

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

РОЩИНА КАТЕРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.4+541.182

**МІЦЕЛЯРНІ ЕФЕКТИ В КІНЕТИЦІ РЕАКЦІЙ НУКЛЕОФІЛЬНОГО
ПРИЄДНАННЯ ДО КАРБОНІЄВИХ ІОНІВ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВИХ
БАРВНИКІВ**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Єльцов Сергій Віталійович
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Рибаченко Володимир Іванович
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
імені Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ,
головний науковий співробітник

кандидат хімічних наук, доцент
Малишева Марія Львівна
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться « 3 » вересня 2015 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий « 2 » липня 2015 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук

О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з задач сучасної фізичної хімії є керування перебігом хімічних процесів у розчинах. Останнім часом для цього активно використовуються організовані розчини, основним типом яких є міцелярні розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). В цілому організовані середовища це прозорі, оптично ізотропні розчини, в яких в об'ємній фазі розчинника присутні нанорозмірні частинки, які утворюють власну псевдофазу. Наявність у таких системах нанорозмірних агрегатів (міцел) приводить до зміни як рівноважних, так і кінетичних характеристик хімічних реакцій. Це відбувається завдяки зв'язуванню реагентів міцелярною псевдофазою з наступною їх локалізацією у середовищі, властивості якого можуть значно відрізнятись від характеристик об'ємної водної фази. Основними факторами, що обумовлюють зміну швидкості реакції в присутності міцел ПАР, є: концентрування одного або всіх реагентів у шарі Штерна на поверхні міцел з їх специфічною орієнтацією; низька діелектрична проникність та висока іонна сила розчину у місці їх локалізації у порівнянні з водною фазою. Вплив цих загальних факторів на швидкість реакції, що перебігає у розчині в присутності міцел, тісно пов'язаний як з властивостями реагентів та видом ПАР, так і з наявністю у розчині добавок інертних речовин, наприклад, солей або органічних розчинників. На даний час для опису міцелярних ефектів у розчинах розроблені певні кінетичні моделі, які, однак, не мають універсальної застосовності. Таким чином, інтерпретація механізму впливу міцелярного середовища на швидкість реакцій лишається актуальною проблемою.

На теперішній час як універсальні зонди для вивчення властивостей організованих розчинів та особливостей їх впливу на рівноважні та кінетичні характеристики перебігу реакцій широко застосовуються індикаторні барвники, зокрема трифенілметанового ряду. Однією з реакцій, що найчастіше використовується з цією метою, у тому числі в міцелярних середовищах, є реакція приєднання гідроксид іону до електрофільних центрів молекул барвників. Незважаючи на те, що знебарвлення трифенілметанових барвників було першою реакцією, швидкість якої була вивчена у присутності міцел ПАР, у літературі відсутні систематичні дані щодо її кінетики, які б охоплювали як різні барвники, так і поверхнево-активні речовини різних типів. Таким чином, встановлення закономірностей впливу властивостей трифенілметанових барвників та поверхнево-активних речовин різного типу на кінетику реакції знебарвлення є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Проведене дослідження є складовою частиною планових досліджень, що проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у рамках держбюджетної теми «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі», № держреєстрації 0112U008338.

Мета дослідження: встановити основні закономірності впливу міцелярних розчинів ПАР різного типу та добавок індиферентних електролітів на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до карбокатионних центрів трифенілметанових барвників різного зарядного типу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання**:

1. Визначити константи швидкості реакції знебарвлення для ряду катіонних та аніонних трифенілметанових барвників у міцелярних системах різного типу за допомогою спектрофотометричного методу.

2. Провести пошук та у разі необхідності синтез барвників трифенілметанового ряду, для яких кінетика реакції знебарвлення у міцелярних середовищах раніше не вивчалася.

3. Встановити характер впливу міцелярних систем ПАР різного типу на константи швидкості реакції досліджуваних барвників.

4. Дослідити вплив добавок індиферентних електролітів на швидкість перебігу реакцій приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників у міцелярних середовищах.

5. Дослідити вплив міцелярних розчинів на швидкість перебігу лужного гідролізу *n*-нітрофенілпальмітату.

Об'єкт дослідження: реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників у розчинах міцелярних ПАР.

Предмет дослідження: характер впливу міцелярних систем на основі ПАР різного типу на кінетику реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників.

Методи дослідження. Для визначення констант швидкості реакцій була використана спектрофотометрія, для визначення рН розчинів – потенціометрія. Структура 3,3',5,5'-тетранітрофенілсульфогфталейну була досліджена за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H та ^{13}C , ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, а також мас-спектрометрії (електроспрей-іонізація).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше проведено систематичне дослідження впливу міцелярних ПАР різного типу на швидкість реакції приєднання гідроксид іону до індикаторних трифенілметанових барвників, як катіонних (кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, бриліантовий зелений, фуксин основний), так і аніонних (бромфеноловий синій, фенолфталеїн, фуксин кислий, 3,3',5,5'-тетранітрофенілсульфогфталейн).

2. В результаті перевірки застосовності моделі міцелярного каталізу Пішкевича до вивчених систем показано, що значення параметрів цієї моделі не відповідають їх фізичному змісту. Залежності констант швидкості від концентрації ПАР пояснено розподілом барвника між водною та міцелярною фазами, з урахуванням електростатичних та гідрофобних взаємодій, а також іонним обміном аніонів у шарі Штерна міцел.

3. Вперше систематично досліджено вплив добавок індиферентних електролітів на константи швидкості реакції приєднання гідроксид іону до катіонних індикаторних барвників у міцелярних середовищах.

4. Запропоновано використання 3,3',5,5'-тетранітрофенілсульфогфталейну як аніонного зонда у міцелярних середовищах. Досліджено кінетичні закономірності реакції цього барвника з гідроксид іоном та його кислотно-основні властивості.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Узагальнення щодо залежності констант швидкості реакції знебарвлення від властивостей як барвників, так і ПАР, дозволяють прогнозувати зміну швидкості

цих реакцій при переході від води до міцелярних середовищ, що дає можливість зробити більш раціональним використання цих барвників як зондів для вивчення інших організованих систем.

2. Встановлено, що реакція приєднання OH^- іонів до аніона 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну активно перебігає при взаємодії барвника з водою. Це явище може бути використано як тест на присутність води, яка міститься у слідових кількостях у органічних розчинниках.

3. Показано, що керування швидкістю реакції у міцелярних середовищах можна забезпечити додаванням індиферентних електролітів.

4. За результатами досліджень складено лабораторні роботи для практикуму зі спецкурсу «Нерівноважна термодинаміка та кінетика реакцій у розчинах», що викладається студентам 4 курсу хімічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, обробці отриманих даних та узагальненні результатів дослідження, формулюванні висновків та написанні наукових робіт. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником, к.х.н., доц. С. В. Єльцовим та завідувачем кафедри фізичної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна д.х.н., проф. М. О. Мchedловим-Петросяном.

Автор висловлює подяку н.с. С. В. Шеховцову (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за синтез та очищення геміні ПАР, *n*-нітрофенілпальмітату та 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну; О. С. Зозулі (Friedrich-Alexander Erlangen-Nürnberg University, Germany) за зняття спектрів ЯМР та мас-спектрів; І. В. Омельченко та д.х.н., проф. О. В. Шишкіну (НТК «Інститут монокристалів») за проведення рентгеноструктурного аналізу.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи було представлено на міжнародних та українських конференціях: IV, V, VI, VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2012 р., 2013 р., 2014 р., 2015 р.); XIII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012 р.); XIV Міжнародній конференції «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2013 р.); VI Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2013 р.); VIII Всеросійській конференції за участю молодих вчених з хімії «Менделєєв – 2014» (Санкт-Петербург, 2014 р.); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014 р.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у спеціалізованих наукових виданнях («Journal of Molecular Liquids» – 1 стаття, «Український хімічний журнал» – 1 стаття, «Вісник Харківського національного університету» – 3 статті, «Coloration Technology» – 1 стаття) та 11 тез доповідей на конференціях.

