

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені В. Н. Каразіна

Кафедра фізичної хімії

УДК 544.4 + 544.7

До захисту допускаю

 *Завідувач кафедри*

«___» _____ 2023р. д.х.н., проф. М.О. Мchedlov-Петросян

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ЦЕТИЛТРИМЕТІЛАМОНІЙ БРОМІДУ НА
ШВИДКІСТЬ ЛУЖНОГО ЗНЕБАРВЛЕННЯ БАРВНИКА
БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО В МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ

Магістерська робота

студентки II курсу

хімічного факультету



КОЗЛОВОЇ АРИНИ ОЛЕКСІЇВНИ

Науковий керівник к.х.н.,

доцент С.В. Єльцов



ХАРКІВ 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Загальна характеристика барвників	8
1.1.1 Барвник бромфеноловий синій.....	10
1.2 Поверхнево-активні речовини	11
1.2.1 Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ).....	12
1.2.2 Тритон Х-100	12
1.2.3 Бридж-35	14
1.4 Міцелярні ефекти	15
1.5 Змішані міцели.....	15
1.4. Явище «відволікаючий ефект».....	22
1.5 Модель міцелярного каталізу Пішкевича	24
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	28
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	42

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 43 сторінок, 15 рисунків, 6 таблиць, 24 використаних джерел.

Мета роботи: провести літературний огляд з теми «Особливості впливу цетилтриметіламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах» та провести експеримент для визначення залежностей констант швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрацій ПАР.

Об'єкт дослідження: барвник бромфеноловий синій.

Предмет дослідження: вплив ЦТАБ на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах.

Методи дослідження: теоретичні: вивчення наукової літератури, аналіз, узагальнення; практичні: проведення розрахунків.

Результати та їх новизна: вивчені можливості та особливості впливу цетилтриметіламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах; узагальнено літературний огляд з заданої теми; перевірено виконання моделі Пішкевича для індивідуальних міцел ПАР; перевірено підпорядкування констант швидкості у системах змішаних міцел адитивній схемі.

Ключові слова: ЦЕТИЛТРИМЕТІЛАМОНІЙ БРОМІД, ШВИДКІСТЬ ЛУЖНОГО ЗНЕБАРВЛЕННЯ БАРВНИКА, БАРВНИК, МІЦЕЛЯРНІ РОЗЧИНИ, БРОМФЕНОЛОВИЙ СИНІЙ.

ABSTRACT

The qualification work contains: 43 articles, 15 figures, 6 tables, 24 used sources.

Purpose of the work: to conduct a literature review on the topic "Features of the effect of cetyltrimethylammonium bromide on the rate of alkaline decolorization of bromophenol blue dye in micellar solutions" and conduct an experiment to determine the dependence of the rate constants of the bromophenol blue decolorization reaction on surfactant concentrations.

Object of study: bromophenol blue dye.

Subject of study: the effect of TsTAB on the rate of alkaline decolorization of bromophenol blue dye in micellar solutions.

Research methods: theoretical: study of scientific literature, analysis, generalization; practical: making calculations.

Results and novelty: studied possibilities and features of the effect of cetyltrimethylammonium bromide on the rate of alkaline decolorization of bromophenol blue dye in micellar solutions; a literature review on the given topic is summarized; the implementation of the Pishkevich model for individual micelles of surface-active substances was verified; subordination of the rate constants in the systems of mixed micelles to the additive scheme was verified.

Key words: CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE, RATE OF ALKALINE DECOLORATION OF DYE, DYE, MICELLAR SOLUTIONS, BROMPHENOL BLUE.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПАР – поверхнево-активних речовини;

ЦТАБ – цетилтриметиламоній бромід;

БФС – бромфеноловий синій;

ФФ – фенолфталеїн;

НФФ – нітрофеноловий фіолетовий;

НФМ – нітрофеноловий малиновий;

УФ – ультрафіолетова область;

ІЧ – інфрачервона область спектру;

ККМ – критична концентрація міцелоутворення.

ВСТУП

Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на кінетику органічних реакцій є важливою областю досліджень у фізичній хімії. Дослідження цієї області дозволяє нам відповісти на питання щодо розробки нових методів для регулювання швидкості хімічних реакцій та вивчення їх механізмів.

Завдяки своїй природі ПАР можуть впливати на кінетику різних хімічних реакцій та деяких фізичних явищ. Однак найбільш цікава область, це область впливу на реакції органічних сполук. Наприклад, вони можуть змінювати активність реагентів, каталізувати реакції або змінювати швидкість їх перебігу. Дослідження впливу ПАР на кінетику органічних реакцій можуть привести до розробки нових методів синтезу органічних сполук, підвищення ефективності хімічних виробництв та зниження негативного екологічного впливу хімічних реакцій на навколишнє середовище.

До основних факторів, що визначають зміну швидкості реакції в присутності міцел ПАР відносять:

- концентрування одного чи всіх реагентів у шарі Штерна на поверхні міцел;
- низька діелектрична проникність;
- висока іонна сила розчину в місці їх локалізації порівняно з водною фазою.

Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) є широко поширеною поверхнево-активною речовиною, яка використовується в різних галузях промисловості та науки. Дослідження його впливу на швидкість хімічних реакцій, в тому числі лужного знебарвлення бромфенолового синього, можуть привести до розробки нових сфер застосування ЦТАБ [1].

В даному дослідженні зосереджується увага на барвниках, а саме бромфеноловому синьому. Бромфеноловий синій (БФС) – це барвник, який

використовується в різних областях, включаючи хімію, біохімію та медицину. А дослідження впливу цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) на швидкість лужного знебарвлення бромфенолового синього можуть привести до розробки нових методів використання бромфенолового синього або удосконалення вже тих що широко використовуються.

Об'єкт: барвник бромфеноловий синій.

Предмет: вплив ЦТАБ на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах.

Мета роботи: провести літературний огляд з теми «Особливості впливу цетилтриметиламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах» та провести експеримент для визначення залежностей констант швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрацій ПАР.

Задачі роботи:

- провести літературний огляд доступних джерел інформації;
- проаналізувати дослідження особливостей впливу цетилтриметиламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього в міцелярних розчинах;
- проаналізувати отримані дані та зробити безпосередньо висновки щодо впливу цетилтриметиламоній броміду на швидкість лужного знебарвлення барвника бромфенолового синього;
- перевірити виконання моделі Пішкевича для індивідуальних міцел ПАР;
- перевірити підпорядкування констант швидкості у системах змішаних міцел адитивній схемі.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика барвників

Барвники – органічні сполуки, які здатні інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітних випромінювань (світлову енергію) у видимій і ближніх ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра, і застосовуються для надання цієї властивості іншим матеріалам. Поглинаючи частину світлових променів певної довжини хвилі у видимій частині спектра, такі сполуки стають кольоровими [2].

Залежно від характеру перетворення енергії, що поглинулася молекулою, ці сполуки мають колір (забарвлення), люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси. В першому випадку вони використовуються для забарвлення різних матеріалів, у другому – для надання їм люмінесцентних властивостей, у третьому – для підвищення або пониження світлочутливості фотоматеріалів (оптичні сенсibilізатори і десенсибілізатори).

Барвники перетворюють поглинуту світлову енергію в теплову і передають її в навколишнє середовище у вигляді тепла, в результаті чого у спектрі відбитого світла з'являються пробіли, які зумовлюють відчуття кольору людиною.

Барвники-люмінофори й оптичні (флуоресцентні) відбілювачі перетворюють частину поглиненої світлової енергії в теплову та віддають її в навколишнє середовище, а залишок поглиненої енергії випромінюють у вигляді світлових променів з іншою (більшою) довжиною хвилі.

Барвники-сенсibilізатори фотоемульсій перетворюють поглинену світлову енергію в енергію хімічного процесу перетворення речовин у фотоемульсії, що приводить до виникнення фотографічного зображення.

Один із важливіших факторів, який з високою чутливістю визначає колір органічних речовин, – їх структура, яка характеризується відповідною енергією

збудження та рівною їй енергією фотона, що вибірково поглинається речовиною. Знання механізму виникнення різнокольорового забарвлення матеріалів дає можливість здійснити направлений синтез органічних сполук, одержати барвники із заданими властивостями, наприклад, високою стійкістю до світла та дії інших фізичних і хімічних факторів[2].

Уперше на зв'язок між кольором і будовою органічних сполук звернув увагу О.М. Бутлеров у 1864 – 1866 рр. Він показав, що під час введення в безкольорові органічні сполуки деяких груп, наприклад, нітро- і нітросо-, вони стають забарвленими, а під час відновлення цих груп забарвлення зникає. У 1868 р. К. Гребе і К. Ліберман підтвердили та розвинули ідею О.М. Бутлерова про зв'язок ненасиченості молекул органічних сполук з їх забарвленням.

У 1876 р. П.П. Алексєєв зауважив, що інтенсивно забарвлені сполуки поряд із ненасиченими групами повинні містити такі замісники, як гідрокси- і аміногрупи. Ці ідеї отримали завершення у хромофорно-ауксохромній теорії барвності, сформульованій німецьким вченим О. Віттом.

Згідно з цією теорією, під час введення в безбарвні органічні сполуки ненасичених груп (нітро-, нітросо-, карбонільної, азо-, етиленової), названих хромофорними (від грецького "хромос" – колір, "форео" – ношу), вони стають забарвленими. Така сполука, названа хромогеном, ще не є барвником через низьку інтенсивність забарвлення. Для перетворення хромогену в барвник, тобто для посилення інтенсивності забарвлення, в його молекулу необхідно ввести гідрокси-, аміно- або меркаптогрупи, які були названі ауксохромними (від грецького "ауксо" – збільшую). В рамках хромофорно-ауксохромної теорії створено класифікацію барвників за наявними хромофорами, виявлено ряд закономірностей залежності між характером, числом і положенням хромофорів й ауксохромів і кольором барвників, передбачена можливість синтезу великого числа нових забарвлених сполук.

1.1.1 Барвник бромфеноловий синій

Бромфеноловий синій – органічна сполука, яка відноситься до класу трифенілметанових барвників.

Правильна хімічна назва: 3',3'',5',5''-тетрабромфенолсульфонфталеїн. У літературі можна зустріти такі його назви, як бромфеноловий синій (БФС); альбутест; 4,4'-(1,1-діоксидо-3H-2,1-бензоксатіол-3,3-дііл)-біс-(2,6-дибромфенол); тетрабромфенолсульфофталеїн.

