

УДК 547.288.4:541.122:541.132

**И. В. Капитанов**, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк)

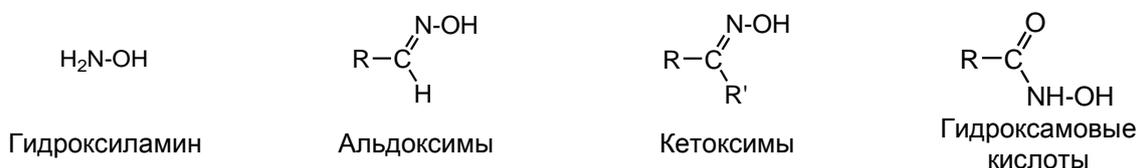
### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ ПИРИДИНОВЫЙ (ПИРИДИНИЕВЫЙ) ФРАГМЕНТ

Установлены закономерности изменения кислотно-основных свойств производных гидроксилamina, содержащих в своей структуре пиридиновый (пиридиновый) фрагмент. Показано, что при переходе от альдоксимов (АО) и кетоксимов (КО) пиридинового ряда к АО и КО пиридинового ряда величины их  $pK_a$  изменяются в полном соответствии с закономерностями изменения индукционного эффекта и эффекта сопряжения для этих веществ. Для сомицеллярных систем на основе амфифильных АО и КО наблюдаемые изменения неспецифичны и связаны с влиянием процесса мицеллообразования на кислотную ионизацию оксимной группы. Для гидроксамовых кислот пиридинового и пиридинового ряда установлено, что процесс их кислотной ионизации оказался более сложным, чем это предполагалось ранее.

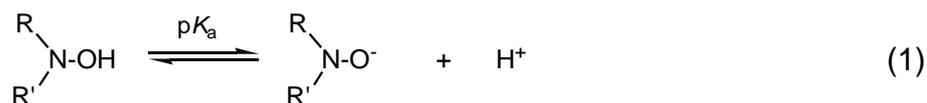
**Ключевые слова:** производные гидроксилamina, альдоксимы, кетоксимы, гидроксамовые кислоты, кислотно-основные равновесия, константа кислотной ионизации, спектрофотометрия, потенциометрическое титрование

#### Введение

Производные гидроксилamina, содержащие в своей структуре заместители различной природы, достаточно широко используются и активно исследуются [1]. Так, альдоксимы, кетоксимы и гидроксамовые кислоты применяются в аналитической химии в качестве крайне чувствительных реагентов при определении ионов металлов [1, 2]. Многие из них проявляют обширный спектр биологической активности, что позволяет использовать эти соединений как лекарственные препараты [3, 4], гербициды, фунгициды и стимуляторы роста растений [5]. Особый интерес представляет способность производных гидроксилamina выступать в качестве высокоэффективных реагентов в процессах расщепления токсичных производных кислот фосфора и серы [6, 7]. Анализ же их нуклеофильной реакционной способности тесно связан с достаточно интригующей фундаментальной проблемой современной физико-органической химии –  $\alpha$ -эффектом [7, 8].