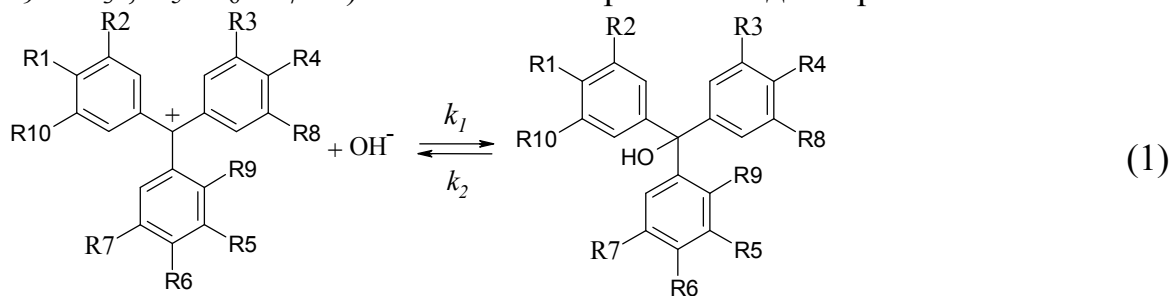
Структура та обсяг роботи. Роботу викладено на 187 с., вона складається з вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (205 найменувань), містить 83 рисунка та 23 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведено огляд та аналіз літературних даних щодо впливу міцелярних розчинів різного типу на швидкість реакції, розглянуто основні фізико-хімічні особливості водних розчинів ПАР, а також основні моделі міцелярного каталізу для бімолекулярних реакцій.

У другому розділі описано експериментальну частину роботи. Наведені методи приготування розчинів та проведення кінетичних вимірювань.

Взаємодія барвників кристалічного фіолетового (КФ) ($R_1=R_4=R_6=N(CH_3)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$), малахітового зеленого (МЗ) ($R_1=R_4=N(CH_3)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$), брильянтового зеленого (БЗ) ($R_1=R_4=N(C_2H_5)_2$, $R_2=R_3=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$), фуксину основного (ФО), що складається з суміші двох компонентів ($R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_2=R_3=R_5=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$ для парарозаніліну та $R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_5=CH_3$, $R_2=R_3=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$ для розаніліну) та фуксину кислого (ФК) ($R_1=R_4=R_6=NH_2$, $R_5=CH_3$, $R_2=R_3=R_7=SO_3^-$, $R_8=R_9=R_{10}=H$), а також для бромфенолового синього (БФС) ($R_2=R_3=R_8=R_{10}=Br$, $R_1=R_4=O^-$, $R_9=SO_3^-$, $R_5=R_6=R_7=H$) і 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну (НФМ) ($R_2=R_3=R_8=R_{10}=NO_2$, $R_1=R_4=OH$, $R_9=SO_3^-$, $R_5=R_6=R_7=H$) з іоном OH^- перебігає згідно з рівнянням 1.



Досліджувані барвники розрізняються за гідрофобністю та, відповідно, за здатністю зв'язуватися з міцелами ПАР. Гідрофобність барвників була оцінена нами на основі розрахунків константи розподілу між *n*-октанолом і водою. Величини констант розподілу дозволяють розташувати барвники у наступному порядку за зниженням їх гідрофобності (зростанням гідрофільності):

- для катіонних барвників – БЗ > КФ > МЗ > ФО,
- для аніонних барвників – ФФ > БФ > НФМ > ФК.

Визначення констант швидкості реакції з OH^- барвників КФ, МЗ, БЗ, ФК, ФО та НФМ проведено при стандартній температурі $25 \pm 0,1$ °С. Дослідження кінетики реакції БФС та фенолфталеїну (ФФ) проведено при $35 \pm 0,1$ °С, оскільки швидкість взаємодії цих барвників значно нижча. У робочих розчинах початкова концентрація барвників складала $(1 - 4) \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

З літератури відомо, що кінетичне рівняння реакції знебарвлення має перший порядок за кожним з реагентів. Визначення констант швидкості проведено в умовах сталості концентрації гідроксид іону, що досягалося або за рахунок створення значного надлишку лугу над барвником, або завдяки використанню буферних розчинів. За таких умов реакція знебарвлення всіх барвників, за винятком ФФ, перебігає необоротно та описується кінетичним рівнянням псевдопершого порядку. Для систем, що містять КФ, МЗ, БЗ, ФК, ФО, НФМ та БФС, спостерігалась лінійність

залежності $\ln A_t$ у часі (A_t – світлопоглинання розчину у момент часу t). Константу швидкості псевдопершого порядку було визначено як кутовий коефіцієнт прямої у координатах $\ln A_t - t$. Відносна похибка визначення констант швидкості реакції знаходиться в межах 5% для всіх досліджених систем.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ПАР на швидкість реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників, що існують у водному розчині у вигляді однозарядних катіонів (R^+). Кінетичне дослідження відповідних реакцій знебарвлення було проведено у розчинах з рН від 9,18 до 12,6. Концентрацію ПАР в робочих розчинах варіювали у межах від 10^{-5} до 10^{-2} моль·л $^{-1}$, що відповідає як доміцелярній області, так і області вище ККМ. Спектри поглинання у розчинах додецилсульфату натрію (ДСН) на прикладі КФ наведено на рис. 1. В області концентрацій ПАР нижче ККМ утворюються асоціати R^+ з аніонами додецилсульфату, а потім – змішані міцели $(R^+)_x(Na^+)_y(ДС^-)_z$ з переважанням поверхнево-активних катіонів і зрештою – звичайні міцели, так звані гомоміцели ДСН з адсорбованими на них іонами барвників, що є ізольованими один від одного. Смуги поглинання барвника при низьких концентраціях ДСН розширені через множинність станів барвника і взаємодії їх хромофорних систем одна з одною. При досягненні значення ККМ смуга поглинання барвника зазнає гіперхромної зміни у порівнянні із спектром у воді. На рис. 2 показано вплив ДСН на швидкість реакції МЗ без та з додаванням NaBr.

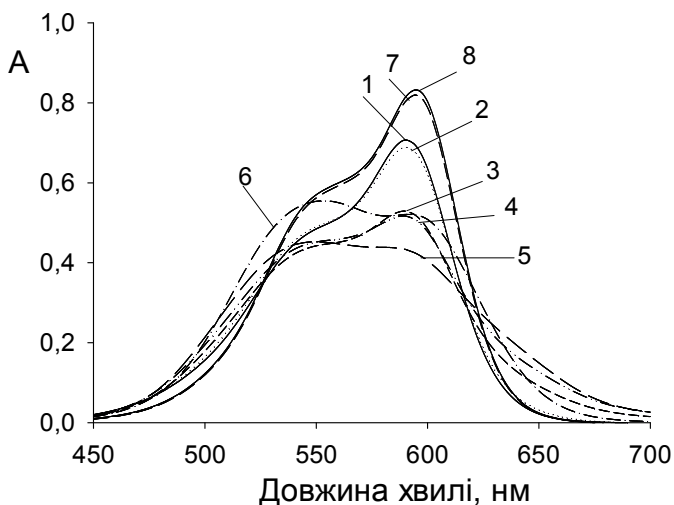


Рис. 1. Спектри поглинання КФ при різних концентраціях ДСН ($c \cdot 10^4$, моль·л $^{-1}$): (1) 0,0, (2) 0,4, (3) 0,8, (4) 1, (5) 2, (6) 10, (7) 60, (8) 100.

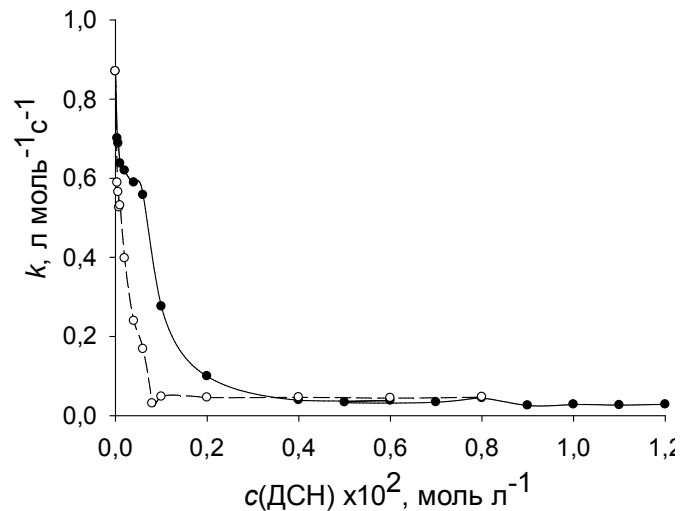


Рис. 2. Вплив аніонної ПАР ДСН на константу швидкості реакції знебарвлення МЗ при 25 °С (● – ДСН, ○ – ДСН + 0,40 М NaBr).

