

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

Кафедра фізичної хімії

544.77

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

"11" грудня 2024 р. д.х.н. проф. М.О.Мчедлов-Петросян

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АГРЕГАТІВ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ
ОЛІГОМЕРНИХ СИЛЬСЕСКВІОКСАНІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Кваліфікаційна робота магістра
II курсу хімічного факультету
ЖИХАРЕВОЇ АНАСТАСІЇ ЄВГЕНІВНИ

Науковий керівник

к.х.н., доц.



А. М. Лагута

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Робота містить 45 сторінок, 2 розділи, 25 рисунків, 43 літературних джерел.

Метою даної роботи було комплексно проаналізувати поверхню супрамолекулярних агрегатів функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів у водному середовищі для раціонального вибору або модифікації наночастинок для низки застосувань, включаючи кінетичний міцелярний ефект.

У літературному огляді подана коротка характеристика катіонних олігомерних сільсесквіоксанів, що складаються з сільсесквіоксанового ядра та катіонних органічних замісників та наведено основні рівняння для опису кінетичних процесів та кислотно-основних рівноваг у нанодисперсіях.

В експериментальній частині роботи представлено данні щодо дослідження кінетики нуклеофільного приєднання гідроксид іона до діамантового зеленого й нітрофенолового малинового і кислотно–основних рівноваг бромфенолового синього у водних нанодисперсіях катіонних олігомерних іонних рідин. Гідродинамічні розміри та значення дзета-потенціалу були знайдені за допомогою динамічного та електрофоретичного розсіювання світла. Поверхневий потенціал оцінювали спектрофотометричним дослідженням кислотно–основних рівноваг зв'язаного бромфенолового синього.

Поведінка агрегатів залежить від довжини алкільного замісника, що відображається на нанорозмірній морфології, розмірі нановидів та густині заряду. Це відкриває потенційно ширші можливості застосування катіонних олігомерних сільсесквіоксанів, першочергово синтезованих у вигляді іонних рідин.

Ключові слова: ОЛІГОМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ, КИНЕТИКА НУКЛЕОФІЛЬНОГО ПРИЄДНАННЯ, КИСЛОТНО–ОСНОВНІ РІВНОВАГИ, ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛ, САМОАГРЕГАЦІЯ.

ABSTRACT

The work contains 45 pages, 2 sections, 25 figures, 43 literary sources.

The aim of this work was to comprehensively analyze the surface of supramolecular aggregates of functionalized oligomeric silesquioxanes in aqueous medium for the rational selection or modification of nanoparticles for a number of applications, including the kinetic micellar effect.

In the literature review, a brief characterization of cationic oligomeric silesquioxanes consisting of a silesquioxane core and cationic organic substituents is presented, and the basic equations for describing kinetic processes and acid–base equilibria in nanodispersions are given.

The experimental part of the work presents data on the study of the kinetics of nucleophilic addition of hydroxide ion to diamond green and nitrophenol crimson and acid–base equilibria of bromophenol blue in aqueous nanodispersions of the cationic oligomeric ionic liquids. The hydrodynamic size and zeta potential values were determined by dynamic and electrophoretic light scattering. The surface potential were evaluated by spectrophotometric study of the acid-base equilibria of bound bromophenol blue.

The behavior of the aggregates depends on the length of the alkyl substituent, which is reflected in the nanoscale morphology, nanosize, and charge density. This opens up potentially wider possibilities for the use of cationic oligomeric silesquioxanes, primarily synthesized in the form of ionic liquids.

Key words: OLIGOMER IONIC LIQUIDS, KINETICS OF NUCLIOFIPIC COUPLING, ACID– BASE EQUIPIBRIUM, ZETA POTENTIAL, SELF–AGGREGATION.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Синтез функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів.....	9
1.2 Характеризація функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів.....	10
1.3 Колоїдні властивості функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів.....	16
1.4 Іонна провідність функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів.....	17
1.5 Кінетика у нанодисперсних системах.....	20
1.6 Кислотно-основні рівноваги у нанодисперсних системах.....	22
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
2.1 Прилади і посуд.....	23
2.2 Реактиви.....	23
2.3 Приготування робочих розчинів і метод вимірювань.....	24
2.4 Методика визначення розміру частинок і дзета-потенціалу.....	24
2.5 Визначення константи дисоціації індикатора та електричного потенціалу...	24
2.6 Методика визначення константи швидкості реакції.....	26
2.7 Результати та їх аналіз.....	27
2.7.1 Початкова характеристика колоїдного розчину $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$	27
2.7.2 Кислотно-основні рівноваги солюбілізованого бромфенолового синього.....	31
2.7.3 Кінетика реакцій солюбілізованих діамантового зеленого та нітрофенолового малинового з гідроксид іоном.....	33
ВИСНОВКИ.....	36
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	37
Додаток А Гідродинамічний розмір за динамічним світлорозсіюванням.....	41

ВСТУП

Іонні рідини – це органічні солі з температурою плавлення до 100 °С, які мають цікаві фізичні властивості, зокрема відносно високу іонну провідність, дуже низький тиск пари та високу хімічну і термічну стабільність. Олігомерні іонні рідини із загальною формулою $(RSiO_{1.5})_n$, де $(SiO_{1.5})_n$ – неорганічне повністю конденсоване поліедричне силсесквіоксанове ядро ($n = 8, 10, 12 \dots$), а R – органічний замісник, що містить іонну групу, займають проміжне положення між звичайними низькомолекулярними іонними рідинами та їх полімерними аналогами. Олігомерні іонні рідини знаходять застосування у галузі нанотехнологій, де вони можуть використовуватися для синтезу наноматеріалів та стабілізації наночастинок. Їх унікальні властивості дозволяють отримувати матеріали з бажаними властивостями та контролювати їх розміри та форми. Всі ці фактори роблять дослідження даних сполук вкрай актуальним та важливим для розвитку нових технологій та покращення вже застосованих.

Сполуки було синтезовано Валерієм Шевченко, Мар'яною Гуменною та Олександром Стрюцьким в Інституті хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України та люб'язно надані для аналізу. Синтез базується на реакції кватернізації суміші поліедричних структур олігосилсесквіоксану та їх аналогів з відкритим ланцюгом, що містить третинний амін і первинну та вторинну гідроксильні групи, з *n*-бромпропаном або *n*-бромдеканом. Морфологія поверхні плівок була охарактеризована за допомогою атомно–силової мікроскопії. Було також виявлено, що іонна провідність залежить від алкільного замісника і зменшується зі збільшенням довжини замісника.

Такі зонди, як сольватохромні барвники та індикатори, застосовані як інструменти для характеристики поверхневого шару супрамолекулярних агрегатів у водному розчині, оскільки їхні властивості (тобто спектр поглинання, кислотно–основна рівновага та реакційна здатність) залежать від мікрооточення. Так, сольватохромія знайшла своє застосування як емпіричний параметр полярності розчинника і дозволяє характеризувати мікрополярність місця локалізації зондів у псевдофазі у випадку диспергування наноагрегатів. Крім того, кінетичні ефекти в

нанодисперсіях демонструють не тільки вплив полярності середовища, але й вплив концентрації на поверхні. Рівняння Хартлі–Мукерджі–Фромхерца–Фунасакі, застосоване до різних типів індикаторів, адсорбованих на поверхні нанобіологічних об'єктів, дає змогу встановити особливості локального поверхневого електростатичного потенціалу. Розглянуті разом ці підходи дають суттєву інформацію про властивості шару локалізації зондів у частці.

У цій роботі катіонні олігомерні сільсесквіоксани, що складаються з сільсесквіоксанового ядра і катіонних органічних замісників, а саме $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$, обрані для дослідження. Вони є аморфними з температурою плавлення нижче $0^\circ C$ і утворюють супрамолекулярні агрегати у водних розчинах. Гідродинамічні розміри та значення дзета-потенціалу були знайдені за допомогою динамічного та електрофоретичного розсіювання світла. Поверхневий потенціал оцінювали спектрофотометричним дослідженням кислотно-основних рівноваг зв'язаного бромфенолового синього. Поведінка агрегатів залежить від довжини алкільного замісника OSS, що відображається на нанорозмірній морфології, розмірі нановидів та густині заряду. Це відкриває потенційно ширші можливості застосування катіонних олігомерних сільсесквіоксанів, синтезованих у вигляді іонних рідин.

Метою даної роботи було комплексно проаналізувати поверхню супрамолекулярних агрегатів функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів у водному середовищі для раціонального вибору або модифікації наночастинок для низки застосувань, включаючи кінетичний міцелярний ефект.

Основні завдання роботи:

1. Аналіз літератури щодо обраної проблематики.
2. Приготувати водні дисперсії супрамолекулярних агрегатів функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів у водному середовищі.
3. Визначити розміри та ζ -потенціал частинок дисперсної фази методами динамічного розсіювання світла та лазерного доплерівського електрофорезу.
4. Визначити спектри поглинання діамантового зеленого й нітрофенолового малинового у залежності від концентрації функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів у водному середовищі.
5. Визначити константу швидкості нуклеофільного приєднання гідроксид іона до

діамантового зеленого й нітрофенолового малинового у залежності від концентрації функціоналізованих олігомерних сильсесквіоксанів у водному середовищі.

6. Визначити спектри поглинання бромфенолового синього при варіюванні рН розчину у розчині супрамолекулярних агрегатів функціоналізованих олігомерних сильсесквіоксанів.
7. Розрахувати поверхневий потенціал агрегатів функціоналізованих олігомерних сильсесквіоксанів у водному середовищі.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Іонні рідини – це органічні солі з температурою плавлення до 100 °С, які мають виняткові фізичні властивості, зокрема відносно високу іонну провідність, дуже низький тиск пари та високу хімічну і термічну стабільність. Полімерні іонні рідини привертають великий інтерес завдяки своїм унікальним властивостям, зумовленим складом іонної рідини, а також можливостям практичного застосування в якості полімерних електролітів в електрохімічних пристроях, будівельних блоків у нанокompозитах, інноваційних чутливих матеріалах та «розумних» поверхнях.[1-2]

Олігомерні іонні рідини (ОІР) займають проміжне положення між звичайними низькомолекулярними іонними рідинами та їх полімерними аналогами.[3] Поєднуючи унікальні властивості іонних рідин з особливостями фізичної поведінки олігомерів, ці сполуки можна розглядати як м'які іонопровідні середовища для різноманітних електрохімічних пристроїв, антимікробні добавки для покриттів, а також розчинники та іммобілізатори для гетерогенного каталізу.[1-2]

Серед ОІР значний інтерес становлять ОІРи на основі поліедричних олігомерних силісесквіоксидів[4] із загальною формулою $(RSiO_{1.5})_n$, де $(SiO_{1.5})_n$ – неорганічне повністю конденсоване поліедричне силісесквіоксидне ядро ($n = 8, 10, 12 \dots$), а R – органічний замісник, що містить іонну групу.[5-7] Вони мають переваги над традиційними органічними ОІРами, оскільки введення неорганічного силісесквіоксидного ядра підвищує їхню термоеластичність, введення неорганічного силісесквіоксидного ядра підвищує термічну, хімічну та механічну стабільність матеріалів,[7] а зіркоподібна структура дозволяє генерувати органічну оболонку з різною кількістю просторово розділених іонних груп для певного функціонального призначення.[5-7] В даний час відомі переважно представлені катіонні апротичні сполуки. Підвищена щільність іонообмінних груп, висока термічна та механічна стабільність роблять їх перспективними для аніонообмінних мембран паливних елементів, електролітів для сенсibilізованих барвниками сонячних елементів. Бактерицидні властивості відкривають можливості для створення антимікробних покриттів, а поєднання з цитосумісністю дає змогу

використовувати їх як пломбувальні матеріали для стоматологічних конструкцій.[8]

Одним з напрямків подальшого розвитку хімії таких орґано–неорґанічних ОІЛ є спрощення синтезу. Ця мета може бути досягнута шляхом використання суміші повністю конденсованих поліедричних структур з конденсованими поліедричними структурами та їх лінійними і розгалуженими (відкритоланцюговими) аналогами.[9-10]

1.1 Синтез функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів

Синтез $OSS(N+OH)$. Вихідний олігомерний сільсесквіоксан – $OSS(N+OH)$ – синтезували за загальноприйнятою методикою гідролітичною конденсацією продукту взаємодії 3-амінопропілтриетоксисилану з двократним молярним надлишком гліцидолу. Вміст OH групи становив 21,4%. Вміст третинних аміногруп становив 4,9%. Кількість вихідної речовини розраховано за фактичним вмістом третинних аміногруп в $OSS(N+OH)$. ІЧ–спектри: ν Si–O–Si (1031 cm^{-1}), ν C–N (1097 cm^{-1}), ν C–H зв'язки CH і CH_2 ($2765\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$), δ C–H зв'язки CH і CH_2 (1462 cm^{-1}), ν O–H зв'язки ($3020\text{--}3723\text{ cm}^{-1}$); 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 0.51 (2H, $[SiO_{1.5}]_nCH_2-$), 1.50 (2H, $-NCH_2CH_2-$), 2.38 і 2.78 (6H, $-NCH_2-$), 3.34, 3.39, 3.56, 3.71 (10H, $-CH_2OH$, $-CH(OH)-$, $-CH_2OH$, $-CH(OH)-$).[10]