Хімічна формула: $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$.

Одержують реактив шляхом бромовання розчину фенолсульфонфталеїну.

Він використовується як лабораторний індикатор. Реактив взаємодіє з сильними окисниками та лугами. Виявляє властивості кислотно-основного індикатора, змінюючи забарвлення розчину в залежності від його кислотності в інтервалі рН 3,0-4,6. При рівні кислотності нижче 3,0 розчини забарвлені у жовтий колір; при рівні кислотності вище 4,6 колір стає синім. Ці зміни є оборотними — якщо синій розчин БФС зробити більш кислим, його колір знову стане жовтим.

БФС також використовувався як промисловий барвник. Виконує роль двоколірного індикатора, кислотно-лужного індикатора та барвника.

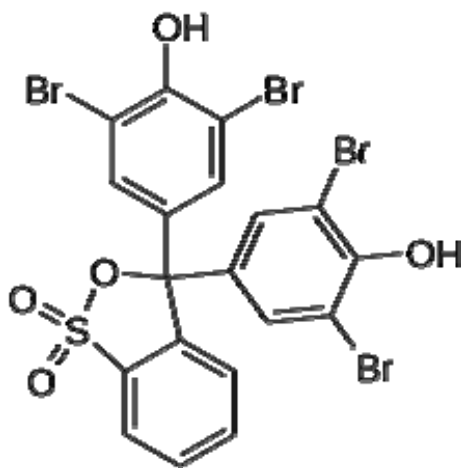


Рисунок 1.1. Структурна формула бромфенолового синього

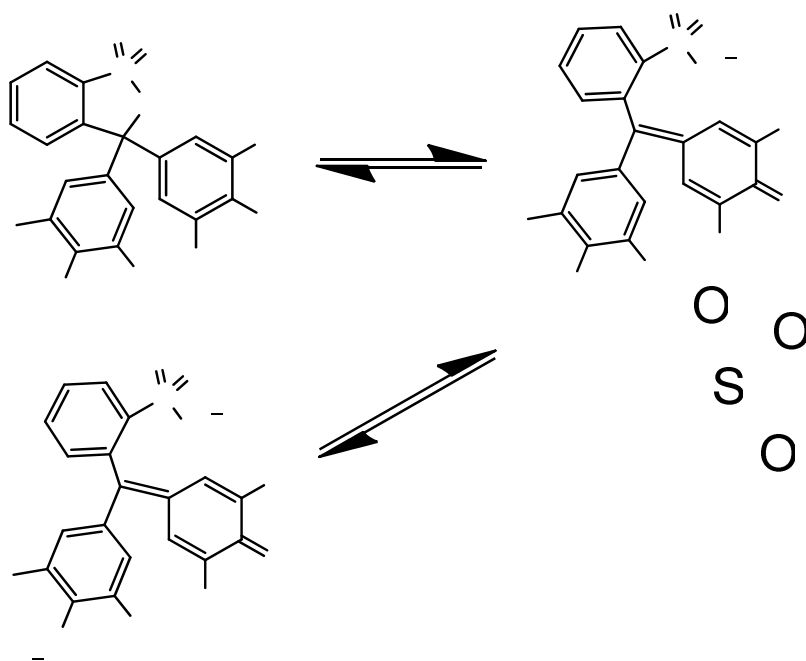


Рисунок 1.2. Кислотно-основні рівноваги бромфенолового синього

1.2 Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини – речовини, які викликають зниження поверхневого натягу, концентруючись на поверхні розділу фаз. Молекули ПАР мають у своїй структурі дві частини: гідрофільну і гідрофобну, що визначає їх дифільність. Зазвичай в ролі гідрофобної частини виступає вуглеводневий ланцюг. Залежно від природи гідрофільної групи, ПАР можна розділити на неіонні, цвітеріонні, аніонні і катіонні. Зазвичай у катіонних ПАР гідрофільною частиною виступає четвертинна амонієва або піридинієва група; у аніонних – сульфатна, сульфонатна, фосфатна або карбоксильна група; у неіонних ПАР – поліоксіетиленовий ланцюг.

Завдяки дифільності ПАР мають досить специфічні особливості у водному розчині:

- знижують поверхневий натяг за рахунок адсорбції й орієнтації молекул ПАР на поверхні розділу фаз;

- мають невелике значення максимально можливої концентрації у водному розчині в молекулярній формі;
- утворюють міцели вище деякої концентрації, яка називається критична концентрація міцелоутворення (ККМ);
- мають здатність солюбілізувати деякі речовини на поверхні чи всередині міцел.

Усі ці властивості ПАР пов'язані між собою, проте при дослідженні впливу міцел на швидкість реакції представляють інтерес останні два пункти.

1.2.1 Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ)

Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) – це катіонна ПАР, яка в твердій фазі біла – кристалічна речовина, та прозора рідина в рідкій фазі. Ця речовина має молекулярну формулу – $C_{19}H_{42}BrN$, та має молекулярну масу рівну 365 г/моль. Структурна формула цетилтриметиламоній броміду зображена на рисунку 1.3.

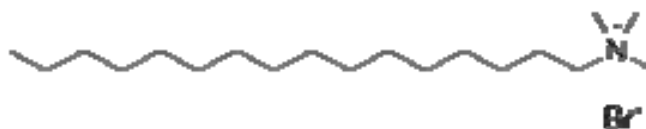


Рисунок 1.3. ПАР цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ)

1.2.2 Тритон X-100

Тритон X-100 – неіонна поверхнево-активна речовина. Міститься у складі молекул гідрофобний (4-третоктилфенол) та гідрофільні фрагменти (з частинок оксиду етилену, у кількості 9-10) (рис.1.4). При кімнатній температурі є прозорою і в'язкою рідиною (270 сП при 25°C і 80 сП при 50°C).

Тритон X-100 розчинний при 25 °C у воді, толуолі, ксилолі, трихлоретилені, етиленгліколі, етиловому ефірі, етиловому спирті, ізопропіловому спирті та дихлориді етилену. Тритон X-100 нерозчинний у гасі,

мінеральних спиртах і нафті, якщо не використовується сполучний агент, як, наприклад, олеїнова кислота.

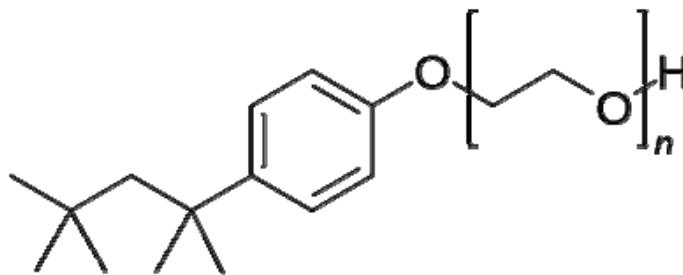


Рисунок 1.4. ПАР Тритон Х-100

Застосування:

- Широко використовується як детергент у біохімічних лабораторіях;
- Використовується практично в будь-якому типі рідких, пастоподібних і порошкових засобах, що чистять, від грубих промислових до м'яких детергентів.
- Завдяки своїм емульгуючим та диспергувальним властивостям найбільш широко Тритон Х-100 (октоксинол 10) застосовується в лабораторній, біохімічній та мікробіологічній практиці.
- З цвіттеріонними детергентами застосовується для сольобілізації мембранних білків у їхній нативній структурі.
- Для зниження поверхневого натягу.
- Крім лабораторного використання, Тритон Х-100 (октоксинол 10) як ПАР можна знайти в декількох типах чистячих складів, починаючи від важких промислових продуктів до миючих засобів, у складі емульгаторів в пестицидній (як змочувач у складі пестициду на мікробіологічній основі і як детергент у складі інсектицидної суміші на основі ціанопіретроїдів та ацетону), медичній та гумових промисловостях, у складі змочують агентів, піногасників і т.д.

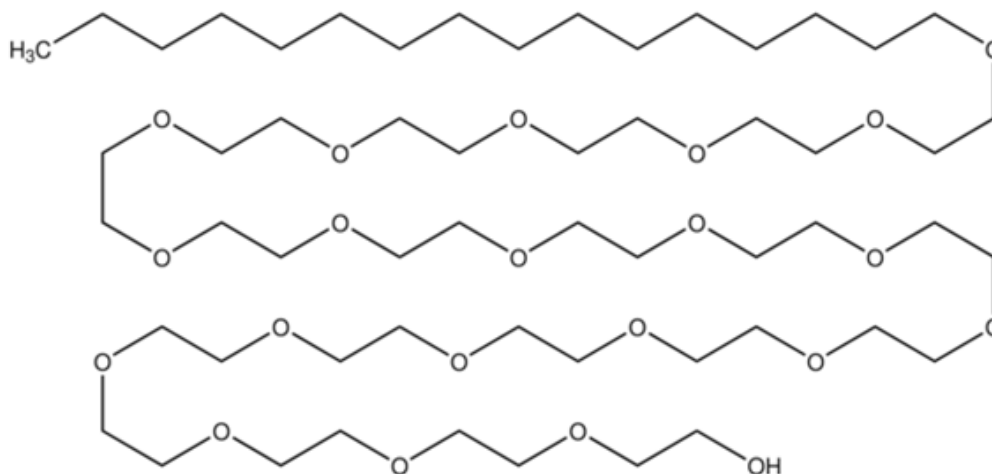
1.2.3 Бридж-35

Бридж-35 (Brij 35) – американський аналог синтанолу. Це неіонний ПАР, який надається для дослідних цілей у вигляді 10% розчину.

Успішно використовується для кристалізації інтегрального мембранного білка цитохром-с-оксидази.

Бридж-35 також можна використовувати як добавку або модифікатор у хроматографії. Він ефективний для елюювання сильно адсорбованих білків у хроматографії гідрофільної взаємодії.

А також, дана речовина помітно підсилює флуоресценцію різних барвників і сполук біохімічного або фармацевтичного значення. Він також використовується як допоміжний засіб у ферментних аналізах і хемілюмінесцентному аналізі.



1.5. ПАР Бридж-35

1.4 Міцелярні ефекти

Кінетичні міцелярні ефекти – зміна констант швидкості реакцій під дією міцел ПАР – викликають особливий інтерес не тільки завдяки використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій, але і з точки зору застосування при вивченні структури і динаміки нанодисперсних агрегатів у розчинах, а також виявлення факторів, які впливають на швидкість і механізм різних хімічних реакцій [3].