На рис. 3 наведено дані про вплив цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) та Тритон Х-100 (ТХ-100), а на рис. 4 – NaBr у присутності ЦТАБ на константу швидкості реакції знебарвлення КФ. На рис. 5 – вплив цвітеріонної ПАР 3-(диметил-додециламоній)-пропансульфонату (ДМДАПС) у присутності солей з різним аніоном.

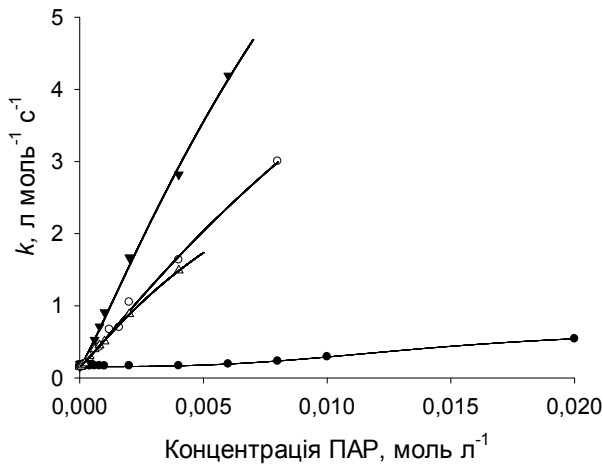


Рис. 3. Вплив ЦТАБ, ТХ-100, та їх сумішей на константу швидкості реакції знебарвлення КФ, $4,6 \cdot 10^{-3}$ М NaOH. ● – ТХ-100, ▼ – ЦТАБ, ○ – суміш ТХ-100 і ЦТАБ (у молярному співвідношенні 1:1), Δ – суміш ТХ-100 і ЦТАБ (співвідношення 4:1). Лінії на графіках проведено відповідно моделі Пішкевича.

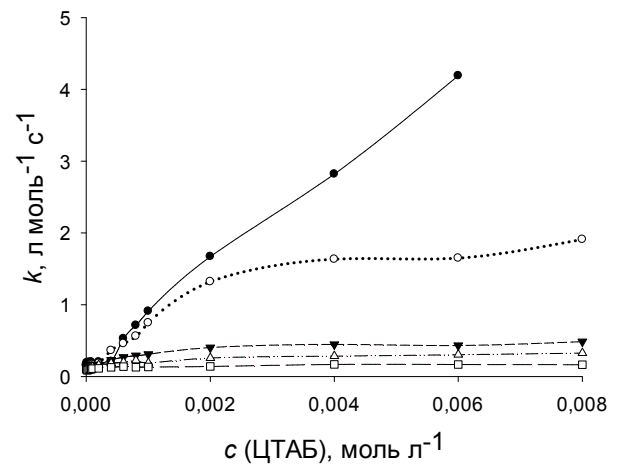


Рис. 4. Вплив катіонної ПАР ЦТАБ на константу швидкості реакції знебарвлення КФ у присутності натрію броміду: ● – ЦТАБ без солі, ○ – ЦТАБ + 0,01 М NaBr, ▼ – ЦТАБ + 0,10 М NaBr, ▽ – ЦТАБ + 0,2 М NaBr, □ – ЦТАБ + 0,40 М NaBr. Лінії на графіках проведено як сплайн.

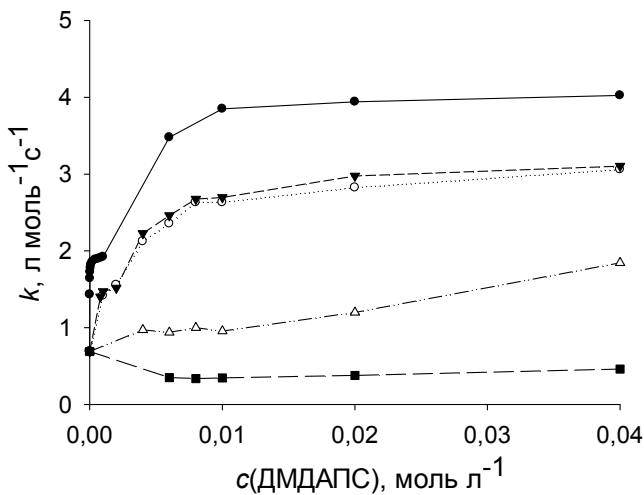


Рис. 5. Вплив цвітеріонної ПАР ДМДАПС на константу швидкості реакції знебарвлення БЗ (● – ДМДАПС, ▼ – ДМДАПС + NaCl, ○ – ДМДАПС + NaBr, Δ – ДМДАПС + NaI, ■ – ДМДАПС + NaClO₄).

швидкості відбувається ще у передміцелярній області, а при досягненні ККМ подальші зміни практично відсутні. Загалом, вигляд залежності константи швидкості реакцій знебарвлення катіонних барвників КФ, МЗ та БЗ від концентрації ПАР різного типу якісно подібний, у той час як для ФО спостерігаються певні відмінності. Кількісно вплив ПАР на швидкість катіонних барвників охарактеризовано у таблицях 1 та 2.

Встановлено, що при збільшенні концентрації ЦТАБ та ТХ-100 константи швидкості реакцій КФ, БЗ та МЗ зростають, причому при певних концентраціях катіонної ПАР відбувається знебарвлення в момент приготування робочих розчинів. Натомість, у випадку ФО для обох цих ПАР спостерігається незначне зниження константи швидкості. Додавання катіонної димерної біс-четвертинної амонієвої ПАР 16-4-16 до водного розчину КФ приводить до зростання швидкості реакції. Цей ефект є аналогічним такому, що спостерігається для іншої катіонної ПАР ЦТАБ, хоча і є менш вираженим. Додавання ДСН приводить до різкого уповільнення реакцій знебарвлення КФ, МЗ, БЗ та ФО. Причому зниження констант

Таблиця 1

Вплив ПАР та NaBr на константу швидкості реакції знебарвлення КФ та ФО¹

Система (рН = 11,7)	КФ		ФО	
	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w
Вода	0,16	1,00	0,52	1,00
ЦТАБ ($6\cdot 10^{-3}$ М)	4,19	26,7	0,45	0,86
ЦТАБ + 0,40 М NaBr	0,17	1,05	–	–
ДСН	$3,3\cdot 10^{-5}$	$2,1\cdot 10^{-4}$	$1,29\cdot 10^{-2}$	$2,48\cdot 10^{-2}$
ДСН + 0,40 М NaBr	$2,4\cdot 10^{-3}$	$1,5\cdot 10^{-2}$	–	–
ТХ-100 (0,02 М)	0,54	3,45	0,12	0,22
ДМДАПС (0,02 М)	0,29	1,84	0,25	0,48
Бридж-35 ($2\cdot 10^{-4}$ М)	0,36	2,31	0,24	0,45

¹ k_w та k – константи швидкості у воді та константи в області максимально великих концентрацій ПАР, відповідно; константи наведені у шкалі молярних концентрацій.

Таблиця 2

Вплив ПАР та NaBr на константу швидкості реакції знебарвлення МЗ та БЗ¹

Система	рН	МЗ		БЗ	
		$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w
Вода	10	29,3	1,00	29,1	1,00
Вода	11,7	0,87	1,00	0,69	1,00
ТХ-100 ($2\cdot 10^{-4}$ М (МЗ), $1\cdot 10^{-4}$ М (БЗ))	10	50,6	1,73	38,7	1,33
ЦТАБ ($2\cdot 10^{-4}$ М (МЗ), $1\cdot 10^{-4}$ М (БЗ))	10	60,3	2,06	50,5	1,74
ДСН	11,7	$2,24\cdot 10^{-2}$	$2,57\cdot 10^{-2}$	$6,92\cdot 10^{-3}$	$1,00\cdot 10^{-2}$
ДСН + 0,4 М NaBr	11,7	$4,66\cdot 10^{-2}$	$5,36\cdot 10^{-2}$	$1,77\cdot 10^{-2}$	$2,57\cdot 10^{-2}$
ДМДАПС	11,7	2,55	2,93	4,03	5,84

¹ див. примітку до таблиці 1.

