

Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

На правах рукописи

Рощина Екатерина Владимировна

УДК 544.4+541.182

**Мицеллярные эффекты в кинетике реакций нуклеофильного
присоединения к карбониевым ионам трифенилметановых красителей**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Ельцов С. В.

Харьков – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
РАЗДЕЛ 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	14
1.1 Физико-химические свойства водных растворов поверхностно-активных веществ	14
1.2 Обзор факторов, влияющих на реакционную способность в мицеллярных растворах ПАВ	20
1.2.1 Эффект среды	21
1.2.2 Эффект концентрирования и специфическая ориентация реагентов в мицеллах	24
1.2.3 Влияние добавок электролитов на скорость реакции	25
1.3 Кинетические модели реакций в мицеллярных растворах	28
1.3.1 Модель Березина	28
1.3.2 Модель Менгера–Портного	29
1.3.3 Кооперативная модель Пишкевича	31
1.3.4 Псевдофазная ионообменная модель	33
1.4 Реакции нуклеофильного присоединения в мицеллярных средах	36
1.5 Постановка задачи и выбор систем для исследования	37
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Аппаратура и материалы	39
2.1.1 Приборы	39
2.1.2. Посуда	40
2.1.3. Реактивы	40
2.1.3.1 Поверхностно-активные вещества	40
2.1.3.2 Индикаторные красители	41
2.1.3.3 Растворители, другие реактивы и компоненты буферных растворов	42
2.2 Методика синтезов, приготовления растворов и измерений	42

2.2.1 Синтез <i>n</i> -нитрофенилпальмитата.....	42
2.2.2 Синтез нитрофенолового малинового	43
2.2.3 Методика измерений и приготовления растворов	44
2.2.4 Рентгеноструктурный анализ	46
2.3 Кинетические измерения и обработка данных.....	46
2.3.1 Определение констант скорости обесцвечивания фенолфталеина.....	50
2.3.2 Определение констант скорости омыления <i>n</i> -нитрофенилпальмитата ...	55
2.4 Оценка гидрофобности красителей, использованных в работе	59
РАЗДЕЛ 3 МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИД ИОНА К КАТИОННЫМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ	62
3.1 Константа скорости реакции в воде для катионных красителей.....	62
3.2 Влияние неионогенных и катионных ПАВ, а также их смесей на скорость обесцвечивания катионных красителей	65
3.3 Влияние анионных ПАВ, а также их смесей с неионогенными ПАВ на скорость щелочного обесцвечивания катионных красителей.....	70
3.4 Анализ спектров поглощения катионных красителей при различных концентрациях ДСН	73
3.5 Влияние цвиттерионного ПАВ и добавок индифферентных электролитов на скорость обесцвечивания катионных красителей.....	75
3.6 Анализ кинетических данных катионных красителей в мицеллярных растворах ПАВ различного типа.....	79
3.8 Влияние бромида натрия на скорость реакции катионных красителей с гидроксид ионом	92
3.9 Выводы по разделу 3	94
РАЗДЕЛ 4 МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА <i>n</i> -НИТРОФЕНИЛПАЛЬМИТАТА	96
4.1 Влияние мицелл ПАВ различного типа на константу скорости реакции щелочного гидролиза <i>n</i> -нитрофенилпальмитата	96
4.2 Выводы по разделу 4	102

РАЗДЕЛ 5	ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОННЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ГИДРОКСИД ИОНОМ	104
5.1	Анионные трифенилметановые красители как зонды для исследования кинетических эффектов в мицеллярных системах.....	104
5.2	Влияние мицеллярных растворов ПАВ на скорость присоединения гидроксид иона к фуксину кислому и бромфеноловому синему.....	106
5.2.1	Константы скорости реакций обесцвечивания фуксина кислого и бромфенолового синего в воде	106
5.2.2	Влияние мицеллярных ПАВ различного типа на скорость реакции обесцвечивания фуксина кислого и бромфенолового синего.....	108
5.2.3	Анализ спектров поглощения фуксина кислого и бромфенолового синего в растворах ПАВ различного типа	116
5.3	Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом	118
5.4	Сравнение кинетических данных анионных красителей в различных мицеллярных средах.....	130
5.4	Выводы по разделу 5.....	134
РАЗДЕЛ 6	КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ С ГИДРОКСИД ИОНОМ 3,3',5,5'-ТЕТРА-НИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА	136
6.1	Исследование структуры нитрофенолового малинового	136
6.2	Кинетические и спектральные характеристики НФМ	140
6.3	Нитрофеноловый малиновый в органических растворителях.....	147
6.4	Изучение раствора НФМ с использованием масс-спектрометрии	155
6.5	Выводы по разделу 6	159
ВЫВОДЫ		161
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....		163
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ		185

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БЗ	– бриллиантовый зеленый;
БФС	– бромфеноловый синий;
ДБУ	– 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7;
ДМДАПС	– 3-(<i>N,N</i> -диметилдодециламоний)-пропансульфонат;
ДМСО	– диметилсульфоксид;
ДСН	– додецилсульфат натрия;
ККМ	– критическая концентрация мицеллообразования;
КФ	– кристаллический фиолетовый;
МЗ	– малахитовый зеленый;
НФМ	– нитрофеноловый малиновый (3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеин);
ПАВ	– поверхностно-активное вещество;
ПНФП	– <i>n</i> -нитрофенилпальмитат;
ТХ-100	– Тритон X-100;
ФК	– фуксин кислый;
ФО	– фуксин основной;
ФФ	– фенолфталеин;
ЦТАБ	– цетилтриметиламмоний бромид;
ЭДС	– электродвижущая сила;
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс;
A_0	– начальное оптическое поглощение раствора;
A_t	– оптическое поглощение в момент времени t ;
A_∞	– оптическое поглощение при достижении равновесия;
c_i	– аналитическая концентрация i -го вещества;
c_0	– начальная концентрация вещества;
c_∞	– концентрация при достижении равновесия;
c_t	– концентрация в момент времени t ;

c_i^m	– концентрация i -го компонента в мицеллярной псевдофазе;
c_i^w	– концентрация i -го компонента в водной фазе;
$[D_n]$	– общая концентрация ПАВ, приходящаяся на мицеллы;
$[D]_T$	– общая концентрация ПАВ в растворе;
E	– коэффициент молярного поглощения;
$E_{\max}$	– коэффициент молярного поглощения, отвечающий максимуму полосы поглощения;
e	– заряд электрона;
F	– число Фарадея;
f_i^m	– концентрационный коэффициент активности солюбилизированной мицеллами i -й частицы;
f_i^w	– концентрационный коэффициент активности i -й частицы в водной фазе;
H_2R	– нейтральная форма красителя;
HR^-	– моноанион красителя;
R^{2-}	– дианион красителя;
R^+	– катион красителя;
I	– ионная сила раствора;
$[i]$	– равновесная концентрация i -й частицы в растворе;
$[i]_0$	– начальная концентрация i -й частицы в растворе;
$[i]_m$ и $[i]_w$	– равновесные концентрации i -й частицы в мицеллярной и водной фазах, соответственно;
K	– константа равновесия реакции;
K_{ai}	– термодинамическая константа i -й ступени диссоциации;
K_D	– константа диссоциации каталитической мицеллы;
K_i	– константа связывания i -й частицы мицеллярной фазой;
K_X^Y	– константа ионообменного равновесия на поверхности мицелл;
k'	– константа скорости реакции псевдопервого порядка;
k_i	– константа скорости i -й реакции;

k_{obs}	– наблюдаемая экспериментально константа скорости реакции;
k_w	– константы скорости реакции в воде;
k_m	– константы скорости реакции в мицеллярной псевдофазе;
l	– длина светопоглощающего слоя, см;
$[M]$	– концентрация мицелл в растворе;
N_{aggr}	– число агрегации;
n	– параметр кооперативности;
P_i	– коэффициент распределения i -ой частицы между двумя фазами;
pH	– показатель активности ионов водорода;
R	– универсальная газовая постоянная;
$R^\ddagger$	– радиус активированного комплекса;
r_i	– радиус i -й частицы;
T	– абсолютная температура, K;
t	– время, с; температура °C;
z_i	– заряд i -го иона;
V_m	– мольный объем ПАВ;
β	– доля противоионов, связанных с мицеллой;
γ_i	– коэффициент активности переноса i -й частицы из воды в мицеллярную фазу;
ε	– относительная диэлектрическая проницаемость растворителя;
λ	– длина волны, нм;
λ_{max}	– длина волны, отвечающая максимуму полосы поглощения;
μ_i	– дипольный момент i -й молекулы;
ν	– частота световой волны, см ⁻¹ ; скорость реакции;
Ψ	– разность потенциалов фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Одной из задач современной физической химии является управление протеканием химических процессов в растворах. В последнее время для этого активно используются организованные растворы, основным типом которых являются мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Под организованными средами понимают прозрачные, оптически изотропные растворы, в которых объемная фаза растворителя содержит наноразмерные частицы, образующие свою собственную псевдофазу [1, 2]. Присутствие в таких системах наноразмерных агрегатов (мицелл) приводит к изменению как равновесных, так и кинетических характеристик химических реакций. Это происходит благодаря связыванию реагентов мицеллярной псевдофазой с последующей их локализацией в среде, свойства которой могут значительно отличаться от характеристик объемной водной фазы. Свойства связанных реагентов в таком случае изменяются под влиянием микроокружения, отличного по свойствам от растворителя. Занимая меньше одного процента от общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом менять характер протекания различных процессов. Подобное влияние на процессы оказывают водно-органические смеси с большим содержанием органического компонента или неводные растворители.

Основными факторами, определяющими изменение скорости реакции в присутствии мицелл ПАВ, являются: концентрирование одного или всех реагентов в слое Штерна на поверхности мицелл с их специфической ориентацией; низкая диэлектрическая проницаемость, а также высокая ионная сила раствора в месте их локализации в сравнении с водной фазой. Влияние этих общих факторов на скорость реакции, протекающей в растворе в присутствии мицелл, тесно связано как со свойствами реагентов и видом ПАВ, так и с присутствием в растворе добавок инертных веществ, к примеру, солей или органических растворителей. На сегодняшний день для описания мицеллярных эффектов в кинетике реакций в растворах разработаны определенные кинетические модели, которые, однако, не

имеют универсальной применимости. То есть, интерпретация механизма влияния мицеллярной среды на скорость реакций остается актуальной проблемой.

В настоящее время в качестве универсальных зондов для изучения свойств организованных растворов и особенностей их влияния на равновесные и кинетические характеристики прохождения реакций широко используются индикаторные красители, в частности, трифенилметанового ряда. Одной из наиболее используемых с этой целью реакций, в том числе в мицеллярных средах, является реакция присоединения гидроксид иона к карбониевому иону, который образуют в растворах указанные красители. Поскольку протекание этой реакции приводит к исчезновению интенсивной окраски раствора, она получила название реакции обесцвечивания. Несмотря на то, что реакция обесцвечивания трифенилметановых красителей была первой реакцией, скорость которой была изучена в присутствии мицелл ПАВ, в литературе отсутствуют данные о систематических исследованиях ее кинетики, которые бы охватывали как различные красители, так и поверхностно-активные вещества различных типов. Таким образом, изучение закономерностей влияния свойств трифенилметановых красителей и поверхностно-активных веществ различного типа на кинетику реакции обесцвечивания является актуальной задачей.

Связь работы с научными программами, планами, темами

Проведенное исследование является частью плановых научно-исследовательских программ кафедры физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина в рамках госбюджетной темы: «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі», № госрегистрации 0112U008338.

Цель и задачи исследования

В настоящей диссертации была поставлена **цель**: установить основные закономерности влияния мицеллярных растворов ПАВ различного типа и добавок индифферентных электролитов на скорость реакции нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбониевым ионам трифенилметановых красителей различного

зарядного типа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. При помощи спектрофотометрического метода определить константы скорости реакции обесцвечивания для ряда катионных и анионных трифенилметановых красителей в мицеллярных системах различного типа.
2. Произвести поиск, и, в случае необходимости – синтез красителей трифенилметанового ряда, для которых кинетика реакции обесцвечивания в мицеллярных средах ранее не изучалась.
3. Установить характер влияния мицеллярных систем ПАВ различного типа на константы скорости реакции обесцвечивания исследуемых красителей.
4. Исследовать влияние добавок индифферентных электролитов на скорость протекания реакций присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям в мицеллярных средах.
5. Исследовать влияние мицеллярных растворов ПАВ на скорость протекания щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата.

Объект исследования – реакции присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям в растворах мицеллярных ПАВ.

Предмет исследования – характер влияния мицеллярных систем ПАВ различного типа на скорость протекания реакции нуклеофильного присоединения гидроксильного иона к трифенилметановым красителям.

Методы исследования – для определения констант скорости реакций была использована спектрофотометрия, для определения рН растворов – потенциометрия. Структура 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина (НФМ) была исследована при помощи спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также масс-спектрометрии (электроспрей-ионизация).

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния мицеллярных ПАВ различного типа на скорость реакции присоединения гидроксильного иона, как к катионным трифенилметановым красителям (кристаллический фиолетовый

(КФ), малахитовый зеленый (МЗ), бриллиантовый зеленый (БЗ), фуксин основной (ФО)), так и к анионным (фуксин кислый (ФК), бромфеноловый синий (БФС), фенолфталеин (ФФ), 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеин).

2. В результате проверки применимости модели мицеллярного катализа Пишкевича к изучаемым системам показано, что значения параметров этой модели, которые получаются из зависимости констант скорости реакции от концентрации ПАВ, не соответствуют их физическому смыслу. Зависимости констант скорости от концентрации ПАВ объяснено распределением красителя между водой и мицеллярной фазой, с учетом электростатических и гидрофобных взаимодействий, а также ионным обменом анионов в слое Штерна мицелл.

3. Впервые систематически исследовано влияние добавок индифферентных электролитов на константы скорости присоединения гидроксид иона к катионным индикаторным красителям в мицеллярных средах.

4. Предложено использование 3,3',5,5'-тетранитросульфоталеина, как анионного зонда в мицеллярных средах. Исследованы кинетические закономерности реакции этого красителя с гидроксид ионом и его кислотно-основные свойства.

Практическое значение полученных результатов

1. Обобщения зависимостей констант скорости реакции обесцвечивания от свойств как красителей, так и ПАВ, позволяют прогнозировать изменение скорости этих реакций при переходе от воды к мицеллярным средам, что дает возможность сделать более рациональным их использование в качестве зондов для изучения других систем.

2. Установлено, что реакция присоединения гидроксид ионов к аниону 3,3',5,5'-тетранитросульфоталеина активно протекает при взаимодействии красителя с водой. Это явление может быть использовано как тест на присутствие воды, которая находится даже в следовых количествах в органических растворителях.

3. Показано, что управление скоростью реакции в мицеллярных средах можно обеспечить добавлением индифферентных электролитов.

4. По результатам экспериментальной работы подготовлены лабораторные работы для практикума по спецкурсу «Неравновесная термодинамика и кинетика реакций в водных растворах», преподаваемого студентам 4 курса химического факультета ХНУ имени В.Н.Каразина.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном выполнении всего комплекса экспериментальной работы, обработке полученных данных, обобщении и обсуждении результатов исследования. Автор также принимал участие в формулировании выводов и написании научных работ.

Постановка задач исследования, обсуждение результатов и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем, к.х.н., доц. С. В. Ельцовым, а также д.х.н., проф. Н. О. Мчедловым–Петросяном.

Автор выражает благодарность н.с. С.В. Шеховцову (кафедра физической химии, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина) за синтез и очистку гемини ПАВ16-4-16 и *n*-нитрофенилпальмитата, а также за помощь синтеза 3,3',5,5'-тетранитросульфоталеина; А. С. Зозуле (Friedrich-Alexander Erlangen-Nürnberg University, Germany) за снятие спектров ЯМР и электроспрей-спектров; И. В. Омельченко и д.х.н., проф. О. В. Шишкину (НТК «Институт монокристаллов») за проведение рентгеноструктурного анализа.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты работы были представлены на международных и украинских конференциях: IV, V, VI, VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харьков, 2012 г., 2013 г., 2014 г., 2015 г.); XIII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Киев, 2012 г.); XIV Міжнародній конференції «Сучасні проблеми хімії» (Киев, 2013 г.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львов, 2013 г.); VI Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецк, 2013 г.); VIII Всероссийской конференции с участием молодых ученых по химии «Менделеев - 2014» (Санкт-Петербург, 2014 г.); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та

студентів з актуальних питань хімії (Харьков, 2014 г.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одесса, 2014 г.).

Публикации

Основные результаты работы изложены в 17 публикациях, из которых 6 статей в специализированных научных журналах: Вестник Харьковского национального университета (3 статьи), Украинский химический журнал (1 статья), Journal of Molecular Liquids (1 статья), Coloration Technology (1 статья) и 11 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы

Работа изложена на 187 с., состоит из введения, 6 разделов, выводов, списка использованных литературных источников (205 наименований), содержит 83 рисунка и 23 таблицу. В литературном обзоре (раздел 1) рассмотрены основные физико-химические особенности водных растворов ПАВ, а также основные модели мицеллярного катализа для бимолекулярных реакций. Во втором разделе описана экспериментальная часть работы. Третий раздел посвящен изучению влияния мицеллярных растворов на основе ПАВ на скорость реакции присоединения гидроксильного иона к катионным трифенилметановым красителям (кристаллическому фиолетовому, малахитовому зеленому, бриллиантовому зеленому и фуксину основному). В четвертом разделе описаны особенности протекания реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата (ПНФП) в различных мицеллярных средах. Пятый раздел содержит информацию об особенностях протекания реакции щелочного обесцвечивания анионных трифенилметановых красителей (бромфенолового синего, фуксина кислого и фенолфталеина). В шестом разделе описаны кислотно-основные свойства и кинетические закономерности реакции присоединения гидроксид иона к 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеину.

РАЗДЕЛ 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Физико-химические свойства водных растворов поверхностно-активных веществ

Молекулы ПАВ являются амфифильными веществами, т. е. содержат как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Структуры ионных ПАВ можно представить как RX , где R – углеводородная цепочка, содержащая 8 – 18 атомов углерода в виде алкильных или ароматических радикалов или же прочих типов гидрофобного остатка, а X – гидрофильная группа [3–6]. В зависимости от природы группы X , поверхностно-активные вещества классифицируют как анионно- и катионно-активные. В анионных ПАВ гидрофильная часть содержит такие группы, как сульфат, сульфонат, фосфат или карбоксилат. Например: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^-\text{M}^+$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^-\text{M}^+$, и т.д. (где M^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ и т.д., $n = 7 - 17$). Типичным представителем этой группы является додецилсульфат натрия (ДСН) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$. В катионных ПАВ гидрофильная часть в общем случае представляет собой четвертичный аммониевый ион, пиридиниевую или фосфониевую группу. Примерами таких ПАВ являются: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{B}^-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^+\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{B}^-$, и т.п. (где B^- : Cl^- , Br^- , OH^- , и т.д.; $n = 7 - 17$). Типичным катионным ПАВ является цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$. Структуры неионогенных ПАВ также можно представить общей формулой RX , где X в общем случае представляет собой полиоксиэтиленовый остаток, являющийся электронейтральным. Примером такого соединения является полиоксиэтилен(23)додеканол (Бридж-35). Особую группу составляют цвиттер-ионные ПАВ, которые содержат как катионные, так и анионные головные группы [7]. Для поверхностно-активных веществ характерен ряд специфических особенностей:

а) адсорбция и ориентация молекул ПАВ на поверхности раздела фаз и, как следствие, понижение поверхностного натяжения в растворах;

б) выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ способны образовывать мицеллы;

в) солюбилизация водонерастворимых веществ как внутри, так и на поверхности образовавшихся мицелл [8].

При внесении в водный раствор коллоидных ПАВ из-за гидрофобного взаимодействия у поверхностно-активных молекул и ионов появляется тенденция к спонтанной агрегации, в результате которой формируются термодинамически стабильные более крупные частицы коллоидных размеров. При низких концентрациях ПАВ образуют истинные растворы, но по достижению их определенной концентрации, происходит агрегация (число агрегации, обозначаемое N_{aggr} , может варьироваться от 20 до 100, в зависимости от условий) с формированием мицелл. Мицеллы формируются путем самопроизвольного диспергирования ($\Delta G_{дисп} < 0$) в воде. Минимальное значение концентрации, при которой начинается формирование мицелл, называется критическая концентрация мицеллообразования [5].

Движущей силой агрегации молекул ПАВ являются гидрофобные эффекты между углеводородными цепями. Укрупнению мицеллярных агрегатов, т. е. отделению ПАВ в виде макрофазы препятствуют гидратация гидрофильных групп, стерические факторы, снижение энтропии и электростатическое отталкивание головных групп в случае ионных ПАВ. Таким образом, мицеллы не объединяются с образованием однородной фазы, но при этом, равномерно распределяются в водной среде с образованием мицеллярной псевдофазы [4].

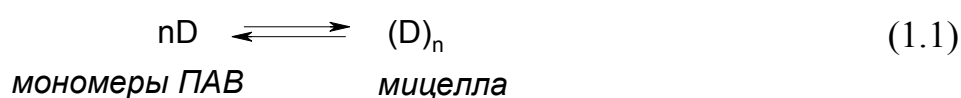
Для мицеллярных растворов характерно существование динамического равновесия с объемной фазой. Внутренняя конверсия между мицеллами и раствором молекул ПАВ является обратимым процессом, происходящим в течение нескольких миллисекунд. Время образования и распада мицеллы порядка 10^{-3} с, а среднее время пребывания мономера ПАВ в мицелле составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с.

Мицеллы находятся в постоянном процессе формирования и распада, и это нужно принимать во внимание при интерпретации изменения скорости реакций, вызванного их влиянием. Это означает, что реагенты в относительно медленных

реакциях, происходящих внутри мицелл, испытывают постоянное хаотичное изменение окружения. Мономеры ПАВ проникают в мицеллы снаружи из раствора и одновременно выделяются обратно в раствор. При этом мицеллы сами по себе разрушаются в одном и снова образуются в другом месте раствора, пока происходит реакция [9].

Разработано несколько теорий мицеллообразования. Согласно псевдофазной модели, мицеллообразование рассматривается как процесс, аналогичный фазовому переходу, при котором происходит резкий переход от молекулярно-дисперсного состояния ПАВ в растворителе к ассоциированному в мицеллы ПАВ при концентрациях выше ККМ. Мицеллы рассматриваются как предельно высокодисперсная фаза (мицеллярная псевдофаза), а ККМ – как такая концентрация, при которой химический потенциал ПАВ в растворе становится равным химическому потенциалу этого вещества, ассоциированного в мицеллы. Эта модель удобна для описания ряда макроскопических свойств растворов ПАВ и их зависимостей от концентрации, однако она не позволяет определять размер и форму мицелл.

В квазихимической модели мицеллообразование рассматривается как обратимое динамическое равновесие, подчиняющееся закону действия масс:



Каждое ПАВ имеет свое определенное значение ККМ при данной температуре. Чем короче углеводородная цепь, тем выше ККМ. Кроме того, ККМ каждого ПАВ зависит от химического состава раствора, в котором происходит мицеллообразование. Для ионных ПАВ факторы, минимизирующие электростатическое отталкивание между гидрофильными частями (т.е. головными группами мицелл), способствуют мицеллообразованию. Противоионы, будучи противоположно заряженными, притягиваются мицеллярными головными группами и заряд нейтрализуется. Таким образом, увеличение концентрации противоионов уменьшает

значения ККМ. Для неионогенных ПАВ мицеллообразованию способствует увеличение температуры, что препятствует гидратации их гидрофильных групп.

Появление мицелл обнаруживается по изменению зависимости физического свойства раствора от концентрации поверхностно-активного вещества. Примерами таких свойств являются: электрическая проводимость, ЭДС, вязкость, плотность и т.д. Энегия Гиббса процесса образования мицелл, $\Delta G_{\text{миц}}$, связана с критической концентрацией мицеллообразования соотношением:

$$\Delta G_{\text{миц}} = RT \ln(\text{ККМ}), \quad (1.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, K .

Мицеллы ионных ПАВ образуются лишь при достижении и превышении определенной критической температуры, называемой точкой (а точнее – областью) Крафта. Она имеет значение, несколько меньшее, чем температура плавления твердого ПАВ – поскольку гидратация облегчает процесс плавления. В случае неионогенных ПАВ, представляющих собой жидкости или пастообразные вещества, точка Крафта отсутствует, а потому уже при низких температурах они хорошо растворяются в воде. При повышении температуры происходит снижение растворимости, при этом происходит дегидратация оксиэтиленовых цепей ПАВ и визуально наблюдается помутнение раствора, а также возможно расслоение фаз. Значение температуры, при которой происходит данный процесс, называется точкой помутнения.

В водных растворах мицеллы имеют различную форму [4, 10, 11], но все они обладают общим свойством: гидрофильные группы, выступают наружу и находятся в контакте с молекулами воды, а углеводородные радикалы направлены вовнутрь и формируют гидрофобное ядро. Вот почему водные мицеллярные растворы можно описывать как дисперсия масла в воде (м/в, масло в данном случае представляет собой неполярное гидрофобное ядро).

Изучение размера, формы и заряда мицелл производилось, в основном, такими методами, как светорассеяние, диффузия, вискозиметрия, спектроскопия ЯМР, кондуктометрия и потенциометрия с применением ион-селективных электродов. Условно, мицеллы делятся на цилиндрические, типа Дебая; сферические, типа Хартли; пластинчатые, типа Мак-Бена. В реальных условиях, однако, мицелла не имеет правильной формы, а потому ее радиус не равен длине углеводородного радикала. Чаще всего ионные мицеллы состоят приблизительно из 50-100 ионов ПАВ. Полагают, что в разбавленных растворах их форма близка к сферической с наличием полярных групп на поверхности, а гидрофобных цепей – в центре.

Заряженные гидрофильные головные группы ионных ПАВ и некоторое количество ионов противоположного знака заряда (противоионов) формируют слой Штерна, в котором 60-70% мицеллярного заряда нейтрализованы. Остальные противоионы формируют диффузный слой Гуи-Чепмена. Таким образом, формируется двойной электрический слой на поверхности мицелл. Гидрофобное ядро мицеллы очень похоже на жидкий углеводород (рис. 1.1).

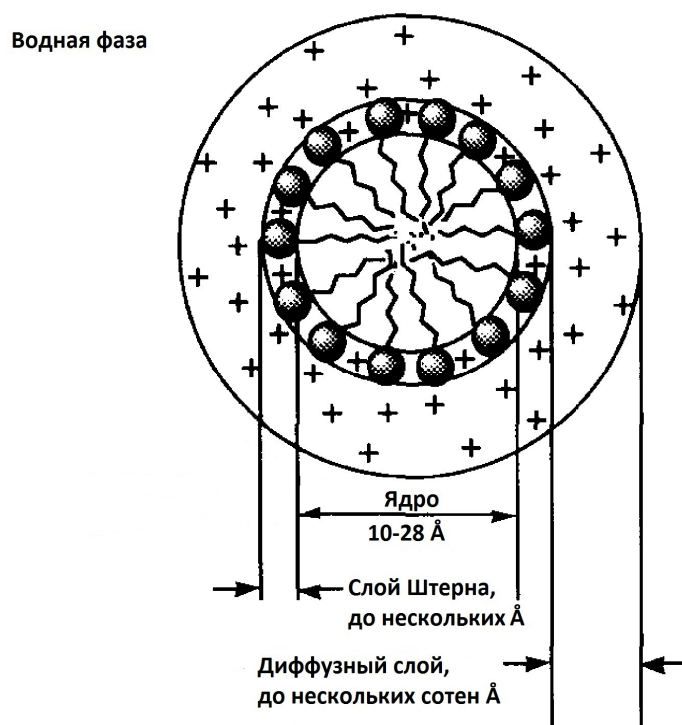


Рисунок 1.1 – Схема строения сферической мицеллы ионогенного ПАВ.

Поэтому мицеллы могут использоваться для извлечения неполярных и гидрофобных субстратов из водной фазы. В зависимости от своего строения солюбилизованный субстрат может занимать в мицеллах различное положение. Умеренно гидрофобные органические соединения локализованы преимущественно в гидрофильной части мицелл. В случае дифильных соединений их гидрофобная часть может находиться внутри мицеллы, а гидрофильная – в слое Штерна мицелл [12].

По некоторым оценкам сферические мицеллы цетилтриметиламмоний бромида ($N_{\text{aggr}} = 110$) имеют радиус 2.17 нм и толщину слоя Штерна в пределах 0.40 – 0.66 нм, для мицелл додецилсульфата натрия ($N_{\text{aggr}} = 64$) радиус и толщина слоя Штерна составляют 1.67 нм и 0.37 – 0.65 нм, соответственно [13].

В мицеллах неоиногенных ПАВ углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть, состоящая из сильно скрученных оксиэтиленовых цепочек, образует мантию. Радиус сферической мицеллы Тритон X-100 равен 5 нм.

Мицеллы цвиттерионных ПАВ представляют собой электрически нейтральные агрегаты, состоящие из гидрофобного ядра и гидратированной диполярной области. Поэтому свойства мицелл амфолитных ПАВ во многом идентичны неионным ПАВ, но все же занимают промежуточное положение между ионным и неионным ПАВ. Обширные исследования показали, что поведение мицелл цвиттерионных ПАВ подобно мицеллам катионных ПАВ, что выражается в предпочтительном связывании анионов, поскольку диполярная гидрофильная область цвиттерионных мицелл имеет более высокую плотность заряда катионного аммониевого центра нежели анионного (сульфатного или карбоксилатного) [14–16].

Современные представления о строении мицеллярных растворов коллоидных ПАВ описываются блочной моделью Фромхерца [17]. Согласно этой модели сферическая форма мицеллы ПАВ является результатом усреднения движений (поступательных, вращательных, колебательных) составляющих ее частей. В каждый достаточно короткий момент времени мицелла обладает плотноупакованной кубоидной структурой, собранной из блоков, причем углеводородные части в

определенной мере контактируют с водой. Вода в основном проникает в мицеллу на 1 – 2 метиленовые группы, то есть практически находится в слое Штерна. Таким образом, мицеллы ПАВ представляют собой пористые кластеры («деорганизованные ансамбли молекул ПАВ»), поверхность которых хорошо гидратирована водой.

Значение относительной диэлектрической проницаемости мицелл оценивается, как правило, по изменениям спектральных характеристик сольватохромных проб. Значение эффективной диэлектрической постоянной мицеллярной поверхности находится в пределах 30 – 40, а ионная сила в слое Штерна равняется 3 – 6 моль·л⁻¹ [3, 13]. Наиболее известным примером таких сольватохромных проб является индикатор Райхарда [18, 19]. Как зонды для исследования свойств микроокружения, в частности, о полярности, сольватохромные красители нашли широкое применение в исследованиях мицеллярных псевдофаз [20] и часто используются в комбинации с кинетическими исследованиями [21]. Для таких комбинированных исследований, стоит отметить, однако, что участки связывания реагента или реагентов могут существенно различаться от мест связывания сольватохромной пробы. Это может обуславливать противоречивость данных о свойствах мицеллярной псевдофазы, получаемых при помощи сольватохромных индикаторов.

1.2 Обзор факторов, влияющих на реакционную способность в мицеллярных растворах ПАВ

Скорость химических реакций, протекающих в растворах, зависит от многих факторов. Одним из них является присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегатов [8]. Явление изменения скорости реакций в присутствии мицелл ПАВ часто называют мицеллярным катализом. Хотя такое название и не является вполне корректным, однако оно прочно закрепилось в научной литературе, благодаря определённому сходству этого явления с механизмом действия ферментов [22].

Среди факторов, которые обеспечивают изменение скорости реакции в присутствии мицелл ПАВ, можно выделить:

а) концентрирование реагентов внутри или на поверхности мицелл с их специфической ориентацией (эффект концентрирования);

б) связывание реагирующих частиц мицеллярной псевдофазой с изменением свойств их локального микроокружения (эффект среды);

Также на скорость реакций могут влиять добавки инертных электролитов.

1.2.1 Эффект среды

К специфическим особенностям растворов ПАВ относят их способность растворять внутри мицелл малорастворимые в воде вещества [23]. При этом образуются термодинамически устойчивые изотропные растворы. Именно это является причиной резкого увеличения растворимости некоторых веществ при достижении ККМ в растворе ПАВ (явление солюбилизации). Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ вызывает увеличение растворимости пропорционально концентрации ПАВ, что связано в основном с ростом общего числа мицелл в единице объема. Факторы, влияющие на солюбилизацию также оказывают влияние на свойства мицелл (температура, присутствие посторонних неэлектролитов, концентрация противоионов) и, кроме того, солюбилизация осложнена влиянием на мицеллы самого солюбилизируемого вещества.

Солюбилизация веществ в мицеллярной псевдофазе приводит к установлению динамического равновесия растворенного вещества между мицеллами и водной фазой [9, 12, 24, 25]. Место локализации солюбилизированного вещества в мицелле определяют как электростатические, так и гидрофобные факторы. Поэтому как структура амфифила, так и структура растворенного вещества имеют большое значение в определении степени солюбилизации растворенного вещества мицеллами [26–33]. Чем более гидрофобным является субстрат, тем выше значение константы ассоциации его с мицеллами, и тем глубже наблюдается проникновение в мицеллу [34–36]. К примеру, ион нафталин-2-сульфоната локализуется

на два или три углеродных атома ближе к мицеллярной поверхности, нежели его метиловый эфир [37]. В то время как сульфированные *N*-алкил фенотиазины остаются возле мицеллярной поверхности, несulfированные проникают глубже в мицеллу, и при этом уровень погружения зависит от длины их алкильных цепей [38].

Мицеллярно-связанные полярные растворенные вещества находятся в основном в слое Штерна мицелл, а потому реакции полярных растворенных веществ вероятно, происходят именно в этой области. Если молекула имеет как полярный, так и гидрофобный конец, то полярная область ориентируется в направлении головных групп молекул ПАВ, тогда как другая часть молекулы вовлекается вместе с углеводородными хвостами внутрь мицеллы.

Для определения областей локализации органических солюбилизаторов в мицеллах применяются методы ЯМР-спектроскопии [33, 39], опыты с парамагнитным усилением релаксации [40], флуоресцентные методы [41], эксперименты с измерением времени жизни флуоресценции [42] и комбинированные эксперименты по время-разрешенному тушению флуоресценции и ЭПР [43–45]. Несмотря на сложности в интерпретации результатов таких исследований, на сегодня общепринято, что большинство солюбилизированных молекул предпочтительнее связываются с мицеллами в слое Штерна [33, 43, 45].

Когда реагенты солюбилизируются мицеллами их микроокружение изменяется. Можно считать, что солюбилизированные молекулы находятся в органической среде, в которой диэлектрическая проницаемость меньше, чем в воде. Качественно оценить влияние растворителя на скорость реакции позволяют правила Хьюза–Ингольда [18]:

а) повышение полярности растворителя увеличивает скорости реакций, в которых активированный комплекс имеет бóльшую плотность заряда, чем исходная молекула;

б) повышение полярности растворителя приводит к снижению скорости реакций, в которых активированный комплекс имеет меньшую плотность заряда, чем исходная молекула;

в) изменение полярности растворителя практически не будет влиять на скорость реакций, в которых при переходе от реагентов к активированному комплексу плотность заряда изменяется незначительно или остается постоянной.

Влияние диэлектрической проницаемости на константу скорости реакции между ионами описывается уравнением Скэтчарда [46]:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_A z_B e^2}{k_B T R^\ddagger} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (1.3)$$

где k и k_0 константы скорости реакции в среде с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ и 1 (т. е. в газовой фазе), соответственно;

z_A и z_B заряды реагирующих ионов;

$\epsilon_0 = 8.85410^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$;

k_B – константа Больцмана;

e – заряд электрона;

$R^\ddagger$ – радиус активированного комплекса, это расстояние можно считать равным сумме радиусов ионов.

Очевидно, что снижение диэлектрической проницаемости растворителя ускоряет реакции, протекающие между противоположно заряженными ионами, и замедляет реакции с участием одинаково заряженных частиц.

Скорость реакции между ионом А с зарядом $z_A e$ и нейтральной биполярной молекулой В с дипольным моментом μ_B описывается уравнением, полученным Лейдлером и Эйрингом [18]:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{z_A^2 e^2 N_A}{2RT} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_\ddagger} \right) - \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2} \right], \quad (1.4)$$

где k и k_0 – константы скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью равной ϵ и 1, соответственно;

r_A и r_B – радиус иона реагента и реагирующей молекулы, соответственно;

N_A – число Авогадро.

Из уравнения (1.4) следует, что снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения нейтральной молекулы должно приводить к незначительному ускорению реакции.

1.2.2 Эффект концентрирования и специфическая ориентация реагентов в мицеллах

Мицеллы могут как притягивать реакционноспособные ионы, так и отталкивать их, в зависимости от электрического заряда своих головных групп. Таким образом, мицеллы могут сближать солюбилизованные субстраты и реакционноспособные ионы или же держать их на дистанции, что, собственно, ускоряет или же замедляет реакцию [47]. Ускорение бимолекулярных реакций в присутствии мицелл зависит от степени связывания реагирующих противоионов с мицеллами. Реакции, как правило, происходят между солюбилизованным мицеллами субстратом и связанными в слое Штерна противоионами. Частота молекулярных столкновений возрастает вследствие близкого расположения двух реагирующих частиц в мицеллярной псевдофазе. В случаях, когда мицеллы солюбилизируют субстрат, но отталкивают противоионы или не взаимодействуют с ними эффективно, реагенты разделены, и в результате скорость реакции уменьшается. Степень замедления также зависит от того, как глубоко субстрат погружается в мицеллу [27, 48–51].

Взаимодействие с агрегатами ПАВ может сближать необходимые для реакции реагенты. Приводит ли это к увеличению скорости реакции или же нет – зависит от ряда факторов. Если реагенты находятся на одном и том же участке связывания, высокие скорости реакций в принципе, достижимы. Поэтому, константы скорости реакции в мицеллах могут быть выше или ниже, чем таковые в водной фазе. Если реагенты не расположены в одном и том же реакционном связывающем участке, это уменьшает скорости реакций [13]. Для понимания различных

вкладов в мицеллярный эффект, необходимо прежде всего разделить концентрационные эффекты и эффекты среды, после чего далее интерпретировать зависимости константы скорости.

1.2.3 Влияние добавок электролитов на скорость реакции

Солевые эффекты представляют собой явления изменения скорости химической реакции в растворе под действием электролитов. Ускорение реакции при добавлении соли в раствор называется положительным солевым эффектом, замедление – отрицательным эффектом. Солевые эффекты подразделяют на: первичный, когда влияние солей на скорость реакции определяется изменением коэффициентов активности реагентов, и вторичный, в том случае, когда добавление соли приводит к изменению эффективной концентрации одного из реагентов.

Природу солевого эффекта можно объяснить, основываясь на теории переходного состояния, согласно которой реакция между веществами А и В происходит через равновесное образование активированного комплекса $X^\ddagger$, который затем распадается на продукты реакции



В общем случае влияние среды на константу скорости химического процесса описывается уравнением [52]:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{RT} \left(\sum \Delta G_{solv,i} - \sum \Delta G_{solv,\ddagger} \right), \quad (1.7)$$

где k_0 – константа скорости процесса в среде, выбранной за стандарт;

$\sum \Delta G_{solv,i}$ – сумма энергии Гиббса сольватации исходных веществ;

$\sum \Delta G_{solv,\ddagger}$ – энергия Гиббса сольватации переходного состояния.

Уравнение (1.7) подходит для качественного объяснения природы солевых эффектов. При добавлении инертной соли происходит образование ионной атмосферы вокруг реагентов и активированного комплекса, что вызывает смещение равновесия образования переходного состояния в ту или иную сторону. В случае, когда добавка соли лучше стабилизирует переходное состояние, наблюдается положительный солевой эффект, если же при добавлении соли более стабильными будут становиться реагенты – отрицательный. Следующие случаи соответствуют положительному солевому эффекту: а) переходное состояние – ион, имеющий большую плотность заряда (большой заряд при небольшом эффективном радиусе), чем у исходных ионов; б) переходное состояние – диполь, имеющий больший дипольный момент, чем у молекул исходных веществ.

Количественное описание первичного солевого эффекта было дано Бренстедом (1922 г.) и Бьеррумом (1924 г.):

$$\ln k = \ln k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I} . \quad (1.8)$$

где k – константа скорости в реальном растворе;

k_0 – константа скорости в стандартных условиях в данном растворителе и при данной температуре;

A – константа теории Дебая-Хюккеля, $A = 1.825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$;

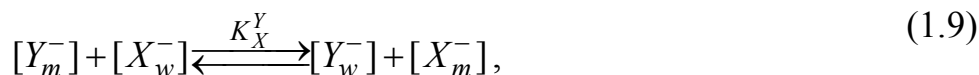
z_A и z_B – заряды реагирующих ионов;

I – ионная сила раствора.

Соотношение (1.8) носит название уравнения Бренстеда–Бьеррума [52]. Согласно ему, скорость процесса должна увеличиваться линейно с ростом величины $\sqrt{I}$ для реакций между ионами, имеющими одинаковый заряд. В случае же, когда ионы имеют противоположные заряды, должно наблюдаться такое же замедление реакции. Объяснение данному факту возможно следующее: сближение двух одинаково заряженных ионов облегчается, если присутствует ион противоположного знака заряда, к этому уравнению количественно сводится эффект так называемого

катионного катализа. Данное явление можно объяснить тем, что при вхождении катиона в координационную сферу аниона, происходит образование ионной пары, имеющей заряд меньший, чем каждый из ионов, которые ее образовали. Это приводит к уменьшению электростатического отталкивания частиц, что, в свою очередь, ускоряет реакцию [53–56].

Добавление инертного электролита в мицеллярные растворы ПАВ, как правило, влияет на скорость реакций. Когда к мицеллярным растворам добавляются соли, противоионы солей конкурируют с противоионами ПАВ и другими ионами этого же знака, уже присутствующими в растворе, за взаимодействие с ионными головными группами в слое Штерна. При исследовании мицеллярного влияния на кинетику реакций следует учитывать конкуренцию между противоионами (X) и другими ионами (Y) того же знака заряда на поверхности ионных мицелл. Например, для анионов этот процесс описывается схемой:



где K_X^Y – константа ионообменного равновесия на поверхности мицелл:

$$K_X^Y = \frac{[Y_w^-][X_m^-]}{[Y_m^-][X_w^-]}. \quad (1.10)$$

Ряд значений K_X^Y приведен в работах [57–62]. Солевые эффекты при наличии ионного обмена объясняются вытеснением, например, ионов H^+ ионами M^+ (например, Na^+) в слое Штерна мицелл анионных ПАВ, а также ионов OH^- ионами X^- (Cl^- , Br^- и т.п.) в слое Штерна мицелл катионных ПАВ. Изменение скорости реакции в этом случае описывается в рамках модели псевдофазного ионного обмена (ПИО) (см. пункт 1.3.4). Поверхностный потенциал ионных мицелл уменьшается с увеличением концентрации противоионов в растворе. Ионный обмен

происходит в зависимости от природы противоионов и головных групп, т.е., определяется относительным сродством противоионов к головным группам [63–65]. Когда добавляемые противоионы являются реагирующими, то после замещения наблюдается увеличение скорости реакции. И наоборот, когда добавляются инертные ионы, а реагирующими частицами являются противоионы ПАВ, то увеличение концентраций инертных ионов может вызвать ингибирование реакции, путем исключения реагирующих ионов с поверхности мицелл [66, 67].

Ингибирование мицеллярного катализа добавлением электролитов можно также интерпретировать с учетом изменения размера мицелл в присутствии солей. Присутствие солей увеличивает число агрегации (и следовательно, форму и размер) мицелл [10, 11]. Увеличение числа агрегации уменьшает количество мицелл и, как результат, каталитическая эффективность ПАВ уменьшается.

1.3 Кинетические модели реакций в мицеллярных растворах

1.3.1 Модель Березина

В соответствии с подходом Березина [3], раствор с концентрацией ПАВ выше ККМ можно считать двухфазной системой, состоящей из водной фазы и мицеллярной псевдофазы. Для бимолекулярных реакций реагенты (А и В) могут быть распределены между фазами, как показано на рис 1.2.

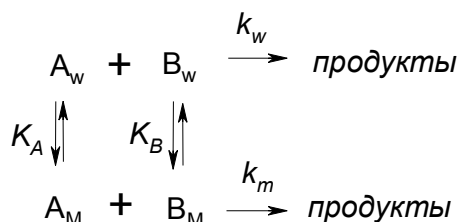


Рисунок 1.2 – Схема модели Березина для бимолекулярных реакций.

Количественное выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, которая протекает в соответствии со схемой (рис. 1.2), как в водной, так и в мицеллярной фазах между реагентами А и В, дано ниже:

$$k_{obs} = \frac{\{k_m P_A P_B [D_n] V_m + k_w (1 - [D_n] V_m)\}}{(1 + K_A [D_n])(1 + K_B [D_n])}, \quad (1.11)$$

где k_{obs} – наблюдаемая константа реакции второго порядка в водной мицеллярной системе;

$[D_n]$ – общая концентрация ПАВ, приходящаяся на мицеллы $[D_n] = [D]_T - \text{ККМ}$;

V_m – это мольный объем ПАВ;

$[D]_T$ – общая концентрация ПАВ в растворе;

$[D_n] V_m$ и $(1 - [D_n] V_m)$ представляют собой объемные доли мицеллярной и водной фаз, соответственно;

k_m и k_w являются константами скорости для реакции, происходящей в мицеллярной фазе и водной фазе, соответственно.

Константы связывания (ассоциации) K_i связаны со своими коэффициентами распределения P_i как: $K_A = (P_A - 1) V_m$ и $K_B = (P_B - 1) V_m$.

Для разбавленных растворов ПАВ, где объемная доля мицеллярной фазы мала (т. е. $[D_n] V_m \ll 1$), уравнение 1.11 принимает вид [68]:

$$k_{obs} = \frac{k_m P_A P_B [D_n] V_m + k_w}{(1 + P_A [D_n] V_m)(1 + P_B [D_n] V_m)} = \frac{k_m P_A P_B [D_n] V_m + k_w}{(1 + K_A [D_n])(1 + K_B [D_n])}. \quad (1.12)$$

1.3.2 Модель Менгера–Портного

Менгер и Портной [46, 69] предложили предравновесную кинетическую модель (ПКМ), которую также называют фазоразделительной (псевдофазной) моделью. Модель Менгера–Портного учитывает распределение только одного реагента (скажем, А) между мицеллярной и водной фазами (рис 1.3).

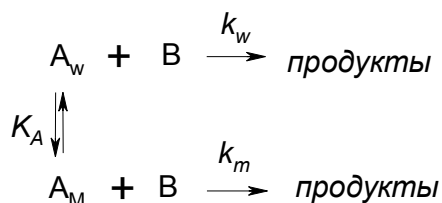


Рисунок 1.3 – Схема модели Менгера–Портного.

Из данной схемы следует уравнение для скорости реакции:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K_A [M]}{1 + K_A [M]}, \quad (1.13)$$

где K_A – константа ассоциации реагента А и мицеллы;

$[M]$ – это концентрация мицелл в растворе; $[M] = ([D]_T - \text{ККМ})/N_{aggr}$, где $[D]_T$ – общая концентрация ПАВ в растворе, N_{aggr} – число агрегации поверхностно-активного вещества. При умеренных концентрациях ПАВ можно полагать, что $[M] \approx [D]/N_{aggr}$;

Исходные допущения данной модели:

- а) субстрат не образует комплексов с мономером ПАВ;
- б) субстрат не нарушает процесс мицеллообразования;
- в) субстрат связывается с мицеллами в стехиометрическом соотношении 1:1;
- г) мицеллообразование происходит только при достижении ККМ, и не наблюдается при низких концентрациях ПАВ.

Бантон и Церичелли [70] указали, что обработка данных по уравнению (1.13), например, используя график зависимости $1/(k - k_w)$ от $1/C$, очень чувствительна к значениям ККМ, на которые может повлиять реакционная среда. Ими было предложено, что в случае замедления скорости поверхностно-активным веществом, необходимо принять значение $k_m \approx 0$ и в последующем использовать уравнение (1.14), что дает лучшую оценку константы связывания K_A .

$$k_{obs} = \frac{k_w}{1 + K_A C}. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) также можно использовать в линеализированном виде:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_w} + \frac{K_A C}{k_w}. \quad (1.15)$$

Для реакций псевдопервого порядка и модель Менгера–Портного, и подход Березина обычно дают достаточно четкие оптимизированные параметры.

1.3.3 Кооперативная модель Пишкевича

Пишкевичем в 1976 году была разработана кооперативная модель (рис. 1.4) для объяснения кинетического мицеллярного эффекта [71–73], по аналогии с ферментативным катализом. В соответствии с ней, молекулы субстрата (S) связываются с несколькими (n) мономерами ПАВ (D) с образованием каталитически активных мицелл ($D_n S$).

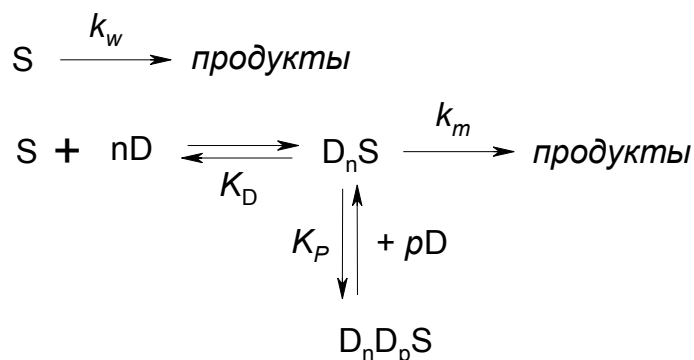


Рисунок 1.4 – Схема модели Пишкевича.

Очень часто в реакциях, катализируемых мицеллами, после достижения максимума скорость реакции уменьшается при более высоких концентрациях ПАВ. Чтобы объяснить влияние ПАВ, приводящее к замедлению скорости при достижении его больших концентраций, было введено понятие кинетически неак-

тивной мицеллы ($D_n D_p S$), формирующейся с последующей агрегацией молекул ПАВ. Данное явление сравнивалось с ингибированием субстрата в ферментативной реакции.

Из схемы, показанной на рис. 1.4, получено выражение для константы скорости второго порядка (k_{obs}) для бимолекулярной реакции:

$$k_{obs} = \frac{k_m [D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n + K_P [D]^n [D]^p} \quad (1.16)$$

где k_m – обычно принимается в качестве максимального или минимального значения константы скорости; K_D – константа диссоциации каталитической мицеллы, которая определяется выражением $K_D = [S][D]^n / [D_n S]$. При низких концентрациях ПАВ уравнение (1.16) превращается в уравнение (1.17):

$$k_{obs} = \frac{k_m [D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n} \quad (1.17)$$

При более высоких концентрациях ПАВ уравнение (1.16) превращается в

$$k_{obs} = \frac{k_m}{1 + K_P [D]^p} \quad (1.18)$$

или в линеализированном виде

$$\lg \left[\frac{k_m}{k_{obs}} - 1 \right] = \lg K_P + p \lg [D]. \quad (1.19)$$

Уравнение (1.17) использовалось многими исследователями [37–39]. Модель Пишкевича была успешно применена для описания зависимостей констант скорости реакций от концентраций ПАВ для трифенилметановых красителей в следующих работах [74–78]. Похожая модель также использовалась в других статьях [79–82].

1.3.4 Псевдофазная ионообменная модель

В псевдофазной ионообменной модели (ПИО), предложенной Ромстедом [25], мицеллярные поверхности рассматриваются как селективные ионообменные смолы, насыщенные противоионами.