Кінетичні міцелярні ефекти обумовлені зв'язуванням реагентів міцелами, тобто міцели при цьому виступають нанореакторами. Вплив міцел на швидкість бімолекулярних реакцій у розчинах визначається концентрацією обох реагентів у міцелярній псевдофазі, а також властивостями їхнього мікрооточення [3].

Незважаючи на те, що дослідження кінетичних міцелярних ефектів триває вже протягом багатьох років, це питання залишається актуальним у сучасному контексті через численні невирішені теоретичні аспекти. Ці аспекти є ключовими для раціонального використання міцел у реакціях. Зокрема, зараз існує декілька різноманітних моделей, які описують вплив міцелярних розчинів на константу швидкості реакцій, проте не існує єдиної теорії, здатної пояснити всі можливі варіанти впливу міцел на швидкість реакцій.

Також й досі не проведено широкого порівняльного аналізу ефективності впливу міцел на швидкість в залежності від типів реакцій та заряду міцел ПАР.

1.5 Змішані міцели

Кожна міцела є асоційованою частинкою дисперсної фази, яка містить також подвійний електричний шар і сольватні оболонки; міцели існують в рівновазі з молекулами та йонами, які її утворюють.

Утворення міцел є характерним для водних розчинів миючих речовин та деяких органічних барвників з великими молекулами; в інших середовищах,

наприклад, в етиловому спирті, ці речовини розчиняються з утворенням молекулярних розчинів.

Змішані ж міцели складаються з ПАР різних типів.

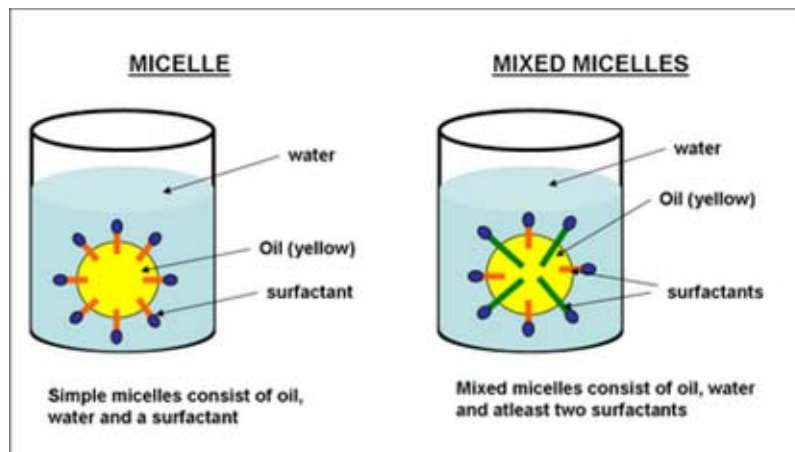


Рисунок 1.6. Приклад змішаних міцел

Включення солюбілізаторів у міцелу поверхнево-активної речовини призводить до утворення змішаної міцели. Таким чином, солюбілізація тісно пов'язана з утворенням змішаних міцел.

Однак, змішана міцела означає таку міцелу, що складається з поверхнево-активних речовин, які самі здатні утворювати міцели. При такому використанні змішана міцелізація є особливим випадком солюбілізації.

1.3 Вплив ПАР на швидкість лужного знебарвлення барвника

На графіку (рис. 1.7) зображено залежності константи швидкості між барвником та аніоном OH^- як функція концентрації цетилтриметиламоній броміду. Згідно з аналізу, присутнє зниження констант швидкості, що, можливо, обумовлено впливом високої іонної сили шару Штерна міцел ЦТАБ [4].

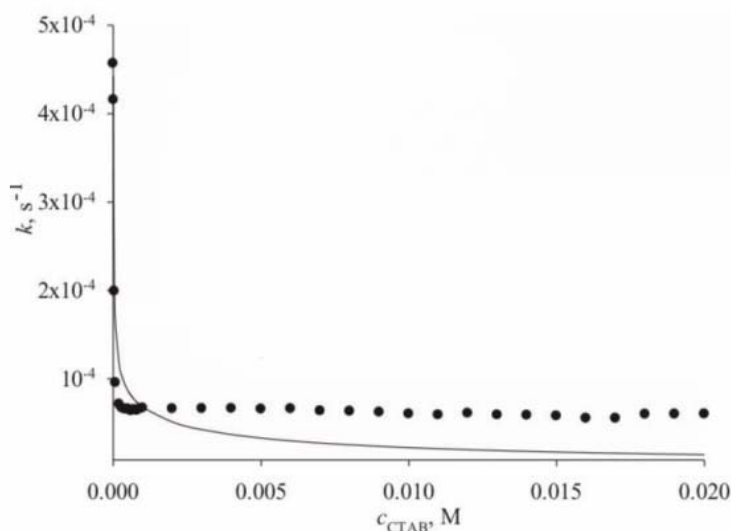


Рисунок 1.7 Залежність констант швидкості псевдопершого порядку реакції між нітрофенолом фіолетовим та аніоном OH^- від концентрації ЦТАБ при 35°C [3].

Існує кілька причин, чому даний ПАР зменшує лужне знебарвлення барвника. По-перше, ЦТАБ збільшує площу поверхні, на якій може адсорбуватися барвник. Це означає, що більше молекул барвника може одночасно взаємодіяти з лугом.

По-друге, може стабілізувати комплекс барвника з лугом. Це запобігає розриву комплексу, що сповільнює знебарвлення.

Швидкість лужного знебарвлення бромфенолового синього в міцелярних розчинах ЦТАБ залежить від концентрації ПАР. При низьких концентраціях ЦТАБ швидкість знебарвлення зростає пропорційно концентрації ПАР. При високих концентраціях ЦТАБ швидкість знебарвлення сильно гальмується з поступовим виходом на плато.

На швидкість лужного знебарвлення бромфенолового синього в міцелярних розчинах цетилтриметиламоній броміду також впливає температура. При підвищенні температури швидкість знебарвлення зростає. Це пов'язано з тим, що при підвищенні температури збільшується рухливість молекул, що прискорює адсорбцію барвника на поверхні міцел.

ЦТАБ може бути використаний для прискорення лужного знебарвлення бромфенолового синього, з метою розробки нових методів аналізу.

У мицелярних розчинах відбувається асоціація гідрофобних частинок з агрегатами поверхнево-активних речовин [5]. При концентраціях ПАР, які нижчі за критичну концентрацію мицелоутворення (ККМ), додавання ПАР до розчину барвників може призводити до утворення колоїдних агрегатів або нерозчинних солей барвника [6].

Важливо зауважити, що, як правило, трифенілметанові барвники також мають амфіфільну структуру (тобто здатність сполук проявляти одночасно гідрофільні та гідрофобні (ліпофільні) властивості, завдяки наявності в їх молекулах зарядженої або полярної і неполярної частин): іонні групи приєднані до громіздкого неіонного фрагменту. Однак, через відсутність довголанцюгових алкільних груп, які б додавали поверхневу активність, ці барвники мають низьку здатність до асоціації в мицели.

У випадку іонних поверхнево-активних речовин та субстратів, процес їх зв'язування відбувається завдяки гідрофобній взаємодії та електростатичним силам. Оскільки при експериментальних умовах розчини барвників, таких як бромфеніловий синій, а також інших представників цієї групи, таких як фенолфталеїн (ФФ), нітрофеноловий фіолетовий (НФФ) та нітрофеноловий малиновий (НФМ), перебувають у формі аніонів, ступінь їх зв'язування з мицелями залежатиме від заряду поверхнево-активних речовин.

Саме тому, у випадку аніонних барвників, через електростатичну взаємодію з катіонами, такими як цетилтриметиламоній (отриманими внаслідок диссоціювання цетилтриметиламоній броміду), спостерігається сильне зв'язування їх з поверхнею мицел, тоді як у випадку неіонних ПАР зв'язування аніонів барвника з мицелями забезпечується головним чином гідрофобною взаємодією, тому ступінь їх зв'язування в цій системі менший, ніж у випадку з ЦТАБ.

У присутності цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) при високих концентраціях ПАР спостерігається батохромний зсув (для НФФ²⁻ (концентрація дорівнює 4×10^{-5} М) від 568 до 582 нм ; для ФФ (концентрація дорівнює 2×10^{-4}) від 553 до 560 нм) у спектрі, що свідчить про взаємодію між барвником та поверхнево-активними речовинами (ПАР) [3,7].

Проте важливо відзначити, що в таких системах значна зміна спостерігається лише на початку додавання ЦТАБ, при подальшому збільшенні концентрації ПАР, величина A_0 (світлопоглинання розчину до початку реакції) майже не змінюється. Це свідчить про можливість таутомерного перетворення при досягненні певної концентрації ПАР в цих системах, наприклад пов'язаного з рівноважним утворенням безбарвного лактону [3,7-10].

На жаль, відповідного експерименту для бромфенолового синього не було знайдено в літературі, однак є експериментальні данні для барвників його сімейства, а саме для НФФ та ФФ отримані залежності констант швидкості для реакції взаємодії з OH^- від вмісту ПАР у розчині.