Аналіз сучасної літератури свідчить, що для опису концентраційної залежності констант швидкості реакції трифенілметанових барвників з гідроксид іоном у присутності міцел ПАР найбільш часто використовується модель міцелярного каталізу Пішкевича. Основним рівнянням цієї теорії для залежності константи швидкості реакції від концентрації ПАР є

$$k_{obs} = \frac{k_m[D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n}, \quad (2)$$

де k_{obs} , k_w , k_m – константи швидкості реакції, відповідно, у розчині ПАР, у воді та у міцелах; n – показник кооперативності, який дорівнює кількості молекул (іонів) ПАР, що утворюють так звану «каталітичну міцелу»; K_D – константа дисоціації «каталітичної міцели».

Нами була застосована теорія Пішкевича для реакцій знебарвлення КФ, МЗ та БЗ у формі рівняння (2) у розчинах при концентраціях ПАР вище та нижче значень ККМ, розрахунки проводили нелінійним методом найменших квадратів. Отримані результати для реакції знебарвлення КФ наведено у таблиці 3. Характерним для отриманих результатів є те, що значення коефіцієнта кореляції r наближується до

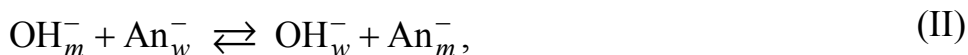
одиниці, а лінія, що побудована відповідно до рівняння (2), проходить через експериментальні точки (рис. 3). Але, як можна бачити з табл. 3, незважаючи на високі коефіцієнти r , стандартні похибки отриманих параметрів звичайно близькі до значень параметрів, а іноді й перевищують їх. Також привертає увагу те, що параметр кооперативності n не є цілочисленним, тоді як за своїм фізичним змістом він відповідає кількості молекул ПАР, що утворюють мікрооточення реагенту. Аналіз літературних джерел для реакції знебарвлення катіонних барвників довів, що й у дослідженнях інших авторів сталість та цілочисленність параметру n не спостерігається. Так для реакцій катіонних барвників у розчинах ЦТАБ у літературі наявні такі дані: 1,07, 3,5, 3,98, 4,03, 4,45, а у розчинах ДСН – 0,8, 1,3, 1,46, 1,68, 1,78. Це свідчить, що рівняння (2), ймовірно, тільки формально описує експериментальні дані, а коефіцієнт n є підгоночним. Таким чином, ефекти ПАР на швидкість досліджуваної реакції слід описувати не покладаючись на модель Пішкевича.

Таблиця 3

Параметри рівняння (2) та їх стандартні відхилення для реакції знебарвлення КФ

ПАР	$k_m, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	K_D	n	r^2
ЦТАБ	16 ± 10	$0,01 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,12$	0,996
ЦТАБ – ТХ-100 (1:1)	12 ± 10	$0,018 \pm 0,015$	$1,08 \pm 0,14$	0,996
ЦТАБ – ТХ-100 (1:4)	$5,3 \pm 1,6$	$(8 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$1,09 \pm 0,07$	0,999
Тритон Х-100	$0,69 \pm 0,08$	$(3 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	$3,0 \pm 0,4$	0,995
ДМДАПС	$0,298 \pm 0,009$	$(6 \pm 12) \cdot 10^{-6}$	$2,3 \pm 0,3$	0,983
ДСН	$(0 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$(6,8 \pm 2,7) \cdot 10^{-6}$	$1,29 \pm 0,04$	0,999
ДСН – ТХ-100 (1:4)	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(4,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-7}$	$1,83 \pm 0,19$	0,987

Аналіз отриманих у роботі залежностей констант швидкості реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників від концентрації ПАР був зроблений на основі уявлень про розподіл реагентів між водою та міцелярною псевдофазою, коли хімічна реакція з утворенням продуктів відбувається одночасно як у воді, так і у міцелах. Для бімолекулярних реакцій, що перебігають у присутності міцел ПАР, механізм реакції включає наступні стадії:



У стадіях (I) – (IV) індекси w та m вказують на водну фазу та міцелярну псевдофазу, відповідно; M – міцели ПАР; k_w та k_m – константа швидкості у водній фазі та у міцелярній псевдофазі, відповідно; An^- – аніон, який може знаходитись у розчині у результаті дисоціації як самої ПАР, так і доданого індиферентного електроліту.

Стадія (I) – це рівноважний розподіл барвника між водою та міцелами, кількісно він описується константою зв'язування:

$$K = \frac{[\text{Dye}_m]}{[\text{Dye}_w][D_n]}, \quad (3)$$

де $[Dye]_m$ и $[Dye]_w$ – рівноважні концентрації барвника у міцелярній та водній фазах, відповідно; $[D_n]$ – концентрація ПАР, що знаходиться у міцелах.

У загальному випадку значення K тим більше, чим менше розчинність барвника у воді та чим вище його гідрофобність.

Стадія (II) – рівноважний розподіл гідроксид іонів та аніонів між водою та шаром Штерна міцел, який описується константою рівноваги іонного обміну

$$K_{OH^-}^{An^-} = \frac{[OH^-]_w [An^-]_m}{[OH^-]_m [An^-]_w}, \quad (4)$$

де $[OH^-]_w$ та $[An^-]_w$, $[OH^-]_m$ та $[An^-]_m$ – рівноважні концентрації аніонів у водній фазі та міцелярній псевдофазі, відповідно.

У випадку ЦТАБ як An^- виступають іони Br^- . Значення константи іонного обміну для Br^- та OH^- іонів за різними оцінками, лежить у межах 10–30, що свідчить про більшу спорідненість бромід іонів до міцелярної поверхні в порівнянні з гідроксид іонами.

Стадії (III) та (IV) – утворення продукту реакції у воді та міцелах, відповідно. З наведеної схеми випливає, що загальна швидкість реакції знебарвлення в присутності міцел ПАР визначається рівнянням:

$$v = -\frac{d[Dye]}{dt} = k_w [Dye]_w [OH^-]_w + k_m [Dye]_m [OH^-]_m = k_{obs} [Dye]_t [OH^-]_t, \quad (5)$$

де k_{obs} – константа швидкості реакції, що спостерігається експериментально, $[Dye]_t$ та $[OH^-]_t$ – загальні концентрації барвника та луку у розчині, відповідно.

З іншого боку, розподіл гідроксид іонів між двома фазами суттєво залежить від заряду міцелярної поверхні. У загальному випадку при рівноважному розподілі іонів між міцелярною та водною фазами коефіцієнт розподілу i -ої частинки (P_i) між двома фазами визначається рівнянням:

$$P_i = \frac{c_{i,m}}{c_{i,w}} = \frac{f_{i,w}}{f_{i,m}} \cdot \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (6)$$

де $c_{i,w}$ та $c_{i,m}$ – концентрації іонів у воді та міцелярній фазі, відповідно; γ_i – коефіцієнт активності переносу іона з води у міцелярну фазу; $f_{i,m}$ та $f_{i,w}$ – концентраційні коефіцієнти активності іона у міцелярній та водній фазах, відповідно; z_i – заряд іона; Ψ – потенціал поверхні міцел; T – абсолютна температура; F – число Фарадея; R – універсальна газова стала.

Якщо припустити, що співвідношення концентраційних коефіцієнтів активності та коефіцієнт активності переносу іонів не залежать від типу ПАР, отримаємо співвідношення:

$$\frac{[OH^-]_m}{[OH^-]_w} = A \cdot \exp\left(\frac{F \Psi}{RT}\right), \quad (7)$$

де $A = (\gamma_{OH^-})^{-1} f_{OH^-}^w / f_{OH^-}^m = const$. Аналіз рівняння (7) дозволяє виділити в залежності від знаку заряду поверхні міцел три випадки:

- для міцел неіонної ПАР $\Psi = 0$ та $[OH^-]_m / [OH^-]_w = A$;
- для міцел аніонної ПАР $\Psi < 0$ та $[OH^-]_m / [OH^-]_w < A$;
- для міцел катіонної ПАР $\Psi > 0$ та $[OH^-]_m / [OH^-]_w > A$.

Таким чином, при сталій загальній концентрації гідроксид іонів у розчині їх концентрація на поверхні міцел катіонної ПАР буде вище, а на поверхні міцел аніонної ПАР – нижче, в порівнянні з їх концентрацією на поверхні міцел неіоногенної ПАР.