Синтез $OSS(C_3N^+Br^-)$. До розчину 1,74 г (0,0142 г–екв) 1-бромпропану в 2 мл ДМСО додавали розчин 4,05 г (0,0142 г–екв) $OSS(N+OH)$ у 8 мл ДМСО. Реакцію проводили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішуванні протягом 32 год. Розчинник частково відганяли при зниженому тиску. Потім продукт осаджували і двічі промивали ацетонітрилом. Отриманий $OSS(C_3N^+Br^-)$ сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Вихід 4,92 г (85%). Продукт являє собою прозору, світло–коричневу в'язку рідину. ІЧ–спектри: ν Si–O–Si (1023 cm^{-1}), ν C–N (1116 cm^{-1}), ν C–H зв'язки CH, CH_2 і CH_3 ($2843\text{--}2987\text{ cm}^{-1}$), δ C–H зв'язки CH, CH_2 і CH_3 (1463 cm^{-1}), ν O–H зв'язки ($3020\text{--}3696\text{ cm}^{-1}$); 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 0.69 (2H, $[SiO_{1.5}]_nCH_2-$), 0.94 (3H, $-CH_3$), 1.77 (4H, $-N^+CH_2CH_2-$), 3.15, 3.37, 3.48 (16H, $-N^+CH_2-$, $-CH_2OH$, $-CH_2OH$, $-CH(OH)-$), 4.00 (2H, $-CH(OH)-$).[10]

Синтез OSS(C₁₀N⁺Br⁻). Цей олігомер був синтезований аналогічно до OSS(C₃N⁺Br⁻). До розчину 2,37 г (0,0107 г–екв) 1-бромдекану в 2 мл ДМСО додавали розчин 3,06 г (0,0107 г–екв) OSS(N+OH) в 6 мл ДМСО. Вихід 4,83 г (89%). Отриманий OSS(C₁₀N⁺Br⁻) – прозора, світло–коричнева в’язка рідина. ІЧ–спектри: ν Si–O–Si (1043 см⁻¹), ν C–N (1120 см⁻¹), ν C–H зв’язки CH, CH₂ і CH₃ (2832–2991 см⁻¹), δ C–H зв’язки CH, CH₂ і CH₃ (1462 см⁻¹), ν O–H зв’язки гідроксильних груп (3018–3690 см⁻¹); ¹H NMR (400 MHz, DMSO–d₆): δ 0.69 (4H, [SiO_{1,5}]_nCH₂–, –N+CH₂CH₂CH₂–), 0.86 (3H, –CH₃), 1.25 (12H, CH₃ (CH₂)₆–), 1.77 (4H, –N+CH₂CH₂–), 3.18, 3.38, 3.48 (16H, –N+CH₂–, –CH₂OH, –CH₂OH, –CH(OH)–), 4.03 (2H, –CH(OH)–).[10]

1.2 Характеризація функціоналізованих олігомерних сільсесквіоксанів

Незважаючи на OSS–структуру неорганічної складової, отримані сполуки можна віднести до розгалужених або зірчастих до розгалужених або зірчастих сполук, що містять каркасні структури. Вони є перспективними як будівельні блоки для отримання наноструктурованих композиційних матеріалів та рН-чутливих нанокомпозитів. Наприклад, пошарові плівки та мікрокапсули були отримані з використанням полімерів на основі OSS(N+OH). Золь–гель метод з триалкоксисиланами з іонними групами в якості вихідних сполук був застосований для синтезу OSS–вмісних іонних рідин (OSS–IP).[10]

Наявність четвертинних амонієвих або імідазолієвих груп у вихідних триалкоксисиланах уможлиблює синтез катіонних OSS–IP. Ці OSS–IP містять неорганічний компонент переважно з поліедричною (переважно октаедричною) структурою або набором різноманітних і різноманітних сільсесквіоксанових структур. Однак, наскільки нам відомо, синтез і властивості реакційноздатних і амфифільних OSS–IP не описані.

З метою надання орґано–неорґанічним OSS–ІЛ нових функціональних властивостей розроблено новий підхід до введення іонної групи в орґанічну оболонку OSS у поєднанні з реакційноздатними групами та фрагментами різної

функціональності. Цей процес здійснюється шляхом модифікації органічної оболонки ядр OSS, які містять неорганічний компонент у вигляді суміші початково синтезованих сільсесквіоксанових наноструктур, на відміну від існуючих методів отримання OSS–ІЛ золь–гель методом з використанням триалкоксисиланів з іонними групами. Такий підхід забезпечує присутність неорганічної складової та надає можливість подальшої спрямованої зміни хімічної структури та функціональності розгалуженої органічної оболонки.[5-7, 10]

У цій роботі в якості вихідної сполуки було обрано $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$, оскільки вона може містити реакційноздатні групи різних типів. Реакційноздатні групи цієї сполуки уможливають як різноманітні реакції конденсації, так і введення йонних груп за допомогою реакцій прямої нейтралізації та кватернізації.

В роботі ¹⁰ досліджено хімічну структуру OSS–ІР, їхню іонну провідність у відсутності вологи та самоорганізацію у водних розчинах і на поверхні твердого тіла з акцентом на вплив гідрофільно–гідрофобних властивостей сполук. Варто зазначити, що самоорганізація октаедричних ІЛ не до кінця вивчена, оскільки існує лише кілька робіт, присвячених апротичним імідазолійвмісним ІЛ, тоді як інформація про самоорганізації OSS–ІЛ у розчині та у твердому стані відсутня.

Вихідна сполука $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ являє собою суміш наночастинок сільсесквіоксану, що складаються з неорганічних каркасів і відкритих ланцюгових структур та органічного компонента, що містить аліфатичні гідроксильні та третинні аміногрупи у співвідношенні $\text{N} : \text{OH} = 1 : 4$ (Рис. 1.1).[5-7, 10]

Розподіл цих наночастинок за розмірами є відносно вузьким і їх середній розмір, виміряний за допомогою ТЕМ, становить 2,7 нм, що відповідає розміру однієї наночастинок на основі сільсесквіоксану, яка складається з 12–18 атомів Si. Амфіфільні реакційноздатні катіонні апротичні OSS–ІЛ були синтезовані реакцією кватернізації третинних аміногруп $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ 1-бромпропаном або 1-бромдеканом у співвідношенні $\text{N} : \text{Br} = 1 : 1$, в результаті чого отримували $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ або $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$, відповідно. Синтезовані OSS–ІЛ мають різний гідрофільно–гідрофобний баланс через різну довжину введеного алкільного радикалу. Це в'язкі рідини коричневого кольору, розчинні у воді, ДМФ, ДМСО, нерозчинні в ацетонітрилі, ацетоні, етилацетаті, гексані, хлороформі, ТГФ, діетиловому ефірі та толуолі. $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ розчиняється в етанолі при нагріванні.[10]

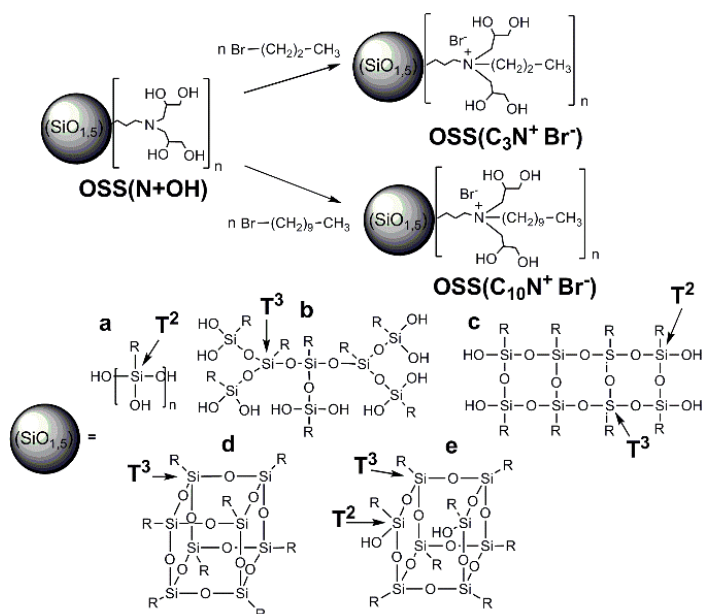


Рисунок 1.1. Схема синтезу реакційноздатних катіонних ОІР на основі OSS(N+OH) та структур силсесквіоксанового ядра: лінійні (а), розгалужені (б), повністю конденсовані поліедричні наноструктури (г) та неповністю конденсовані поліедричні структури (д).[10]

ІЧ-спектри OSS(N+OH) та OSS-ІР в цілому подібні (рис. 1.2). Вони містять смуги поглинання зв'язків Si–O–Si ($1023\text{--}1043\text{ см}^{-1}$), C–H зв'язків груп CH, CH₂ і CH₃ ($2765\text{--}3020\text{ см}^{-1}$), OH зв'язків гідроксильних груп ($3018\text{--}3723\text{ см}^{-1}$), деформаційних коливань C–H зв'язків груп CH, CH₂ і CH₃ ($1462\text{--}1463\text{ см}^{-1}$). Водночас синтезовані OSS-ІЛ містять алкільні ланцюги різної довжини, ковалентно зв'язані з четвертинним атомом амонію в органічній оболонці. У зв'язку з цим в ІЧ-спектрах OSS-ІЛ спостерігається збільшення відносних інтенсивностей смуг поглинання, що відповідають C–N зв'язкам ($1097\text{--}1120\text{ см}^{-1}$).¹⁰

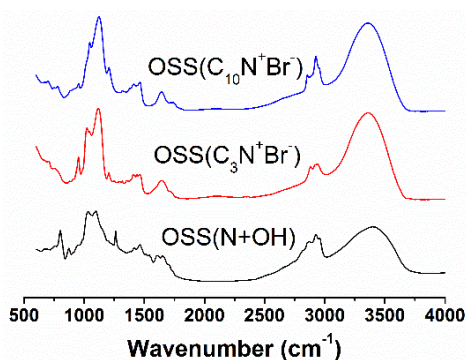


Рисунок 1.2. ІЧ-спектри OSS(N+OH) та OSS-ІР.[10]

Спектр ЯМР ^1H вихідної сполуки $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ (рис. 1.3) містить сигнали протонів груп CH_2 в α - (2.38 та 2.78 м.ч.), β - (1.50 м.ч.) та γ - (0.51 м.ч.) положеннях до третинного атома нітрогену, сигнали протонів груп CH та CH_2 в α -положенні до гідроксильних груп та сигнали протонів гідроксильних груп в інтервалі 3.25–4.00 м.ч.[10]

У спектрах OSS-IP (рис. 1.4 і 1.5) сигнали протонів CH_2 груп в α -положенні до атомів нітрогену зміщені в бік слабкого поля (3.37 ppm для $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ і 3.38 ppm для $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$), порівняно зі спектрами $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$. Крім того, з'являються сигнали протонів групи CH_3 (0,94 ppm для $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ і 0,86 ppm для $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$), а також повторюваних груп CH_2 алкільного ланцюга, приєднаного до атома нітрогену під час кватернізації для $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ (1.25 ppm).[10]

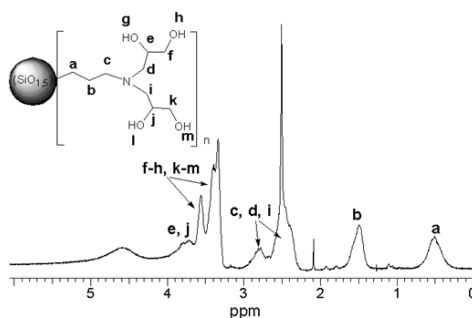


Рисунок 1.3. Спектр ЯМР ^1H $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$. [10]

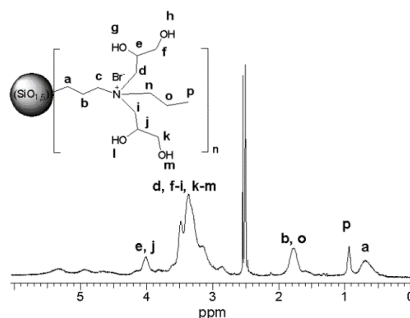


Рисунок 1.4. Спектр ЯМР $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. [10]

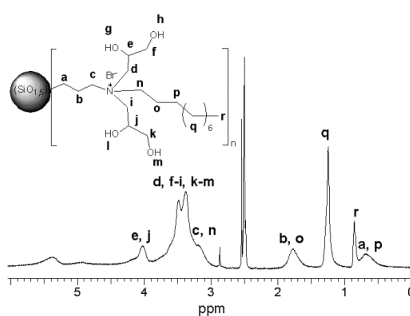


Рисунок 1.5. Спектр ЯМР ^1H $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$. [10]

1.2.1 Термічні властивості функціоналізованих олігомерних силісесквіоксанів

Згідно з даними ДСК (рис. 1.6), вихідний $\text{OSS}(\text{N}^+\text{OH})$ та отримані OSS-IP є аморфними речовинами. Температура склування (T_g) вихідного $\text{OSS}(\text{N}^+\text{OH})$ становить $25\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 1). Введення в органічну оболонку йонних груп та аліфатичних замісників зміщує значення T_g нижче $0\text{ }^\circ\text{C}$. T_g $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ і $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ становить $-25\text{ }^\circ\text{C}$ і $-4\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно (табл. 1), що нижче, ніж у апротонного амонію OSS-IP (T_g $\text{OSS-IP} = 15\text{ }^\circ\text{C}$) або POSS-IP ($2,73\text{ }^\circ\text{C}$ і $24,6\text{ }^\circ\text{C}$), про які повідомляється в літературі. Нижчий T_g для $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ з коротшим алкільним радикалом порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ пов'язано зі зменшенням інтенсивності міжмолекулярних взаємодій і відповідним зменшенням жорсткості та щільності упаковки. Когезійна взаємодія зростає зі збільшенням довжини алкільного радикалу за рахунок більш інтенсивної гідрофобної взаємодії між алкільними фрагментами.[11]

Введення коротких алкілуретанових фрагментів у розгалужену органічну оболонку вихідного неіоногенного $\text{OSS}(\text{N}^+\text{OH})$ шляхом реакції гідроксильних груп з *n*-бутил-ізоціанатом призвело до зниження T_g з $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $17\text{ }^\circ\text{C}$. Подальше збільшення довжини алкільних ланцюгів, досягнуте шляхом введення *n*-октадецилуретанових сполук, призвело до значного підвищення значення T_g до $53\text{ }^\circ\text{C}$ за рахунок посилення гідрофобних взаємодій.⁴⁴ Це також призводить до утворення кристалічної фази з T_m $82\text{ }^\circ\text{C}$. Ефект збільшення T_g зі збільшенням довжини алкільного замісника спостерігається також для OSS-IP на основі $\text{OSS}(\text{N}^+\text{OH})$, описаних у цій роботі (табл. 1).[10]