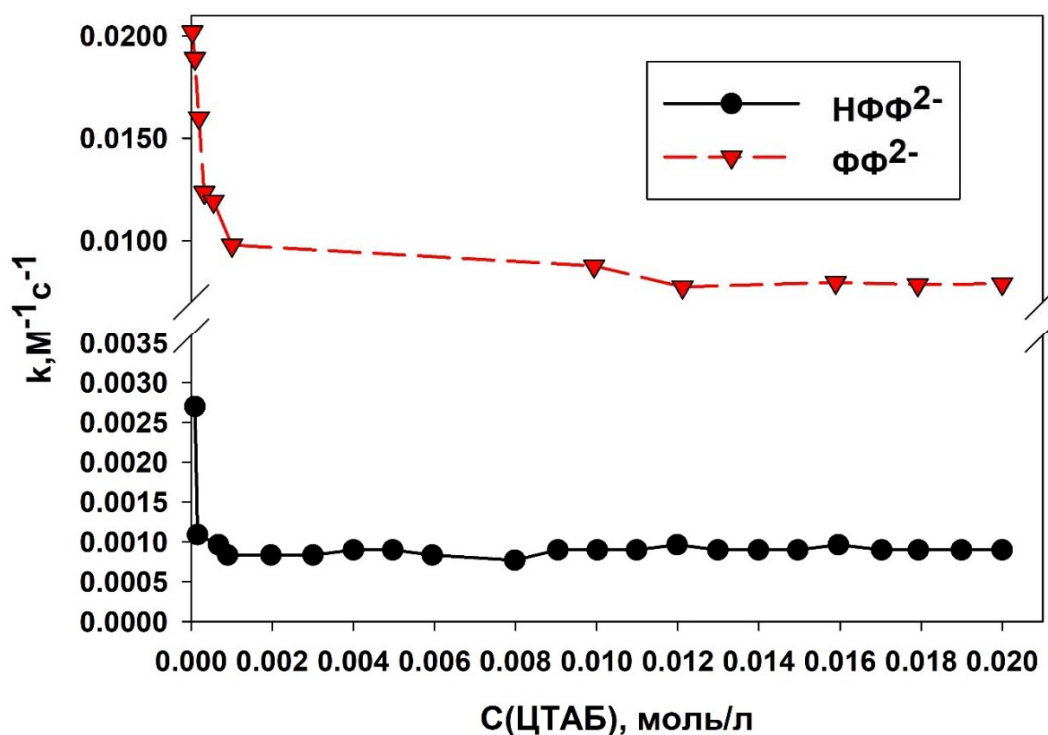
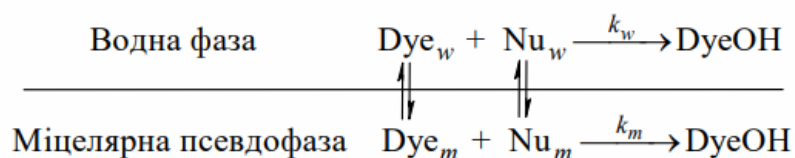


Рисунок 1.8. НФФ та ФФ, залежності констант швидкості для реакції взаємодії з OH^- від вмісту ПАР у розчині

Згідно з отриманих даних, показаних на рисунку 1.8., додавання катіонних поверхнево-активних речовин, таких як цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ), значно знижує значення констант швидкості в діапазоні концентрацій до 10^{-3} моль/л. Проте важливо відзначити, що при вищих концентраціях ЦТАБ подальші зміни майже не спостерігаються.

Враховуючи перехід до плато на залежності константи швидкості від концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР), можна припустити, що зміна константи швидкості реакції пов'язана з переходом іона барвника із водної фази в міцелярну псевдофазу. Таким чином, зміна константи швидкості в присутності міцел ПАР є результатом взаємодії реагентів із міцелярною псевдофазою, а не зміною властивостей об'ємної (водної) фази [8, 11, 12].

Розподіл реагентів між міцелярною псевдофазою і водною фазою приводить до того, що реакція відбувається одночасно в обох фазах



а загальна швидкість процесу визначається наступним чином:

$$v = \frac{d[\text{DyeOH}]}{dt} = k_w [\text{Dye}_w] [\text{Nu}_w] + k_m [\text{Dye}_m] [\text{Nu}_m]$$

де k_w і k_m – константа швидкості у відсутності ПАР та у міцелярній псевдофазі;

$[\text{Dye}]$, $[\text{Nu}]$ і $[\text{OH}^-]$ – концентрації реагентів і продукту, індекси w і m

відносяться до водної фази і міцелярної псевдофази, відповідно.

З іншого боку, кінетичне рівняння реакції може бути записано через поточні загальні концентрації реагентів у розчині

$$v = k_{obs} [Dye_{total}] [Nu_{total}]$$

де

k_{obs} – спостережувана експериментально константа швидкості

$[Dye_{total}]$ та $[Nu_{total}]$ загальні концентрації реагентів у розчині

$$[Dye_{total}] = [Dye_w] + [Dye_m]$$

$$[Nu_{total}] = [Nu_w] + [Nu_m]$$

Звісно, спостережувана константа швидкості реакції дійсно є ефективною величиною, яка визначається значеннями констант швидкості в кожній з фаз та константами розподілу реагентів. Треба також враховувати, що реагенти можуть розташовуватися в поверхневому шарі міцели на різній глибині та мати різні просторову орієнтацію. Отже, спостережувана константа швидкості k_m є, фактично, середньою для всіх можливих станів барвника та гідроксид-іона. Різниця між k_w та k_m пов'язана з ефектом середовища, а зміни у концентраціях $[Dye_w]$, $[Dye_m]$, $[Nu_w]$ та $[Nu_m]$ відображають ефект концентрування. [8, 11, 12].

Різниця між k_w і k_m обумовлена зміною властивостей мікрооточення реагентів. Іони трифенілметанових барвників розташовані в шарі Штерна міцел для іонних поверхнево-активних речовин і в поверхневому шарі міцел для неіонних поверхнево-активних речовин. Ці міцели мають властивості, які відрізняються від властивостей об'ємної фази, наприклад, меншу діелектричну проникність, ніж в воді [13, 14, 15]. Тому зв'язування іона барвника призводить до зниження полярності його мікрооточення, що в свою чергу впливає на константу швидкості реакції [16]. Також важливо відзначити, що шар Штерна іонних міцел має досить високу концентрацію іонів (2–6 М), що, в свою чергу, може впливати на швидкість взаємодії зв'язаних міцелами реагентів через первинний сольовий ефект [8, 11, 12, 17 - 19].

Згідно з даними з роботи [20], висока іонна сила впливає на константу швидкості реакції між бромфеноловим синім та гідроксид-іоном. При зміні

іонної сили розчину від 0,25 моль/кг до 2 моль/кг, створеної додаванням KBr, константа швидкості реакції змінюється від $8,99 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $10,85 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Додавання $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ у діапазоні концентрацій до 4 моль/кг показує, що при збільшенні іонної сили розчину від 0,25 до 0,5 моль/кг значення константи швидкості змінюється від $9,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $10,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, але при подальшому збільшенні вмісту солі до 4 моль/кг подальше збільшення майже не спостерігається, і $k = 10,80 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при 4 моль/кг $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$. При використанні $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ залежність константи швидкості від іонної сили пройшла через максимум: константа швидкості збільшилася від $6,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ до $5,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ у діапазоні значень іонної сили від 0,25 моль/кг до 0,5 моль/кг, але при подальшому збільшенні іонної сили до 4 моль/кг значно зменшилася і становила $3,53 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [20].

Згідно з наведеними даними, можна вважати, що вплив полярності повинен мати більший ефект на зміну константи швидкості, ніж вплив іонної сили, при переході від водної фази до міцелярної псевдофази для досліджуваних реакцій.

1.4. Явище «відволікаючий ефект»

Константа швидкості реакції аніонних барвників у міцелі (k_m) менша, ніж у водному розчині (k_w). Це відповідає ефекту зменшення полярності при переході реагентів із води до міцелярної псевдофази. Однак, це пояснення не може бути застосоване для реакцій барвників з гідроксид іоном в міцелах катіонних ПАВ, оскільки в цьому випадку k_m повинна бути більшою за k_w [20].

Бантон пояснив такий результат для малахітового зеленого [21] впливом високої іонної сили шару Штерна міцел ЦТАБ. Він припустив, що зміна полярності мікросередовища реагентів незначна. Однак, це припущення не справедливе для реакції трифенілметанових барвників із гідроксид іоном,

оскільки зміна полярності середовища має значний ефект на лужне знебарвлення трифенілметанових барвників [22].

Також слід відзначити, що первинний сольовий ефект не може пояснити, чому $k_m < k_w$ для реакцій HFF^{2-} та FF^{2-} з гідроксид іоном. Це пояснюється тим, що в цьому випадку збільшення іонної сили має збільшувати константу швидкості.

Такий результат, що $k_m < k_w$, носить систематичний характер незалежно від природи субстрату [3].

У загальному випадку, значення k_m / k_w (співвідношення констант швидкості реакції в міцелі та у водному розчині) значно нижче для реакції аніонних барвників, ніж для катіонних. Це означає, що в міцелі полярність середовища впливає на значення константи швидкості реакції.

Одна з можливих причин зменшення константи швидкості реакції другого порядку при переході від водної фази до міцел є різниця між реакційною здатністю гідроксид іона у водній фазі та в шарі Штерна.

Цей вплив пояснюється "відволікаючим ефектом" катіонних головних груп. Протиіони ПАР електростатично зв'язані з головними групами міцели. Це зменшує локальну концентрацію реакційно-здатних зв'язаних з міцелами іонів OH^- внаслідок їх сильної асоціації.

Відволікаючий ефект також справедливий для міцел ЦТАБ. Гідроксид іони залишаються асоційованими з катіонними головними групами міцели, незалежно від наявності бромід іонів як протиіонів.

Однак, кількісна оцінка концентрації гідроксид іонів у міцелі ЦТАБ ускладнена наявним іонним обміном між бромід та гідроксид іоном. Не виключено, що бромід іони також є асоційованими з головними групами міцел ЦТАБ, проте такий висновок важко зробити на основі наявних даних у літературі[3].

Наприклад, у роботі [23] показано, що реакції за участю бромід іона мають значення k_m/k_w вище, ніж за участю гідроксид іона. А також те, що збільшення розміру триалкіламонієвих груп ПАР приводить до збільшення значення відношення k_m/k_w . Ці дані знаходяться у відповідності зі запропонованим нами відволікаючим ефектом.

Зв'язування гідроксид іона, ймовірно, обумовлено кулонівськими взаємодіями, тоді як для бромід іона – переважно дисперсійними взаємодіями, оскільки його заряд більш делокалізований та він менш гідратований за іон OH^- . Отже, іон OH^- повинен бути сильніше асоційованим з катіонними головними групами ПАР, при цьому збільшення розміру головних груп приводить до зменшення такого ефекту[3].

Отже, відволікаючий ефект справедливий для різних нуклеофілів та тетраалкіламонієвих головних груп ПАР.

Таким чином, наприклад, для ЦТАБ та ЦТАОН для реакцій з OH^- зміна спостережуваної константи швидкості, k_{obs} , є наслідком:

- зв'язування реагентів міцелами;
- «відволікаючого ефекту»;
- іонного обміну на поверхні міцел між протиіонами та OH^- ;
- різниці у k_m та k_w за рахунок впливу полярності.

1.5 Модель міцелярного каталізу Пішкевича

У 1976 році Д. Пішкевич запропонував модель, яка кількісно описує залежність швидкості реакції від концентрації ПАР.