Вочевидь, зв'язування катіонних барвників міцелами визначається головним чином двома факторами: гідрофобністю іонів R^+ і зарядом поверхні міцел. У випадку міцел ДСН негативний заряд на поверхні колоїдних агрегатів сприяє зв'язуванню катіонів барвників, у випадку ж ЦТАБ – ускладнює. Зміна швидкості реакції у присутності катіонної ПАР ЦТАБ свідчить про те, що внаслідок гідрофобності барвників їх зв'язування з міцелами все ж таки відбувається. У результаті зв'язування з агрегатами ПАР катіони барвників локалізуються у шарі Штерна міцел. За різними оцінками діелектрична проникність (ДП) шару Штерна лежить у межах 30–40, як у деяких органічних розчинників та водно-органічних сумішей, а іонна сила дорівнює $3 - 6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Таким чином, у результаті зв'язування іону барвника, локальна ДП навколо нього стає нижче, а іонна сила – вище, ніж у водній фазі розчину. Перший з цих факторів, відповідно до правила Х'юза–Інгольда, веде до прискорення реакції між іонами різного заряду, другий, у відповідності з рівнянням Бренстеда–Б'єррума, – до гальмування. У випадку міцел катіонних ПАР додаткове прискорення реакції повинно відбуватися за рахунок збільшення концентрації OH^- іонів (рівняння (7)); у разі міцел аніонних ПАР, навпаки, негативний заряд поверхні приводить до відштовхування гідроксид іонів від місця локалізації, що веде до зниження швидкості реакції.

Виходячи з цього, можна стверджувати, що прискорення реакції знебарвлення катіонних барвників КФ, МЗ та БЗ при додаванні неіонних ПАР викликано їх зв'язуванням з міцелами та подальшою локалізацією у середовищі з більш низькою ДП. Наявність позитивного заряду на поверхні міцел ЦТАБ забезпечує концентрування іонів OH^- та додаткове прискорення реакції. Ефект цвітеріонної ПАР ДМДАПС на швидкість реакції цих барвників є подібним до того, що спостерігається у присутності катіонної ПАР. Це, ймовірно, пов'язано з переважною локалізацією катіонів барвника в області позитивно заряджених фрагментів молекули ДМДАПС. Ефект катіонної, неіонної та цвітеріонної ПАР на швидкість реакції ФО значно відрізняється від такого, що спостерігаються для КФ, МЗ та БЗ. Можливо, це викликано такою його локалізацією у шарі Штерна міцел, яка перешкоджає наближенню іонів OH^- до реакційного центру барвника. Для всіх чотирьох катіонних барвників у присутності ДСН найбільш суттєве зниження константи швидкості спостерігається ще до області ККМ, тому цей ефект не може бути викликаний зв'язуванням катіонів з міцелами. Цей факт можна пояснити взаємодією поверхнево-активних аніонів з катіонами барвника з утворенням асоціатів, на що вказує форма спектрів поглинання (рис. 1). Формування асоціатів та змішаних міцел у передміцелярній області концентрацій ПАР приводить до перерозподілу електронної густини, що зменшує позитивний заряд карбокатионного центру барвника та, відповідно, його здатність до утворення карбінолу.

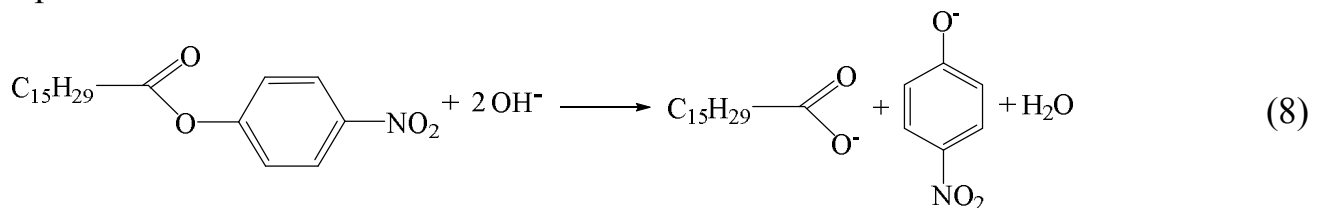
Збільшення концентрації NaBr у системі, що містить ЦТАБ, приводить до поступового зменшення швидкості реакції КФ (рис. 4, табл. 1). Це можна пояснити, виходячи з рівнянь (4) та (7): збільшення концентрації іонів Br^- у розчині веде до

зменшення концентрації гідроксид іонів у шарі Штерна внаслідок існування іонообмінної рівноваги на поверхні міцел; підвищення іонної сили розчину, яке відбувається при додаванні солі, приводить до екранування поверхневого потенціалу та стискання подвійного електричного шару. Це веде до зменшення ефекту концентрування аніонів навколо міцели.

Порівняння констант швидкості, які визначено у присутності та відсутності солі у системах із ДСН, для катіонних барвників (рис. 2, табл. 2) свідчить, що додавання NaBr приводить до зниження швидкості знебарвлення у передміцелярній області концентрацій ДСН, а також до її певного збільшення при концентраціях, що дорівнюють або перевищують ККМ. Ефект, що спостерігається у передміцелярній області, ймовірно, пов'язаний з утворенням міцел при значно менших концентраціях ПАР, ніж без солі. Якщо ж концентрація ДСН перевищує ККМ, наявність у розчині фонового електроліту буде приводити до екранування поверхневого потенціалу міцели та зниження абсолютного значення потенціалу поверхні у місці локалізації барвника та деякого збільшення концентрацій іонів OH^- у шарі Штерна.

Дослідження впливу природи аніону доданої солі на швидкість проведено на прикладі реакції знебарвлення КФ, МЗ та БЗ у присутності ДМДАПС. Як видно з даних експерименту (рис. 5), у присутності солей відбувається зниження константи швидкості реакції барвників у даній системі у наступному порядку: $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Цей ряд співпадає з ліотропним рядом, який побудовано у порядку збільшення здатності аніонів до адсорбції на міцелярній поверхні. Таким чином, при додаванні електроліту його аніони заміщують іони OH^- у шарі Штерна міцел, що знижує значення $[\text{OH}^-]_m$ у місці локалізації барвника та веде до гальмування реакції.

У **четвертому розділі** описані особливості перебігу реакції лужного гідролізу *n*-нітрофенілпальмітату (ПНФП) у розчинах міцелярних ПАР різного типу. Вивчення міцелярних ефектів у реакції іншого типу було досліджено на прикладі омилення ПНФП. Розчинність ПНФП у воді дуже низька, тому експеримент було проведено тільки при концентраціях ПАР вище ККМ, за цих умов естер майже повністю зв'язаний з міцелярною фазою. Реакція омилення *n*-нітрофенілпальмітату перебігає незворотно:

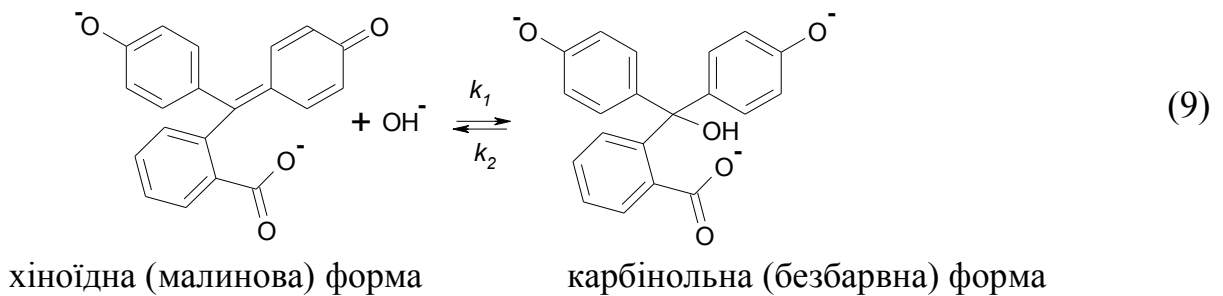


При омиленні ПНФП система набуває жовтого кольору, що властивий нітрофенолят аніону. За результатами експериментів було встановлено, що для всіх досліджених систем залежності $\ln(A_\infty - A_t)$ від часу мають лінійний характер (A_t та A_∞ – світлопоглинання розчину у момент часу t та світлопоглинання після закінчення реакції, відповідно), таким чином, реакція омилення підпорядковується кінетичному рівнянню псевдопершого порядку. Кутовий коефіцієнт отриманих лінійних залежностей було використано для оцінки константи швидкості реакції.