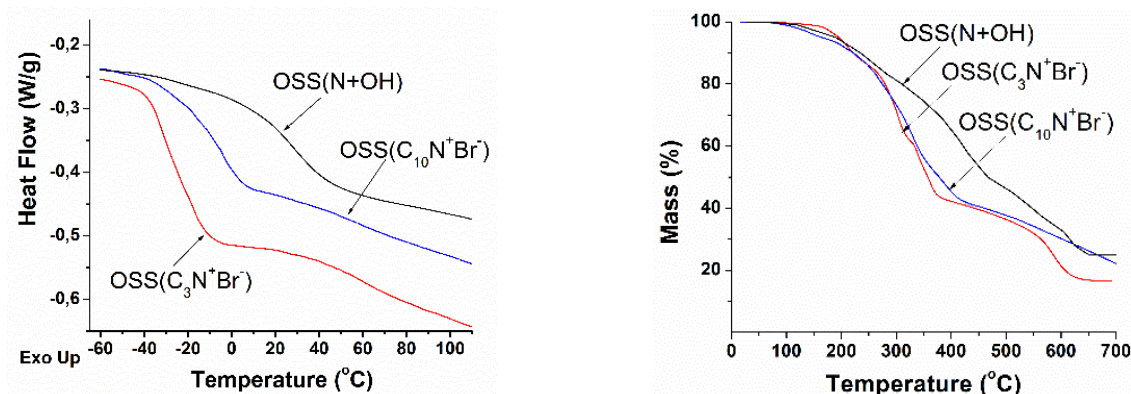


Рисунок 1.6. Криві ДСК та ТГА для $\text{OSS}(\text{N}^+\text{OH})$ та OSS-IP . [10]

Таблиця 1.1. Характеристики OSS(N+OH), OSS-IP та їх водних розчинів [10]

Зразки	М теор (г/моль)	Вміст іонних груп, мекв/г	T _g , °C	T _{d5%} , °C	σ _{dc} , C/см			
					40 °C	80 °C	100 °C	120 °C
OSS(N+OH)	4040	–	25	190				
OSS(C ₃ N ⁺ Br ⁻)	6000	2.63	-25	195	3·10 ⁻⁵	2.4·10 ⁻⁴	6.7·10 ⁻⁴	1.4·10 ⁻³
OSS(C ₁₀ N ⁺ Br ⁻)	7570	2.09	-4	158	2.2·10 ⁻⁸	3.6·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁵	1.3·10 ⁻⁴

У літературі досліджено ефект заміни октаедричного ядра, що містить триметиламоній біс (трифторметансульфоніл) імідну групу в органічній оболонці, на відповідну суміш OSS. Заміна амонію на катіони 1-метилімідазолію для сполук з ядром POSS призводить до зниження значення T_m до 105 °C і появи аморфної фази з T_g = -22 °C. Слід зазначити, що OSS з катіонами 1-метилімідазолію є аморфною речовиною з T_g = -25 °C, що свідчить про його іонну рідку природу. Крім того, поєднання іонних груп амонію та 1-метилімідазолію в органічному каркасі октаедричного POSS повністю пригнічує процес кристалізації, що призводить до його переходу в стан іонної рідини.¹⁰ Значення T_g цієї сполуки зростає до -8 °C, порівняно з октаедричними імідазолієвмісними сполуками. OSS-IP з такою ж комбінацією іонних груп амонію та імідазолію також є аморфною речовиною зі значенням T_g = -10 °C.

Як уже повідомлялося, природа протиіонів має значний вплив на структуру катіонних апротонних октаедричних сполук. Переходи, пов'язані з плавленням кристалічної фази або склування аморфної фази не спостерігається в інтервалі температур від -90 °C до 120 °C для сполук, що містять йодиди триметил-, три-*n*-бутил- або три-*n*-октиламонієвих груп. Заміна аніонів йоду на аніони біс- (трифторметансульфоніл)іміду призводить до появи склування. Значення T_g знижується від 25 °C для сполук з метильним замісником при четвертинному атомі нітрогену до близько 3 °C для сполук із *n*-бутильним замісником.

За даними ТГА, температура початку розкладання (T_{d5%}) сполуки з більш коротким алкільним замісником, OSS(C₃N⁺Br⁻), близька до температури початку

розкладання вихідного $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ (рис. 1.6, табл. 1.1). Для $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ з довшим алкільним замісником значення $\text{Td}5\%$ значно зменшується. Термічна стабільність синтезованих OSS-IP близька до іонних сполук з йодид-аніонами (207–253 °C) [12], але значно нижча, ніж у іонних сполук та OSS, що містять термостабільні $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Nanion}$ (417–420 °C). З іншого боку, наявність іонних груп в отриманих OSS-IP суттєво знижує їхню стійкість до термоокислювальної деструкції порівняно з алкілуретановмісними неіонними POSS з таким самим складом неорганічної складової. Зниження термічної стабільності $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ порівняно з вихідним олігомером $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ пояснюється зниженням термостійкості $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ у порівнянні з вихідним олігомером $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$. [10]

1.3 Колоїдні властивості функціоналізованих олігомерних силісесквіоксанів

Морфологія поверхні плівок OSS-IP, отриманих методом спінового лиття з розчину, була вивчена за допомогою АСМ (Рис. 1.7).

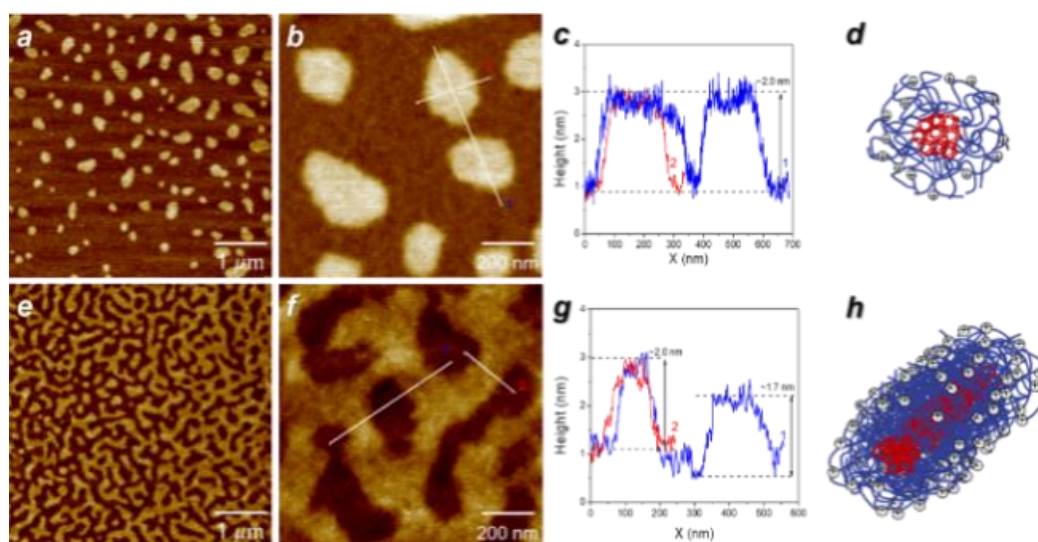


Рисунок 1.7. Зображення АСМ топографії спін-литоїх плівок $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ (a–b) і $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ (e–f) та відповідні висотні профілі вздовж зазначених ліній (c і g). Масштаб Z всіх АСМ-зображень становить 5 нм. (d–h) Схематичне зображення $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ (g) та $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ (h). (g) та $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ (h). [10]

Сферичні плоскі міцели були сформовані з $OSS(C_3N^+Br^-)$ із середнім діаметром 229 ± 92 нм і середньою висотою 2 нм (Рис. 1.7a–d). З іншого боку, АСМ зображення плівок $OSS(C_{10}N^+Br^-)$ показують полідисперсні міцелярні морфології і більшість морфологій демонструють витягнуті, мікронної довжини червоподібні структури з середньою висотою 2 нм (Рис. 1.7e–h). Таку різницю в морфології поверхні між цими двома плівками $OSS-IP$ можна пояснити зміною гідروفобності $OSS-IP$ залежно від довжини алкільного замісника. Морфологічний перехід від сферичних до червоподібних міцел був описаний для амфифільних полімерів при збільшенні їхньої гідروفобності.[13]

Крім того, було досліджено картування поверхневої адгезії морфологій $OSS-IP$ за допомогою $PF-QNM$ візуалізації (Рис. 1.8). Поверхня сферичних плоских доменів $OSS(C_3N^+Br^-)$ демонструє значно вищу адгезію порівняно з міждоменною областю (Рис. 1.8b). З іншого боку, морфології $OSS(C_{10}N^+Br^-)$ не демонструють помітного контрасту в адгезії поверхні між червоподібними доменами та міждоменною областю (Рис. 1.8d). Як згадувалося раніше, гідروفобність $OSS-IP$ зростає зі збільшенням довжини алкільних замісників, що призводить до зменшення адгезії з гідрофільними зондами АСМ.[13] Цей результат вказує на те, що не тільки морфологію, але й поверхневу механічну деформаційну реакцію (жорсткість поверхні) можна регулювати, змінюючи довжину алкільних замісників $OSS-IP$.

1.4 Іонна провідність функціоналізованих олігомерних сильсесквіоксанів

Одним з найбільш інтригуючих застосувань полімерних аналогів іонних рідин є розробка електролітів для різних електрохімічних пристроїв.[1-2] Виходячи зі структури синтезованих $OSS-IL$, їх можна класифікувати як електроліти з одноіонним механізмом провідності, що забезпечується переважно аніонами Br^- . Було досліджено провідність за постійним струмом (σ_{dc}) цих сполук у безводних умовах в інтервалі температур 40–120 °С. Зростання величини σ_{dc} з підвищенням температури вказує на йонну природу провідності (рис. 1.9, табл. 1). Провідність $OSS(C_3N^+Br^-)$ є вищою порівняно з $OSS(C_{10}N^+Br^-)$ через вищу рухливість носіїв

заряду в його складі. [10]

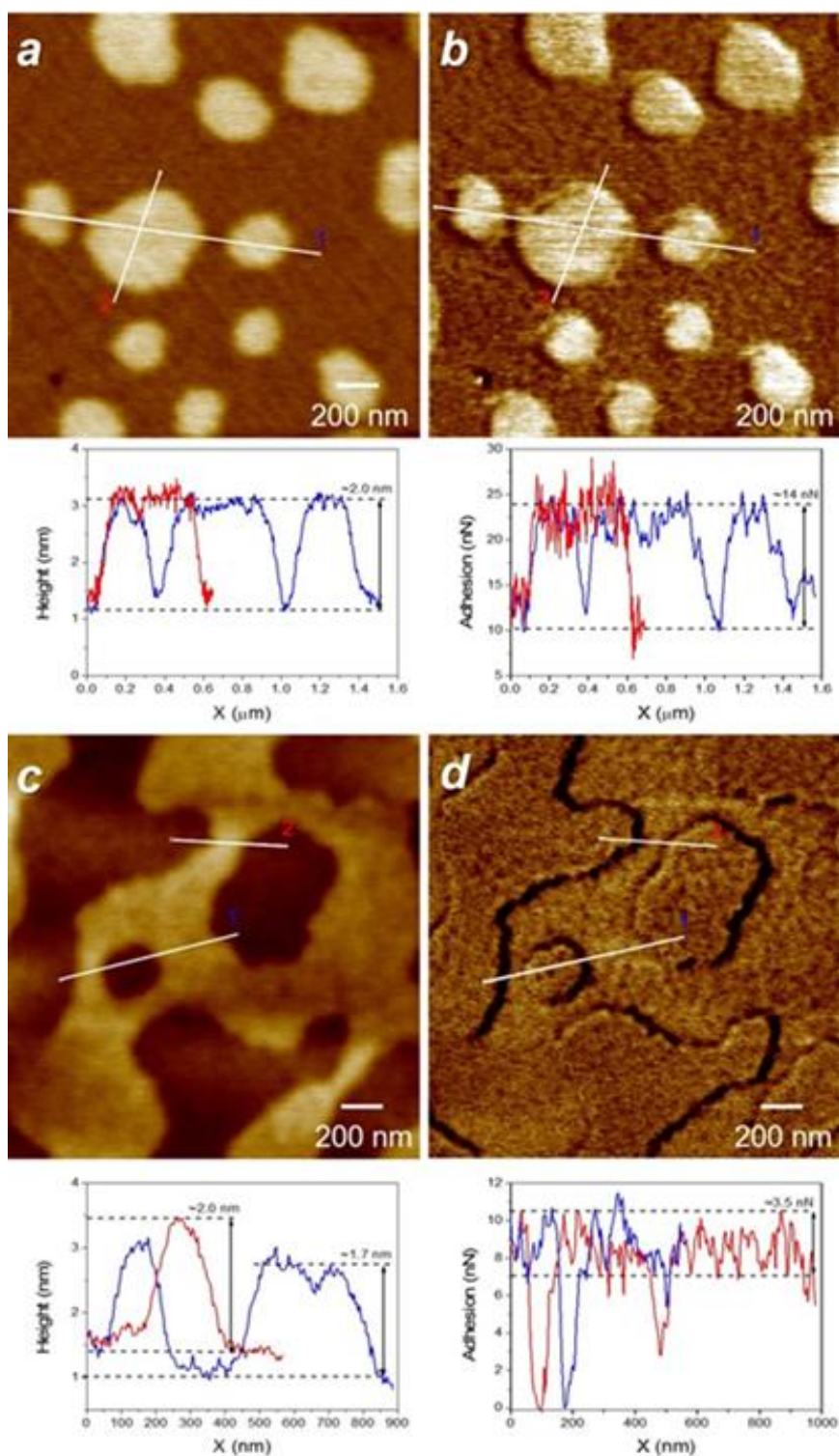


Рисунок 1.8. Зображення топографії (а, с) та адгезії (b, d) і відповідні профілі плівок OSS(C₃N⁺Br⁻) (а, b) та OSS(C₁₀N⁺Br⁻) (с, d). Масштаб Z становить 5 нм для (а, с), 30 нм для (b) і 15 нм для (d).[10]

З підвищенням температури провідність OSS(C₁₀N⁺Br⁻) інтенсивно зростає

порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. Різниця у значеннях σ_{dc} між цими двома сполуками при $40\text{ }^\circ\text{C}$ становить три порядки, а при $120\text{ }^\circ\text{C}$ – лише один порядок. Досягнуте максимальне значення σ_{dc} становить $1,4 \cdot 10^{-3}\text{ С/см}$ для $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. Слід зазначити, що існує кореляція між T_g і провідністю OSS–IP. Так, $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$ має вищу провідність і нижчий T_g порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$.