Модель ПИО представляет собой, по существу, расширение модели ПКМ и поэтому содержит все допущения, используемые в модели ПКМ. Дополнительными предположениями теории являются:

а) мицеллярная поверхностная область считается подобной ионообменной смоле, в которой происходит процесс ионного обмена между ионами, находящимися в слое Штерна и в объемной фазе;

б) степень ионизации противоионов остается постоянной (то есть, происходит стехиометрический 1 : 1 ионный обмен) независимо от типа иона или концентрации ПАВ.

Основываясь на данных предположениях, можно вычислить локальные концентрации реакционноспособного противоиона в том случае, если известна константа равновесия его обмена. Эта локальная концентрация противоиона затем используется в сочетании с псевдофазной моделью, давая в итоге константы скорости второго порядка для интересующей нас бимолекулярной реакции. Как правило, конкуренция противоиона отражает, помимо прочего, энергию гидратации противоионов (чем более они гидратированы – тем хуже связываются).

В модели ПИО концентрации реагирующего аниона Y (анионный реагент), и инертного аниона X (противоион катионной мицеллы) в мицеллярной и водной

псевдофазе взаимосвязаны константой ионообменного равновесия (уравнения (1.9) и (1.10)).

Доля противоионов, связанных с мицеллой, β , и общие концентрации ионов в растворе $[X]_T$ и $[Y]_T$, можно представить как:

$$m_X + m_Y = \beta, \quad (1.20)$$

$$[X]_T = [X_w^-] + m_X[D_n], \quad (1.21)$$

$$[Y]_T = [Y_m^-] + m_Y[D_n], \quad (1.22)$$

где $[D_n] = [D]_T - KKM$;

$m_X = [X_m^-] / [D_n]$ и $m_Y = [Y_m^-] / [D_n]$.

Из уравнений (1.20) – (1.22) можно получить следующее уравнение:

$$m_Y^2 + m_Y \left\{ \frac{[Y]_T + K_X^Y [X]_T}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right\} - \frac{\beta [Y]_T}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0. \quad (1.23)$$

Величины m_Y при различном значении $[D_n]$ могут быть вычислены из уравнения (1.23) для известных значений K_X^Y и β . Эти значения m_Y могут быть впоследствии использованы для расчета k_m и K_A из уравнения (1.24), нелинейным методом наименьших квадратов

$$k_{obs} = \frac{k_m K_A \beta / V_m ([D]_T - KKM)}{\{K_A ([D]_T - KKM) + 1\} ([Y]_T + K_X^Y [X]_T)} + \frac{k_w}{K_A ([D]_T - KKM) + 1}. \quad (1.24)$$

где V_m – молярный объем реакции, равный, по некоторым оценкам, 0.15 и 0.68 л·моль⁻¹ для мицелл ЦТАБ и ТХ-100, соответственно [83].

При очень высоких значениях $[D]_T$, когда реагент полностью связан мицеллами, уравнение (1.24) упрощается и приобретает вид:

$$k_{obs} = \frac{k_m \beta / V_m}{[Y]_T + K_X^Y [X]_T} \quad (1.25)$$

Успех модели ПИО в общем подчеркивается возможностью предсказывать максимумы на графиках зависимости k_{obs} от $[D_n]$ в условиях эксперимента, что невозможно сделать при использовании модели ПКМ. Однако, модель ПИО неприменима при высоких концентрациях ионов, и когда конкурирующие ионы имеют слишком разное сродство к ионным мицеллам.

Хотя предположение о ионном обмене 1:1 (т. е. общее связывание противоиона остается постоянным) не верно для множества систем [84, 85], модель ПИО остается популярной в анализе бимолекулярных реакций, включающей в себя реакционноспособные противоионы. Дополнительной проблемой моделей для описания бимолекулярной кинетики является определение мицелярного объема и связанная с этим проблема того, что реакция не обязательно происходит во всем объеме агрегата [86].

Данная модель была применена в работе [87] к гидролизу *n*-нитрофенилбензоата в растворах мономерных и гемини катионных ПАВ. Также в работе [88] модель ПИО была применена к реакции щелочного гидролиза кристаллического фиолетового в присутствии цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ). Однако, как сообщалось авторами, значения константы скорости реакции КФ в мицелле катионного ПАВ составляло $2.97 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при значении константы скорости в воде $1.62 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что представляется маловероятным с точки зрения ускорения данной реакции при уменьшении полярности среды.

Таким образом, ни одна из описанных в литературе моделей мицелярного катализа не имеет универсальной применимости.

1.4 Реакции нуклеофильного присоединения в мицеллярных средах

Исследования, проведенные в работах [89–96], показывают, что скорости ряда нуклеофильных реакций присоединения гидроксильного иона к нейтральными молекулам с ростом концентрации катионных ПАВ сначала увеличиваются, а затем уменьшаются. Кроме того, в работах [89, 94, 96] сообщается о том, что каталитическое влияние катионных ПАВ возрастает с увеличением длины их углеводородной цепи. Также скорость реакции уменьшается в присутствии анионных ПАВ [91, 93, 95, 97] и снижается с увеличением длины их углеводородных цепей [98]. В первом случае формирование положительно заряженного катионного комплекса субстрат – ПАВ способствует росту скорости реакции, после чего взаимодействие большего числа поверхностно-активных катионов (имеющих гидрофобные цепи) с субстратом уменьшает его взаимодействие с отрицательно заряженными гидроксильными ионами. Однако в псевдофазной модели рассматривается только одна энергия взаимодействия на всем диапазоне концентраций ПАВ, и рассчитывается только одна константа связывания (рис. 1.3). В случае взаимодействия анионных ПАВ с нейтральными субстратами увеличивается электростатическое отталкивание между конечным комплексом и гидроксид ионами.

С другой стороны, скорости реакции ряда нуклеофилов (отличных от иона гидроксила) с нейтральными [99–101] и анионными [102–107] субстратами увеличиваются в присутствии катионных ПАВ. Наблюдалось, что увеличение длины цепи катионных ПАВ [103] и добавление ТХ-100 [107] в реакционную среду уменьшает скорость реакции. Также результаты исследований в работах [104–106] показывают, что добавление органических растворителей к ПАВ-содержащей среде впоследствии уменьшает скорость реакции, в сравнении с системой, содержащей лишь ПАВ. По наблюдениям, добавки органических растворителей увеличивают ККМ ПАВ [106].

Кроме связывания с мицеллами субстрат способен образовывать ионные пары с мономерами ПАВ. К примеру, в работе [108] сообщалось, что ДСН взаи-

модействует с катионами красителя кристаллического фиолетового, что приводит к формированию ионной пары краситель-ПАВ.

Как сообщалось в работах [76, 80, 108–111], были изучены реакции некоторых трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в присутствии ПАВ. В работе [109] изучалось изменение скорости обесцвечивания катионного красителя метилового зеленого в присутствии ДСН. С ростом концентрации ДСН скорость реакции уменьшалась, за счет того, что электростатические и гидрофобные эффекты ДСН с метиловым зеленым уменьшают положительный заряд на катионе красителя и уменьшают скорость реакции этих ионов с гидроксид ионами. Авторы статьи сообщали, что данные по константам скорости этой реакции в присутствии ДСН не согласовывались с псевдофазной моделью Менгера и моделью Пишкевича.

1.5 Постановка задачи и выбор систем для исследования

Проведенный анализ литературы позволяет сделать заключение о целесообразности изучения описанных организованных систем на основе ПАВ различного типа с помощью различных трифенилметановых красителей в качестве зондов.

Ранее уже было опубликовано несколько работ, связанных с обесцвечиванием трифенилметановых красителей в мицеллярных средах [74–80, 108, 112]. Первыми системами, для которых было проведено исследование влияния ПАВ на константу скорости, были реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом, называемые реакциями обесцвечивания [113, 114]. Наибольшее число работ по кинетике обесцвечивания трифенилметановых красителей посвящено исследованию кристаллического фиолетового. Этот краситель широко представлен в кинетических исследованиях, в том числе и в мицеллярных системах [88, 115–117]. Это обусловлено тем, что значение константы скорости его взаимодействия с гидроксид ионом оказалось наиболее удобным для проведения кинетического эксперимента со спектрофотометрическим контролем. Другими трифенилметановыми красителями, используемыми в подобных исследовани-

ях, являются бриллиантовый зеленый и малахитовый зеленый, фуксин основной, однако число соответствующих работ гораздо меньше, чем для кристаллического фиолетового [74, 76, 80, 118, 119].

В известной нам литературе отсутствуют систематические данные по влиянию мицелл ПАВ различного типа на кинетику щелочного обесцвечивания анионных трифенилметановых красителей, таких как бромфеноловый синий и фуксин кислый [110, 120]. Для фенолфталеина имеются лишь данные по определению констант скорости щелочного обесцвечивания в водно-этанольных системах [121] и в обращенных микроэмульсиях [122, 123]. Актуальным является подбор анионного красителя, способного к присоединению гидроксид иона с приемлемой скоростью.

Кинетика щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата ранее была исследована в системе этанол-вода в присутствии полиэлектролитов и в мицеллярных растворах ЦТАБ [124], каталитический гидролиз *n*-нитрофенилпальмитата – в растворах ЦТАБ и везикулах додецилдиметиламмония бромид [125], а также в *n*-гептане [126]. Существенное влияние на скорость реакций в присутствии мицелл ПАВ могут оказывать добавки электролитов, однако нам не известны систематические исследования в этой области.

РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Аппаратура и материалы

2.1.1 Приборы

Для измерения светопоглощения растворов в работе были использованы спектрофотометры СФ-46 (ЛОМО) и Hitachi U 2000, а также фотоколориметр КФК-2МП. Шкала длин волн установлена по спектру излучения ртутной лампы, шкала пропускания проверена по набору нейтрально-серых светофильтров. Использовали стеклянные (1 см) и кварцевые (1 см) кюветы. Величина светопоглощения исследуемых растворов находилась в пределах от 0.1 до 1.3 единиц. Спектры поглощения измеряли против холостого раствора, содержащего все компоненты, кроме исследуемого красителя. Погрешность измерения светопоглощения составляла ± 0.005 ед. Измерения светопоглощения проводили при $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Для измерений электродвижущей силы (ЭДС) использовали потенциометр Р 37-1 постоянного тока, класс точности 0.01 и рН-метр милливольтметр рН-121 (как нуль-инструмент).

Для поддержания в растворах постоянной температуры во время измерений использовали ультратермостат УТ-15. Точность термостатирования $\pm 0.1^\circ\text{C}$, рабочая жидкость – дистиллированная вода.

Для взвешивания различных реагентов использовали весы аналитические ВЛА-200. Точность взвешивания ± 0.0002 г.

Инфракрасные спектры были записаны на приборе SPECTRUM ONE (Perkin Elmer). Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР были сняты на приборах Bruker AVANCE 250, ARX 300 и AVANCE 500. Измерения методом электроспрей были сделаны с использованием прибора micrOTOF II (LC-MS)-Bruker. Данные рентгеноструктурного анализа были получены на дифрактометре «Xcalibur-3».

2.1.2. Посуда

Для приготовления рабочих растворов использовались мерные колбы вместимостью 10, 25, 50, 100, 500 и 1000 мл. Градуированные пипетки вместимостью 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 мл, бюретка на 25 мл. Вся мерная посуда перед использованием была прокальбрована по воде при 25 °С. Для хранения исходных растворов и растворителей использовались колбы с притертыми пробками.

2.1.3. Реактивы

В работе были использованы красители из коллекции кафедры физической химии ХНУ имени В. Н. Каразина. Для приготовления растворов использовались ПАВ, не подвергавшиеся дополнительной очистке. Раствор гидроксида натрия готовили на основе воды, свободной от диоксида углерода: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 минут, после чего закрывали колбу чистой резиновой пробкой и охлаждали. Затем в эту воду вносили водный насыщенный бескарбонатный раствор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Точную концентрацию раствора определяли титрованием по перекристаллизованному бифталату калия и адипиновой кислоте в присутствии индикатора фенолфталеина. Полученный раствор гидроксида натрия хранился без доступа воздуха.

2.1.3.1 Поверхностно–активные вещества

Катионные ПАВ. В работе использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$) фирмы Sigma (99 %); димерное катионное ПАВ 16-4-16 $\{n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-}n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\}\text{Br}_2^-$ было синтезировано и очищено Шеховцовым С. В. (кафедра физической химии, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) [127].

Анионное ПАВ. В работе использовали додецилсульфат натрия (ДСН, n -C₁₂H₂₅OSO₃⁻Na⁺) фирмы Merck (98.1 %).

Неионные ПАВ. В работе использовали препараты Бридж-35 C₁₂H₂₅-O-(CH₂-CH₂-O)₂₃H, Тритон X-100 (TX-100) фирмы Sigma (99 %) (рис. 2.1):

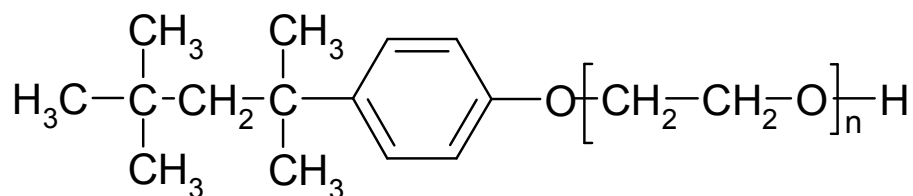


Рисунок 2.1 – Структурная формула Тритон X-100

Цвиттерионное ПАВ. В работе использовали 3-(диметил-додециламмоний)-пропансульфонат от компании Fluka (99 %) (n -C₁₂H₂₃-N(CH₃)₂-(CH₂)₃-SO₃⁻Na⁺, ДМДАПС).

Критические концентрации мицеллообразования использованных ПАВ в чистой воде при 25 °С составляют: катионное димерное ПАВ 16-4-16: 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ [127], ЦТАБ: 9.8·10⁻⁴ моль·л⁻¹ [128], ДСН: 8.2·10⁻³ моль·л⁻¹ [128], TX-100: 2.4·10⁻⁴ моль·л⁻¹ [129], Бридж-35: 6.8·10⁻⁵ моль·л⁻¹ [130], ДМДАПС: 2.7·10⁻³ моль·л⁻¹ [131].

2.1.3.2 Индикаторные красители

Кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, фуксин кислый, фуксин основной, бромфеноловый синий, фенолфталеин, бромкрезоловый пурпурный, бромкрезоловый зеленый, *o*-крезоловый красный, *m*-крезоловый пурпурный квалификации «чда» были использованы в работе без предварительной очистки. Синтез и очистка *n*-нитрофенилпальмитата приведена в пункте 2.2.1. Нитрофеноловый малиновый был синтезирован нами по методике, описанной в пункте 2.2.2.

2.1.3.3 Растворители, другие реактивы и компоненты буферных растворов

Ацетонитрил (Merck) был осушен при помощи P_4O_{10} , после чего перегнан над безводным карбонатом калия. Определенное согласно методу Карла Фишера содержание воды не превышало 0.005%. Диметилсульфоксид (ДМСО) был дважды очищен посредством замораживания и последующей перегонки под вакуумом. Этиловый спирт (95.5%-ный азеотроп высокой чистоты) очищали по стандартной методике (с серной кислотой, а затем – с нитратом серебра и щелочью), перегоняли и контролировали отсутствие в нем альдегидов по УФ-спектру. Метанол (Merck), ацетон, дихлорметан, $(CD_3)_2SO$, D_2O , водный раствор HCl , H_2SO_4 , $NaOD$, трихлоруксусная кислота, 2,6-динитрофенол, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ, Aldrich) были использованы без предварительной очистки. Бензойная и салициловая кислоты (ч.д.а.) были очищены перекристаллизацией. Трифторуксусная кислота была очищена перегонкой. Препараты натрия хлорид, натрия бромид, натрия йодид и натрия перхлорат, квалификации «хч», дополнительно высушивались нагреванием при $t = 70\text{ }^{\circ}C$ до постоянной массы.

Стандартные водные буферные растворы ($pH\ 9.18$ – боратный $0.05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 6.86 – фосфатный $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 4.01 – фталатный $0.05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 1.68 – тетраоксалатный $0.05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) были использованы для градуировки pH -измерительной ячейки с жидкостным соединением и создания необходимых значений pH исследуемых растворов.

2.2 Методика синтезов, приготовления растворов и измерений

2.2.1 Синтез *n*-нитрофенилпальмитата

n-Нитрофенилпальмитат был синтезирован С. В. Шеховцовым (кафедра физической химии, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) по двухстадийной схеме, включающей следующие реакции:

а) получение хлорангидрида пальмитиновой кислоты по реакции хлористого тионила с пальмитиновой кислотой в бензольном растворе:

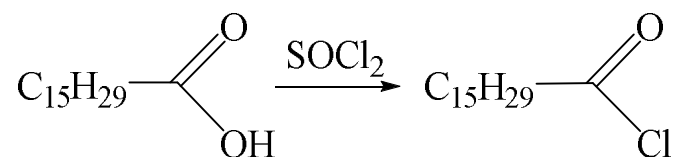


Рисунок 2.2 – Схема получение хлорангидрида пальмитиновой кислоты.

б) конденсация полученного хлорангидрида с *n*-нитрофенолом в среде пиридина:

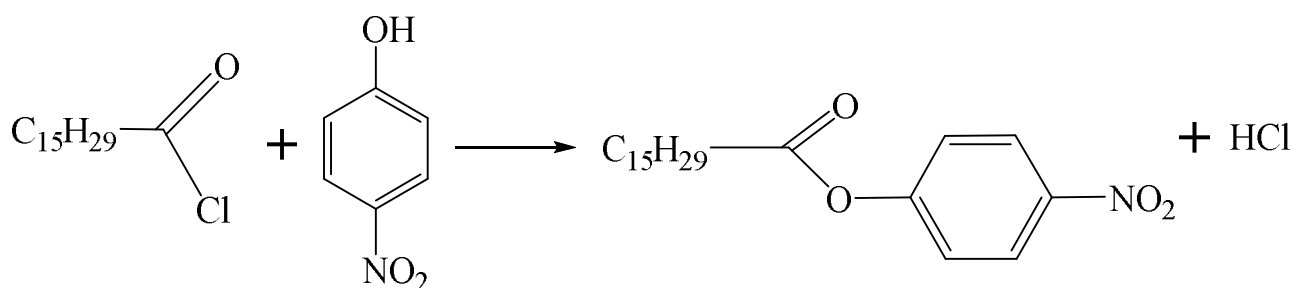


Рисунок 2.3 – Схема конденсации хлорангидрида пальмитиновой кислоты с *n*-нитрофенолом.

Полученный продукт дважды очищали перекристаллизацией из метанола. По внешнему виду эфир представлял собой бежевые перламутровые чешуйки. Идентификация полученного вещества была проведена по спектрам ПМР.

2.2.2 Синтез нитрофенолового малинового

Тетранитрофенолсульфофталеин был синтезирован по реакции нитрования фенолсульфофталеина (фенолового красного) [132, 133] (рис. 2.4). К 2.5 г фенолсульфофталеина при перемешивании прибавили 30 мл концентрированной серной кислоты, при этом раствор сменил свой цвет с малинового на темно-красный. Далее реакционную смесь охладили в ванне со льдом до 0–5 °С и по каплям медленно прибавили 10 г дымящей азотной кислоты следя, чтобы температура не пре-

вышла 5 °С. Смесь перемешивалась в течение 30 минут, после чего была вылита на небольшое количество льда.

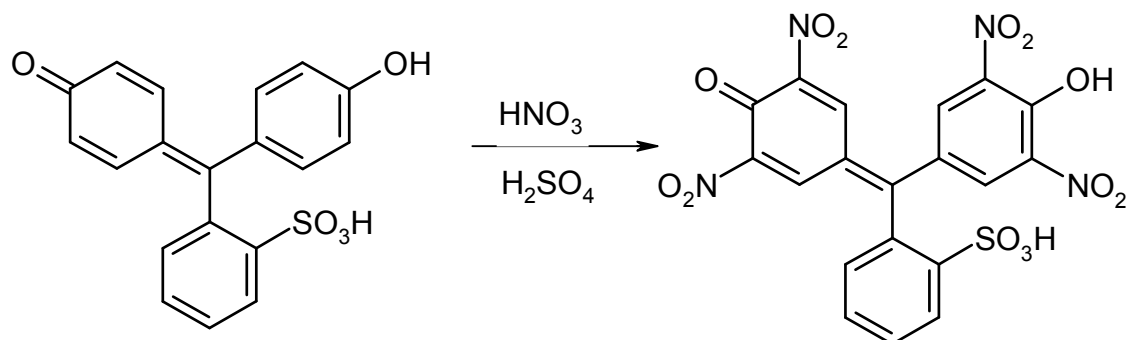


Рисунок 2.4 – Схема реакции нитрования фенолового красного.

При этом выпавший желтый осадок был отфильтрован, промыт концентрированной соляной кислотой, перерастворен в горячем ацетонитриле и переосажден при помощи концентрированной соляной кислоты (3:1 ацетонитрил : кислота). По внешнему виду продукт представлял собой желтые игольчатые кристаллы. В соответствии с литературными данными [132] температура плавления кристаллов составляла около 200 °С. Данные элементного анализа: % N расч. 10.48, полученные 10.52; % С расч. 42.71, полученные 42.85; % Н расч. 1.89, полученные 1.71; % S расч. 6.00, полученные 6.19; % О расч. 38.92, полученные 38.73. Идентификация структуры полученного вещества была проведена также по спектрам ^1H ЯМР и данным рентгеноструктурного анализа (см. Раздел 6).

2.2.3 Методика измерений и приготовления растворов

Исходные (концентрированные) растворы красителей готовили из навесок. Рабочие растворы готовили объемным методом с помощью отбора соответствующих аликвот исходных растворов. Отбор аликвот и доведение до метки мерных колб проводились при термостатировании ($t = 25.0 \pm 0.1$ °С). Значения рабочей концентрации красителей в растворах находились в области $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$. Исследования проводились при температурах 25 ± 0.1 °С и 35 ± 0.1 °С. Погрешность измерения максимумов длин волн поглощения различ-

ных форм красителей не превышала 1 нм. Стабильность растворов индикаторов во времени систематически контролировали по спектрам поглощения.

Для создания определенного значения pH рабочих растворов использовали гидроксид натрия в концентрации $0.1128 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а также боратный буферный раствор с $\text{pH} = 9.18$, значения pH рабочих растворов находились в пределах от 9.18 до 12.6. Таким образом, в рабочих растворах в ходе протекания реакции всегда поддерживалось постоянство значения pH и, соответственно, концентрации гидроксильных ионов, в первом случае – за счёт избытка концентрации щелочи по сравнению с красителем, во втором – за счёт применения буферной системы. Концентрация ПАВ в рабочих растворах изменялась от $1 \cdot 10^{-5}$ до $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Таким образом, диапазон использованных концентраций ПАВ охватывал как предмицеллярную область, так и область выше ККМ.

ЭДС измеряли компенсационным методом при термостатировании ($t = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) с использованием цепи с переносом:

стеклянный электрод (H^+) | буфер H^+ | | KCl | AgCl | Ag .

Использовался стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07. В качестве электрода сравнения использовался промышленный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ 1МЗ. Солевой мост содержал водный раствор KCl с концентрацией $1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Перед использованием стеклянного электрода его водородная функция была проверена с помощью стандартных буферных растворов (pH 9.18; 6.86; 4.01; 3.56; 1.68). Значения pH рабочих растворов вычисляли из измерений ЭДС на основании данных градуировки, которая проводилась перед каждой серией измерений. Расчет значений pH в исследуемых растворах проводился по формуле:

$$\text{pH}_{\text{иссл}} = \text{pH}_{\text{см}} + \frac{E_{\text{иссл}} - E_{\text{см}}}{\theta}, \quad (2.1)$$

где θ – тангенс угла наклона калибровочной зависимости ЭДС от pH ($59 \pm 2 \text{ мВ}$);

$pH_{ст}$ и $pH_{иссл}$ – значения pH стандартного и исследуемого раствора, соответственно;

$E_{ст}$ и $E_{иссл}$ – значения ЭДС цепи со стандартным и исследуемым раствором, соответственно.

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллы тетранитрофенолсульфоталеина ($C_{19}H_{10}N_4O_{13}S$, $M_r = 534.37$) имеют моноклинную сингонию, $P2_1/n$, $a = 14.1169(6) \text{ \AA}$, $b = 13.9205(7) \text{ \AA}$, $c = 22.162(0) \text{ \AA}$, $\beta = 107.205(5)^\circ$, $V = 4160.3(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{calc} = 1.706 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\mu = 0.242 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2176$. 27855 отражений (8221 независимых, $R_{int} = 0.046$) (MoK_α излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{max} = 52^\circ$). Структура была разрешена прямыми методами и усовершенствована против F^2 в пределах анизотропного приближения для всех неводородных атомов с помощью метода наименьших квадратов с использованием программного обеспечения OLEX2 [134] с SHELXS SHELXL модулями [135]. Все атомы водорода были помещены на идеализированные позиции ($C-H = 0.93 \text{ \AA}$, $O-H = 0.82 \text{ \AA}$) и являются наездниками своих родительских атомов, с $U_{iso} = 1.2U_{eq}$ (за исключением $U_{iso} = 1.5U_{eq}$ для гидроксильных групп). Окончательное уточнение было сведено к $wR_2 = 0.241$ для всех 7993 отражений ($R_1 = 0.086$ для 5416 отражений с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.03$). Анализ проведен И. В. Омельченко и О. В. Шишкиным (НТК «Інститут монокристалів»).

2.3 Кинетические измерения и обработка данных

Взаимодействие красителей кристаллического фиолетового ($R_1=R_4=R_6=N(CH_3)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_7=H$), малахитового зеленого ($R_1=R_4=N(CH_3)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_6=R_7=H$), бриллиантового зеленого ($R_1=R_4=N(C_2H_5)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_6=R_7=H$), фуксина основного, состоящего из смеси двух компонентов ($R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_2=R_3=R_5=R_7=H$ для парарозанилина и $R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_5=CH_3$,

$R_2=R_3=R_7=H$ для розанилина) и фуксина кислого ($R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_5=CH_3$, $R_2=R_3=R_7=SO_3^-$) [136] с ионом OH^- протекает в соответствии с рис. 2.5. Обесцвечивание данных красителей происходит в результате нуклеофильной атаки гидроксид иона по центральному углеродному атому, что приводит к разрыву системы сопряженных связей и обесцвечиванию раствора.

При определении констант скорости реакции для КФ, МЗ, БЗ, ФК, ФО и НФМ в рабочих растворах поддерживалась постоянная температура $25 \pm 0.1^\circ C$, для бромфенолового синего $35 \pm 0.1^\circ C$. Относительная погрешность определения констант скорости реакции находится в пределах 5% для всех исследованных систем.

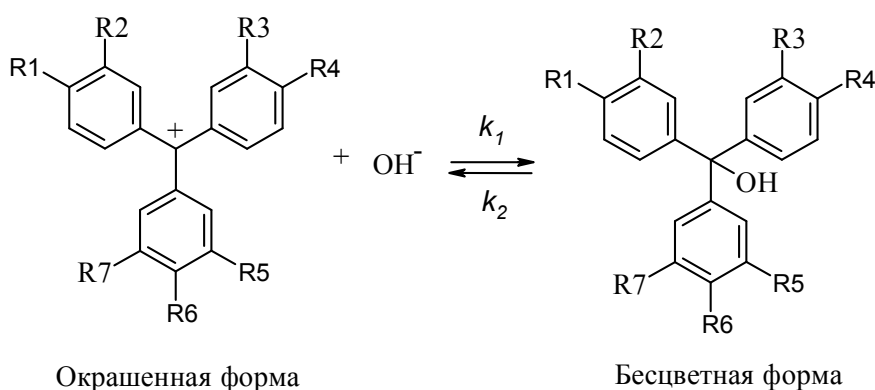


Рисунок 2.5 – Схема взаимодействия красителей КФ, МЗ, БЗ, ФО и ФК с гидроксид ионом.

Взаимодействие бромфенолового синего с гидроксид ионом протекает по схеме, показанной на рис. 2.6.

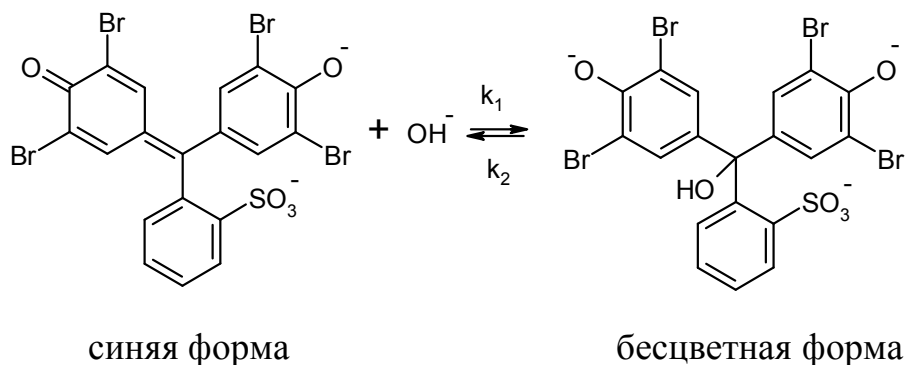


Рисунок 2.6 – Схема взаимодействия БФС с гидроксид ионом.

Исходный раствор красителя интенсивно поглощает в видимой области, в то время как образующийся карбинол – нет. Однако карбинольное производное НФМ имеет желтую окраску, за счет хромофорной динитрофенолятной части (рис. 2.7). В общем случае, данный процесс является обратимым, k_1 и k_2 на рис. 2.5 и 2.6 являются константами скоростей прямой и обратной реакции присоединения иона OH^- к красителю. Однако при использованных в работе значениях pH равновесие настолько сильно смещено вправо, что в конце эксперимента наблюдалось полное обесцвечивание. Другими словами, в этих условиях равновесие смещено вправо.

Взаимодействие нитрофенолового малинового с гидроксид ионом протекает в соответствии со схемой, показанной на рис. 2.7.

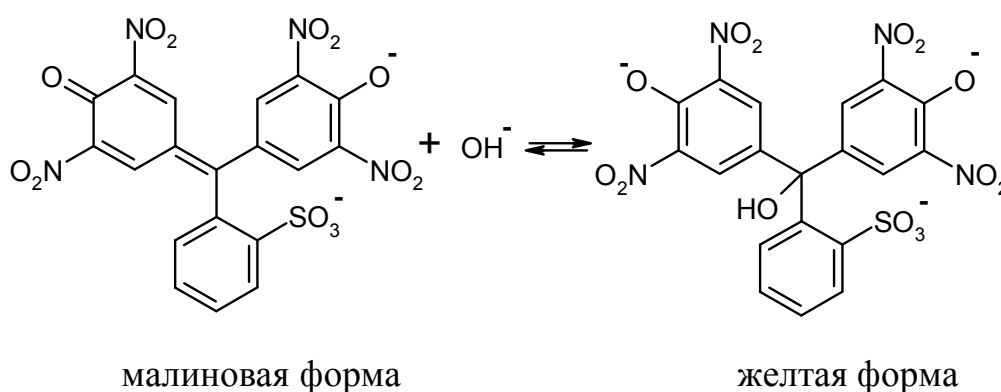


Рисунок 2.7 – Схема реакции взаимодействия НФМ с гидроксид ионом.

Так как образующийся в результате взаимодействия красителей с гидроксид ионом карбинол не поглощает в видимой области (за исключением карбинола нитрофенолового малинового), то в ходе протекания реакций присоединения гидроксид иона светопоглощение раствора уменьшается. Именно поэтому подобные реакции и получили своё название – реакции обесцвечивания.

Известно, что реакции щелочного обесцвечивания красителей кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бриллиантового зеленого, розанилина, бромфенолового синего, а также бромкрезолового пурпурного [110, 113, 137] описываются кинетическим уравнением второго порядка, в котором порядок по каждому из реагентов равен единице. В нашем эксперименте была подобрана

концентрация щелочи в растворах, которая значительно превышает концентрацию красителя. Скорость реакции в этих условиях может быть описана уравнением псевдопервого порядка

$$-\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k[\text{Dye}][\text{OH}^-] = k'[\text{Dye}], \quad (2.2)$$

где $[\text{Dye}]$, $[\text{OH}^-]$ – текущие концентрации ионов красителя и гидроксид ионов в растворе, соответственно;

k , k' – константы скорости реакции второго и псевдопервого порядка, соответственно.

В условиях постоянства значения pH раствора две последние величины связаны соотношением

$$k' = k[\text{OH}^-]. \quad (2.3)$$

В ходе кинетического эксперимента определялась зависимость светопоглощения рабочих растворов от времени. Для систем, содержащих КФ, МЗ, БЗ, ФК, ФО, НФМ, БФС, наблюдалась линейность зависимости логарифма светопоглощения от времени. Это свидетельствует о том, что протекание реакции подчиняется кинетическому уравнению первого порядка

Из уравнения (2.2) следует, что

$$\ln[\text{Dye}]_0 - \ln[\text{Dye}] = k't, \quad (2.4)$$

где $[\text{Dye}]_0$ – начальная концентрация красителя в растворе.

Поглощение света веществом подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера, и поэтому концентрацию окрашенного вещества можно рассчитать из оптического поглощения A по выражению

$$c = \frac{A}{El}, \quad (2.5)$$

где E – молярный коэффициент поглощения;

l – длина поглощающего слоя раствора;

A – оптическое поглощение, равное $\log(I_0/I)$,

где I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность света, прошедшего через раствор.

Объединение уравнения (2.4) и закона Бугера–Ламберта–Бера даёт

$$\ln A_t = \ln A_0 - k't, \quad (2.6)$$

где A_t и A_0 – оптическое поглощение раствора в момент времени t и до начала реакции, соответственно.

Уравнение (2.6) даёт возможность определять константу k' , как угловой коэффициент получаемой прямой. Значение константы скорости реакции второго порядка затем может быть рассчитано по уравнению (2.3). Хорошая линейность была определена для всех экспериментальных данных с коэффициентом корреляции более, чем 0.96 и стандартным отклонением для k' всегда менее, чем 5%.

2.3.1 Определение констант скорости обесцвечивания фенолфталеина

Рабочие растворы фенолфталеина готовились из исходного раствора красителя в мицеллярном растворе Тритон X-100, $c(\text{TX-100})=6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, что обусловлено очень низкой растворимостью красителя в воде. Концентрация TX-100 в рабочих растворах составляла $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Определение констант скорости реакции было проведено при различных добавках следующих ПАВ: Бридж-35, Тритон X-100, ДСН, ДМДАПС и ЦТАБ. Концентрации этих ПАВ в рабочих растворах составляли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹.

При определении констант скорости реакции для фенолфталеина в рабочих растворах поддерживалась постоянная температура $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Кинетический эксперимент проведен при данной температуре, поскольку в этих условиях время достижения равновесия в системе без добавок ПАВ составляет около одного часа, что удобно для изучения изменения скорости реакции при добавлении ПАВ в раствор.

Фенолфталеин, в отличие от других исследованных трифенилметановых красителей, взаимодействует с гидроксид ионом обратимо (рис. 2.8).

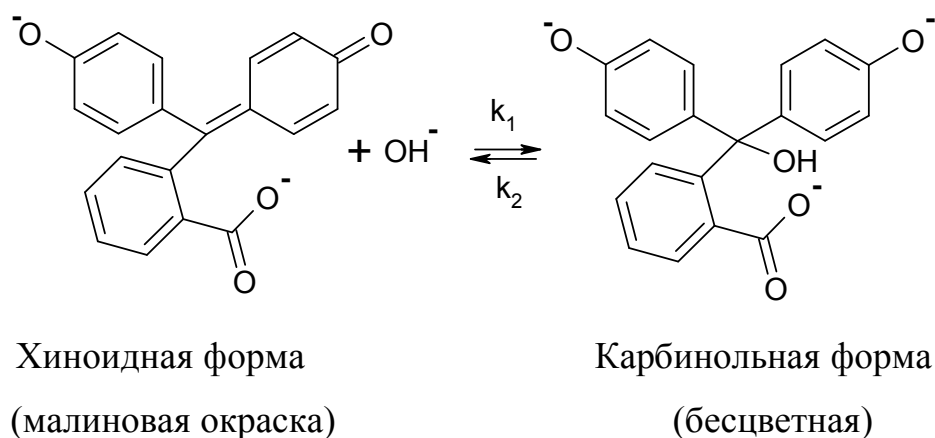
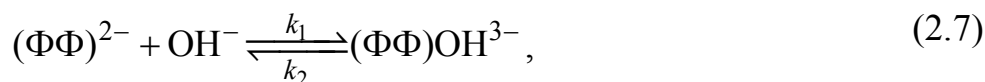


Рисунок 2.8 – Схема взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом

Кратко реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом может быть представлена в виде:



где k_1 и k_2 являются константами скоростей прямой и обратной реакции присоединения иона OH^- к красителю.

Анион $(\text{ФФ})^{2-}$ имеет интенсивную окраску с максимумом поглощения на длине волны 553 нм, в то время как анион $(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}$ не поглощает в видимой области. Поэтому в ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается.

Известно, что в воде реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, а её порядок по каждому реагенту равен единице [121, 122]. Поэтому скорость обесцвечивания красителя описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1[(\text{ФФ})^{2-}][\text{ОН}^-] - k_2[(\text{ФФ})\text{ОН}^{3-}], \quad (2.8)$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции;

k_2 – константа скорости обратной реакции.

Так как величина $[\text{ОН}^-]$ фактически постоянна, ее можно объединить с k_1 , и, вводя, константу скорости реакции псевдопервого порядка k_1' (уравнение 2.3), получим уравнение:

$$-\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1'[(\text{ФФ})^{2-}] - k_2[(\text{ФФ})\text{ОН}^{3-}], \quad (2.9)$$

Решение дифференциального уравнения (2.9) дает

$$k_1' + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_e}{c_e - c}, \quad (2.10)$$

где c_e – равновесная концентрация продукта реакции (карбинольной формы фенолфталеина);

c – концентрация карбинольной формы в момент времени t .

Обозначим равновесную концентрацию хиноидной формы фенолфталеина как c_∞ , а её концентрацию в момент времени t – c_t . Тогда материальный баланс в системе может быть записан как

$$c_{\infty} + c_e = c_0, \quad (2.11)$$

$$c_t + c = c_0. \quad (2.12)$$

где c_0 – начальная концентрация хиноидной формы фенолфталеина в растворе.

Очевидно, что

$$c_e = c_0 - c_{\infty}, \quad (2.13)$$

$$c_e - c = (c_0 - c_{\infty}) - (c_0 - c_t) = c_t - c_{\infty}. \quad (2.14)$$

С учетом уравнений (2.13) и (2.14) уравнение (2.10) принимает вид

$$(k_1' + k_2)t = \ln \frac{c_0 - c_{\infty}}{c_t - c_{\infty}}. \quad (2.15)$$

Значения концентраций окрашенной формы фенолфталеина в различные моменты времени, которые входят в уравнение (2.15), могут быть определены, исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера (уравнение 2.5). Это позволяет преобразовать уравнение (2.15) к виду

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - (k_1' + k_2)t, \quad (2.16)$$

где A_{∞} – оптическое поглощение равновесного раствора;

A_0 – оптическое поглощение раствора, когда весь фенолфталеин находится в форме, окрашенной в малиновый цвет;

A_t – оптическое поглощение в момент времени t .

A_{∞} и A_0 являются постоянными для данного опыта.

Из уравнения (2.16) видно, что величина $\ln(A_t - A_\infty)$ является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона в координатах $\ln(A_t - A_\infty) - t$, равен $(k_1' + k_2)$. Уравнение (2.16) также позволяет найти величину A_0 , поскольку точное её значение не может быть измерено непосредственно.

Для расчета каждой из величин констант скорости (k_1 и k_2) необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции K , которая определяется выражением

$$K = \frac{[(\Phi\Phi)\text{OH}^{3-}]}{[(\Phi\Phi)^{2-}][\text{OH}^-]}, \quad (2.17)$$

где в скобках записаны концентрации ионов в момент равновесия.

С учетом ранее введенных обозначений, можно записать

$$K = \frac{c_e}{c_\infty[\text{OH}^-]} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty[\text{OH}^-]}, \quad (2.18)$$

что позволяет легко рассчитывать K из экспериментальных данных.

С другой стороны, в соответствии с законом действия масс, величина K , равна отношению k_1/k_2 . Поэтому, если обозначить величину $(k_1' + k_2)$ как k_c , то

$$k_1 = \frac{k_1'}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_1' / K}{[\text{OH}^-]}. \quad (2.19)$$

Откуда

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + (1/K)}, \quad (2.20)$$

и

$$k_2 = k_c - k_1' . \quad (2.21)$$

При измерении зависимости оптического поглощения рабочих растворов от времени было установлено, что в исследуемых системах зависимости $\ln(A_t - A_\infty)$ имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка для обратимой реакции. Угловым коэффициентом полученных линейных зависимостей соответствует объединенной константе скорости $(k_1' + k_2)$, которая позволяет определить константы скорости прямой и обратной бимолекулярной реакции.

Ранее установлено, что экспериментальные данные по обесцвечиванию фенолфталеина подчиняются уравнению (2.16) как в водных растворах [121], так и в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [122]. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции обесцвечивания фенолфталеина, также как и для изученных трифенилметановых красителей (КФ, БЗ, МЗ, БФС) не изменяется при переходе от водно-органических растворов к мицеллярным системам.

2.3.2 Определение констант скорости омыления *n*-нитрофенилпальмитата

Реакция гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот является обратимой реакцией, которая ускоряется как ионами водорода, так и гидроксид ионами. Положение равновесия в кислой среде определяется соотношением начальных концентраций реагентов и продуктов реакции, в то время как в щелочной среде реакция гидролиза протекает практически необратимо из-за нейтрализации образующейся кислоты. Если эфир образован фенолом, то кроме соли карбоновой кислоты в щелочной среде также образуется и фенолят ион [124]. Поэтому уравнение реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата может быть записано как показано на рис. 2.9.

Механизм реакций гидролиза сложных эфиров ранее был предметом весьма обширных исследований [125, 126, 138]. Установлено, что в водных растворах в большинстве случаев реакция омыления имеет первый порядок по каждому реагенту. Наиболее вероятный механизм реакции омыления ПНФП кратко может быть записан в виде схемы, показанной на рис. 2.10.

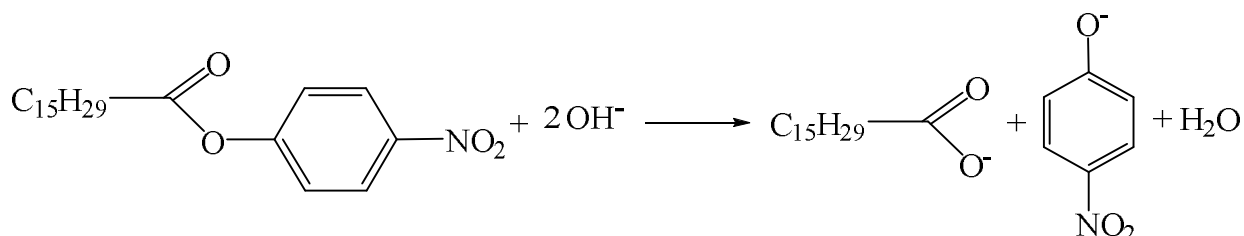


Рисунок 2.9 – Схема реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата.

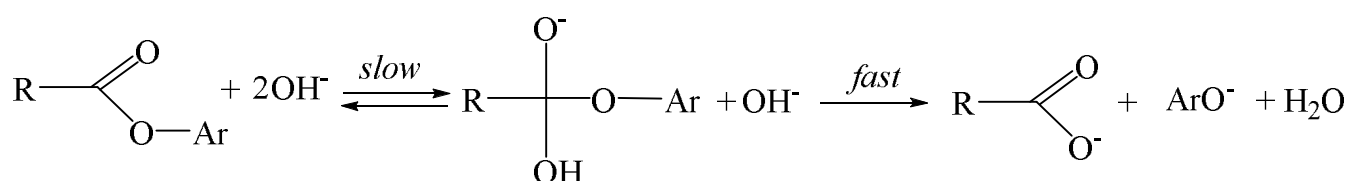


Рисунок 2.10 – Схема механизма реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата.

В соответствии со схемой (рис. 2.10), стадия образование тетраэдрического интермедиата протекает медленно, а стадия его преобразования в продукт реакции – быстро. Общая скорость процесса определяется наиболее медленной стадией присоединения гидроксильного иона к дипольной молекуле эфира.

Константы скорости реакции омыления в растворах в присутствии мицелл ПАВ, полученные в работе, рассчитаны в виде отношения общей скорости процесса, усредненной по всему объему раствора, к общей концентрации эфира. В случае реакции омыления ПНФП, протекающей в мицеллярных средах, связывание молекул эфира является полным, поскольку данное соединение практически не растворимо в воде.

В ряде работ, например в [139–144], было установлено, что экспериментальные данные по скорости реакций омыления различных сложных эфиров жир-

ных кислот в условиях избытка щелочи подчиняются кинетическому уравнению псевдопервого порядка в растворах, содержащих мицеллы ПАВ различного типа. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции омыления данных соединений не изменяется при переходе от водных растворов к мицеллярным системам.

Кинетическое исследование реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата проведено в рабочих растворах, которые готовились из исходного раствора эфира в ацетонитриле, что обусловлено его крайне низкой растворимостью в воде. Вследствие этого в рабочих растворах содержание ацетонитрила составляло 4% по объему, а концентрация ПАВ всегда превышала величины их ККМ. Концентрация щелочи в растворах, содержащих Тритон X-100, ДМДАПС и ДСН составляла $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, что соответствует концентрационному значению рН 11.7, в растворах ЦТАБ значение рН = 9.5 поддерживалось боратным буферным раствором. Концентрация *n*-нитрофенилпальмитата в рабочих растворах составляла $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

В соответствии с приведенным выше механизмом реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата, скорость этого процесса будет определяться выражением

$$v = k[\text{ПНФП}][\text{ОН}^-], \quad (2.22)$$

где k – константа скорости второго порядка,
а в квадратных скобках записаны текущие концентрации реагирующих частиц.

Если эта реакция протекает в условиях $[\text{ОН}^-] \gg [\text{ПНФП}]$, то её скорость будет описываться кинетическим уравнением псевдопервого порядка

$$v = k'[\text{ПНФП}], \quad (2.23)$$

где k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка (уравнение 2.10).

В этих условиях кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$-\frac{d[\text{ПНФП}]}{dt} = k'[\text{ПНФП}], \quad (2.24)$$

а его решением является

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{ПНФП}]_0}{[\text{ПНФП}]_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{ПНФП}]_0}{[\text{ПНФП}]_0 - [\text{ПНФП}]_t}, \quad (2.25)$$

где $[\text{ПНФП}]_0$ и $[\text{ПНФП}]_t$ – начальная концентрации эфира в растворе и она же, соответствующая моменту времени t ;

$[\text{ПНФ}]_t$ – текущая концентрация n -паранитрофенолята.

Так как в результате реакции весь эфир переходит в нитрофенолят, то $[\text{ПНФП}]_0 = [\text{ПНФ}]_\infty$, где $[\text{ПНФ}]_\infty$ – концентрация n -нитрофенилпальмитата после окончания реакции. Это позволяет записать выражение (2.25) в виде

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{ПНФП}]_\infty}{[\text{ПНФП}]_\infty - [\text{ПНФ}]_t}. \quad (2.26)$$

Нитрофенолят ион имеет интенсивную окраску с максимумом поглощения на длине волны 400 нм, в то время как эфир и пальмитат ион не поглощают в видимой области. Поэтому в ходе протекания реакции светопоглощение раствора, в котором протекает омыление n -нитрофенилпальмитата, возрастает, что легко фиксируется при проведении измерений на спектрофотометре.

Значения концентраций частиц, которые входят в уравнение (2.26), в различные моменты времени, могут быть определены исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера (уравнение 2.5). Это позволяет преобразовать уравнение (2.26) к виду

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = \ln A_{\infty} - k't, \quad (2.27)$$

где A_{∞} – оптическое поглощение раствора после окончания реакции;

A_t – оптическое поглощение в момент времени t .

Из уравнения (2.27) видно, что величина $\ln(A_{\infty} - A_t)$ является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона графика в координатах $\ln(A_{\infty} - A_t) - t$, равен $-k'$.

В ходе эксперимента поддерживалась постоянная температура 25 ± 0.1 °C.

2.4 Оценка гидрофобности красителей, использованных в работе

Наиболее важным фактором, определяющим величину константы связывания, является гидрофобность поверхностно-активного вещества и субстрата (красителя) [145, 146]. В общем случае, чем более гидрофобным является субстрат, тем выше значение его константы связывания, и тем более глубоко он проникает внутрь мицеллы. Для данного субстрата, как правило, константы его связывания с мицеллами снижаются с уменьшением длины алкильной группы поверхностно-активного вещества. Другими факторами, влияющими на величину константы связывания, являются: молекулярная масса субстрата, структура полярной группы ПАВ, температура, а также величина pH раствора. Наличие в растворе добавок солей, приводящих к явлениям "всаливания" или "высаливания", также может влиять на величину константы связывания [12]. Очевидно, что константа связывания зависит также и от соотношения знаков заряда иона красителя и поверхности мицеллы.

Таким образом, для сравнения кинетических закономерностей, наблюдаемых для ряда использованных красителей, необходимо провести оценку их гидрофобности, поскольку при одинаковых прочих условиях протекания реакции именно этот параметр является определяющим степень связывания иона красителя мицеллами ПАВ. В качестве меры гидрофобности наиболее часто используют

ся коэффициенты распределения вещества между водой и *n*-октанолом (P) [147, 148]. Так как значения P для различных веществ лежат в широком диапазоне, различаясь на много порядков, то на практике обычно используют величину десятичного логарифма коэффициента распределения ($\log P$). Значение коэффициента распределения может быть достаточно легко определено экспериментально. Обобщение обширных экспериментальных данных по коэффициентам распределения веществ между водой и октанолом дало возможность разработать ряд алгоритмов, позволяющих рассчитывать величины P с использованием ряда допущений. Наибольшее распространение получили расчетные методы, основанные на аддитивности атомных и групповых вкладов компонентов молекулы в общее значение P [147, 148]. В работе [149] проведено сравнение наиболее известных программ, предназначенных для подобного расчета значений $\log P$: Clog P (BioByte Corporation), ACD/ $\log P$ (Advanced Chemistry Development Inc.) и KowWin (Syracuse Research Corporation). Показано, что в целом все три программы дают удовлетворительное соответствие рассчитанных значений и экспериментальных данных, причем наилучшая сходимость наблюдается для результатов Clog P .

В настоящей работе коэффициенты распределения использованных красителей рассчитаны с использованием двух программ: KowWin (ver. 1.68) и Clog P (ver. 5). Первая программа является компонентом расчетного пакета EPI Suite (ver. 4.11, U.S. Environmental Protection Agency and Syracuse Research Corporation, 2012), вторая – компонентом пакета Bio-Loom (ver. 1.5, BioByte Corporation, 2006). Особенности расчетного алгоритма программы KowWin описаны в работе [150], программы Clog P – в работе [148]. Оба использованных программных пакета находятся в свободном доступе в сети Интернет и распространяются бесплатно.

Рассчитанные нами значения логарифмов коэффициентов распределения красителей между водой и *n*-октанолом приведены в таблице 2.1; там же приведены и имеющиеся литературные данные по $\log P$. В таблице 3.10 и далее результаты расчётов по программе Clog P обозначены как Clog P , результаты программы KowWin обозначены как Log K_{ow} .