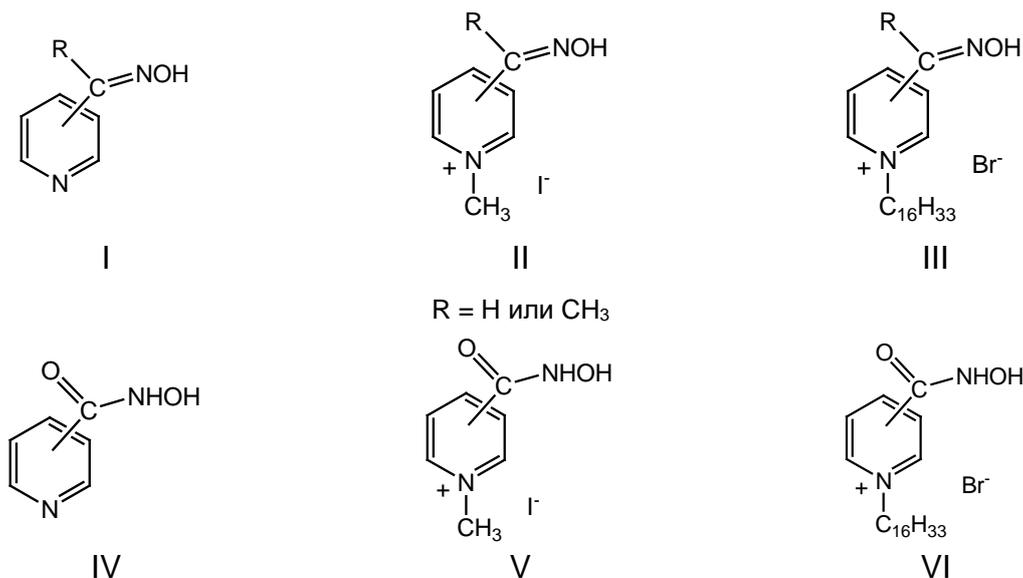


В рамках настоящего исследования была поставлена цель установить и проанализировать особенности кислотно-основных свойств ряда производных гидроксилamina (I–VI), содержащих в своей структуре пиридиновый (пиридиновый) фрагмент, поскольку их способность диссоциировать в водном растворе (схема 1) оказывает существенное влияние на процессы связывания ионов металлов [1, 2], реакционную способность в реакциях переноса ацильной группы [6 – 11] и другие свойства [1, 4].



Выбор именно такого ряда производных связан с большими синтетическими возможностями пиридинового фрагмента: его модификация (например, с помощью реакций алкилирования [1, 4, 6, 10]) позволяет легко изменять свойства исходных соединений в нужном направлении.

Полученные сведения позволяют получить более полные представления о процессах, протекающих в системах, создаваемых на их основе.



### Экспериментальная часть

Синтез соединений (I–III) проводили по методикам, аналогичным описанным в [6, 9 – 11], а (IV–VI) – в [4, 10, 12 – 14]. Структуру, состав и чистоту полученных веществ подтверждали данными <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа.

Реактивы квалификации «ос.ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки.

Все растворы для исследований готовили с использованием бидистиллированной воды. Необходимое значение pH устанавливали с помощью добавления малых количеств концентрированных водных растворов гидроксида калия («ч.д.а.») и хлороводородной кислоты («ч.д.а.»). Измерение кислотности среды проводилось на pH-метре Metrohm 744 (Швейцария) с универсальным комбинированным электродом Metrohm 6.0228.000 (Швейцария) со встроенным термодатчиком Pt 1000, позволяющим определять кислотность раствора с точностью ± 0,01 единиц pH и его температуру с точностью ± 0,1°C. Согласование pH-метра с измерительной ячейкой осуществлялось по стандартным буферным растворам для pH-метрии (ГОСТ 8.135-74; ПАО «Киевский завод РИАП»).

Спектры в ультрафиолетовой и видимой областях записывали на спектрофотометрах Genesys 10 S UV-Vis (Thermo Electron Corp.) и Specord UV-Vis (Analytik Jena), снабженных термостатируемыми кюветными отделениями. Все эксперименты проводились при температуре 25,0 ± 0,5°C.

Для определения величин  $pK_a$  исследуемых соединений использовали спектрофотометрический метод и метод потенциометрического титрования. Детальное описание методики эксперимента приведено в [15].

Расчет значений  $pK_a$  на основе полученных спектрофотометрических данных проводили по формулам (2) и (3):

$$pK_a = pH + \lg [(D_{A^-} - D) / (D - D_{HA})], \quad (2)$$

$$pK_a = pH + \lg [(D - D_{A^-}) / (D_{HA} - D)], \quad (3)$$

где  $D$  – экспериментально измеренная оптическая плотность раствора при данном значении  $pH$ ,  $D_{A^-}$  и  $D_{HA}$  – оптическая плотность раствора в сильнощелочной и сильнокислой среде, соответственно. Уравнение (2) применялось для пиков, которые возрастали с увеличением  $pH$ , а уравнение (3) – для тех, которые убывали [15]. Выбор аналитической длины волны при определении  $pK_a$  проводился таким образом, чтобы изменения оптической плотности на ней были максимально возможными для выбранных экспериментальных условий.

Данные потенциометрического титрования обрабатывались в рамках уравнения (4):

$$pK_a = pH + \log [HA] / [A^-] \quad (4)$$

где  $pH$  – кислотность раствора,  $[HA]$  – концентрация протонированной части исследуемого соединения, а  $[A^-]$  – концентрация депротонированной части исследуемого соединения при данном значении  $pH$  [15].

