Voronin E.F., Mironyuk I.F., Chuiko A.A. // Colloidal silsca: fundamentals and applications / ed. By H.E. Bergna, W.O. Roberts – Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2006. – P. 499-530.
14. Воронін Є.П., Пахлов Є.М., Власова Н.М., Сільченко С.С., Головкова Л.П., Чуйко О.О. // Фармацевт. журнал. – 1999, №4. – С. 61-64.
15. Пат. №52744 Україна. Спосіб одержання лікарської форми на основі аморфного діоксиду кремнію / О.О. Чуйко, М.Б. Луцюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, І.І. Геращенко, О.О. Пентюк, Й.Р. Салдан. – №99116177. М. Кл.6 А 61К 9/10, С01И33/18; заявл. 12.11.1999; опубл. 15.01.2003, Бюл. №1.
16. Пат. 30690 Україна, МПК А 61 К 31/00. Застосування препарату на основі високодисперсного кремнезему як антитоксину / О.В. Ніцак, І.С. Чекман, Н.О. Горчакова, Л.І. Казак, Є.П. Воронін; опубл. 11.03.08; Бюл. №5.
17. Пат. №87126 Україна. Спосіб модифікування високодисперсного діоксиду кремнію / Є.П. Воронін, Л.В. Носач, Є.М. Пахлов, Н.В. Гузенко; опубл. 25.06.2009, Бюл. №12.
18. Носач Л.В., Воронін Є.П. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – №3. – С. 540-543.
19. Bochkova O.D., Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Konovalov A.I. // J. Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 291. – P. 1-14.
20. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. // Adv. in Coll. and Interface Sci. – 2003. – Vol. 103. – P. 219-304.
21. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. // Adv. Colloid Interfaces Sci. – 2006. – Vol. 121. – P. 77-110.
22. Aguirre C.M., Kaspar T.R., Radloff C., Halas N.J. // Nanoletters. – 2003. – Vol. 3. – P. 1707-1711.
23. Binks B.P., Rodrigues J.A., Frith W.J. // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 3626-3636.
24. Пушкаревская Е.В., Шеховцов С.В., Водолазкая Н.А. // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – № 1085, вип. 22 (45). – С. 99-105.
25. Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Samokhina L.V., Matveevskaya N.A. // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, No. 4. – P. 662-668.
26. Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Samokhina L.V., Matveevskaya N.A., Tolmachev A.V. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 316. – P. 712-722.
27. Быкова Л.Н., Петров С.И. // Усп. химии. – 1970. – Т. 39, № 9. – С. 1631-1660.

References

1. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
2. Karpichev E.A. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. – 2009. – №5. – S. 140-145.
3. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
4. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah. – H. : Har'kovskiy nacional'ny'y universitet imeni V.N. Karazina, 2004. – 326 s.
5. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. Kislotno-osnovny'e ravnovesiya indikatory'h krasteley v organizovanny'h rastvorah. – H. : HNU imeni V. N. Karazina, 2014. – 460 s.

6. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.
7. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
8. Trzebicka B., Dworak A., Hawranke J., Kuliszewska E., Hordyjewicz-Baran Z. Micellization of Gemini surfactants in aqueous solutions // In: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage. – 2013. – N. Y.: Nova Publishers, 2013. – 321 p. (Chapter 4. – P. 179-226.)
9. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
10. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
11. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Voronin E.F., Pakhlov E.M. // Fundamental and Applied aspects of Chemically Modified Surfaces / Ed. J.P. Blitz, Ch.B. Little, Royal Society of Chemistry. – 1999. – P. 147-153.
12. Guzenko N.V., Pahlov E.M., Lipkovskaya N.A., Voronin E.F. // Journ. Prikl. Himii. - 2001. - T. 74, №12. - S. 1957-1961.
13. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Voronin E.F., Mironyuk I.F., Chuiko A.A. // Colloidal silsca: fundamentals and applications / Ed. by H.E. Bergna, W.O. Roberts – Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2006. – P. 499-530.
14. Voroni'n E".P., Pahlov E".M., Vlasova N.M., Si'l'chenko S.S., Golovkova L.P., Chuyko O.O. // Farmaceut. jurnal. – 1999, №4. – S. 61-64.
15. Pat. №52744 Ukrai`na. Sposi'b oderjannya li'kars'koi` formi na osnovi' amorfnogo di'oksidu kremni'yu / O.O. Chuyko, M.B. Lucyuk, E".P. Voroni'n, E".M. Pahlov, I'.I'. Gerasch'enko, O.O. Pentyuk, Y.R. Saldan. - №99116177. M. Kl.6 A 61K 9/10, S01I33/18; zayavl. 12.11.1999; opubl. 15.01.2003, Byul. №1.
16. Pat. 30690 Ukrai`na, MPK A 61 K 31/00. Zastosuvannya preparatu na osnovi' visokodispersnogo kremnezemu yak antitoksinu / O.V. Ni'cak, I'.S. Chekman, N.O. Gorchakova, L.I'. Kazak, E".P. Voroni'n; opubl. 11.03.08; Byul. №5.
17. Pat. №87126 Ukrai`na. Sposi'b modifi'kuvannya visokodispersnogo di'oksidu kremni'yu / E".P. Voroni'n, L.V. Nosach, E".M. Pahlov, N.V. Guzenko; opubl. 25.06.2009, Byul. №12.
18. Nosach L.V., Voroni'n E".P. // Fi'zika i' hi'mi'ya tverdogo ti'la. – 2006. – №3. – S. 540-543.
19. Bochkova O.D., Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Konovalov A.I. // J. Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 291. – P. 1-14.
20. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. // Adv. in Coll. and Interface Sci. – 2003. – Vol. 103. – P. 219-304.
21. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. // Adv. Colloid Interfaces Sci. – 2006. – Vol. 121. – P. 77-110.
22. Aguirre C.M., Kaspar T.R., Radloff C., Halas N.J. // Nanoletters. – 2003. – Vol. 3. – P. 1707-1711.
23. Binks B.P., Rodrigues J.A., Frith W.J. // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 3626-3636.
24. Pushkarevskaya E.V., Shehovcov S.V., Vodolazkaya N.A. // Vi'snik Harki'vs'kogo naci'on-al'nogo uni'versitetu. – 2013. – № 1085, vip. 22 (45). – S. 99-105.
25. Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Samokhina L.V., Matveevskaya N.A. // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, No. 4. – P. 662-668.
26. Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Samokhina L.V., Matveevskaya N.A., Tolmachev A.V. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 316. – P. 712-722.
27. By'kova L.N., Petrov S.I. // Usp. himii. – 1970. – T. 39, № 9. – S. 1631-1660.

Поступила в редакцию 13 мая 2014 г.

О. В. Пушкаревська, Т. Г. Бейник, Н. О. Водолазька. Диференціююча дія міцеллярних розчинів катіонної димерної ПАВ і наночастинок пірогенного кремнезему, які модифіковані катіонною димерною ПАВ, на кислотно-основну іонізацію сульфогфталейнових індикаторів.

Досліджено вплив міцеллярних розчинів димерної біс-четвертинної амонієвої ПАВ (16-4-16) і наночастинок пірогенного кремнезему, які покриті бiшаром цієї ПАВ, на кислотно-основні рівноваги ряду сульфогфталейнових індикаторів. Виявлено диференціюючу дію досліджених ліофільних дисперсій по

відношенню до кислотної іонізації сульфопфталеїнів, яка виражена у більшому ступені, ніж у міцелах катіонної ПАР з одним вуглеводневим ланцюжком.

Ключові слова: кислотно-основна рівновага, сульфопфталеїновий індикатор, міцела димерної ПАР, наночастинка кремнезему, яка покрита бішаром димерної ПАР, «уявна» константа іонізації, диференціююча дія.

E. V. Pushkarevskaya, T. G. Beynik, N. A. Vodolazkaya. The differentiating impact of micellar solution of dimeric surfactant and fumed silica nanoparticles modified by cationic dimeric surfactant on acidic ionization of sulfonephthalein indicators.

The influence of micellar solutions of dimeric bis-quaternary ammonium surfactant (16-4-16) and fumed silica nanoparticles covered by bilayer of this surfactant on acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators has been investigated. Differentiating impact of investigated lyophilic dispersions toward acidic ionization of sulfonephthalein indicators was found. This action is more expressed than in usual cationic surfactant micelles.

Key words: acid-base equilibria, sulfonephthalein indicator, micelle of dimeric surfactant, silica nanoparticle, apparent ionization constant, differentiating impact.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1123. Chemical Series. Issue 23 (46).