Значения рассчитанных и экспериментально определенных логарифмов коэффициентов распределения красителей между водой и *n*-октанолом

Краситель	$\text{Log}K_{ow}$	$\text{Clog}P$	$\log P$ [151]
Кристаллический фиолетовый (хлорид)	0.98	0.63	0.51
Бриллиантовый зелёный (гидросульфат)	2.02	2.58	—
Малахитовый зелёный (хлорид)	0.80	0.47	0.62
Фуксин основной (парарозанилин)	0.88	−0.21	−0.21
Фенолфталеин	3.06	2.58	2.41
Бромфеноловый синий (мононатриевая соль)	1.13	1.17	—
Фуксин кислый	−1.31	−6.86	—
Нитрофеноловый малиновый	0.93	0.37	—

Сравнение имеющихся литературных данных с полученными значениями $\text{Clog}P$ и $\text{Log}K_{ow}$ показывает, что во всех случаях величины $\text{Clog}P$ гораздо ближе к экспериментальным данным, чем $\text{Log}K_{ow}$. Поэтому при обсуждении результатов предпочтение следует отдать значениям $\text{Clog}P$. Эти значения позволяют расположить красители в порядке убывания их гидрофобности (возрастания гидрофильности):

- для катионных красителей – БЗ > КФ > МЗ > ФО,
- для анионных красителей – ФФ > БФС > НФМ > ФК.

РАЗДЕЛ 3 МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИД ИОНА К КАТИОННЫМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ

Кинетическое исследование реакций щелочного обесцвечивания катионных трифенилметановых красителей проведено в рабочих растворах, концентрация красителей в которых составляла: КФ, МЗ, ФО – $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, а БЗ – $4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Для создания определенного значения pH рабочих растворов использовали гидроксид натрия в концентрации $4.6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, что соответствует концентрационному значению pH = 11.6, а также боратный буферный раствор с pH = 10. Таким образом, в рабочих растворах в ходе протекания реакции всегда поддерживалось постоянство значения pH и, соответственно, концентрации гидроксильных ионов, в первом случае – за счёт избытка концентрации щелочи по сравнению с красителем, во втором – за счёт применения буферной системы.

3.1 Константа скорости реакции в воде для катионных красителей

Реакция щелочного обесцвечивания кристаллического фиолетового исследовалась по уменьшению светопоглощения при 592 нм как функция от времени. Влияние мицелл на скорость щелочного обесцвечивания кристаллического фиолетового подобно таковому для систем, содержащих каликсарены и циклодекстрины. В таких системах изменения наблюдаемых констант скоростей вызваны взаимодействием между кристаллическим фиолетовым и макроциклом, которое протекает как реакция формирования комплекса хозяин – гость [88, 152, 153].

Длины волн максимумов поглощения малахитового зеленого и бриллиантового зеленого составляли 615 и 625 нм, соответственно. Окрашенная форма красителя фуксина основного имеет интенсивную окраску с максимумом полосы поглощения на длине волны 543 нм [136, 154, 155].

Константа скорости реакции взаимодействия между кристаллическим фиолетовым и гидроксид-ионом (рис. 2.5), определенная в данной работе при

$25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в водном растворе без добавления ПАВ, равна $0.157 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (рис 3.1). Данное значение хорошо согласуется с литературными данными, приведенными в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Значения константы скорости взаимодействия между КФ и гидроксид ионом

Константа скорости, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Комментарии	Ссылки
0.17	Константа псевдопервого порядка $1.7\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $\text{pH} = 12$, $t = 25^\circ\text{C}$	[113]
0.205	Значение определено по наклону зависимости наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка от концентрации OH^- ионов, $t = 25^\circ\text{C}$	[156, 157]
0.16	Приведено значение 0.47 мин^{-1} при концентрации гидроксида натрия $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $t = 25^\circ\text{C}$	[158]
0.16	Определено при концентрации NaOH $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $t = 25^\circ\text{C}$	[88]
0.22	Приведено как 0.040 мин^{-1} при 30°C и концентрации NaOH $0.003 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	[159]
0.157	Настоящая диссертационная работа, $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$	—

Значения константы скорости образования карбинола в воде, k_w , при концентрации NaOH $6.94\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ($\text{pH} = 11.7$), для бриллиантового зеленого и малахитового зеленого были найдены равными, соответственно, 0.69 и $0.87 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. При значении $\text{pH} = 10$ константы скорости в воде для БЗ и МЗ равны 29.1 и $29.3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно. Это качественно согласуется с литературными данными, полученными при других значениях pH и ионных силах [76, 113, 118].

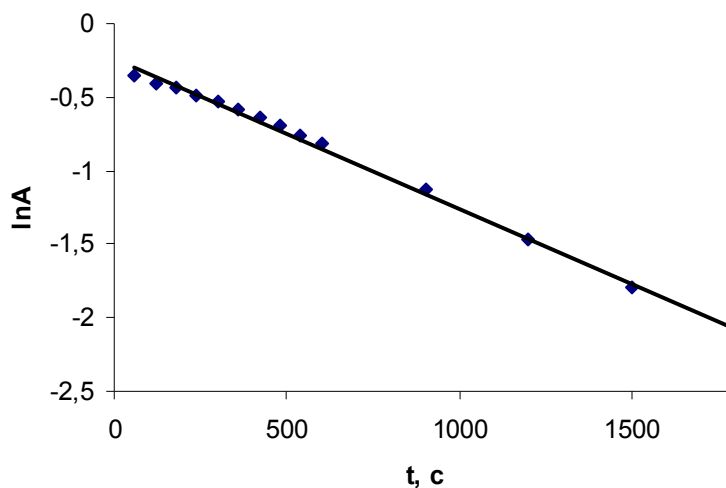


Рисунок 3.1 – Зависимость $\ln A$ от времени в воде для реакции обесцвечивания КФ при $\text{pH}=11.7$ ($r^2 = 0.9968$).

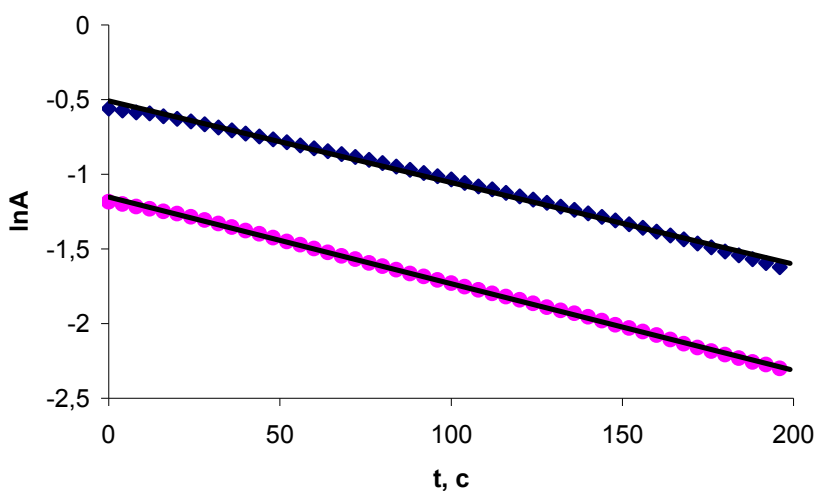


Рисунок 3.2 – Зависимость $\ln A$ от времени в воде для щелочного гидролиза (♦) – МЗ ($r^2 = 0.9963$) и (●) – БЗ при $\text{pH}=11.7$ ($r^2 = 0.9994$).

Полученное нами значение константы скорости реакции щелочного обесцвечивания в воде, при концентрации NaOH , равной $0.0045 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, для фуксина основного составляет $2.35 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соответствует $0.52 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 3.3). В известной нам литературе отсутствуют данные по константам скорости обесцвечивания для этого красителя.

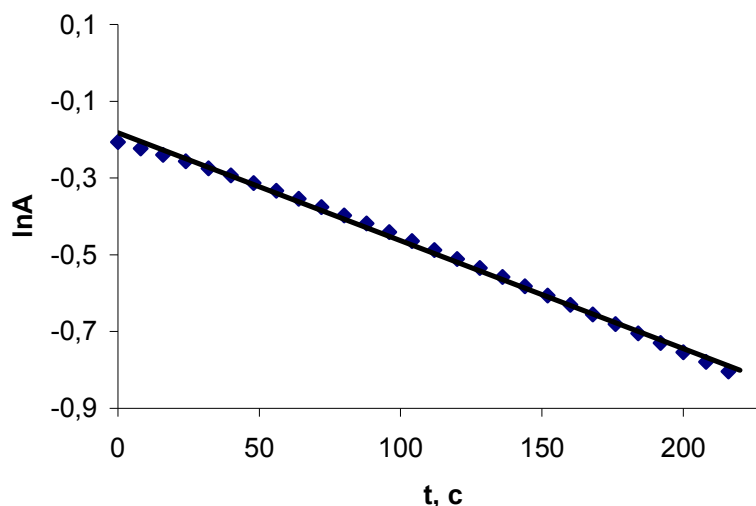


Рисунок 3.3 – Зависимость $\ln A$ от времени в воде для реакции щелочного обесцвечивания фуксина основного при $\text{pH} = 11.6$ ($r^2 = 0.9972$).

Реакция взаимодействия красителей КФ, МЗ, БЗ и ФО с гидроксид ионом в условиях избытка щелочи соответствует реакциям псевдопервого порядка. Для всех исследованных систем, наблюдалась линейность зависимости логарифма светопоглощения от времени (рис. 3.1 – 3.3). Константа скорости псевдопервого порядка определялась как угловой коэффициент получаемой прямой.

3.2 Влияние неионогенных и катионных ПАВ, а также их смесей на скорость обесцвечивания катионных красителей

Данные, приведенные на рис. 3.4 и 3.5 свидетельствуют о том, что в присутствии ЦТАБ, ТХ-100 и Бридж-35 увеличивается скорость реакции КФ, при этом эффект наиболее выражен для катионного ПАВ ЦТАБ. При концентрации ЦТАБ выше $6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ наблюдалось мгновенное обесцвечивание рабочих растворов.

Проведено исследование влияния смешанных мицелл на константу скорости реакции КФ с гидроксид ионом. Как следует из данных рис. 3.4, в смешанных мицеллах ЦТАБ – ТХ-100, в которых молярные соотношения поверхностно-активных веществ равны 1:1 и даже 1:4, также наблюдается ускорение реакции. В

случае смешанных мицелл ЦТАБ – ТХ-100 в молярном соотношении 1 : 1 наблюдалось большее ускорение реакции, чем в случае молярного соотношения 1 : 4.

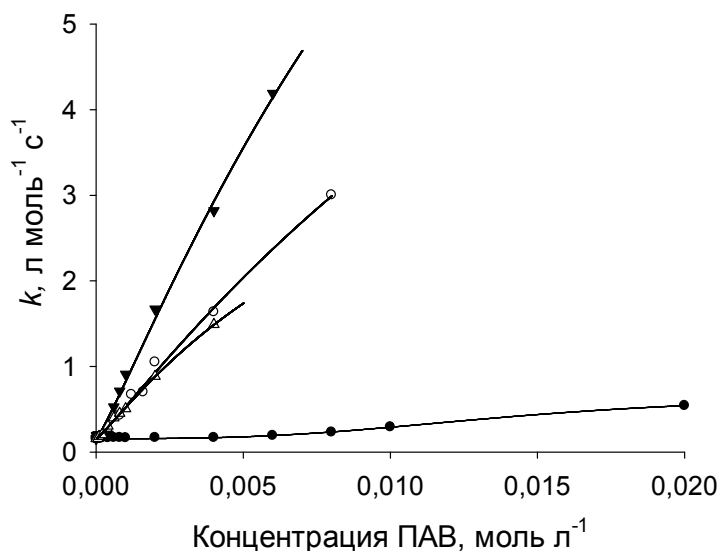


Рисунок 3.4 – Влияние катионного, неионного ПАВ, а также их смесей на константу скорости реакции второго порядка щелочного обесцвечивания КФ при 25 °С, $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ NaOH. (● – ТХ-100, ▼ – ЦТАБ, ○ – смесь ТХ-100 и ЦТАБ (в молярном соотношении 1:1), Δ – смесь ТХ-100 и ЦТАБ (в молярном соотношении 4:1)).

Сплошная линия на рис. 3.4 и 3.5 проведена в соответствии с уравнением (1.17) модели Пишкевича.

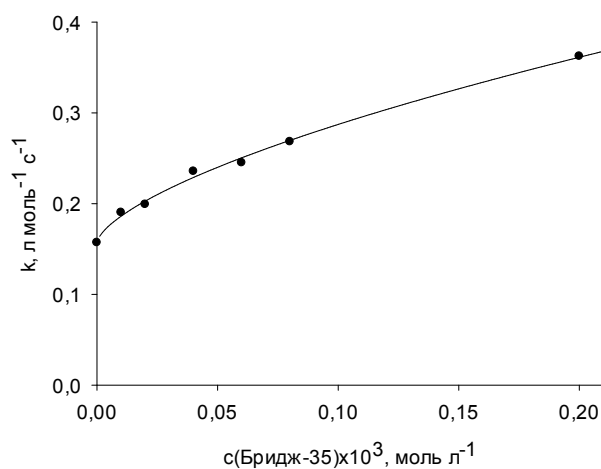


Рисунок 3.5 – Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции щелочного обесцвечивания КФ от концентрации Бريدж-35.

Константы скорости реакции кристаллического фиолетового в присутствии смешанных мицелл TX-100 – ЦТАБ в зависимости от мольной доли ЦТАБ приведены на рис. 3.6. Из данных рисунка видно, что с ростом мольной доли катионного ПАВ в смеси TX-100 – ЦТАБ константа скорости реакции увеличивается.

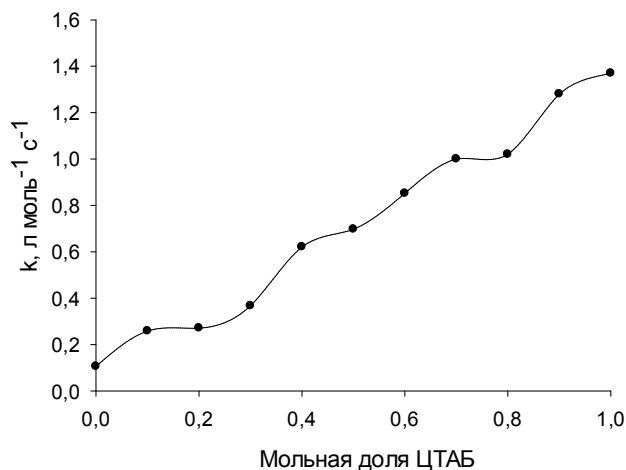


Рисунок 3.6 – Зависимость константы скорости реакции КФ + ОН⁻ в смешанных мицеллах ЦТАБ – TX-100 от мольной доли ЦТАБ (линию на графике проведено как «сплайн»).

Прибавление катионного димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ 16-4-16 к водному раствору кристаллического фиолетового приводит к возрастанию скорости реакции (рис. 3.7). Этот эффект аналогичен наблюдаемому для другого катионного ПАВ, ЦТАБ, хотя и менее выражен. Присутствие сильного электролита бромида натрия с различной концентрацией (0.01, 0.10 и 0.20 моль·л⁻¹) в данной системе приводит к снижению значений константы скорости реакции КФ с увеличением концентрации соли. Введение бромида натрия в концентрации большей, чем 0.20 моль·л⁻¹, приводит к осаждению ПАВ 16-4-16 и помутнению растворов, что затрудняет определение констант скорости. Для растворов ЦТАБ также было проведено исследование влияния бромида натрия с концентрациями соли в рабочих растворах 0.01, 0.10, 0.20 и 0.40 моль·л⁻¹ (рис. 3.8). Как видно из данных рисунка, с ростом концентрации бромида натрия наблюдается снижение константы скорости реакции КФ в присутствии ЦТАБ подобно катионному димерному ПАВ 16-4-16.

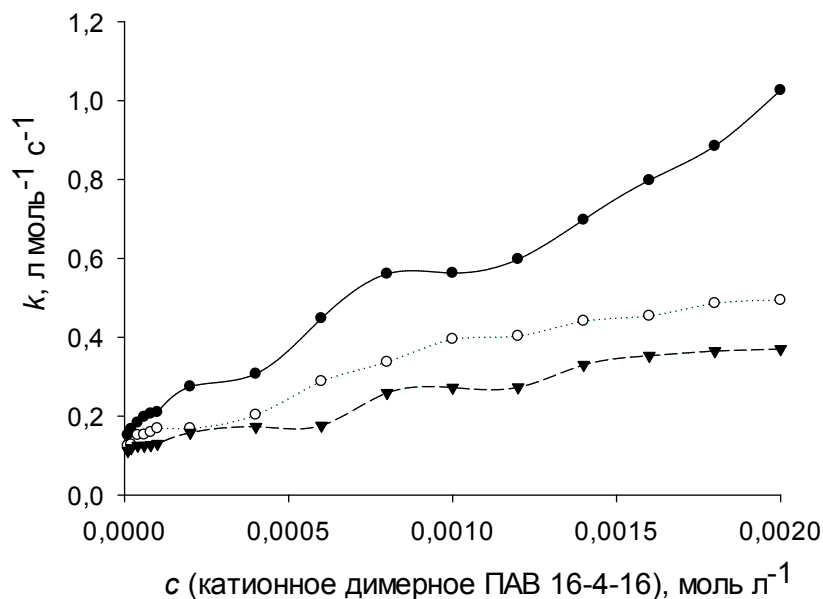


Рисунок 3.7 – Влияние катионного димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ 16-4-16 на наблюдаемую константу скорости реакции второго порядка щелочного обесцвечивания КФ при 25 °С (● – гемини ПАВ без соли, ○ – гемини ПАВ + 0.01 моль·л⁻¹ NaBr, ▼ – гемини ПАВ + 0.04 моль·л⁻¹ NaBr).

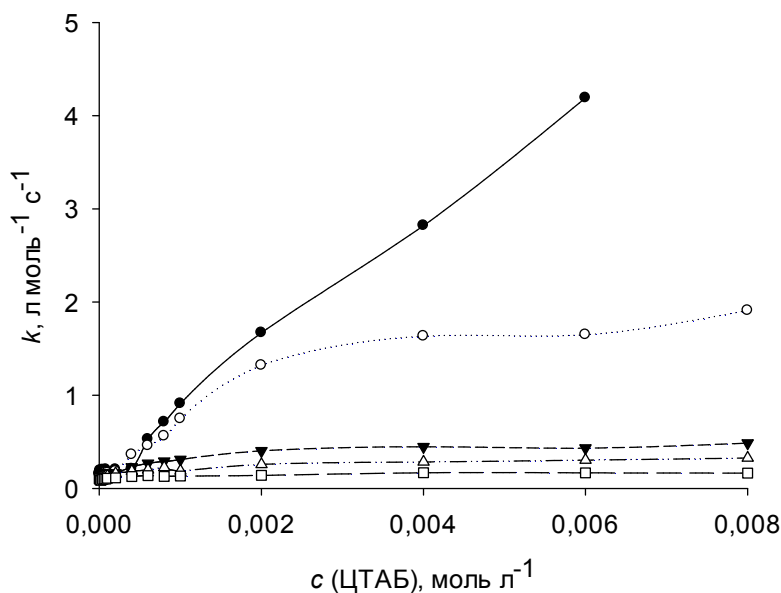


Рисунок 3.8 – Влияние катионного ПАВ ЦТАБ в присутствии бромида натрия на наблюдаемую константу скорости реакции второго порядка щелочного обесцвечивания КФ при 25 °С (● – ЦТАБ без соли, ○ – ЦТАБ + 0.01 моль·л⁻¹ NaBr, ▼ – ЦТАБ + 0.10 моль·л⁻¹ NaBr, ▽ – ЦТАБ + 0.2 моль·л⁻¹ NaBr, □ – ЦТАБ + 0.40 моль·л⁻¹ NaBr).

Зависимости констант скоростей реакций бриллиантового зеленого и малахитового зеленого с гидроксид ионом от концентрации ЦТАБ и ТХ-100 представлены на рис. 3.9. Эти данные получены при $pH = 10$ в боратном буферном растворе, содержащем тетраборат натрия и гидроксид натрия (ионная сила $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). При концентрации любого из этих ПАВ выше $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается обесцвечивание рабочего раствора в момент его приготовления при перемешивании, что делает невозможным применение использованной нами экспериментальной методики.

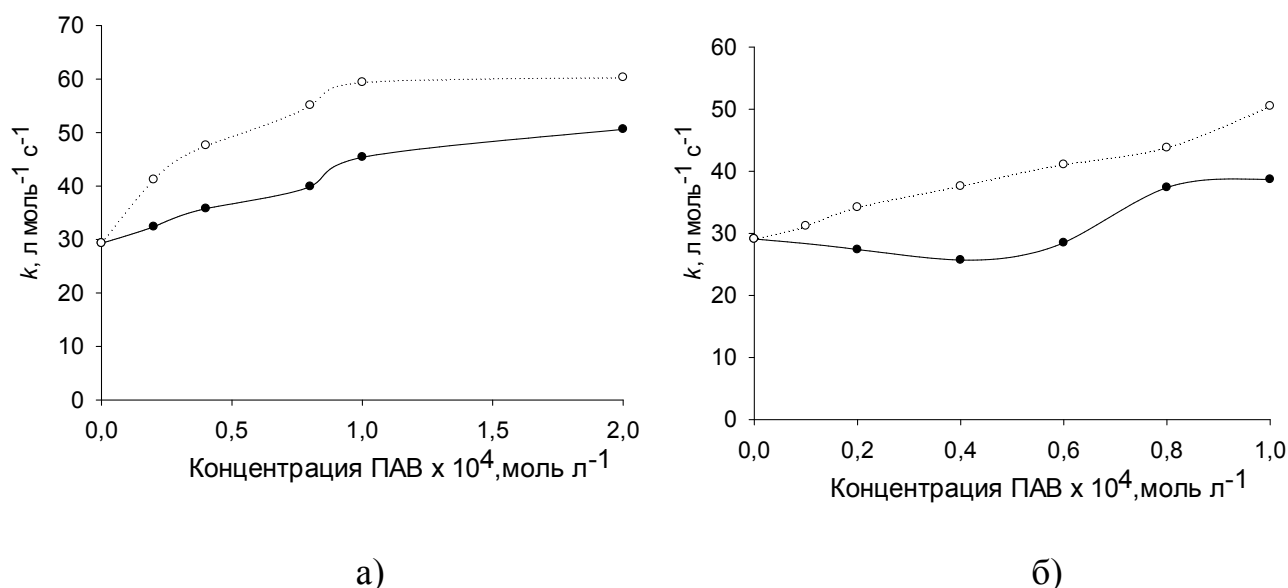


Рисунок 3.9 – Зависимости константы скорости реакции (а) – МЗ и (б) – БЗ с гидроксид ионом от концентрации (●) – ТХ-100 и (○) – ЦТАБ.

На рис. 3.10 представлены зависимости константы скорости реакции красителя фуксина основного с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа (ЦТАБ, ТХ-100 и Бридж-35). Эти данные получены при $pH = 11.6$ в растворе, содержащем $4.50 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ гидроксида натрия. Как следует из данных рис. 3.10а с ростом концентрации катионного ПАВ ЦТАБ происходит незначительное снижение константы скорости реакции ФО. При увеличении концентрации неионогенных ПАВ наблюдается снижение константы скорости реакции фуксина основного с гидроксид ионом.

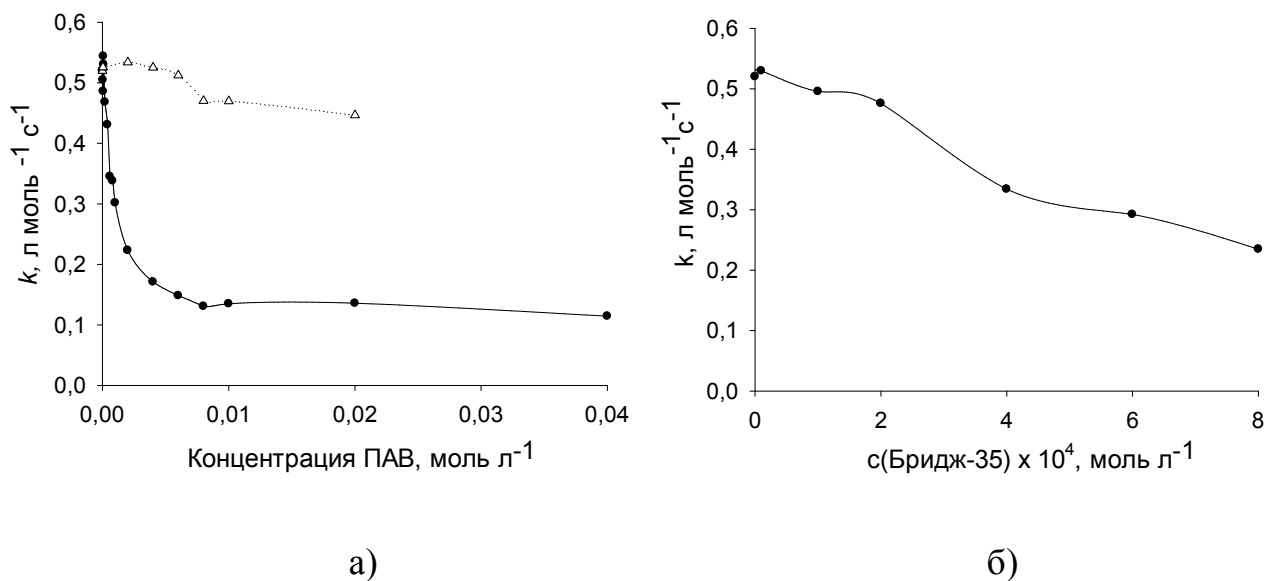


Рисунок 3.10 – Зависимость константы скорости реакции ФО с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: (а) ● – TX-100, Δ – ЦТАБ; (б) ● – Бридж-35.

3.3 Влияние анионных ПАВ, а также их смесей с неионогенными ПАВ на скорость щелочного обесцвечивания катионных красителей

Данные рисунка 3.11 говорят о том, что добавление ДСН приводит к резкому замедлению изучаемых реакций для КФ, МЗ, БЗ и ФО. В мицеллярном растворе ДСН, константа скорости кристаллического фиолетового падает практически на четыре порядка. Причем, снижение констант скорости происходит в предмицеллярной области, а по достижении ККМ дальнейшие изменения практически отсутствуют.

Наблюдаемое уменьшение константы скорости, вероятно, вызвано взаимодействием катионов красителя с анионами ПАВ, что приводит к перераспределению заряда в катионе и уменьшению положительного заряда в карбокатионе красителя [160, 161]. Также формирование карбинола, возможно, замедляется из-за того, что катионы красителя спрятаны в кластерах ионных пар $\text{R}^+\text{ДС}^-$.

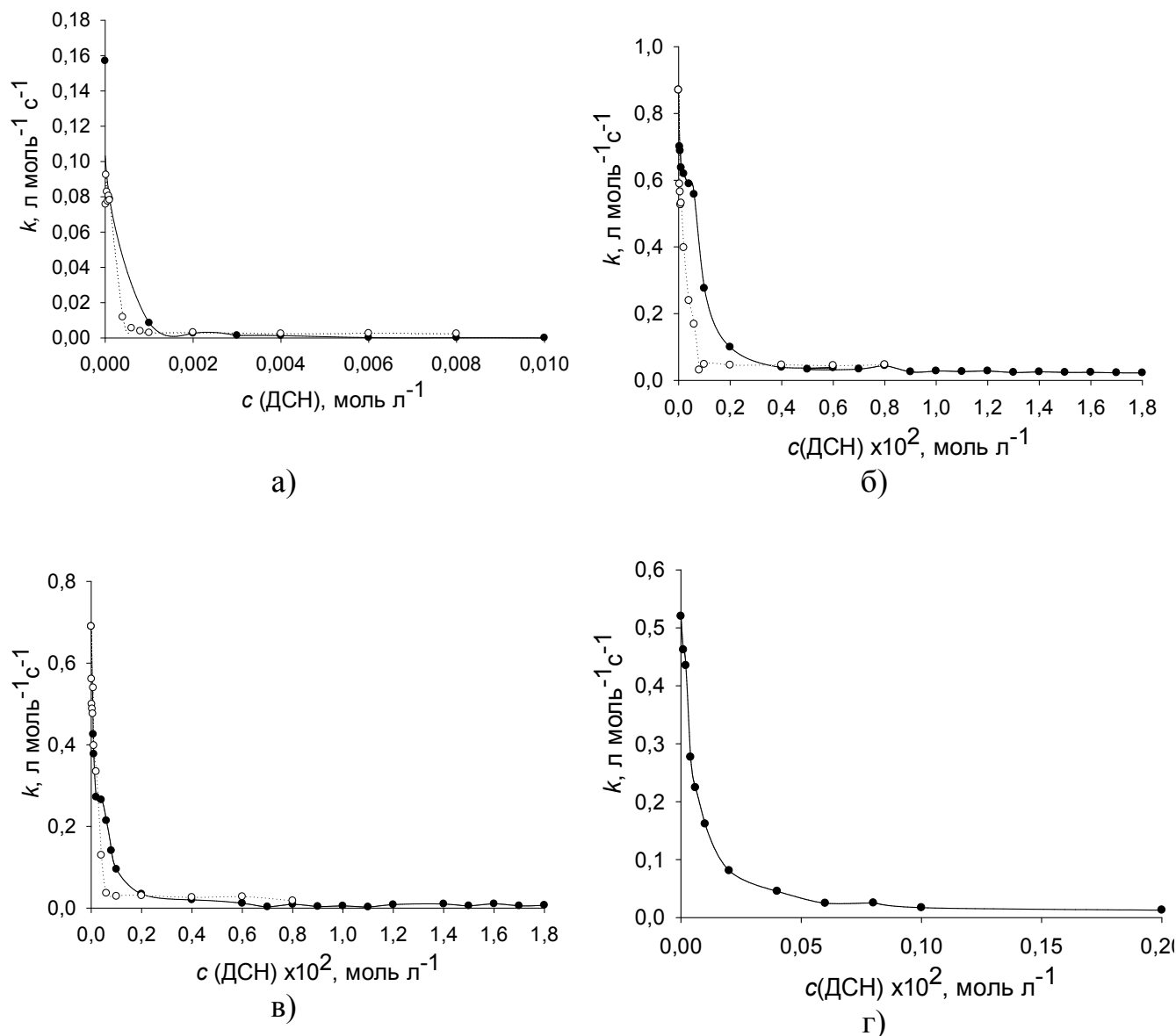


Рисунок 3.11 – Влияние анионного ПАВ ДСН на константу скорости реакции второго порядка щелочного обесцвечивания (а) КФ, (б) МЗ, (в) БЗ и (г) ФО при 25 °С: ● – ДСН, ○ – ДСН + 0.40 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaBr.

На рисунках 3.11 б и в приведены зависимости констант скоростей реакций бриллиантового зеленого и малахитового зеленого с гидроксид ионом от концентрации ДСН в растворе, при концентрации щелочи, равной $6.94 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что соответствует концентрационному значению $\text{pH} \approx 11.8$. Там же даны результаты, полученные в присутствии $0.40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ бромид натрия в данных системах.

Подобные кинетические закономерности в растворах ДСН наблюдаются и для реакции фуксина основного с гидроксид ионом с ростом концентрации ани-

онного ПАВ (рис. 3.11 з). Здесь также наблюдается настолько сильное снижение константы скорости, что при достижении ККМ реакция практически полностью тормозится.

Была исследована зависимость константы скорости реакции кристаллического фиолетового от мольной доли ДСН в смешанных мицеллах ТХ-100 – ДСН (рис. 3.12). Также для кристаллического фиолетового были исследованы смешанные мицеллы ТХ-100 – ДСН в молярном соотношении 1:1 и 4:1, соответственно (таблица 3.2). Из экспериментальных данных следует, что с ростом мольной доли ДСН в смешанных мицеллах константа скорости реакции обесцвечивания КФ резко уменьшается.

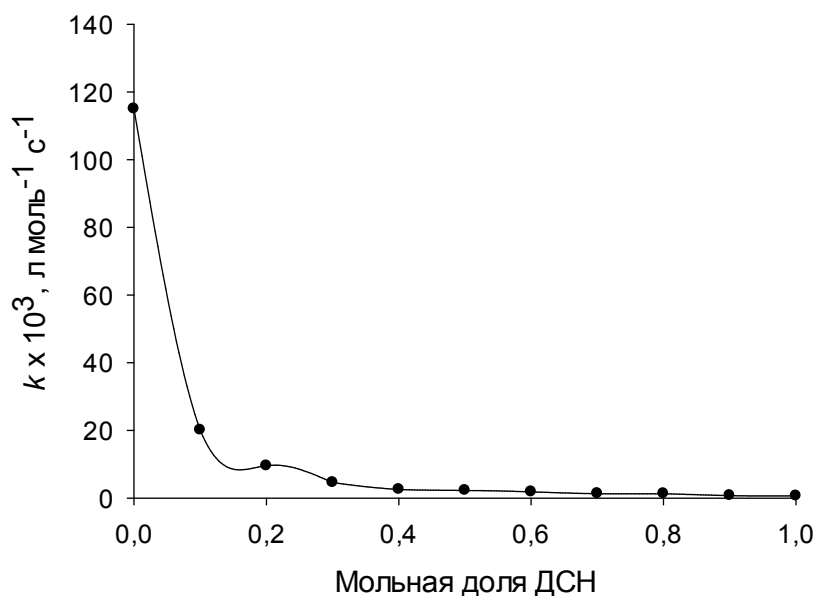


Рисунок 3.12 – Зависимость константы скорости реакции КФ в смешанных мицеллах ДСН – ТХ-100 от мольной доли ДСН (линию на графике проведено как «сплайн»).

Как видно из данных таблицы 3.2, в системе с бóльшим содержанием ДСН в составе смешанных мицелл ТХ-100 – ДСН происходит более резкое уменьшение константы скорости реакции щелочного обесцвечивания кристаллического фиолетового.

Таблица 3.2

Значения константы скорости реакции взаимодействия КФ с OH^- ионом в растворах с различной концентрацией смеси ПАВ состава TX-100 – ДСН (1:1) и состава TX-100 – ДСН (4:1) при 25 °С

TX-100 – ДСН (в молярном соотношении 1:1)		TX-100 – ДСН (в молярном соотношении 4:1)		
$c(\text{TX-100}) = c(\text{ДСН}),$ моль·л ⁻¹	$k,$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$c(\text{TX-100}),$ моль·л ⁻¹	$c(\text{ДСН}),$ моль·л ⁻¹	$k,$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0.157	0	0	0.157
$6 \cdot 10^{-5}$	0.123	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.128
$1 \cdot 10^{-4}$	0.0945	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.117
$2 \cdot 10^{-4}$	0.0180	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	0.0857
$4 \cdot 10^{-4}$	0.00674	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0238
$6 \cdot 10^{-4}$	0.00436	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.0171
$8 \cdot 10^{-4}$	0.00412	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.0134
$1 \cdot 10^{-3}$	0.00398	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.0113
$2 \cdot 10^{-3}$	0.00211	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.00469

3.4 Анализ спектров поглощения катионных красителей при различных концентрациях ДСН

Были сняты спектры поглощения кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бриллиантового зеленого, фуксина основного в растворах при различных концентрациях анионного поверхностно-активного вещества ДСН (рис. 3.13).

Спектры поглощения катионных трифенилметановых красителей в растворах ДСН носят типичный для подобных систем характер. В области концентраций ПАВ ниже ККМ образуются ассоциаты катионов красителей R^+ с анионами додецилсульфата, а затем – смешанные мицеллы $(\text{R}^+)_x(\text{Na}^+)_y(\text{ДС}^-)_z$ с преобладанием

поверхностно-активных катионов, и, в конечном счете – обычные мицеллы, так называемые гомомицеллы ДСН с адсорбированными на их поверхности ионами красителей, изолированными друг от друга [162, 163].

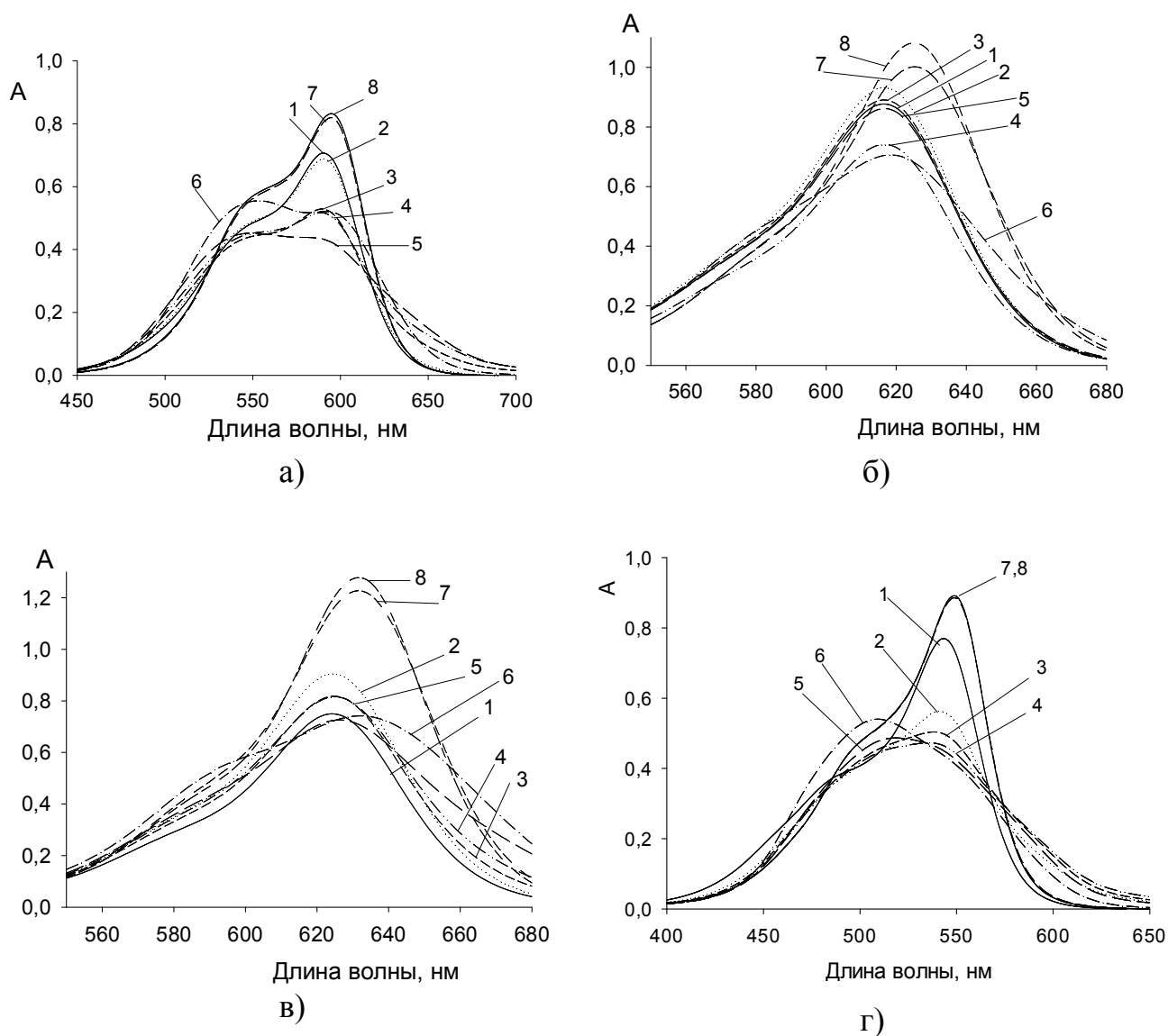


Рисунок 3.13 – Спектры поглощения (а) КФ, (б) МЗ, (в) БЗ и (г) ФО при различных концентрациях ДСН ($c \cdot 10^4$, моль·л⁻¹): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100.

Полоса поглощения при низких концентрациях ДСН уширена из-за множественности состояний ионов красителей и взаимодействия их хромофорных систем друг с другом. При переходе к мицеллярным растворам наблюдаемая полоса поглощения красителя претерпевает сольватохромное смещение по сравнению со спектром в воде.

3.5 Влияние цвиттерионного ПАВ и добавок индифферентных электролитов на скорость обесцвечивания катионных красителей

Влияние цвиттерионного поверхностно-активного вещества ДМДАПС на скорость щелочного обесцвечивания кристаллического фиолетового, а также эффект добавок солей с различными анионами в этой системе показан на рис. 3.14. С ростом концентрации ДМДАПС в растворах происходит увеличение константы скорости реакции кристаллического фиолетового с гидроксид ионом. Эффект данного ПАВ на скорость реакции подобен наблюдаемому в присутствии неионогенных ПАВ.

В работе проведено исследование влияния добавок солей с разными анионами (хлорида натрия, бромида натрия, йодида натрия и перхлората натрия) на константу скорости обесцвечивания кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого в присутствии ДМДАПС. Концентрация всех исследуемых солей составляла $0.0025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 3.14 – 3.16).

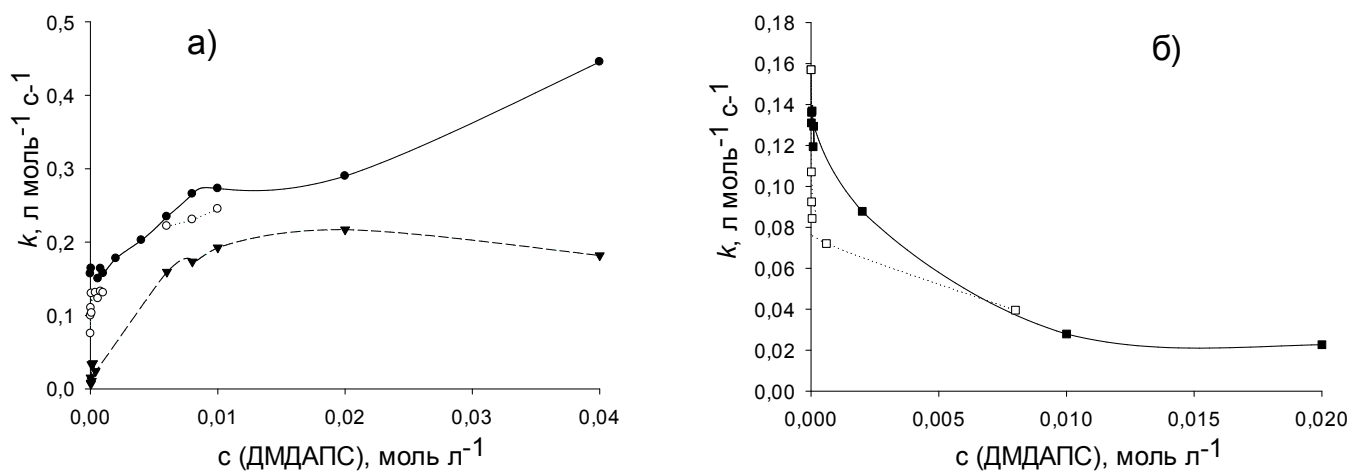


Рисунок 3.14 – Влияние цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на константу скорости второго порядка щелочного обесцвечивания КФ при 25 °С (а) ● – ДМДАПС, ○ – ДМДАПС + NaCl, ▼ – ДМДАПС + NaBr, (б) □ – ДМДАПС + NaClO₄, ■ – ДМДАПС + NaI.

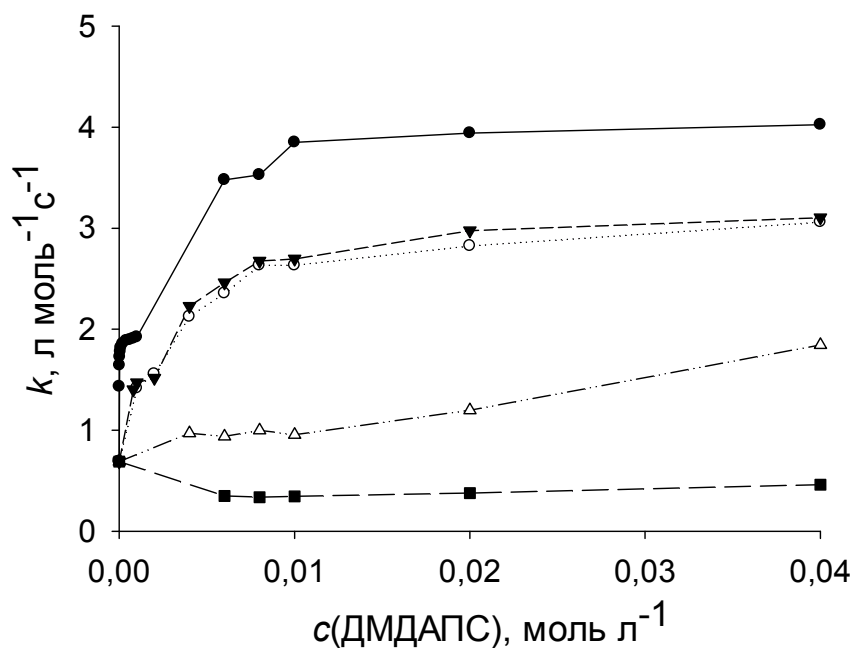


Рисунок 3.15 – Влияние цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на константу скорости второго порядка щелочного обесцвечивания БЗ при 25 °С (● – ДМДАПС, ▼ – ДМДАПС + NaCl, ○ – ДМДАПС + NaBr, Δ – ДМДАПС + NaI, ■ – ДМДАПС + NaClO₄).

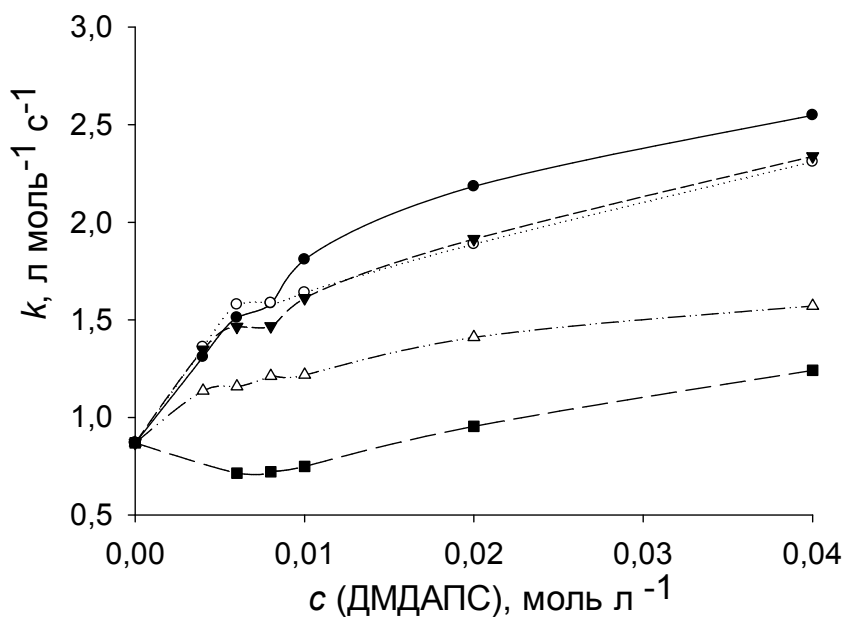


Рисунок 3.16 – Влияние ДМДАПС на константу скорости реакции МЗ при 25 °С (● – ДМДАПС, ▼ – ДМДАПС + NaCl, ○ – ДМДАПС + NaBr, Δ – ДМДАПС + NaI, ■ – ДМДАПС + NaClO₄).

Как видно из данных рис. 3.14 – 3.16, в присутствии солей происходит снижение константы скорости реакции кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого в данной системе, в соответствии с рядом $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- >$ бессолевая система. Очевидно, что этот ряд совпадает с лиотропным рядом, который построен в порядке увеличения способности анионов к адсорбции на поверхности мицелл. Таким образом, при добавлении электролита его анионы замещают ионы OH^- в слое Штерна мицелл, что снижает значение $[\text{OH}^-]_m$ в месте локализации красителя и ведет к торможению реакции. Эти данные качественно согласуются с подобными исследованиями в работе [164] для реакции щелочного обесцвечивания красителя метилового фиолетового в присутствии ЦТАБ и ТХ-100.

В случае добавок солей, содержащих высокополяризуемые неорганические анионы, эффект цвиттерионного ПАВ подобен анионному ПАВ, за счет большого сродства данных анионов к аммониевому фрагменту ДМДАПС [165, 166]. Это объясняется тем, что из-за избыточной адсорбции анионов поверхность мицелл цвиттерионного ПАВ приобретает избыточный отрицательный заряд, что делает ее подобной, в некоторой степени, поверхности мицелл анионного ПАВ. Величины рефракции (R) и энергии Гиббса гидратации (ΔG_{hyd}) обсуждаемых анионов [167–169] приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Величины рефракции и энергии Гиббса гидратации некоторых анионов

Анион	$R, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta G_{hyd}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Cl^-	4.92	347
Br^-	8.53	321
Γ^-	15.24	280
ClO_4^-	9.06	214

Было проведено исследование влияния цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на константы скорости реакции фуксина основного. Как видно из экспериментальных данных (рис. 3.17) с ростом концентрации цвиттерионного ПАВ наблюдается снижение константы скорости реакции ФО с гидроксид ионом.

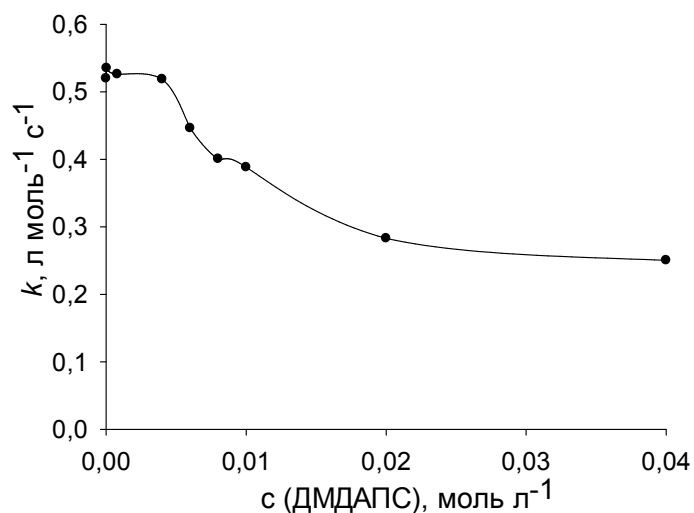


Рисунок 3.17 – Влияние цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на константу скорости второго порядка щелочного обесцвечивания ФО при 25 °С.

На рисунке 3.18 представлены спектры поглощения катионных трифенилметановых красителей с различным содержанием цвиттерионного ПАВ. Для индикаторных красителей наблюдается смещение максимума полосы поглощения до 9 нм при достижении мицеллярной концентрации ДМДАПС, что свидетельствует о связывании красителей мицеллами. Данные максимумов полос поглощения собраны в таблице 3.4.