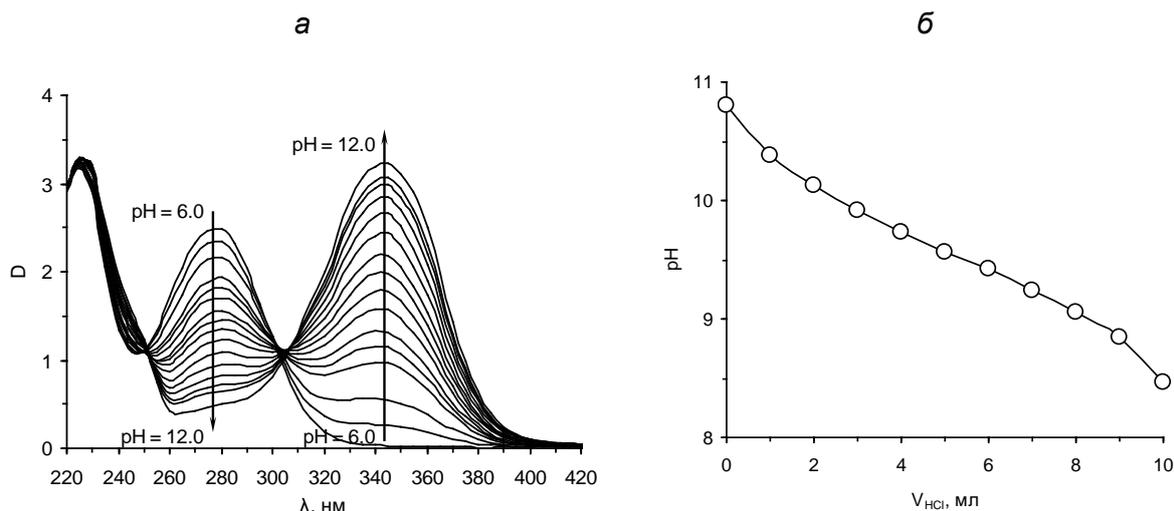
### Результаты и их обсуждение

*Кислотно-основные свойства альдоксимов и кетоксимов пиридинового и пиридиниевого ряда.* Результаты исследования кислотно-основных свойств соединений (I–III) представлены в табл. 1. Типичные кривые потенциометрического титрования и спектрофотометрического определения  $pK_a$  представлены на рис. 1.

**Таблица 1.** Значения констант кислотной ионизации ( $pK_a$ ) соединений (I–III) и тенденции их изменения в ряду I > II > III

Заместитель	Положение замещения	$pK_a$ (I)	$pK_a$ (II)	$pK_a$ (III)	$\Delta$ (I–II)	$\Delta$ (II–III)	$\Delta$ (I–III)
-CH=NOH	2-	10,00	8,04	7,21	1,96	0,83	2,79
	3-	10,20	9,51	8,68	0,69	0,83	1,52
	4-	9,81	8,61	7,91	1,20	0,70	1,90
-C(CH <sub>3</sub> )=NOH	2-	10,85	9,25	8,57	1,60	0,68	2,28
	3-	10,85	10,03	9,29	0,82	0,74	1,56
	4-	10,52	9,57	8,83	0,95	0,74	1,69

*Примечания.* Погрешность в определении величин  $pK_a$  не превышала  $\pm 0,06$ . Для соединений (I, II) величины  $pK_a$ , полученные с помощью спектрофотометрического метода и метода потенциометрического титрования совпадали в пределах погрешности эксперимента. Для соединений (III) из-за их недостаточно хорошей растворимости в воде величины  $pK_a$  получены для сомицеллярных систем (III/ЦТАБ) (мольная доля III в сомицеллах не превышала 0,25) только с использованием спектрофотометрического метода. ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид.



**Рис. 1.** Определение величины  $pK_a$  1-метил-4-(1-гидроксиминоэтил)пиридиний иодида (II;  $R=CH_3$ , замещение в положении 4) спектрофотометрическим методом (а) и методом потенциометрического титрования (б); 1М KCl, 25°C

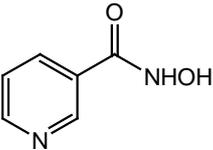
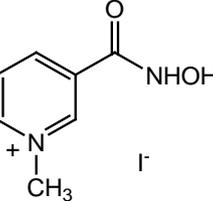
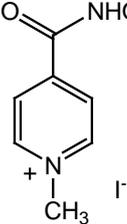
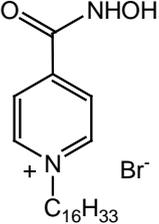
В ряду (I) > (II) > (III) происходит уменьшение значений констант кислотной ионизации функциональной группы. При переходе от (I) к (II) величина изменения значений  $pK_a$   $\Delta$  (I–II) убывает в ряду 2- > 4- > 3- замещенные соединения, что полностью согласуется с закономерностями изменения индукционного эффекта и эффекта сопряжения для этих веществ. В случае перехода от немицеллообразующих (II) к сомицеллярным системам (III / ЦТАБ) величина изменения значений  $pK_a$   $\Delta$  (II–III) практически не зависит от положения замещения и составляет  $\sim 0.7 - 0.8$  единиц, что говорит о неспецифичности влияния мицеллообразования на процесс кислотной ионизации оксимной группы. В целом, для сомицеллярных систем (III / ЦТАБ) удастся обеспечить кажущуюся величину  $pK_a$  оксимной группы на  $\sim 1.5 - 2.8$  единицы ниже, чем для соответствующих соединений (I) (см. значения  $\Delta$  (I–III) в табл. 1).