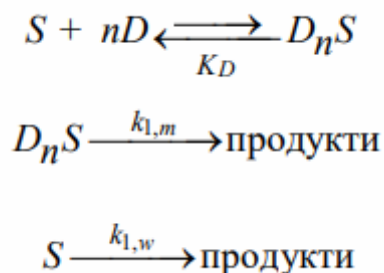


Рисунок 1.9. Схема моделі Пішкевича для мономолекулярної реакції[24]

де S – субстрат; n – кількість мономерів ПАР, що утворюють каталітичну міцелу, D_nS , або коефіцієнт кооперативності; $k_{1,w}$ – константа швидкості реакції першого порядку у відсутності ПАР у розчині; $k_{1,m}$ – константа швидкості реакції першого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі; K_D – константа дисоціації каталітичної міцели на субстрат і n мономерів ПАР, яка визначається рівнянням :

$$K_D = \frac{[S][D]^n}{[D_nS]}$$

Згідно зі схемою, представленою на рис. 1.10, для мономолекулярної реакції залежність константи швидкості, що спостерігається експериментально, від загальної концентрації ПАР описується рівнянням.

$$k_{1,obs} = \frac{k_{1,w}K_D + k_{1,m}[D]^n}{K_D + [D]^n};$$

На наступній схемі представлені стадії перебігу бімолекулярної реакції у розчині в присутності поверхнево-активної речовини (рис.1.10).

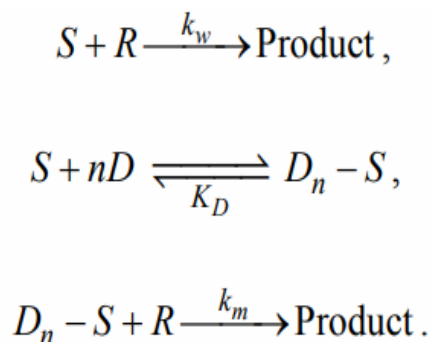


Рисунок 1.10. Схема моделі Пішкевича бімолекулярної реакції[24]

де S – субстрат; n – кількість мономерів ПАР, що утворюють каталітичну міцелу; k_w – константа швидкості реакції першого порядку у відсутності ПАР у розчині; k_m – константа швидкості реакції першого порядку, що перебігає в каталітичній міцелі.

Відповідно до наведеної схеми, кінетичний механізм взаємодії субстрату (S) з реагентом (R) у розчині в присутності поверхнево-активної речовини (D) включає 3 стадії. Стадія (1) відповідає взаємодії S та R у воді, k_w – константа швидкості другого порядку для цього процесу.

Стадія (2) відповідає рівноважному зв'язуванню субстрату з декількома мономерами ПАР (n) з утворенням «каталітичної міцели» (D_nS), K_D – константа дисоціації каталітичної міцели.

Стадія (3) відповідає взаємодії зв'язаного «каталітичною міцелою» субстрату з реагентом з утворенням того ж самого продукту, – константа швидкості другого порядку, що відповідає цьому процесу. Таким чином, передбачається, що реагент R знаходиться тільки у розчині, а субстрат розподіляється між водою та міцелярною псевдофазою. Швидкість утворення продукту реакції буде визначатися рівнянням:

$$v = \frac{d[\text{Product}]}{dt} = k_w[R][S] + k_m[R][SM] = k_{obs}[R][S]_{total}$$

Де, k_{obs} – ефективна константа швидкості 2-го порядку, $[S]_{total}$ – загальна концентрація субстрату в розчині. Скорочуючи у рівнянні на $[R]$, підставляючи до нього

$$[D_n - S] = [S][D]^n / K_D$$

та преутворюючи, маємо

$$k_{obs} = \frac{k_m [D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n}.$$

Для розрахунку величин k_m , n та K_D за попереднім рівнянням необхідне використання нелінійного методу найменших квадратів. Іноді з цією метою використовують лінеаризоване рівняння:

$$\lg \left(\frac{k_{obs} - k_w}{k_m - k_{obs}} \right) = n \lg [D] - \lg K_D$$

але для цього необхідна попередня оцінка величини k_m .

Перевага моделі міцелярного каталізу Пішкевича полягає в тому, що вона здатна описати вплив ПАР у передміцелярній області концентрацій. Це пояснюється тим, що за моделлю міцелоутворення відповідно до закону дії мас не має чіткої межі між істинним розчином ПАР та колоїдним. На відміну від неї, модель псевдофази, де використовується уявлення про ККМ, не може адекватно описати процес міцелоутворення в передміцелярній області [3,9,24].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальна частина полягає в визначенні залежностей констант швидкостей реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації неіонних, катіонних та змішаних мицел ПАР.

Для проведення роботи ми використовували ряд поверхнево-активних речовин: цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ, катіонна ПАР), Тритон X-100 (ТХ-100, неіонна ПАР) і Бридж 35 (неіонна ПАР), та їх бінарні суміші. Хімічні формули цих ПАР та їх критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1

ПАР	Формула	М, г/моль	ККМ, моль/л
ЦТАБ	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	364.53	$9 \cdot 10^{-4}$
ТХ-100	$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$, де R – це $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$, $n \approx 9.5$	625	$2.3 \cdot 10^{-4}$
Бридж 35	$C_{12}H_{25}-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$, $n \approx 23$	1198	$9.1 \cdot 10^{-5}$

Для проведення цього дослідження використовувались робочі розчини, в яких концентрація барвника бромфенолового синього становила $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація лугу – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Усі розчини готувалися у мірній колбі на 25 мл.

Першим готувався робочий розчин барвника та лугу у воді без додавання ПАР. Отриманий розчин додавали у кювету з товщиною поглинаючого шару 1 см та розміщували її у кюветотримач фотоколориметра або спектрофотометра.

Оптичне поглинання приготовленого розчину вимірювалось на довжині хвилі 590 нм доти, поки зміна оптичного поглинання не буде складати 0.2-0.4 одиниці.

Дослідження впливу неіонних ПАР.

Готували робочі розчини із вказаними концентраціями барвника і лугу, до яких додавали ТХ-100 і Бридж-35. Концентрації ПАР у цих робочих розчинах становили $1.171 \cdot 10^{-3}$, $1.952 \cdot 10^{-3}$, $3.904 \cdot 10^{-3}$, $5.855 \cdot 10^{-3}$, $7.807 \cdot 10^{-3}$, 0.01, 0.02 і 0.03 моль/л та $6 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$, 0,01 і 0.02 моль/л, відповідно.

Після приготування розчинів, визначали залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

Дослідження впливу катіонної ПАР ЦТАБ.

Готували робочі розчини з вказаними концентраціями барвника і лугу, та концентраціями ЦТАБ $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ та $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Після приготування розчинів, визначали залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

Дослідження впливу суміші катіонної та неіонної ПАР.

Готували робочі розчини з вказаними концентраціями барвника і лугу, та суміші ПАР. Використовували суміш що складалася з ПАР Тритон Х-100 та ЦТАБ з мольною долею останнього 0, $7.12 \cdot 10^{-3}$, 0.014, 0.0206, 0.0275, 0.034. Також аналізували суміш що складалася з ПАР Бридж 35 та ЦТАБ з мольною долею останнього 0, 0.0125, 0.0255 та 0.0387.

Після приготування розчинів, визначали залежність оптичного поглинання цих розчинів у часі.

Після завершення вимірювання були побудовані графіки залежності знайдених А прі різному часі (A_t) від часу. Отримані залежності мали лінійну залежність та апроксимувались рівням:

$$\ln At = \ln A_0 - k't$$

Згідно з аналізу якого була знайдена величина k' , далі за допомогою якої була розраховано значення k , за рівнянням:

$$k = k' / c_{\text{OH}^-}$$

Аналіз залежності k від концентрації ПАР, дав нам змогу зробити висновок про вплив ПАР на швидкість реакції.

Отримані значення k , концентрації ПАР при яких вони були отримані та залежності константи швидкості хімічної реакції від концентрації ПАР, представлені в таблицях та на рисунках нижче.

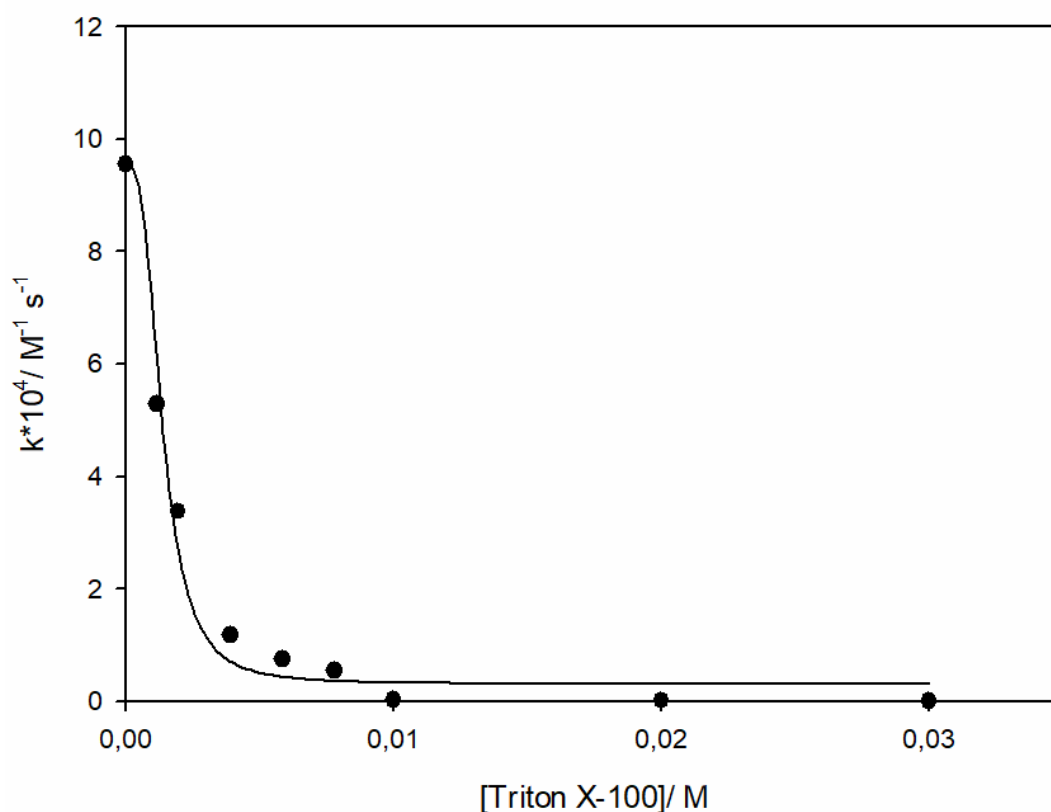


Рисунок 2.1. Залежність константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації Тритон X-100.

Таблиця 2.2. Дані до графіку залежності константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації Тритон Х-100.