Таблица 3.4

**Влияние ДМДАПС на положение максимума
полосы поглощения катионных красителей**

Краситель	λ_{max} , нм вода	λ_{max} , нм $c(\text{ДМДАПС})=0.01$ моль·л ⁻¹
КФ	592	598
МЗ	616	619
БЗ	624	633
ФО	543	548

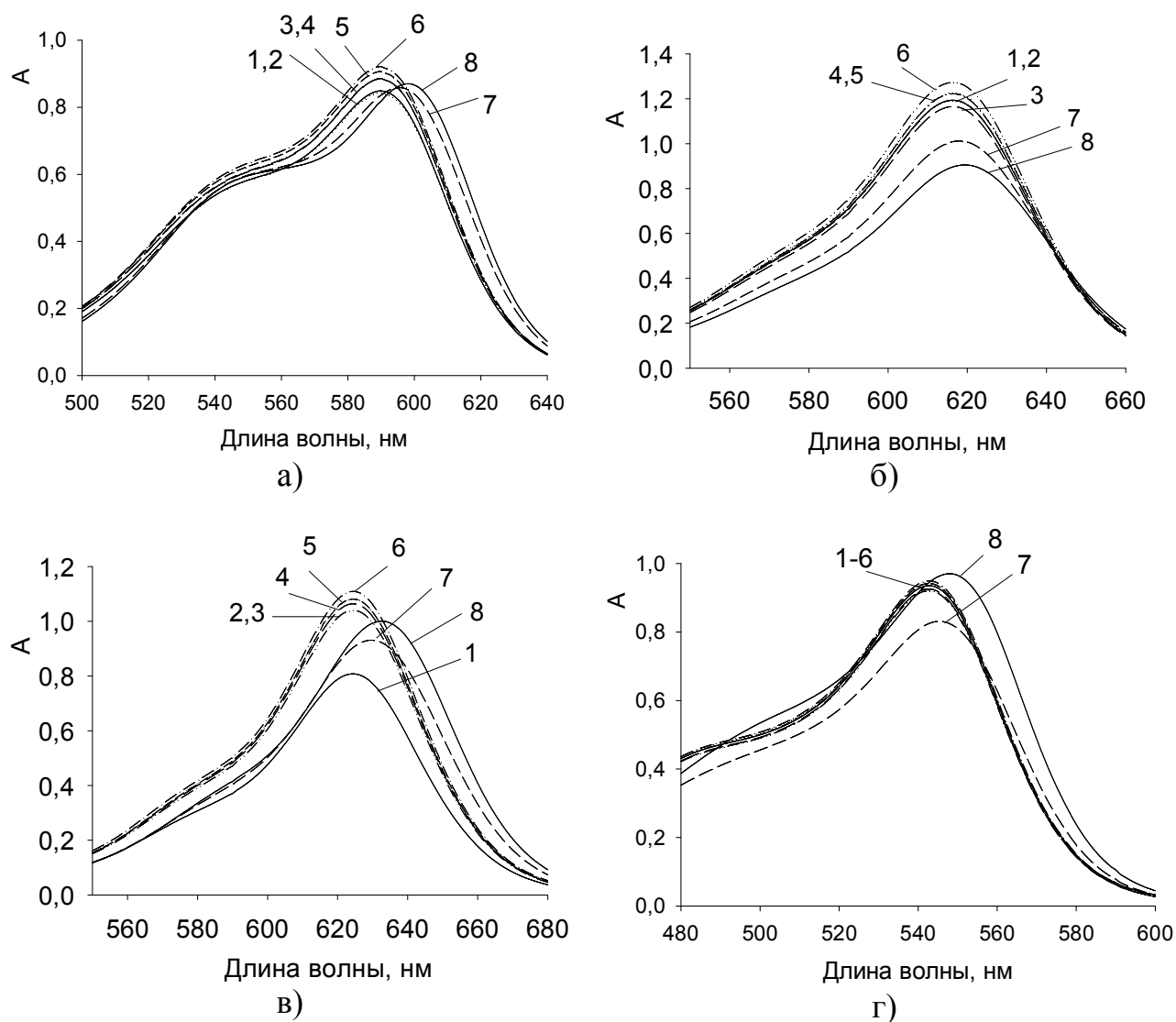


Рисунок 3.18 – Спектры поглощения (а) КФ, (б) МЗ, (в) БЗ и (г) ФО при различных концентрациях ДМДАПС ($c \cdot 10^4$, моль·л⁻¹): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100.

3.6 Анализ кинетических данных катионных красителей в мицеллярных растворах ПАВ различного типа

Анализ современной литературы показывает, что для описания концентрационных зависимостей констант скорости реакции трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в присутствии мицелл ПАВ наиболее часто применяют модель мицеллярного катализа Пишкевича [74, 75, 77, 78, 118, 119, 164].

Для кристаллического фиолетового, малахитового зеленого и бриллиантового зеленого в растворах катионных и неионогенных ПАВ с малой ионной силой значения константы скорости реакции возрастают монотонно, тогда как в системах, содержащих ДСН, особенно при низких концентрациях ПАВ, они уменьшаются резко. Для таких случаев мы попытались использовать модель мицеллярного катализа Пишкевича.

Нами была применена модель Пишкевича для реакции щелочного обесцвечивания кристаллического фиолетового в присутствии катионных цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и димерного бис-четвертичного аммонийбромидного ПАВ (16-4-16), анионного натрий додецилсульфата (ДСН), цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС) и неионогенных ПАВ Тритон-Х-100 и Бридж-35, как в предмицеллярной, так и в мицеллярной областях концентраций в небуферных системах с фиксированной концентрацией NaOH.

Модель Пишкевича нами была применена в форме уравнения (1.17) для описания изменения констант скорости КФ от концентрации ПАВ в растворе выше и ниже значений ККМ. Для расчетов был использован нелинейный метод наименьших квадратов. Полученные значения k_m , n и K_D для реакции кристаллического фиолетового с гидроксид ионом представлены в таблице 3.4.

Характерным для полученных результатов является то, что значения коэффициентов корреляции (r) близки к единице (таблица 3.4), и линии, проведенные в соответствии с уравнением (1.17), проходят через экспериментальные точки (рис. 3.4 и 3.5). Однако стандартные ошибки для параметров обычно близки к значениям, а иногда и превышают их. Данный факт ясно демонстрирует, что в общем модель Пишкевича не описывает корректно изменения констант скорости в данных системах. Данный вывод был впервые отмечен для кинетики обесцвечивания бриллиантового зеленого в мицеллярных растворах [76]. Следовательно, мицеллярные эффекты следует описывать не основываясь на модели Пишкевича.

Кинетические параметры уравнения (1.17) для реакции КФ + ОН[−]

ПАВ	k_m , моль·л ^{−1} ·с ^{−1}	K_D	n	r^2
ЦТАБ	16 ± 10	0.01 ± 0.01	1.13 ± 0.12	0.996
ЦТАБ – ТХ-100 (1:1)	12 ± 10	0.018 ± 0.015	1.08 ± 0.14	0.996
ЦТАБ – ТХ-100 (1:4)	5.3 ± 1.6	$(8 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	1.09 ± 0.07	0.999
Тритон Х-100	0.69 ± 0.08	$(3 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	3.0 ± 0.4	0.995
ДМДАПС	0.298 ± 0.009	$(6 \pm 12) \cdot 10^{-6}$	2.3 ± 0.3	0.983
ДСН	$(0 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$(6.8 \pm 2.7) \cdot 10^{-6}$	1.29 ± 0.04	0.999
ДСН – ТХ-100 (1:4)	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(4.8 \pm 2.4) \cdot 10^{-7}$	1.83 ± 0.19	0.987

Предмицеллярные взаимодействия краситель–ПАВ имеют не химическую природу и потому трудно ожидать постоянное значение n . С другой стороны, многообразие значений n для катионных красителей подобной структуры, такое как 1.07 [78] 3.5 [75], 3.98 [118], 4.03 [119], 4.45 [77] в растворах ЦТАБ и 0.8 [119], 1.3 [78], 1.46 [77], 1.68–1.78 [76] в растворах ДСН, вероятно, отражает только формальное соответствие данных. Если ожидается лишь взаимодействие краситель-мицелла, тогда стоит формально принимать что $n = 1$.

Для систем, содержащих катионные ПАВ (ЦТАБ, его смеси с ТХ-100, а также гемини ПАВ), значения n близки к единице (Таблица 3.4). В таком случае уравнение (1.17) возможно трансформировать к хорошо известному уравнению Менгера (уравнение 1.13) [8]. Разделив числитель и знаменатель уравнения (1.17) на K_D и приняв, что $[M] \approx [D]/N_{aggr}$ получим:

$$k = \frac{k_w + k_m[M]N_{aggr} / (K_D)}{1 + [M]N_{aggr} / (K_D)}. \quad (3.1)$$

Значение N_{aggr}/K_D можно считать константой связывания между КФ⁺ и мицеллой:

$$N_{aggr} / K_D = N_{aggr} [D-K\Phi^+] / ([K\Phi^+][D]) = [D-K\Phi^+] / ([K\Phi^+][M]) = K_A. \quad (3.2)$$

Подставляя выражение (3.2) в уравнение (3.1), получаем уравнение (1.13). Это уравнение можно использовать в линейной форме [46]:

$$\frac{1}{k - k_w} = \frac{1}{k_m - k_w} + \frac{1}{(k_m - k_w) K_A [M]}, \quad (3.3)$$

Расчеты с использованием уравнения (3.3) показывают слабую корреляцию между $1/(k - k_w)$ и $[M]$, с коэффициентом r обычно в диапазоне 0.8–0.91, и только для одной системы он составляет 0.95.

Для малахитового зеленого и бриллиантового зеленого модель Пишкевича была проверена для систем, содержащих анионное ПАВ. В данном случае уравнение (1.17) использовалось в линеаризированном виде:

$$\lg \frac{k_{obs} - k_w}{k_m - k_{obs}} = n \lg [D] - \lg K_D. \quad (3.4)$$

В качестве k_m были взяты минимальные значения k_{obs} , полученные в эксперименте: 0.0028 моль·л⁻¹·с⁻¹ для БЗ и 0.0224 моль·л⁻¹·с⁻¹ для МЗ. Рассчитанные по уравнению (3.4) в диапазоне концентраций ДСН до 0.01 моль·л⁻¹ значения параметров n и K_D , а также коэффициенты корреляции приведены в таблице 3.5.

Обращает на себя внимание очень низкое значение коэффициента корреляции (таблица 3.5), по-видимому, это связано с тем, что взаимодействие этих красителей с ПАВ также не является строго стехиометрическим, и значение n зависит от концентрации ПАВ в растворе. Это подтверждается характером спектров на рис. 3.13. Другие исследователи ранее также указывали на ограниченность модели Пишкевича. Так, Бантон в работе [170] отмечал, что модель Пишкевича, вероятно, неприменима к системам, в которых ПАВ находится в большом избытке по

сравнению с субстратом, как в большинстве реакций в мицеллярных средах, но она дает очень разумное объяснение влияния на скорость реакции в очень разбавленных растворах ПАВ.

Таблица 3.5

Значения параметров уравнения (3.4) для МЗ и БЗ в растворах ДСН

Краситель	k_m , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	K_D , моль·л ⁻¹	n	r^2
МЗ	0.0224	$1 \cdot 10^{-5}$	1.4	0.86
БЗ	0.0028	$2 \cdot 10^{-5}$	1.1	0.72

Применение модели Пишкевича для полученных нами экспериментальных данных по кинетике реакций обесцвечивания катионных красителей показывает несоответствие получаемых значений кооперативности их физическому смыслу, в соответствии с которым величины n должны быть целочисленными. Этот факт, вероятно, обусловлен несостоятельностью главной идеи теории Пишкевича о стехиометрическом взаимодействии между молекулой (ионом) ПАВ и субстратом, поскольку природа этого взаимодействия в мицеллярной области концентраций не является химической. В случае систем, содержащих додецилсульфат натрия, взаимодействие катионов красителя с мономерами ПАВ в премицеллярной области ведет к формированию смешанных агрегатов различной стехиометрии, содержащих некоторое количество катионов красителя и анионов ПАВ, которые, возможно, частично сохраняются и при связывании мицеллами.

Основные данные по константам скорости обесцвечивания кристаллического фиолетового приведены в таблице 3.6. Зависимости наблюдаемых значений констант скорости от концентрации поверхностно-активного вещества для кристаллического фиолетового практически во всех изученных системах достигают плато. В таблице 3.6 также даны отношения максимального (минимального) значения константы скорости, соответствующего значению на плато, к константе скорости реакции в воде (k/k_w). Если выход на плато не достигается, то в скобках приведены концентрации ПАВ, которым соответствует значение k , использован-

ное для расчета величины k/k_w (это же относится и к другим таблицам, приведенным в данной работе, где даны величины k/k_w).

Таблица 3.6

Наблюдаемые значения k на плато для реакции $\text{КФ}^+ + \text{ОН}^-$ и значения отношения k/k_w (pH = 11.7)

Система	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
Вода	0.157	1.00
ЦТАБ ($6 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹)	4.19	26.7
ЦТАБ + 0.01 моль·л ⁻¹ NaBr	1.91	12.2
ЦТАБ + 0.10 моль·л ⁻¹ NaBr	0.49	3.10
ЦТАБ + 0.20 моль·л ⁻¹ NaBr	0.33	2.08
ЦТАБ + 0.40 моль·л ⁻¹ NaBr	0.17	1.05
ДСН	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
ДСН + 0.40 моль·л ⁻¹ NaBr	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
ТХ-100 (0.02 моль·л ⁻¹)	0.54	3.45
Бридж-35 ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	0.363	2.31
ДМДАПС (0.02 моль·л ⁻¹)	0.29	1.84

Зависимости наблюдаемых значений констант скорости от концентрации поверхностно-активного вещества для малахитового зеленого и бриллиантового зеленого достигают плато только в системах с анионным и цвиттерионным ПАВ. В системах, содержащих ДСН, наблюдается снижение константы скорости реакции до $2.24 \cdot 10^{-2}$ для малахитового зеленого и $6.92 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для бриллиантового зеленого.

В растворах ДМДАПС происходит возрастание константы скорости реакции до 2.55 для МЗ и 4.03 л·моль⁻¹ с⁻¹ для БЗ. В системах, содержащих ЦТАБ и Тритон Х-100 для малахитового зеленого и бриллиантового зеленого, наблюдалось мгновенное обесцвечивание рабочих растворов при концентрациях ПАВ выше $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Соответствующие данные собраны в таблицах 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7

**Влияние ПАВ на наблюдаемую константу скорости реакции $MZ^+ + OH^-$
и значения отношения k/k_w**

Система	pH	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
Вода	10	29.3	1.00
	11.7	0.870	
ТХ-100 ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	10	50.6	1.73
ЦТАБ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	10	60.3	2.06
ДСН	11.7	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-2}$
ДСН+0.4 моль·л ⁻¹ NaBr	11.7	$4.66 \cdot 10^{-2}$	$5.36 \cdot 10^{-2}$
ДМДАПС	11.7	2.55	2.93

Таблица 3.8

**Влияние ПАВ на наблюдаемую константу скорости реакции $BZ^+ + OH^-$
и значения отношения k/k_w**

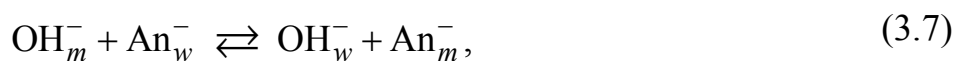
Система	pH	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
Вода	10	29.1	1.00
	11.7	0.690	
ТХ-100 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	10	38.7	1.33
ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	10	50.5	1.74
ДСН	11.7	$6.92 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
ДСН+0.4 моль·л ⁻¹ NaBr	11.7	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$2.57 \cdot 10^{-2}$
ДМДАПС	11.7	4.03	5.84

Для реакции фуксина основного с гидроксид ионом зависимости наблюдаемых значений констант скорости от концентрации поверхностно-активного вещества практически во всех системах достигают плато. Соответствующие данные собраны в таблице 3.9.

Наблюдаемые значения k на плато для реакции $\text{FO}^+ + \text{OH}^-$ и значения отношения k/k_w (pH = 11.7)

Система	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
вода	0.52	1.00
ТХ-100	0.115	0.220
Бридж-35	0.235	0.451
ЦТАБ	0.447	0.859
ДМДАПС	0.250	0.482
ДСН	$1.29 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-2}$

Объяснение полученных зависимостей констант скорости от концентрации ПАВ может быть сделано на основе представлений о распределении реагентов между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего химическое превращение с образованием продуктов реакции происходит одновременно как в воде, так и в мицеллах. Для бимолекулярных реакций, протекающих в присутствии мицелл ПАВ, схема реакции включает следующие стадии [13]:



В уравнениях (3.6)–(3.9) индексы w и m указывают на водную фазу и мицеллярную псевдофазу, соответственно; M – мицеллы ПАВ; k_w и k_m – константа скорости в водной фазе, константа скорости в мицеллярной псевдофазе, соответственно.

Во всех кинетических моделях, предложенных для описания кинетики химических реакций в присутствии мицелл ПАВ, предполагается, что один или несколько реагентов распределяются между мицеллярной псевдофазой и объёмной фазой раствора. Стадия (3.6) – это равновесное распределение красителя между водой и мицеллами. Количественно такое распределение описывается константой закона действующих масс, которая в данном случае носит название «константа связывания» [171]:

$$K = \frac{[Dye_m]}{[Dye_w][D_n]}, \quad (3.10)$$

где $[Dye]_m$ и $[Dye]_w$ – равновесные концентрации красителя в мицеллярной и водной фазах, соответственно;

$[D_n]$ – концентрация ПАВ, которая приходится на мицеллы.

В общем случае эта величина тем больше, чем меньше растворимость красителя в воде.

В работе [172] предпринята попытка определения констант связывания красителей кристаллического фиолетового и малахитового зеленого с мицеллами ряда неионогенных ПАВ. Для кристаллического фиолетового значения констант связывания составляют: $2.5 \cdot 10^5$, $1.25 \cdot 10^5$, $1.7 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹ для мицелл TX-100, Tween-20 и Tween-60, соответственно. В то же время для малахитового зеленого такое определение было невозможным, что свидетельствует о меньшей величине константы связывания этого красителя с мицеллами неионогенных ПАВ.

Для моно- и дианионов бромфенолового синего в работе [171] приведены константы связывания в растворах неионных ПАВ. Значения константы связывания для дианиона бромфенолового синего составляют: $1.2 \cdot 10^3$, $1.7 \cdot 10^3$, $1.3 \cdot 10^2$, $2.7 \cdot 10^3$, $9 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹ для мицелл Бридж-35, Тритон X-100, Тритон X-305, нонил-фенол-12, Твин-80, соответственно. Следует отметить, что численные значения констант связывания зависят от рабочего диапазона концентрации ПАВ, вероятно, поэтому данные, полученные разными авторами, могут не совпадать.

Стадия (3.7) – равновесное распределение гидроксид ионов и противоионов, в качестве которых в случае ЦТАБ выступают бромид ионы, между водой и слоем Штерна мицелл, описывается константой ионообменного равновесия

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{An}^-} = \frac{[\text{OH}^-]_w [\text{An}^-]_m}{[\text{OH}^-]_m [\text{An}^-]_w}, \quad (3.11)$$

где $[\text{OH}^-]_w$ и $[\text{An}^-]_w$, $[\text{OH}^-]_m$ и $[\text{An}^-]_m$ – равновесные концентрации ионов в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно.

В случае ЦТАБ в качестве An^- выступают Br^- . Эта величина для обмена OH^- на Br^- по разным оценкам, лежит в пределах 10–30 [24, 25], что свидетельствует о бóльшем сродстве бромид ионов к мицеллярной поверхности по сравнению с гидроксильными ионами [173, 174]. Для цетилтриметиламоний хлорида константа обмена гидроксид иона на хлорид и бромид анионы равняется 4.5 и 12, соответственно, что указывает на большее сродство бромид анионов, по сравнению с хлорид анионами, к мицеллярной поверхности [175].

С другой стороны, распределение гидроксид ионов между двумя фазами зависит от заряда мицеллярной поверхности. В общем случае при равновесном распределении заряженных частиц между мицеллярной и водной фазами соотношение их концентраций в двух фазах определяется коэффициентом распределения P_i [162]:

$$P_i = \frac{c_{i,m}}{c_{i,w}} = \frac{f_{i,w}}{f_{i,m}} \cdot \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (3.12)$$

где $c_{i,w}$ та $c_{i,m}$ – концентрации ионов в воде и мицеллярной фазе, соответственно;

γ_i – коэффициент активности переноса частицы из воды в мицеллярную фазу;

$f_{i,m}$ и $f_{i,w}$ – концентрационные коэффициенты активности частицы в мицеллярной и водной фазах, соответственно;

z_i – заряд распределяющейся частицы;

Ψ – разность потенциалов фаз;

T – абсолютная температура;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная.

Для упрощения уравнения (3.12), жертвуя строгостью, можно допустить, что соотношение концентрационных коэффициентов активности, а также коэффициент активности переноса ионов не зависят от типа ПАВ. Тогда при их распределении между водной и мицеллярной фазами будет выполняться соотношение:

$$\frac{[\text{OH}^-]_m}{[\text{OH}^-]_w} = A \cdot \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right), \quad (3.13)$$

где $A = f_{\text{OH}^-}^w \cdot \gamma_{\text{OH}^-} / f_{\text{OH}^-}^m = \text{const.}$

Из уравнения (3.13) следует, что в зависимости от знака заряда поверхности мицелл возможны три случая:

- а) для мицелл неионного ПАВ $\Psi = 0$ и $[\text{OH}^-]_m / [\text{OH}^-]_w = A$;
- б) для мицелл анионного ПАВ $\Psi < 0$ и $[\text{OH}^-]_m / [\text{OH}^-]_w < A$;
- в) для мицелл катионного ПАВ $\Psi > 0$ и $[\text{OH}^-]_m / [\text{OH}^-]_w > A$.

Таким образом, при постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл катионного ПАВ будет выше, а на поверхности мицелл анионного ПАВ – ниже, по сравнению с их концентрацией на поверхности мицелл неионогенного ПАВ.

Стадии (3.8) и (3.9) – образование продукта реакции в воде и мицеллах, соответственно. Из приведенной схемы следует, что общая скорость реакции определяется уравнением

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_w[\text{Dye}]_w[\text{OH}^-]_w + k_m[\text{Dye}]_m[\text{OH}^-]_m = k_{obs}[\text{Dye}]_t[\text{OH}^-]_t, \quad (3.14)$$

где k_{obs} – наблюдаемая экспериментально константа скорости реакции;

$[\text{Dye}]_t$ и $[\text{OH}^-]_t$ – общие концентрации красителя и щелочи в растворе, соответственно.

То, до какой степени реакция, происходящая в воде и мицеллярной псевдофазе, вносит вклад в общую наблюдаемую реакцию, зависит от локальных констант скорости реакции и локальных концентраций. Как правило, графики, представляющие скорость реакции или наблюдаемые константы второго порядка k_{obs} как функцию от концентрации ПАВ, проходят через максимум. Данный максимум относится к минимальной концентрации ПАВ, при которой оба реагента полностью связаны в мицеллярной псевдофазе, то есть локальные концентрации в мицеллярной псевдофазе наибольшие. Последующее прибавление ПАВ разбавляет реагенты, поскольку объем мицеллярной псевдофазы возрастает. Наблюдаемая скорость реакции (или константа скорости реакции) при этом уменьшается [88].

Очевидно, что связывание катионных красителей мицеллами определяется, главным образом, двумя факторами: гидрофобностью ионов R^+ и зарядом поверхности мицелл. В случае мицелл ДСН отрицательный заряд на поверхности коллоидных агрегатов способствует связыванию катионов красителей, в случае же ЦТАБ – препятствует. Изменение скорости реакции в присутствии катионного ПАВ ЦТАБ свидетельствует о том, что благодаря гидрофобности красителей их связывание с мицеллами все же происходит. В результате связывания с агрегатами ПАВ катионы красителей локализуются в слое Штерна мицелл. По разным оценкам, значение диэлектрической проницаемости слоя Штерна находится в пределах 30 – 40, как у некоторых органических растворителей и водно-органических смесей, а ионная сила равна 3 – 6 моль·л⁻¹. Таким образом, в результате связывания красителя локальная диэлектрическая проницаемость вокруг иона становится ниже, а ионная сила – выше, чем в водной фазе раствора. Первый из

этих факторов ведет к ускорению реакции между ионами различного заряда, второй – к торможению. В случае мицелл катионных ПАВ дополнительное ускорение реакции должно наблюдаться за счет увеличения концентрации гидроксид-ионов (уравнение (3.14)); в случае мицелл анионных ПАВ, наоборот, отрицательный заряд поверхности приводит к отталкиванию ионов OH^- от места локализации, что ведет к снижению скорости реакции.

Исходя из этого, можно утверждать, что ускорение реакции катионных красителей кристаллического фиолетового, малахитового зеленого и бриллиантового зеленого при добавлении неионных ПАВ вызвано их связыванием с мицеллами и дальнейшим размещением в среде с более низкой диэлектрической проницаемостью. Присутствие положительного заряда на поверхности мицелл ЦТАБ обеспечивает концентрирование ионов OH^- и дополнительное ускорение реакции. Эффект цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на скорость реакции этих красителей подобен тому, который наблюдается в присутствии катионного ПАВ. Это, вероятно, связано с преимущественной локализацией катионов красителя в области положительно заряженных фрагментов молекулы ДМДАПС.

Эффект катионного, неионного и цвиттерионного ПАВ на скорость реакции фуксина основного значительно отличается от тех, которые наблюдаются для КФ, МЗ и БЗ. Результаты многократного повторённого эксперимента (рис. 3.10, таблица 3.9) свидетельствуют о снижении скорости реакции фуксина основного с ростом концентрации неионных ПАВ. Возможно, это вызвано такой его локализацией в слое Штерна мицелл, которая препятствует приближению ионов OH^- к реакционному центру красителя. В растворах, содержащих ЦТАБ, увеличение концентрации ПАВ практически не влияет на константу скорости реакции фуксина основного (рис. 3.10 *а*), что, вероятно, связано с незначительной степенью связывания катионов этого красителя на положительно заряженной мицеллярной поверхности.

Для всех четырех катионных трифенилметановых красителей в присутствии ДСН основное снижение константы скорости наблюдается еще до области ККМ, поэтому этот эффект не может быть вызван связыванием катионов с мицеллами.

Данный факт можно объяснить взаимодействием поверхностно-активных анионов с катионами красителя с образованием ассоциатов, на что указывает вид спектров поглощения (рис. 3.13). Формирование ассоциатов и смешанных мицелл в предмицеллярной области концентраций ПАВ приводит к перераспределению электронной плотности, что уменьшает положительный заряд карбкатиона красителя и его реакционную способность образования карбинола.

3.8 Влияние бромида натрия на скорость реакции катионных красителей с гидроксид ионом

Очень часто скорость бимолекулярных реакций в присутствии мицелл при добавлении электролитов снижается [70]. Ионы добавляемого электролита, имеющие одинаковый знак с реагирующими ионами, конкурируют с ними за место на мицеллярной поверхности. Эффект замедления реакции в общем случае усиливается с увеличением гидрофобности добавленных противоионов, так как возрастание гидрофобности благоприятствует присоединению противоионов к мицеллам.

Прибавление солей к раствору, содержащему поверхностно-активные вещества, приводит к уменьшению ККМ в соответствии с уравнением [128]:

$$\lg KKM = -a \lg c_i + b, \quad (3.15)$$

где a и b являются некоторыми константами, зависящими от вида растворителя и температуры;

c_i – концентрация противоионов в объемной фазе раствора.

Таким образом, чем выше концентрация соли, тем ниже ККМ поверхностно-активного вещества. К примеру, при 25 °С ККМ раствора ДСН, содержащего 0.10, 0.20, и 0.40 моль·л⁻¹ хлорида натрия составляют соответственно $1.62 \cdot 10^{-3}$, $8.3 \cdot 10^{-4}$ и $5.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ [128]. Последнее значение практически в 16 раз ниже, чем в системе, не содержащей соли.

Увеличение концентрации бромида натрия в системе, содержащей ЦТАБ и катионное димерное ПАВ 16-4-16, приводит к постепенному уменьшению констант скорости реакции кристаллического фиолетового (рис. 3.7 и 3.8, табл. 3.6). Это можно объяснить, исходя из уравнений (3.11) и (3.14): увеличение концентрации ионов Br^- в растворе ведет к уменьшению концентрации гидроксид ионов в слое Штерна, вследствие существования ионообменного равновесия на поверхности мицелл; повышение ионной силы раствора, которое происходит при добавлении соли, приводит к экранированию поверхностного потенциала и сжатию двойного электрического слоя, что ведет к уменьшению эффекта концентрирования анионов вокруг мицеллы. Также для реакции *n*-бутилйодида с тиосульфат ионом в присутствии мицелл ЦТАБ в работе [176] было отмечено снижение константы скорости реакции с ростом концентрации бромид ионов в данной системе.

Сравнение констант скорости, которые определены в присутствии и отсутствии соли в системах с ДСН для красителей кристаллического фиолетового, маляхитового зеленого и бриллиантового зеленого (рис. 3.11, табл. 3.7 и 3.8), свидетельствует о том, что добавление бромида натрия приводит к снижению констант скорости в предмицеллярной области концентраций ДСН, а также приводит к их увеличению при концентрациях, равных ККМ, и выше. Эффект, наблюдаемый в предмицеллярной области, вероятно, связан с образованием мицелл при значительно меньших концентрациях ПАВ, нежели без соли.

Если же концентрация ДСН превышает ККМ, наличие в растворе фонового электролита будет приводить к экранированию поверхностного потенциала мицеллы и снижению абсолютного значения потенциала поверхности в месте локализации красителя и некоторого увеличения концентрации гидроксид ионов в слое Штерна в соответствии с уравнением (3.14). В рамках ионообменной модели, уменьшение значения $[\text{OH}^-]_m$ может быть объяснено с учетом избытка ионов Br^- в системе [162]. Естественно, что последний эффект влияет на значения констант скорости во всей области существования мицелл в присутствии соли.

3.9 Выводы по разделу 3

Проведено изучение скорости реакции присоединения гидроксид иона к ряду трифенилметановых красителей, существующих в растворах в виде катионов, в растворах ПАВ разного типа и с добавками индифферентных электролитов.

1. Реакция красителей кристаллического фиолетового, малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с гидроксид ионом ускоряется в растворах, содержащих неионогенные ПАВ (ТХ-100, Бридж-35), катионное (ЦТАБ), а также цвиттерионное ПАВ ДМДАПС за счет связывания красителей мицеллами и их локализации в среде с более низкой, чем в воде, диэлектрической проницаемостью. В случае катионного ПАВ ЦТАБ при достижении высоких концентраций наблюдается обесцвечивание рабочих растворов в момент приготовления, за счет концентрирования гидроксид ионов в поверхностном слое мицелл катионного ПАВ.

2. В растворах анионного ПАВ ДСН константы скорости реакции обесцвечивания катионных трифенилметановых красителей уменьшаются на несколько порядков даже в предмицеллярной области, за счет протекания ионной ассоциации между катионами красителей и поверхностно-активными анионами.

3. Скорость реакции фуксина основного незначительно снижается в присутствии неионных ПАВ, и практически не изменяется в растворах катионного ПАВ ЦТАБ. Снижение скорости реакции, возможно, вызвано такой локализацией фуксина основного в слое Штерна мицелл, которая препятствует приближению ионов OH^- к реакционному центру красителя.

4. В присутствии бромида натрия в растворах, содержащих ЦТАБ и катионное димерное ПАВ 16-4-16, наблюдается снижение константы скорости реакции кристаллического фиолетового, тем более выраженное, чем больше концентрация добавленной соли, за счет конкуренции бромид и гидроксид ионов в слое Штерна мицелл.

5. В растворах ДМДАПС добавление солей с разными анионами приводит к снижению константы скорости реакции кристаллического фиолетового, малахи-

тового зеленого и бриллиантового зеленого, причём эффект аниона соли находится в соответствии с его положением в лиотропном ряду $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ за счет адсорбции этих анионов на мицеллярной поверхности.

6. Для взаимодействия красителей кристаллического фиолетового, малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с гидроксид ионом проведена проверка применимости модели Пишкевича. Установлено, что эта модель не соответствует полученным экспериментальным данным по зависимости константы скорости от концентрации ПАВ в растворе.

Результаты, изложенные в разделе 3, опубликованы в работах [A1, A3, A5, A8, A10, A12, A15, A16, A17].

РАЗДЕЛ 4 МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА *n*-НИТРОФЕНИЛПАЛЬМИТАТА

4.1 Влияние мицелл ПАВ различного типа на константу скорости реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата

Данный раздел посвящен изучению кинетики реакции гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата в щелочной среде в растворах содержащих неионные, катионные, анионные и цвиттерионные поверхностно-активные вещества.

n-Нитрофенилпальмитат является гидрофобным соединением и полностью связывается с мицеллами в водных растворах. Это позволяет рассматривать данный эфир в качестве перспективного зонда для исследования мицелл.

По результатам эксперимента для ПНФП было установлено, что во всех исследованных системах зависимости $\ln(A_\infty - A_t)$ от времени имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция в условиях щелочного гидролиза подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка для необратимой реакции. Угловой коэффициент полученных линейных зависимостей в координатах $\ln(A_\infty - A_t) - t$ был использован для нахождения константы скорости псевдопервого порядка.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата в растворах при $t = 25 \pm 0.1$ °С, содержащих мицеллы Тритон X-100 при рН = 11.7 и ЦТАБ при рН = 9.5, а также в присутствии соли бромид натрия ($c = 0.2$ моль·л⁻¹) показаны в таблице 4.1.

Данные, приведенные в таблице 4.1, свидетельствуют, что при увеличении концентрации мицелл Тритон X-100 константа скорости реакции практически не меняется.

Влияние ПАВ и NaBr на константу скорости омыления ПНФП

Концентрация ПАВ	ТХ-100 pH = 11.7	ЦТАБ pH = 9.5	ЦТАБ + 0.2 М NaBr pH = 9.5
	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		
$8 \cdot 10^{-4}$	0.114	—	—
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	0.0131
$2 \cdot 10^{-3}$	0.092	0.106	—
$3 \cdot 10^{-3}$	0.092	0.128	0.0138
$4 \cdot 10^{-3}$	0.102	0.160	0.0129
$5 \cdot 10^{-3}$	0.0667	0.148	$9.80 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-3}$	0.0811	—	$9.04 \cdot 10^{-3}$
$7 \cdot 10^{-3}$	—	—	$9.42 \cdot 10^{-3}$
$8 \cdot 10^{-3}$	0.0971	0.142	$8.13 \cdot 10^{-3}$
$9 \cdot 10^{-3}$	—	0.173	$8.28 \cdot 10^{-3}$
0.01	0.104	—	—
0.02	—	0.140	—
0.03	—	0.137	—

Зависимость константы скорости реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата от концентрации цвиттерионного ПАВ представлена в таблице 4.2. Было также проведено исследование щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата в водных растворах ДМДАПС в присутствии некоторых солей: хлорида натрия, йодида натрия и перхлората натрия. Концентрации этих солей в рабочих растворах составляли $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

**Влияние ДМДАПС и добавок некоторых солей на константу скорости
омыления ПНФП при pH = 11.7**

$c(\text{ДМДАПС}), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	ДМДАПС	ДМДАПС + NaCl	ДМДАПС + NaI	ДМДАПС + NaClO ₄
	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			
$4 \cdot 10^{-3}$	0.230	0.0509	0.0646	$8.43 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0.323	0.147	0.0164	$5.20 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-3}$	—	0.134	0.0108	0.0106
$7 \cdot 10^{-3}$	0.796	0.160	0.0114	0.0113
$8 \cdot 10^{-3}$	0.993	0.185	$9.05 \cdot 10^{-3}$	—
$9 \cdot 10^{-3}$	0.891	0.405	0.0100	—
0.010	1.01	0.448	$8.99 \cdot 10^{-3}$	0.0153
0.015	0.949	0.639	0.0101	0.0104
0.020	1.21	0.632	—	$9.36 \cdot 10^{-3}$
0.025	1.12	—	—	$9.30 \cdot 10^{-3}$
0.030	0.931	0.475	—	0.0140
0.035	—	0.667	—	—
0.040	1.02	0.619	0.0209	—

Сравнение констант скорости реакции, полученных для мицеллярных растворов ПАВ разного типа без добавок сильного электролита, свидетельствует о том, что наибольшая скорость реакции наблюдается в мицеллярных растворах катионного ПАВ, наименьшая – в растворах анионного ПАВ, тогда как в растворах неионогенного и цвиттерионного ПАВ имеет промежуточное значение. Добавки бромида натрия ($c = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) к изученным мицеллярным растворам, во всех случаях, кроме ДСН, где точные данные отсутствуют, приводят к снижению скорости реакции гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата.

Анализ полученных кинетических данных может быть проведен на основании следующих положений:

а) Реакция омыления ПНФП – это реакция между полярной молекулой эфира и ионом OH^- . Так как переходное состояние в этом процессе образуется в результате присоединения иона к молекуле, то здесь заряд иона будет распределен в большем объеме по сравнению с исходными частицами, следовательно, активированный комплекс будет менее полярным, чем исходные вещества. Согласно правилу Хьюза-Ингольда [52], снижение диэлектрической проницаемости микроокружения молекулы эфира должно приводить к незначительному ускорению реакции. Этот вывод также следует и из уравнения (1.4), полученного Лейдлером и Эйрингом для константы скорости реакции молекул с ионами [18].

б) При связывании агрегатами ПАВ молекулы эфира локализуются в слое Штерна мицеллы [13]. Взаимодействие молекулы с гидроксид ионом происходит в месте локализации молекулы эфира. При увеличении концентрации ПАВ в растворе концентрация мицелл возрастает, а количество молекул эфира, приходящееся на одну мицеллу – снижается. В работе [177] отмечается, что по данным ЯМР-исследований *n*-нитробензоат анион локализуется в слое Штерна при связывании катионными ПАВ. Для гидролиза фенолхлорформиата в работе [178] были определены константы связывания эфира с мицеллами ПАВ: $209 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ для Бридж-35, $64 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ для ЦТАБ и $61 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ для ДСН.

в) Гидроксид ионы распределяются между объемной фазой раствора и местом локализации молекул эфира в мицелле ионогенного ПАВ. При постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл анионного ПАВ ДСН будет ниже, чем их концентрация на поверхности мицелл неионогенного ПАВ Тритон X-100 вследствие отталкивания от одноименно заряженной поверхности. В то же время, вследствие притяжения ионов OH^- к положительно заряженной поверхности мицелл ЦТАБ здесь их локальная концентрация будет выше, чем в объемной фазе раствора или на поверхности мицелл неионогенного ПАВ (уравнение (3.13)).

г) Добавление сильного электролита в раствор, содержащий мицеллы ионного ПАВ, будет приводить к экранированию поверхностного потенциала мицеллы и сжатию двойного электрического слоя, что, в свою очередь, будет способствовать снижению абсолютного значения потенциала поверхности в месте локализации красителя. В соответствии с этим концентрация OH^- ионов в слое Штерна мицелл катионного ПАВ будет уменьшаться. С другой стороны, в соответствии с теорией солевых эффектов Бренстеда–Бьеррума, добавление сильного электролита в раствор увеличивает его ионную силу, что способствует стабилизации реагирующих OH^- ионов и дестабилизации менее полярного переходного состояния.

д) Влияние цвиттерионного ПАВ на скорость данной реакции зависит от знака заряда фрагмента поверхности мицеллы в слое Штерна, где локализована молекула эфира.

Присутствие мицелл ЦТАБ при $\text{pH} = 11.7$ приводило к резкому ускорению реакции гидролиза. Пожелтение растворов, свидетельствующее о протекании реакции, наблюдалось уже в момент приготовления. Поэтому при исследовании этой системы был использован боратный буфер с $\text{pH} = 9.5$. В таблице 4.1 показана зависимость константы скорости реакции от концентрации ЦТАБ. Данные свидетельствуют, что с ростом концентрации ПАВ наблюдается увеличение константы скорости реакции. Это согласуется с данными, полученными в работе [179], где показано, что реакция щелочного гидролиза 4-нитрофталимида ускоряется в присутствии ЦТАБ.

Однако, при больших концентрациях ЦТАБ происходит незначительное ее снижение, что, вероятно, связано с ионным обменом OH^- и Br^- ионов в слое Штерна. Присутствие бромида натрия в данной системе (таблица 4.1) приводит к снижению константы скорости на порядок. Эти факты также могут быть объяснены конкуренцией гидроксильных и бромид ионов, а также стабилизацией OH^- ионов в присутствии сильного электролита $c(\text{NaBr}) = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Присутствие мицелл анионного ПАВ ДСН приводит к практически полному торможению реакции гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата. Скорость данной реак-

ции настолько мала, что точное определение константы скорости является затруднительным. Наблюдаемое полное торможение реакции гидролиза ПНФП в мицеллах ДСН, вероятно, связано с наличием отрицательного заряда на поверхности мицелл, приводящего к снижению гидроксильных ионов в месте локализации молекулы эфира (уравнение (3.13)). Подобно этому реакция гидролиза фенолхлорформиата в присутствии мицелл ДСН замедляется в 64 раза, по сравнению с водой [178]. Также в присутствии мицелл ДСН снижается константа скорости реакции гидролиза *n*-нитрофенилдифенилфосфината [180] и 1-бензоил-1,2,4-триазола [181].

Зависимость константы скорости от концентрации ДМДАПС (рис. 4.1, таблица 4.2) свидетельствует о том, что при увеличении концентрации мицелл цвиттерионного ПАВ константа скорости реакции увеличивается. В присутствии бромида натрия наблюдается резкое снижение константы скорости реакции вплоть до полного торможения. При добавлении солей, содержащих анионы Cl^- , Γ^- , ClO_4^- , происходит снижение константы скорости в данной системе в соответствии с лиотропным рядом $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Cl}^-$ за счет адсорбции анионов на мицеллярной поверхности [182].

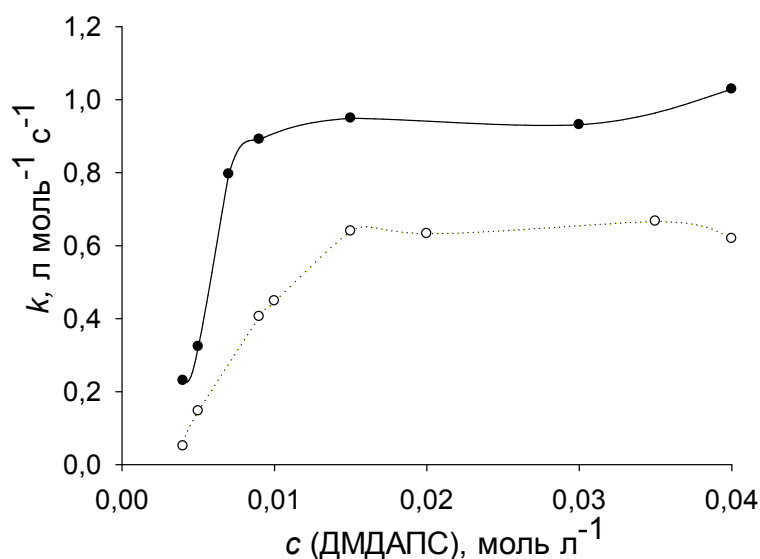


Рисунок 4.1 – Зависимость констант скорости реакции омыления *n*-нитрофенилпальмитата от концентрации ДМДАПС при $\text{pH} = 11,7$ (а) ● – ДМДАПС, ○ – ДМДАПС + $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$.

Этот факт согласуется с результатами исследований кислотно-основных равновесий индикаторов в мицеллах цвиттерионного ПАВ цетилдиметиламмоний-пропансульфоната (ЦДАПС), в ходе которых было установлено, что в присутствии солей, содержащих объемистые анионы (Br^- , I^- , ClO_4^-), характеризующиеся высоким сродством к поверхности мицелл, влияние ЦДАПС на константы диссоциации индикаторов подобно таковому, наблюдаемому для мицелл анионных ПАВ [2, 183]. Это объясняется тем, что из-за избыточной адсорбции бромид-ионов поверхность мицелл цвиттерионного ПАВ получает избыточный отрицательный заряд, что делает её подобной, в некоторой степени, поверхности мицелл анионного ПАВ. Также в работе [184] отмечались подобные закономерности для реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилантранилата при $\text{pH} = 9.18$ в смешанном водно-ацетонитрильных растворителе, где при добавках в данные системы перхлората лития и натрия наблюдалось снижение константы скорости гидролиза эфира на порядок.

4.2 Выводы по разделу 4

Проведено исследование зависимости константы скорости реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата в растворах ПАВ разного типа и добавок индифферентных электролитов.

1. С ростом концентрации неионогенного ПАВ ТХ-100 константа скорости щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата практически не изменяется.

2. Реакция гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата в мицеллярных растворах ДСН практически полностью тормозится, за счет отталкивания гидроксильных ионов от отрицательно заряженной поверхности мицелл.

3. Увеличение концентрации катионного ПАВ ЦТАБ приводит к ускорению реакции гидролиза, а присутствие бромида натрия приводит к уменьшению константы скорости реакции на порядок, за счет конкуренции бромид-ионов и гидроксид-ионов в слое Штерна мицелл.

4. Эффект цвиттерионного ПАВ на константу скорости гидролиза подобен таковому, наблюдаемому для катионного ПАВ, за счет вероятного расположения молекулы эфира в области локализации положительно заряженного фрагмента цвиттериона. При добавлении солей, содержащих анионы Cl^- , Γ^- , ClO_4^- , происходит снижение константы скорости в данной системе в соответствии с лиотропным рядом $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Cl}^-$ за счет адсорбции этих анионов на мицеллярной поверхности.

Результаты, изложенные в разделе 4, опубликованы в работах [А4, А14].

РАЗДЕЛ 5 ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОННЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ГИДРОКСИД ИОНОМ

5.1 Анионные трифенилметановые красители как зонды для исследования кинетических эффектов в мицеллярных системах

Исследованиям влияния мицеллярных систем на скорость реакций катионных трифенилметановых красителей с различными нуклеофилами, в том числе гидроксид ионами, посвящено достаточно большое количество работ [74–80, 108, 112]. В то же время работы, посвящённые кинетике реакций присоединения к анионным трифенилметановым красителям в мицеллярных средах в известной нам литературе, за редким исключением, отсутствуют [110, 120]. Причиной этого, вероятно, является то, что реакции присоединения нуклеофилов с участием анионных красителей протекают гораздо медленнее, чем с катионными, что существенно увеличивает время проведения эксперимента.

Для проведения исследования нами были выбраны следующие анионные красители: фуксин кислый (рис. 2.5), бромфеноловый синий (рис. 2.6), фенолфталеин (рис. 2.8), а также бромкрезоловый пурпурный (БКП), бромкрезоловый зелёный (БКЗ), *о*-крезоловый красный (*о*-КК), *м*-крезоловый пурпурный (*м*-КП) (рис. 5.1).

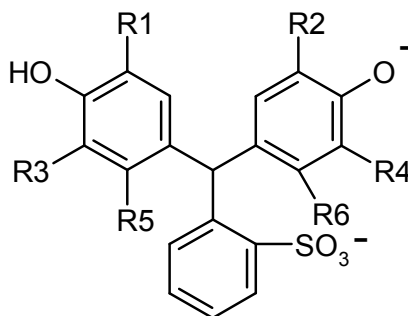


Рисунок 5.1 – Структура анионных трифенилметановых красителей БКП ($R_1=R_2=Br$, $R_3=R_4=CH_3$, $R_5=R_6=H$), БКЗ ($R_1=R_2=R_3=R_4=Br$, $R_5=R_6=CH_3$), *о*-КК ($R_1=R_2=R_5=R_6=H$, $R_3=R_4=CH_3$), *м*-КП ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=CH_3$).

Предварительные эксперименты, проведённые в водном растворе, для скорости реакции присоединения гидроксид иона к анионам красителей дали следующие результаты: для бромкрезолового пурпурного при $pH = 12.6$ константа скорости составляет всего лишь $2.98 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; в экспериментах с красителями БКЗ, *о*-КК и *м*-КП светопоглощение растворов при этом же значении pH за 48 часов изменяется менее, чем на 0.100, что значительно затрудняет их использование для изучения влияния мицелл ПАВ на скорость реакции.

Таким образом, проблема подбора анионного красителя, величина скорости реакции которого с гидроксид ионом имела бы оптимальное значение, как например, у кристаллического фиолетового, является актуальной задачей.

Для её решения нами была предпринята попытка синтеза *N,N*-диметиламинофенолфталеина, красителя, скорость реакции которого, предположительно, должна быть заметно выше, чем у бромфенолового синего. Для этого синтеза нами использовалась методика, описанная в работе [185], однако указанным способом получить данный краситель не удалось.

С целью получения трифенилметанового красителя, характеризующегося высокой скоростью реакции с гидроксид ионом нами был синтезирован 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеин (см. пункт 2.2.2). Очевидно, что введение четырех электроноакцепторных нитрогрупп должно создавать бóльший положительный заряд на центральном углеродном атоме и, соответственно, облегчать присоединение нуклеофильных реагентов к нему (см. Раздел 6).

Таким образом, для исследования мицеллярных эффектов в кинетике реакции присоединения гидроксильного иона к карбониевым ионам, образуемыми анионными трифенилметановыми красителями, нами были выбраны бромфеноловый синий, фенолфталеин, фуксин кислый и 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеин.

5.2 Влияние мицеллярных растворов ПАВ на скорость присоединения гидроксид иона к фуксину кислому и бромфеноловому синему

5.2.1 Константы скорости реакций обесцвечивания фуксина кислого и бромфенолового синего в воде

Нами проведено изучение кинетики реакции взаимодействия красителей фуксина кислого и бромфенолового синего с гидроксид-ионом в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ различного типа. Исследование влияния ПАВ разного типа в широком диапазоне их концентраций на константы скорости реакции щелочного обесцвечивания фуксина кислого было проведено при температуре 25 ± 0.1 °C, а бромфенолового синего – при 35 ± 0.1 °C. Выбор данной температуры обусловлен низкой скоростью реакции данного красителя с гидроксид ионом при 25 °C. На рис. 5.2. и 5.3. приведены типичные кинетические зависимости в координатах «логарифм светопоглощения – время».

Концентрация красителя фуксина кислого в рабочих растворах составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Измерения светопоглощения рабочих растворов, содержащих фуксин кислый, проведены на длине волны 546 нм, поскольку это значение соответствует максимуму полосы поглощения окрашенной формы красителя [136, 154]. Концентрация бромфенолового синего в рабочих растворах составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Кинетические измерения проводились на длине волны 592 нм, соответствующей максимуму полосы поглощения.

Для создания определенного значения pH рабочих растворов использовали гидроксид натрия в концентрации $4.6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, что соответствует концентрационному значению pH = 11.6, 0.041 моль·л⁻¹, а также боратный буферный раствор с pH = 9.18. При 35°C в молярной шкале показатель ионного произведения воды $pK_w = 13.685$ [186], с учетом плотности воды при данной температуре 0.9939 г·см⁻³ [187], имеем в молярной шкале $pK_w = 13.7$. Значения pH при 35°C рассчитывали по уравнению $pH = 13.7 + \lg[H^+]$.

Полученное нами значение константы скорости реакции щелочного обесцвечивания ФК в воде, при концентрации NaOH, равной $0.0045 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, составляет $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соответствует $0.51 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При $\text{pH} = 9.18$ константа скорости реакции ФК равна $1.68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соответствует $112 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, несмотря на различие в знаках заряда красителей фуксина основного и фуксина кислого, скорость их обесцвечивания в воде примерно одинакова. Очевидно, что это обусловлено различием в величине положительного заряда на центральном углеродном атоме этих красителей, которое нивелирует эффект отталкивания гидроксильных ионов от дианиона ФК и их притяжения к катиону ФО.