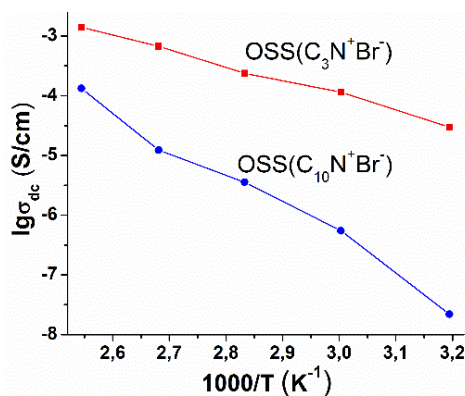


Рисунок 1.9. Температурна залежність провідності OSS–IP.[10]

Практично немає різниці в іонній провідності між сполукою з поліедричною структурою та сполукою, що містить імідазолієву біс(трифторометансульфоніл)імідну групу зі змішаною (OSS–IP). При $100\text{ }^\circ\text{C}$ величина їх σ_{dc} знаходиться в діапазоні 10^{-4} – 10^{-3} С/см . Цей рівень близький до такого для сполук OSS–IP, синтезованих у цій роботі. Октафункціональний апротичний, що містить триметилзаміщені *n*-пропіламонієві фрагменти з біс(трифторометансульфоніл)імідними протиіонами, не розглядається як провідниковий матеріал через високі значення T_m ($172\text{ }^\circ\text{C}$). Сполука з такою ж органічною оболонкою на основі суміші сильсесквіоксанових структур порівнянна зі звичайними іонними рідинами з діапазоном провідності від 10^{-8} до 10^{-4} См/см в діапазоні 20 – $100\text{ }^\circ\text{C}$. [10]

Іонна провідність синтезованих сполук порівнянна з традиційними імідазолієвмісними, причому збільшення довжини алкільного замісника призводить до зменшення провідності. [10] Водночас із підвищенням температури провідність $\text{OSS}(\text{C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-)$ зростає більш інтенсивно порівняно з $\text{OSS}(\text{C}_3\text{N}^+\text{Br}^-)$. Нарешті, нижчий T_g сприяє вищій іонній провідності, причому максимальне значення провідності OSS–IP досягає $1,4 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$ при $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, організація і властивості OSS–IP контролюються структурою іонної групи та її вмістом, а також структурою органічної оболонки в цілому. Зокрема, іонна провідність OSS–IP надає цим матеріалам великого потенціалу як полімерних електролітів для різних електрохімічних застосувань, таких як сенсори.

1.5 Кінетика у нанодисперсних системах

Кінетика реакцій у системах супрамолекулярних асоціатів та агрегатів враховує вплив розподілу компонентів і констант швидкостей. Реакції в можуть здійснюватися в умовах динамічної рівноваги, тобто сукупність міжфазних областей усіх агрегатів у розчинах та сукупність їхніх «масляних» (органічних) і водних областей розглядається як один міжфазний, масляний і водний реакційні об'єми однорідних властивостей з окремими константами швидкості для реакції в кожному, рисунок 1.10. Субстрат А і нуклеофіл В знаходяться в динамічній рівновазі між усіма трьома областями. Реакція між А і В може відбуватися в одній, двох або всіх трьох областях залежно від їх розчинності в областях і їх об'єму. Агрегати іонних рідин доволі подібні до міцел, тож доцільно розглядати їх кінетику в рамках моделей Березіна або псевдофазного іонного обміну (ПІО). Агрегати олігомерних іонних рідин вважаються у таких моделях «псевдофазою». [14-15]

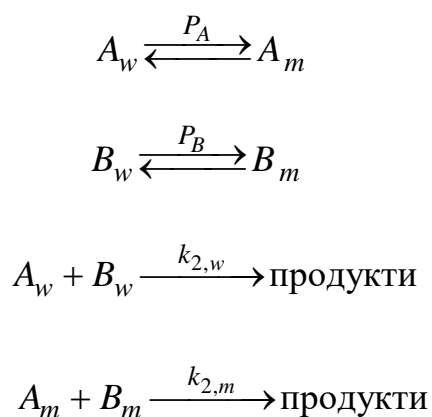


Рисунок 1.10 Схематичне зображення процесів у водних нанодисперсних системах.

Для бімолекулярної реакції, субстрату з нуклеофілом загальна константа швидкості реакції першого порядку визначається як спостережувана експериментально. Згідно з моделлю Березіна, її можна виразити через швидкості реакцій в обох фазах

$$v_{obs} = v_m CV + v_w(1 - CV) = k_{2,obs}[A]_0[B]_0, \quad (1.1)$$

де

V – молярний об'єм ПАР;

C – різниця концентрації ПАР і значення ККМ;

$[A]_0$ та $[B]_0$ – загальні концентрації реагентів.

У моделі ПІО константи швидкості псевдопершого порядку представляють наступним чином, вважаючи, що концентрації нуклеофілу у водній і міцелярній фазах стали

$$k'_w = k_{2,w}[B]_w = k_{2,w}[B_w] \quad (1.2)$$

та

$$k'_m = k_{2,m}[B]_m = k_{2,m}[B_m] / (V_m C) = k_{1,m}[B_m] / C = k_{1,m}m_B, \quad (1.3)$$

де

k'_w та k'_m – константи швидкості псевдопершого порядку у воді та псевдофазі, відповідно, с^{-1} ;

$k_{1,m}$ – константи швидкості в міцелярній фазі, с^{-1} ;

$[B]_w$ та $[B]_m$ – концентрації нуклеофілу у воді та псевдофазі, відповідно, віднесені до об'єму відповідної фази;

$[B_w]$ та $[B_m]$ – концентрації нуклеофілу у воді та псевдофазі, відповідно, віднесені до об'єму всього розчину;

m_B – мольне відношення, яке визначається рівнянням (1.4).

$$m_B = [B_m] / C \quad (1.4)$$

Підставивши k'_w та k'_m у рівняння (1.28), одержуємо

$$k_{1,obs} = \frac{k_{2,w}[B_w] + k_{2,m}[B]_m K_{ass}[D_n]}{1 + K_{ass}[D_n]} = \frac{k_{2,w}[B_w] + k_{1,m}m_B K_{ass}[D_n]}{1 + K_{ass}[D_n]}. \quad (1.5)$$

1.6 Кислотно-основні рівноваги у нанодисперсних системах

Ключовою характеристикою пари кислотно-основних індикаторів, повністю зв'язаних поверхнею наночастинок у водних розчинах, є так звана «уявна» константа іонізації, pK_a^a . Остання залежить від коефіцієнтів перенесення пари індикаторів ${}^w\gamma_i^s$ та електростатичного потенціалу поверхні Ψ , на якій знаходиться пара індикаторів, згідно з рівнянням (1.7), яке іноді називають рівнянням Хартлі-Мукерджі-Фромхерца-Фунасакі.²⁷⁻³²

$$pK_a^a = pK_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_{H_{j-1}R^{z-1}}^s}{{}^w\gamma_{H_jR^z}^s} - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (1.7)$$

де

pK_a^w – значення pK_a у водній фазі;

F – стала Фарадея;

R – газова стала;

T – абсолютна температура.

Отже, спостережуваний вплив присутності псевдофазы в розчині на значення pK_a можна пояснити 1) зв'язуванням індикатора поверхнею, 2) зміною сольватаційної оболонки барвника та 3) електростатичним ефектом:[16]

$$\Delta pK_a = pK_a^a - pK_a^w = \log \frac{{}^w\gamma_{H_{j-1}R^{z-1}}^s}{{}^w\gamma_{H_jR^z}^s} - \frac{\Psi F}{2.303RT}. \quad (1.8)$$

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Прилади і посуд

Були використані прилади: спектрофотометр Hitachi U 2000 і Hitachi U 2001 з термостатованим кюветним відділенням, повірені аналітичні ваги; посуд: мірні колби ємністю 10, 25, 50 мл; градуйовані піпетки; бюкси; бюретка, воронка, кювета з довжиною поглинаючого шару 1 см.

2.2 Реактиви

Детальний метод синтезу $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ (Рис. 2.1) та їх характеристики описано в 1 розділі.

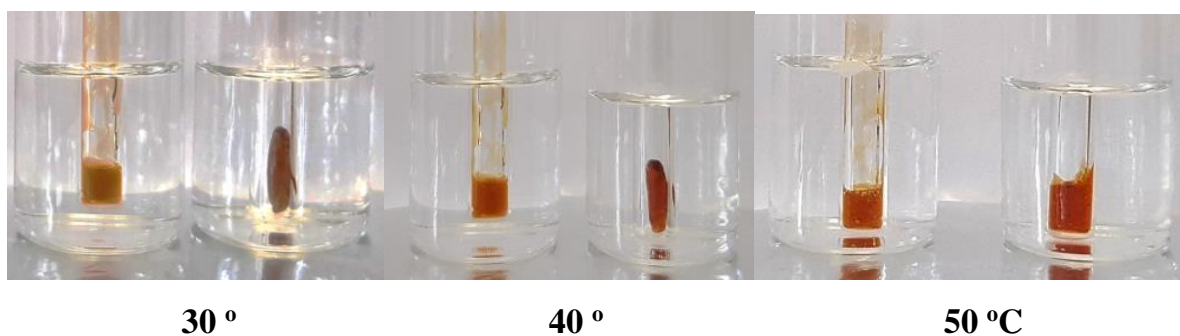


Рисунок 2.1. Фотографії $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ за різних температур.

Використовували діамантовий зелений, ДЗ, бромфеноловий синій та БФС (Sigma) високого ступеня чистоти. Синтез і характеристику 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфонефталіну (нітрофенольний малиновий, НФМ) описано в роботі [17]. Вихідний розчин НФМ готували в безводному ацетонітрилі, тому робочі розчини містили 1 об.% ацетонітрилу. Значення рН робочих розчинів створювали за допомогою буферного розчину. Дигідрофосфат і гідрофосфат використовували в тому вигляді, в якому вони були отримані.

2.3 Приготування робочих розчинів і метод вимірювань

Робочі розчини готували об'ємним методом шляхом відбору аліквот вихідного розчину при термостатуванні $t = 25.0 \pm 0.1$ °С. Всі реагенти у відповідних пропорціях змішувалися в мірній колбі на 10 мл.

Отриманий таким чином розчин термостатували, після чого поміщали в кювету ($l = 1$ см). За допомогою спектрофотометра фіксували залежність оптичного поглинання розчину від часу або від довжини хвилі.

2.4 Методика визначення розміру частинок і дзета-потенціалу

Гідродинамічний розмір та електрофоретичну рухливість самоагрегатів у водному розчині визначали методом динамічного та електрофоретичного світлорозсіювання при 25 °С. Для цього використовували прилад Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument. Електрокінетичний потенціал розраховували за рівнянням Генрі.[18] Як значення в'язкості використовували в'язкість води як розчинника.

2.5 Визначення константи дисоціації індикатора та електричного потенціалу

Набір робочих розчинів містив $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ або $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$, 10^{-5} моль/л БФС, фосфатної буферної системи з різним рН при постійній іонній силі. Рівноважні концентрації БФС та активність H^+ визначали спектрофотометрично та потенціометрично, відповідно. «Уявну» константу іонізації поверхнево-зв'язаних індикатору зі стандартною похибкою 2 % розраховували за рівнянням 2.1 для кожного робочого розчину при двох довжинах хвиль.

$$pK_a^a = pH_w + \log \frac{[H_j R^z]}{[H_{j-1} R^{z-1}]} = pH_w + \log \frac{A_{H_{j-1} R^{z-1}} - A}{A - A_{H_j R^z}} \quad (2.1)$$

де

$[H_j R^z]$ і $[H_{j-1} R^{z-1}]$ – рівноважні концентрації індикаторної пари;

pH_w характеризує об'ємну фазу;

$A_{H_j R^z}$ і $A_{H_{j-1} R^{z-1}}$ – поглинання розчинів, при яких індикатор повністю переходить у відповідні форми;

A – поглинання розчину, при якому обидві форми індикатора співіснують.

Спектри поглинання були отримані на спектрофотометрі Hitachi U–2000. Вимірювання рН проводили за допомогою потенціометра R 37–01 та рН-метра рН–121 зі скляним електродом ESL–43–07 в комірці з рідинним переходом (3,00 М КСІ). Електрод Ag|AgCl був електродом порівняння. Комірку калібрували стандартними буферними розчинами (рН 1,68, 4,01, 6,86 і 9,18).