*Кислотно-основные свойства гидроксисамых кислот пиридинового и пиридиниевого ряда.* Приведенные в литературе данные о кислотно-основных свойствах гидроксисамых кислот как правило получены методом потенциометрического титрования [1, 2, 4, 12 – 14]. Это связано с тем, что данный метод прост, надежен и требует наличия минимального количества приборов и расходных материалов. Однако, в ряде случаев (например, когда вещество недостаточно хорошо растворяется в воде в относительно высоких концентрациях), применить его достаточно затруднительно. Альтернативным способом определения  $pK_a$  в таких ситуациях является спектрофотометрический метод, который позволяет работать с малыми концентрациями веществ, но требует наличия более существенной приборной базы [15].

Поскольку соединения (III, VI) в воде растворимы недостаточно хорошо, то для исследований их кислотно-основных свойств использовался как раз спектрофотометрический метод. Для остальных типов соединений – (I, II) и (IV, V) – применялись оба метода. Если для альдоксимов и кетоксимов типа (I, II) результаты определения их  $pK_a$  спектрофотометрическим методом и

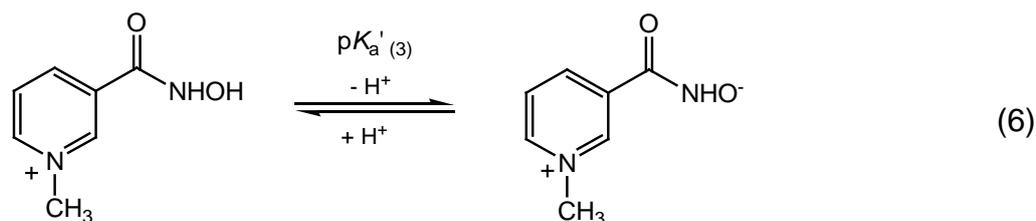
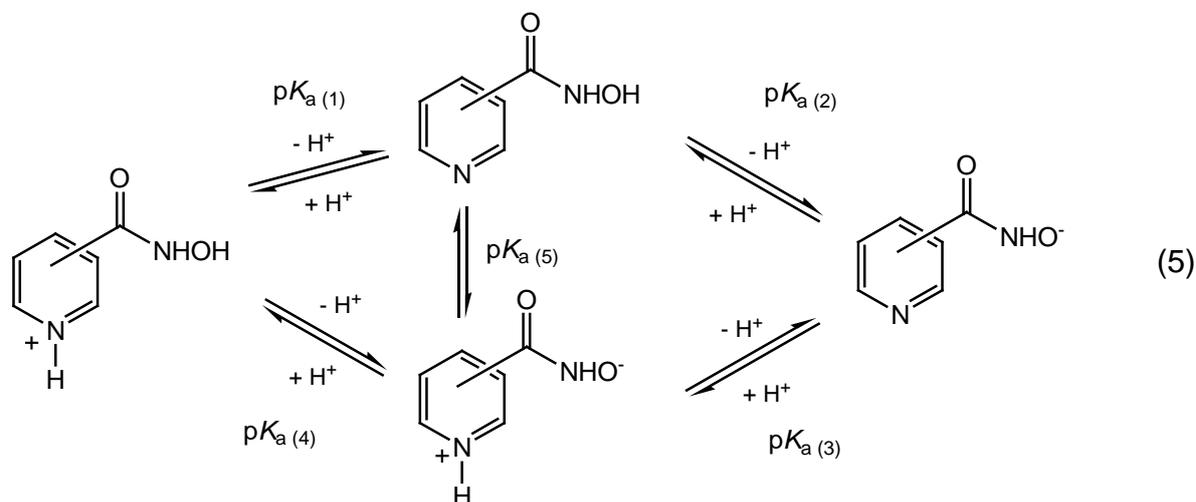
методом потенциометрического совпадали в пределах погрешности эксперимента, то для никотингидроксамовой кислоты (IV; замещение в положении 3) они отличались очень существенно: спектрофотометрический метод давал на  $\sim 1.4 - 1.6$  единицы меньшее значение, чем метод потенциометрического титрования (табл. 2).