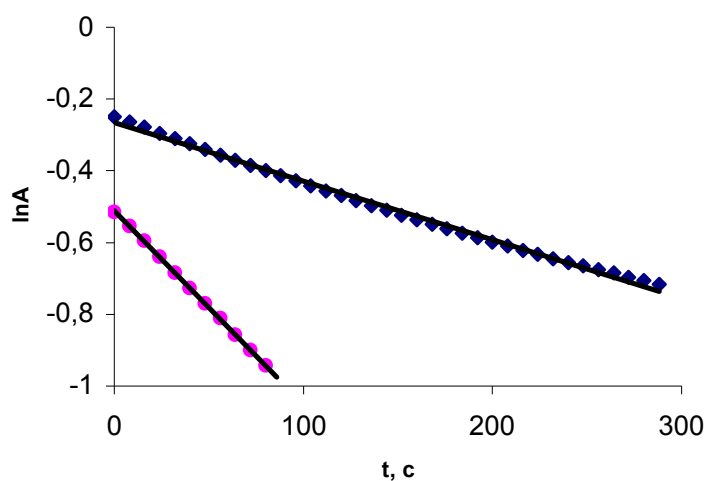


Рисунок 5.2 – Зависимости $\ln A$ от времени в воде для фуксина кислого (●) – при $\text{pH} = 11.6$ ($r^2 = 0.999$); (♦) – при $\text{pH} = 9.18$ ($r^2 = 0.996$).

В работе [110] определены константы скорости обесцвечивания красителя фуксина кислого в водном растворе с концентрацией NaOH $4.67 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{pH} = 10.67$) равные: 463.19 и $720.81 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, соответственно, при 20 и 30°C , что при переводе единиц измерения даёт 7.72 и $12.01 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а также $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $5.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В другой статье этих же авторов [137], приводятся несколько другие величины константы скорости обесцвечивания ФК, полученные в таких же условиях, при переводе единиц измерения значения k_w при 20 и 30°C равны $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Таким образом, полученные нами значения константы скорости реакции ФК в воде имеют несколько меньшее зна-

чение, чем приведенные в литературе данные, которые, впрочем, определены при несколько иных условиях эксперимента.

Значение константы скорости образования карбинола БФС в воде, полученное нами при концентрации гидроксида натрия $0.041 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ составляет $9.55 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что при выражении в виде константы скорости псевдопервого порядка даёт $3.92 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (рис. 5.2). Полученные данные качественно согласуются с литературными, в работе [113] константа скорости образования карбинола БФС в воде равняется $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ и значении $\text{pH} = 13$, а в работе [120] значение константы скорости реакции для БФС – $8.33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, измеренное при $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 13.3$.

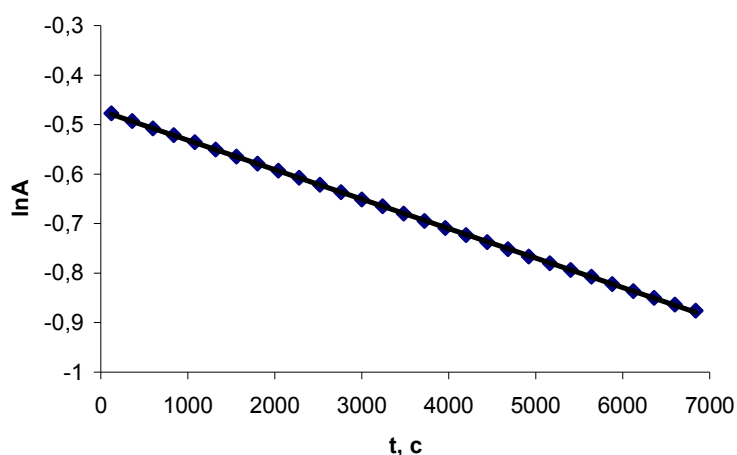


Рисунок 5.3 – Зависимость $\ln A$ от времени для реакции бромфенолового синего в воде при $\text{pH} = 12.6$ ($r^2 = 0.999$).

5.2.2 Влияние мицеллярных ПАВ различного типа на скорость реакции обесцвечивания фуксина кислого и бромфенолового синего

На рис. 5.3 а приведены графики зависимости константы скорости реакции красителя фуксина кислого с гидроксид ионом от концентрации неионогенных ПАВ ТХ-100 и Бридж-35, полученные при $\text{pH} = 11.6$. На рис. 5.3 б приведены данные по константам скорости обесцвечивания фуксина кислого в присутствии ЦТАБ, полученные в боратном буферном растворе при значении $\text{pH} = 9.18$. Выбор такой величины pH обусловлен заметным протеканием кислотно-основного

превращения красителя при значении рН раствора, равном 10 и выше. В этих условиях наблюдается смещение максимума полосы поглощения красителя с 546 нм до 450 нм, при этом растворы приобретают желтую окраску. На рис. 5.5 приведены спектры поглощения фуксина кислого в растворе ЦТАБ при рН = 9.18 и рН = 10.0.

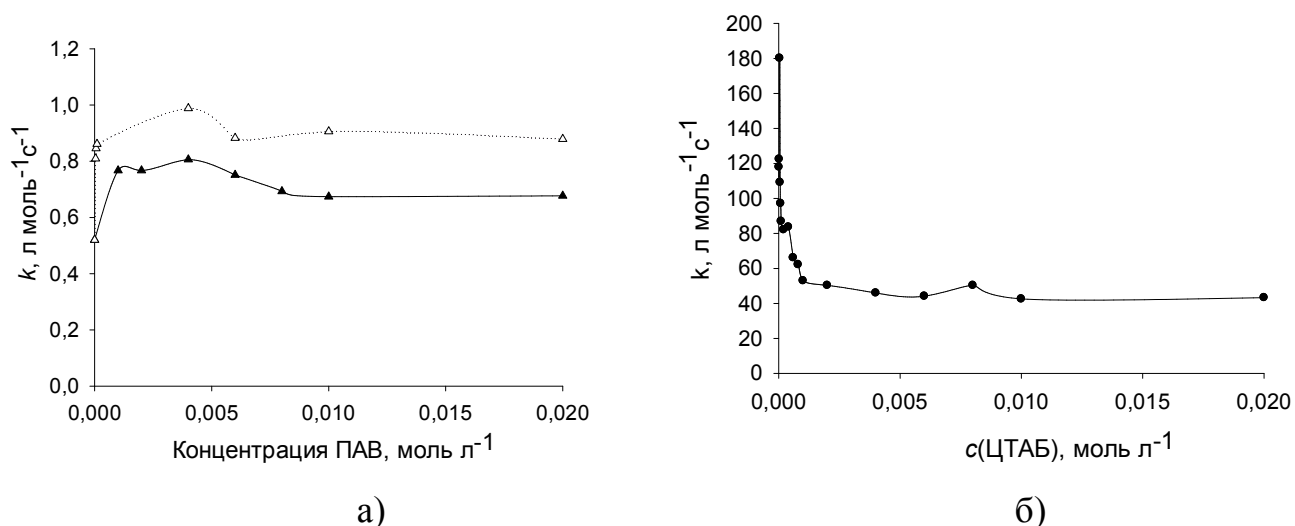


Рисунок 5.4 – Зависимость константы скорости реакции ФК с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: (а) рН = 11.6, $\blacktriangle$ – ТХ-100, $\triangle$ – Бридж-35; (б) рН = 9.18, $\bullet$ – ЦТАБ.

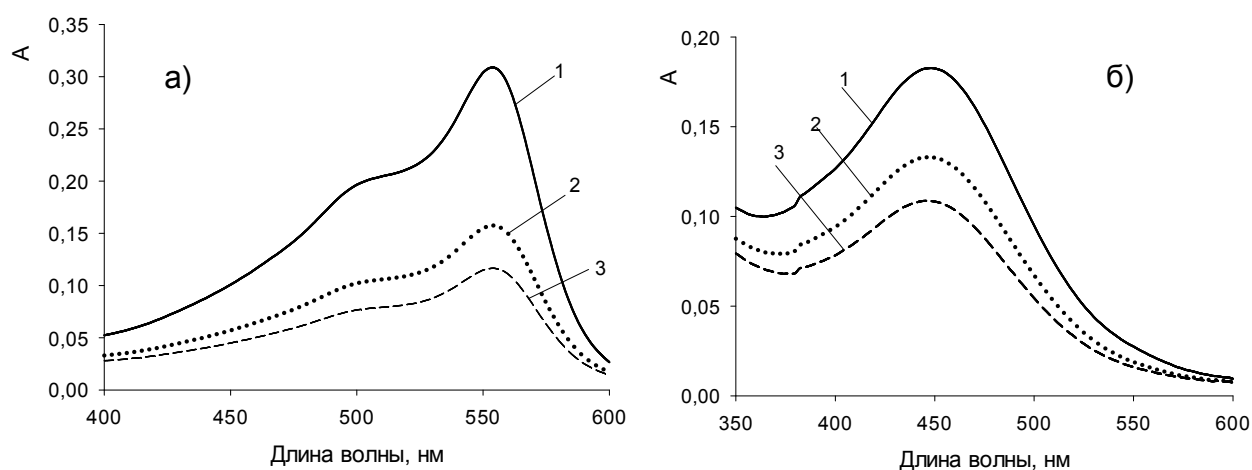


Рис. 5.5 – Спектры поглощения ФК в мицеллярном растворе ЦТАБ ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при: (а) рН = 9.18 (боратный буфер), (б) при рН = 10.0. 1 – сразу после приготовления раствора, 2 – через 2 минуты после начала реакции, 3 – через 5 минут после приготовления раствора.

Смещение максимума длины волны поглощения фуксина кислого в присутствии катионного ПАВ ЦТАБ может быть объяснено диссоциацией аминогруппы красителя, происходящей по схеме, показанной на рис. 5.6.

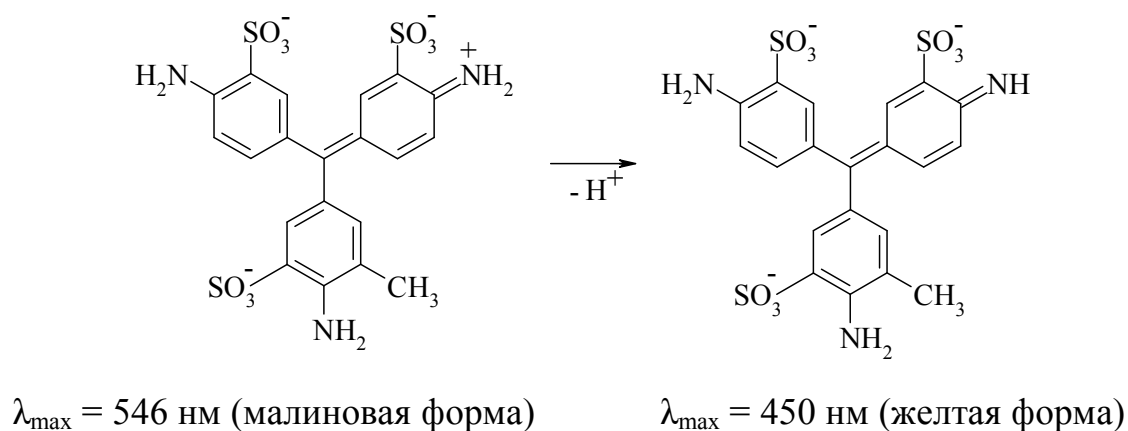


Рисунок 5.6 – Схема диссоциации аминогруппы фуксина кислого в мицеллярном растворе ЦТАБ при $\text{pH} > 10$.

На возможность подобного превращения у трифенилметановых красителей указывается в литературе [188]. Интересно, что образующийся в результате этого анион также способен обесцвечиваться, о чём свидетельствуют спектры поглощения, приведенные на рис. 5.4 б. Таким образом, присутствие мицелл ЦТАБ при значениях pH выше 10 приводит к сдвигу кислотно-основного равновесия фуксина кислого.

Экспериментальные данные свидетельствуют о постоянстве величины константы скорости реакции фуксина кислого в области концентраций ПАВ после ККМ в растворах неионных ПАВ как в случае ТХ-100, так и Бридж-35. В то же время в растворе катионного ПАВ наблюдается снижение константы скорости при увеличении концентрации ЦТАБ с последующим выходом на плато. Снижение константы скорости реакции должно быть еще более выраженным, чем в растворах ЦТАБ, при использовании анионного ПАВ вследствие отталкивания гидроксид ионов от отрицательно заряженной поверхности мицелл. Однако экспериментальные данные (рис. 5.7) свидетельствуют, скорее, о постоянстве величины константы скорости, в области концентраций ПАВ после ККМ. Вероятно, это вы-

звано малой степенью связывания анионов ФК, которые вследствие наличия трёх групп $-\text{SO}_3^-$ являются весьма гидрофильными.

Цвиттерионное ПАВ ДМДАПС даёт более выраженный эффект снижения скорости реакции фуксина кислого, чем анионные и неионные ПАВ. Зависимость, приведённая на рис. 5.8, свидетельствуют о том, что влияние этого ПАВ на константу скорости реакции близко к эффекту ЦТАБ. Это может быть вызвано преимущественной локализацией анионов красителя в области положительно заряженных фрагментов молекулы ДМДАПС.

Зависимости константы скорости реакции бромфенолового синего с гидроксид ионом от концентрации неионогенных ПАВ ТХ-100 и Бридж-35 приведены на рис. 5.9. Эти данные свидетельствуют о том, что с ростом концентрации неионогенного ПАВ наблюдается снижение константы скорости образования карбинола бромфенолового синего.

Зависимость константы скорости реакции БФС с гидроксид ионом от концентрации катионного ПАВ ЦТАБ приведена на рис. 5.10. Кривая на этом рисунке проведена в соответствии с уравнением (1.17) модели мицеллярного катализа Пишкевича.

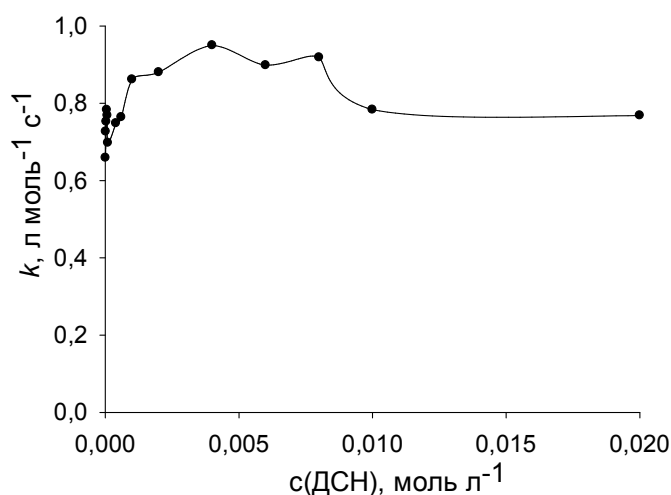


Рисунок 5.7 – Зависимость константы скорости реакции ФК с гидроксид ионом от концентрации ДСН.

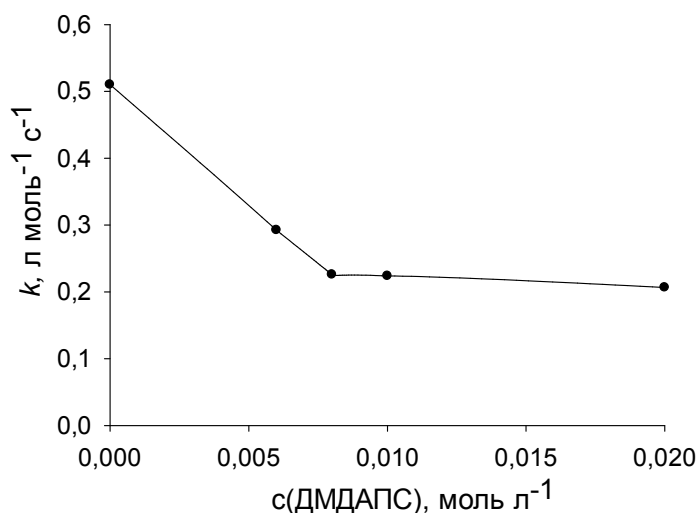
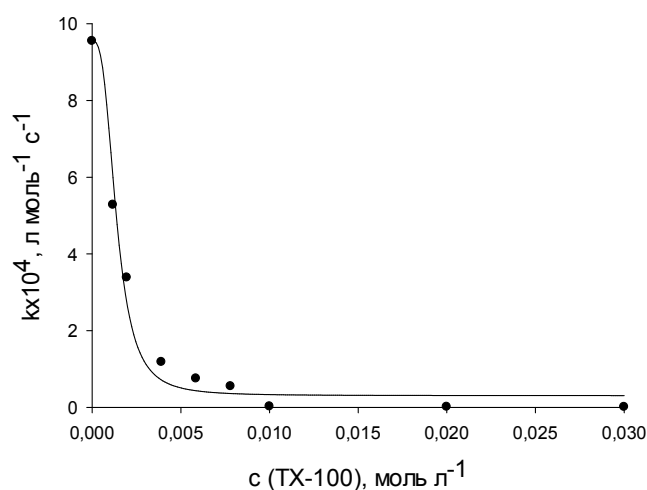
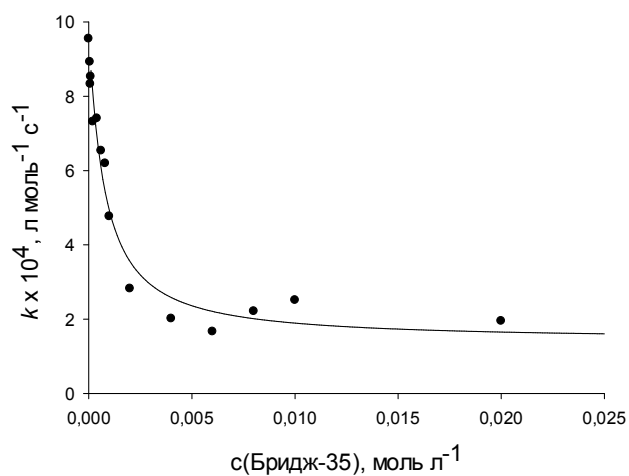


Рисунок 5.8 – Влияние цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на наблюдаемую константу скорости второго порядка щелочного обесцвечивания ФК при 25 °С.



а)



б)

Рисунок 5.9 – Влияние неионогенных ПАВ на константу скорости обесцвечивания БФС (а) – ТХ-100, (б) – Бридж-35. Кривая проведена в соответствии с уравнением (1.17) модели Пишкевича.

В работе были также исследованы системы, содержащие смеси неионогенных ПАВ с ЦТАБ, в которых образуются смешанные мицеллы. Полученные зависимости констант скорости от общей концентрации ПАВ в растворе приведены рис. 5.11.

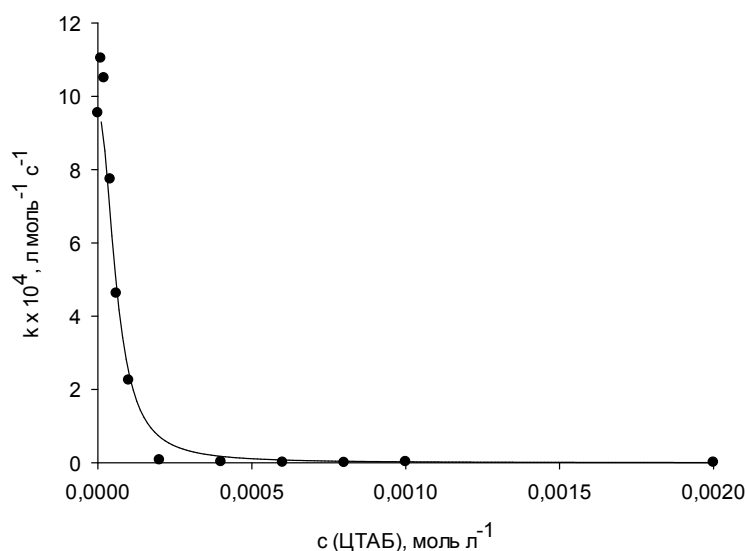
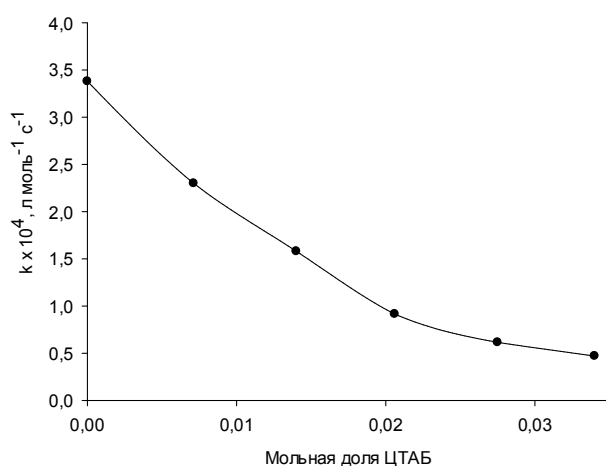
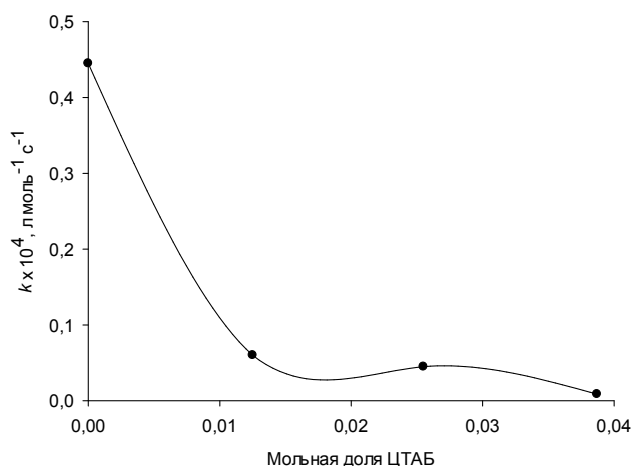


Рисунок 5.10 – Зависимость константы скорости реакции обесцвечивания БФС от концентрации катионного ПАВ ЦТАБ (сплошная линия проведена в соответствии с уравнением (1.17) модели Пишкевича).



а)



б)

Рисунок 5.11 – Влияние состава смешанных мицелл, содержащих неионное и катионное ПАВ, на скорость образования карбинола бромфенолового синего: (а) ТХ-100 – ЦТАБ, (б) Бридж-35 – ЦТАБ.

Из данных рисунков 5.10 и 5.11 следует, что даже при малых добавках катионного ПАВ ЦТАБ как в чистом виде, так и в составе смешанных мицелл, происходит резкое снижение константы скорости реакции бромфенолового синего с гидроксид ионом. Это снижение скорости наблюдается даже в предмицеллярной

области концентраций ЦТАБ. Это, вероятно, связано с ассоциацией ионов красителя и катионного ПАВ. В дальнейшем, при образовании мицелл, эти ассоциаты связываются последними, что приводит к снижению диэлектрической проницаемости локального микроокружения красителя. Очевидно, что на этом фоне эффект ускорения реакции, вызванный концентрированием гидроксильных ионов вокруг мицеллярной поверхности, не проявляется.

Зависимость константы скорости реакции бромфенолового синего от концентрации анионного ПАВ ДСН приведена на рис. 5.12. Как видно из экспериментальных данных, присутствие этого ПАВ в системе практически не влияет на константу скорости образования карбинола БФС. Очевидно, что анион бромфенолового синего практически не связывается с отрицательно заряженной поверхностью мицелл анионного ПАВ, что подтверждается характером спектров поглощения БФС в растворах ДСН (рис. 5.13).

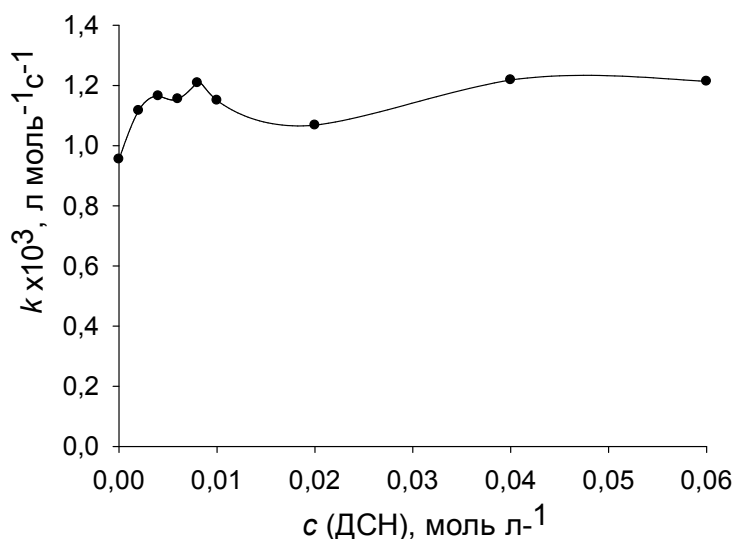


Рисунок 5.12 – Зависимость константы скорости реакции бромфенолового синего от концентрации ДСН в растворе.

Нами также было проведено исследование влияния смесей ТХ-100 и ДСН с различным содержанием анионного ПАВ на скорость реакции БФС с гидроксид ионом (рис. 5.14). Из данных рисунка видно, что с ростом мольной доли ДСН в составе смешанных мицелл происходит увеличение константы скорости реакции образования карбинола БФС с достижением значения, как в чистой воде. Наблю-

даемый в этом случае эффект возрастания скорости может быть объяснен тем, что с ростом концентрации ДСН постепенно увеличивается количество поверхностно-активных анионов в составе смешанных мицелл, что придаёт мицеллярной поверхности отрицательный заряд. Возрастание отрицательного заряда поверхности мицелл, в свою очередь, приводит к уменьшению связывания дианионов БФС с мицеллярной фазой и увеличению доли ионов красителя, находящихся в воде.

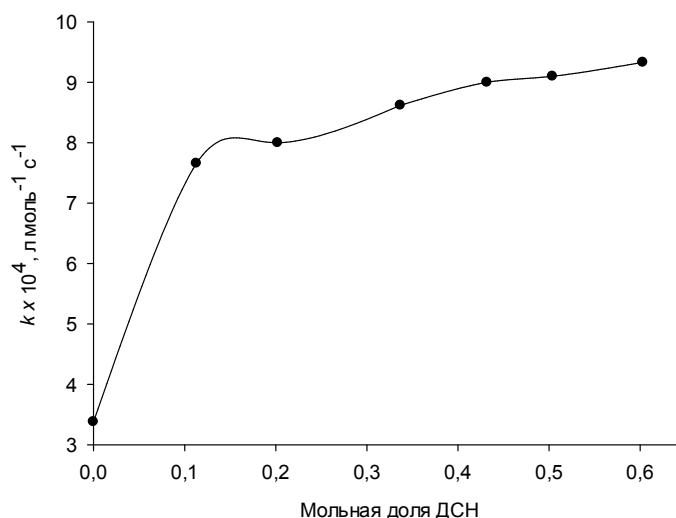


Рисунок 5.13 – Зависимость константы скорости реакции бромфенолового синего от мольной доли ДСН в составе смешанных мицелл ТХ-100 – ДСН.

График зависимости константы скорости реакции бромфенолового синего с гидроксильным ионом от концентрации цвиттерионного ПАВ ДМДАПС показан на рис. 5.14. Экспериментальные данные свидетельствуют, что с ростом концентрации ДМДАПС происходит снижение константы скорости реакции. Эффект добавок цвиттерионного ПАВ подобен эффекту ЦТАБ. Здесь, вероятно, в результате связывания красителя с мицеллами, размещение аниона БФС происходит в области положительно заряженного фрагмента молекулы ДМДАПС, что обеспечивает, с одной стороны, как прочность связывания, так и, с другой стороны, увеличение концентрации гидроксильных ионов в области его локализации.

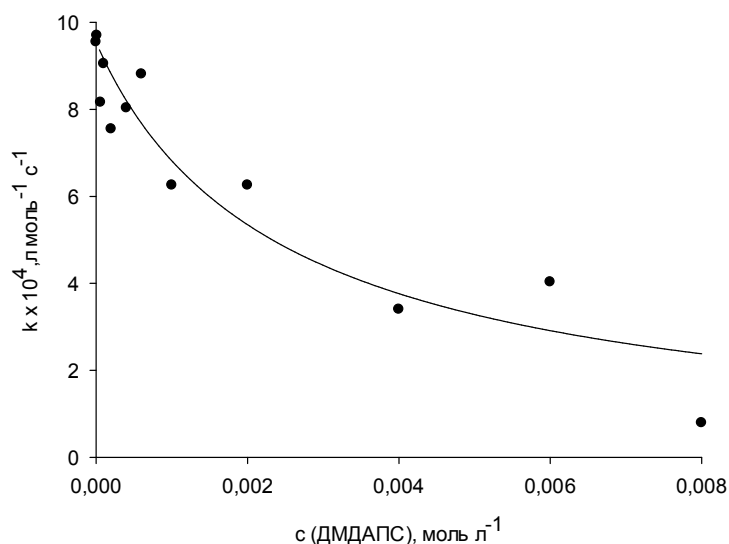


Рисунок 5.14 – Влияние цвиттерионного ПАВ ДМДАПС на скорость обесцвечивания БФС (сплошная линия проведена в соответствии с уравнением (1.17) модели Пишкевича).

5.2.3 Анализ спектров поглощения фуксина кислого и бромфенолового синего в растворах ПАВ различного типа

Спектры поглощения фуксина кислого и бромфенолового синего при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в растворах с различной концентрацией ДСН приведены на рис. 5.7. Сравнение спектров поглощения красителей фуксина кислого и фуксина основного свидетельствует о различии в знаках заряда ионов, образуемых в растворе. Так, для фуксина кислого с ростом концентрации ДСН наблюдается лишь постепенное снижение светопоглощения и незначительное смещение максимума полосы поглощения, в отличие от фуксина основного (рис. 3.13). Для фуксина кислого также наблюдается незначительное смещение максимума длины волны поглощения с 544 до 546 нм в мицеллярном растворе ДСН.

Спектры поглощения бромфенолового синего были сняты в растворах при концентрации гидроксида натрия равной $0.0451 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что соответствует значению $\text{pH} = 12.3$. Для БФС смещение максимума поглощения в растворах, содержащих различные добавки ДСН, не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии связывания красителя с мицеллами данного ПАВ.

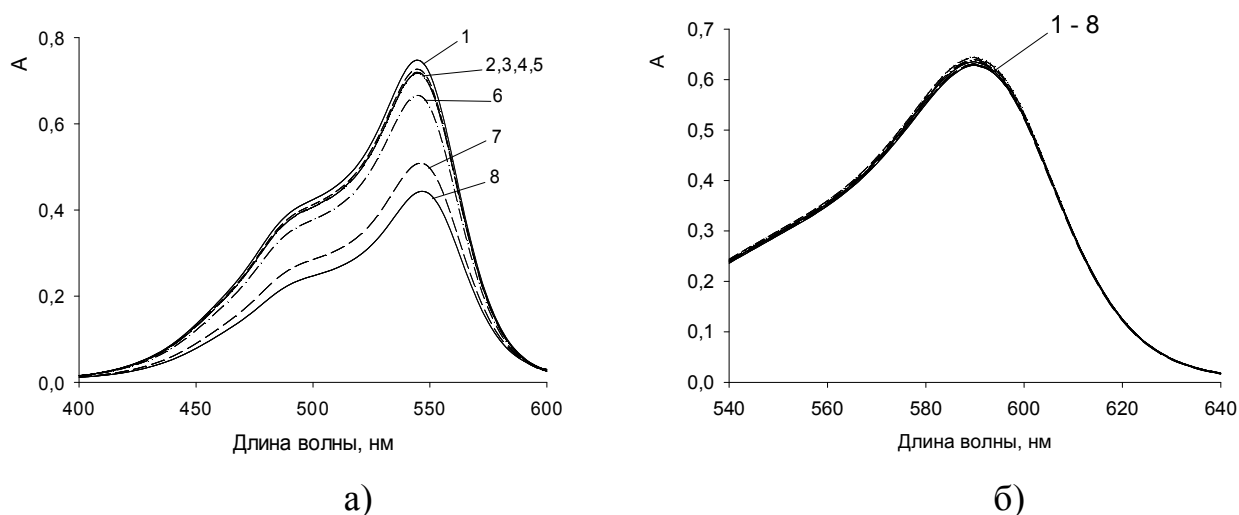


Рисунок 5.15 – Спектры поглощения (а) – ФК и (б) – БФС ($\text{pH} = 12.3$) в растворах с различной концентрацией ДСН ($\text{с} \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 10; 7 – 60; 8 – 100.

На рисунке 5.16 приведены спектры поглощения ФК и БФС в растворах с различным содержанием ЦТАБ. Здесь наблюдается сильное смещение максимума полосы поглощения красителей с 544 до 554 нм и с 592 до 602 нм, соответственно, для ФК и БФС. Это свидетельствует о связывании данных анионных красителей с мицеллами ЦТАБ.

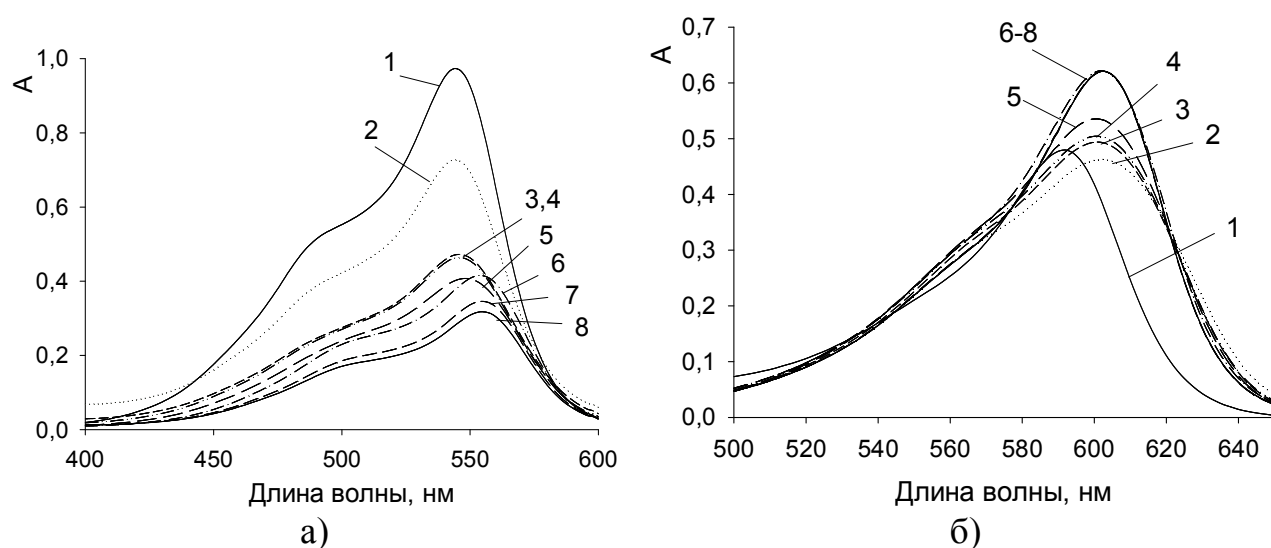


Рисунок 5.16 – Спектры поглощения (а) – ФК и (б) – БФС ($\text{pH} = 12.3$) в растворах с различной концентрацией ЦТАБ ($\text{с} \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 10; 7 – 60; 8 – 100.

На рис. 5.17 показаны спектры поглощения фуксина кислого и бромфенолового синего в растворах ДМДАПС с различной концентрацией. При переходе к растворам с мицеллярной концентрацией цвиттерионного ПАВ происходит смещение максимума длины поглощения фуксина кислого и бромфенолового синего с 544 до 552 нм и с 592 до 603 нм, соответственно, что свидетельствует о связывании красителей с мицеллами цвиттерионных ПАВ.

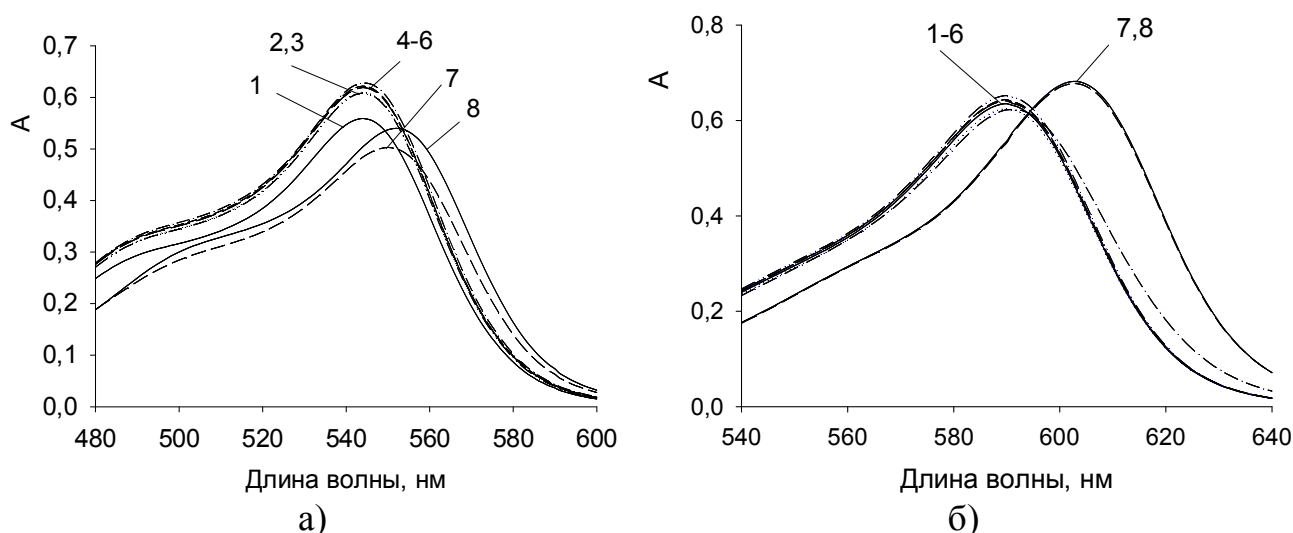


Рисунок 5.17 – Спектры поглощения (а) – ФК и (б) – БФС ($\text{pH} = 12.3$) в растворах с различной концентрацией ДМДАПС ($c \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 10; 7 – 60; 8 – 100.

5.3 Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом

Как уже было отмечено в экспериментальной части, вследствие низкой растворимости фенолфталеина в воде его рабочие растворы готовились из исходного раствора красителя в мицеллярном растворе Тритон X-100. Поэтому во всех рабочих растворах, содержащих ФФ, также присутствовал и ТХ-100 в концентрации $2.4 \cdot 10^{-4}$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что превышало величину ККМ этого ПАВ. Вследствие этого при приготовлении растворов, содержащих другие ПАВ (ДСН, Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС), образовывались смешанные мицеллы. Концентрация фенолфталеина

в рабочих растворах составляла $\approx 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, концентрация щелочи – 0.041 моль·л⁻¹, что соответствует значению рН = 12.3.

Реакция щелочного обесцвечивания ФФ при рН = 12.3 относится к обратимым реакциям псевдопервого порядка. Величина $\ln(A_t - A_\infty)$ является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона в координатах $\ln(A_t - A_\infty) - t$, равен $(k_1' + k_2)$. Для расчета каждой из величин k_1 и k_2 необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции K .

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом $c(\text{NaOH}) = 4.1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ в растворах Тритон Х-100 и смесях Бридж-35 – Тритон Х-100 при $t = 35 \pm 0.1$ °С представлены в таблицах 5.1 – 5.2. Также в таблицах приведены значения оптического поглощения равновесного раствора (A_∞), начального оптического поглощения раствора, когда весь фенолфталеин находится в малиновой форме (A_0), константы равновесия (K), константы скорости обратной реакции (k_2).

Таблица 5.1

Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Тритон Х-100

A_∞	A_0	$k_c \cdot 10^3$, с ⁻¹	K , л·моль ⁻¹	$k_1 \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_1' \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$C_{(\text{ТХ-100})_2}$, моль·л ⁻¹
0.349	0.918	1.40	39.6	2.11	8.69	5.33	$2 \cdot 10^{-4}$
0.364	0.992	1.48	41.9	2.07	8.94	5.83	$4 \cdot 10^{-4}$
0.365	0.923	1.36	43.8	2.11	8.89	5.60	$6 \cdot 10^{-4}$
0.379	0.990	1.41	39.1	2.11	8.85	6.75	$8 \cdot 10^{-4}$
0.381	0.906	1.37	39.8	2.07	8.54	6.79	$1 \cdot 10^{-3}$
0.431	0.992	1.40	37.2	2.05	8.45	6.01	$2 \cdot 10^{-3}$
0.392	0.957	1.35	41.2	2.06	8.50	6.40	$4 \cdot 10^{-3}$
0.396	0.933	1.31	39.0	2.01	8.08	5.67	$6 \cdot 10^{-3}$
0.312	0.695	1.47	29.7	1.97	8.10	6.60	$1 \cdot 10^{-2}$
0.314	0.660	1.49	26.8	1.90	7.82	7.98	$2 \cdot 10^{-2}$
0.311	0.673	1.27	28.3	1.66	6.83	5.77	$4 \cdot 10^{-2}$

На рисунках 5.18 и 5.19 приведена зависимость константы скорости реакции фенолфталеина с гидроксид ионом от концентрации неионных ПАВ ТХ-100 и Бридж -35.

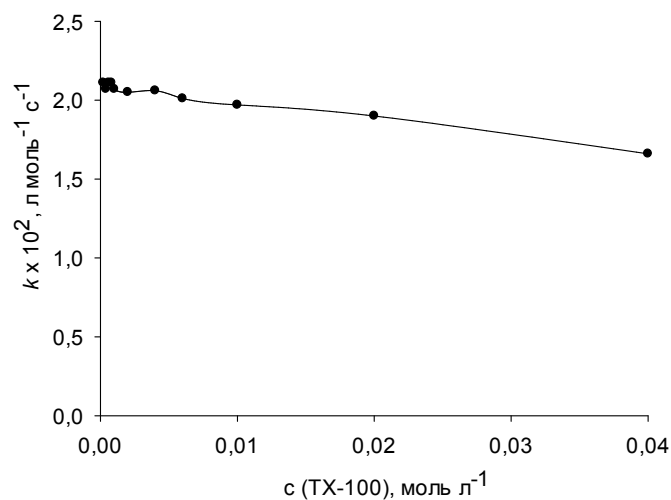


Рисунок 5.18 – Зависимость константы скорости реакции ФФ с гидроксид ионом от концентрации ТХ-100 в растворе.

Таблица 5.2

Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Бридж-35

A_{∞}	A_0	$k_c \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$K, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_I \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_I' \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$C_{\text{Бридж-35}}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
0.349	0.918	1.40	39.6	2.11	8.69	5.33	0
0.331	0.826	1.49	36.3	2.16	8.91	5.96	$1 \cdot 10^{-5}$
0.308	0.746	1.50	34.6	2.14	8.80	6.18	$2 \cdot 10^{-5}$
0.295	0.733	1.47	36.0	2.12	8.75	5.90	$4 \cdot 10^{-5}$
0.314	0.780	1.45	35.9	2.11	8.68	5.86	$6 \cdot 10^{-5}$
0.292	0.778	1.38	40.4	2.10	8.65	5.20	$8 \cdot 10^{-5}$
0.302	0.819	1.38	41.6	2.12	8.74	5.10	$1 \cdot 10^{-4}$
0.290	0.798	1.34	42.5	2.07	8.53	4.87	$2 \cdot 10^{-4}$
0.316	0.797	1.45	36.9	2.12	8.74	5.75	$4 \cdot 10^{-4}$
0.307	0.766	1.44	36.3	2.10	8.64	5.78	$6 \cdot 10^{-4}$
0.327	0.819	1.42	36.6	2.08	8.55	5.68	$8 \cdot 10^{-4}$
0.313	0.732	1.41	32.5	1.96	8.06	6.02	$4 \cdot 10^{-3}$
0.353	0.795	1.37	30.4	1.84	7.59	6.06	$8 \cdot 10^{-3}$
0.308	0.605	1.19	23.4	1.41	5.83	6.03	$2 \cdot 10^{-2}$

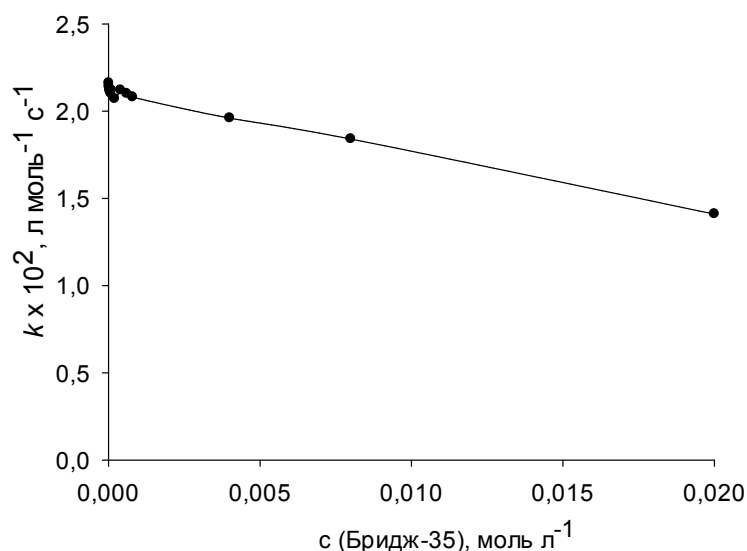


Рисунок 5.19 – Зависимость константы скорости реакции ФФ с гидроксид-ионом от концентрации Бридж-35 в растворе.

В случае неионогенных ПАВ анион красителя ФФ связывается с мицеллами только за счет гидрофобного взаимодействия. Данные, приведенные в таблицах 5.1 – 5.2 и рис. 5.18 – 5.19, свидетельствуют, что при увеличении концентрации как мицелл Тритон Х-100, так и смешанных мицелл Бридж-35 – Тритон Х-100, наблюдается незначительное снижение константы скорости реакции k_1 . При этом константа скорости реакции k_2 практически не меняется, что в свою очередь приводит к некоторому снижению константы равновесия K . Как уже было отмечено, эксперимент проведен в таких условиях, что краситель изначально находится в мицеллярном окружении и при увеличении концентрации мицелл константа скорости реакции k_1 уменьшается, вероятно, за счет снижения эффективной концентрации красителя в мицеллах.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид-ионом в смесях ДСН – ТХ-100 при $t = 35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ представлены в таблице 5.3 и на рис. 5.20.

Таблица 5.3

Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДСН

A_{∞}	A_0	$k_c \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$K, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_I \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_I' \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$c(\text{ДСН}), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
0.349	0.918	1.40	39.6	2.11	8.69	5.33	0
0.342	0.895	1.41	39.2	2.11	8.69	5.38	$1 \cdot 10^{-5}$
0.373	0.923	1.29	48.8	2.09	8.62	4.29	$2 \cdot 10^{-5}$
0.410	0.919	1.32	47.9	2.13	8.77	4.45	$4 \cdot 10^{-5}$
0.365	0.933	1.40	37.8	2.07	8.51	5.47	$6 \cdot 10^{-5}$
0.339	0.910	1.38	40.9	2.10	8.64	5.13	$8 \cdot 10^{-5}$
0.322	0.882	1.35	42.2	2.08	8.57	4.92	$1 \cdot 10^{-4}$
0.375	0.992	1.34	40.0	2.10	8.67	4.76	$2 \cdot 10^{-4}$
0.341	0.871	1.41	37.7	2.08	8.55	5.50	$4 \cdot 10^{-4}$
0.356	0.911	1.40	37.9	2.08	8.56	5.49	$8 \cdot 10^{-4}$
0.327	0.894	1.34	42.1	2.06	8.48	4.89	$4 \cdot 10^{-3}$
0.319	0.902	1.32	44.4	2.07	8.52	4.66	$8 \cdot 10^{-3}$
0.362	0.959	1.37	40.1	2.04	8.41	5.30	$2 \cdot 10^{-2}$
0.317	0.816	1.37	38.2	2.03	8.36	5.30	$4 \cdot 10^{-2}$

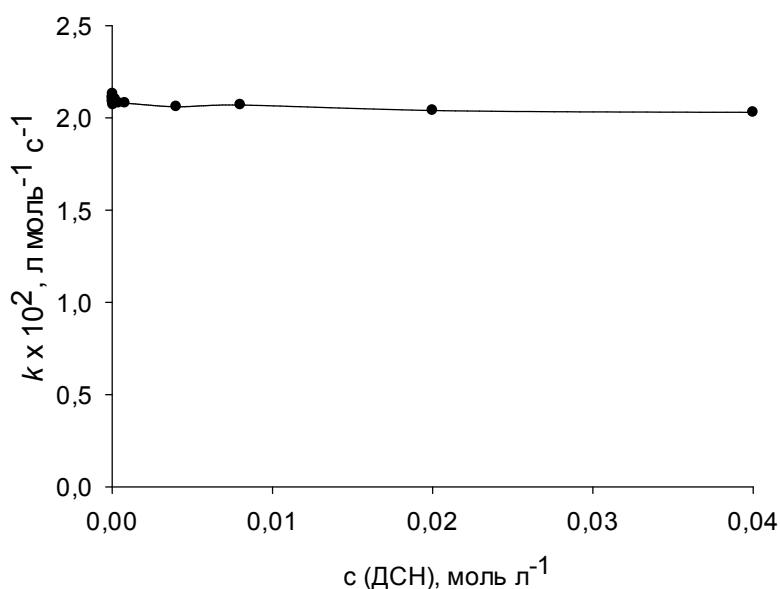


Рисунок 5.20 – Зависимость константы скорости реакции ФФ с гидроксид ионом от концентрации ДСН в растворе.

На рисунке 5.21 приведены спектры поглощения фенолфталеина в растворах с различной концентрацией ДСН, измеренные сразу после приготовления и после достижения равновесного состояния. Спектры поглощения фенолфталеина измеряли при значении $\text{pH} = 12.3$. Очевидно, что присутствие ДСН в растворе не смещает положение максимума полосы поглощения фенолфталеина ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ нм}$).

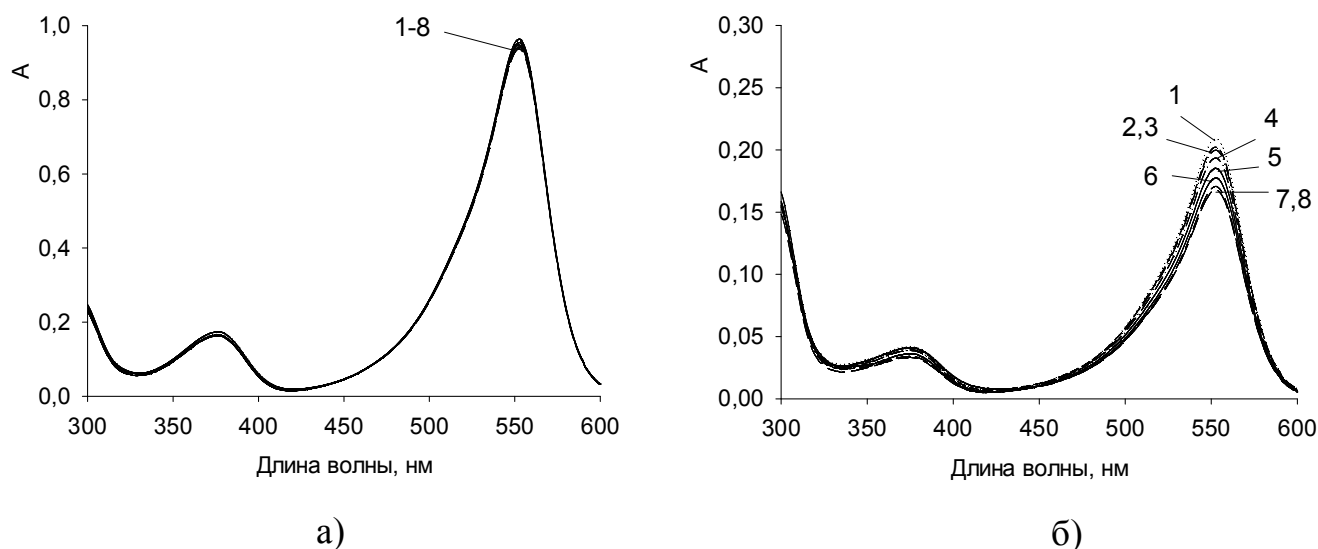


Рисунок 5.21 – Спектры поглощения ФФ ($\text{pH} = 12.3$) при различных концентрациях ДСН ($c \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100; (а) – сразу после приготовления, (б) – после достижения равновесия.