Різниця уявної константи і значення константи рівноваги в об'ємній фазі відповідає рівнянню 2.2. [19-23]

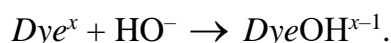
$$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w = \log \frac{\left[\frac{^w \gamma_{H_{j-1} R^{z-1}}^s}{^w \gamma_{H_j R^z}^s} \right]}{\left[\frac{^w \gamma_{H_{j-1} R^{z-1}}^s}{^w \gamma_{H_j R^z}^s} \right]} - \frac{\Psi F}{2.303 RT} \quad (2.2)$$

Електростатичний поверхневий потенціал, Ψ , можна оцінити, використовуючи значення уявної константи на незаряджених міцелах неіоногенної поверхнево–активної речовини, $pK_a^i = pK_a^w + \log ^w \gamma_{H_{j-1} R^{z-1}}^s - \log ^w \gamma_{H_j R^z}^s$ [24-25]:

$$\Psi [\text{mV}] = 59(pK_a^i - pK_a^a) \quad (2.3)$$

2.6 Методика визначення константи швидкості реакції

Робочі розчини містили $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ або $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$, 10^{-5} моль/л НФМ або ДЗ та буфер рН = 9,18 за 25 °С. Нуклеофільне приєднання гідроксид-іона до НФМ або ДЗ приводить до утворення карбінолу.[26]



У за сталої концентрації гідроксид-іону реакції є псевдопершого порядку і незворотні, а також відповідають рівнянням 2.4–2.7.[27] Функцію часу від концентрації барвника визначали спектрофотометрично. Стандартна похибка константи швидкості реакції псевдопершого порядку k' становила 1 %.[27]

$$v = -dc_{\text{Dye}} / dt = k'c_{\text{Dye}}, \quad (2.4)$$

$$k' = k_1c_{\text{HO}^-} = \text{const}, \quad (2.5)$$

$$k' = \left(\frac{1}{t}\right) \ln \left(\frac{c_{\text{Dye},0}}{c_{\text{Dye},t}}\right), \quad (2.6)$$

$$\ln A_t = \ln A_0 - k' \cdot t. \quad (2.7)$$

де

c_i – концентрації реагентів,

індекси «0» і «t» відповідають початковому значенню і значенню в момент часу t ;

k' – константа швидкості реакції псевдопершого порядку;

k – константа швидкості реакції другого порядку;

A – поглинання.

Реакція поверхнево зв'язаного барвника характеризується спостережуваною константою швидкості реакції, k_{obs} [15, 28]:

$$k_{\text{obs}}[\text{Dye}_{\text{total}}][\text{HO}_{\text{total}}^-] = k'_{\text{obs}}[\text{Dye}_{\text{total}}] = k_w[\text{Dye}_w][\text{HO}_w^-] + k_s[\text{Dye}_s][\text{HO}_s^-] \quad (2.8)$$

де підрядкові індекси *obs*, *total*, *s* та *w* позначають спостережуване значення, загальне значення, значення в поверхневому шарі та значення в об'ємній фазі відповідно.

2.7 Результати та їх аналіз

2.7.1 Початкова характеристика колоїдного розчину OSS–C₃N⁺Br⁻ і OSS–C₁₀N⁺Br⁻

У [10] розмір частинок і дзета-потенціал досліджували у водних розчинах OSS–C₃N⁺Br⁻ і OSS–C₁₀N⁺Br⁻ у концентрації 5 мг/мл. Тут діапазон аналізованих концентрацій було розширено для більш детального розгляду. Гідродинамічний розмір за динамічним світлорозсіюванням і дзета-потенціал за електрофоретичним світлорозсіюванням розчинів OSS–C₃N⁺Br⁻ і OSS–C₁₀N⁺Br⁻ наведено на рис. 2.1 2.2 та в додатку і в табл. 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.1 Розміри **Z-ave**, **d_i**, **d_v** і **d_N** та **PdI** значення частинок у системах OSS–C₃N⁺Br⁻

c, моль/л	Z-ave, nm	PdI	d _i , nm			d _v , nm		d _N , nm
			I	II	III	I	II	
0,00008	22800	1	–	–	–	–	–	–
0,0002	16100	1	–	–	–	–	–	–
0,0004	2428	1	104 ± 1	–	–	104 ± 1	–	103
0,0006	1691	1	209 ± 1	–	–	210 ± 1	–	207
0,0008	8158	0,5	102 ± 1	–	–	101 ± 1	–	100
0,001	12800	0,5	44 ± 1	–	–	44 ± 1	–	44
0,002	1528	1	125	0,70 ± 0,01	–	0,70 ± 0,01	–	0,70 ± 0,01
0,004	1544	1	162	1,0 ± 0,1	–	1,0 ± 0,1	–	1,0 ± 0,1
0,006	1308	1	133	0,80 ± 0,01	–	0,80 ± 0,01	–	0,80 ± 0,01
0,008	1744	1	252	1,0 ± 0,1	–	1,0 ± 0,1	–	1,0 ± 0,1
0,01	1143	1	213	1,5 ± 0,1	–	1,4 ± 0,1	–	1,4 ± 0,1

Таблиця 2.2 Розміри $Z\text{-ave}$, d_i , d_v і d_N та PdI значення частинок у системах OSS– $C_{10}N^+Br^-$

c , моль/л	$Z\text{-ave}$, nm	PdI	d_i , nm			d_v , nm		d_N , nm
			I	II	III	I	II	
0,00008	3911	1	–	–	–	–	–	–
0,0002	4070	1	–	–	–	–	–	–
0,0004	2370	1	–	–	–	–	–	–
0,0006	1377	1	17 ± 1	–	–	17 ± 1	–	17 ± 1
0,0008	3230	1	51 ± 1	$4,5 \pm 0,1$	–	51 ± 1	$4,5 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
0,001	1115	1	40 ± 1	$4,3 \pm 0,1$	–	39	$4,2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$
0,002	153	0,2	29 ± 1	153 ± 1	$3,9 \pm 0,1$	23	147 ± 1	$3,2 \pm 0,1$
0,004	306	0,3	28 ± 1	$4,3 \pm 0,1$	–	27	$4,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$
0,006	80	0,3	48 ± 1	$4,7 \pm 0,1$	–	28	$4,2 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
0,008	312	0,3	209 ± 1	$10,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	3,0	$8,5 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
0,01	115	0,3	$7,2 \pm 0,1$	286 ± 1	–	3,5	–	$2,5 \pm 0,1$

У водних розчинах поверхнево–активних речовин види з розміром від десятків до сотень нм, слідуючи звичайним уявленням, слід віднести до нанобульбашок повітря.[29-30] Кілька нанометрові частинки спостерігаються після 1 ммоль/л і 0,6 ммоль/л для OSS– $C_3N^+Br^-$ і OSS– $C_{10}N^+Br^-$. Для порівняння, критична концентрація міцелоутворення, ККМ, ЦТАБ у воді становить 0,98 ммоль/л при 25 °С. [31-32] Отриманий результат щодо розміру міцел узгоджується з літературними даними: спостережуваний радіус міцел зменшується зі збільшенням концентрації поверхнево–активної речовини. Цей результат пов'язаний зі зміною значення коефіцієнта дифузії міцел з постійним радіусом.

Висловлено припущення, що морфологія надмолекулярних агрегатів у водному розчині подібна до міцел ПАР, але це припущення залишається гіпотетичним. Структура сухих плівок, що спостерігалася за допомогою атомно–силового мікроскопа, описана в [10], а саме: (i) сферичні плоскі міцели OSS($C_3N^+Br^-$) з середнім діаметром 229 ± 92 нм і середньою висотою 2 нм і (ii) полідисперсні міцелярні морфології плівок OSS($C_{10}N^+Br^-$) у вигляді витягнутих, мікронних

черв'якоподібних структур з середньою висотою 2 нм.

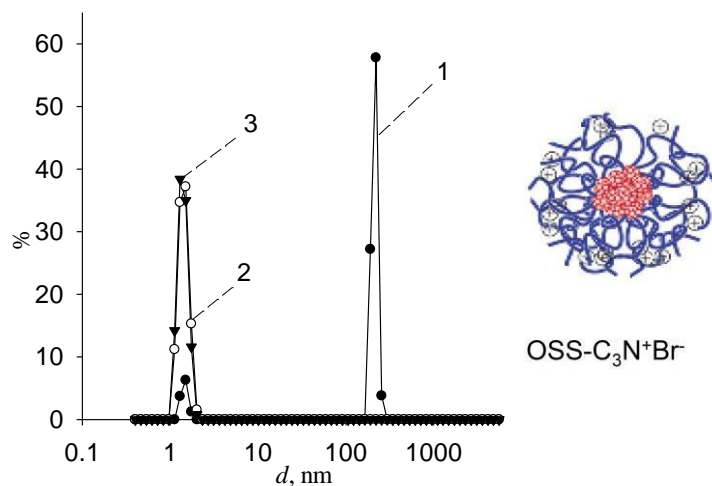


Рисунок 2.2 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ та схематичне зображення агрегату.

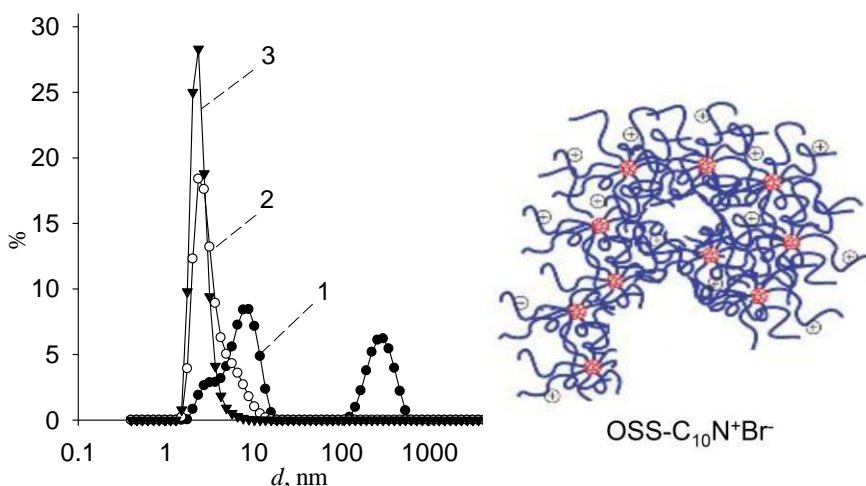


Рисунок 2.3 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ та схематичне зображення агрегату.

Для $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ агрегатів у водному розчині (i) розмір міцели є більшим і (ii) значення ККМ є нижчим. Причина полягає в залежності гідрофобності від довжини хвоста, ентропійна компонента гідрофобних взаємодій сприяє зменшенню енергії Гіббса при утворенні міцел. Припущення про несферичну природу частинок $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ може відображатися в невідповідності піків на розподілах інтенсивності, об'єму та кількості, оскільки їх перерахунок апроксимується для сфер.

Припускається, що катіонні групи спрямовані до об'ємної фази з огляду на енергетично вигідну гідратацію. Наприклад, поверхнева гідратація міцел ЦТАБ детально оцінена за допомогою МД моделювання в [33-35]. Поверхневий заряд утворює електричний подвійний шар. У розчині 2 ммоль/л $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і 0,8 ммоль/л $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ значення дзета-потенціалу становлять 49 мВ і 68 мВ (табл. 2.3), порівняно з 58 мВ для міцел ЦТАБ.[36] Подібно до утворення міцел ЦТАБ, передбачається, що між катіонними групами відбувається відштовхування, яке компенсується протиіонами, що, за загальною гіпотезою, збільшує ККМ порівняно з неіонними поверхнево-активними речовинами. Адсорбція HFM^{2-} (як протиіона) знижує ККМ до 0,4 ммоль/л $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ і $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і дзета-потенціал до 14 мВ і 10 мВ для $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ (у випадку довгохвостого дзета знижується сильніше).

Частинки 300–400 нм у преміцелярних розчинах (табл. 2.1 та 2.2, А.1 – А.3 і рис. А.1 – А.8) слід віднести до агрегатів барвник-ПАР з від'ємним дзета потенціалом (табл. табл. А.3). На тлі цього розчини бромфенолового синього, БФС, при малих концентраціях катіонної ПАР виглядають каламутними.[15, 37]

Таблиця 2.3 Дзета-потенціал та електрофоретична рухливість частинок (u_e) у розчині

$\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$			$\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$		
c , моль/л	$\zeta \pm 1$, мВ	$u_e \times 10^{-8}$, $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	c , моль/л	$\zeta \pm 1$, мВ	$u_e \times 10^{-8}$, $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,00008	72	3,767	0,00008	32	1,696
0,0002	56	2,907	0,0002	51	2,664
0,0004	52	2,714	0,0004	54	2,794
0,0006	57	2,992	0,0006	51	2,669
0,0008	55	2,892	0,0008	68	3,548
0,001	56	2,934	0,001	57	2,978
0,002	49	2,544	0,002	54	2,818
0,004	35	1,812	0,004	46	2,404
0,006	34	1,771	0,006	40	2,064
0,008	32	1,644	0,008	34	1,769
0,01	23	1,179	0,01	24	1,253

2.7.2 Кислотно-основні рівноваги солубілізованого бромфенолового синього

Було проведено порівняння спостережуваного pK_a моноаніону БФС, зв'язаного частинками у водних розчинах іонних рідин, з тими, що повідомляються для модельних амфифільних частинок, а також з тим, що у воді. Аніонний індикатор (тип заряду кислотно–основної пари $-1/-2$) демонструє зменшення pK_a , а саме $pK_a = 2.8$ для системи $OCC-C_{10}N^+Br^-$ і $pK_a = 3.9$ для системи $OCC-C_3N^+Br^-$ (рис. 2.4 і 2.5), порівняно з таким у воді ($pK_a = 4,2$), що подібно до ефекту катіонних міцел. Це однозначно вказує на локалізацію БФС як позитивно зарядженої поверхні з нижчою кислотністю, ніж в об'ємній фазі. Вплив на кислотно–основну рівновагу супроводжується батохромним зсувом (Рис. 2.4 і 2.5) для діаніону з притаманною йому негативною сольватохромією[38], що дає змогу представити місце його локалізації у частинках як слабополярне.