При збільшенні концентрації міцел Тритон X-100 швидкість реакції омилення ПНФП практично не змінюється, оскільки спостерігається повне зв'язування естеру.

У присутності аніонних міцел ДСН реакція омилення *n*-нітрофенілпальмітату практично повністю гальмується. Це, ймовірно, пов'язано з наявністю негативного заряду на поверхні міцел, що, відповідно до рівняння (7), призводить до зменшення кількості гідроксид іонів у місці локалізації молекули естеру. При наявності міцел ЦТАБ спостерігається найбільша швидкість реакції, тому, на відміну від інших систем з ПНФП, було використано буфер з рН = 9,5. За цих умов зі зростанням концентрації ЦТАБ спостерігається збільшення швидкості реакції, але при великих концентраціях ЦТАБ відбувається незначне її зниження, що пов'язано з конкуренцією іонів OH^- та Br^- у шарі Штерна (рівняння (4)). При збільшенні концентрації міцел ДМДАПС константа швидкості реакції омилення зростає. У присутності NaBr спостерігається різке зниження швидкості омилення аж до повного її гальмування. Тобто без добавок електроліту ефект цвітеріонної ПАР на швидкість реакції є подібним до ефекту катіонних міцел, а у присутності NaBr – до ефекту аніонних міцел. Це явище можна пояснити тим, що при надлишковій адсорбції аніонів доданої солі, міцелярна поверхня набуває негативного заряду, який веде до відштовхування аніонів OH^- .

П'ятий розділ містить інформацію щодо особливостей перебігу реакції лужного знебарвлення аніонних барвників фуксину кислого, бромфенолового синього та фенолфталеїну у присутності ПАР. Фенолфталеїн, на відміну від інших досліджених барвників, взаємодіє з гідроксид іоном зворотно:



Тому при обробці експериментальних даних у випадку ФФ використовували лінійність залежності $\ln(A_t - A_\infty)$ від часу, де A_t та A_∞ – відповідно, світлопоглинання розчину у момент часу t та світлопоглинання у стані рівноваги. Тангенс кута нахилу прямої у координатах $\ln(A_t - A_\infty) - t$ дорівнює сумі констант прямої та зворотної реакції, для розрахунку яких використовували значення константи рівноваги реакції. У цілому, аніонні барвники приєднують гідроксид іон повільніше, ніж катіонні. Найменша швидкість реакції спостерігається для БФС та ФФ, тому їх дослідження проведено при 35 °С та при рН = 12,3. Оскільки ФФ є досить гідрофобним та погано розчиняється у воді, вихідний розчин ФФ був приготовлений у міцелярному розчині ТХ-100, завдяки чому в робочих розчинах концентрація ТХ-100 становила $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, тобто перевищувала ККМ. Таким чином, дослідження кінетики цього барвника проведено в присутності неіонної ПАР, а при додаванні ПАР іншого типу утворювалися змішані міцели.

Швидкість знебарвлення ФК близька до швидкості цієї реакції, що спостерігається у випадку катіонних барвників. Тому більшість даних зі швидкості його реакції отримано при рН = 11,7. Однак, у присутності ЦТАБ експеримент проведено в

боратному буферному розчині при $\text{pH} = 9,18$. Вибір такого значення pH обумовлений кислотно-основним перетворенням барвника при значеннях $\text{pH} > 10$. У цих умовах спостерігається зсув максимуму поглинання з 546 нм до 450 нм, при цьому колір розчину стає жовтим. На рис. 6 наведено спектри поглинання ФК у розчині ЦТАБ при $\text{pH} = 9,18$ і $\text{pH} = 10,0$. Зміну кольору можна пояснити дисоціацією аміногрупи барвника, що відбувається за схемою:

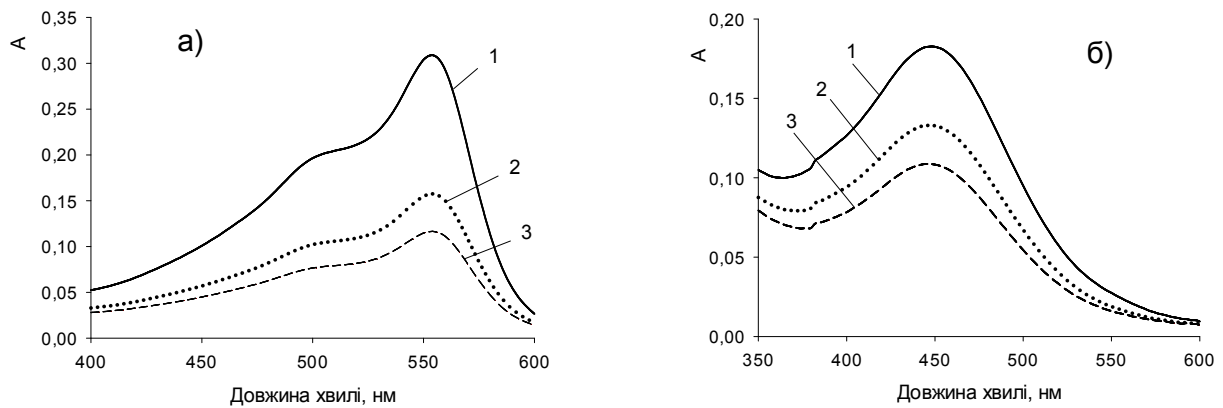
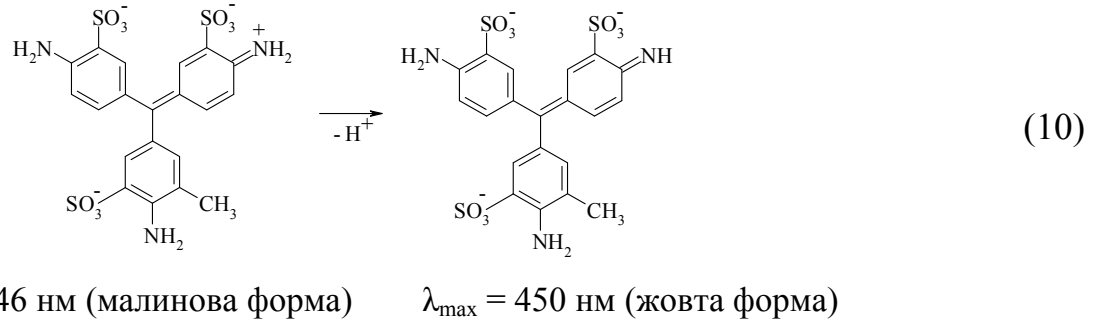


Рис. 6. Спектри поглинання фуксину кислого у міцелярному розчині ЦТАБ ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) при: (а) $\text{pH} = 9,18$ (боратний буфер), (б) при $\text{pH} = 10,0$ (1 – одразу після приготування розчину, 2 – через 2 хвилини після початку реакції, 3 – через 5 хвилин після приготування розчину).

Аніон ФК, що утворюється внаслідок цього перетворення, також може знебарвлюватись, про що свідчать спектри поглинання, які наведено на рис. 6(б). Таким чином, присутність міцел ЦТАБ при значеннях pH вище 10 приводить до зсуву кислотно-основних рівноваг фуксину кислого. Основні закономірності впливу ПАР на швидкість реакцій знебарвлення аніонних барвників БФС, ФФ та ФК наведено у таблицях 4 та 5.

Зі зростанням концентрації неіонних ПАР ТХ-100 та Бридж-35 спостерігається зниження константи швидкості утворення карбінолу барвниками БФС та ФФ. Зв'язування аніонів барвників з міцелами веде до їх локалізації у шарі Штерна з більш низькою, ніж у воді, діелектричною проникністю, що у разі реакції між іонами однакового заряду веде до гальмування реакції.