В системе, содержащей ДСН, связывание анионов красителя ФФ происходит за счет гидрофобных взаимодействий, которым в свою очередь противодействует отталкивание анионов ФФ от отрицательно заряженной поверхности мицелл. Данные, приведенные в таблице 5.3 свидетельствуют, что увеличение содержания анионного ПАВ в смешанных мицеллах ДСН – Тритон X-100 приводит к незначительному уменьшению константы скорости реакции k_I . Это может быть объяснено увеличением плотности отрицательного заряда на поверхности мицеллы, происходящим при росте концентрации ДСН, что приводит к отталкиванию гидроксильных ионов от поверхности. Локальная концентрация гидроксильных ионов в слое Штерна в системах, содержащих ДСН, будет ниже, чем в водной фазе.

Снижение константы скорости реакции при увеличении концентрации ДСН в растворе, таким образом, вызвано снижением концентрации OH^- ионов вблизи места локализации ионов красителя.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах, содержащих смеси ТХ-100 – ЦТАБ при $t = 35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ представлены в таблице 5.4 и на рис. 5.22.

Таблица 5.4

Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ЦТАБ

A_∞	A_0	$k_c \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$K, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_1' \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$c(\text{ЦТАБ}), \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
0.349	0.918	1.40	39.6	2.11	8.69	5.33	0
0.346	0.896	1.36	38.6	2.02	8.35	5.26	$1 \cdot 10^{-5}$
0.320	0.809	1.30	37.1	1.91	7.88	5.15	$2 \cdot 10^{-5}$
0.341	0.837	1.31	35.3	1.88	7.76	5.34	$4 \cdot 10^{-5}$
0.318	0.756	1.25	33.4	1.76	7.25	4.77	$6 \cdot 10^{-5}$
0.369	0.840	1.23	31.0	1.68	6.92	5.41	$8 \cdot 10^{-5}$
0.312	0.577	1.12	20.6	1.25	5.15	6.07	$1 \cdot 10^{-4}$
0.289	0.421	0.602	11.1	0.458	1.89	2.99	$2 \cdot 10^{-4}$
0.214	0.303	0.578	10.1	0.411	1.69	3.47	$4 \cdot 10^{-4}$
0.216	0.327	0.622	12.5	0.513	2.11	4.10	$6 \cdot 10^{-4}$
0.173	0.286	0.551	15.8	0.527	2.17	3.34	$8 \cdot 10^{-4}$
0.170	0.282	0.613	16.0	0.591	2.44	4.04	$4 \cdot 10^{-3}$
0.182	0.277	0.603	12.6	0.500	2.06	5.94	$8 \cdot 10^{-3}$
0.188	0.279	0.609	11.7	0.481	1.98	4.11	$1.6 \cdot 10^{-2}$

При $\text{pH} = 12.3$ фенолфталеин находится в растворе в виде двухзарядного аниона, в этих условиях происходит сильное связывание с поверхностно-активными катионами ЦТАБ за счет электростатического взаимодействия, причем на поверхности катионных мицелл происходит концентрирование гидроксильных

ионов. Как видно из таблицы 5.4, уже в предмицеллярной области содержания ЦТАБ наблюдается резкое уменьшение константы скорости реакции. После достижения же концентрации ЦТАБ, равной величине ККМ, константа скорости принимает постоянное значение, которое практически не зависит от последующего добавления ПАВ. Константа равновесия реакции при этом изменяется похожим образом, в то время как для величины константы скорости k_2 отмечены незначительные изменения. Очевидно, что в присутствии в растворах катионного ПАВ в системе имеются факторы, которые действуют противоположным образом на скорость реакции: с одной стороны снижение диэлектрической проницаемости в месте локализации аниона красителя $\Phi\Phi^{2-}$, а с другой стороны, увеличение концентрации гидроксильных ионов в слое Штерна. Как следует из экспериментальных данных, влияние первого фактора преобладает, так как с увеличением концентрации ЦТАБ в системе наблюдается уменьшение константы скорости реакции.

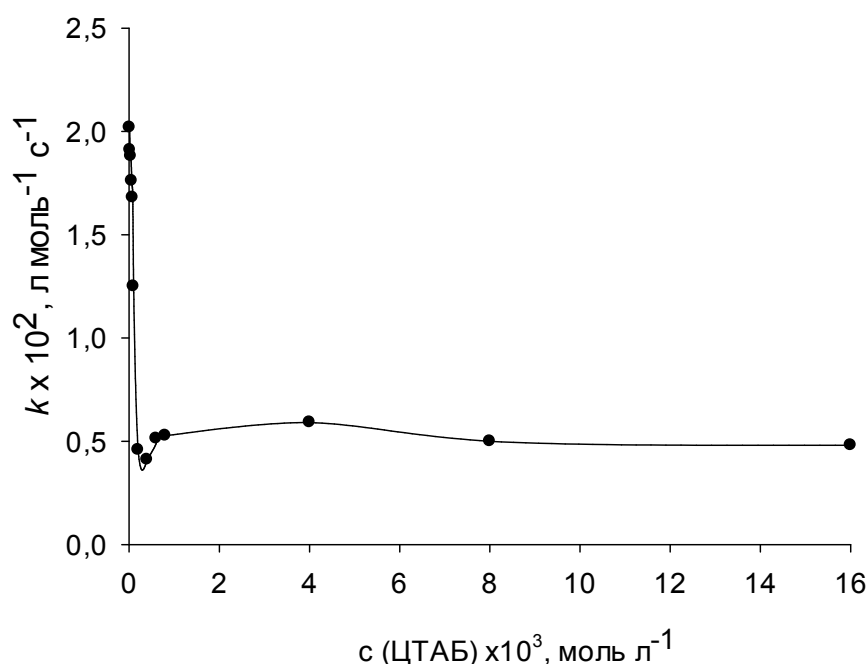


Рисунок 5.22 – Зависимость константы скорости реакции $\Phi\Phi$ с гидроксид ионом от концентрации ЦТАБ в растворе.

В экспериментах с применением ЦТАБ было обнаружено, что увеличение концентрации этого ПАВ ведет к уменьшению исходного значения оптического поглощения рабочих растворов (A_0), наиболее резко это проявляется в предми-

целлярной области при $c(\text{ЦТАБ}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, после чего величина A_0 с ростом концентрации ПАВ практически не меняется (таблица 5.4, рис. 5.23).

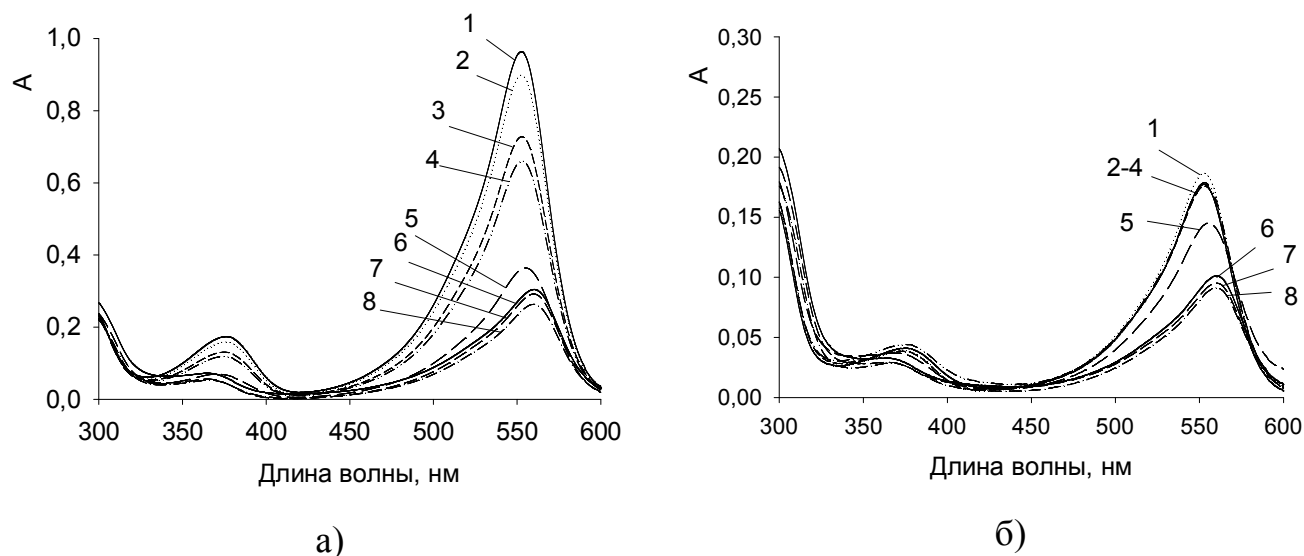


Рисунок 5.23 – Спектры поглощения ФФ (рН = 12.3) при различных концентрациях ЦТАБ ($c \cdot 10^4$, моль·л⁻¹): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100. (а) – сразу после приготовления, (б) – после достижения равновесия.

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах, содержащих смешанные мицеллы ТХ-100 – ДМДАПС при $t = 35 \pm 0.1$ °С представлены в таблице 5.5 и на рис. 5.24. Данные таблицы 5.5 и рис. 5.24 свидетельствуют о том, что в системе, содержащей цвиттерионное ПАВ, при увеличении концентрации ДМДАПС отмечается уменьшение как константы скорости k_I , так и константы равновесия реакции, подобное наблюдаемому для ЦТАБ, причем даже более выраженное. При этом наибольшее изменение для данного ПАВ наблюдается в области ККМ. Подобное влияние ДМДАПС на скорость реакции фенолфталеина, вероятно, связано с тем, что анионы фенолфталеина в силу электростатического взаимодействия локализуются в области положительно заряженного четвертичного атома азота в молекуле ПАВ. Также как и в случае растворов с ЦТАБ, в растворах, содержащих ДМДАПС, наблюдается уменьшение исходной интенсивности светопо-

глощения рабочих растворов в области значения ККМ, достигающее примерно до 1.5 раз (рис. 5.25).

Таблица 5.5

Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДМДАПС

A_{∞}	A_0	$k_c \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$K, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_1' \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$c_{(\text{ДМДАПС})}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
0.349	0.918	1.40	39.6	2.11	8.69	5.33	0
0.298	0.753	1.48	37.1	2.17	8.90	5.86	$1 \cdot 10^{-4}$
0.282	0.754	1.41	40.6	2.14	8.80	5.26	$2 \cdot 10^{-4}$
0.298	0.767	1.42	38.2	2.11	8.70	6.40	$4 \cdot 10^{-4}$
0.329	0.796	1.49	34.4	2.12	8.74	6.16	$6 \cdot 10^{-4}$
0.274	0.690	1.36	36.9	1.99	8.22	5.41	$8 \cdot 10^{-4}$
0.334	0.750	1.40	30.2	1.88	7.77	9.33	$1 \cdot 10^{-3}$
0.344	0.717	1.19	26.3	1.51	6.24	8.29	$2 \cdot 10^{-3}$
0.326	0.489	1.08	12.1	0.870	3.59	7.19	$4 \cdot 10^{-3}$
0.260	0.331	0.738	6.58	0.382	1.58	5.81	$6 \cdot 10^{-3}$
0.248	0.262	0.126	1.38	0.0165	0.068	1.19	$8 \cdot 10^{-3}$

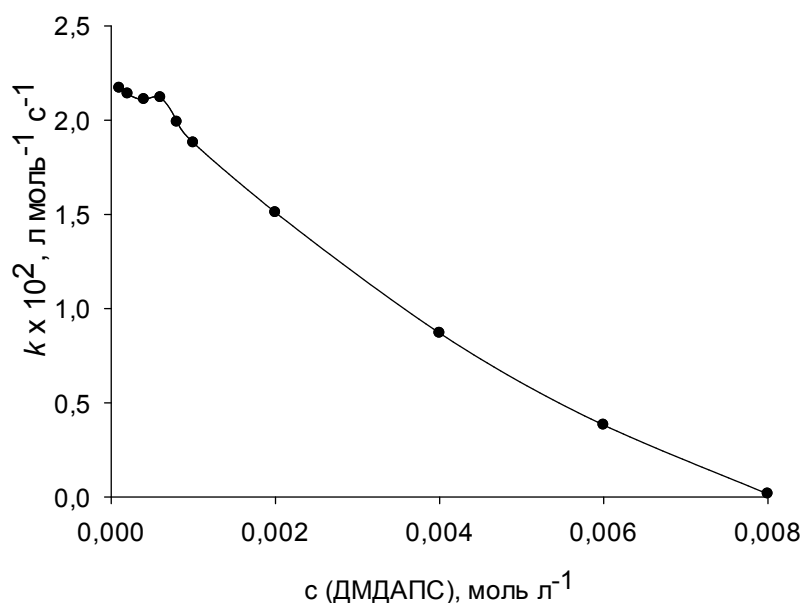


Рисунок 5.24 – Зависимость константы скорости реакции ФФ с гидроксид ионом от концентрации ДМДАПС в растворе.

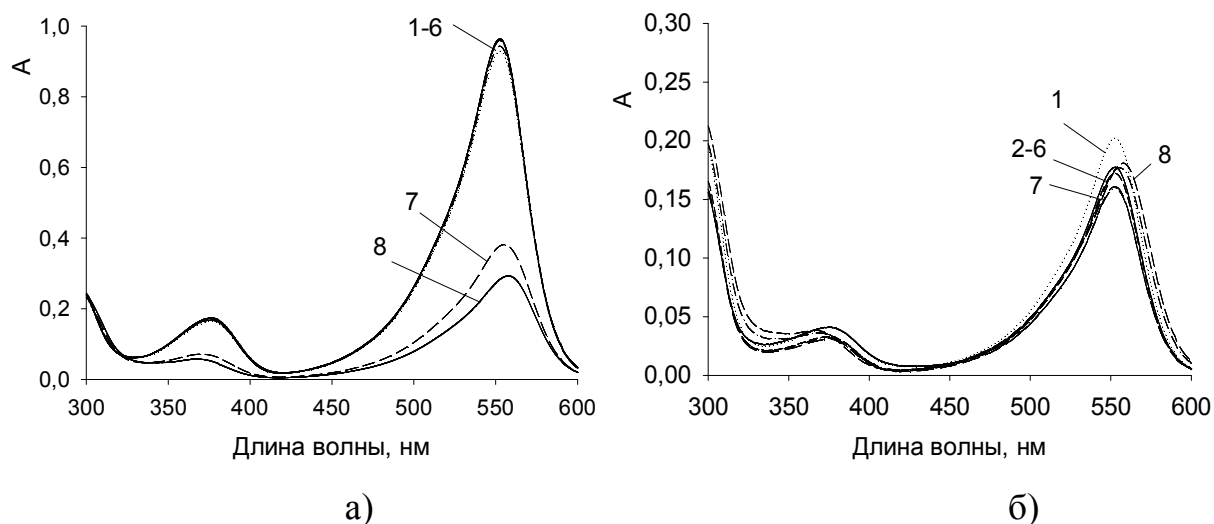
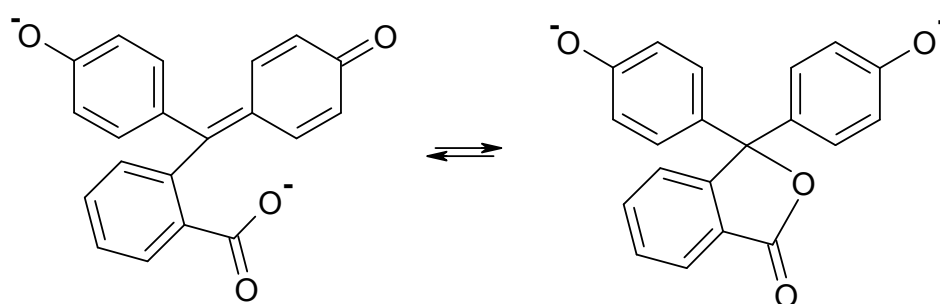


Рисунок 5.25 – Спектры поглощения ФФ (рН = 12.3) при различных концентрациях ДМДАПС ($c \cdot 10^4$, моль·л⁻¹): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100. (а) – сразу после приготовления, (б) – после достижения равновесия.

Наблюдаемые изменения исходной интенсивности светопоглощения рабочих растворов в присутствии ЦТАБ и ДМДАПС свидетельствуют в пользу предположения о протекании здесь таутомерного превращения фенолфталейна, связанного с равновесным образованием бесцветного лактона (рис. 5.26) при достижении некоторой концентрации ПАВ в изученных системах [189, 190].



Окрашенная (хиноидная форма)

Бесцветный лактон

Рисунок 5.26 – Схема таутомерного превращения фенолфталейна

Анализ спектров поглощения фенолфталейна в присутствии различных концентраций ЦТАБ и ДМДАПС в составе смешанных мицелл с ТХ-100 (рис.5.23

и 5.25) показывает, что при достижении мицеллярной концентрации ЦТАБ наблюдается смещение максимума длины волны поглощения с 553 нм до 560 нм. В растворе, содержащем $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДМДАПС, происходит смещение максимума полосы поглощения до 558 нм. Параллельно с этим наблюдается снижение максимального значения светопоглощения.

Сравнение спектров поглощения, измеренных сразу после приготовления и спектров равновесного состояния, показывает, что в области 553-560 нм снижение начальной интенсивности светопоглощения растворов, измеренных сразу после приготовления, с ростом концентрации ЦТАБ и ДМДАПС обусловлено не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом.

Образование смешанных мицелл происходит в результате добавления ЦТАБ или ДМДАПС к растворам, содержащим мицеллы неионогенного ПАВ. Если добавки катионного ПАВ малы, то свойства мицелл будут близки к свойствам мицелл неионного ПАВ. Если же концентрация ЦТАБ или ДМДАПС достигает области ККМ или же превышает её, то свойства смешанных мицелл будут близкими к свойствам добавляемого ПАВ, при этом дальнейший рост его концентрации мало изменяет свойства мицелл. Вследствие этого самое значительное изменение скорости реакции можно наблюдать в области ККМ, когда мольная доля добавленного ПАВ (ЦТАБ или ДМДАПС) в составе смешанных мицелл становится больше 50%.

Константа скорости данной реакции уменьшается при добавлении ЦТАБ, вероятно, это происходит за счет образования ассоциатов между положительно заряженными мономерами ПАВ и анионом красителя при их расположении непосредственно в мицеллах. Результатом такого взаимодействия является перераспределение заряда в анионе ФФ и снижение положительного заряда на центральном атоме углерода, присоединяющем гидроксильный ион. Поскольку аналогичное влияние на скорость реакции отмечено и при увеличении концентрации ДМДАПС, это дает основания предполагать преимущественное взаимодействие красителя, расположенного в мицеллах, с положительно заряженной частью цвиттерионного ПАВ с образованием ассоциатов.

5.4 Сравнение кинетических данных анионных красителей в различных мицеллярных средах

Проверка применимости модели мицеллярного катализа Пишкевича для реакции анионного трифенилметанового красителя нами проведена на примере бромфенолового синего. Для этого было использовано уравнение (1.17) для аппроксимации зависимости констант скорости в растворах при концентрациях ПАВ, как в предмицеллярной области, так и выше значения ККМ. Результаты расчетов для реакции обесцвечивания БФС приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6

Значения параметров уравнения (1.17) Пишкевича для реакции БФС

ПАВ	k_m	n	K	r^2
ТХ-100	$(3.07 \pm 2.40) \cdot 10^{-5}$	2.94 ± 0.08	$(3.73 \pm 5.50) \cdot 10^{-9}$	0.98
Бридж-35	$(1.00 \pm 0.48) \cdot 10^{-4}$	1.09 ± 0.19	$(4 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	0.97
ДМДАПС	$7.39 \cdot 10^{-21} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	0.97 ± 0.49	$3.07 \cdot 10^{-3} \pm 0.013$	0.89
ЦТАБ	$3.51 \cdot 10^{-28} \pm 4.86 \cdot 10^{-5}$	2.11 ± 0.05	$(1.2 \pm 3.8) \cdot 10^{-9}$	0.97

Характерным для полученных результатов является то, что значения коэффициента корреляции r близки к единице, а линия, построенная в соответствии с уравнением (1.17), проходит через экспериментальные точки (рис. 5.9, 5.10 и 5.14). Однако, как видно из таблицы 5.6, стандартные отклонения полученных параметров обычно близки к значениям самих параметров, а иногда и превышают их. Значения параметра кооперативности n , также, как и в случае катионных красителей, не имеет целочисленного значения, в то время как по своему физическому смыслу он соответствует количеству молекул, которые образуют ближайшее микроокружение красителя, называемое «каталитической мицеллой». Всё это свидетельствует о том, что уравнение (1.17), только формально описывает экспериментальные данные. Таким образом, влияние ПАВ на скорость реакции анионных красителей следует описывать, не полагаясь на модель Пишкевича.

Для объяснения полученных кинетических данных для анионных трифенилметановых красителей были применены те же допущения, что и в случае катионных красителей, – описанные в 3 разделе и основанные на уравнениях (3.6) – (3.9). Значения констант скорости, соответствующие выходу их зависимости от концентрации ПАВ на плато, для фуксина кислого и бромфенолового синего приведены в таблицах 5.7 и 5.8. Если выход на плато не достигается, то в таблицах в скобках приведена концентрация ПАВ, которой соответствует указанное значение k .

Таблица 5.7

Наблюдаемые значения k на плато для реакции $\text{ФК} + \text{ОН}^-$ и значения отношения k/k_w

Система	рН	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
Вода	9.18	112	1.00
	11.7	0.51	
ТХ-100	11.7	0.678	1.32
Бридж -35	11.7	0.879	1.72
ЦТАБ	9.18	43.32	0.387
ДМДАПС	11.7	0.207	0.405
ДСН	11.7	0.768	1.5

Таблица 5.8

Наблюдаемые значения k на плато для реакции $\text{БФС} + \text{ОН}^-$ и значения отношения k/k_w при рН = 12.3

Система	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
Вода	$9.55 \cdot 10^{-4}$	1.00
ТХ-100	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$
Бридж-35	$1.95 \cdot 10^{-4}$	0.204
ЦТАБ	$7.80 \cdot 10^{-7}$	$8.17 \cdot 10^{-4}$
ДМДАПС	$7.91 \cdot 10^{-5}$	$8.29 \cdot 10^{-2}$
ДСН	$1.21 \cdot 10^{-3}$	1.27

Для реакции фенолфталеина с гидроксид ионом зависимости наблюдаемых значений констант скорости от концентрации поверхностно-активного вещества достигает плато только в системе, содержащей ДСН. Для остальных ПАВ в таблице 5.9 в скобках приведены концентрации которым соответствует значение k . Так как фенолфталеин не растворяется в воде, вместо значения k_w приведено значение константы скорости реакции при концентрации ТХ-100 равной $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Соответствующие данные собраны в таблице 5.9.

Таблица 5.9

Наблюдаемые значения k на плато для реакции $\text{ФФ} + \text{ОН}^-$ и значения отношения k/k_w при $\text{pH} = 12.3$

Система	$k \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k/k_w
ТХ-100 ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	2.11	1.00
ТХ-100	1.66	0.787
Бридж-35	1.41	0.668
ЦТАБ	0.481	0.228
ДМДАПС	0.382	0.181
ДСН	2.03	0.962

Анализируя данные таблиц 5.7 – 5.9, можно сделать следующие обобщения по влиянию ПАВ различного типа на реакцию присоединения гидроксильного иона к анионным трифенилметановым красителям.

С возрастанием концентрации неионных ПАВ ТХ-100 и Бридж-35 наблюдается снижение константы скорости образования карбинола красителями бромфеноловым синим и фенолфталеином. Связывание анионов красителей с мицеллами приводит к их локализации в среде с более низкой, чем у воды, диэлектрической проницаемостью, что в случае реакции между ионами одинакового заряда, приводит к торможению.

Прибавление ЦТАБ как в чистом виде, так и в составе смешанных мицелл, приводит к резкому снижению константы скорости реакции бромфенолового синего даже в предмицеллярной области. Это, вероятно, также как и в случае катионных красителей в растворах анионных ПАВ, связано с ассоциацией анионов красителей с поверхностно-активными катионами ЦТАБ. При образовании мицелл ассоциаты связываются с агрегатами ПАВ, что приводит к снижению диэлектрической проницаемости локального микроокружения красителя и еще большему торможению реакции. Принимая во внимание, что на поверхности мицелл ЦТАБ происходит локальное повышение концентрации ионов OH^- , тут имеются факторы, воздействующие на скорость реакции противоположным образом: с одной стороны это снижение диэлектрической проницаемости в месте локализации аниона красителя, с другой – увеличение концентрации гидроксильных ионов в слое Штерна. Как видно из данных эксперимента, в случае как бромфенолового синего, так и фенолфталеина, преобладает влияние первого фактора. Поэтому с увеличением концентрации ЦТАБ в системе наблюдается уменьшение константы скорости реакции бромфенолового синего и фенолфталеина. В системах, содержащих цвиттерионное ПАВ, при увеличении концентрации ДМДАПС, как и в случае ЦТАБ, наблюдается уменьшение константы скорости бромфенолового синего и фенолфталеина. При этом наибольшие изменения для этого ПАВ также наблюдаются в области ККМ. Подобное влияние на скорость реакции бромфенолового синего и фенолфталеина связано, вероятно, с тем, что анионы красителей из-за электростатического взаимодействия локализуются в области расположения положительно заряженного четвертичного атома азота в молекуле ДМДАПС.

Прибавление анионного ПАВ ДСН приводит к незначительному повышению константы скорости образования карбинола бромфенолового синего, это вызвано тем, что двухзарядный анион почти не связывается мицеллами анионных ПАВ, а увеличение ионной силы в водной фазе ведет к ускорению реакции между анионами за счет первичного солевого эффекта. В то же время скорость взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом почти не изменяется в присутствии

ДСН поскольку этот краситель практически полностью находится в мицеллярной фазе.

Эффект добавок ЦТАБ и ДМДАПС на скорость реакции присоединения гидроксид иона к фуксину кислому подобен влиянию этих ПАВ на щелочное обесцвечивание бромфенолового синего и фенолфталеина, но менее выражен в силу меньшей степени связывания этого красителя мицеллами ПАВ. Однако при добавлении ДСН наблюдается ускорение, большее, нежели в случае бромфенолового синего. Вероятнее всего, эти факты связаны с тем, что за счет высокой гидрофильности фуксин кислый только лишь в незначительной степени связывается с мицеллами этих ПАВ, оставаясь в водной фазе, где и проявляется первичный солевой эффект.

Также как и для бромфенолового синего, в мицеллах неионного ПАВ должно наблюдаться снижение константы скорости реакции фуксина кислого в сравнении с водой, но эксперимент свидетельствует об ускорении. Здесь, как и в случае фуксина основного, вероятно, играет роль возможность такого расположения анионов красителя в мицеллах, которое способствует их взаимодействию с ионами OH^- .

5.4 Выводы по разделу 5

Установлены основные закономерности зависимости константы скорости реакции анионных трифенилметановых красителей (фенолфталеина, фуксина кислого и бромфенолового синего) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа.

1. Эффект влияния неионогенных ПАВ на константы скорости обесцвечивания фенолфталеина вызван увеличением концентрации мицелл и соответствующим снижением эффективной концентрации красителя в мицеллах, что приводит к уменьшению константы скорости этой реакции. При увеличении концентрации неионогенных ПАВ также происходит снижение константы скорости ре-

акции бромфенолового синего и фуксина кислого, обусловленное снижением диэлектрической проницаемости среды в месте локализации красителя.

2. В случае катионного ПАВ ЦТАБ снижение скорости реакции фенолфталеина, бромфенолового синего и фуксина кислого обусловлено как снижением диэлектрической проницаемости, так и образованием ионных пар, которое для бромфенолового синего и фуксина кислого наблюдается даже в предмицеллярной области.

3. Анализ данных по константам скорости реакции бромфенолового синего по модели мицеллярного катализа Пишкевича свидетельствует о том, что данная модель не позволяет корректно описывать зависимости констант скорости реакции от концентрации ПАВ.

Результаты, изложенные в разделе 5, опубликованы в работах [A2, A5, A6, A7, A11, A13, A15].

РАЗДЕЛ 6 КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ С ГИДРОКСИД ИОНОМ 3,3',5,5'-ТЕТРАНИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА

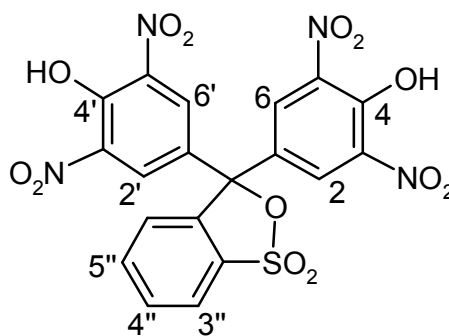
6.1 Исследование структуры нитрофенолового малинового

Настоящий раздел посвящен изучению красителя 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталейна, который был синтезирован из незамещенного фенолового красного по реакции нитрования (рис. 2.4). Введение четырех электроноакцепторных нитрогрупп необходимо для возникновения на центральном атоме углерода более положительного заряда и облегченного протекания реакции образования карбинола, по сравнению с БФС.

Спектральные свойства и протолитическое поведение незамещенного фенолового красного, а также его галоген- и алкилпроизводных в настоящее время исследованы достаточно полно [191, 192]. Однако тетранитропроизводное фенолового красного, описанное Экри и Уайтом еще в 1917 – 1919 годах [132], остаётся практически неизученным. Единственным исключением является работа Нагасе [133], в которой, тем не менее, отсутствуют спектральные данные. Между тем, ионизация и таутомерия тетранитрофенолфталейна и тетранитрофлуоресцеина подробно описаны [193, 194].

Следуя устоявшейся традиции наименования сульфопталейнов (к примеру, 3,3',5,5'-тетрабромфенолсульфофталейн = бромфеноловый синий), данное тетранитропроизводное можно назвать нитрофеноловым малиновым (НФМ) (6.1) (рис. 6.1).

Наши первые эксперименты с данным красителем в водных растворах во всем диапазоне pH показали, что для него характерно совершенно иное поведение в сравнении с другими, хорошо изученными на сегодня сульфопталейнами. Поэтому мы решили произвести более детальное изучение НФМ как в твердом состоянии, так и в растворителях различной природы и при различных значениях pH.



6.1

Рисунок 6.1 – Структура **6.1** красителя нитрофенолового малинового.

Рентгеноструктурный анализ бледно-желтых кристаллов НФМ (рис. 6.2), а также инфракрасный спектр твердого образца (рис. 6.3) подтвердили сульфонное строение молекулы.

В асимметричной части элементарной ячейки расположены две молекулы нейтральной формы тетранитрофенолсульфоталеина с одинаковыми геометрическими параметрами. Кольцо S(1)–O(3)–C(7)–C(6)–C(1) принимает конформацию плоского конверта (отклонение атома O(3) от главной плоскости остальных атомов этого кольца составляет 0.31 – 0.35 Å). В каждом динитрофенольном фрагменте одна из нитрогрупп формирует внутримолекулярную водородную связь с соседней гидроксильной группой (расстояние O–H...O варьируется от 1.85 Å до 1.93 Å, угол – от 135° до 143°). Эти нитрогруппы являются копланарными по отношению к бензольному кольцу (торсионный угол C–C–N–O не превышает 10.4(6)° *modulo*), стабилизированному также при помощи притягивающих внутримолекулярных укороченных контактов с ароматическими водородами H(9)...O(5) и H(19)...O(13). Расстояния H...O составляют 2.37 – 2.41 Å (сумма Ван-Дер Ваальсовых радиусов 2.46 Å [195]), C–H...O углы составляют 84 – 99°. Нитро группы, которые не принимают участия в формировании водородных связей, повернуты по отношению к бензольным кольцам (торсионные углы C–C–N–O варьируются в диапазоне 20.7(6)°...46.0(8)° *modulo*) из-за отталкивания от атома кислорода гидроксильной группы. Только одна из этих нитрогрупп формирует укороченный притягательный контакт с соседним ароматическим атомом водо-

рода (H(13)...O(8) 2.40 Å, C–H...O 98°). Внутримолекулярное водородное связывание также сопровождается укорачиванием соответствующих $C_{aromatic}$ –OH связей (1.325(5) – 1.336(6) Å, типичное значение: 1.362 Å [196]). Жесткая «пропеллерообразная» молекулярная конфигурация, определяемая тремя фенильными заместителями у тетраэдрического углеродного атома, вызывает наличие слабых внутримолекулярных контактов H(19)...C(2), H(15)...C(8), и H(13)...C(14) (H...C 2.54 – 2.85 Å, сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов 2.87 Å [12]), частично компенсированных при помощи слабых притяжательных контактов C(9)–H(9A)...O(3) 2.43 – 2.44 Å (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов 2.46 Å), C–H...O угол 99–100°. В кристалле, молекулы формируют трехмерную структуру согласно неспецифическим внутримолекулярным взаимодействиям, вместе со слабой водородной связью O(9A)–H(9AA)...O(10)' (–x,–y,1–z; H...O' 2.36 Å, O–H...O' 135°).

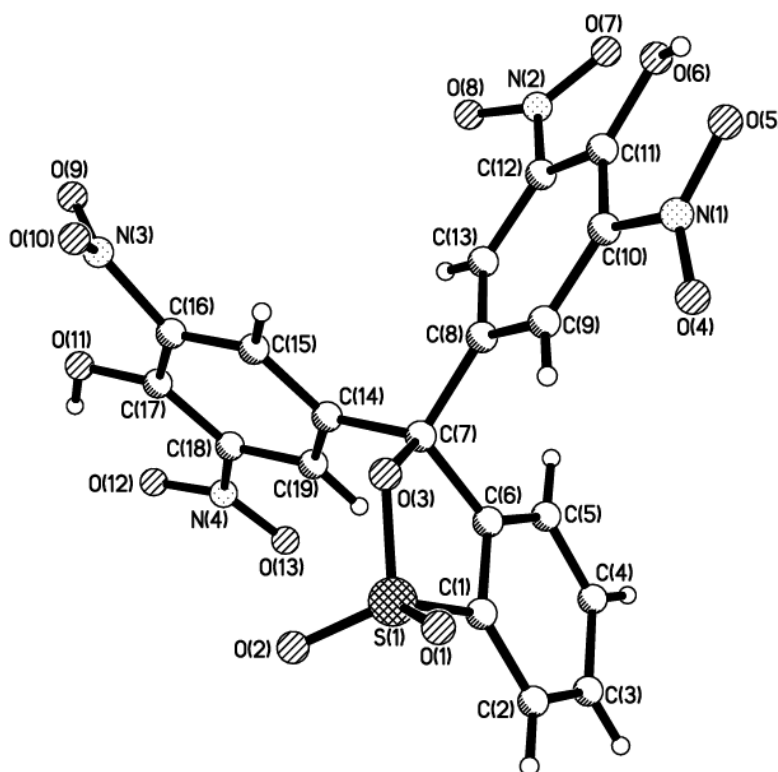


Рисунок 6.2 – Молекулярная структура тетранитрофенолсульфоталеина по данным рентгеноструктурного анализа.

Координаты атомов, а также кристаллографические параметры были переданы на хранение в Кембриджский Кристаллографический Центр (CCDC

1010776). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть получены из базы данных по следующей ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

На рис. 6.3 показан ИК-спектр НФМ: ароматические кольца 1643 (s.), 1590, 1538 (v. s.), последние две полосы, вероятно, сливаются с таковыми для ν^{as} (NO_2), 1470, 1423 cm^{-1} и/или $\delta(\text{C-OH})$, ν^{as} (SO_2); ν (C-O): 1270 (s.), 1238 cm^{-1} ; ν (C-N): 878, 848, 827 cm^{-1} . Полоса 1357 cm^{-1} (v. s.) соответствует ν^s (NO_2), C-Arg, и ν^{as} (SO_2). Для последнего из названных типов вибраций полоса 1317 cm^{-1} , вероятно, также характерна. Полосы 1199, 1168 и 1114 следует относить к ν^s (SO_2) и ν (S=O), что согласуется с литературными данными [197, 198]. Для сульфонной структуры нейтральной формы бромфенолового синего также были зарегистрированы соответствующие полосы 1350 и 1194 cm^{-1} , ν^s (SO_2) и ν^{as} (SO_2) [199].

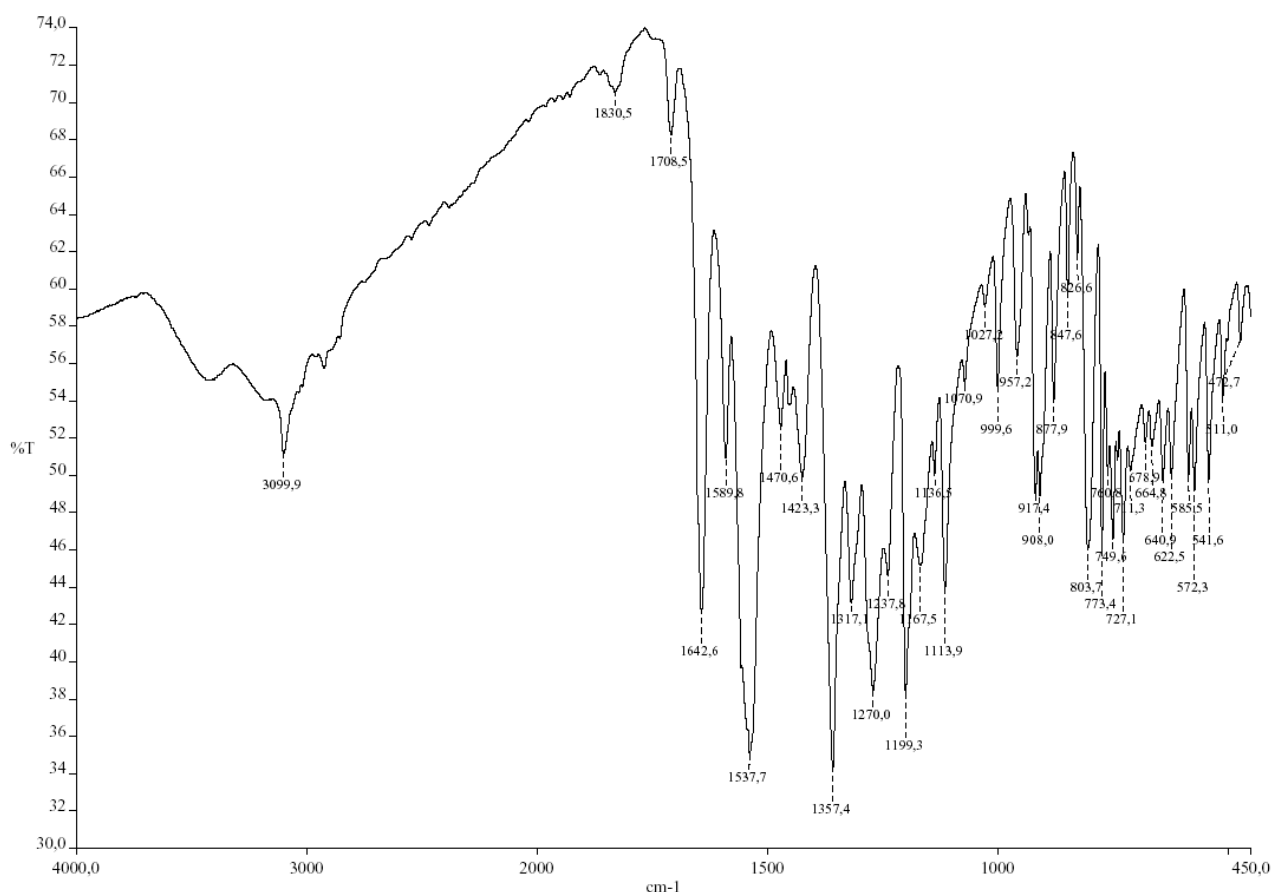


Рисунок 6.3 – Инфракрасный спектр твердого образца 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина.

^1H -ЯМР спектр раствора красителя с концентрацией $0.047 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ вероятнее всего соответствует дианионной форме R^{2-} (рис. 6.4), δ/ppm : 7.25 (1 H; dd, $J = 7.54, 1.32 \text{ Hz}$; $6''$ H); 7.55 (1 H; dt, $J = 7.49, 1.41 \text{ Hz}$; $4''$ H); 7.65 (1 H, dt, $J = 7.49, 1.41 \text{ Hz}$; $5''$ H); 7.85 (4 H, s, 2,6,2',6' H); 7.95 (1 H, dd, $J = 7.72, 1.32 \text{ Hz}$; $3''$ H); 9.34 (br. s.).

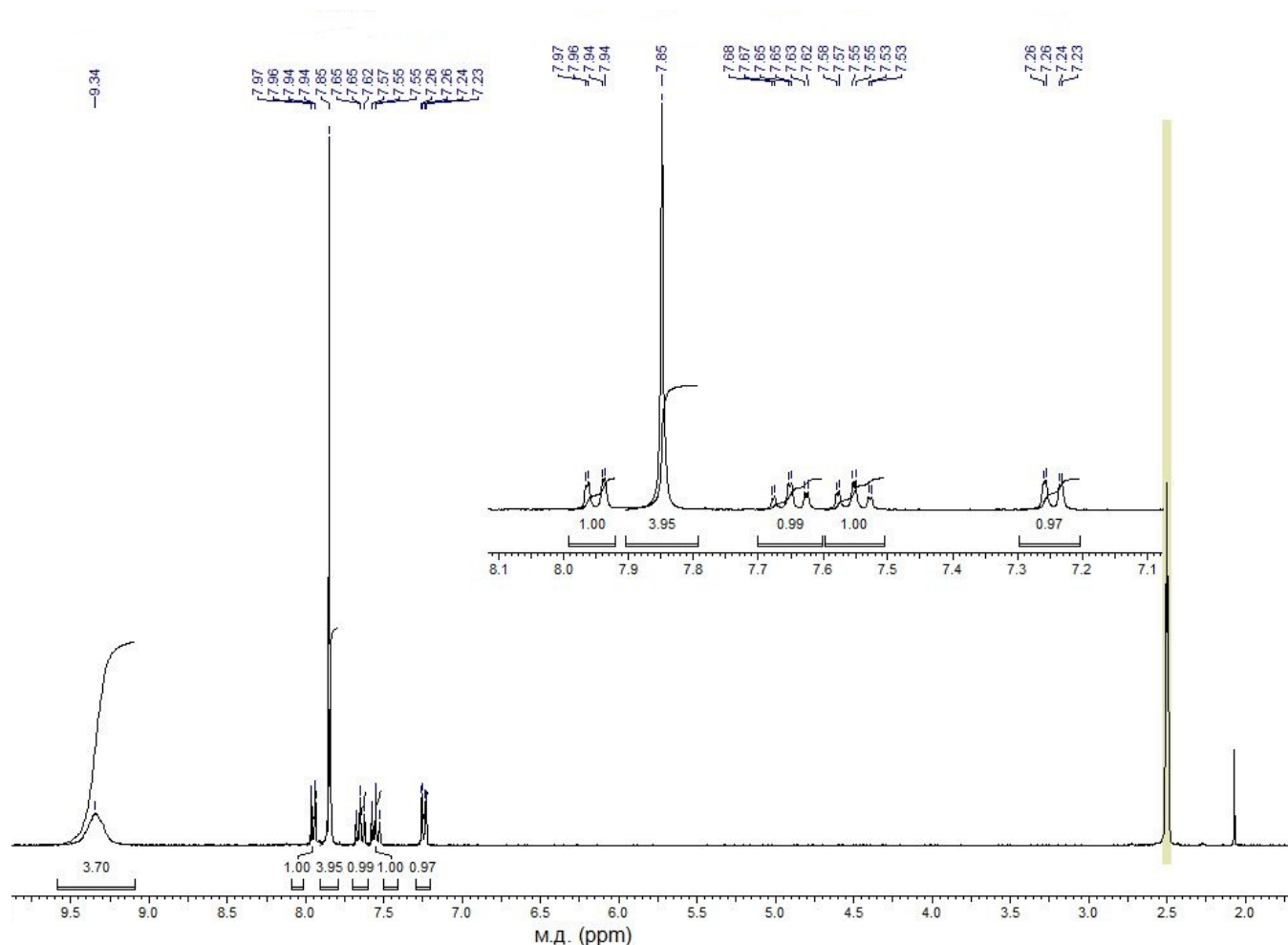


Рисунок 6.4 – ^1H -ЯМР спектр раствора красителя нитрофенолового малинового с концентрацией $0.047 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

6.2 Кинетические и спектральные характеристики НФМ

Первоначально исходный раствор красителя был приготовлен в чистой воде ($c = 5.69 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Рабочие растворы были приготовлены последующим разбавлением и созданием различных значений pH при помощи буферных растворов

или разбавленного раствора HCl. Многократно повторенные измерения позволили выявить пять основных особенностей кислотно–основных равновесий НФМ:

а) чем выше значение pH, тем ниже значение интенсивности полосы поглощения $\lambda_{max} = 558$ нм;

б) наряду с вышеуказанной полосой, также регистрировалось относительно высокое поглощение в диапазоне 400 – 500 нм;

в) наблюдается изменение окраски растворов с малиновой на желтую во времени;

г) также имеет место уменьшение интенсивности при pH ниже 3 (максимальная интенсивность); при pH в области значений 0 – 2 раствор становится бесцветным;

д) на всем диапазоне pH молярный коэффициент поглощения свежеприготовленных растворов относительно низкий и не превышает значения $13 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при 558 нм. Спектры поглощения показаны на рис. 6.5.

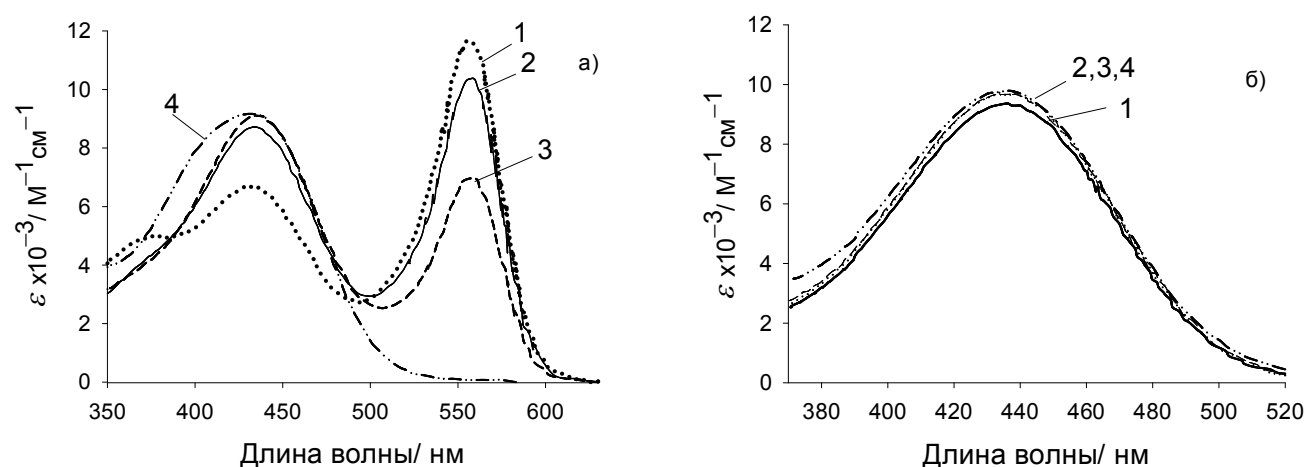


Рисунок 6.5 – Спектры поглощения водных растворов нитрофенолового малинового ($c = 4.55 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) при различном значении pH: (а) измеренные сразу после приготовления и (б) через 48 ч: вода (1), pH 9.2 (2), pH 10 (3), pH 11 (4).

Скорость перехода окраски от малиновой к желтой возрастает вместе с увеличением значения pH (рис. 6.6), что доказывает образование трехзарядного триарильного карбинола, в соответствии с точкой зрения Нагасе [133]: $\text{R}^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow$

RON^{3-} . Вопреки sp^3 гибридизации центрального углеродного атома, такая структура обладает желтой окраской, благодаря поглощению динитрофенолятной части.

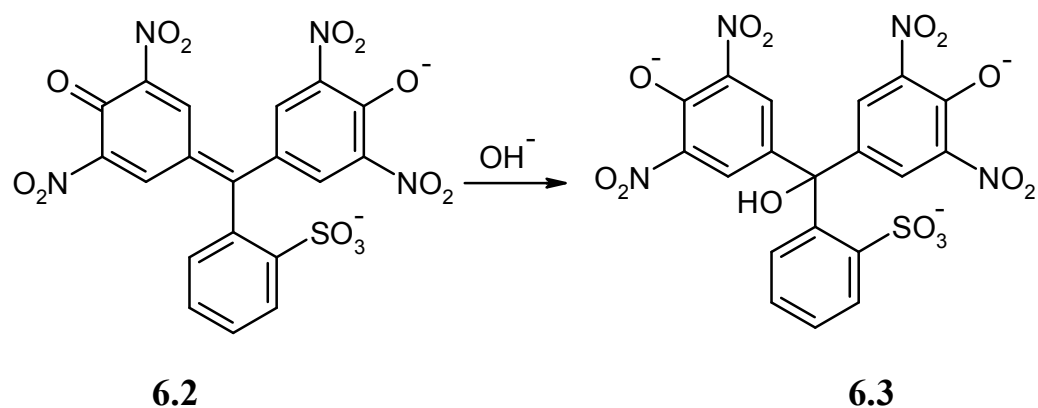


Рисунок 6.6 – Схема образования карбинола НФМ.

Цветовой переход является обратимым, что демонстрирует добавление раствора HCl . Соответствующий процесс образования карбинола БФС протекает намного труднее, обесцвечивание аниона БФС происходит только при $\text{pH} = 12$ и выше, и скорость данной реакции заметно ниже.

Более детальный анализ данных позволяет выявить, что чем выше значения pH , тем более отчетливым становится поглощение при 400 нм. Через несколько минут полоса поглощения полностью сдвигается в область 440 нм (рис. 6.7). Однако при значениях $\text{pH} = 12 - 13$, полоса остается неизменной в течение нескольких часов или даже дней.

Данное явление не может быть объяснено без привлечения некоторых дополнительных структур. Такие частицы, как, в частности, **6.3**, возникают вследствие атаки OH^- в щелочном растворе. В качестве возможных разновидностей комплексов Мезенгеймера, ниже предложены три гипотетических трианиона **6.4 – 6.6**. (рис. 6.8).

Они также имеют желтый цвет и медленно превращаются в карбинол **3**. При $\text{pH} = 10$ в растворе буры с добавкой NaOH , константа скорости реакции псевдо-

первого порядка составляет $k = 7 \cdot 10^{-4} (\pm 15 \%) \text{ с}^{-1}$. Для сравнения БФС даже при $\text{pH} = 13$ значение константы скорости реакции оказывается ниже $9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [113].