$c(\text{ПАР}), \text{моль/л}$	$k, \text{л}/(\text{моль} \times \text{сек}), \text{експериментальні}$	$k, \text{л}/(\text{моль} \times \text{сек}), \text{розраховані за рівнянням Пішкевича}$
0,0000	9,5500e-4	9,5500e-4
1,1710e-3	5,2800e-4	5,9200e-4
1,9520e-3	3,3800e-4	2,6800e-4
3,9040e-3	1,1800e-4	7,0500e-5
5,8550e-3	7,5000e-5	4,3100e-5
7,8070e-3	5,5000e-5	3,6000e-5
0,0100	2,0800e-6	3,3300e-5
0,0200	1,3900e-6	3,1500e-5
0,0300	1,1100e-6	3,0800e-5

Під час обробки цих даних за моделлю Пішкевича були отримані такі результати:

$$k_m = 3,07\text{e-}5$$

$$k_w = 9,55\text{e-}4$$

$$n = 2,94$$

$$K_D = 3,73\text{e-}9$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R^2 = 0,98$$

Використання отриманих параметрів рівняння Пішкевича дає такі розраховані значення для константи швидкості:

$$k_{\text{obs}}(1) = ((3,07\text{e-}5 * [1,1710\text{e-}3]^2,94) + (9,55\text{e-}4 * 3,73\text{e-}9)) / 3,73\text{e-}9 + [1,1710\text{e-}3]^2,94 = 5,92\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(2) = ((3,07\text{e-}5 * [1,9520\text{e-}3]^2,94) + (9,55\text{e-}4 * 3,73\text{e-}9)) / 3,73\text{e-}9 + [1,9520\text{e-}3]^2,94 = 2,68\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(3) = ((3,07\text{e-}5 * [3,9040\text{e-}3]^2,94) + (9,55\text{e-}4 * 3,73\text{e-}9)) / 3,73\text{e-}9 + [3,9040\text{e-}3]^2,94 = 7,05\text{e-}5 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(4) = ((3,07\text{e-}5 * [5,8550\text{e-}3]^2,94) + (9,55\text{e-}4 * 3,73\text{e-}9)) / 3,73\text{e-}9 + [5,8550\text{e-}3]^2,94 = 4,31\text{e-}5 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(5) = ((3,07\text{e-}5 * [7,8070\text{e-}3]^2,94) + (9,55\text{e-}4 * 3,73\text{e-}9)) / 3,73\text{e-}9 + [7,8070\text{e-}3]^2,94$$

$$]^{2,94} = 3,6e-5 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(6) = ((3,07e-5 * [0,0100]^{2,94}) + (9,55e-4 * 3,73e-9)) / 3,73e-9 + [0,0100]$$

$$]^{2,94} = 3,33e-5 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(7) = ((3,07e-5 * [0,0200]^{2,94}) + (9,55e-4 * 3,73e-9)) / 3,73e-9 + [0,0200]$$

$$]^{2,94} = 3,15e-5 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(8) = ((3,07e-5 * [0,0300]^{2,94}) + (9,55e-4 * 3,73e-9)) / 3,73e-9 + [0,0300]$$

$$]^{2,94} = 3,08e-5 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

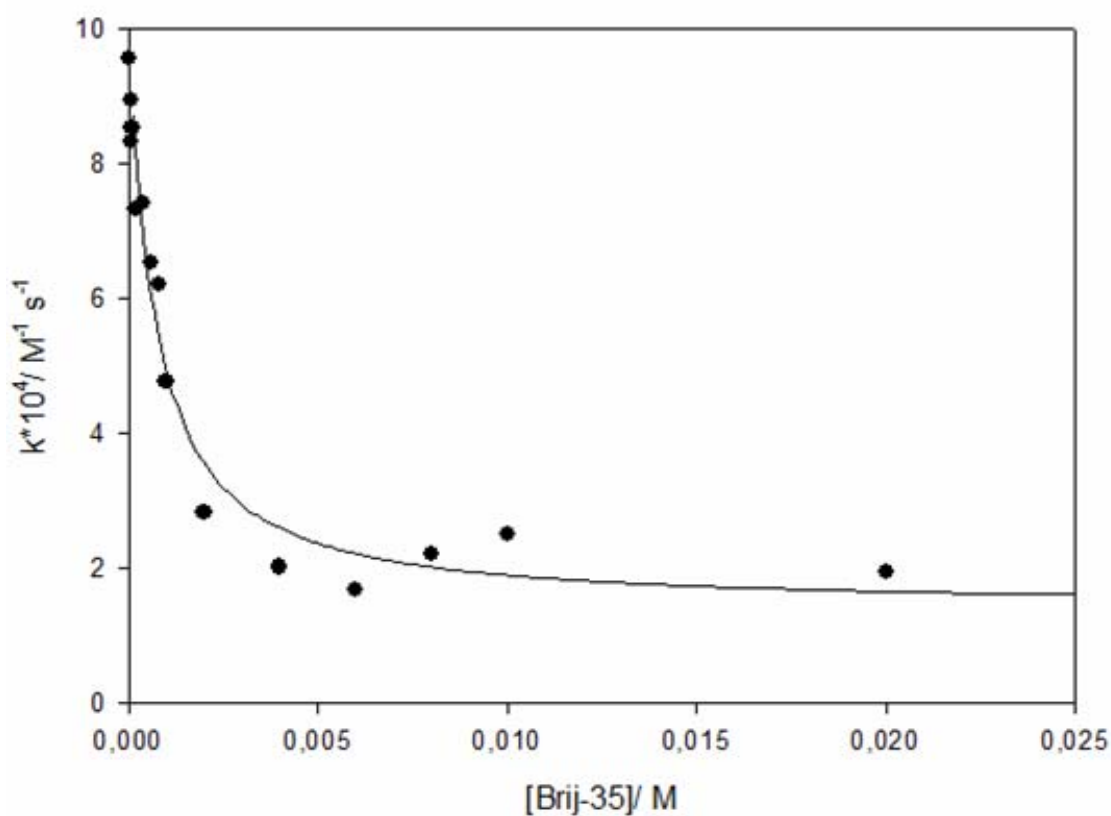


Рисунок 2.2. Залежність константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації Бريدж-35.

Таблиця 2.3. Дані до графіку залежності константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації Бридж-35.

$c(\text{ПАР}), \text{ моль/л}$	$k, \text{ л/}(\text{моль} \times \text{сек}), \text{ експериментальні}$	$k, \text{ л/}(\text{моль} \times \text{сек}), \text{ розраховані за рівнянням Пішкевича}$
0,0000	9,5500e-4	9,5500e-4
6,0000e-5	8,9248e-4	9,0500e-4
8,0000e-5	8,3301e-4	8,8800e-4
1,0000e-4	8,5316e-4	8,7100e-4
2,0000e-4	7,3180e-4	7,9400e-4
4,0000e-4	7,4053e-4	6,7200e-4
6,0000e-4	6,5364e-4	5,8300e-4
8,0000e-4	6,1942e-4	5,1700e-4
1,0000e-3	4,7670e-4	4,6500e-4
2,0000e-3	2,8204e-4	3,2200e-4
4,0000e-3	2,0146e-4	2,2100e-4
6,0000e-3	1,6651e-4	1,8200e-4
8,0000e-3	2,2100e-4	1,6100e-4
0,0100	2,5100e-4	1,4900e-4
0,0200	1,9500e-4	1,2400e-4

Під час обробки цих даних за моделлю Пішкевича були отримані такі результати:

$$k_m = 1\text{e-}4$$

$$k_w = 9,55\text{e-}4$$

$$n = 1,09$$

$$K_D = 4\text{e-}4$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R^2 = 0,97$$

Використання отриманих параметрів рівняння Пішкевича дає такі розраховані значення для константи швидкості:

$$k_{\text{obs}}(1) = ((1\text{e-}4 * [6,0000\text{e-}5]^1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [6,0000\text{e-}5]^1,09 = 9,05\text{e-}4 \text{ л/}(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(2) = ((1\text{e-}4 * [8,0000\text{e-}5]^1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [8,0000\text{e-}5]^1,09 = 8,88\text{e-}4 \text{ л/}(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(3) = ((1\text{e-}4 * [1,0000\text{e-}4]^1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [1,0000\text{e-}4]^1,09 = 8,71\text{e-}4 \text{ л/}(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(4) = ((1\text{e-}4 * [2,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [2,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09 = 7,94\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(5) = ((1\text{e-}4 * [4,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [4,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09 = 6,72\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(6) = ((1\text{e-}4 * [6,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [6,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09 = 5,83\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(7) = ((1\text{e-}4 * [8,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [8,0000\text{e-}4]^{\wedge} 1,09 = 5,17\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(8) = ((1\text{e-}4 * [1,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [1,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09 = 4,65\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(9) = ((1\text{e-}4 * [2,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [2,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09 = 3,22\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(10) = ((1\text{e-}4 * [4,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [4,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09 = 2,21\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(11) = ((1\text{e-}4 * [6,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [6,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09 = 1,82\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(12) = ((1\text{e-}4 * [8,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [8,0000\text{e-}3]^{\wedge} 1,09 = 1,61\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(13) = ((1\text{e-}4 * [0,01]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [0,01]^{\wedge} 1,09 = 1,49\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(14) = ((1\text{e-}4 * [0,02]^{\wedge} 1,09) + (9,55\text{e-}4 * 4\text{e-}4)) / 4\text{e-}4 + [0,02]^{\wedge} 1,09 = 1,24\text{e-}4 \text{ л/(моль}\times\text{сек)}$$