Додавання ЦТАБ як у чистому вигляді, так і у складі змішаних міцел, приводить до різкого зниження константи швидкості даної реакції навіть у передміцелярній області. Це, ймовірно, також, як і у випадку катіонних барвників у розчинах аніонних ПАР, пов'язано з асоціацією аніонів БФС та ФФ з поверхнево-активними катіонами ЦТАБ. При утворенні міцел асоціати зв'язуються з агрегатами ПАР, що

приводить до зниження ДП мікрооточення барвника та ще більшого гальмування реакції. Беручи до уваги, що на поверхні міцел ЦТАБ відбувається локальне підвищення концентрації OH^- іонів, у цих умовах вмикаються фактори, що діють на швидкість реакції протилежним чином: з одного боку – це зниження ДП у місці локалізації аніону барвника, а з іншого – збільшення концентрації OH^- іонів у шарі Штерна. У випадку як БФС, так і ФФ, переважає вплив першого фактору. Тому зі збільшенням концентрації ЦТАБ у системі спостерігається зниження швидкості знебарвлення БФС та ФФ. У системах, що містять цвітеріонну ПАР, при збільшенні концентрації ДМДАПС, як і у випадку ЦТАБ, спостерігається зменшення константи швидкості реакції БФС та ФФ. При цьому найбільші зміни для цієї ПАР також спостерігаються в області ККМ. Подібний вплив на швидкість реакції БФС та ФФ пов'язаний, ймовірно, з тим, що аніони барвників через електростатичну взаємодію локалізуються в області розташування позитивно зарядженого четвертинного атому азоту у молекулі ДМДАПС.

Таблиця 4

Вплив ПАР на константу швидкості реакції знебарвлення БФС та ФФ¹

Система (рН = 12,3)	БФС		ФФ	
	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w
Вода	$9,55\cdot 10^{-4}$	1,00	$2,11\cdot 10^{-2}$	1,00
ТХ-100	$1,11\cdot 10^{-6}$	$1,16\cdot 10^{-3}$	$1,66\cdot 10^{-2}$	0,79
Бридж-35	$1,95\cdot 10^{-4}$	0,204	$1,41\cdot 10^{-2}$	0,67
ЦТАБ	$7,80\cdot 10^{-7}$	$8,17\cdot 10^{-4}$	$0,48\cdot 10^{-2}$	0,23
ДМДАПС	$7,91\cdot 10^{-5}$	$8,29\cdot 10^{-2}$	$0,38\cdot 10^{-2}$	0,18
ДСН	$1,21\cdot 10^{-3}$	1,27	$2,03\cdot 10^{-2}$	0,96

¹ див. примітку до таблиці 1.

Таблиця 5

Вплив ПАР на константу швидкості реакції знебарвлення ФК та НФМ¹

Система	ФК			НФМ		
	рН	$k, \text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	k/k_w	рН	k, c^{-1}	k/k_w
Вода	9,18	112	1,00	11,0	$5,1\cdot 10^{-3}$	1,00
Вода	11,7	0,51	1,00	9,18	$1,7\cdot 10^{-4}$	1,00
ТХ-100	11,7	0,678	1,32	9,18	$2,7\cdot 10^{-4}$	1,59
Бридж-35	11,7	0,879	1,72	9,18	–	–
ЦТАБ	9,18	43,32	0,387	9,18	$4,2\cdot 10^{-3}$	24,71
ДМДАПС	11,7	0,207	0,405	9,18	–	–
ДСН	11,7	0,768	1,5	9,18	$3,4\cdot 10^{-4}$	2,00

¹ дані для ФК – див. примітку до таблиці 1, для НФМ дані відповідають $0,02 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ДСН, $0,001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ТХ-100 та $0,002 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ЦТАБ.

Додавання аніонної ПАР ДСН приводить до незначного підвищення константи швидкості утворення карбінолу БФС. Це викликано тим, що двозарядний аніон майже не зв'язується з міцелами аніонних ПАР, а підвищення іонної сили у водній фазі веде до прискорення реакції між аніонами за рахунок первинного сольового ефекту. У той же час, швидкість взаємодії ФФ з гідроксид іоном практично не змі-

нюється у присутності ДСН тому, що цей барвник майже повністю знаходиться у міцелярній фазі.

Ефект від додавання ЦТАБ та ДМДАПС на швидкість реакції фуксину кислого подібний до ефекту цих ПАР на реакцію БФС та ФФ, але менш виражений. Натомість при додаванні ДСН спостерігається більше прискорення, ніж у випадку БФС. Ймовірно, ці факти пов'язані з тим, що за рахунок високої гідрофільності ФК лише у незначній мірі зв'язується з міцелами цих ПАР, залишаючись переважно у водній фазі. Також, як і для БФС, у міцелах неіонної ПАР повинно спостерігатися зниження константи швидкості реакції ФК порівняно з водою, але експеримент свідчить про прискорення. Тут, як і у випадку ФО, ймовірно, відіграє роль можливість такого розташування аніонів барвника у міцелах, коли їх взаємодія з OH^- іонами полегшується.

У шостому розділі описано кислотно-основні властивості та кінетичні закономірності реакції 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну з OH^- іоном. Кінетика взаємодії цього трифенілметанового барвника з гідроксид іоном раніше не була описана у літературі. Виявилось, що центральний атом карбону цього барвника фактично є сильною кислотою Льюїса і вступає в реакцію нуклеофільного приєднання гідроксид іонів дуже активно, тому ця реакція у помітній мірі перебігає при $\text{pH} > 3$. Встановлено, що реакція приєднання OH^- іонів до аніона НФМ перебігає при взаємодії барвника навіть із водою, яка міститься у слідових кількостях у органічних розчинниках, що може бути використано як тест на її присутність. Константи швидкості псевдопершого порядку реакції НФМ з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР наведено у таблиці 5.

На відміну від БФС реакція знебарвлення НФМ значно прискорюється у присутності ЦТАБ, тобто зв'язування барвника з міцелами катіонної ПАР не перешкоджає утворенню його триарилкарбінолу. Збільшення швидкості реакції, вочевидь, викликане концентруванням гідроксид іонів у шарі Штерна міцел. Факт включення аніонів НФМ до міцел підтверджується формою спектрів поглинання у міцелярному розчині ЦТАБ, де максимальне поглинання спостерігається при $\text{pH} \approx 2$, тоді як довгохвильова смуга зазнає батохромного зсуву з 560 до 575 нм. Вплив ДСН на швидкість реакції НФМ подібний до такого, що спостерігається для БФС і ФК.

ВИСНОВКИ

На основі аналізу спектрофотометричних даних визначено константи швидкості реакції ряду трифенілметанових барвників з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР та сформульовано основні закономірності впливу ПАР різного типу та доданих солей на швидкість реакції.

1. За рахунок гідрофобних ефектів та електростатичних взаємодій катіонні трифенілметанові барвники КФ, МЗ та БЗ зв'язуються з міцелами всіх типів ПАР. Це приводить до зниження діелектричної проникності мікрооточення барвника, що, в свою чергу, веде до прискорення реакцій між протилежно зарядженими частинками. У випадку катіонних ПАР ефект концентрування іонів OH^- у шарі Штерна міцел приводить до додаткового збільшення швидкості реакції. У розчинах аніонних ПАР відбувається асоціація катіонів барвників КФ, МЗ, БЗ та ФО з поверхнево-

активними аніонами, що веде до різкого зниження константи швидкості реакції навіть у передміцелярній області.

2. Для взаємодії барвників КФ, МЗ, БЗ та БФС з гідроксид іоном проведена перевірка застосовності моделі Пішкевича. Встановлено, що ця модель не відповідає експериментальним даним із залежності константи швидкості від концентрації ПАР у розчині. Цей факт, ймовірно, обумовлений невідповідністю головної ідеї теорії Пішкевича про стехіометричну взаємодію між молекулою (йоном) ПАР та субстратом.

3. Аніонні барвники БФС, ФК та ФФ зв'язуються з міцелами ПАР усіх типів, крім аніонних. Це приводить до зниження швидкості реакції БФС та ФФ у міцелярних середовищах, що містять неіонні, катіонні та цвітеріонні ПАР, оскільки швидкість реакції між однойменно зарядженими частинками знижується при зменшенні діелектричної проникності середовища. Для БФС, ФК та ФФ у розчинах ЦТАБ спостерігається помітне зниження константи швидкості реакції навіть у передміцелярній області концентрацій, яке, ймовірно, викликане утворенням іонних асоціатів аніонів барвників з поверхнево-активними катіонами.

4. У випадку 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфогфталейну введення чотирьох нітрогруп у молекулу фенолсульфогфталейну приводить до більш швидкого перебігу реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону за рахунок збільшення позитивного заряду на центральному атомі карбону барвника. У міцелярних розчинах ЦТАБ відбувається суттєве прискорення даної реакції, на відміну від БФС.