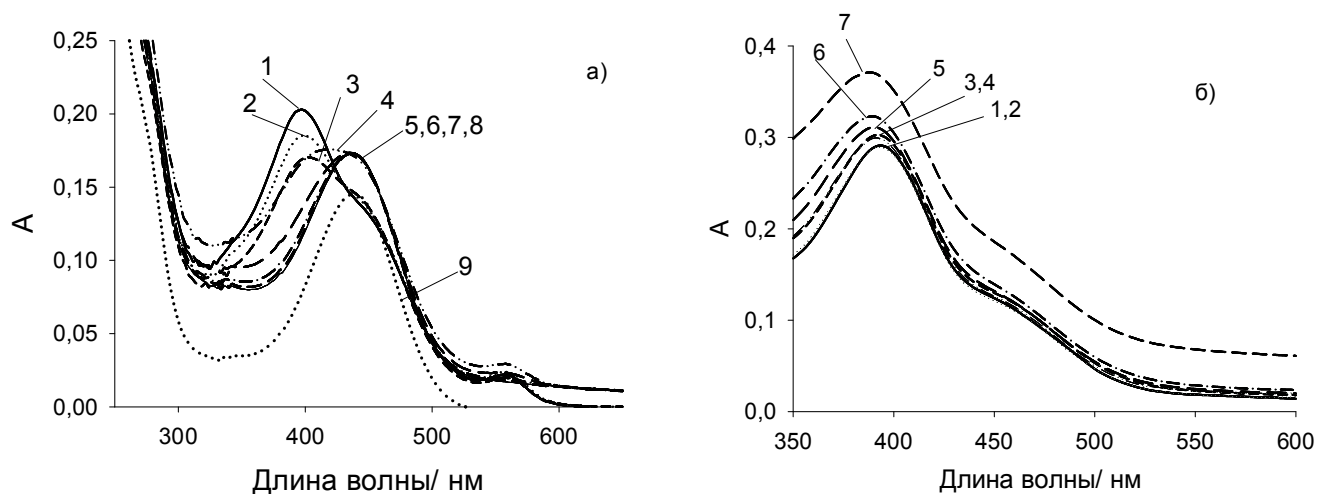


Рисунок 6.7 – Спектры поглощения НФМ в водных растворах NaOH, pH 12

(а): сразу после приготовления, $\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ нм}$ (1), через 5 мин (2), 10 (3), 30 (4), 60 (5), 90 (6), 120 (7), 150 мин (8), 24 часа, $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ нм}$ (9). Спектры поглощения НФМ в водных растворах NaOH, pH 13 (б): сразу после приготовления, $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ нм}$ (1), через 2 мин (2), 5 (3), 7 (4), 15 (5), 30 (6), 60 мин, $\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ нм}$ (7); последний спектр практически не меняется в течение нескольких дней.

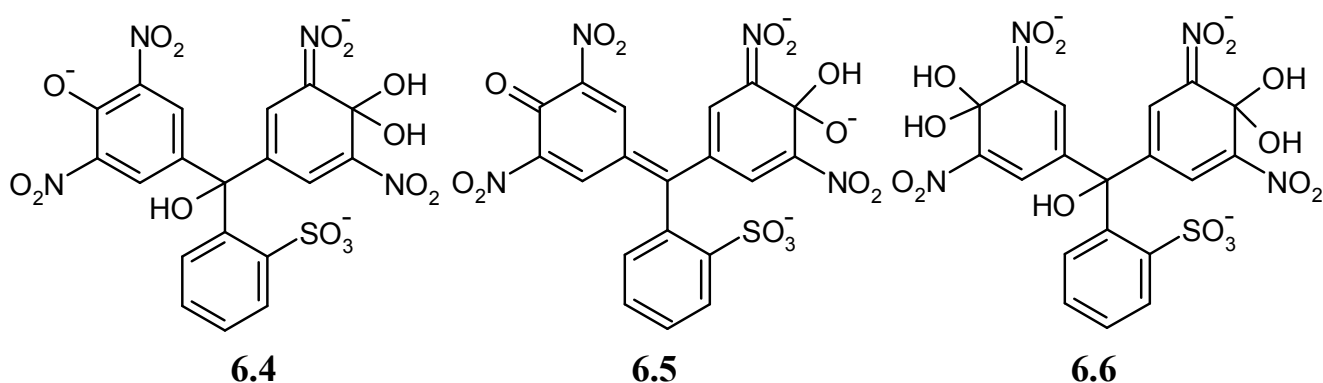


Рисунок 6.8 – Предполагаемые структуры НФМ в щелочном растворе.

Интересно, что центральный углеродный атом фактически представляет собой сильную кислоту Льюиса и вступает в реакцию нуклеофильного присоединения OH^- очень активно. В отличие от бромфенолового синего [113], включение красителя в мицеллы ЦТАБ не препятствует формированию триарильного карби-

нола. В мицеллярном растворе ЦТАБ максимальное поглощение наблюдается при рН примерно 2, тогда как сама полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг в красную зону $\lambda_{\text{max}} = 575$ нм, что доказывает связывание дианиона в мицеллярной псевдофазе. И даже в фосфатном буферном растворе при рН 6.86, константа скорости реакции псевдопервого порядка в мицеллах ЦТАБ имеет значение $k = 2 \cdot 10^{-5} (\pm 5 \%) \text{ с}^{-1}$. В этом случае, увеличение скорости реакции, очевидно, вызвано концентрированием гидроксид-ионов в слое Штерна мицелл. В таблице 6.1 представлены некоторые кинетические данные для НФМ в мицеллярных растворах.

Таблица 6.1

**Константа скорости реакции псевдопервого порядка для структур
6.2 + OH⁻ → 6.3 при 25 ± 0.1 °С.**

Среда	k при рН = 11.0 (NaOH), с ⁻¹	k при рН = 9.18 (боратный буфер), с ⁻¹
Вода	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
ДСН (0.01 моль·л ⁻¹)	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
ДСН (0.02 моль·л ⁻¹)	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
ТХ-100 ($4 \cdot 10^{-4}$ моль·л ⁻¹)	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
ТХ-100 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹)	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹)	Мгновенное превращение	$3.9 \cdot 10^{-3}$
ЦТАБ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹)	Мгновенное превращение	$4.2 \cdot 10^{-3}$

Хотя полнота связывания красителя мицеллами анионных (ДСН) и неионогенных (ТХ-100) ПАВ (где значения максимума поглощения составляют около 560 нм) остается под вопросом, наблюдается некоторое ускорение реакции в присутствии этих ПАВ. Вероятно, дианион НФМ 6.2 недостаточно гидрофобен для внедрения в анионные или неионогенные мицеллы. Значения констант скорости реакции в растворах ТХ-100 даже немного ниже, чем в ДСН. Данный факт, по-

видимому, вызван первичным солевым эффектом, поскольку возрастание ионной силы приводит к ускорению реакции между одноименными ионами.

В более кислых растворах формирование карбинола можно представить, как $R^{2-} + H_2O \rightarrow ROH^{3-} + H^+$ или $R^{2-} + H_2O \rightarrow HROH^{2-}$ (6.7).

Наконец, если значение pH слишком низкое для формирования нитрофенолятов, могут появляться бесцветные частицы H_2ROH^- (6.8) (рис. 6.9):

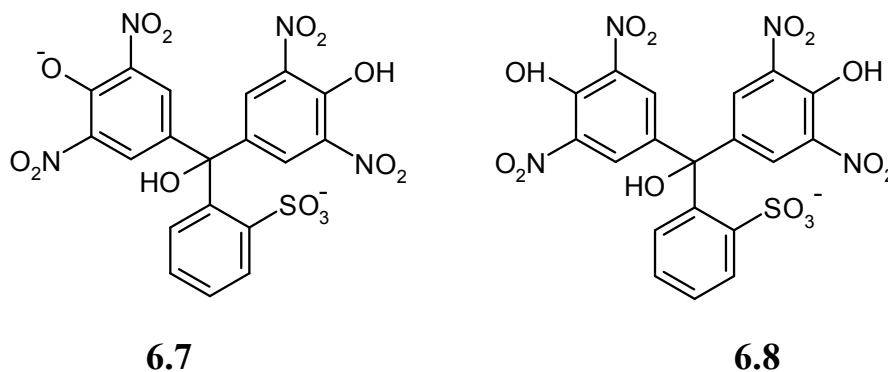


Рисунок 6.9 – Структурная формула бесцветных частиц **6.7** и **6.8**.

Очевидно, причина в том, что центральный атом углерода моноаниона HR^- легко присоединяет OH^- ион. Эта тенденция еще более выражена по сравнению с дианионом R^{2-} , из-за отсутствия дополнительного отрицательного заряда. Определению pK_{a1} и pK_{a2} значений НФМ в воде по общепринятой методике препятствует быстрая конверсия моно- и дианионных частиц в соответствующие карбинольные формы.

В отличие от такого поведения НФМ, в случае обычных сульфоталеинов, например, БФС, дианион R^{2-} **6.9** переходит с подкислением в моноанион **6.10** желтого цвета, который является устойчивым к обесцвечиванию (рис. 6.10).

Наряду со спектрами, полученными в водной среде, спектр дианиона, экстрагированного из воды дихлорметаном в присутствии ЦТАБ в форме ионного ассоциата $(CTA^+)_2R^{2-}$, не проявляет выраженного поглощения в области 450 нм (рис. 6.11). Это типичный спектр «хинон-фенольных» [132] дианионных частиц. (Разумеется, фенольные кольца в дианионе эквивалентны, и карбониевая мезомерная структура, изображенная на рис. 6.11, должна быть даже более близкой к

реальности). В связи с этим были выполнены последующие серии измерений с использованием исходного раствора НФМ в безводном ацетонитриле.

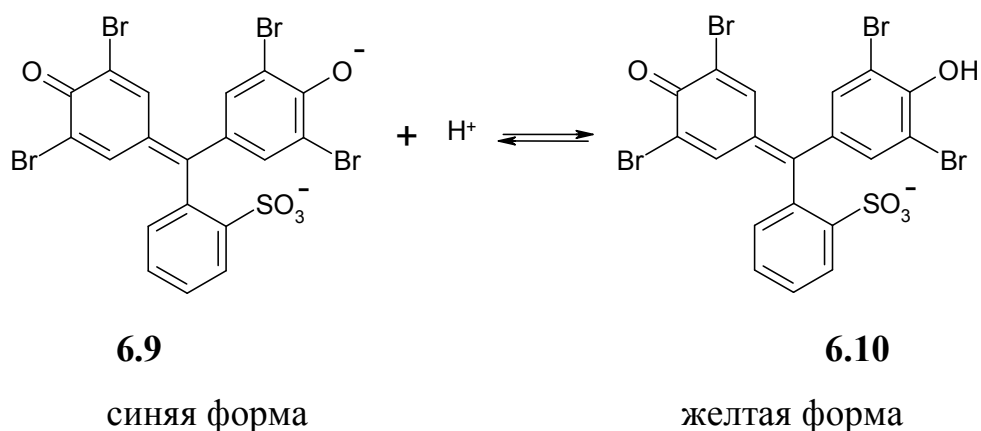


Рисунок 6.10 – Схема образования моноаниона БФС.

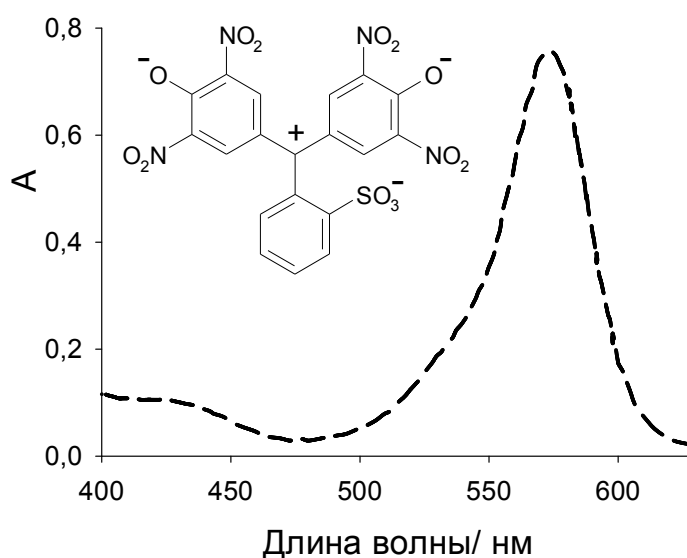


Рисунок 6.11 – Спектр поглощения $[n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{R}^{2-}$ ионного ассоциата, экстрагированного из водного раствора дихлорметаном.

Действительно, после 25-кратного разбавления водой или водным буфером, молярное поглощение сначала намного выше, чем на рис. 6.4, но падает после 48 часов (рис. 6.12).

Некоторые другие спектры, полученные после разбавления исходного НФМ раствора в ацетонитриле водными буферами при различных значениях pH, согласуются с этими результатами.

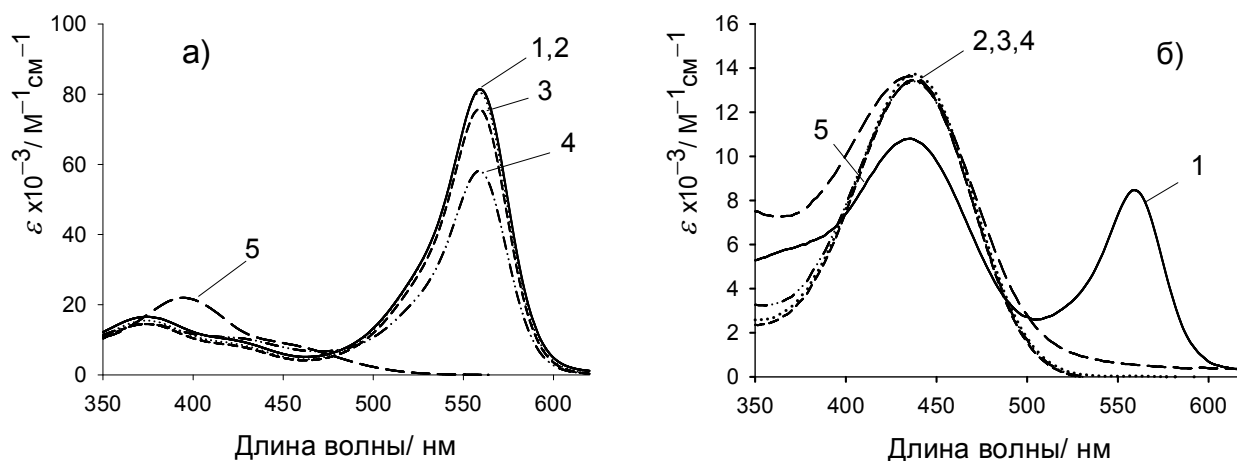


Рисунок 6.12 – Спектры поглощения НФМ в водных растворах $c = 1.00 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, полученных 25 кратным разбавлением раствора красителя в CH_3CN в буферных растворах с $\text{pH} = 4.01$ (1), 6.86 (2), 9.18 (3) и NaOH , $\text{pH} = 10$ (4) и 11 (5), сразу после приготовления (а) и через 48 часов (б).

6.3 Нитрофеноловый малиновый в органических растворителях

Полученные результаты ясно показывают, что молярное поглощение полосы аниона R^{2-} составляет величину порядка 10^5 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. В водном растворе, однако, атака как OH^- иона, так и молекулой воды в широком диапазоне pH приводит к уменьшению выхода малинового хромофора. Поэтому изучение кислотно–основных свойств НФМ было проведено также и в неводных растворителях.

В ацетонитриле концентрированный ($9.63 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) раствор практически бесцветен, и, следовательно, сульфонный таутомер **6.1** является наиболее вероятной структурой нейтральной (молекулярной) формы H_2R в этом растворителе. Этот таутомер типичен для нейтральных частиц других сульфоталеинов в CH_3CN [200].

В разбавленных растворах в ацетонитриле ($1.93 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), полоса с максимумом поглощения при 568 нм растет, но только при добавлении соответствующего количества основания 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 (ДБУ) ($0.01 - 0.02$ моль·л $^{-1}$) длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{max}} = 568$ нм) становится неизменной и

интенсивной ($E_{max} = 88.9 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В ацетоне, та же самая полоса в присутствии ДБУ также была зарегистрирована, тогда как в ДМСО и метаноле аналогичные полосы наблюдались без добавления основания (рис. 6.13).

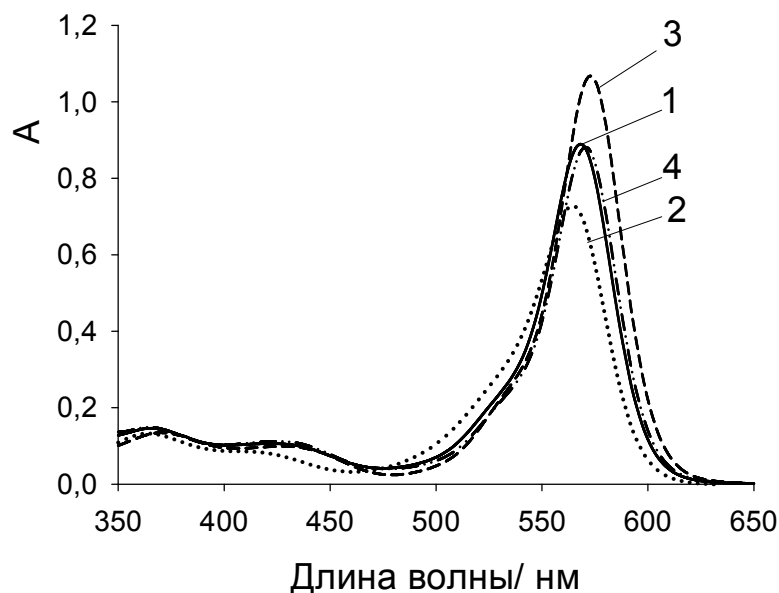


Рисунок 6.13 – Спектры поглощения НФМ ($1.00 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в: ацетонитриле (1); метаноле (2); ДМСО (3); и ацетоне (4). В ацетонитрильном и ацетоновом растворах содержалось основание ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ДБУ).

Растворы в трех вышеназванных растворителях были приготовлены путем 25-кратного разбавления исходного раствора НФМ в ацетонитриле ($2.50 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) соответствующим растворителем. Значения E_{max} приведены в таблице 6.2, неопределенность не превышает 5%.

На рисунке 6.14 приведен спектр 2,6-динитрофенола, который сравнивали со спектрами структур **6.3**, **6.1** и **6.8** 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеина соответственно.

Очевидно, константы диссоциации органических кислот в метаноле и протифильном ДМСО намного выше, чем в протифобных ацетонитриле и ацетоне, разница достигает даже 10 порядков [201, 202]. Следовательно, в двух первых растворителях частицы R^{2-} НФМ преобладают в разбавленных растворах даже без добавления основания.

Таблица 6.2

**Характеристики спектров поглощения растворов НФМ ($1.00 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)
в различных растворителях и 2,6-динитрофенола**

Краситель, растворитель	$\lambda_{\max}$, нм	$E_{\max} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
НФМ, вода ^а	558	≈ 13
НФМ, вода ^б	432–436	8.9
НФМ, CH ₃ OH ^в	564	72.8
НФМ, ДМСО ^в	573	106.6
НФМ, ацетон, ^в 0.01 ДБУ	572	87.80 ^г
НФМ, CH ₃ CN, 0.01 ДБУ	568	88.9 ^г
НФМ, CH ₃ CN, 0.01 ДБУ ^д	463	10.38
2,6-динитрофенол, CH ₃ CN, 0.01 ДБУ ^е	464	10.60
НФМ, CH ₃ CN, 0.01 CF ₃ COOH	348	15.29
2,6-динитрофенол, CH ₃ CN ^е	344	4.96

^а рН = 3 спектр измерен сразу после приготовления водного раствора;

^б После полного превращения в желтую форму (Рис. 6.5 б);

^в 4 об. % CH₃CN;

^г По достижении равновесия полоса поглощения исчезает и краситель превращается в желтую форму;

^д После полного превращения в желтую форму (через 48 часов).

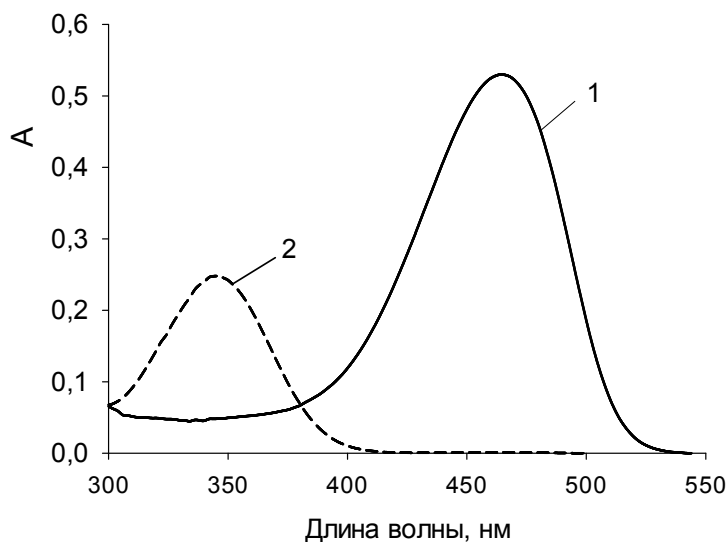


Рисунок 6.14 – Спектр поглощения в ацетонитриле с концентрацией $c = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹: 2,6-динитрофенолята в присутствии 0.01 моль·л⁻¹ ДБУ (1), $\lambda_{\text{max}} = 464$ нм, $E_{\text{max}} = 10.60 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, и 2,6-динитрофенола (2), $\lambda_{\text{max}} = 344$ нм, $E_{\text{max}} = 4.96 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Интересно, что постепенное увеличение концентрации ДБУ в ацетонитриле приводит к уменьшению поглощения главной полосы. При $c(\text{ДБУ}) > 0.02$ моль·л⁻¹, процесс происходит быстро (рис. 6.15). То же самое явление было зарегистрировано в ацетоновых растворах при повышенных концентрациях ДБУ, к примеру, 0.1 моль·л⁻¹, тогда как в метаноле и ДМСО даже при внесении 0.01 моль·л⁻¹ ДБУ происходит быстрое уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения и появление желтой формы (рис. 6.16). Даже в 0.01 моль·л⁻¹ растворе ДБУ в ацетонитриле трансформация окраски с малиновой на желтую происходит медленно. Положение максимума поглощения желтой формы в ацетонитриле совпадает с таковым для 2,6-динитрофенолята (таблица 6.2), но молярное поглощение остается тем же, несмотря на присутствие двух 2,6-динитрофенольных колец (рис. 6.14). Это также можно было наблюдать в водном растворе, при высоких значениях рН (рис. 6.5б и 6.7б, таблица 6.2), где гидроксильные группы, безусловно, полностью ионизированы. Этот факт можно объяснить влиянием паразамещения в 2,6-динитрофенолятной части на светопоглощение последней.

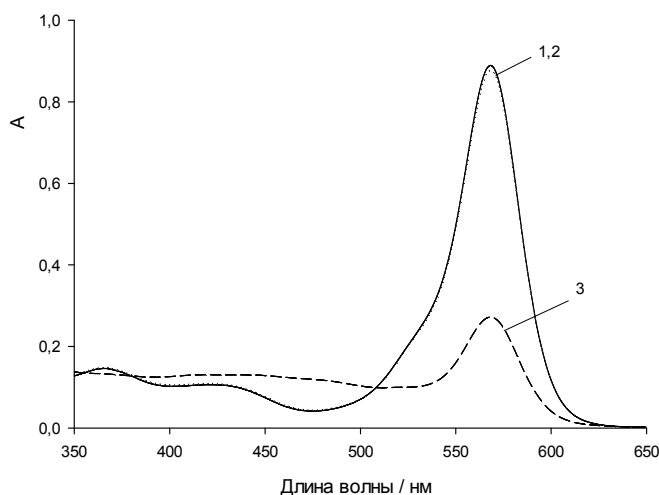


Рисунок 6.15 – Спектры поглощения 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеина, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, в ацетонитриле с добавками ДБУ: 0.01 моль·л $^{-1}$ (1), 0.02 моль·л $^{-1}$ (2), и 0.10 моль·л $^{-1}$ (3).

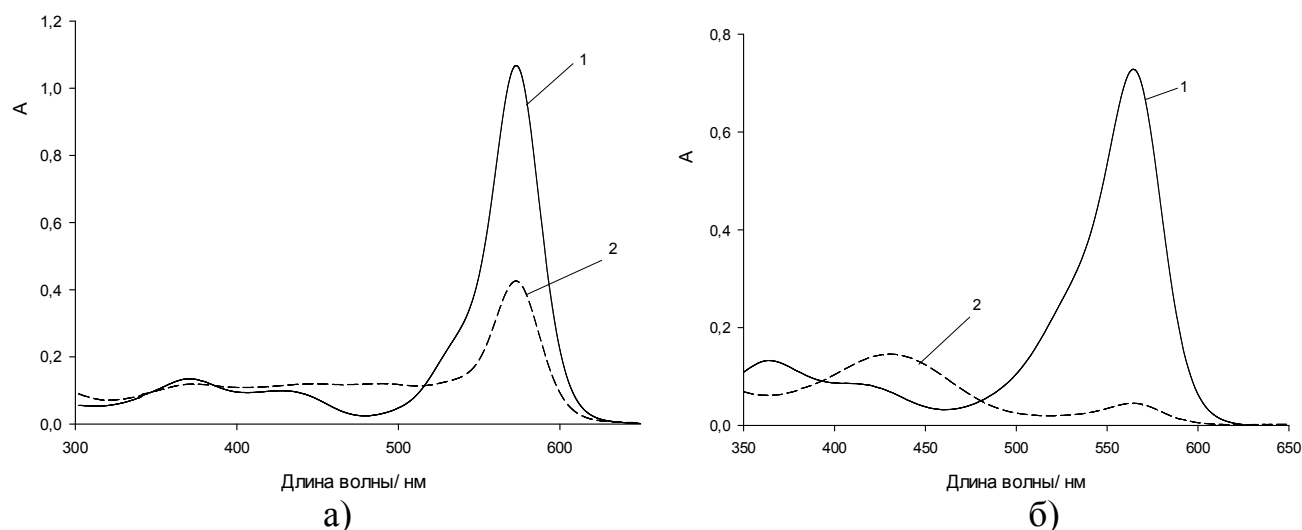


Рисунок 6.16 – Спектры поглощения 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеина, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, без ДБУ (1) и при добавке 0.01 моль·л $^{-1}$ ДБУ (2): (а) в ДМСО и (б) в метаноле.

Причина превращения **6.2** $\rightarrow$ **6.3** в неводных системах следующая. Молекула ДБУ слишком велика для атаки центрального атома углерода красителя: стерические затруднения делают такой процесс маловероятным. Атака нуклеофила на позиции 4 (4') с образованием комплексов Мейзенгеймера вышеупомянутого типа также находится под вопросом. Более вероятным является прохождение реакции

ДБУ + H₂O (следы) $\rightleftharpoons$ ДБУ Н⁺ + НО⁻; таким образом, генерированные малые количества гидроксид-ионов реагируют с частицами **6.2**. Реакция **6.2** → **6.3** может быть использована в качестве индикатора содержания воды в органических растворителях.

Спектры ¹³С ЯМР 0.047 моль·л⁻¹ раствора красителя в осушенном ДМСО d₆ позволяют подтвердить исключительно сильную тенденцию к формированию карбинола. Действительно, спектр свежеприготовленного раствора стоит относить к дианионной форме R²⁻ (рис. 6.17 а).

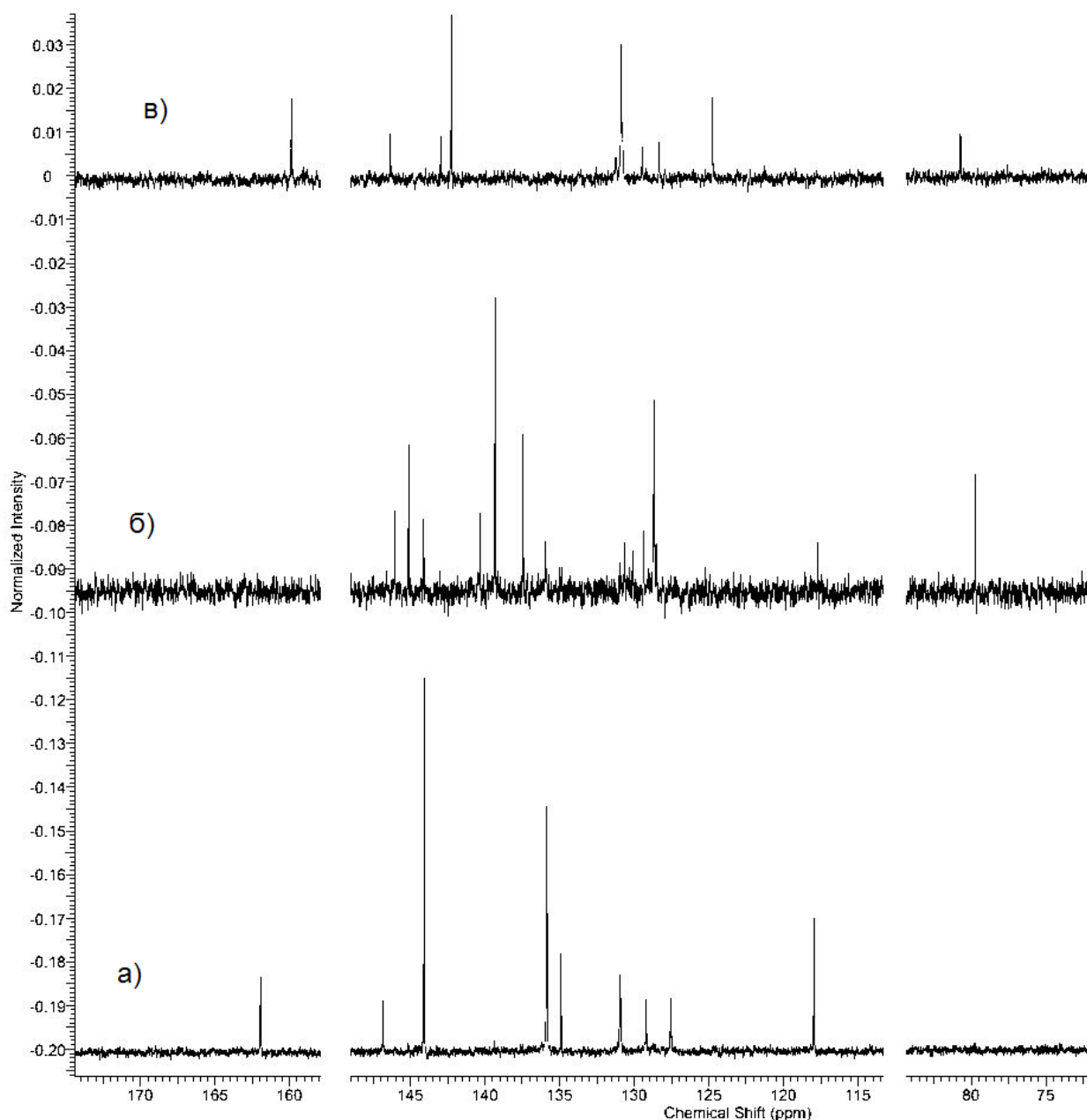


Рисунок 6.17 – ¹³С ЯМР спектр НФМ в ДМСО d₆: сразу после приготовления раствора (а), через 45 дней (б), и при добавление водного раствора NaOD (в).

Но по прошествии 45 дней были обнаружены новые сигналы, в частности, один из них при 79.8 ppm, что, несомненно, отвечает sp^3 -гибридизированному центральному углеродному атому (рис 6.17 б). Эти эксперименты были независимо воспроизведены в двух различных лабораториях (в Эрлангене и в Ростове). Причинами данного явления могут быть медленная реакция следов воды или проникновение влаги из атмосферы. После добавления 20 об. % D_2O , и особенно, внесения $0.24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOD (рис. 6.17 с), было достигнуто полное превращение красителя в карбинольную форму.

Сигнал с химическим сдвигом 117.9 ppm следует относить к центральному углеродному атому дианиона **6.2**. Действительно, для дианиона фенолфталеина, значение 100.7 ppm приписано такому же атому [203]. Разницу в 17 ppm можно объяснить большим эффективным положительным зарядом в случае НФМ. Действительно, для карбониевого катиона фенолфталеина, сигнал смещается к 194.1 ppm [203], тогда как для карбкатионов кристаллического фиолетового, малахитового зеленого и их аналогов были опубликованы значения 174–178 ppm в дейтерохлороформе [204]. После полного превращения в щелочную трианионную форму **6.3**, сигнал 117.9 ppm смещается в сильные поля: 79.8 ppm, в полном соответствии со значением 83.2 ppm для карбинола фенолфталеина [205].

Принимая во внимание отчетливо выраженную диссоциацию SO_3H группы в бензолсульфо- и 4-толуолсульфокислотах в ДМСО [205], сульфогруппу в данных экспериментах также следует рассматривать, как ионизированную.

При добавлении избытка щелочи (НФМ : NaOD = 1 : 3) в спектре 1H ЯМР был зарегистрирован сигнал при 8.7 ppm, который следует относить к ОН-группе карбинола **6.3**.

Последующее спектроскопическое исследование было проведено в ацетонитриле. Прибавление бензойной, салициловой и монохлоруксусной кислот с концентрацией $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ снижает, но не способно полностью подавить полосу поглощения частиц R^{2-} в ацетонитриле при концентрации красителя $1.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (значения pK_a этих кислот в ацетонитриле составляют 20.7, 16.9 и от 15,3 до 18.8 соответственно [201]). Увеличение кислотности приводит, впро-

чем, к увеличению величины поглощения в регионе 348 нм. Но только присутствие разбавленной CF_3COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 12.65$ [201]) или $0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислоты ($\text{p}K_{\text{a1}} = 7.2$ до 7.8 , $\text{p}K_{\text{a2}} = 25.9$ [201]) позволяет получить спектр без наличия поглощения при 568 нм (рис. 6.18).

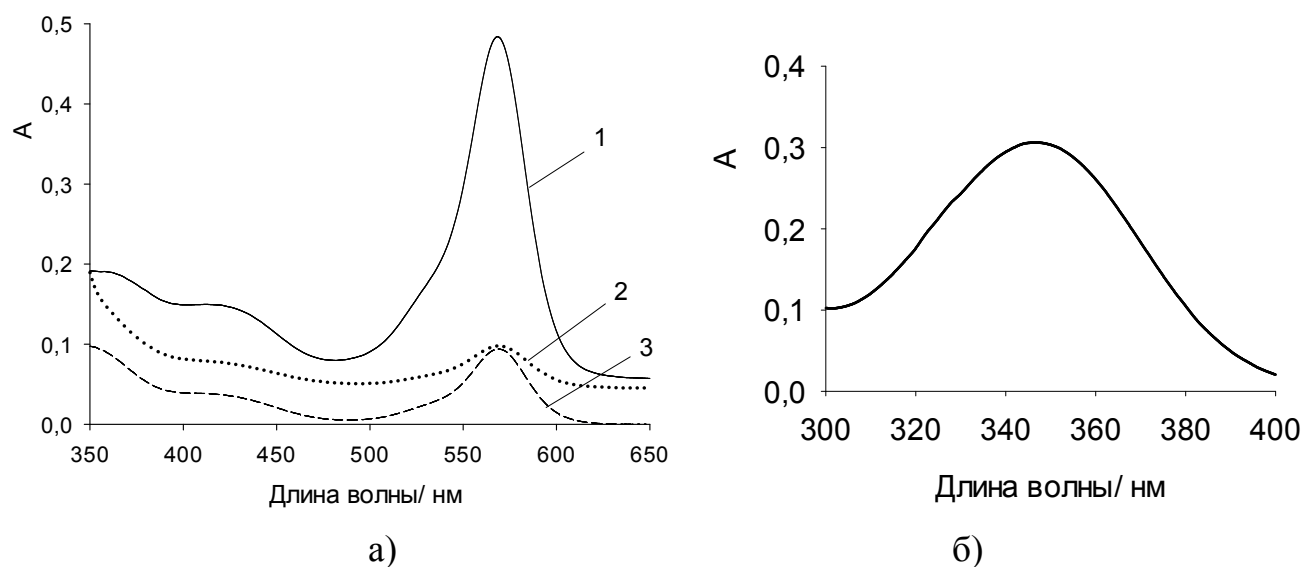
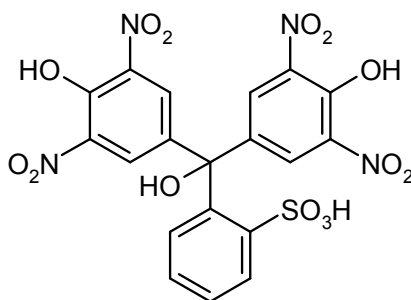


Рисунок 6.18 – (а) Спектр поглощения НФМ $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при добавках $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: (1) бензойной, (2) салициловой и (3) монохлоруксусной кислот. (б) Спектр поглощения нейтральной (молекулярной) формы НФМ в ацетонитриле с $0.01 - 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CF}_3\text{COOH}$, концентрация НФМ $2.00 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Спектр в присутствии трифторуксусной кислоты с концентрацией $0.01 - 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ остается неизменным. Его следует отнести к нейтральной сульфонной частице **6.1** (рис. 6.1) или анион-карбинолу **6.8**, или к нейтральной молекуле-карбинолу **6.11** (рис. 6.19).



6.11

Рисунок 6.19 – Структурная формула частицы **6.11**.

Однако формирование двух вышеназванных структур требует наличия значительных количеств воды и происходит с течением времени. Спектр НФМ в ацетонитриле с CF_3COOH относится к 2,6-динитрофенольной части. Действительно, молекула 2,6-динитрофенола имеет точно такой же спектр (рис. 6.14), но в случае НФМ интенсивность его не в два, а в три раза выше. Это, возможно, отражает сложное влияние структуры присоединенного бис-хромофора на коэффициент молярного поглощения. Отметим, что в случае трианиона RONH^{3-} (6.3), содержащего два 2,6-динитрофенольных кольца, молярное поглощение равно таковому 2,6-динитрофенола (таблица 6.2).

Следовательно, молекула H_2R в ацетонитриле существует в виде сультона 6.1 при соответствующем значении pH.

6.4 Изучение раствора НФМ с использованием масс-спектрометрии

Эксперименты были проведены с раствором НФМ концентрацией $9.4 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹. В чистом ацетонитриле был зарегистрирован главный сигнал $m/z = 265.99$ (Hi-RES ESI-MS, режим регистрации отрицательных ионов) вместе с намного более слабым сигналом 532.99. Эти данные однозначно свидетельствуют в пользу существования дианиона R^{2-} (6.2), тогда как вторую массу следует относить к моноаниону с брутто-формулой HR^- (рис. 6.20).

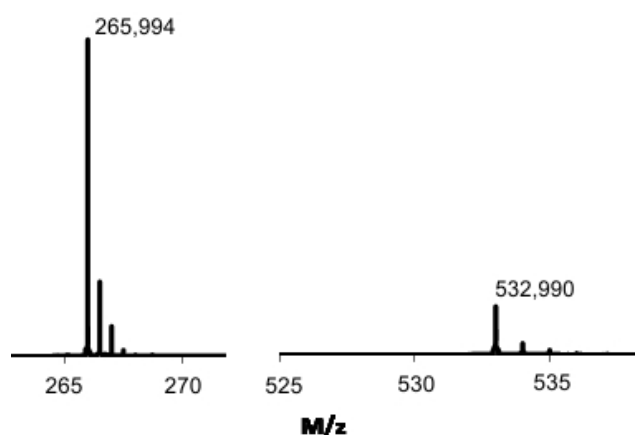


Рисунок 6.20 – Масс-спектр 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина, $c = 9.4 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, в чистом ацетонитриле.

В свободном от буфера растворе $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$, как в соотношении 1:9, так и 9:1 по объему, в дополнение к предыдущим, были зарегистрированы сигналы $m/z = 274.99$ и 551.00 . Первый из них отвечает дианиону HROH^{2-} (6.7), тогда как второй можно отнести к моноаниону H_2ROH^- (6.8) или с ассоциатом R^{2-} (6.2) с катионом H_3O^+ (Рис. 6.21).

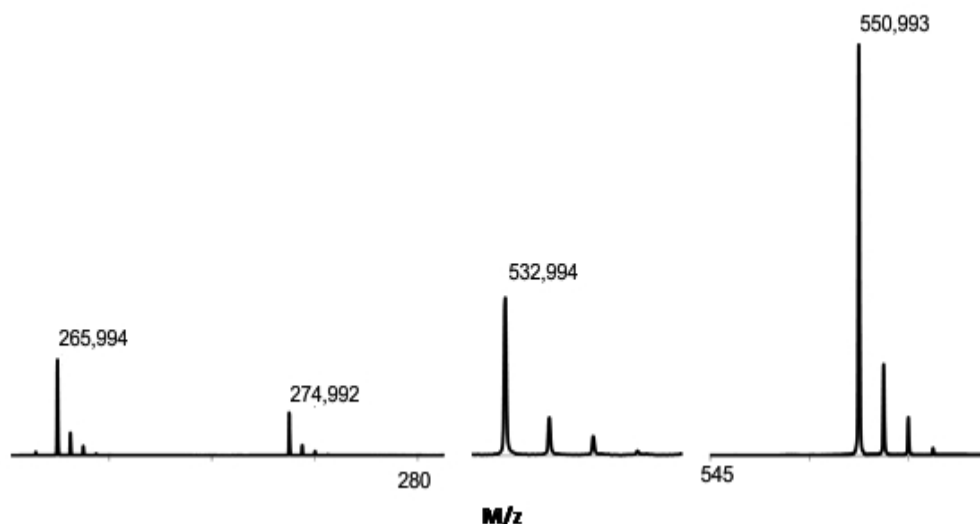


Рисунок 6.21 – Масс-спектр 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфопфталеина, $c = 9.4 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹, в смешанном растворителе $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 9 по объему), через неделю после приготовления раствора.

И хотя во время экспериментов методом масс-спектрометрии (электроспрей ионизации) в водно-ацетонитрильном растворе краситель проявляет две полосы поглощения в видимой области (рис. 6.5), что свидетельствует о наличии карбинольного желтого трианиона ROH^{3-} (6.3), последний был зарегистрирован с $m/z = 182.6697$ только при внесении водного аммиака (0.04 моль·л⁻¹ NH_3 в рабочем растворе) в водный раствор нитрофенолового малинового, что немедленно вызвало полную трансформацию окраски из малиновой в желтую. Также были зарегистрированы сигналы $m/z = 265.99$ и 274.99 (рис. 6.22).

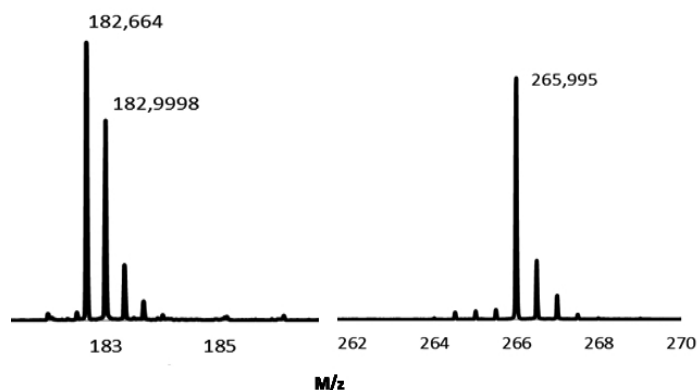


Рисунок 6.22 – Масс-спектр 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина, $c = 9.4 \cdot 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, в воде с добавкой 0.04 моль·л $^{-1}$ NH $_3$, измеренные сразу после приготовления раствора.

Итак, нами были идентифицированы: бесцветная сульфонная структура нейтральных частиц **6.1** в ацетонитриле, глубоко и интенсивно окрашенный дианион **6.2** и желтый трианион–карбинол **6.3** в различных растворителях. Обесцвечивание в воде при pH 0 – 2 следует объяснить образованием бесцветного моноаниона **6.8**. Наконец, обсудим возможную структуру моноаниона HR $^-$ в органических растворителях.

Если карбинольная структура **6.8** в хорошо высушенном ацетонитриле менее вероятна, то следует рассматривать сульфон **6.12** и хиноид **6.13** (рис. 6.23) (последняя структура является аналогом моноаниона БФС **6.10**).

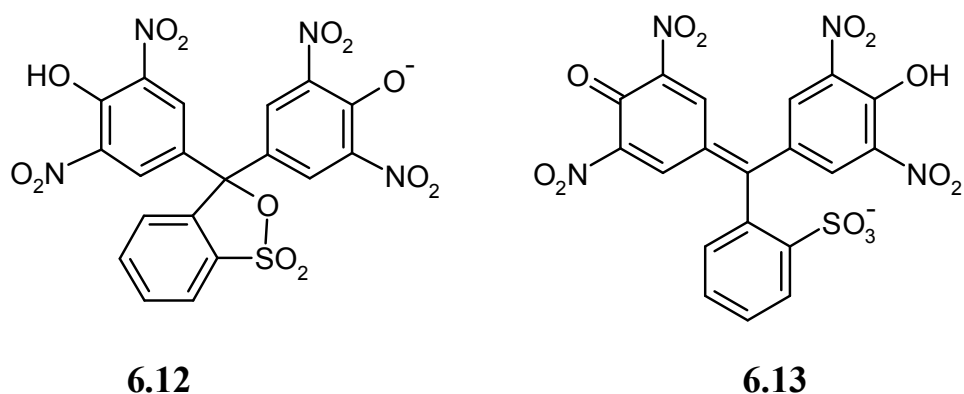


Рисунок 6.23 – Предполагаемые структуры моноаниона НФМ.

Принимая во внимание, что обе структуры должны иметь желтую окраску, можно утверждать, что нами не было зарегистрировано соответствующей полосы в видимой области спектра при различной кислотности начиная от R^{2-} и заканчивая бесцветными растворами H_2R в ацетонитриле. Это можно объяснить сближением друг с другом или даже возможной инверсией ступенчатых констант диссоциации K_{a1} и K_{a2} (т.е., $K_{a1} < K_{a2}$). В таких случаях доля частиц HR^- при любом значении pH слишком мала, чтобы быть зарегистрированной в видимом спектре. Тем не менее, вышеуказанный очень слабый сигнал $m/z = 532.99$ свидетельствует о ее присутствии в малых количествах.

Действительно, максимальная доля красителя превратившегося в моноанион HR^- достигается при $pH = 0.5 (pK_{a1} + pK_{a2})$ и может быть рассчитана по уравнению:

$$\frac{[HR^-]}{c} = \left[2 \left(\frac{K_{a2}}{K_{a1}} \right)^{1/2} + 1 \right]^{-1}, \quad (6.1)$$

где $[HR^-]$ – равновесная концентрация моноаниона;

c – общая (начальная) концентрация красителя.

Например, при отношении K_{a1}/K_{a2} равным 1, 10 и 100 значение $[HR^-]/c$ составляет 0.33, 0.14 и 0.05, соответственно.

Таким образом, доля иона HR^- при любом значении pH слишком мала, чтобы ее можно было обнаружить в спектрах поглощения, хотя вышеупомянутый слабый сигнал на электроспрей-спектре $m/z = 532.99$ указывает на его существование в растворе в небольшом количестве.

В ДМСО длинноволновая полоса поглощения 572 нм остается неизменной даже при добавлении малых количеств серной кислоты. В этом растворителе для H_2SO_4 $pK_{a1} = 1.4$, $pK_{a2} = 14.4–15.0$ [201]. Приблизительно тридцатипроцентное уменьшение интенсивности этой полосы происходит только в 0.75-молярном растворе серной кислоты в ДМСО. При этом не появляется никаких новых полос по-

глощения, за исключением очень малого возрастания поглощения в области 350 нм (рис. 6.24).

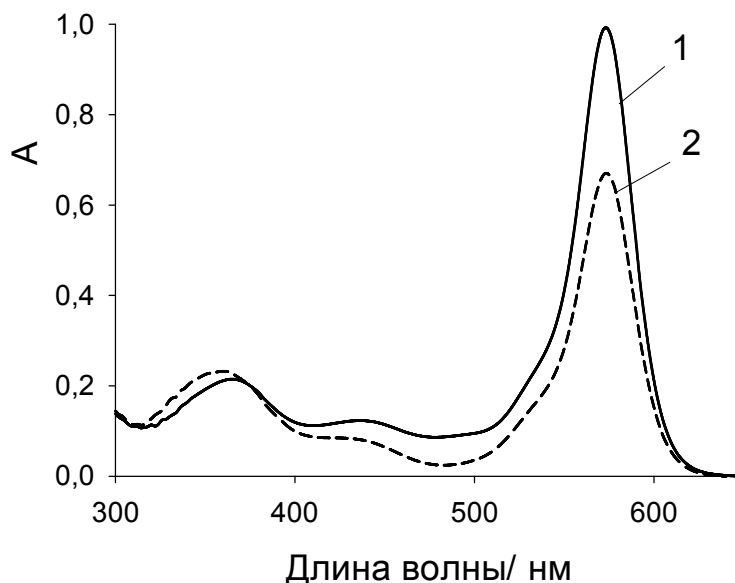


Рисунок 6.24 – Спектры поглощения $1.00 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ НФМ (1) в чистом ДМСО и (2) в ДМСО с добавкой 0.75 моль·л $^{-1}$ H_2SO_4 .

Столь высокая кислотность гидроксильных групп НФМ в ДМСО соответствует высокой кислотности пикриновой кислоты в том же растворителе: $\text{p}K_{\text{a}} \approx -0.3$ [201]. Таким образом, в ДМСО наблюдается переход от R^{2-} к H_2R без отчетливого проявления частиц HR^- .

6.5 Выводы по разделу 6

Синтезирован краситель нитрофеноловый малиновый и установлена его структура, а также на основании спектрофотометрических исследований проведено изучение кинетических закономерностей реакции НФМ с гидроксид ионом и кислотно-основных свойств данного красителя.

1. Введение четырех нитрогрупп в молекулу фенолсульфоталеина приводит к облегченному протеканию реакции нуклеофильного присоединения гидроксильного иона за счет возрастания положительного заряда на центральном угле-

родном атоме красителя. В мицеллярных растворах ЦТАБ происходит сильное ускорение данной реакции, в отличие от бромфенолового синего и других исследованных анионных красителей.

2. Краситель 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеин (**6.1**) легко ионизируется в водной среде и в полярных растворителях. В таких средах ионы красителя R^{2-} (**6.2**) демонстрируют чрезвычайно сильную способность реагировать с ионами OH^- или (в ацетонитриле, ацетоне, ДМСО, метаноле) даже со следами воды, образуя при этом желтый карбинол **6.3**. Эти сведения подтверждаются с помощью электронных, ^{13}C ЯМР и масс-спектров. Однозарядный анион наблюдается в кислых водных средах и обладает бесцветной карбинольной структурой H_2ROH^- (**6.8**).

3. В обезвоженных растворах малиновый дианион R^{2-} (**6.2**) проявляется полосой поглощения с молярным коэффициентом порядка $10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При соответствующей кислотности ацетонитрильных растворов, нейтральные молекулы H_2R существуют в виде бесцветных частиц **6.1** имеющих $\lambda_{\max} = 348 \text{ нм}$. Рентгеноструктурный анализ подтверждает сульфонную структуру НФМ в твердом состоянии. Установлено, что выход моноаниона красителя HR^- в растворах в ацетонитриле и ДМСО незначителен, а анионы R^{2-} (**6.2**) имеют тенденцию к практически полному превращению в частицы H_2R (**6.1**) при подкислении среды.

Результаты, изложенные в разделе 6, опубликованы в работах [А6, А9].

ВЫВОДЫ

На основании данных спектрофотометрического анализа были определены константы скорости реакции ряда трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ различного типа и обнаружены основные закономерности влияния ПАВ различного типа и добавок солей на скорость реакции.

1. За счет гидрофобных эффектов и электростатических взаимодействий катионные трифенилметановые красители КФ, МЗ и БЗ связываются со всеми типами ПАВ. Это приводит к снижению диэлектрической проницаемости микроокружения красителя, что, в свою очередь, приводит к ускорению реакций между противоположно заряженными частицами. В случае катионных ПАВ эффект концентрирования ионов OH^- в слое Штерна мицелл приводит к дополнительному увеличению скорости реакции. В растворах анионных ПАВ происходит ассоциация катионов красителей КФ, МЗ, БЗ и ФО с поверхностно-активными анионами, приводящая к резкому снижению константы скорости реакции даже в предмицеллярной области.