**Таблица 2.** Значения констант кислотной ионизации ( $pK_a$ ) соединений (IV–VI) в различных экспериментальных условиях

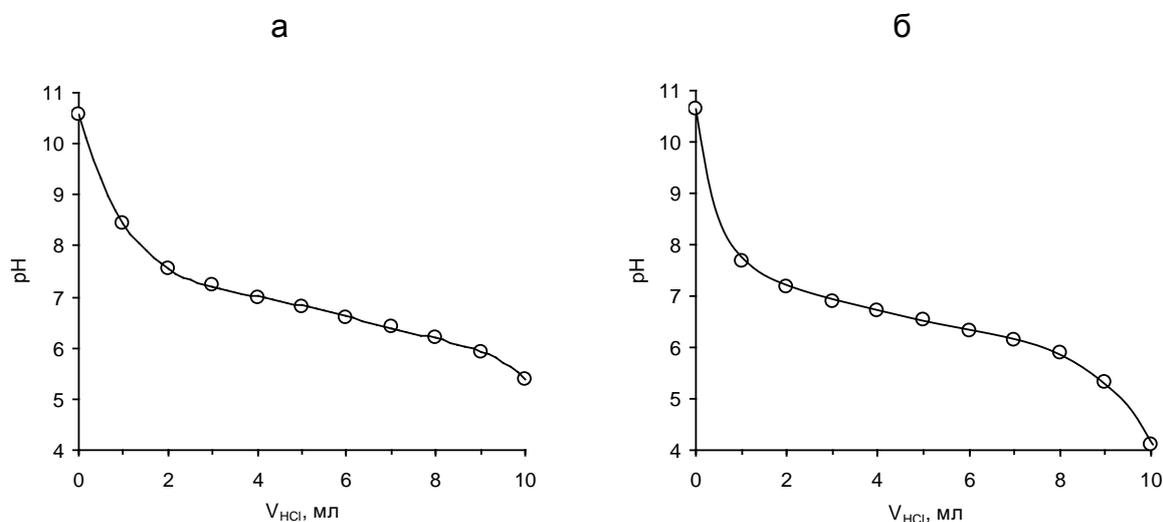
№	Соединение	$pK_a$
1		$8.09 \pm 0.04$ (ПТ; в 1М КСl; данные [12]) $8.3 \pm 0.1$ (ПТ; в 0.1М КСl; данные [14]) $6.71 \pm 0.06$ (СФ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis)
2		$6.62 \pm 0.03$ (ПТ; в 1М КСl; данные [12]) $6.7 \pm 0.1$ (ПТ; в 1М КСl; воспроизведение эксперимента) $6.5 \pm 0.1$ (ПТ; в воде с добавлением 5 % об. этанола) $5.42 \pm 0.06$ (СФ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis) $5.47 \pm 0.06$ (СФ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Specord UV-Vis) $5.43 \pm 0.06$ (СФ; в присутствии 0,003 М ЦТАБ, мольная доля ГК $\alpha = 0.06$ ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis)
3		$6.14 \pm 0.02$ (ПТ; в 1М КСl; данные [12]) $4.78 \pm 0.06$ (СФ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis) $4.88 \pm 0.06$ (СФ; в присутствии 0,003 М ЦТАБ, мольная доля ГК $\alpha = 0.06$ ; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis)
4		$4.00 \pm 0.06$ (СФ; в сомицеллах с ЦТАБ, мольная доля ГК $\alpha = 0.125$ ; суммарная концентрация ПАВ $2 \cdot 10^{-3}$ М; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis) $3.88 \pm 0.06$ (СФ; в сомицеллах с ЦТАБ, мольная доля ГК $\alpha = 0.25$ ; суммарная концентрация ПАВ $4 \cdot 10^{-4}$ М; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis) $3.90 \pm 0.06$ (СФ; в сомицеллах с ЦТАБ, мольная доля ГК $\alpha = 0.5$ ; суммарная концентрация ПАВ $4 \cdot 10^{-4}$ М; в 0.01 М боратном буферном растворе с добавлением 5 % об. этанола; прибор Genesys 10S UV-Vis)

*Примечания.* В скобках после величины  $pK_a$  приведены условия проведения эксперимента. Методы определения  $pK_a$ : ПТ – потенциометрическое титрование; СФ – спектрофотометрический метод. ГК – гидроксамовая кислота.