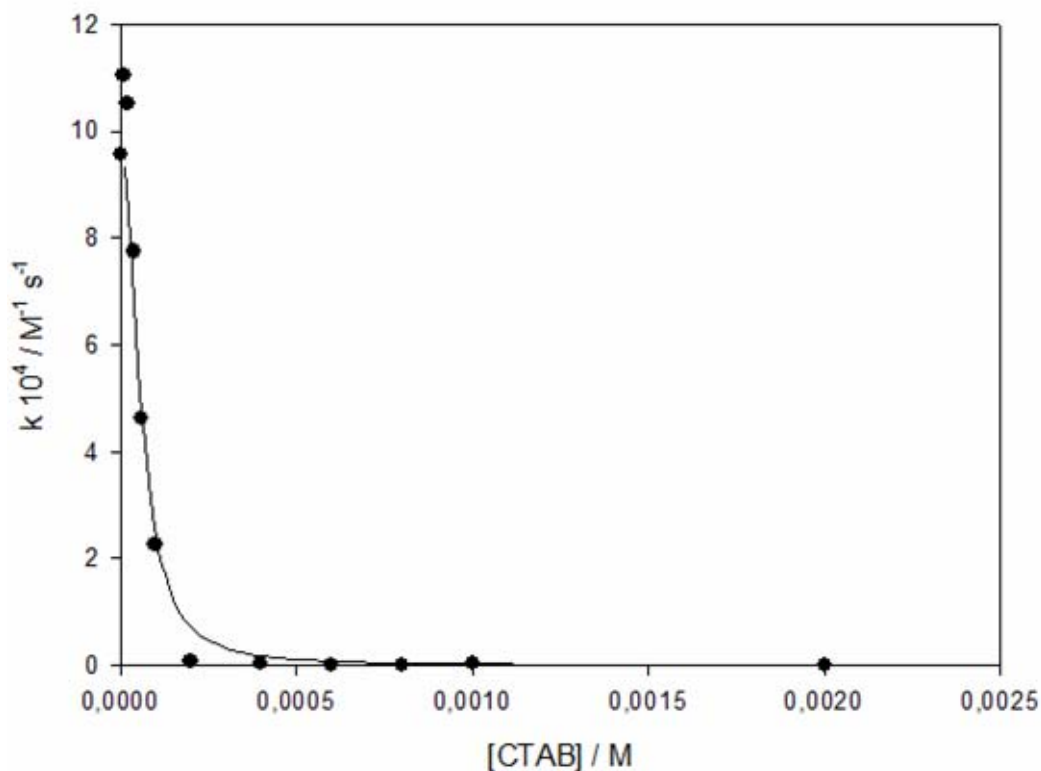


Рисунок 2.3. Залежність константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації ЦТАБ.

Таблиця 2.4. Дані до графіку залежності константи швидкості реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації ЦТАБ.

$c(\text{ПАР}), \text{моль/л}$	$k, \text{л}/(\text{моль} \times \text{сек}),$ експериментальні	$k, \text{л}/(\text{моль} \times \text{сек}),$ розраховані за рівнянням Пішкевича
0,0000	9,5500e-4	9,5500e-4
1,0000e-5	1,1040e-3	9,3300e-4
2,0000e-5	1,0500e-3	8,6700e-4
4,0000e-5	7,7400e-4	6,6400e-4
6,0000e-5	4,6200e-4	4,7100e-4
1,0000e-4	2,2500e-4	2,3700e-4
2,0000e-4	7,3000e-6	6,7900e-5
4,0000e-4	2,5000e-6	1,6600e-5
6,0000e-4	9,8000e-7	7,1500e-6
8,0000e-4	2,9000e-7	3,9100e-6
1,0000e-3	2,4000e-6	2,4400e-6
2,0000e-3	7,8000e-7	5,6700e-7

Під час обробки цих даних за моделлю Пішкевича були отримані такі результати:

$$k_m = 3,51\text{e-}28$$

$$k_w = 9,55\text{e-}4$$

$$n = 2,11$$

$$K_D = 1,2\text{e-}9$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R^2 = 0,97$$

Використання отриманих параметрів рівняння Пішкевича дає такі розраховані значення для константи швидкості:

$$k_{\text{obs}}(1) = ((3,51\text{e-}28 * [1,0000\text{e-}5]^2,11) + (9,55\text{e-}4 * 1,2\text{e-}9)) / 1,2\text{e-}9 + [1,0000\text{e-}5]^2,11 = 9,33\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(2) = ((3,51\text{e-}28 * [2,0000\text{e-}5]^2,11) + (9,55\text{e-}4 * 1,2\text{e-}9)) / 1,2\text{e-}9 + [2,0000\text{e-}5]^2,11 = 8,67\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(3) = ((3,51\text{e-}28 * [4,0000\text{e-}5]^2,11) + (9,55\text{e-}4 * 1,2\text{e-}9)) / 1,2\text{e-}9 + [4,0000\text{e-}5]^2,11 = 6,64\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(4) = ((3,51\text{e-}28 * [6,0000\text{e-}5]^2,11) + (9,55\text{e-}4 * 1,2\text{e-}9)) / 1,2\text{e-}9 + [6,0000\text{e-}5]^2,11 = 4,71\text{e-}4 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{сек})$$

$$k_{\text{obs}}(5) = ((3,51 \times 10^{-28} * [1,0000 \times 10^{-4}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [1,0000 \times 10^{-4}]^{2,11} = 2,37 \times 10^{-4} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(6) = ((3,51 \times 10^{-28} * [2,0000 \times 10^{-4}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [2,0000 \times 10^{-4}]^{2,11} = 6,79 \times 10^{-5} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(7) = ((3,51 \times 10^{-28} * [4,0000 \times 10^{-4}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [4,0000 \times 10^{-4}]^{2,11} = 1,66 \times 10^{-5} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(8) = ((3,51 \times 10^{-28} * [6,0000 \times 10^{-4}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [6,0000 \times 10^{-4}]^{2,11} = 7,15 \times 10^{-6} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(9) = ((3,51 \times 10^{-28} * [8,0000 \times 10^{-4}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [8,0000 \times 10^{-4}]^{2,11} = 3,91 \times 10^{-6} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(10) = ((3,51 \times 10^{-28} * [1,0000 \times 10^{-3}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [1,0000 \times 10^{-3}]^{2,11} = 2,44 \times 10^{-6} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k_{\text{obs}}(11) = ((3,51 \times 10^{-28} * [2,0000 \times 10^{-3}]^{2,11}) + (9,55 \times 10^{-4} * 1,2 \times 10^{-9})) / 1,2 \times 10^{-9} + [2,0000 \times 10^{-3}]^{2,11} = 5,67 \times 10^{-7} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

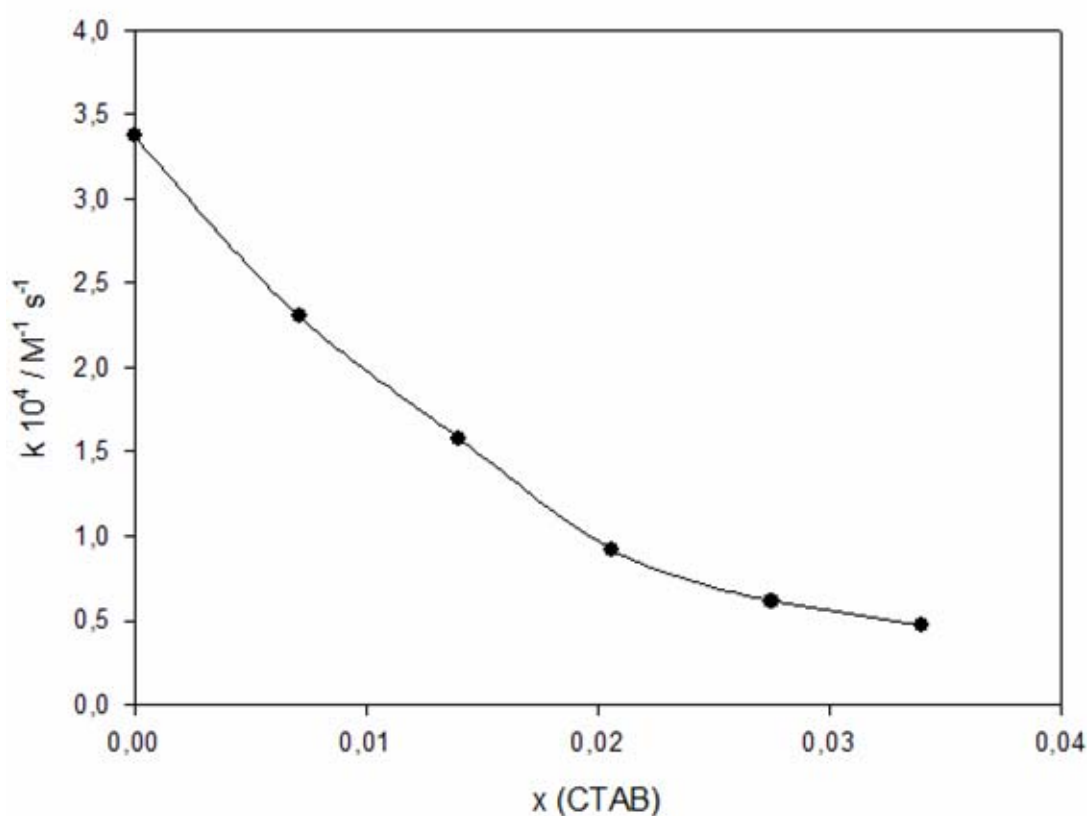


Рисунок 2.4. Залежність константи швидкості для лужного знебарвлення бромфенолового синього у системі змішаних міцел Тритон Х-100 — ЦТАБ від мольної частки ЦТАБ.

Таблиця 2.5. Дані до графіку залежності константи швидкості для лужного знебарвлення бромфенолового синього у системі змішаних міцел

Тритон Х-100 — ЦТАБ від мольної частки ЦТАБ.

Мольна доля ЦТАБ в суміші	k , л/(моль×сек), експериментальні	k , л/(моль×сек), розраховані за рівнянням адитивності
0,0000	3,3800e-4	3,38e-4
7,1200e-3	2,3000e-4	3,35e-4
0,0140	1,5800e-4	3,33e-4
0,0206	9,1600e-5	3,31e-4
0,0275	6,1600e-5	3,28e-4
0,0340	4,7000e-5	3,26e-4

Перевіримо, чи підпорядковується константа швидкості у системі змішаних міцел Тритон Х-100 — ЦТАБ адитивній схемі.