5. Швидкість лужного гідролізу *n*-нітрофенілпальмітату у міцелярних розчинах аніонної ПАР ДСН практично повністю гальмується за рахунок відштовхування гідроксид іонів від негативно зарядженої поверхні міцел. У міцелах ЦТАБ реакція гідролізу прискорюється за рахунок концентрування гідроксид іонів у шарі Штерна.

6. При додаванні бромиду натрію у системи, що містять ЦТАБ або катіонну димерну ПАР 16-4-16, спостерігається зниження швидкості реакції КФ при збільшенні концентрації солі, внаслідок існування іонообмінної рівноваги бромід та гідроксид іонів у шарі Штерна та екранування поверхневого потенціалу міцел.

7. Ефект цвітеріонної ПАР ДМДАПС на константу швидкості знебарвлення КФ, МЗ, БЗ та ПНФП є подібним до того, що спостерігається для катіонної ПАР, за рахунок імовірного розташування барвників в області локалізації позитивно зарядженого фрагменту цвітеріону. При додаванні до цих систем солей, що містять різні аніони, відбувається зниження константи швидкості у відповідності до ліотропного ряду $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ за рахунок адсорбції цих аніонів на міцелярній поверхні.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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. Мчедлов-Петросян // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 9. – С. 25 – 30. (*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні кінетики лужного гідролізу барвників, обробці результатів, обговоренні результатів та підготовці статті*).

2. **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. (*Особистий внесок здобувача полягає у виконанні значної частини експериментальної роботи, участі в обговоренні результатів та підготовці статті*).

3. **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-Petrosyan // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – V. 201. – P. 77 – 82. (doi:10.1016/j.molliq.2014). (*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні впливу мицеллярних розчинів різного типу на реакцію кристалічного фіолетового з гідроксид іоном, обробці експериментальних даних та обговоренні результатів*).

4. **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. (*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні впливу мицеллярних розчинів різного типу на гідроліз *n*-нітрофенілпальмітату, в обговоренні результатів та підготовці статті до друку*).

5. **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. (*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні реакції фуксину основного та фуксину кислого в мицеллярних розчинах, обговоренні результатів та підготовці статті до друку*).

6. Revisiting tetranitrophenolsulfonephthalein / N. O. Mchedlov-Petrosyan, **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). (*Особистий внесок здобувача полягає у виконанні значної частини експериментальної роботи та обговоренні результатів*).

7. **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.

8. **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.

9. **Рощина Е. В.** Синтез и спектральные свойства 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфопфталеина / **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.

10. **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.

11. **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.

12. **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.

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

14. 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.

15. **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.

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

17. 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.

АНОТАЦІЯ

Рощина К. В. Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна МОН України, Харків, 2015.

Визначені константи швидкості реакції ряду трифенілметанових барвників з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР різного типу спектрофотометричним методом. Виявлено основні закономірності впливу ПАР різного типу на швидкість

даної реакції. За рахунок гідрофобних ефектів та електростатичних взаємодій катіонні трифенілметанові барвники кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений та бриліантовий зелений зв'язуються з міцелами ПАР усіх типів. У випадку катіонних ПАР ефект концентрування іонів OH^- у шарі Штерна міцел приводить до додаткового прискорення реакції у порівнянні з неіонними ПАР. У розчинах аніонних ПАР відбувається асоціація катіонів барвників з поверхнево-активними аніонами, що приводить до різкого зниження константи швидкості реакції навіть у передміцелярній області.

Аніонні барвники бромфеноловий синій (БФС), фуксин кислий (ФК) та фенолфталеїн зв'язуються з міцелами ПАР всіх типів, окрім аніонних. Це приводить до зниження швидкості реакції у міцелярних середовищах, що містять неіонні, катіонні та цвіттеріонні ПАР. Для ФК та БФС у розчинах цетилтриметиламоній броміду спостерігається помітне зниження константи швидкості реакції навіть у передміцелярній області, яке, ймовірно, викликане утворенням іонних асоціатів аніонів барвників з поверхнево-активними катіонами.

Ключові слова: константа швидкості реакції, трифенілметанові барвники, міцели ПАР, нуклеофільне приєднання, сольовий ефект.

АННОТАЦІЯ

Рощина Е. В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакций нуклеофильного присоединения к карбониевым ионам трифенилметановых красителей. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина МОН Украины, Харьков, 2015.

Константы скорости реакции щелочного обесцвечивания ряда трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ различного типа определены спектрофотометрически. Выявлены основные закономерности влияния ПАВ различного типа и добавок индифферентных электролитов на скорость данной реакции. За счет гидрофобных эффектов и электростатических взаимодействий катионные трифенилметановые красители кристаллический фиолетовый (КФ), малахітовий зелений (МЗ) и бриліантовий зелений (БЗ) связываются как с неіонними і катионними, так і с аніонними і цвіттеріонними ПАВ. Это приводит к снижению диэлектрической проницаемости микроокружения красителя, что, в свою очередь, находит свое отражение в ускорении реакции между противоположно заряженными частицами. В случае катионных ПАВ эффект концентрирования OH^- ионов в слое Штерна мицелл приводит к дополнительному увеличению скорости реакции. В растворах анионных ПАВ происходит ассоциация катионов красителей КФ, МЗ, БЗ и фуксина основного (ФО) с поверхностно-активными анионами, приводящая к резкому снижению константы скорости реакции даже в предмицелярной области.

Анионные красители бромфеноловый синий (БФС), фуксин кислый (ФК) и фенолфталеин (ФФ) связываются с мицеллами ПАВ всех типов, кроме анионных. Это приводит к снижению скорости реакции в мицеллярных средах, содержащих

неионные, катионные и цвиттерионные ПАВ, поскольку скорость реакции между одноименно заряженными частицами снижается при уменьшении диэлектрической проницаемости среды. Для ФК и БФС в растворах цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) происходит заметное снижение константы скорости реакции даже в предмицеллярной области, которое, вероятно, вызвано образованием ионных ассоциатов анионов красителей с ПАВ.

При добавлении солей в системы, содержащие ЦТАБ и гемини ПАВ 16-4-16 наблюдается снижение скорости реакции КФ при увеличении концентрации NaBr, вследствие конкуренции бромид и гидроксид ионов в слое Штерна мицелл. Эффект цвиттерионного ПАВ на константу скорости реакции КФ, МЗ, БЗ и *n*-нитрофенилпальмитата (ПНФП) подобен таковому, наблюдаемому для катионного ПАВ, за счет вероятного расположения индикаторов в области локализации положительно заряженного фрагмента цвиттериона. При добавлении к этим системам солей, происходит снижение константы скорости в соответствии с лиотропным рядом $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ за счет адсорбции анионов на мицеллярной поверхности.

Ключевые слова: константа скорости реакции, трифенилметановые красители, мицеллы ПАВ, нуклеофильное присоединение, солевой эффект.

SUMMARY

Roshchyna K. V. Micellar effects in kinetics of the reactions of nucleophilic addition to the carbonium ions of triphenylmethane dyes. – Manuscript.

The thesis for the Candidate's degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2015.

The reaction rate constants for series of triphenylmethane dyes with hydroxide ion in micellar solutions of different surfactants were determined by the spectrophotometric method. Moreover, the influence of different surfactant types on the reaction rate was explored. As the result of hydrophobic effects and electrostatic interactions the cationic triphenylmethane dyes Crystal Violet, Malachite Green and Brilliant Green were found to bind to all types of surfactant micelles. In case of the cationic surfactants the increase of OH^- ions concentration in the micellar Stern layer results in additional increase of the reaction rate in comparison with non-ionic surfactants. In solutions of the anionic surfactants an association of cations of the dyes with anions of the surfactants takes place. This leads to a dramatic decrease in the rate constant even in a pre-micellar region of surfactant concentration.

Due to their hydrophobicity, the anionic dyes Bromophenol Blue (BPB), Acid Fuchsin (FA) and Phenolphthalein bind to all types of micelles, except of anionic ones. This leads to the decrease in the reaction rate in micellar media which contain non-ionic, cationic and zwitterionic surfactants. For FA and BPB significant rate constant decrease occurs in the solutions of cetyltrimethylammonium bromide. This effect can be observed even in pre-micellar range and might be caused by the formation of the ionic associates between the dyes anions and the cations of the surfactants.

Key words: reaction rate constant, triphenylmethane dye, micelles of surfactant, nucleophilic addition, salt effect.