Поскольку ионизация незамещенных по азоту пиридингидрооксамовых кислот является достаточно сложным многоступенчатым процессом (схема 5) [1, 12], а получаемая величина  $pK_a$  является брутто-константой, то для того, чтобы упростить систему, был исследован метиодид никотингидрооксамовой кислоты (V; замещение в положение 3), для которого в [12] постулируется только одно возможное кислотно-основное равновесие (схема 6).



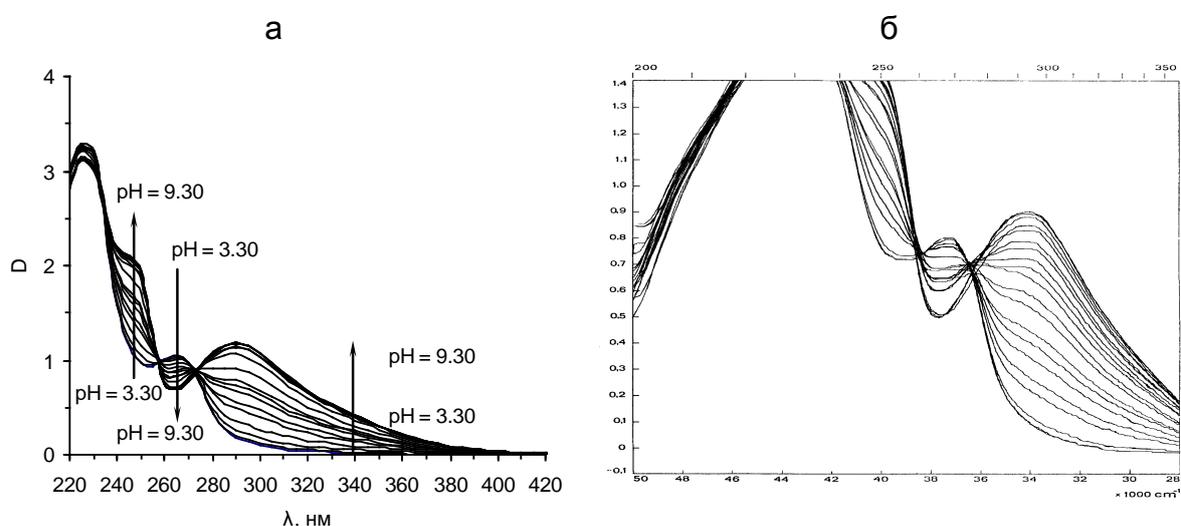
Выполненный эксперимент по потенциометрическому титрованию метиодида никотингидрооксамовой кислоты воспроизводит значение, приведенное в литературе [12] в пределах погрешности эксперимента (табл. 2; рис. 2). Изменение условий проведения титрования (замена растворителя с 1 М KCl на воду с добавлением 5% об. этанола) также не приводит к существенным изменениям определяемой величины  $pK_a$  (табл. 2).



**Рис. 2.** Потенциометрическое титрование метиодида никотингидрооксамовой кислоты в 1 М KCl (а) и воде с добавлением 5 % об. этанола (б)

Определенная спектрофотометрическим методом величина  $pK_a$  для метиодида никотингидроксамовой кислоты (рис. 3; эксперимент проводился параллельно на двух разных спектрофотометрах) так же, как и в случае никотингидроксамовой кислоты, оказалась существенно (на  $\sim 1.2$  единицы) меньше значения, определенного методом потенциометрического титрования (табл. 2). Введение поверхностно-активного вещества – ЦТАБ – в систему не повлияло на величину  $pK_a$  метиодида никотингидроксамовой кислоты (табл. 2).

Аналогичные результаты были получены и для метиодида изоникотиновой кислоты (V; замещение в положение 4). Для него различия в величинах  $pK_a$ , определяемых методом потенциометрического титрования и спектрофотометрическим методом составляли  $\sim 1.3$  единицы  $pK_a$ . Так же, как и в предыдущем случае, введение добавок ЦТАБ не оказывало существенного влияния на величину константы кислотной ионизации (табл. 2).