Правило адитивності:

$$k(\text{mixed}) = k(\text{nonionic}) \cdot (1 - x(\text{CTAB})) + k(\text{CTAB}) \cdot x(\text{CTAB})$$

В даній системі змішаних міцел Тритон Х-100 — ЦТАБ сумарна концентрація ПАР постійна та дорівнює 0,002 моль/л.

$$k(\text{nonionic}) = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{CTAB}) = 7,8 \cdot 10^{-7} \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_1 = 3,38e-4 \cdot (1 - 0,0000) + 7,8e-7 \cdot 0,0000 = 0,000338 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_2 = 3,38e-4 \cdot (1 - 7,1200e-3) + 7,8e-7 \cdot 7,1200e-3 = 0,000335 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_3 = 3,38e-4 \cdot (1 - 0,0140) + 7,8e-7 \cdot 0,0140 = 0,000333 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_4 = 3,38e-4 \cdot (1 - 0,0206) + 7,8e-7 \cdot 0,0206 = 0,000331 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_5 = 3,38e-4 \cdot (1 - 0,0275) + 7,8e-7 \cdot 0,0275 = 0,000328 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

$$k(\text{mixed})_6 = 3,38e-4 \cdot (1 - 0,0340) + 7,8e-7 \cdot 0,0340 = 0,000326 \text{ л/(моль} \times \text{сек)}$$

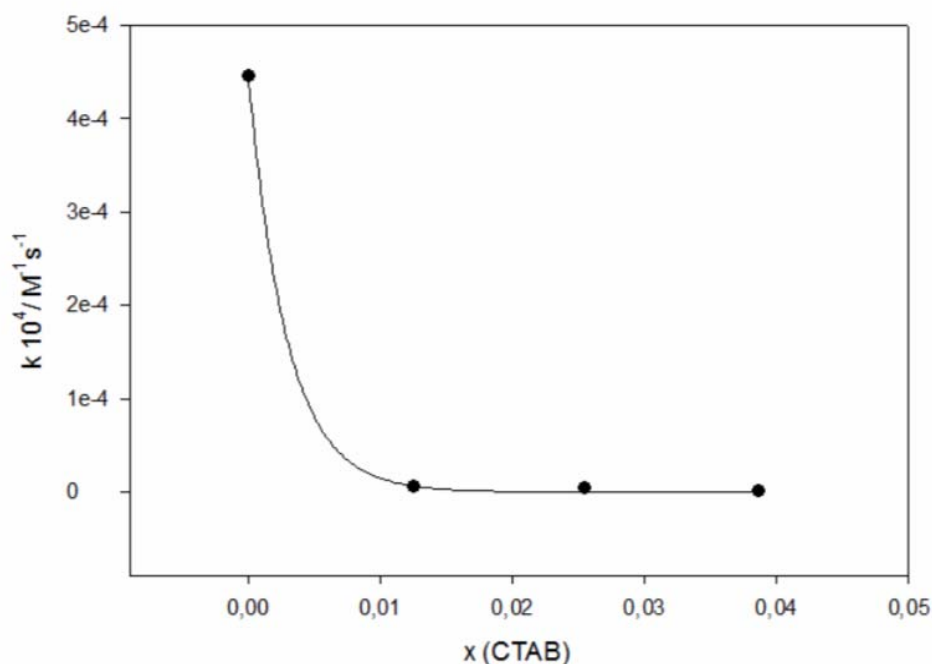


Рисунок 2.5. Залежність константи швидкості для лужного знебарвлення бромфенолового синього у системі змішаних міцел Бридж-35— ЦТАБ від мольної частки ЦТАБ.

Таблиця 2.6. Дані до графіку залежності константи швидкості для лужного знебарвлення бромфенолового синього у системі змішаних міцел Бридж-35— ЦТАБ від мольної частки ЦТАБ.

Мольна доля ЦТАБ в суміші	k , л/(моль×сек), експериментальні	k , л/(моль×сек), розраховані за рівнянням адитивності
0,0000	4,4500e-4	4,45e-4
0,0125	6,0000e-6	4,39e-4
0,0255	4,5000e-6	4,34e-4
0,0387	8,8000e-7	4,28e-4

Перевіримо, чи підпорядковується константа швидкості у системі змішаних міцел Бридж-35— ЦТАБ адитивній схемі.

Правило адитивності:

$$k(\text{mixed}) = k(\text{nonionic}) \cdot (1 - x(\text{CTAB})) + k(\text{CTAB}) \cdot x(\text{CTAB})$$

В даній системі змішаних міцел Бридж-35— ЦТАБ сумарна концентрація ПАР постійна та дорівнює 0,001 моль/л.

$$k(\text{nonionic}) = 4,45 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k(\text{CTAB}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k(\text{mixed})1 = 4,45 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,0000) + 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0000 = 0,000445 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k(\text{mixed})2 = 4,45 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,0125) + 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0125 = 0,000439 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k(\text{mixed})3 = 4,45 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,0255) + 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0255 = 0,000434 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

$$k(\text{mixed})4 = 4,45 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,0387) + 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0387 = 0,000428 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

ВИСНОВКИ

Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на кінетику органічних реакцій є важливою областю досліджень у фізичній хімії. Дослідження цієї області дозволяє нам відповісти на питання щодо потенціала розробки нових методів для регулювання швидкості хімічних реакцій та вивчення їх механізмів.

Цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) є широко поширеною поверхнево-активною речовиною, яка використовується в різних галузях промисловості та науки. Дослідження його впливу на швидкість хімічних реакцій, в тому числі лужного знебарвлення бромфенолового синього, можуть привести до розробки нових методів застосування ЦТАБ.

В цілому, ЦТАБ є ефективним способом уповільнення лужного знебарвлення бромфенолового синього. Це пов'язано з тим, що дана ПАР збільшує площу поверхні, на якій може адсорбуватися барвник, і стабілізує комплекс барвника з лугом.

В експериментальній частині було проведено дослідження, ціллю якого було, визначення залежностей констант швидкостей реакції знебарвлення бромфенолового синього від концентрації неіонних, катіонних та змішаних міцел ПАР.

Для індивідуальних міцел ПАР, таких як Тритон X-100, Бريدж-35, ЦТАБ, було примінено модель Пішкевича, були знайдені його параметри, порахована теоретична константа швидкості реакції, яку ми порівняли з отриманими експериментальними даними. Отримали високий коефіцієнт кореляції в кожному випадку. Тому можна сказати, що для індивідуальних міцел залежність констант швидкостей від концентрацій ПАР описується задовільно, в більшості випадків теоретичне значення дуже близьке до отриманого експериментально.

Також були проведені розрахунки для систем змішаних міцел, а саме Тритон X-100 — ЦТАБ та Бريدж-35 — ЦТАБ. Перевірили, чи підпорядковується константа швидкості у системах змішаних міцел адитивній

схемі. Проаналізувавши отримані результати, можна зробити висновок, що правило адитивності майже не виконується в даних система, бо різниця між експериментальними та теоретичними значеннями дуже помітна. Можна сказати, що сповільнення більш сильне в системах, хоча концентрація ЦТАБ не висока. Виходячи з цього, ЦТАБ в сумішах більш активний.



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Thermodynamics of micellization of hexadecyltrimethylammonium bromide in propylene glycol-water mixture: A conductivity study Aleksandra Janosevic-Lezaic; Nikola Paunovic; Natasa Pejic in *Facta universitatis - series: Physics, Chemistry and Technology* vol. **2014**, 12(1) 17-26.
2. Хімія барвників: Навчальний посібник. укл.: Ягодинець П. І., Скрипська О. В., Андрійчук Ю. М. Чернівці, 2019, 92.
3. Лагута А. М. Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах. Дисертація на здобуття наук. ступ. кандид. хім. наук за спец. 02.00.04 – фізична хімія, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2019.
4. Garcia-Rio, L., Leis, J. R., Mejuto, J. C., Navarro-Vazquez, A., Perez-Juste, J., Rodriguez-Dafonte, P. Basic hydrolysis of crystal violet in β -cyclodextrin/surfactant mixed systems. *Langmuir*. 2004, 20, 606-613.
5. Buurma, N. J.; Herranz, A. M.; Engberts, J. B. The nature of the micellar Stern region as studied by reaction kinetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1, 113–120.
6. Micheau, J. C.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K. Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (9), 2420–2425.
7. Богданова, Л. М. Взаємодія барвників з макроциклічними реагентами у водних розчинах. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2011.
8. Рощина, Е. В.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) Влияние неионогенных и анионных ПАВ. *Вісник Харківського національного університету*, Серія: "Хімія" **2013**, 22 (45), 119–127.

9. Рощина, К. В. Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2015.
10. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. *Вісник Харківського національного університету*, Серія: "Хімія" **2014**, 24 (47), 19–30.
11. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой. *Вісник Харківського національного університету*, Серія: "Хімія" **2017**, 28 (51), 96–103.
12. Фарафонов, В. С. Локалізація та гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання. Дисертація, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, 2018.
13. Tascioglu, S. Micellar solutions as reaction media. *Tetrahedron* **1996**, 52 (34), 11113–11152.
14. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 2013.
15. Чейпеш, Т. А.; Таранец, Ю. В.; Мчедлов-Петросян, Н. О. Кинетика щелочного гидролиза дилаурилфлуоресцеина в водно-этанольной смеси и мицеллярном растворе цетилтриметиламмоний бромида. *Вісник Харківського національного університету*, Серія: "Хімія" **2014**, 23 (46), 5–13.
16. Buurma, N. J.; Herranz, A. M.; Engberts, J. B. The nature of the micellar Stern region as studied by reaction kinetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 1, 113–120.
17. Bunton, C. A.; Carrasco, N.; Huang, S. K.; Paik, C. H.; Romsted, L. S. Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (17), 5420–5425.

18. Hiskey, C. F.; Downey, T. A. The colloid error of indicators. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58(10), 835–840.
19. Blandamer, M. J.; Burgess, J.; Cottrell, M. R.; Hakin, A. W.; Horn, I. M.; Sanchez, F. Kinetics of reaction between bromophenol blue and hydroxide ions in aqueous salt solutions at 298.15 K. Application of Pitzer's equations for ionic activity coefficients to kinetic salt effects. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* **1989**, 85 (7), 1809–1819.
20. 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. *Int. J. Chem. Kin.* **2019**, 51 (2), 83–94.
21. Bunton, C. A.; Carrasco, N.; Huang, S. K.; Paik, C. H.; Romsted, L. S. Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (17), 5420–5425
22. Лагута, А. Н.; Ельцов, С. В. Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. *Вісник Харківського національного університету, Серія: "Хімія"* **2016**, 26 (49), 45–57.
23. Brinchi, L.; Di Profio, P.; Germani, R.; Marte, L.; Savelli, G.; Bunton, C. A. Micellar SN2 Reaction of Methyl Naphthalene-2-Sulfonate and Its 6-Sulfonate Derivative: Effect of the Negative Charge. *J. Coll. Interf. Sci.* **2001**, 243 (2), 469–475.
24. Єльцов, С. В.; Рощина К. В. Кінетика реакцій у розчинах: методичні рекомендації до лабораторних робіт з курсу “Нерівноважна термодинаміка та кінетика реакцій у розчинах”. Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2013**, 31–38.