2. Для взаимодействия красителей КФ, МЗ, БЗ и БФС с гидроксид ионом проведена проверка применимости модели Пишкевича. Установлено, что эта модель не соответствует полученным экспериментальным данным по зависимости константы скорости от концентрации ПАВ в растворе. Этот факт, вероятно, обусловлен несоответствием главной идеи теории Пишкевича о стехиометрическом взаимодействии между молекулой (ионом) ПАВ и субстратом с природой взаимодействия в мицеллярной области концентраций.

3. Анионные красители БФС, ФК и ФФ, благодаря гидрофобности, связываются с мицеллами ПАВ всех типов, кроме анионных. Это приводит к снижению скорости реакции БФС и ФФ в мицеллярных средах, содержащих неионные, катионные и цвиттерионные ПАВ, поскольку скорость реакции между одноименно заряженными частицами снижается при уменьшении диэлектрической проницаемости среды. Для БФС, ФК и ФФ в растворах ЦТАБ наблюдается заметное сни-

жение константы скорости реакции даже в предмицеллярной области концентраций, которое, вероятно, вызвано образованием ионных ассоциатов анионов красителей с поверхностно-активными катионами.

4. В случае 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина введение четырех нитрогрупп в молекулу фенолсульфоталеина приводит к более быстрому протеканию реакции нуклеофильного присоединения гидроксильного иона за счет увеличения положительного заряда на центральном атоме углерода красителя. В мицеллярных растворах ЦТАБ происходит сильное ускорение данной реакции, в отличие от БФС, ФФ и ФК.

5. Скорость щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата в мицеллярных растворах ДСН практически полностью тормозится, за счет отталкивания гидроксильных ионов от отрицательно заряженной поверхности мицелл. В мицеллах ЦТАБ реакция гидролиза ускоряется за счет концентрирования гидроксид ионов в слое Штерна.

6. При добавлении бромида натрия в системы, содержащие ЦТАБ и гемини ПАВ 16-4-16 наблюдается снижение скорости реакции КФ при увеличении концентрации соли, вследствие существования ионообменного равновесия бромид и гидроксид ионов в слое Штерна и экранировании поверхностного потенциала мицелл.

7. Эффект цвиттерионного ПАВ на константу скорости реакции КФ и ПНФП подобен тому, который наблюдается для катионного ПАВ, за счет вероятного расположения КФ и ПНФП в области локализации положительно заряженного фрагмента цвиттериона. При добавлении к этим системам солей, содержащих различные анионы, происходит снижение константы скорости в соответствии с лиотропным рядом $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ за счет адсорбции ионов на мицеллярной поверхности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Organized solutions. Surfactant in science and technology / [ed. S. E. Friberg, B. Lindman]. — New York: Marcel Dekker, 1992. — 410 p.
2. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян. — Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2014. — 460 с.
3. Березин И. В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский // Успехи химии. — 1973. — Т. XLII, №. 10. — С. 1729–1756.
4. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids / D. Myers. — New York : Wiley-VCH, 1999. — 493 p.
5. Das A. K. Micellar effect on the kinetics and mechanism of chromium(VI) oxidation of organic substrates / A. K. Das // Coord. Chem. Rev. — 2004. — Vol. 248, No. 1-2. — P. 81–99.
6. Surfactant science and technology: Retrospects and Prospects / [ed. L. R. Romsted]. — New York : CRC Press, 2014. — 593 p.
7. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 528 с.
8. Khan M. N. Micellar catalysis / M. N. Khan. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 482 p.
9. Reinsborough V. C. Micellar catalysis / V. C. Reinsborough // Interfacial catalysis / [ed. A. G. Volkov]. — New York, 2003. — P. 383–396.
10. Micellar growth in the presence of quaternary ammonium salts a SANS study / S. Kumar, V. K. Aswal, P. S. Goyal, Kabir-ud-Din // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — Vol. 94, No. 6. — P. 761–764.
11. Aswal V. K. Counterions in the growth of ionic micelles in aqueous electrolyte solutions: a small-angle neutron scattering study / V. K. Aswal, P. S. Goyal // Phys. Rev. — 2000. — Vol. 61, No. 3. — P. 2947–2953.

12. Tasciologly S. Micellar solutions as reaction media / S. Tasciologly // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52. — P. 11113–11152.
13. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous solutions / N. J. Buurma // *Adv. Phys. Org. Chem.* — 2009. — Vol. 43. — P. 1–37.
14. Florenzano F. H. Critical micelle concentration and average aggregation number estimate of zwitterionic amphiphiles: salt effect / F. H. Florenzano, L. G. Dias // *Langmuir*. — 1997. — Vol. 13, No. 21. — P. 5756–5758.
15. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: the intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles / J. P. Priebe, M. L. Satnami, D. W. Tondo [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2008. — Vol. 112, No. 46. — P. 14373–14378.
16. Ferrit M. Effects of long-chains of zwitterionic micelles on binding constants of triflusal and acetylsalicylic acid / M. Ferrit, C. del Valle, F. Martínez // *Colloids Surf., A*. — 2009. — Vol. 345. — P. 26–30.
17. Fromherz P. Micelle structure: a surfactant-block model / P. Fromherz // *Chem. Phys. Lett.* — 1981. — Vol. 77, No. 3. — P. 460–465.
18. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt, T. Welton. — Weinheim: Wiley-VCH, 2011. — 711 p.
19. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators / C. Reichardt // *Chem. Rev.* — 1994. — Vol. 94, No. 8. — P. 2319–2358.
20. Grieser F. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques / F. Grieser, C. J. Drummond // *J. Phys. Chem.* — 1988. — Vol. 92, No. 20. — P. 5580–5593.
21. Water-ethylene glycol alkyltrimethylammonium bromide micellar solutions as reaction media: study of spontaneous hydrolysis of phenyl chloroformate / A. Rodriguez, M. Graciani, M. Munoz, L. Moya // *Langmuir*. — 2003. — Vol. 19, No. 18. — P. 7206–7213.
22. Kunitake T. Catalysis by micelles, membranes and other aqueous aggregates as models of enzyme action / T. Kunitake, S. Shinkai // *Advances in physical organic chemistry* / [ed. V. Gold, D. Bethell]. — London, 1980. — Vol. 17. — 435–487 p.

23. Dwars T. Reactions in micellar systems. / T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2005. — Vol. 44, No. 44. — P. 7174–99.
24. Savelli G. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems / G. Savelli, R. Germani, L. Brinchi // *Reactions and syntesis in surfactant systems* / [ed. J. Texter]. — New York, 2001. — P. 188–259.
25. Romsted L. S. Introduction to surfactant self-assembly / L. S. Romsted // *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials* / [ed. J. W. Steed, P. A. Gale]. — New York, 2012. — P. 181–204.
26. Micellar effects upon rates of S_N2 reactions of chloride ion. I. Effects of variations in the hydrophobic tails / R. Bacaloglu, A. Blasko, C. A. Bunton [et al.] // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94, No. 12. — P. 5062–5068.
27. Larsen J. Effect of aqueous alcoholic solvents on counterion binding to CTAB micelles / J. Larsen, I. B. Tepley // *J. Colloid Interface Sci.* — 1974. — Vol. 49, No. 1. — P. 113–118.
28. Bunton C. A. Effect of submicellar aggregates on nucleophilic aromatic substitution and addition / C. A. Bunton, R. Bacaloglu // *J. Colloid Interface Sci.* — 1987. — Vol. 115, No. 1. — P. 288–290.
29. Landgren M. Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 2. Phase equilibria / M. Landgren, M. Aamodt, B. Jonsson // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No. 2. — P. 950–961.
30. Study of probe molecules in micellar solutions / E. Burattini, E. D'Angelo, E. Giglio, N. V. Pavel // *J. Phys. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 95. — P. 7880–7886.
31. Conine B. J. W. Drugs as solubilizing agents solubilization of acids by water-soluble amine salts / B. J. W. Conine // *J. Pharm. Sci.* — 1965. — Vol. 54, No. 11. — P. 1580–1585.
32. Heindl A. Effect of aromatic solubilisates on the shape of CTABr micelles / A. Heindl, J. Stmad, H. Kohler // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97, No. 3. — P. 142–146.

33. Erikson J. C. NMR-studies of the solubilisation of aromatic compounds in cetyltrimethylammonium bromide solution / J. C. Erikson, G. Gillbert // *Acta Chem. Scand.* — 1966. — Vol. 20. — P. 2019–2027.
34. Mukerjee P. Benzene derivatives and naphthalene solubilized in micelles. Polarity of microenvironment, location and distribution in micelles, and correlation with surface activity in hydrocarbon-water systems / P. Mukerjee, J. R. Cardinal // *J. Phys. Chem.* — 1978. — Vol. 82, No. 14. — P. 1620–1627.
35. Mcmanus H. J. D. Electron spin resonance, electron spin echo, and electron nuclear double resonance studies of the photoreduction yield of a series of alkylmethylviologens in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium chloride micelles: effect of the alkyl chain / H. J. D. Mcmanus, Y. S. Kang, L. Kevan // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No. 13. — P. 5622–5628.
36. Barber D. C. Diverse reactivities of picket fence porphyrin atropisomers in organized media: a probe of molecular location and orientation / D. C. Barber, T. E. Woodhouse, D. C. Whitten // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No. 12. — P. 5106–5114.
37. NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity / R. Bacaloglu, C. A. Bunton, G. Cerichelli, F. Ortega // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, No. 4. — P. 1490–1497.
38. Alkyl chain length effect on the photoionization of *n*-alkylphenothiazines and sulfonated alkylphenothiazines in anionic alkyl sulfate and cationic alkyltrimethylammonium bromide micelles / Y. S. Kang, P. Baglioni, H. J. D. Mcmanus, L. Kevan // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95, No. 20. — P. 7944–7947.
39. Bunton C. A. The binding of phenols and phenoxide ions to cationic micelles / C. A. Bunton, C. P. Cowelli // *J. Colloid Interface Sci.* — 1988. — Vol. 122, No. 1. — P. 154–162.
40. Gao Z. An NMR paramagnetic relaxation method to determine distribution coefficients of solubilizates in micellar systems / Z. Gao, R. E. Wasylishen, J. C. T. Kwak // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, No. 6. — P. 2190–2192.

41. Almgren M. Dynamic and static aspects of solubilization of neutral arenes in ionic micellar solutions / M. Almgren, F. Grieser, J. K. Thomas // *J. Am. Chem. Soc.* — 1979. — Vol. 101, No. 2. — P. 279–291.
42. Cang H. Dynamic partitioning of an aromatic probe between the headgroup and core regions of cationic micelles / H. Cang, D. D. Brace, M. D. Fayer // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — Vol. 105, No. 41. — P. 10007–10015.
43. Lebedeva N. Location of spectroscopic probes in self-aggregating assemblies. II. The location of pyrene and other probes in sodium dodecyl sulfate micelles / N. Lebedeva, R. Ranganathan, B. L. Bales // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — Vol. 111, No. 21. — P. 5781–5793.
44. Lebedeva N. Location of spectroscopic probes in self-aggregating assemblies. I. The case for 5-doxylstearic acid methyl ester serving as a benchmark spectroscopic probe to study micelles / N. Lebedeva, B. L. Bales // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110, No. 20. — P. 9791–9799.
45. Ranganathan R. Toward a hydrodynamic description of bimolecular collisions in micelles. An experimental test of the effect of the nature of the quencher on the fluorescence quenching of pyrene in SDS micelles and in bulk liquids / R. Ranganathan, C. Vautier-Giongo, B. L. Bales // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — Vol. 107, No. 37. — P. 10312–10318.
46. Menger F. M. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates / F. M. Menger, C. E. Portnoy // *J. Am. Chem. Soc.* — 1967. — Vol. 89, No. 18. — P. 4698–4703.
47. Bunton C. A. Cationic surfactants / C. A. Bunton // *Organized solutions: Surfactants in science and technology* / [ed. S. Friberg].— New York, 1991. — P. 323–405.
48. Copper (II) complexation by micelle-solubilized long-chain complexing agents: unusually slow reaction rates / C. Tondre, B. Claude-Montigny, M. Ismael [et al.] // *Polyhedron.* — 1991. — Vol. 10, No. 15. — P. 1791–1798.
49. Steiner U. E. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena / U. E. Steiner, T. Ulrich // *Chem. Rev.* — 1989. — P. 51–147.

50. Evans C. H. Influence of micellar size on the decay of triplet-derived radical pairs in micelles / C. H. Evans, J. C. Scaiano, K. U. Ingold // J. Am. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114, No. 1. — P. 140–146.
51. Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of *m*-nitrophenyl 9-fluorene-carboxylate / V. R. Correia, I. M. Cuccovia, M. Stelmo, H. Chaimovich // J. Am. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114, No. 6. — P. 2144–2146.
52. Connors K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rate in solution / K. A. Connors. — New York: VCH Publishers, 1990. — 480 p.
53. Romsted L. S. Micellar catalysis, a useful misnomer / L. S. Romsted, C. A. Bunton, J. Yao // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. — 1997. — Vol. 2, No. 6. — P. 622–628.
54. Use of bronsted equation in the interpretation of micellar effects in kinetics / P. Lopez-Cornejo, R. Jimenez, M. L. Moya, F. Sanchez // Langmuir. — 1996. — Vol. 12, No. 21. — P. 4981–4986.
55. Micellar, microemulsion, and salt kinetic effects upon the reaction $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / F. Sanchez, M. L. Moya, A. Rodrigues [et al.] // Langmuir. — 1997. — Vol. 2, No. 14. — P. 3084–3089.
56. Kinetic effects of added electrolytes on a micelle-modified reaction / M. Munoz, A. Rodrigues, M. Graciani, M. L. Moya // Langmuir. — 1999. — Vol. 2, No. 9. — P. 2254–2258.
57. Bunton C. A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies / C. A. Bunton, G. Savelli // Advances in physical organic chemistry / [ed. V. Gold, D. Bethell]. — New York, 1986. — Vol. 22. — 213–310 p.
58. Сердюк А. И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. — К. : Наук. думка, 1987. — 204 с.
59. Funasaki N. Micellar effects on the kinetics and equilibrium of chemical reactions in salt solutions / N. Funasaki // J. Phys. Chem. — 1979. — Vol. 83, No. 15. — P. 1998–2003.

60. Romsted L. S. Quantitative treatment of benzimidazole deprotonation equilibria in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium ions (CTAX, $X^- = Cl^-, Br^-$, and NO_3^-) surfactants / L. S. Romsted // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89, No. 23. — P. 5107–5113.
61. Romsted L. S. Quantitative treatment of indicator equilibria in micellar solutions of sodium decyl phosphate and sodium lauryl sulfate / L. S. Romsted, D. Zanette // J. Phys. Chem. — 1988. — Vol. 92, No. 16. — P. 4690–4698.
62. Bunton C. A. A quantitative treatment of micellar effects upon deprotonation equilibria / C. A. Bunton, L. S. Romsted, L. Sepulveda // J. Phys. Chem. — 1980. — Vol. 84, No. 20. — P. 2611–2618.
63. Bunton C. A. Binding of hydrogen ions to anionic micelles / C. A. Bunton, K. Ohmenzetter, L. Sepulveda // J. Phys. Chem. — 1977. — Vol. 81, No. 21. — P. 2000–2004.
64. Plucinski P. Kinetics of the interfacial ion exchange in Winsor II microemulsion systems / P. Plucinski, W. Nitsch // J. Colloid Interface Sci. — 1992. — Vol. 154, No. 1. — P. 104–112.
65. Bocker J. Molecular dynamics simulation study of an *n*-decyltrimethylammonium chloride micelle in water / J. Bocker, J. Brickmann, P. Bopp // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 712–717.
66. Bunton C. A. Micellar catalysis and inhibition / C. A. Bunton // Pure Appl. Chem. — 1977. — Vol. 49. — P. 969–979.
67. Bunton C. A. The problem of pH in micellar catalyzed reactions / C. A. Bunton, B. Wolfe // J. Am. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95, No. 11. — P. 3742–3749.
68. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions / K. Martinek, A. K. Yatsimirski, A. V. Levashov, I. V. Berezin // Micellization, Solubilization, and Microemulsions / [ed. K. L. Mittal]. — New York, 1977. — P. 489–508.
69. Menger F. M. Remembrances of self-assemblies past / F. M. Menger // Langmuir. — 2011. — Vol. 27, No. 9. — P. 5176–5183.

70. Bunton C. A. Micellar effects upon electron transfer from ferrocenes / C. A. Bunton, G. Cerichelli // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1980. — Vol. 12. — P. 519–533.
71. Piskiewicz D. Positive cooperativity in micelle-catalyzed reactions / D. Piskiewicz // *J. Am. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99, No. 5. — P. 1550–1557.
72. Piskiewicz D. Cooperativity in bimolecular micelle-catalyzed reactions. Inhibition of catalysis by high concentrations of detergent / D. Piskiewicz // *J. Am. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99, No. 23. — P. 7695–7697.
73. Piskiewicz D. Micelle catalyzed reactions models of enzyme catalyzed reactions which show positive homotropic interactions / D. Piskiewicz // *J. Am. Chem. Soc.* — 1976. — Vol. 98, No. 10. — P. 3053–3055.
74. Soriyan O. The basic hydrolysis of malachite green in β -cyclodextrin/cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) mixed system / O. Soriyan, O. Owoyomi, A. Ogunniyi // *Acta Chim. Slov.* — 2008. — Vol. 55. — P. 613–616.
75. Kinetic investigations on alkaline fading of malachite green in the presence of micelles and reverse micelles / S. Dasmandal, H. K. Mandal, A. Kundu, A. Mahapatra // *J. Mol. Liq.* — 2014. — Vol. 193. — P. 123–131.
76. Samiey B. Kinetics of brilliant green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS / B. Samiey, M. R. Dargahi // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* — 2010. — Vol. 101, No. 1. — P. 25–39.
77. London Singh R. K. Applicability of positive cooperativity model in surfactant mediated chemical reaction / R. K. London Singh, S. K. Srivastava, M. Niraj Luwang // *Asian J. Chem.* — 2010. — Vol. 22, No. 4. — P. 2704–2710.
78. London Singh R. K. Micellar effects on nucleophilic addition reaction and applicability of enzyme catalysis model / R. K. London Singh // *E-Journal of Chemistry.* — 2012. — Vol. 9, No. 3. — P. 1181–1187.
79. Micellar catalysis of composite reactions. II. The effect of CTAB micelles on the alkaline fading of malachite green / Y. Zhang, Z. Xiancheng, Y. Xiaoqi, T. Anming // *J. Dispersion Sci. Technol.* — 1999. — Vol. 20, No. 1-2. — P. 437–448.

80. Samiey B. Kinetics study of malachite green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS / B. Samiey, A. R. Toosi // Bull. Korean Chem. Soc. — 2009. — Vol. 30, No. 9. — P. 2051–2056.
81. Keana J. F. W. Micelle catalyzed reactions are models of enzyme catalyzed reactions which show positive homotropic interactions / J. F. W. Keana, T. D. Lee, E. M. Bernard // J. Am. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 3053–3055.
82. Bruice T. C. Nucleophilic micelles. II. The effect on the rate of solvolysis of neutral, positively, and negatively charged esters of varied chain length when incorporated into nonfunctional and functional micelles of neutral, positiv, and negative charge / T. C. Bruice, J. Katzhendler, L. R. Fedor // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90, No. 5. — P. 1333–1348.
83. Kabir-un-Din. Effect of micelles on the oxidation of oxalic acid by chromium (VI) in the presence and absence of manganese (II) / Kabir-un-Din, K. Hartani, Z. Khan // Colloids Surf., A. — 2001. — Vol. 193. — P. 1–13.
84. Reactions in micelles of cetyltrimethylammonium hydroxide. Test of the pseudophase model for kinetics / C. A. Bunton, L. Gan, J. R. Moffatt, L. S. Romsted // J. Phys. Chem. — 1981. — Vol. 85, No. 26. — P. 4118–4125.
85. Al-Lohedan H. Ion binding and micellar effects upon reactions of carboxylic anhydrides and carbonate esters / H. Al-Lohedan, C. A. Bunton // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47, No. 7. — P. 1160–1166.
86. Rispen T. A kinetic study of 1,3-dipolar cycloadditions in micellar media / T. Rispen, J. B. F. N. Engberts // J. Org. Chem. — 2003. — Vol. 68. — P. 8520–8528.
87. Kinetic study on effect of novel cationic dimeric surfactants for the cleavage of carboxylate ester / B. Kumar, D. Tikariha, K. K. Ghosh [et al.] // J. Phys. Org. Chem. — 2013. — Vol. 26, No. 8. — P. 626–631.
88. Basic hydrolysis of crystal violet in β -cyclodextrin/ surfactant mixed systems / L. García-Río, J. R. Leis, J. C. Mejuto [et al.] // Langmuir. — 2004. — Vol. 20. — P. 606–613.

89. Kumar B. Comparative study of the cationic surfactants and their influence on the alkaline hydrolysis of acetylsalicylic acid / B. Kumar, K. K. Ghosh, P. R. Dafonte // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2010. — Vol. 43, No. 1. — P. 1–8.
90. Hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using monopyridinium oximes in cationic micellar media / N. Singh, K. K. Ghosh, J. A. N. Marek, K. Kuca // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2011. — Vol. 43, No. 10. — P. 569–578.
91. Kinetics of hydrolysis of procaine in aqueous and micellar media / F. F. Al-Blewi, H. A. Al-Lohedan, M. Z. A. Rafiquee, Z. A. Issa // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2013. — Vol. 45, No. 1. — P. 1–9.
92. Gangwar S. K. Kinetics of the alkaline hydrolysis of fenuron in aqueous and micellar media / S. K. Gangwar, M. Z. A. Rafiquee // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2007. — Vol. 39, No. 11. — P. 638–644.
93. Kinetics of the alkaline hydrolysis of isoproturon in CTAB and NaLS micelles / S. K. Gangwar, M. Z. A. Rafiquee, A. Chemistry, Z. H. C. Engineering // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2006. — Vol. 39, No. 1. — P. 39–45.
94. Cuenca A. Surfactant effects on the reaction of 2-(4-cyanophenoxy)-quinoxaline with hydroxide ion / A. Cuenca // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2006. — Vol. 38, No. 8. — P. 510–515.
95. Micellar effects on aromatic nucleophilic substitution by the anionic mechanism. Hydrolysis of 2-chloro-3,5-dinitropyridine / M. N. Al-Shamary, H. A. Al-Lohedan, M. Z. A. Rafiquee, Z. A. Issa // *J. Phys. Org. Chem.* — 2012. — Vol. 25, No. 8. — P. 713–719.
96. Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives. / A. S. Al-Ayed, M. S. Ali, H. A. Al-Lohedan [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* — 2011. — Vol. 361, No. 1. — P. 205–211.
97. Micellar effect upon the reaction of hydroxide ion with coumarin / A. Malpica, M. Calzadilla, H. Linares, E. De Qui // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1998. — Vol. 30, No. 4. — P. 273–276.

98. Influence of anionic and nonionic micelles upon 3-hydroxy-carbofuran / G. Astray, A. Cid, J. A. Manso [et al.] // Int. J. Chem. Kinet. — 2011. — Vol. 43, No. 8. — P. 402–408.
99. Comparative studies on reaction of bis(*p*-nitrophenyl) phosphate and α -nucleophiles in cationic micellar media / B. Kumar, M. L. Satnami, K. K. Ghosh, K. Kuca // J. Phys. Org. Chem. — 2012. — Vol. 25, No. 10. — P. 864–871.
100. Ghosh K. K. The α -effect in micelles: nucleophilic substitution reaction of *p*-nitrophenyl acetate with *p*-phenylbenzohydroxamate ion / K. K. Ghosh, J. Vaidya, M. L. Satnami // Int. J. Chem. Kinet. — 2006. — Vol. 38, No. 1. — P. 26–31.
101. Comparative nucleophilic reactivities in carboxylate, phosphinate, and thiophosphate esters cleavage / K. K. Ghosh, S. Bal, S. Kolay, A. Shrivastava // J. Phys. Org. Chem. — 2008. — Vol. 21, No. 6. — P. 492–497.
102. Sar S. K. Nucleophilic debenzoylation of *p*-nitrophenyl benzoate in cationic micellar media / S. K. Sar, N. Rathod, P. K. Pandey // Int. J. Chem. Kinet. — 2009. — Vol. 42, No. 2. — P. 106–112.
103. Mohareb M. M. Kinetics of the reaction of methyl 4-nitrobenzenesul-fonate + Br[−] in ethanol amine based surfactants / M. M. Mohareb, K. K. Ghosh, R. M. Palepu // Int. J. Chem. Kinet. — 2006. — Vol. 38, No. 5. — P. 303–308.
104. Effects of alcohols on micellization and on the reaction methyl 4-nitrobenzenesulfonate + Br[−] in cetyltrimethylammonium bromide aqueous micellar solutions / M. Munoz, M. del Mar Graciani, A. Rodriguez, M. L. Moya // Int. J. Chem. Kinet. — 2004. — Vol. 36, No. 12. — P. 634–641.
105. Study of the reaction of methyl and Br[−] in water–glycerol cationic micellar solutions / M. Graciani, A. Rodrigues, G. Fernandes [et al.] // Int. J. Chem. Kinet. — 2008. — Vol. 40, No. 12. — P. 845–852.
106. Effects of head group size on the reaction methyl Br in water-ethylene glycol cetyltrialkylammonium bromide micellar solutions / A. Rodrigues, M. Munoz, M. Graciani [et al.] // Int. J. Chem. Kinet. — 2007. — Vol. 39, No. 6. — P. 346–352.

107. Study of the reaction methyl 4-nitrobenzene-sulfonate + Cl^- in mixed hexadecyltrimethyl-ammonium chloride-triton TX-100 micellar solutions / G. Fernandez, A. Rodriguez, M. D. M. Graciani[et al.] // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2003. — Vol. 35, No. 2. — P. 45–51.
108. Samiey B. Kinetics of crystal violet fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS / B. Samiey, F. Ashoori // *Acta Chim. Slov.* — 2011. — Vol. 58, No. 2. — P. 223–232.
109. Samiey B. Kinetics of methyl green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS / B. Samiey, Z. Dalvand // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 34, No. 4. — P. 1145–1152.
110. Samiey B. Study of fuchsin acid fading in micellar media / B. Samiey, Z. Dalvand // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2014. — Vol. 46, No. 11. — P. 651–661.
111. Samiey B. Effects of surfactants on the rate of chemical reactions / B. Samiey, C. Cheng, J. Wu // *Journal of chemistry.* — 2014. — P. 1–14.
112. Micellar catalysis of composite reactions the effect of SDS micelles and premicelles on the alkaline fading of crystal violet and malachite green / Y. Zhang, X. Li, J. Liu, X. Zeng // *J. Dispersion Sci. Technol.* — 2002. — Vol. 23, No. 4. — P. 473–481.
113. Duynstee E. F. G. Organic reactions occurring in or on micelles. I. Reaction rate studies of the alkaline fading of triphenylmethane dyes and sulfonphthalein indicators in the presence of detergent salts / E. F. G. Duynstee, E. Grunwald // *J. Am. Chem. Soc.* — 1959. — Vol. 81. — P. 4540–4542.
114. Duynstee E. F. G. Organic reactions occurring in or on micelles. II. Kinetic and thermodynamic analysis of the alkaline fading of triphenylmethane dyes in the presence of detergent salts / E. F. G. Duynstee, E. Grunwald // *J. Am. Chem. Soc.* — 1959. — Vol. 81. — P. 4542–4548.
115. Kinetics of the alkaline hydrolysis of crystal violet in micelles, reverse micelles and microemulsions of cetyltrimethylammonium bromide / F. Begum, M. Y. A Molla, M. M. Rahman, M. A. B. H. Susan // *Journal of the Bangladesh Chemical Society.* — 2012. — Vol. 24, No. 2. — P. 173–184.

116. Spectroscopic and kinetic investigation of the interaction between crystal violet and sodium dodecylsulfate / L. García-Río, P. Hervella, J. C. Mejuto, M. Parajó // *Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 335, No. 2-3. — P. 164–176.
117. Moore S. A. Spectroscopic investigations on the interaction of crystal violet with nonionic micelles of Brij and igepal surfactants in aqueous media / S. A. Moore, K. M. Glenn, R. M. Palepu // *J. Solution Chem.* — 2007. — Vol. 36, No. 5. — P. 563–571.
118. Kinetics and mechanism of the alkaline fading of brilliant green in aqueous solutions of a double-tailed and some single-tailed cationic surfactants / O. O. Olanrewaju, J. Ige, O. Soriyan [et al.] // *Acta Chim. Slov.* — 2007. — Vol. 54, No. 2. — P. 370–374.
119. Influence of surfactants on the fading of malachite green / A. Raducan, A. Olteanu, M. Puiu, D. Oancea // *Central Europ. J. Chem.* — 2008. — Vol. 6, No. 1. — P. 89–92.
120. Study of kinetics of bromophenol blue fading in the presence of SDS, DTAB and Triton X-100 by classical model / B. Samiey, K. Alizadeh, M. A. Moghaddasi [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2004. — Vol. 25, No. 5. — P. 726–736.
121. Chen D. T. Y. Pressure and temperature effects on the kinetics of the alkaline fading of organic dyes in aqueous solution / D. T. Y. Chen, K. J. Laidler // *Can. J. Chem.* — 1959. — Vol. 37. — P. 599–612.
122. Study of the alkaline fading of phenolphthalein in microemulsions / S. Mao, Z. Chen, X. An, W. Shen // *J. Phys. Chem. A*. — 2011. — Vol. 115. — P. 5560–5567.
123. Spectrometric study of AOT-hydrolysis reaction in water/AOT/isooctane microemulsions using phenolphthalein as a chemical probe / S. Mao, Z. Chen, D. Fan [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. — 2012. — Vol. 116, No. 1. — P. 158–165.
124. Okubo T. The alkaline hydrolyses of *p*-nitrophenyl esters in the presense of polyelectrolytes / T. Okubo, N. Ise // *J. Org. Chem.* — 1973. — Vol. 38, No. 18. — P. 3120–3122.

125. Pencreac'h G. Hydrolysis of *p*-nitrophenyl palmitate in *n*-heptane by the pseudomonas cepacia lipase: a simple test for the determination of lipase activity in organic media / G. Pencreac'h, J. C. Baratti // Enzyme Microb. Technol. — 1996. — Vol. 18, No. 6. — P. 417–422.
126. Carey F. A. Advanced organic chemistry / F. A. Carey, R. J. Sundberg. — New York : Springer US. — 2007. — 1199 p.
127. Пушкарёвская Е. В. Кислотно-основные равновесия сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ / Е. В. Пушкарёвская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая // Вісник ХНУ: Хімія. — 2013. — Т. 1085, № 22(45) — С. 99–105.
128. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena / M. J. Rosen. — New Jersey: Wiley Interscience. — 2012. — 600 p.
129. Zhang X. Determination of surfactant critical micelle concentration by a novel fluorescence depolarization technique / X. Zhang, J. K. Jackson, H. M. Burt // J. Biochem. Bioph. Methods. — 1996. — Vol. 31. — P. 145–150.
130. On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants / A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfield [et al.] // J. Surfactants and Deterg. — 2000. — Vol. 3, No. 1. — P. 53–58.
131. McLachlan A. A. Interactions between zwitterionic and conventional anionic and cationic surfactants / A. A. McLachlan, D. G. Marangoni // J. Colloid Interface Sci. — 2006. — Vol. 295, No. 1. — P. 243–248.
132. White E. S. On the quinone-phenolate theory of indicators, on the reactions of phenolsulfonphthalein, and its bromo and nitro derivatives, and their monobasic and dibasic salts / E. S. White, S. F. Acree // J. Am. Chem. Soc. — 1919. — Vol. 41. — P. 1190–1212.
133. Nagasse Y. On the nitration of phenolsulfonphthalein. synthesis of 3,3'-dinitrophenolsulfonphthalein / Y. Nagasse, U. Matsumoto, Y. Satake // Ann. Proc. Gifu Coll. Pharm. — 1954. — Vol. 4. — P. 44–50.

134. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 2009. — Vol. 42, No. 2. — P. 339–341.
135. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. — 2008. — Vol. 64, No. 1. — P. 112–22.
136. Gurr E. Syntetic dyes in biology, medicine and chemistry / E. Gurr. — London : Academic Press. — 1971. — 807 p.
137. Samiey B. Kinetics of fading of some triphenylmethane dyes: effects of electric charge, substituent, and aqueous binary mixtures of dimethyl sulfoxide and 2-propanol / B. Samiey, Z. Dalvand // Int. J. Chem. Kinet. — 2014. — Vol. 46, No. 1. — P. 60–70.
138. Kunitake T. Catalytic hydrolysis of phenyl esters in aqueous didodecyldimethylammonium vesicles: remarkable rate difference between intra- and intervesicle reactions / T. Kunitake, T. Sakamoto // J. Am. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100, No. 14. — P. 4615–4617.
139. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. — М. : Мир. — 1973. — 1058 p.
140. Johnson S. L. General base and nucleophilic catalysis of ester hydrolysis and related reactions / S. L. Johnson // Adv. Phys. Org. Chem. — 1967. — Vol. 5. — P. 237–330.
141. Bruckner R. Advanced organic chemistry. Reaction mechanisms / R. Bruckner. — London : Academic Press. — 2002. — 373–434 p.
142. Correia V. R. Effect of hexadecyltrimethylammonium bromide micelles on the hydrolysis of substituted benzoate / V. R. Correia, I. M. Cuccovia, H. Chaimovich // J. Phys. Org. Chem. — 1991. — Vol. 4, No. 1. — P. 13–18.
143. Fendler J. H. Catalysis in micellar and macromolecular systems / J. H. Fendler, E. J. Fendler. — New York : Academic Press. — 1975. — 545 p.
144. Romsted L. S. Secondary valence force catalysis. VII. Catalysis of hydrolysis of *p*-nitrophenil hexanoate by micelle-forming cationic detergents / L. S. Romsted, E. H. Cordes // J. Am. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90, No. 16. — P. 4404–4409.

145. The nature of the micellar stern region as studied by reaction kinetics / N. J. Buurma, P. Serena, M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts // J. Org. Chem. — 2004. — Vol. 69. — P. 3899–3906.
146. Buurma N. J. The nature of the micellar stern region as studied by reaction kinetics / N. J. Buurma, A. M. Herranz, J. B. F. N. Engberts // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1999. — P. 113–119.
147. Partition coefficients and their uses / A. Leo, C. Hansch, D. Elkins [et al.] // Chem. Rev. — 1971. — Vol. 71, No. 6. — P. 525–616.
148. Hansch C. Exploring QSAR. 1. Fundamentals and applications in chemistry and biology / C. Hansch, A. Leo. — Washington : American Chemical Society. — 1995. — 557 p.
149. Machatha S. G. Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP, ACDlogP and KowWin to experimentally determined values / S. G. Machatha, S. H. Yalkowsky // Int. J. Pharm. — 2005. — Vol. 294. — P. 185–192.
150. Meylan W. M. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients / W. M. Meylan, P. H. Howa // J. Pharm. Sci. — 1995. — Vol. 84, No. 1. — P. 83–92.
151. Toroidal coil centrifugal partition chromatography, a method for measuring partition coefficients / R.-S. Tsai, N. El. Tayar, B. Testa, Y. Ito // J. Chromatogr. — 1991. — Vol. 538. — P. 119–123.
152. Crystal violet dye in complexes with amphiphilic anionic calix[4]resorcinarenes: binding by aggregates and individual molecules. / D. A. Mironova, L. A. Muslinkina, V. V Syakaev [et al.] // J. Colloid Interface Sci. — 2013. — Vol. 407. — P. 148–54.
153. Raj V. Guest – host interactions in the alkaline bleaching of triphenylmethane dyes catalysed by β -cyclodextrin / V. Raj, A. Sarathi, T. Chandrakala [et al.] // J. Chem. Sci. — 2009. — Vol. 121, No. 4. — P. 529–534.
154. Sabnis R. W. Handbook of biological dyes and stains. Syntesis and industrial applications / R. W. Sabnis. — New Jersey : Wiley. — 2010. — 521 p.

155. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators / R. W. Sabnis. — Boca Raton : CRC Press. — 2008. — 416 p.
156. Ritchie C. D. Solvent effects on the reactions of stabilized carbonium ions with nucleophiles / C. D. Ritchie, G. A. Skinner, V. G. Badding // J. Am. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89, No. 9. — P. 2063–2071.
157. Influence of colloid suspensions of humic acids upon the alkaline fading of carbocations / M. Arias-Estevez, G. Astray, A. Cid [et al.] // J. Phys. Org. Chem. — 2008. — Vol. 21, No. 7-8. — P. 555–560.
158. Talman R. Y. Kinetic cosolvent effects on the alkaline fading of crystal violet in the presence of sodium dodecyl sulfate micelles / R. Y. Talman, S. Göktürk, M. Tunçay // Colloids Surf., A. — 2005. — Vol. 270-271. — P. 72–77.
159. Secondary valence force catalysis. XIII. Kinetics of the alkaline fading of crystal violet in the presence of cationic surfactants / J. Albrizzio, J. Archila, T. Rodulfo, E. H. Cordes // J. Org. Chem. — 1972. — Vol. 37, No. 6. — P. 871–874.
160. Spectroscopic investigation of interaction between crystal violet and various surfactants (cationic, anionic, nonionic and gemini) in aqueous solution / S. Ghosh, S. Mondal, S. Das, R. Biswas // Fluid Phase Equilib. — 2012. — Vol. 332. — P. 1–6.
161. Premicellar and micelle formation behavior of aqueous anionic surfactants in the presence of triphenylmethane dyes: protonation of dye in ion pair micelles / B. Gohain, B. Boruah, P. M. Saikia, R. K. Dutta // J. Phys. Org. Chem. — 2009. — Vol. 23, No. 3. — P. 211–219.
162. Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N. O. Mchedlov-Petrosyan // Pure Appl. Chem. — 2008. — Vol. 80, No. 7. — P. 1459–1510.
163. Reversible aggregation, precipitation and re-dissolution of rhodamine 6G in aqueous sodium dodecyl sulfate / J. C. Micheau, G. V Zakharova, A. K. Chibisov [et al.] // Phys. Chem. — 2004. — Vol. 6. — P. 2420–2425.

164. Singh N. A. Influence of nonionic surfactant on alkaline hydrolysis of methyl violet catalyzed by cetyltrimethylammonium bromide / N. A. Singh, S. K. Srivastava // *J. Dispersion Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 33, No. 7. — P. 1071–1076.
165. Effect of anions from the hofmeister series and urea on the binding of the charged and uncharged forms of the local anesthetic tetracaine to zwitterionic micelles / G. S. S. Ferreira, D. M. Perigo, M. J. Politi, S. Schreiert // *J. Photocem. and Photobiol.* — 1996. — Vol. 63, No. 6. — P. 755–761.
166. Effects of headgroup structure on the incorporation of anions into sulfobetaine micelles. Kinetic and physical evidence / P. D. Profio, R. Germani, G. Savelli [et al.] // *Langmuir.* — 1998. — Vol. 2, No. 1. — P. 2662–2669.
167. Marcus Y. Individual ionic surface tension increments in aqueous solutions / Y. Marcus // *Langmuir.* — 2013. — Vol. 29, No. 1. — P. 2881–2888.
168. Kelly C. P. Single-ion solvation free energies and the normal hydrogen electrode potential in methanol, acetonitrile, and dimethyl sulfoxide / C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — Vol. 111, No. 2. — P. 408–422.
169. Pliego Jr J. R. Gibbs energy of solvation of organic ions in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions / J. R. Pliego Jr, J. M. Riveros // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 4, No. 9. — P. 1622–1627.
170. Bunton C. A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates / C. A. Bunton // *The chemistry of enzyme actions* / [ed. M. I. Page]. – New York, 1984. — P. 461–504.
171. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. — Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 326 с.
172. De S. Enhanced fluorescence of triphenylmethane dyes in aqueous surfactant solutions at supramicellar concentrations — effect of added electrolyte / S. De, A. Girigoswami, S. Mandal // *Spectrochim. Acta, Part A.* — 2002. — Vol. 58. — P. 2547–2555.

173. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces / C. A. Bunton, F. Nome, F. H. Quina, L. S. Romsted // *Acc. Chem. Res.* — 1991. — Vol. 24, No. 12. — P. 357–364.
174. Ion exchange between monovalent and divalent counterions in cationic micellar solution / E. A. Lissi, E. B. Abuin, L. Sepulveda, F. H. Quina // *J. Phys. Chem.* — 1984. — Vol. 88, No. 1. — P. 81–85.
175. Romsted L. S. Quantitative treatment of benzimidazole deprotonation equilibria in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium ion (CTAX, $X^- = Cl^-, Br^-,$ and NO_3^-) surfactants. 2. Effect of added salt / L. S. Romsted // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89, No. 23. — P. 5113–5118.
176. Bunton C. A. Ionic competition in micellar reactions: a quantitative treatment / C. A. Bunton, J. R. Moffatt // *J. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90, No. 4. — P. 538–541.
177. Bachofer S. J. Determination of the ion exchange constants of four aromatic organic anions competing for a cationic micellar interface / S. J. Bachofer, S. Ursula // *Langmuir*. — 1996. — Vol. 12, No. 7. — P. 1744–1754.
178. Micellar medium effects on the hydrolysis of phenyl chloroformate in ionic, zwitterionic, nonionic, and mixed micellar solutions / M. Munoz, A. Rodriguez, M. D. M. Graciani, M. L. Moya // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2002. — Vol. 34, No. 7. — P. 445–451.
179. Khan M. N. Kinetics and mechanism of alkaline hydrolysis of 4-nitrophthalimide in the absence and presence of cationic micelles / M. N. Khan, Z. Abdullah // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2001. — Vol. 33, No. 11. — P. 407–414.
180. Bunton C. A. Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles. a quantitative treatment / C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt // *J. Phys. Chem.* — 1989. — Vol. 93, No. 23. — P. 7851–7856.
181. Onel L. The nature of the sodium dodecylsulfate micellar pseudophase as studied by reaction kinetics / L. Onel, N. J. Buurma // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115. — P. 13199–13211.

182. Bunton C. A. Reactivity in aqueous association colloids. Descriptive utility of the pseudophase model / C. A. Bunton // J. Mol. Liq. — 1997. — Vol. 97. — P. 231–249.
183. Mchedlov-Petrosyan N. O. Asid-base equilibrium in aqueous misellar solutions of surfactants / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, N. N. Kamneva // Micelles: structural biochemistry, formation and functions and usage / [ed. D. Brandurn, T. Bittinger]. — New York, 2013. — Chapter 1. — P. 1–71.
184. Bayissa L. D. Specific influence of salts on the hydrolysis reaction rate of *p*-nitrophenyl anthranilate in binary acetonitrile–water solvents / L. D. Bayissa, Y. Ohmae, M. Hojo // J. Mol. Liq. — 2014. — Vol. 199. — P. 294–300.
185. Effect of dielectric constant and ionic strength on the fading of *N,N*-dimethylaminophenolphthalein in alkaline medium / M. Dakkouri, A. Elektrochemie, U. Ulm, D. Ulm // J. Chem. Educ. — 1997. — Vol. 74, No. 5. — P. 556–559.
186. Lange's handbook of chemistry / [ed. J. A. Dean]. — New York : McGRAW-HILL, INC., 1999. — 1290 p.
187. Краткий справочник физико-химических величин / [под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель]. — М. : Издательство “Химия,” 1965. — 160 с.
188. Landolt-Bornstein zahlenwerte und funktionen aus physic, chemie, astronomie, geophysik und technic / [ed. A. Eucken, K. H. Hellwege]. — Berlin : Springer Verlag. — Teil 3: Atom- und molecularphysic. Molekeln II. — 1951. — 287 p.
189. Лагута А. Н. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) Влияние катионного и цвиттерионного пав / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету. — 2013. — Т. 1085, № 22 (45), — С. 127–135.
190. Лагута А. Н. Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом / А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету. — 2014. — Т. 24, № 47. — С. 19–30.
191. Индикаторы [Т. 2] / [под ред. Э. Бишоп]. — М : Мир, 1976. — 496 с.

192. Characterization of the ionization and spectral properties of sulfonephthalein indicators. Correlation with substituent effects and structural features. Part II / M. C. Aragoni, M. Arca, G. Crisponi [et al.] // *Talanta*. — 1995. — Vol. 42. — P. 1157–1163.
193. 2,4,5,7-tetranitrofluorescein in solutions: novel type of tautomerism in hydroxyxanthene series as detected by various spectral methods / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, Y. N. Surov, D. V. Samoylov // *Spectrochim. Acta, Part A*. — 2005. — Vol. 61, No. 11-12. — P. 2747–60.
194. pK_a determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-VIS spectrophotometric data / V. R. Batista, D. S. Pellosi, F. D. de Souza [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A*. — 2011. — Vol. 79, No. 5. — P. 889–97.
195. Зефилов Ю. В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах / Ю. В. Зефилов // *Кристаллография*. — 1997. — Т. 42, №5. — С. 936-958.
196. Burgi H. B. Structure correlation. Vol.2 / H. B. Burgi, J. D. Dunitz. — Weinheim: VCH. — 1994. — 741–784 p.
197. Silverstein R. M. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill. — New York : Wiley. — 1991. — 419 p.
198. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир. — 1976. — 541 с.
199. ИК спектры и строение флуоресцеиновых красителей в растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Н. Суров, С. И. Егорова [и др.] // *Доклады академии наук СССР*. — 1991. — Т. 317, № 1. — С. 152–157.
200. Kolthoff I. M. Acid-base indicator properties of sulfonephthaleins and benseins in acetonitrile / I. M. Kolthoff, S. Bhowmik, M. K. Chantooni // *Chemistry*. — 1966. — Vol. 56. — P. 1370–1376.
201. Izutsu K. Electrochemistry in nonaqueous solutions / K. Izutsu. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. — 330 p.
202. Ionic equilibrium in mixtures of protophobic and protophilic polar non-hydrogen bond donor solvents: acids, salts, and indicators in acetone containing 5 mol%

- DMSO / N. O. Mchedlov-Petrosyan, D. Y. Filatov, S. T. Goga, A. V. Lebed // J. Phys. Org. Chem. — 2009. — Vol. 23, No. 5. — P. 418–430.
203. Berger S. The pH dependence of phenolphthalein a ^{13}C NMR study / S. Berger // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37, No. 8. — P. 1607–1611.
204. Фосфорсодержащие триарилметановые красители / А. И. Боканов, Н. Н. Бычков, В. В. Негребецкий, Б. И. Степанов // Журнал общей химии. — 1979. — Т. 49. — С. 993–1000.
205. Alía J. M. Raman spectroscopy of benzenesulfonic and 4-toluenesulfonic acids dissolved in dimethylsulfoxide / J. M. Alía, H. G. M. Edwards, B. M. Kiernan // Spectrochim. Acta, Part A. — 2004. — Vol. 60, No. 7. — P. 1533–1542.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

(в тексте отмечены буквой «А», например [А1] и т.п.)

А1. **Рощина Е. В.** Кинетика реакций щелочного обесцвечивания бриллиантового зеленого и малахитового зеленого в присутствии поверхностно-активных веществ различного типа / **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов, Н. О. Мchedlov-Петросян // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 9. – С. 25 – 30.

А2. **Рощина Е. В.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) Влияние неионогенных и анионных ПАВ / **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – № 1085. Хімія. Вип. 22 (45). – С. 119 – 126.

А3. **Roshchyna K. V.** Micellar rate effects in the alkaline fading of crystal violet in the presence of various surfactants / **K. V. Roshchyna**, S. V. Eltsov, A. N. Laguta, N. O. Mchedlov–Petrossyan // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – V. 201. – P. 77 – 82 (doi: 1016/j.molliq.2014).

А4. **Рощина Е. В.** Мицеллярные эффекты в кинетике щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата / **Е. В. Рощина**, Ю. Л. Литвинова, С. В. Ельцов // Вісник Харківського національного університету. – 2014. – № 1123. Хімія. Вип. 23 (46). – С. 24–31.

А5. **Рощина Е. В.** Кинетика взаимодействия красителей фуксина основного и фуксина кислого с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ различного типа / **Е. В. Рощина**, И. В. Кульбачная, С. В. Ельцов, Н. О. Мchedlov–Петросян // Вісник Харківського національного університету. – 2014. – № 1136. Хімія. Вип. 24 (47). – С. 31 – 39.

А6. Revisiting tetranitrophenolsulfonephthalein / N. O. Mchedlov-Petrossyan, **K. V. Roshchyna**, S. V. Shekhovtsov, S. V. Eltsov, O. S. Zozulia, I. V. Omelchenko, O.V. Shishkin // Coloration Technology. – 2015. – V. 131. – P. 1 – 9 (doi:10.1111/cote.12145).

А7. **Рощина Е. В.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия красителей бромфенолового синего и фенолфталеина с гидроксид ионом /

Е. В. Рощина, А. Н. Лагута, Е. А. Барабаш, С. В. Ельцов // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2012», 23 – 26 квітня 2012 р.: тези доповідей. – Харків, 2012. – С. 312 – 313.

А8. **Рощина Е. В.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия красителей кристаллического фиолетового и малахитового зеленого с гидроксид ионом / **Е. В. Рощина**, Е. А. Барабаш, А. Н. Лагута, С. В. Ельцов // XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 25 – 27 квітня 2012 р.: тези доповідей. – Київ, 2012. – С. 122.

А9. **Рощина Е. В.** Синтез и спектральные свойства 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина / **Е. В. Рощина**, С. В. Шеховцов, С. В. Ельцов // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013», 22 – 25 квітня 2013 р.: тези доповідей. – Харків, 2013 – С. 277 – 278.

А10. **Рощина Е. В.** Кинетика реакций взаимодействия красителей БЗ и МЗ с гидроксид ионом в мицеллярных средах / **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // XIV Міжнародна конференція «Сучасні проблеми хімії», 15 – 17 травня 2013 р.: тези доповідей. – Київ, 2013. – С. 179.

А11. **Рощина К. В.** Кінетика взаємодії БФС з гідроксид іоном в розчинах колоїдних ПАР / **К. В. Рощина**, С. В. Єльцов // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013», 26 – 29 травня 2013 р.: тези доповідей. – Львів, 2013. – Ф20.

А12. **Рощина Е. В.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакций присоединения гидроксильного иона к трифенилметановым красителям / **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // VI Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії», 9 – 12 вересня 2013 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2013. – С. 60.

А13. **Рощина Е.В.** Мицеллярные эффекты в кинетике реакций присоединения гидроксильного иона к анионным трифенилметановым красителям / **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // VIII Всероссийская конференция с участием моло-

дых ученых по химии «Менделеев – 2014», 1 – 4 апреля 2014 г.: тезисы докладов. – Санкт–Петербург, 2014. – С. 308 – 309.

A14. Литвинова Ю. Л. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции щелочного гидролиза *n*-нитрофенилпальмитата / Ю. Л. Литвинова, **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014», 22 – 24 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 254.

A15. **Рощина Е.В.** Кинетика реакций взаимодействия красителей ФО и ФК с гидроксильным ионом в присутствии ПАВ различного типа / **Е. В. Рощина**, И. В. Кульбачная, С. В. Ельцов // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14 – 18 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 42.

A16. **Roshchina E. V.** Micellar effects in the reactions of alkaline fading of some triphenylmethane dyes / **E. V. Roshchina**, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov–Petrossyan // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7 – 11 вересня 2014 р.: тези доповідей. – Одеса, 2014. – С. 248.

A17. Литвинова Ю. Л. Солевые эффекты в кинетике взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в растворах цвиттерионных ПАВ / Ю. Л. Литвинова, **Е. В. Рощина**, С. В. Ельцов // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», 20 – 22 квітня 2015 р.: тези доповідей. – Харків, 2015. – С. 158.