Локальний поверхневий потенціал наночастинок зазвичай розраховують з рівняннями 2.2 і 2.3. Різниця між значенням $pK_a(\text{БФС}^-)$ у присутності міцел ЦТАБ та у воді становить від $-1,98$ до $-0,15$ залежно від умов, наприклад, у $0,01$ моль/л ЦТАБ становить $2,78$ при $I = 0,05$ моль/л ($pK_a(\text{БФС}^-) = 4,20$ у воді, $pK_a^i \equiv pK_a^a = 5,61$ у міцелах Бридж–35).[20, 39-41]

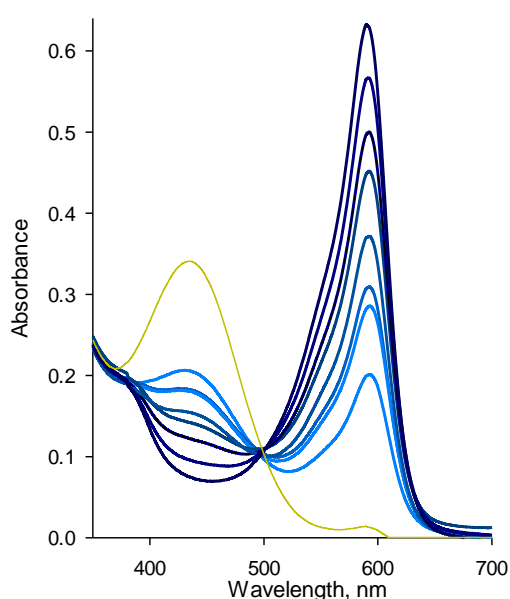


Рисунок 2.4 Спектри поглинання бромфенолового синього в системі $OCC-C_3N^+Br^-$ при різних рН і 298,15 К.

Згідно з рівнянням 2.3, значення ($pK_a^a - pK_a^i$) відповідають поверхневому потенціалу 107 ± 5 мВ та 166 ± 5 мВ при $I = 20$ ммоль/л для $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$, відповідно.

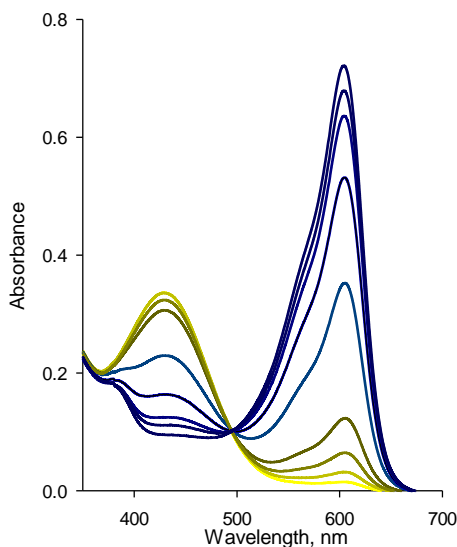


Рисунок 2.5 Спектри поглинання бромфенолового синього в системі $OSS-C_{10}N^+Br^-$ при різних рН і 298,15 К.

2.7.3 Кінетика реакцій солубілізованих діамантового зеленого та нітрофенолового малинового з гідроксид іоном

Кінетику нуклеофільного приєднання досліджували за реакціями катіонного, діамантового зеленого, та аніонного, нітрофенолового малинового, трифенілметинового барвників з гідроксид-іоном. Ці процеси добре перевірені для вивчення властивостей міцелярних систем та інших організованих розчинів. З іншого боку, вивчення впливу цих агрегатів на швидкість реакції дозволить використовувати їх у рамках міцелярного каталізу. Залежності констант швидкості реакцій діамантового зеленого і нітрофенолового малинового з гідроксид-іоном від концентрації $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$ при рН = 9,18 і 298,15 К наведено на рис. 2.6 і 2.7.

Спочатку розглянемо спектри поглинання, оскільки солубілізація трифенілметанових барвників зазвичай супроводжується сольватохромією.

Барвники мають батохромний зсув при концентраціях, більших за 0.0004 моль/л IP. За тієї ж концентрації нанорозмірні частинки реєструються методом ДРС. Зв'язування іонів барвника відбувається за рахунок гідروفобної взаємодії, яка посилюється електростатичним притяганням до поверхневих позитивних зарядів

Міцелярний каталіз катіонними міцелами описаний у багатьох роботах як стрімке прискорення реакції лужного знебарвлення катіонного барвника кристалічного фіолетового.[14, 42] Наявність четвертинної аміногрупи в іонних рідинах припускала подібні ефекти їхньої організованої збірки. Однак емпіричні результати для реакцій діамантового зеленого з гідроксид-іоном виявилися незвичними. Очікуваною особливістю є зменшення спостережуваної константи швидкості для реакції $\text{Cat}^+ + \text{HO}^-$ поряд з реакцією $\text{НФМ}^{2-} + \text{HO}^-$.

Кількісна оцінка ефектів міцел ЦТАБ за теорією Березіна призводить до того, що $k_m > k_w$ для реакції $\text{Cat}^+ + \text{HO}^-$ і $k_m < k_w$ для реакції $\text{НФМ}^{2-} + \text{HO}^-$ [14, 42] (так званий ефект низькополярного середовища відповідно до правил Хьюза–Інгольда).

У випадку моделі ПІО результат є іншим, а саме $k_m < k_w$ для обох реакцій $\text{Cat}^+ + \text{HO}^-$ і $\text{НФМ}^{2-} + \text{HO}^-$. Останнє пояснювалося відволікаючим ефектом.[14, 42] Крім того, експериментально спостережуваний кінетичний ЦТАБ–ефект сильно залежить від поверхневої концентрації нуклеофілу (так званий концентраційний ефект). За приблизною оцінкою $[\text{HO}^-]_s/[\text{HO}^-]_w$ можна зробити на основі наступного рівняння [43]:

$$\frac{[\text{HO}^-]_s}{[\text{HO}^-]_w} = \exp\left(-\frac{z_{\text{HO}^-} F \Psi}{RT}\right) \quad (2.9)$$

де

$[\text{HO}^-]_w$ – концентрація гідроксид-іонів в об'ємній фазі,

z_{HO^-} – заряд іонів HO^- ,

Ψ – різниця електричних потенціалів шару,

T – абсолютна температура,

F – стала Фарадея,

R – газова стала.

Рівняння (2.9) передбачає $[\text{HO}^-]_s/[\text{HO}^-]_w \ll 1$. Це не може бути причиною спостережуваного уповільнення обох реакцій у супрамолекулярних агрегатах IP. Таким чином сповільнення зумовлене $k_m < k_w$, а причиною цього є явно виражений «відволікаючий» ефект катіонних головних груп. Останній полягає в асоціації гідроксид іону з катіонною головною групою в низькополярній псевдофазі. Таким чином, є всі передумови для розвитку ідеї «відволікаючого» ефекту.

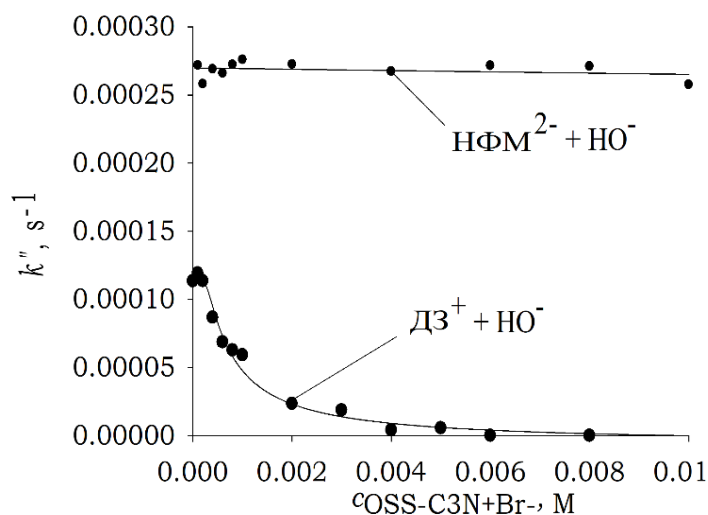


Рисунок 2.6 Залежності констант швидкості реакцій діамантового зеленого і нітрофенолового малинового з гідроксид-іоном від концентрації $\text{OSS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ при $\text{pH}=9,18$ і $298,15$ К.

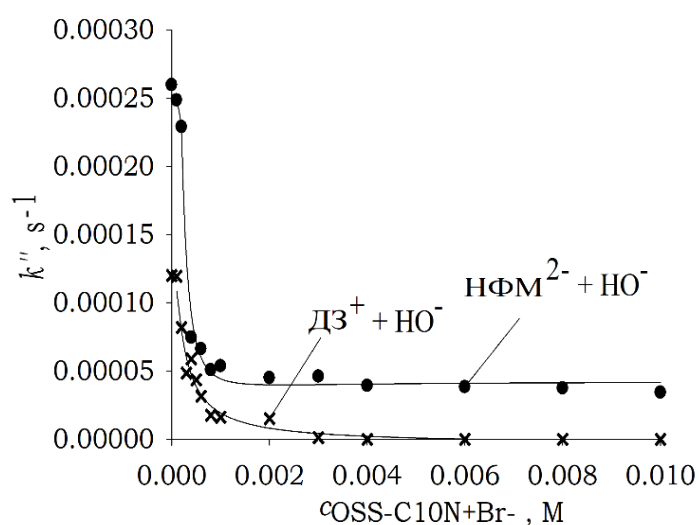


Рисунок 2.7 Залежності констант швидкості реакцій діамантового зеленого і нітрофенолового малинового з гідроксид-іоном від концентрації $\text{OSS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$ при $\text{pH}=9,18$ і $298,15$ К.

Результати роботи представлені на конференціях:

1. Жихарева А. Є. Кінетика нуклеофільного приєднання у водних розчинах іонних рідин на основі суміші олігосилсесквиоксанів, які містять четвертинні аміногрупи та гідроксильні групи / О. Є. Жихарева, М. О. Гуменна, О. В. Стрюцький, О. М. Лагута // XII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2020», 21-23 квітня 2020 р. : тези доповідей. – Харків, 2020. – С. 129. <http://chemistry.univer.kharkov.ua/chemread>
2. Zhykhareva A.E. Kinetics of nucleophilic addition in aqueous suspensions of single-walled oxidized carbon nanotubes / A.E. Zhykhareva, O.R. Klochaniuk, A.O. Maistrova, A.N. Laguta, S.M. Kovalenko, N.D. Bunyatyan, N.O. Mchedlov-Petrosyan // Двадцять Перша Міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", 20-22 травня, Київ, 2020. – с. 232. <http://conference.chem.univ.kiev.ua/index.php?id=30>
3. Zhykhareva A. E. Acid-base equilibrium and kinetics of nucleophilic addition in aqueous nanodispersions of cationic oligomeric ionic liquids / A. E. Zhykhareva, Gumenna M. A., Stryutsky A. V., A. N. Laguta // Двадцять Друга Міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", 19-21 травня, Київ, 2021. – с. 177. <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2021/all.pdf>
4. Physicochemical investigation of the properties of supramolecular aggregates of functionalized oligomeric silsesquioxanes in aqueous medium / Zhykhareva A., Laguta A., Gumenna M., Stryutsky O. // IV Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі», 20 листопада, Житомир, 2024.

ВИСНОВКИ

1. Різноманітність застосувань надмолекулярних агрегатів «гідрофобне ядро – гідрофільна оболонка» спонукає до пошуку нових з метою їх раціонального вибору або модифікації. У цій роботі нові види на основі катіонних олігомерних сильсесквіоксанів, отримані на додаток до цільових властивостей іонних рідин, досліджено методами динамічного та електрофоретичного розсіювання світла, а також зв'язування таких зондів, як діамантовий зелений (ДЗ), бромфеноловий синій (БФС), і нітрофеноловий малиновий, НФМ. Емпіричні дані порівняно з міцелами цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ), щоб отримати надійне уявлення про нові наносистеми.
2. Гідродинамічний розмір і дзета-потенціал оцінено за динамічним та електрофоретичним світлорозсіюванням. У водному середовищі $OSS-C_{10}N^+Br^-$ утворює агрегати розміром 2.5 нм, а $OSS-C_3N^+Br^-$ утворює міцели розміром 1.4 нм, які стали об'єктом дослідження даної роботи. У розчині 2 ммоль/л $OSS-C_3N^+Br^-$ і 0,8 ммоль/л $OSS-C_{10}N^+Br^-$ значення дзета-потенціалу становлять 49 мВ і 68 мВ, порівняно з 58 мВ для міцел ЦТАБ.
3. Значення pK_a^a (БФС⁻) складає 2.8 і 3.9 для систем $OSS-C_{10}N^+Br^-$ і $OSS-C_3N^+Br^-$ порівняно з таким у воді ($pK_a = 4.2$), що подібно до ефекту катіонних міцел ЦТАБ. Локалізація БФС відповідає позитивно зарядженій поверхні з нижчою кислотністю і полярністю, ніж в об'ємній фазі. Зсуви pK_a відповідають поверхневому потенціалу 107 ± 5 мВ та 166 ± 5 мВ при $I = 20$ ммоль/л для $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$, відповідно.
4. Кінетичний ефект агрегатів $OSS-C_3N^+Br^-$ і $OSS-C_{10}N^+Br^-$ на відміну від катіонних міцел полягає в тому, що вони сповільнюють реакцію між катіонним барвником і NO^- іоном. Ця відмінність узгоджується з концепцією «відволікаючого» ефекту катіонних головних груп. Останній полягає в асоціації гідроксид іону з катіонною головною групою в низькополярній псевдофазі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. De-souza, R.; Suarez, P., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis jairton dupont. *Chem. Rev* **2002**, *102*, 3667-3692.
2. Гуменна, М.; Стрюцький, О.; Собко, О.; Козачук, Д.; Кравченко, В.; Коваленко, Л.; Трачевський, В.; Шевченко, В., Протонна іоннозшита полімерна іонна рідина (пір) на основі лінійних олігомерів. *Polymer Journal/Polymernyi Zhurnal (18181724)* **2023**, *45* (1).
3. Shevchenko, V.; Stryutsky, A.; Klymenko, N.; Gumenna, M.; Fomenko, A.; Bliznyuk, V.; Trachevsky, V.; Davydenko, V.; Tsukruk, V., Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*. **2014**, *55* (16), 3349-3359.
4. Tanaka, K.; Chujo, Y., Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Materials Chem.* **2012**, *22* (5), 1733-1746.
5. Elumalai, V.; Dharmalingam, S., Octa-imidazolium POSS/quaternized polysulfone composite anion exchange membrane for alkaline fuel cell. *Polymer Composites*. **2019**, *40* (4), 1536-1544.
6. Čolović, M.; Volavšek, J.; Stathatos, E.; Korošin, N. Č.; Šobak, M.; Jerman, I., Amphiphilic POSS-based ionic liquid electrolyte additives as a boost for dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy*. **2019**, *183*, 619-631.
7. Dong, F.; Lu, L.; Ha, C. S., Silsesquioxane-containing hybrid nanomaterials: fascinating platforms for advanced applications. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220* (3), 1800324.
8. Chen, F.; Lin, F.; Zhang, Q.; Cai, R.; Wu, Y.; Ma, X., Polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid polymers: well-defined architectural design and potential functional applications. *Macromo. Rapid Communications*. **2019**, *40* (17), 1900101.
9. Harada, A.; Koge, S.; Ohshita, J.; Kaneko, Y., Preparation of a thermally stable room temperature ionic liquid containing cage-like oligosilsesquioxane with two types of side-chain groups. *Bull. Chem.l Soc. Japan*. **2016**, *89* (9), 1129-1135.
10. Shevchenko, V. V.; Gumenna, M.; Lee, H.; Klimenko, N.; Stryutsky, O.; Trachevsky, V.; Korolovych, V.; Tsukruk, V. V., Reactive amphiphilic aprotic ionic liquids based on functionalized oligomeric silsesquioxanes. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **2021**,