**Рис. 3.** Определение  $pK_a$  метиодида никотингидроксамовой кислоты спектрофотометрическим методом в 0,01 М боратном буферном растворе с добавлением 5% об. этанола на приборах Genesys 10S UV-Vis (а) и Specord UV-Vis (б)

Изучение кислотно-основных свойств мицеллообразующей гидроксамовой кислоты (VI; замещение в положении 4) в сомицеллах с ЦТАБ спектрофотометрическим методом показало, что относительно ее аналога – метиодида изоникотингидроксамовой кислоты (IV; замещение в положение 4) – величина ее  $pK_a$  на  $\sim 0,8 - 1,0$  единиц ниже, причем варьирование мольной доли гидроксамовой кислоты в сомицеллах с ЦТАБ существенно не влияет на определяемую величину  $pK_a$  (табл. 2). Тенденция изменения значений констант кислотной ионизации при переходе от V к сомицеллярным системам VI / ЦТАБ в данном случае аналогична тенденции при переходе от II к системам III / ЦТАБ, для которых, как уже отмечалось выше,  $\Delta$  (II–III) практически не зависит от положения замещения и составляет  $\sim 0,7 - 0,8$  единиц (ср. значения в табл. 1 и 2). По всей видимости, в случае систем VI / ЦТАБ влияние мицеллообразования на процесс кислотной ионизации гидроксамоового фрагмента также имеет неспецифичный характер.

Полученные данные наглядно демонстрируют, что ионизация гидроксамоовых кислот, по всей видимости, является более сложным процессом, чем это представлено на схемах 5 и 6. Детальное изучение данного

феномена требует обязательного привлечения дополнительных инструментальных и расчетных методов.

Таким образом, исследование кислотно-основных свойств производных гидроксилamina, содержащих в своей структуре пиридиновый (пиридиновый) фрагмент, дало возможность установить закономерности их изменения, что, в свою очередь, позволило не только проследить природу влияния добавок катионного содетергента на процессы ионизации мицеллообразующих производных гидроксилamina, но и продемонстрировать неожиданную сложность процесса ионизации гидроксамовых кислот.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Франко-украинского международного объединения в области молекулярной химии (French-Ukrainian International Network on Molecular Chemistry, GDRI) и гранта 0107U007637 НАН Украины.*

### Список использованной литературы

1. The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids / Ed. Z. Rappoport and J.F. Liebmann. – John Wiley & Sons Ltd., England, 2009. – 1048 p.
2. Пилипенко А.Т. Гидроксамовые кислоты / А.Т. Пилипенко, О.С. Зульфигаров. – М.: Наука, 1989. – 312 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд., перераб., испр. и дополн. / М.Д. Машковский. – М.: ООО «Издательство Новая волна», 2005. – 1200 с.
4. Жунгиету Г.И. Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды) и их производные / Г.И. Жунгиету, А.И. Артеменко. – Кишинев: «Штиинца», 1986. – 139 с.
5. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников – М.: «Химия», 1987. – 712 с.
6. Kapitanov I.V. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer / Kapitanov I.V., Belousova I.A., Turovskaya M.K., Karpichev E.A., Prokopenko T.M., Popov A.F. // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48, N 5 – P. 651 - 662.
7. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants / A.F. Popov // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol. 80, N 7. – P. 1381 – 1397.
8. Buncl E. The  $\alpha$ -effect and its modulation by solvent / E. Buncl, I.-H. Um // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, N 36. – P. 7801 – 7825.
9. Belousova I.A. Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions / I.A. Belousova, I.V. Kapitanov, A.E. Shumeiko, M.K. Turovskaya, T.M. Prokop'eva, A.F. Popov // Theor. Exp. Chem. – 2008. – Vol. 44, № 2. – P. 93 – 100.
10. Belousova I.A. Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an  $\alpha$ -nucleophile fragment in the head group / I.A. Belousova, I.V. Kapitanov, A.E. Shumeiko, V.A. Mikhailov, N.G. Razumova, T.M. Prokop'eva, A.F. Popov // Theor. Exp. Chem. – 2008. – Vol. 44, № 5. – P. 292 – 299.
11. Turovskaya M.K. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinoethyl)pyridinium halides in acyl group transfers / M.K. Turovskaya, I.V. Kapitanov, I.A. Belousova, K.K. Tuchinskaya, A.E. Shumeiko, M.L. Kostrikin, N.G. Razumova, T.M. Prokop'eva, A.F. Popov // Theor. Exp. Chem. – 2011. – Vol. 47, N. 1 – P. 21 – 29.
12. Simanenکو Yu.S. Intramolecular Catalysis in Reactions of Hydroxamic Acids / Yu.S. Simanenکو, A.F. Popov, T.M. Prokop'eva // Theor. Exp. Chem. – 2003. – Vol. 39, № 5. – P. 288– 295.
13. Swidler R. The Kinetics of the Reaction of Isopropyl Methylphosphonofluoridate (Sarin) with Substituted Benzohydroxamic Acids / R. Swidler, R.E. Plapinger, G.M. Steinberg // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, № 13. – P. 3271 – 3274.
14. Hackley B.E. Acceleration of the Hydrolysis of Organic Fluorophosphates and Fluorophosphonates with Hydroxamic Acids / B.E. Hackley, R. Plapinger, M. Stolberg, T. Wagner-Jauregg // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 13. – P. 3651 – 3658.