94 (9), 2263-2271.

11. Esperança, J. M.; Tariq, M.; Pereiro, A. B.; Araújo, J. M.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N., Anomalous and not-so-common behavior in common ionic liquids and ionic liquid-containing systems. *Frontiers in Chem.* **2019**, *7*, 450.
12. Manickam, S.; Cardiano, P.; Mineo, P. G.; Lo Schiavo, S., Star-Shaped Quaternary Alkylammonium Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Ionic Liquids. *European J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (16), 2704-2710.
13. Li, C.; Li, Q.; Kaneti, Y. V.; Hou, D.; Yamauchi, Y.; Mai, Y., Self-assembly of block copolymers towards mesoporous materials for energy storage and conversion systems. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (14), 4681-4736.
14. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O., Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, *51* (2), 83-94.
15. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O., Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ion: Comparing Piszkievicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 70-77.
16. Laguta, A.; Vodolazkaya, N.; Nerukh, D., The Spectrophotometric Determination of the Patchy Surface Potential of Viruses Using pH-Sensitive Molecular Probes. *J. Chem. Ed.* **2024**.
17. Mchedlov-Petrosyan N. O.; Roshchyna K. V.; Shekhovtsov S. V.; Eltsov S. V.; Zozulia O. S.; Omelchenko I. V.; V., S. O., Revisiting tetranitrophenolsulfonephthalein. *Col. Techn.* **2015**, *131* (3), 236-244.
18. Delgado, Á. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R.; Koopal, L.; Lyklema, J., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309* (2), 194-224.
19. Hartley, G. S.; Roe, J. W., Ionic concentrations at interfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35* (0), 101-109.
20. Mukerjee, P.; Banerjee, K., A study of the surface pH of micelles using solubilized indicator dyes. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (12), 3567-3574.
21. Fromherz, P., A new method for investigation of lipid assemblies with a lipid pH indicator in monomolecular films. *Biochim. Biophys. Acta.* **1973**, *323* (2), 326-334.
22. Fernandez, M. S.; Fromherz, P., Lipid pH indicators as probes of electrical

potential and polarity in micelles. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (18), 1755-1761.

23. Funasaki, N., The effect of the solvent property of the surfactant micelle on the dissociation constants of weak electrolytes. *Nippon Kagaku Kaishi.* **1976**, (5), 722-726.

24. Gorbenko, G.; Mchedlov-Petrosyan, N.; Chernaya, T., Ionic equilibria in microheterogeneous systems Protolytic behaviour of indicator dyes in mixed phosphatidylcholine–diphosphatidylglycerol liposomes. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1998**, *94* (15), 2117-2125.

25. Vodolazkaya, N.; Nikolskaya, M.; Laguta, A.; Farafonov, V.; Balklava, Z.; Stich, M.; Mchedlov-Petrosyan, N.; Nerukh, D., Estimation of Nanoparticle's Surface Electrostatic Potential in Solution Using Acid–Base Molecular Probes. III. Experimental Hydrophobicity/Hydrophilicity and Charge Distribution of MS2 Virus Surface. *J. Phys.Chem. B* **2022**, *126* (41), 8166-8176.

26. Corsaro, G., Colorimetric chemical kinetics experiment. *J. Chem. Ed.* **1964**, *41* (1), 48–50.

27. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O., Nitrophenol violet as a new tool for studying of kinetics of reactions in solutions. *J. Chem. Ed.* **2021**, *98* (9), 2964-2972.

28. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O., Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solutions of surfactants: Comparing Piszkiwicz's, Berezin's, and pseudophase ion-exchange models. *International J. Chem.l Kinet.* **2019**, *51* (2), 83-94.

29. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kharchenko, A. Y.; Marfunin, M. O.; Klochaniuk, O. R., Nano-sized bubbles in solution of hydrophobic dyes and the properties of the water/air interface. *J.Mol. Liq.* **2019**, *275*, 384-393.

30. Cho, S.-H.; Kim, J.-Y.; Chun, J.-H.; Kim, J.-D., Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *269* (1), 28–34.

31. Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T., *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons: New York, 2012; p 600.

32. Patist, A.; Bhagwat, S. S.; Penfield, K. W.; Aikens, P.; Shah, D. O., On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *J. Surfactants Detergents.* **2000**, *3* (1), 53–58.

33. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Farafonov, V. S.; Lebed, A. V., Solvatochromic and Acid–Base Molecular Probes in Surfactant Micelles: Comparison of Molecular Dynamics Simulation with the Experiment. *Liquids*. **2023**, *3* (3), 314-370.
34. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V., Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series* **2016**, (27), 25-30.
35. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V., Nitroxyl spin probe in ionic micelles: A molecular dynamics study. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series* **2020**, (34), 57-64.
36. Chiu, Y.; Kuo, C.; Wang, C. W., Using electrophoresis to determine zeta potential of micelles and critical micelle concentration. *J. dispersion Sci. Techn.* **2000**, *21* (3), 327-343.
37. Zheng, J.; Ma, Z.; Zhang, Q.; Qiu, L.; Wang, Z.; Wang, N., Effect of CTAB premicelle and micelle formation on Bromophenol Blue spectra. *Chemistryselect*. **2024**, *9* (12), e202400090.
38. Dangui, A. Z.; Santos, V. M.; Gomes, B. S.; de Castilho, T. S.; Nicolini, K. P.; Nicolini, J., Preferential solvation bromophenol blue in water-alcohol binary mixture. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolecul. Spectroscopy*. **2018**, *203*, 333-341.
39. Kamneva, N.; Kharchenko, A. Y.; Bykova, O.; Sundenko, A.; Mchedlov-Petrosyan, N., The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes. *J. Mol. Liq.* **2014**, *199*, 376-384.
40. Funasaki, N., The dissociation constants of acid-base indicators on the micellar surface of dodecyltrimethylammonium bromide. *J. Coll. Interf. Sci.* **1977**, *60* (1), 54-59.
41. El Seoud, O. A., Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria. *Advan. Colloid Interface Sci.* **1989**, *30*, 1-30.
42. Laguta, A. N.; Eltsov, S. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O., Micellar rate effects on the kinetics of nitrophenol violet anion reaction with HO⁻ ion: Comparing Piskiewicz's, Berezin's, and Pseudophase I_{OH}-Exchange models. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 70–77.
43. Mchedlov-Petrosyan, N. O., Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (7), 1459–1510.

Додаток А

Гідродинамічний розмір за динамічним світлорозсіюванням

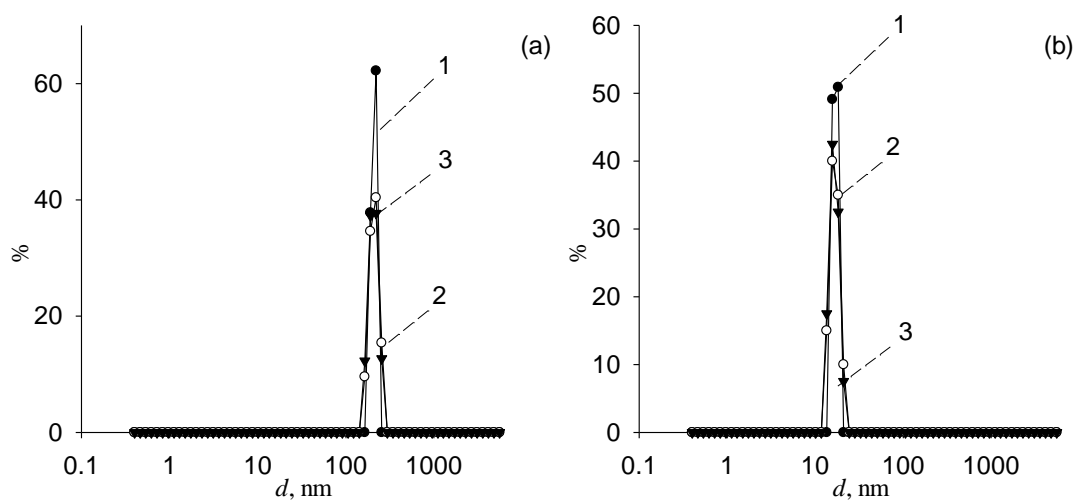


Рисунок А.1 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.0006 моль/л (а) $\text{OCS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

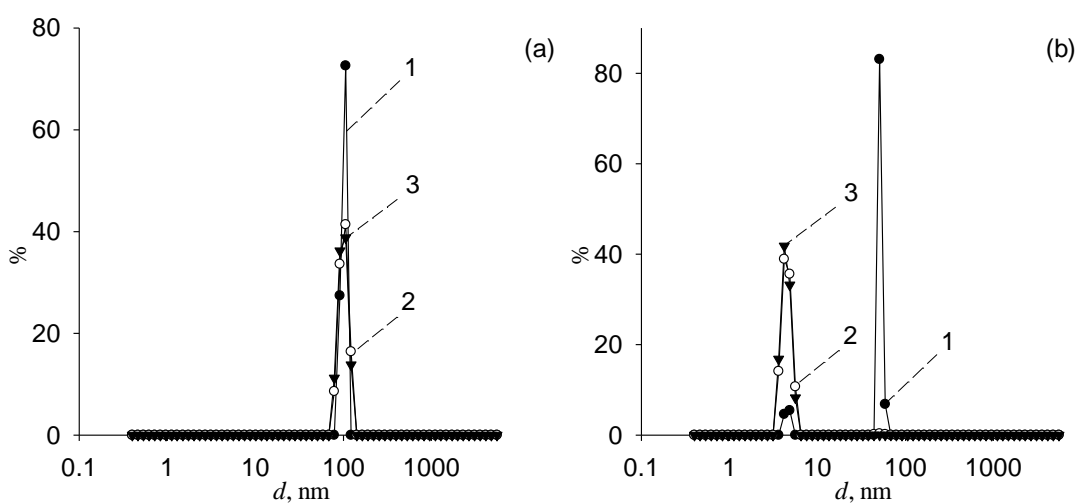


Рисунок А.2 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.0008 моль/л (а) $\text{OCS-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCS-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

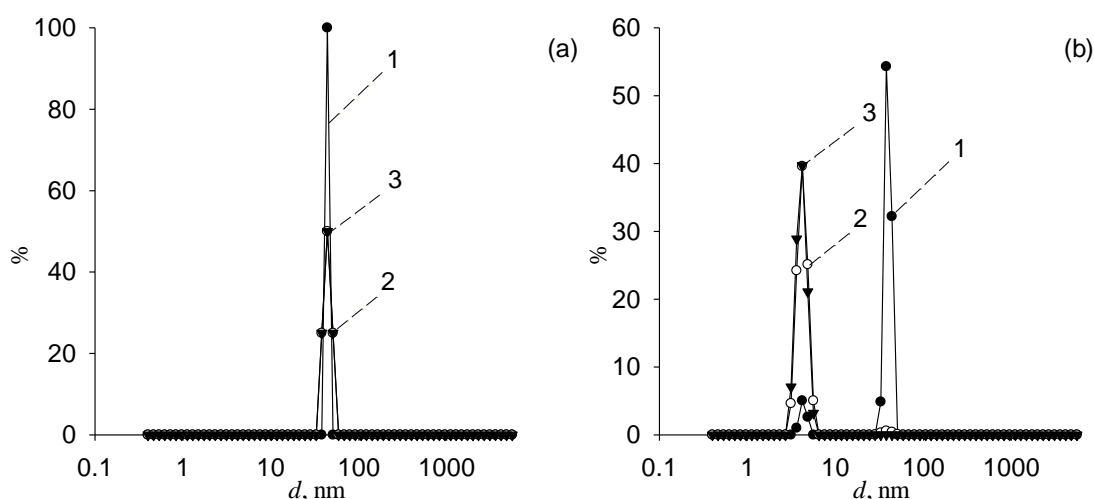


Рисунок А.3 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.001 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

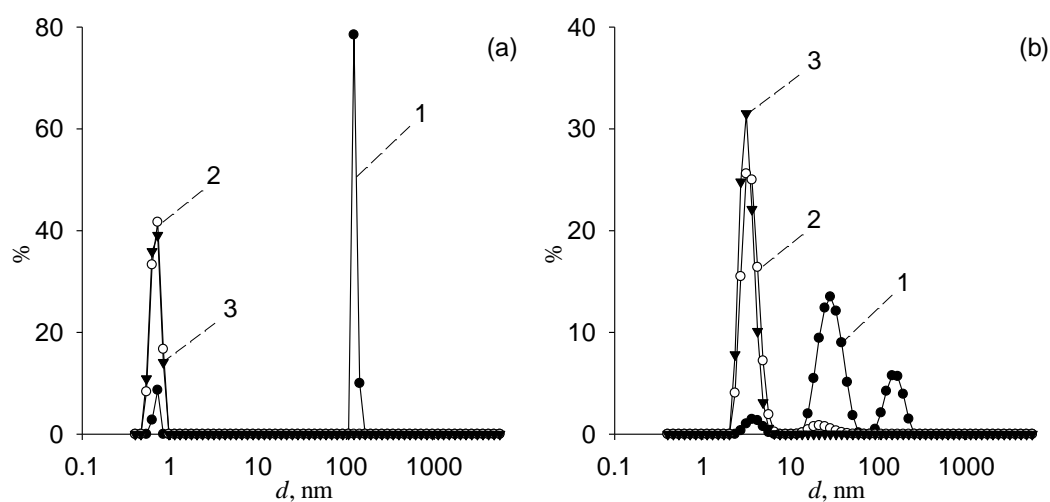


Рисунок А.4 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.002 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

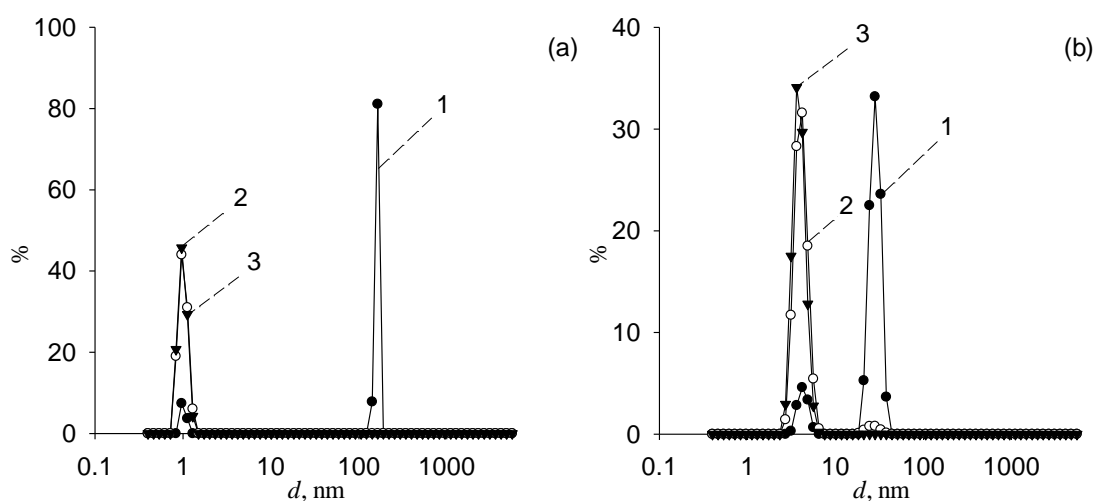


Рисунок А.5 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.004 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

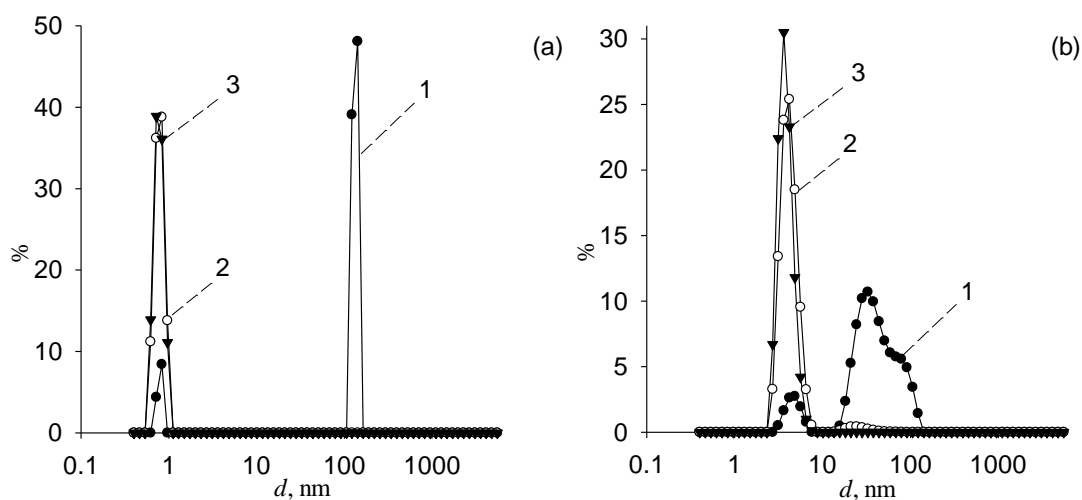


Рисунок А.6 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.006 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

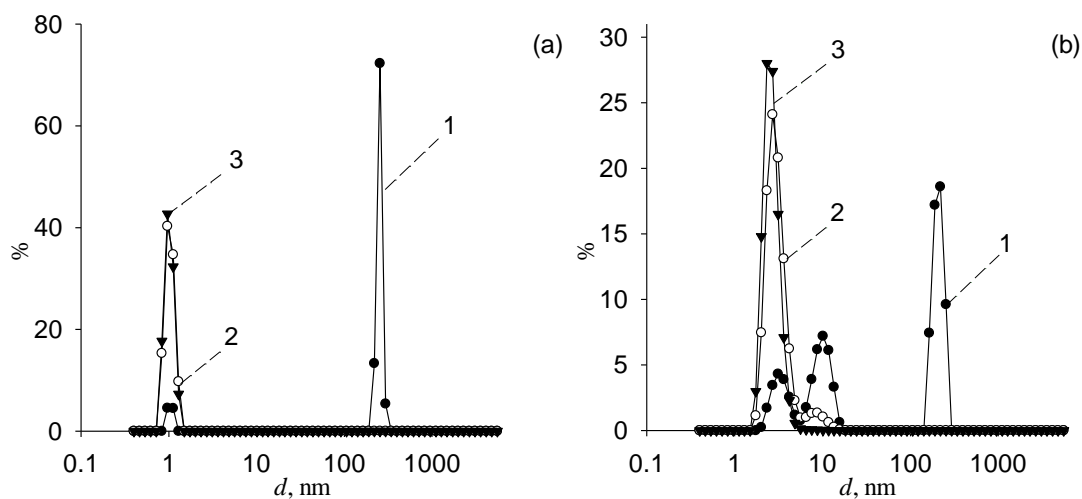


Рисунок А.7 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.008 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

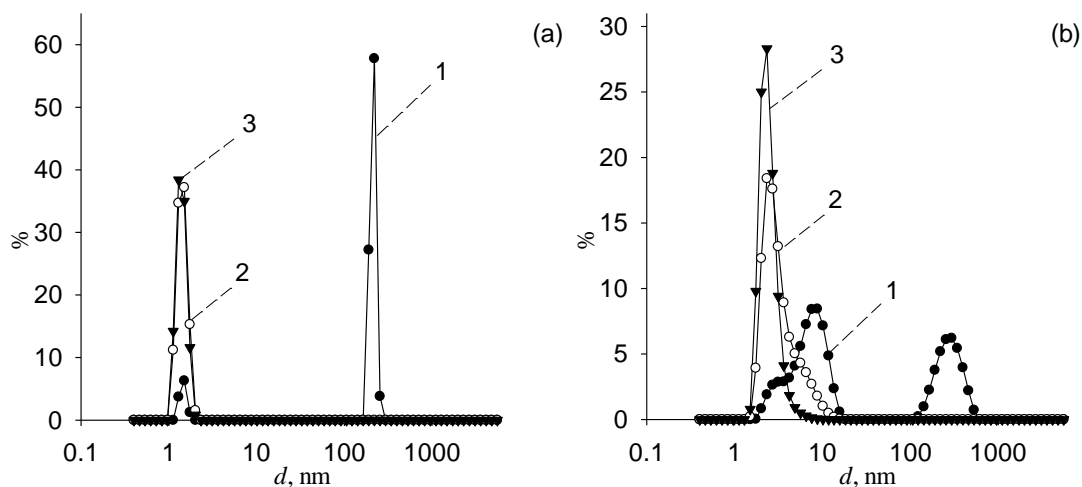


Рисунок А.8 Розподіл розмірів за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю (3) уводних розчинах 0.01 моль/л (а) $\text{OCC-C}_3\text{N}^+\text{Br}^-$ і (б) $\text{OCC-C}_{10}\text{N}^+\text{Br}^-$

Таблиця А.1 Розміри $Z\text{-ave}$, d_i , d_v і d_N та PdI значення частинок у системах OSS– $C_3N^+Br^-$, 1×10^{-5} mol/L НФМ, pH = 9,18

с, моль/л	$Z\text{-ave}$, nm	PdI	d_i , nm			d_v , nm		d_N , nm
			I	II	III	I	II	
0,00008	1144	0,7	378 ± 1	–	–	387 ± 1	–	370 ± 1
0,0002	1489	1	394 ± 1	–	–	401 ± 1	–	388 ± 1
0,0004	2391	0,6	429 ± 1	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$
0,0006	3072	1	379 ± 1	$1,6 \pm 0,1$	–	$1,6 \pm 0,1$	–	$1,6 \pm 0,1$
0,0008	3223	1	234 ± 1	$1,5 \pm 0,1$	–	$1,5 \pm 0,1$	–	$1,4 \pm 0,1$
0,001	3729	1	329 ± 1	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$
0,002	4965	1	255 ± 1	$1,1 \pm 0,1$	–	$1,1 \pm 0,1$	–	$1,1 \pm 0,1$
0,004	1893	0,4	851 ± 1	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$	–	$1,0 \pm 0,1$
0,006	2920	1	295 ± 1	$1,3 \pm 0,1$	–	$1,3 \pm 0,1$	–	$1,3 \pm 0,1$
0,008	1582	0,9	316 ± 1	$1,2 \pm 0,1$	–	$1,1 \pm 0,1$	–	$1,1 \pm 0,1$
0,01	1319	0,9	335 ± 1	$1,2 \pm 0,1$	–	$1,2 \pm 0,1$	–	$1,2 \pm 0,1$

Таблиця А.2 Розміри d_i , d_v і d_N та PdI значення частинок у системах OSS– $C_{10}N^+Br^-$, 1×10^{-5} mol/L НФМ, pH = 9,18

с, моль/л	$Z\text{-ave}$, nm	PdI	d_i , nm			d_v , nm		d_N , nm
			I	II	III	I	II	
0,00008	452	0,5	425 ± 1	–	–	395 ± 1	–	358 ± 1
0,0002	412	0,3	365 ± 1	–	–	385 ± 1	–	333 ± 1
0,0004	2609	1	226 ± 1	$4,4 \pm 0,1$	–	228 ± 1	$4,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$
0,0006	1773	1	219 ± 1	$4,9 \pm 0,1$	–	220 ± 1	$4,8 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
0,0008	533,4	0,6	238 ± 1	$6,5 \pm 0,1$	–	244 ± 1	$5,8 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
0,001	1150	1	121 ± 1	$6,3 \pm 0,1$	–	120 ± 1	$6,2 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$
0,002	1946	1	126 ± 1	$6,1 \pm 0,1$	–	126 ± 1	$6,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$
0,004	1120	0,8	320 ± 1	$3,2 \pm 0,1$	–	323 ± 1	$3,1 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
0,006	1160	0,6	266 ± 1	$6,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
0,008	2282	1	224 ± 1	$6,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
0,01	3635	1	331 ± 1	$7,6 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

Таблиця А.3 Дзета-потенціал та електрофоретична рухливість (u_e) частинок у розчині

OSS-C ₃ N ⁺ Br ⁻			OSS-C ₁₀ N ⁺ Br ⁻		
c , моль/л	$\zeta \pm 1$, мВ	$u_e \times 10^{-8}$, м ² В ⁻¹ с ⁻¹	c , моль/л	$\zeta \pm 1$, мВ	$u_e \times 10^{-8}$, м ² В ⁻¹ с ⁻¹
0,00008	-(23 ± 1)	-(1,20 ± 0,01)	0,00008	-(13 ± 1)	-(0,70 ± 0,01)
0,0002	-(23 ± 1)	-(1,18 ± 0,01)	0,0002	-(12 ± 1)	-(0,64 ± 0,01)
0,0004	-(13 ± 1)	-(0,70 ± 0,01)	0,0004	2 ± 1	0,10 ± 0,01
0,0006	-(12 ± 1)	-(0,60 ± 0,01)	0,0006	11 ± 1	0,57 ± 0,01
0,0008	-(7 ± 1)	-(0,36 ± 0,01)	0,0008	18 ± 1	0,94 ± 0,01
0,001	6 ± 1	0,30 ± 0,01	0,001	18 ± 1	0,95 ± 0,01
0,002	7 ± 1	0,39 ± 0,01	0,002	18 ± 1	0,94 ± 0,01
0,004	10 ± 1	0,52 ± 0,01	0,004	19 ± 1	0,97 ± 0,01
0,006	17 ± 1	0,86 ± 0,01	0,006	14 ± 1	0,75 ± 0,01
0,008	14 ± 1	0,75 ± 0,01	0,008	13 ± 1	0,70 ± 0,01
0,01	14 ± 1	0,72 ± 0,01	0,01	10 ± 1	0,50 ± 0,01