15. Альберт Л. Константы ионизации кислот и оснований / Л. Альберт, Е. Сергент. – М.-Л.: Химия, 1964. – 179 с.

Надійшла до редколегії 05.12.2013.

**I.V. Kapitanov ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ ГІДРОКСИЛАМИНУ, ЩО МІСТЯТЬ У СВОЇЙ СТРУКТУРІ ПІРИДИНОВИЙ (ПІРИДИНІЄВИЙ) ФРАГМЕНТ**

Встановлено закономірності змінення кислотно-основних властивостей похідних гідроксил аміну, що містять у своїй структурі піридиновий (піридинієвий) фрагмент. Показано, що при переході від альдоксимів (АО) і кетоксимів (КО) піридинового ряду до АО і КО піридинієвого ряду величини їх  $pK_a$  змінюються у повній відповідності із закономірностями змінення індукційного ефекту та ефекту спряження для цих сполук. Для коміцелярних систем на основі амфіфільних АО і КО спостережувані змінення неспецифічні та пов'язані з впливом процесу міцелоутворення на кислотну іонізацію оксидної групи. Для гідроксамових кислот піридинового та піридинієвого ряду встановлено, що процес їх кислотної іонізації виявився більш складним, ніж це вважалося раніше.

**Ключові слова:** похідні гідроксиламіну, альдоксими, кетоксими, гідроксамові кислоти, кислотно-основні рівноваги, константа кислотної іонізації, спектрофотометрія, потенціометричне титрування

**I.V. Kapitanov. REGULARITIES IN CHANGES OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE HYDROXYLAMINE DERIVATIVES CONTAINING IN THEIR STRUCTURE PYRIDINE (PYRIDINIUM) FRAGMENT**

Regularities in change of acid-base properties of the hydroxylamine derivatives containing in their structure pyridine (pyridinium) fragment are determined. It is shown, that decrease of acid ionization constant values of the functional group occurs in the series (aldoximes / ketoximes pyridine series; I) > (N-methyl derivatives of aldoximes / ketoximes pyridinium series; II) > (N-hexadecyl derivatives aldoximes / ketoximes pyridinium series; III).  $\Delta pK_a$  (I–II) values of the amount of change decreases in the 2- > 4- > 3-substituted compound with the transition from (I) to (II). This is fully consistent with the laws of change of induction effect and conjugation for these substances.  $\Delta pK_a$  (II–III) values of the amount of change is virtually independent of the position of substitution and is ~ 0.7 – 0.8 units in the case of transition from non-micellar systems (II) to the comicellar systems (III / CTABr). This suggests nonspecific influence on the process of micelle acid ionization oxime group. In general, apparent acidity constant ( $pK_a$ ) of the oxime group for comicellar systems (III / CTABr) at ~ 1.5 – 2.8 units lower than for the corresponding compounds (I). To the pyridine hydroxamic acids and the pyridinium series shows that the  $pK_a$  determined spectrophotometrically by ~ 1.2 – 1.6 units less than the potentiometric titration method. This indicates the presence or unaccounted equilibria, or some features of the objects of study, providing the observed differences. Thus, the acidic ionization of hydroxamic acids of pyridine and pyridinium series proved to be more complex than previously assumed. Change in the acid-base properties of the transition from non-micellar hydroxamic acid pyridinium series to the system (micelle-forming hydroxamic acid / CTABr) is ~ 0.8 – 1.0 units.

**Key words:** hydroxylamine derivatives, aldoximes, ketoximes, hydroxamic acids, acid-base equilibrium, acid dissociation constant, spectrophotometry, potentiometric titration

**Капитанов Илья Владимирович** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р. Люксембург, 70, 83114, г. Донецк, Украина. Тел. (+38062) 311-68-24. E-mail: ivkapitanov@gmail.com